

Universidad
de Huelva

LA CONTAMINACIÓN MINERA DE LOS RÍOS TINTO Y ODIEL



Manuel Olías Álvarez
José Miguel Nieto Líñán
Aguasanta Miguel Sarmiento
Carlos Ruiz Cánovas

Facultad de Ciencias Experimentales
Universidad de Huelva

Marzo de 2010



ÍNDICE

1.	INTRODUCCIÓN.....	1
1.1.	Antecedentes.....	3
1.2.	Objetivos.....	3
2.	CARACTERÍSTICAS DE LAS CUENCAS DE LOS RÍOS TINTO Y ODIEL.....	5
2.1.	Localización y relieve.....	7
2.2.	Geología.....	8
2.2.1.	Zona de Ossa Morena.....	8
2.2.2.	Zona Surportuguesa.....	10
2.2.3.	Depresión del Guadalquivir.....	10
2.3.	Climatología.....	11
2.4.	Hidrología.....	12
3.	EI DRENAJE ÁCIDO MINAS.....	17
3.1.	El proceso de oxidación de los sulfuros.....	19
3.1.1.	Oxidación abiótica de la pirita.....	19
3.1.2.	Oxidación biótica de la pirita.....	20
3.1.3.	Oxidación de otros sulfuros.....	22
3.2.	Causas naturales y antrópicas.....	22
3.3.	Mecanismos de atenuación natural.....	25
3.3.1.	Reacciones de hidrólisis de carbonatos y silicatos.....	25
3.3.2.	Procesos de mezcla y dilución.....	26
3.3.3.	Precipitación de minerales secundarios.....	27
3.3.3.1.	Óxidos, hidróxidos e hidroxisulfatos.....	28
3.3.3.2.	Sales evaporíticas.....	32
3.3.4.	Procesos de coprecipitación y/o adsorción.....	34
3.3.5.	Otros.....	35
4.	HISTORIA DE LA MINERÍA Y CONTAMINACIÓN EN LA FAJA PIRÍTICA IBÉRICA..	37
4.1.	Breve historia de la minería en la Faja Pirítica Ibérica.....	39
4.2.	Indicios de la contaminación de los ríos Tinto y Odiel.....	44
5.	DISTRIBUCIÓN DE LA CONTAMINACIÓN EN LOS RÍOS TINTO Y ODIEL.....	49
5.1.	Distribución espacial.....	51
5.1.1.	Cuenca del río Tinto.....	51
5.1.1.1.	Distrito minero de Riotinto.....	51
5.1.1.2.	Aguas abajo del distrito minero.....	54
5.1.2.	Cuenca del río Odiel.....	59
5.1.2.1.	Subcuenca del Meca.....	60
5.1.2.2.	Subcuenca del Oraque.....	63
5.1.2.3.	Subcuenca del Odiel.....	64
5.1.2.4.	Resumen de la cuenca del Odiel.....	71
5.2.	Concentraciones antes de la Ría de Huelva.....	73
5.2.1.	Elementos disueltos.....	73
5.2.2.	Fase particulada.....	79
5.3.	Especiación e índices de saturación.....	80
5.3.1.	Especiación.....	80
5.3.1.1.	Especiación de Fe y otros metales tóxicos.....	81
5.3.1.2.	Especiación de arsénico.....	83

5.3.2. Índices de saturación	90
5.3.2.1. Fases minerales de Fe	90
5.3.2.2. Fases minerales de Al.	94
5.3.2.3. Otras fases minerales.	95
5.4. Variaciones estacionales	97
6. CARGA CONTAMINANTE DE LOS RÍOS TINTO Y ODIEL.	107
6.1. Metodología.	109
6.1.1. Cálculo de la carga contaminante.	109
6.1.2. Problemática de los datos de caudal	111
6.1.3. Coeficiente corrector para el río Tinto.	114
6.2. Resultados	115
6.2.1. Régimen hidrológico del periodo de estudio.	115
6.2.2. Carga disuelta del río Tinto.	116
6.2.3. Carga disuelta del río Odiel.	118
6.2.4. Carga disuelta total.	119
6.2.5. La importancia de las crecidas	121
6.2.5.1. Fase disuelta.	121
6.2.5.2. Fase particulada	122
7. TRATAMIENTO DE AGUAS ÁCIDAS DE MINA.	125
7.1. Medidas de tratamiento activo	127
7.1.1. Aireación.	127
7.1.2. Neutralización.	127
7.1.3. Sedimentación	130
7.1.4. Eliminación biológica de sulfatos.	130
7.2. Medidas de tratamiento pasivo.	130
7.2.1. Drenajes anóxicos calizos	132
7.2.2. Humedales aerobios.	134
7.2.3. Humedales anaerobios.	134
7.2.4. Sistemas reductores y productores de alcalinidad.	134
7.3. Ensayos experimentales en la cuenca del Odiel	134
7.3.1. Planta Piloto en Cueva de la Mora.	135
7.3.2. Sistema de tratamiento pasivo en mina Esperanza.	138
7.3.2.1. Diseño y características	138
7.3.2.2. Eficiencia.	143
7.3.2.3. Comparación con otros tipos de tratamiento.	146
7.3.3. Otras medidas para prevenir la generación de AMD.	147
8. RESUMEN Y CONCLUSIONES.	149
BIBLIOGRAFÍA.	155

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1: Localización de las cuencas de los ríos Tinto, Odiel y Piedras en la provincia de Huelva, indicando los principales acuíferos	7
Figura 2.2: Curvas hipsométricas de las cuencas de los ríos Tinto y Odiel.	8
Figura 2.3: Contexto geológico de los ríos Tinto y Odiel (modificado de Alonso et al., 1999)	9
Figura 2.4: Distribución intraanual de las precipitaciones (columnas) y evapotranspiración (líneas) en las cuencas de los ríos Tinto y Odiel (Cánovas, 2008).	11
Figura 2.5: Principales subcuencas del río Odiel.	13
Figura 2.6: Red hidrográfica de la cuenca del río Tinto.	14
Figura 2.7: Evolución del caudal medio diario y de la aportación de los ríos Tinto y Odiel a lo largo del periodo 1980-2006 (Cánovas, 2008).	15
Figura 3.1: Detalle de los sulfuros masivos en las minas de Tharsis.	19
Figura 3.2: Comparación de la velocidad de reacción en función del pH para la oxidación de la pirita por oxígeno (reacción 3.1), oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} (reacción 3.2) y oxidación de pirita por Fe^{3+} (reacción 3.3). Modificado de Nordstrom (1982a).	21
Figura 3.3: Fotografías de los lixiviados que afloran en Mina Esperanza, con un alto contenido en Fe^{2+} (izquierda) y del vertido procedente de Mina Poderosa, con condiciones más oxidantes y alta proporción de Fe^{3+}	21
Figura 3.4: Fotografía de escombreras en contacto con el río Tinto.	24
Figura 3.5: Corta inundada de la mina Confesionarios.	24
Figura 3.6: Escombreras e instalaciones mineras abandonadas junto al río Tinto.	24
Figura 3.7: Balsa de lodos de las minas de Cueva de la Mora, donde se ha instalado una estación experimental para la investigación de los procesos de oxidación de sulfuros	25
Figura 3.8: Persistencia de la contaminación por drenaje ácido de minas (a partir de Younger et al., 2002).	26
Figura 3.9: Estructuras estromatolíticas por precipitados de Fe en el río Tinto, cerca de la zona minera (izquierda) y detalle de los estromatolitos (derecha).	29
Figura 3.10: Campos de estabilidad de las distintas fases minerales de Fe en función del pH y potencial redox (pe). Las áreas de color más intenso representan la expansión de los campos de estabilidad de jarosita-K y ferrihidrita para constantes de solubilidad menores. Valores de actividad de $\log SO_4 = -2,32$; $\log K = -3,78$; $\log Fe^{2+} = -3,47$ y $\log Fe^{3+} = -3,36$ o $-2,27$ (Cánovas, 2008).	30
Figura 3.11: Precipitados de aluminio de aspecto blanquecino en el arroyo del Villar (afluente del Odiel) después de los lixiviados procedentes de las mina de Gloria	31
Figura 3.12: Variación de la concentración de algunos metales en equilibrio con su hidróxido metálico. Se asume una concentración máxima de 0,1 mol/L en ausencia de hidróxidos (modificado de Cortina et al., 2003).	32
Figura 3.13: Precipitados de sales evaporíticas azuladas en los márgenes de un lixivado (izquierda) y detalle de las eflorescencias (derecha).	33
Figura 3.14: Precipitación de yeso sobre raíces en el arroyo de Batán. Este arroyo tiene una elevadísima concentración de Ca debido al tratamiento de neutralización de los lixivados ácidos que se realiza en Minas de Almagrera.	34
Figura 3.15: Curvas de adsorción de los principales oxianiones y cationes en AMD sobre la superficie de hidróxidos de Fe(III). A partir de Dzombak y Morel (1990) y Stumm y Morgan (1996).	35
Figura 4.1: A) Hornos de fundición de cobre, B) Toberas y C) Crisoles recuperados en los primeros poblados mineros calcolíticos de Huelva	39
Figura 4.2: Crisoles cerámicos y diversos objetos de cobre (punzones, sierras, cuchillos, etc.) procedentes del poblado minero calcolítico de Cabezo Juré (Alosno, Huelva).	40
Figura 4.3: Noria de época romana para la extracción de agua en las labores mineras de interior hallada en las minas de Riotinto (Fundación Minas de Riotinto).	41

Figura 4.4: Teleras para la tostación de pirita a cielo abierto en la segunda mitad del siglo XIX (Salkield, 1987).	42
Figura 4.5: Canaleo para la cementación del cobre en la primera mitad del siglo XX (Salkield, 1987).	42
Figura 4.6: Restos del sistema de canaleo en la mina de Tinto Santa Rosa.	43
Figura 4.7: Contenido en metales en conchas de <i>Venerupis decussata</i> en relación a otros indicadores ambientales (polen, materias primas, etc) en el yacimiento metalúrgico de Cabezo Juré. Los subíndices _H y _F hacen referencia a dos perfiles realizados, PArbo: polen arbóreo, Parbu: polen arbustivo, PHerb: polen herbáceo, Mineral: materiales metalúrgicos.	45
Figura 4.8: Antiguo molino del río Odiel en Sotiel, donde el agua en la actualidad tiene un pH próximo a 3 la mayor parte del año.	46
Figura 5.1: Antiguas instalaciones y residuos mineros en el Distrito Minero de Riotinto (zona de Zarandas Naya).	51
Figura 5.2: Nacimiento del río Tinto, en las inmediaciones de Peña de Hierro (modificado de Romero, 2004).	52
Figura 5.3: Río Tinto a su paso por la zona minera. En color rojo, los tramos afectados por AMD, en azul los tramos no afectados (modificado de Hubbard, 2007).	53
Figura 5.4: Inundación de la Corta Atalaya desde el año 2001 al 2008. A) Consejería de Medioambiente, Junta de Andalucía, B) Aguasanta M. Sarmiento.	54
Figura 5.5: Evolución del pH, conductividad eléctrica (CE), potencial redox (Eh), sulfatos y algunos metales a lo largo del río Tinto.	56
Figura 5.6: Evolución de la concentración de algunos elementos minoritarios lo largo del río Tinto.	57
Figura 5.7: Río Tinto en el cruce de la antigua vía de ferrocarril en Berrocal.	57
Figura 5.8: Variación en la concentración de sulfatos, Al, Cu y Zn a lo largo del río Tinto.	58
Figura 5.9: Variación en la concentración de Fe, As y Pb a lo largo del río Tinto.	58
Figura 5.10: Variación en la concentración de Ca, K, Mg, Na y Sr a lo largo del río Tinto.	59
Figura 5.11: Subcuencas del río Odiel, indicando las principales minas que producen contaminación por AMD.	60
Figura 5.12: Distribución de la contaminación por AMD en la subcuenca del río Meca (modificado de Sarmiento, 2007).	61
Figura 5.13: Embalse del Sancho, con 58 hm ³ de capacidad es el más grande de la cuenca del Odiel y tiene condiciones de pH ácido.	62
Figura 5.14: Perfiles verticales de temperatura, oxígeno disuelto y pH en el embalse del Sancho durante 2004.	62
Figura 5.15: Contaminación de la riera Pelada al recibir los lixiviados de la mina Lomero Poyatos.	63
Figura 5.16: Distribución de la contaminación por AMD en la subcuenca del río Oraque (modificado de Sarmiento, 2007).	64
Figura 5.17: Distribución de la contaminación por AMD en la subcuenca del río Odiel.	65
Figura 5.18: Río Odiel en el punto que recibe el primer lixiviado minero procedente de mina Concepción. Obsérvese como desaparece la vegetación del cauce.	66
Figura 5.19: Río Odiel después del vertido de Mina Poderosa.	67
Figura 5.20: Río Odiel desde el puente de los Cinco Ojos (cruce de la carretera N-435) después de la confluencia con el arroyo Agrío.	67
Figura 5.21: Unión de la riera del Villar (que fluye desde la parte superior izquierda de la fotografía hacia la inferior derecha) con los lixiviados de la mina Tinto Santa Rosa. Obsérvese el cambio de color y la desaparición de la vegetación de ribera.	69
Figura 5.22: Evolución de algunos parámetros a lo largo del curso principal del río Odiel (Sarmiento, 2007).	70
Figura 5.23: Afección de la contaminación por drenaje ácido de minas en la red fluvial de los ríos Tinto y Odiel.	72
Figura 5.24: Ubicación de los puntos de muestreo en los ríos Tinto y Odiel antes de su desembocadura en la ría de Huelva.	73

Figura 5.25: Diagrama Ficklin de las muestras analizadas en los ríos Tinto y Odiel, Iron Mountain y distrito minero de Riotinto (Cánovas, 2008)	76
Figura 5.26: Diagramas de caja de la concentración de los elementos mayoritarios (color rojo) y minoritarios (color verde) en los ríos Tinto y Odiel (Cánovas, 2008)	77
Figura 5.27: Diagramas circulares mostrando la abundancia relativa de los elementos mayoritarios y minoritarios en los ríos Tinto y Odiel (calculados a partir de la mediana; Cánovas, 2008)	78
Figura 5.28: Valores medios de las especies de Fe en la desembocadura de los ríos Tinto y Odiel.	81
Figura 5.29: Distribución de las especies de Fe(II) y Fe (III) en la desembocadura de los ríos Tinto y Odiel en función del pH)	82
Figura 5.30: Especiación de los principales cationes disueltos en el Río Tinto en función del pH (Cánovas, 2008).	83
Figura 5.31: Ubicación de los puntos de muestreo, principales minas y concentración media de las especies de As en los puntos de muestreo en la cuenca del Odiel y río Tinto.	85
Figura 5.32: Especies de arsénico de las muestras estudiadas en el diagrama Eh-pH de especies acuosas de arsénico en el sistema As-O ₂ -H ₂ O en condiciones estándar. Los tonos azulados indican el campo donde predomina el As(V) y los tonos anaranjados el de As(III).	86
Figura 5.33: Relación entre el ratio As(III)/(V) y pH (a) y la concentración de As(III) y oxígeno disuelto (b) en las muestras estudiadas.	86
Figura 5.34: Relación entre la proporción de As(III) y (a) la concentración total de Fe y (b) la proporción de Fe(II)	87
Figura 5.35. Relación entre el ratio Fe(II)/(III) y (a) pH y (b) contenido de Fe total disuelto.	87
Figura 5.36. Curvas de adsorción de As(III) y As(V), en función del pH.	88
Figura 5.37: 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).	89
Figura 5.38: Relación entre la precipitación acumulada y los contenidos de las especies de Fe y As de cada muestra analizada en la cuenca del Odiel y río Tinto	89
Figura 5.39: 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.	90
Figura 5.40. Índices de saturación en función del pH respecto de las principales fases minerales de Fe.	92
Figura 5.41: Relación entre log Fe ³⁺ y el pH. Las líneas representan la solubilidad de: Goe: goethita, Fer: ferrihidrita, Na-jar: natrojarosita, K-jar: K-jarosita, H-jar: H-Jarosita, Pb-Jar: plumbojarosita, Sch(Yu): schwertmanita (Yu et al., 1999), Sch(Big): schwertmanita (Bigham et al., 1996b). Se han considerado los valores de la mediana de la actividad en los ríos Tinto y Odiel. Las líneas discontinuas paralelas a la schwertmanita corresponden a la extensión de ±2,5 de su producto de solubilidad.	93
Figura 5.42. Campos de estabilidad de las fases minerales de Fe en función del pH y potencial redox y situación de las muestras de los ríos Tinto y Odiel. Las áreas de color más intenso representan la expansión de los campos de estabilidad de K-jarosita y ferrihidrita para constantes de solubilidad menores. Valores de actividad de log SO ₄ = -2,32; log K =-3,78; log Fe ²⁺ = -3,47 y log Fe ³⁺ = -3,36 o -2,27.	94
Figura 5.43: Índices de Saturación de las aguas de los ríos Tinto y Odiel respecto de las principales fases minerales de Al	95
Figura 5.44: Índice de saturación en los ríos Tinto y Odiel respecto a diferentes sulfatos.	
Figura 5.45: Relación entre la actividad de sulfatos y diferentes cationes en las aguas de los ríos Tinto y Odiel. Las líneas representan el campo de solubilidad de las diferentes fases sulfatadas. En el caso de la anglesita también se representa mediante línea discontinua el valor de IS=-1.	97

Figura 5.46: Detalle de las sales precipitadas en el cauce del río Agrio durante el verano.	98
Figura 5.47: Variación temporal del caudal, pH, sulfatos, Cu y Cd en los ríos Tinto y Odiel (Cánovas, 2008)	99
Figura 5.48: Variación temporal de las precipitaciones, conductividad eléctrica (CE), Fe, Zn y Mn en los ríos Tinto y Odiel (Cánovas, 2008)	100
Figura 5.49: Variación temporal del caudal y la concentración de Ca, Na, K, Li, y Al en los ríos Tinto y Odiel (Cánovas, 2008).	101
Figura 5.50: Diagramas de caja de la variación mensual de la concentración de algunos elementos en el río Tinto en Niebla (Cánovas, 2008).	103
Figura 5.51: Diagramas de caja de la variación mensual de la concentración de algunos elementos en el río Odiel en Niebla (Cánovas, 2008).	104
Figura 5.52: Relación entre el valor anual de la mediana de la concentración de diferentes elementos del río Tinto en Niebla y Odiel en Gibraleón (Cánovas, 2008)	106
Figura 6.1: Evolución del caudal del río Tinto en noviembre de 2001 y muestreos realizados.	110
Figura 6.2: Relación entre el caudal del río Tinto y la concentración de Cd durante el conjunto del año hidrológico 1996/97 y para los distintos periodos homogéneos identificados.	111
Figura 6.3: Ubicación de los puntos de muestreo, estaciones de aforos y estaciones pluviométricas utilizadas para el cálculo de la carga contaminante.	112
Figura 6.4: Estación de aforos de Gadea en el río Tinto. Se observa a la derecha la situación de la caseta del limnógrafo	114
Figura 6.5: Nueva estación de aforos perteneciente a la red SAIH del río Tinto en Puente Gadea	114
Figura 6.6: Curvas de caudales diarios clasificados para los ríos Tinto y Odiel.	115
Figura 6.7: Correlación cruzada entre los valores mensuales del caudal y las precipitaciones medias en las cuencas de drenaje de los ríos Tinto y Odiel. Las líneas discontinuas indican los límites del intervalo de confianza	116
Figura 6.8: Comparación entre la carga de contaminantes calculada en las estaciones de Niebla y Gadea desde marzo de 2004 a febrero de 2007.	118
Figura 6.9: Evolución de la carga contaminante disuelta transportada por los ríos Tinto y Odiel hacia el estuario de la Ría de Huelva desde 1995 a 2006.	120
Figura 6.10: Evolución del aporte diario de Fe, As y Pb en las fases disuelta (símbolos amarillos) y total (símbolos rojos) en el río Tinto durante las crecidas de octubre de 2006.	
Figura 6.11: Evolución del aporte diario de Al, Cu y Zn en las fase disuelta (símbolos amarillos) y total (símbolos rojos) en el río Tinto durante las crecidas de octubre de 2006.	
Figura 7.1: Sistemas de aireación del drenaje ácido de mina: (1) cascadas, (2) tanque de aireación.	128
Figura 7.2: Tolva para la dosificación de alcalinos en el tratamiento activo del drenaje ácido de mina.	128
Figura 7.3: Planta de tratamiento activo situada en las inmediaciones de una instalación minera en actividad. (1) Tanque de aireación, (2) tolvas para la dosificación de alcalinos, y (3) balsas de decantación.	129
Figura 7.4: Principales reacciones redox que se producen de forma natural en un humedal.	131
Figura 7.5: Procesos naturales de retención de metales en humedales	131
Figura 7.6: Humedal artificial diseñado para el tratamiento de drenaje ácido de mina	132
Figura 7.7: Diagrama de flujo para la elección de los sistemas de tratamiento pasivo	133
Figura 7.8: Esquema de un dren anóxico calizo (Rotting, 2007)	133
Figura 7.9: Esquema de un sistema reductor y productor de alcalinidad (Rotting, 2007) . .	134
Figura 7.10: Columna rellena de material reactivo para el diseño del tratamiento de drenajes ácidos de mina. El flujo se efectúa de arriba abajo, se observan los precipitados que se producen en el contacto del material reactivo con el agua ácida.	135
Figura 7.11: Planta de tratamiento de aguas ácidas a escala piloto ubicada en Cueva de la Mora.	136

Figura 7.12: Evolución del pH en el sistema de tratamiento (Caraballo, 2007)	137
Figura 7.13: Evolución de la concentración de Fe en el sistema de tratamiento (Caraballo, 2007).	137
Figura 7.14: Variación de las concentraciones de algunos elementos en el tanque reactivo 1	138
Figura 7.15: A) Mapa esquemático de la distribución y dimensiones de los distintos elementos constitutivos del sistema de tratamiento pasivo de Mina Esperanza así como la localización de dicho sistema dentro de la Península Ibérica. B) Perfil esquemático del tanque reactivo instalado en Mina Esperanza.	139
Figura 7.16. A.1 y A.2) Imágenes de detalle de la algas desarrolladas en la parte superior de los canalones que conectan la bocamina y el tanque reactivo. B.1 y B.2) Detalle de las bacterias desarrolladas en la parte inferior de los canalones, donde es evidente la oxidación del Fe.	140
Figura 7.17: Tanque reactivo instalado en Mina Esperanza durante su funcionamiento . .	141
Figura 7.18: Variación de las concentraciones de algunos metales representativos y del pH a lo largo de distintos puntos de control en el sistema de tratamiento pasivo de Mina Esperanza. Los datos presentados aún correspondiendo a un muestreo puntual son representativos del comportamiento general del sistema a lo largo de su funcionamiento. .	142
Figura 7.19: Evolución de las concentraciones de ciertos elementos mayoritarios y del pH y pE en el interior del tanque reactivo de Mina Esperanza	142
Figura 7.20: Balsa de decantación de Mina esperanza durante su funcionamiento.	143
Figura 7.21: Diagramas de cajas que muestran los valores del percentil 25, 50 y 75 así como el máximo y el mínimo para los principales elementos mayoritarios analizados en 6 puntos representativos del sistema de tratamiento de Mina Esperanza	144
Figura 7.22: Retirada relativa porcentual para elementos mayoritarios y minoritarios en el agua de Mina Esperanza.	145
Figura 7.23: Evolución temporal de la conductividad hidráulica en el interior del material reactivo empleado en Mina Esperanza	145
Figura 7.24: A) Acidez neta del agua de Mina Esperanza y de otros sistemas de tratamiento comúnmente usados para el tratamiento de AMD. B) Comparativa entre la acidez neta retirada del agua de Mina esperanza y de otros sistemas típicos en el tratamiento de drenajes ácidos de mina	146
Figura 7.25: Comparativa entre la carga metálica retenida por superficie en Mina Esperanza y en otros sistemas empleados para el tratamiento de drenajes ácidos de mina.	147
Figura 7.26: Esquema mostrando los procesos que se producen en las columnas de laboratorio al ponerse en contacto las cenizas volantes con lodos piríticos (Pérez López, 2006)	148
Figura 7.27: Instalación de la parcela experimental con cenizas volantes en la balsa de lodos piríticos de las minas de Cueva de la Mora.	148

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 3.1: Principales óxidos, hidróxidos, oxihidróxidos e hidroxisulfatos de origen secundario más comunes en AMD. A partir de Alpers et al. (1994)	29
Tabla 3.2. Principales sales solubles evaporíticas encontradas en ambientes afectados por AMD. A partir de Alpers et al. (1994) y Buckby et al. (2003).	33
Tabla 5.1: Parámetros físico-químicos y concentración de algunos elementos en la cabecera del río Tinto (muestreo en junio de 2006)	54
Tabla 5.2: Parámetros físico-químicos y elementos mayoritarios a lo largo del río Tinto. n.d; no determinado.	55
Tabla 5.3: Valores medios de algunos elementos en el río Odiel antes (OA) y después (OD) de la confluencia de los lixiviados de Mina Concepción (MC), Mina Esperanza (ME) y Mina Concepción (MC). Ver situación de los puntos en la Fig. 5.11. L.D: límite de detección del equipo	66
Tabla 5.4: Valores medios de algunos elementos en el río Odiel antes (AO) y después (DO) de la confluencia del arroyo Agrio (AA). Ver situación de los puntos en la Fig. 5.11	68
Tabla 5.5: Cursos afectados en la cuenca del Odiel (Sarmiento, 2007).	69
Tabla 5.6: Valores medios, mínimos y máximos encontrados para los ríos y arroyos naturales (no afectados) y contaminados por AMD (Sarmiento, 2007).	71
Tabla 5.7: Parámetros estadísticos de los resultados del muestreo semanal del río Tinto en Niebla. n, número de observaciones por encima del límite de detección. CV, coeficiente de variación respecto a la media.	74
Tabla 5.8. Parámetros estadísticos de los resultados del muestreo semanal del río Odiel en Gibraleón. n, número de observaciones por encima del límite de detección. CV, coeficiente de variación	75
Tabla 5.9. Relación entre los valores medios y medianas de las concentraciones de elementos en el río Tinto divididos por sus equivalentes en el Odiel	78
Tabla 5.10. Distribución de elementos entre las fases disuelta y total en los ríos Tinto y Odiel. n: número de observaciones por encima del límite de detección. C.V: coeficiente de variación respecto a la media. Los elementos están ordenados en función de la mediana (Cánovas, 2008).	80
Tabla 5.11: Resumen de algunos resultados de los muestreos para especiación de arsénico	84
Tabla 5.12. Índices de saturación de las muestras de los ríos Tinto y Odiel respecto de algunas fases minerales. (1) Yu et al. (1999); (2) Bigham et al. (1996b).	91
Tabla 6.1: Datos de caudal disponibles en las estaciones de aforos del río Odiel en Gibraleón y del río Tinto en Niebla durante el periodo 1996 a 2007	113
Tabla 6.2: Resultados de carga contaminante anual obtenidos para el río Tinto	117
Tabla 6.3: Resultados de carga contaminante anual obtenidos para el río Odiel.	119
Tabla 6.4: Valores medios de contaminantes transportados por los ríos Tinto y Odiel.	119
Tabla 6.5: Comparación de la carga contaminante disuelta de los ríos Tinto y Odiel con otros ríos europeos y el flujo de metales mundial hacia los mares y océanos. ⁽¹⁾ Thevenot et al. (2007), ⁽²⁾ Vink et al. (1999), ⁽³⁾ GESAMP (1989)	120
Tabla 6.6. Aporte contaminante transportado durante las crecidas del río Tinto en octubre de 2004 y 2005, y su importancia dentro de cada año hidrológico. * Serie de datos de caudal incompleta	121
Tabla 6.7. Resumen estadístico del aporte contaminante a través de la fase particulada respecto a la fase disuelta (expresado como porcentaje de la fase particulada en relación a la disuelta).	122
Tabla 7.1: Valores de pH y solubilidad mínima para diversos hidróxidos metálicos.	129
Tabla 7.2: Principales sistemas de tratamiento pasivo de drenajes ácidos de mina.	132
Tabla 7.3. Composición media (años 2003-2005) del agua procedente de Mina Esperanza	139

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Antecedentes

La intensa actividad minera en la Faja Pirítica Ibérica a lo largo de la historia y, sobretodo, desde la segunda mitad del siglo XIX, ha dejado una enorme cantidad de residuos piríticos en las cuencas de los ríos Tinto y Odiel. Estos materiales, expuestos a condiciones atmosféricas, sufren un proceso de oxidación por el cual liberan metales tóxicos y generan acidez. La gran cantidad de focos de contaminación, junto con la escasa capacidad de neutralización de las rocas que constituyen el substrato de las cuencas de los ríos Tinto y Odiel, hacen que estos ríos presentan unos elevadísimos niveles de contaminación, sin parangón a nivel mundial.

El río Tinto es internacionalmente conocido por este tipo de procesos. El Odiel, aunque con concentraciones más bajas de elementos tóxicos y menos renombre, transporta sin embargo una mayor cantidad de contaminantes hacia la Ría de Huelva y el Golfo de Cádiz.

Desde hace un par de décadas se ha venido estudiando el impacto de los contaminantes transportados por estos ríos hasta el estuario de la Ría de Huelva (e.g. Nelson y Lamothe, 1993; Palanques et al., 1995; Elbaz-Poulichet et al., 1999; Davis et al., 2000; Leblanc et al., 2000; Borrego et al., 2002; Braungardt et al., 2003, López-González et al., 2006b). La mayor parte de los elementos tóxicos precipitan cuando las aguas ácidas de los ríos se mezclan en el estuario con el agua marina. No obstante, algunos elementos tóxicos más móviles en estas condiciones, como el zinc, llegan al Golfo de Cádiz en concentraciones significativas produciendo la contaminación de los sedimentos del litoral (Ruiz, 2001; Morillo et al., 2004; Sainz y Ruiz, 2006); e incluso penetran en determinadas épocas en el Mediterráneo (van Geen et al., 1988, van Geen y Boyle, 1990, Elbaz-Poulichet et al., 2001a y 2001b, etc.).

La precipitación de metales en la Ría de Huelva supone una mejora para la calidad del agua, sin embargo estos elementos tóxicos quedan retenidos en los sedimentos produciendo su contaminación. Dependiendo de las condiciones ambientales (pH, salinidad, potencial redox, etc.) algunos de estos elementos son biodisponibles y suponen un gran problema ambiental al penetrar en la cadena trófica (e.g. Usero et al., 2004; Morillo et al., 2005; Nieto et al., 2007; Vicente-Martorell et al., 2009; Madejón et al., 2009).

En los tramos de los ríos Tinto y Odiel afectados por este tipo de contaminación, no existen los invertebrados, anfibios, peces, plantas, etc. que constituyen la biota de los ecosistemas fluviales normales. Esto no quiere decir que los ríos estén exentos de vida, abundan microorganismos y determinadas especies de algas adaptadas a estas condiciones tan particulares, son las llamadas especies extremófilas, que también han atraído un gran interés científico (e.g. López-Archilla et al., 1993; López-Archilla y Amils, 1999; López-Archilla et al., 2001; Aguilera et al., 2006, García-Moyano et al., 2007).

Otro interés reciente del estudio de estos sistemas, en concreto la cabecera del río Tinto, ha surgido en el campo de la astrobiología por la posible semejanza de estos ambientes con las condiciones del planeta Marte (Amils et al., 2007; Fernández Remolar et al., 2004, 2005 y 2008, etc.).

1.2 Objetivos

La Directiva Marco del Agua (Directiva 2000/60/CE) establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas, haciendo especial hincapié en la importancia de la conservación de los ecosistemas acuáticos y la vinculación entre éstos y los ecosistemas terrestres y humedales. Esta Directiva fue traspuesta al ordenamiento español en el año 2003 y, entre otros aspectos, obliga a los Estados miembros a impedir cualquier deterioro adicional de las aguas y a conseguir un buen estado ecológico de todas las aguas superficiales antes del año 2015. Además, el concepto de estado ecológico es una de las novedades más significativas de la Directiva y su aplicación conlleva la adopción de nuevos criterios que midan el estado de salud de los ecosistemas en su conjunto y no simplemente su calidad físico-química, como venía determinándose hasta entonces.

Actualmente se está realizando el nuevo Plan Hidrológico del Distrito Hidrográfico de los ríos Tinto, Odiel y Piedras siguiendo los criterios establecidos por la Directiva Marco del Agua. Probablemente la principal novedad de este Plan es que debe garantizar el buen estado de las aguas superficiales antes del año 2015, aunque también se contempla la posibilidad de que existan excepciones en este horizonte temporal.

En el marco de este proceso de planificación, se ha realizado por parte de la Agencia Andaluza del Agua el documento 'Esquema de Temas Importantes de los ríos Tinto, Odiel y Piedras', donde se detallan las cuestiones que ponen en riesgo el cumplimiento de los objetivos de la planificación. En este documento se comprueba que el principal problema de estas cuencas es la contaminación de origen minero.

Otro hecho que pone de manifiesto la particularidad de los ríos Tinto y Odiel es que en la Instrucción de Planificación Hidrológica (Orden ARM/2656/2008, publicada en el BOE nº 229 de 22 de septiembre de 2008), documento básico para realizar los nuevos planes hidrológicos, se diferencian 32 tipologías de ríos en todo el territorio nacional, definiéndose una clase especial (el tipo 19) para los ríos Tinto y Odiel.

El objetivo de este informe es exponer las especiales características de estos ríos, que sufren una gran alteración por la tremenda herencia que han dejado siglos de actividad minera en sus cuencas. Este documento se ha elaborado fundamentalmente a partir de los proyectos que los autores, junto con investigadores de la Universidad de Huelva y otros centros nacionales e internacionales, están llevando a cabo sobre la problemática de la contaminación por drenaje ácido de mina en los ríos Tinto y Odiel y las posibles actuaciones de recuperación.

El informe se estructura en 8 capítulos; tras la introducción se realiza una breve descripción de las principales características de las cuencas de los ríos Tinto y Odiel. En el tercer capítulo se aportan unas nociones básicas sobre los procesos por los que se produce el drenaje ácido de minas, necesarios para entender el estado de la contaminación. A continuación se realiza una recopilación de la historia de la minería en la Faja Pírrica Ibérica, que es paralela a la historia de la contaminación en la región. En el capítulo quinto se tratan la distribución espacial y temporal de los contaminantes y los principales factores que la controlan. El sexto se centra en el estudio de la carga de contaminantes transportados por estos ríos hasta el estuario de la Ría de Huelva. Por último se exponen las técnicas de tratamiento que habitualmente se emplean para tratar este tipo de problemas y las que actualmente se están desarrollando para las especiales condiciones de los ríos Tinto y Odiel. En el capítulo 8 se resumen las principales conclusiones que se pueden extraer de este documento.

2. CARACTERÍSTICAS DE LAS CUENCAS DE LOS RÍOS TINTO Y ODIEL

2.1 Localización y relieve

Los ríos Tinto y Odiel tienen unas cuencas de drenaje de de 1646 y 2333 km², respectivamente, lo que suponen aproximadamente el 40% de la superficie de la provincia de Huelva (Fig.2.1). El río Tinto nace en la Sierra del Padre Caro y tiene una longitud de 101 km. Por su parte, el Odiel nace en la Sierra de Aracena y tiene una longitud próxima a 140 km. En su tramo final ambos ríos pierden su carácter fluvial y desembocan en un estuario común, la Ría de Huelva.

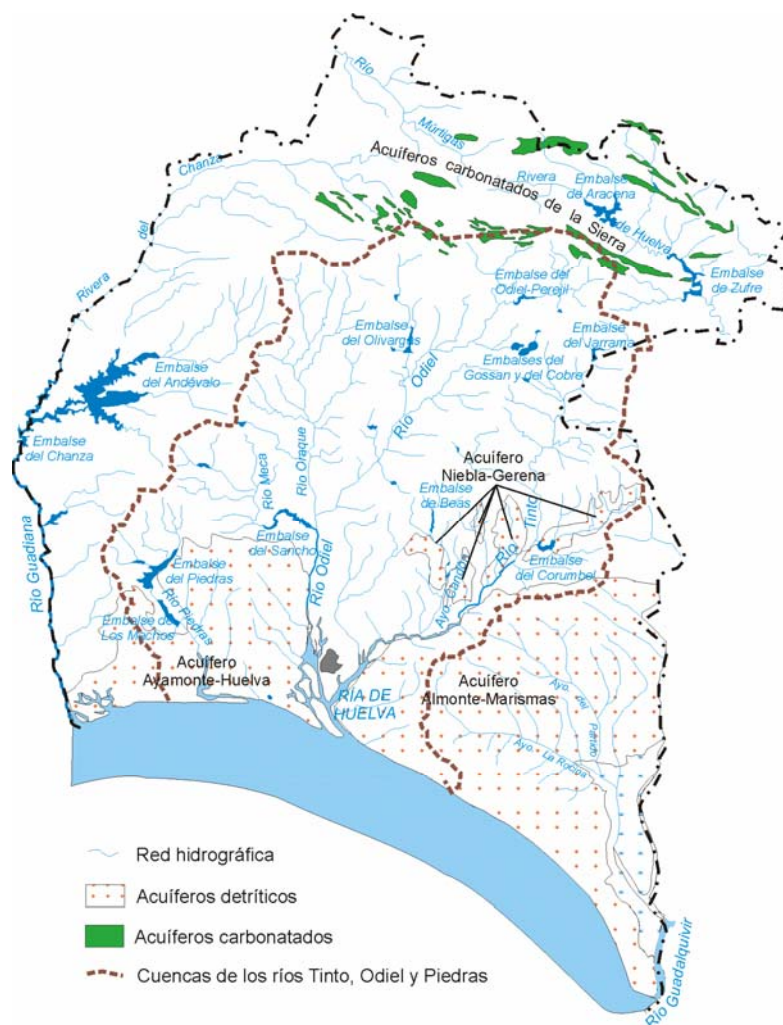


Figura 2.1: Localización de las cuencas de los ríos Tinto, Odiel y Piedras en la provincia de Huelva, indicando los principales acuíferos.

En las cuencas de los ríos Tinto y Odiel 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. Contrastan al norte las estribaciones de Sierra Morena, la Sierra de Aracena y Picos de Aroche, con las tierras llanas del sur, que configuran el extremo oeste de la depresión Bética.

La altitud máxima en la cuenca del río Odiel es de 926 m, mientras que en la del Tinto es de 680. Las mayores pendientes se alcanzan en la parte norte. Sin embargo, estos relieves descienden rápidamente y suponen una pequeña parte de las cuencas; la superficie por encima de 500 m supone el 5% en la

cuenca del Odiel y sólo el 1.5% en la del Tinto. La altitud media es de 202 m en la cuenca del Odiel y de 159 m en la del Tinto.

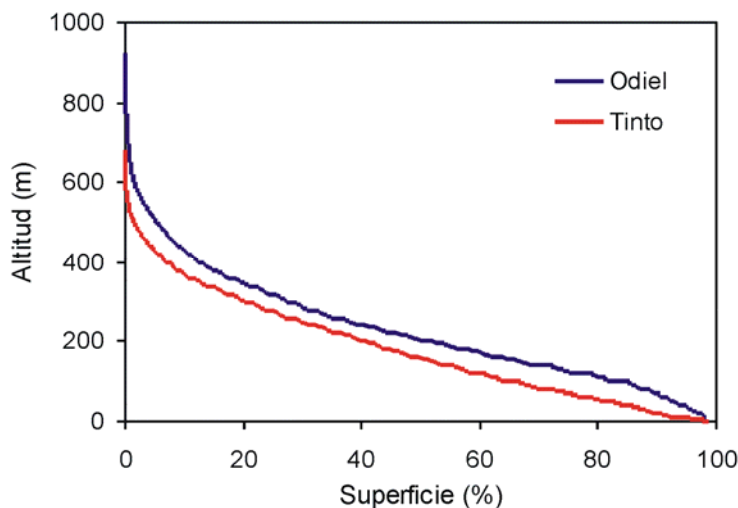


Figura 2.2: Curvas hipsométricas de las cuencas de los ríos Tinto y Odiel.

Estos ríos, junto con el Piedras, han estado tradicionalmente adscritos a la Confederación Hidrográfica del Guadiana. Sin embargo, en enero de 2005 su gestión fue transferida a la Junta de Andalucía y en la actualidad forman el Distrito Hidrográfico de los ríos Tinto, Odiel y Piedras, que constituyen la parte onubense de la Cuenca Atlántica Andaluza.

2.2 Geología

La mayor parte de las cuencas de drenaje de los ríos Tinto y Odiel se sitúan en la Zona Surportuguesa (Fig. 2.3), la más meridional de las seis zonas que componen el Macizo Varisco Ibérico según las unidades geoestructurales propuestas por Julivert (1974). El río Odiel drena en su parte septentrional materiales pertenecientes a la Zona de Ossa Morena, mientras que sus tramos bajos, antes de su desembocadura en el Océano Atlántico, ambos ríos drenan materiales pertenecientes a la Depresión del Guadalquivir (Fig. 2.3). A continuación se describen brevemente cada una de estas grandes zonas.

2.2.1 Zona de Ossa Morena

La Zona de Ossa Morena presenta una gran diversidad de materiales y complejidad estructural. Está limitada por importantes accidentes tectónicos resultantes de los últimos episodios de deformación de la orogenia Varisca. Sus materiales, entre los cuales se emplazan numerosos cuerpos magmáticos, presentan edades comprendidas entre el Precámbrico y el Carbonífero. Está compartimentada por una densa red de fracturas y zonas de cizalla, configurando bandas alargadas según la dirección de las estructuras variscas, en las que afloran materiales afectados por un metamorfismo de grado variable.

Entre las grandes zonas tectónicas que se han diferenciado en la Zona de Ossa Morena, la más importante en la provincia de Huelva es el Cinturón Metamórfico de Aracena (Crespo-Blanc, 2004), que limita al sur con la Zona Surportuguesa mediante una gran estructura conocida como la Zona de Cizalla Suribérica, de dirección ONO-ESE. El Cinturón Metamórfico de Aracena se ha subdividido en dos grandes unidades: el dominio continental y el dominio oceánico (Fernández Rodríguez y Díaz Azpiroz, 2008).

La sucesión litoestratigráfica del Cinturón Metamórfico está constituida de muro a techo por a) gneises aluminicos y migmatitas con cuarcitas, b) mármoles y rocas calcosilicatadas, y c) leucogneises, granulitas

básicas, anfíbolitas, esquistos metapelíticos y niveles marmóreos. La parte más septentrional, fundamentalmente en facies de esquistos verdes, posee una sucesión litoestratigráfica 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.

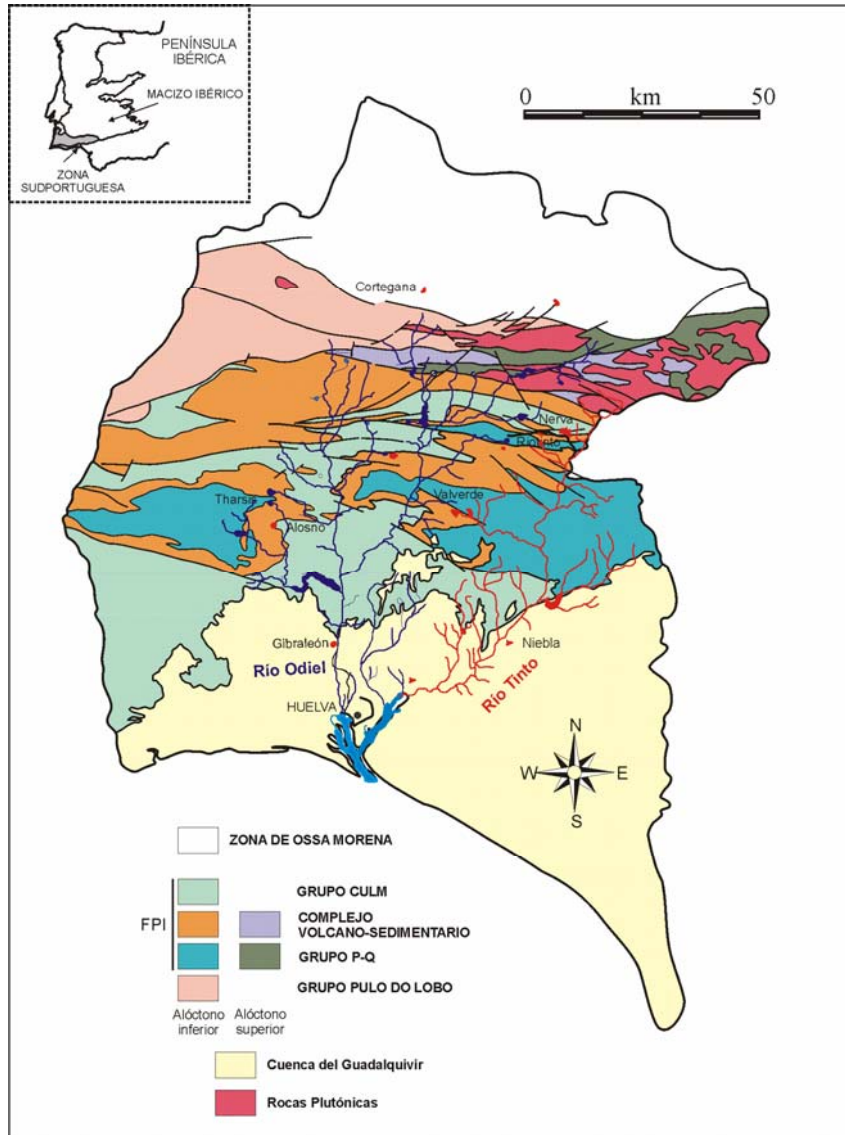


Figura 2.3: Contexto geológico de los ríos Tinto y Odiel (modificado de Alonso et al., 1999)

Desde un punto de vista metalogenético, en esta zona existen pequeñas mineralizaciones de plomo y plata ligadas a estratos de calizas marmóreas y depósitos volcanosedimentarios de Cu y Zn, algunos de los cuales están dentro de la cuenca de drenaje del río Odiel. También cabe destacar, por ser muy abundantes en la parte alta de la cuenca del Odiel, la presencia de rocas plutónicas de composición

granítica, que intruyen tanto en materiales de la Zona de Ossa Morena como en los de la Zona Surportuguesa (Fig. 2.3).

2.2.2 Zona Surportuguesa

La Zona Surportuguesa es la región más externa de la parte sur del Macizo Varisco Ibérico. Está constituida por rocas paleozoicas de edades comprendidas entre el Devónico medio y el Pérmico. Al norte limita como la Zona de Ossa Morena y al sur con los materiales más modernos del relleno de la cuenca del Guadalquivir. Se divide en varios dominios entre los cuales los más importantes en la provincia de Huelva son el de Pulo do Lobo y la Faja Pirítica Ibérica (FPI; Fig. 2.3).

En la FPI se diferencian tres grandes unidades tectoestratigráficas, dispuestas de muro a techo en el siguiente orden: Grupo de filitas y cuarcitas (o Grupo PQ), Complejo Vulcanosedimentario (CVS) y Grupo Culm.

El grupo PQ, de Edad Devónico medio a superior, está formado principalmente por pizarras o filitas intercaladas por niveles de cuarcitas que se agrupan en ocasiones para formar tramos lutíticos-arenosos de carácter métrico rompiendo la monotonía de la serie pizarrosa (Moreno y González, 2004). Se estima que la potencia de estos materiales es de unos de 2000 m.

El CVS, de edad Devónico superior a Carbonífero inferior, a diferencia del grupo PQ, posee una mayor heterogeneidad tanto de potencia (entre 0 y más de 1000 m) como litológica. Las variaciones de sus materiales se deben a la intensa actividad magmática de la zona y a la compartimentización de la cuenca que condicionó la distribución de los diferentes aportes detríticos. La columna estratigráfica del CVS consta de rocas sedimentarias, básicamente pizarras, en las que se intercalan diferentes tipos de rocas ígneas, principalmente volcánicas y subvolcánicas de composición ácida (riolitas y dacitas) y básicas (basaltos). La columna se completa con niveles discontinuos de sílex, lentejones carbonatados y masas de sulfuros masivos polimetálicos completan la columna. El techo del CVS está marcado por mineralizaciones de óxidos de Mn, pizarras moradas y jaspes.

Asociados a secuencias magmáticas ácidas se encuentran numerosos depósitos de sulfuros masivos, a menudo intercalados con pizarras negras. La FPI es internacionalmente conocida como la zona con mayor número de sulfuros masivos del mundo, con unas reservas originales próximas a 2000 millones de toneladas. El mineral más abundante en estos sulfuros es la piritita, en menor proporción aparecen esfalerita, galena, calcopirita, arsenopirita, etc.

El grupo Culm comprende rocas sedimentarias depositadas después de la fase de magmatismo de la FPI. Se diferencian tres unidades (Moreno y González, 2004): la serie pizarrosa basal, la formación turbidítica de facies Culm y la unidad arenosa de plataforma somera. La serie pizarrosa basal es una secuencia mixta vulcanodetrítica y pizarrosa compuesta por pizarras cuya potencia no excede de los 50 m, pudiendo incluso no estar presente. La formación turbidítica de facies Culm es la más característica de este grupo y aflora extensamente en la provincia de Huelva (Fig. 2.3), es una secuencia turbidítica que incluye pizarras, areniscas y escasos conglomerados, con unos 3.000 metros de potencia máxima conocida. Por último, la unidad arenosa de plataforma somera está formada por una alternancia de pizarras y areniscas cuarzosas que se disponen en una secuencia grano y estratocreciente.

2.2.3. Depresión del Guadalquivir

La cuenca del Guadalquivir es una depresión alargada en dirección ENE-OSO, rellena mayoritariamente por materiales sedimentarios marinos. Desde la zona oriental de Andalucía, situada a 800 metros de altitud, se produce un descenso topográfico hasta llegar al nivel del mar en Huelva y Cádiz. Los ríos Tinto y Odiel, en sus tramos bajos discurren por el sector occidental de la Cuenca del Guadalquivir, cuyos materiales son de composición siliciclástica y carbonatada (Baceta y Pendón, 1999). Se trata de materiales de edad neógena, mucho más recientes que los anteriores que se subdividen, de manera general, en cuatro unidades litoestratigráficas que de muro a techo son: Formación Calcarenitas de Niebla, Formación Arcillas de Gibraleón, Formación Arenas de Huelva y Formación Arenas de Bonares. A lo largo de todo el sector occidental, estas cuatro formaciones alcanzan un espesor conjunto de 400

metros, y son recubiertas de forma discordante por materiales conglomeráticos arenosos, conocidos como Alto Nivel Aluvial (Pendón y Rodríguez Vidal, 1986).

La Formación Calcarenitas de Niebla, de edad Tortonense superior, está compuesta por arenas y conglomerados, que evolucionan verticalmente a calcarenitas y calizas bioclásticas, compuestas por restos de algas, moluscos, etc, y posteriormente a limos ricos en glauconita (Baceta y Pendón, 1999).

La Formación Arcillas de Gibraleón, de edad Tortonense superior-Plioceno inferior, está formada por una sucesión de arcillas y margas, aunque eventualmente aparecen limos y arenas, muy ricas en microfauna planctónica y bentónica.

La Formación Arenas de Huelva, de edad Plioceno inferior, está constituida por arenas de grano fino y limos. Su base está definida por un nivel muy rico en glauconita (Baceta y Pendón, 1999) y se caracteriza por presentar varios niveles fosilíferos con grandes acumulaciones de conchas y moluscos.

La Formación Arenas de Bonares tiene una edad pliocena y está formada por arenas granocrecientes con intercalaciones de pequeños niveles de conglomerados, todos ellos de carácter litoral y con una abundante icnofósiles (Mayoral, 1986).

2.3 Climatología

El clima que caracteriza la provincia de Huelva se puede definir como mediterráneo seco. No obstante, las características termopluviométricas en la provincia varían progresivamente en el sentido SO-NE. De este modo, en el sector meridional de la provincia, donde se localizan los tramos bajos de las cuencas de los ríos Tinto y Odiel, la temperatura media es de 18 °C y se registran unas precipitaciones anuales próximas a 500 mm. En el sector septentrional de la provincia, drenado por los tramos de cabecera de ambos ríos, la temperatura media anual es de 15 °C y se producen precipitaciones anuales cercanas a los 1000 mm.

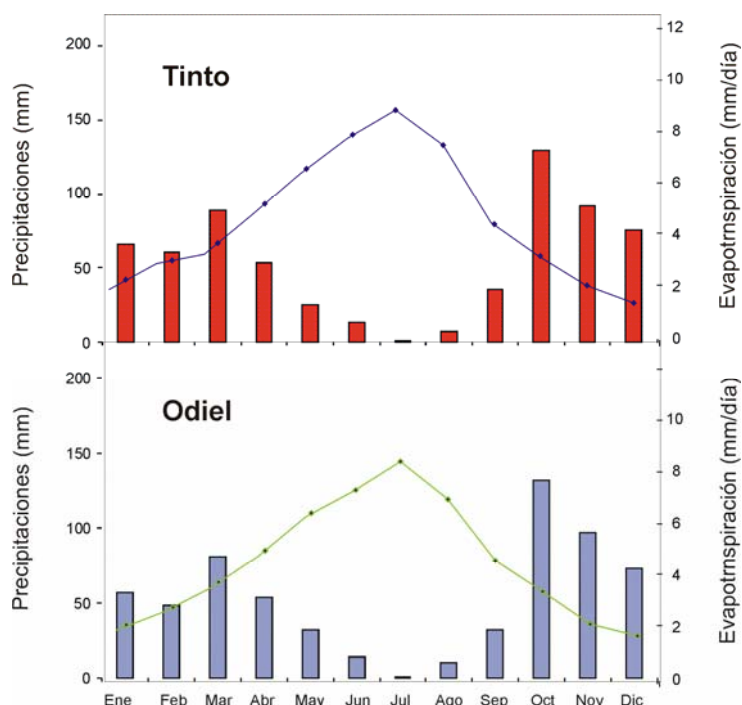


Figura 2.4: Distribución intraanual de las precipitaciones (columnas) y evapotranspiración (líneas) en las cuencas de los ríos Tinto y Odiel (Cánovas, 2008).

Las precipitaciones en la provincia de Huelva son muy irregulares, presentando una alta variabilidad intra e interanual. La irregularidad en las precipitaciones a menudo se comprueba con el hecho de que el total de precipitaciones recogidas en un mes se produce en tan solo un día, lo cual junto con la baja permeabilidad de la cuenca explica las variaciones de caudal tan grandes en los ríos Tinto y Odiel.

Las precipitaciones se concentran en el período húmedo, comprendido entre los meses de octubre y abril (Fig. 2.4), que es precedido por un periodo de estiaje entre los meses de mayo y septiembre. Las mayores precipitaciones a lo largo del año se suelen registrar durante los meses de octubre y noviembre.

De igual modo, se observan a lo largo del tiempo ciclos de sequía y ciclos con abundantes lluvias. Para la cuenca atlántica se estima que el periodo de retorno para la sequía es de aproximadamente 6 años, mientras que la duración de los periodos secos no excede de 2 años (Moreno y Giráldez, 2005). Durante el periodo analizado se observa la existencia de un periodo extremadamente seco durante los años 2004 y 2005, intercalado entre dos ciclos de abundantes precipitaciones (600-900 mm anuales).

Los valores mínimos de temperatura, y por tanto de evapotranspiración (Fig. 2.4), se producen durante los meses de invierno (diciembre-enero), mientras que los máximos se alcanzan durante el verano (junio-agosto).

2.4. Hidrología

Como se ha citado, la cuenca del río Odiel tiene una superficie total de 2333 km², en la cual se pueden distinguir 3 subcuencas principales (Fig. 2.5), las pertenecientes a los ríos Oraque, Meca y la propia subcuenca del Odiel.

La subcuenca del río Oraque posee una superficie de 612 km², con una red de drenaje de 357 km, siendo sus mayores tributarios las riveras de la Fresnera, Aguas Agrias y de la Pelada, y el arroyo Tamujoso (Fig. 2.5).

La subcuenca de la rivera del Meca presenta una extensión inferior a la del resto de subcuencas del río Odiel, 317 km², al igual que su red hidrográfica, 178 km, con la rivera de los Agustanos, Aserrador y Dehesa-Boyal y el arroyo de las Multas, como afluentes más importantes.

La subcuenca del río Odiel tiene una extensión de 1404 km². Su red hidrográfica tiene una longitud de 614 km, que tiene como principales afluentes las riveras de Santa Eulalia, Seca, Escalada y Olivargas por su margen derecho, y la rivera del Villar y el arroyo Agrío por su margen izquierdo (Fig. 2.5).

El carácter fluvial del Odiel se pierde en Gibraleón, a partir de donde se crea un complejo estuario donde se ubica el Paraje Natural Marismas del Odiel, declaradas en 1983 Reserva de la Biosfera dentro del Programa MAB de la UNESCO, y que tiene una gran importancia ecológica al ser un lugar de interés comunitario (Directiva de Habitats 92/43/CEE) y una zona de especial protección para las aves (ZEPA), según la Directiva de Aves 79/409/CEE. Posteriormente el río Odiel se une al río Tinto junto a la ciudad de Huelva, formando un estuario común conocido como la Ría de Huelva.

Con el inicio de las explotaciones mineras en la cuenca del río Odiel en el siglo XIX y su consolidación durante el siglo XX, se construyeron una gran cantidad de pequeños embalses, presas y obras hidráulicas, para asegurar el suministro de agua a dichas explotaciones y para el consumo humano de las poblaciones asentadas en la cuenca.

La subcuenca que presenta una mayor regulación es la del Odiel, siendo los embalses más importantes los del Cobre (30 hm³), Olivargas (29 hm³) y Gossan (22 hm³). Por su parte, el río Meca está regulado justo antes de su confluencia con el río Odiel mediante el embalse del Sancho (58 hm³), el mayor de la cuenca del río Odiel, destinado a uso industrial. El río Oraque es el que actualmente presenta una menor regulación, sin embargo se ha iniciado la confluencia de este río con el Odiel, la construcción de la Presa de Alcolea (274 hm³), que se convertirá en el mayor embalse de toda la cuenca.

Los materiales que afloran de forma mayoritaria en las cuencas de los ríos Tinto y Odiel son principalmente rocas ígneas y metamórficas, especialmente pizarras y cuarcitas.

Estos materiales presentan una baja permeabilidad, por lo que no constituyen acuíferos de interés. De ahí que los ríos Tinto y Odiel tengan una baja regulación natural y dependan estrechamente del régimen de las precipitaciones (Fig. 2.7). Únicamente la zona de alteración superficial, de varios metros de espesor, puede contener agua, con escasos recursos y reservas muy pequeñas, pero no poseen entidad suficiente para ser considerados como acuíferos. La única excepción se produce en la cuenca del río Odiel debido a la presencia de algunos afloramientos carbonatados de Sierra Morena, que poseen permeabilidad por karstificación. Los materiales que dan origen a este acuífero, denominado Acuífero Carbonatado de la Sierra corresponden a las formaciones calcáreas del Precámbrico y Cámbrico, y constituyen las principales alineaciones montañosas de la provincia. Estas formaciones calizas tienen una permeabilidad variable en función de su karstificación.

En el resto de la cuenca no se observan materiales susceptibles de albergar masas de aguas subterráneas de cierta entidad. Únicamente en la parte baja de ambas cuencas, localizadas en el sur de la provincia existen grandes acuíferos detríticos tales como Almonte-Marismas, Ayamonte-Huelva y Niebla-Gerena (Fig. 2.1). Se tratan de formaciones detríticas de diferente potencia y extensión.

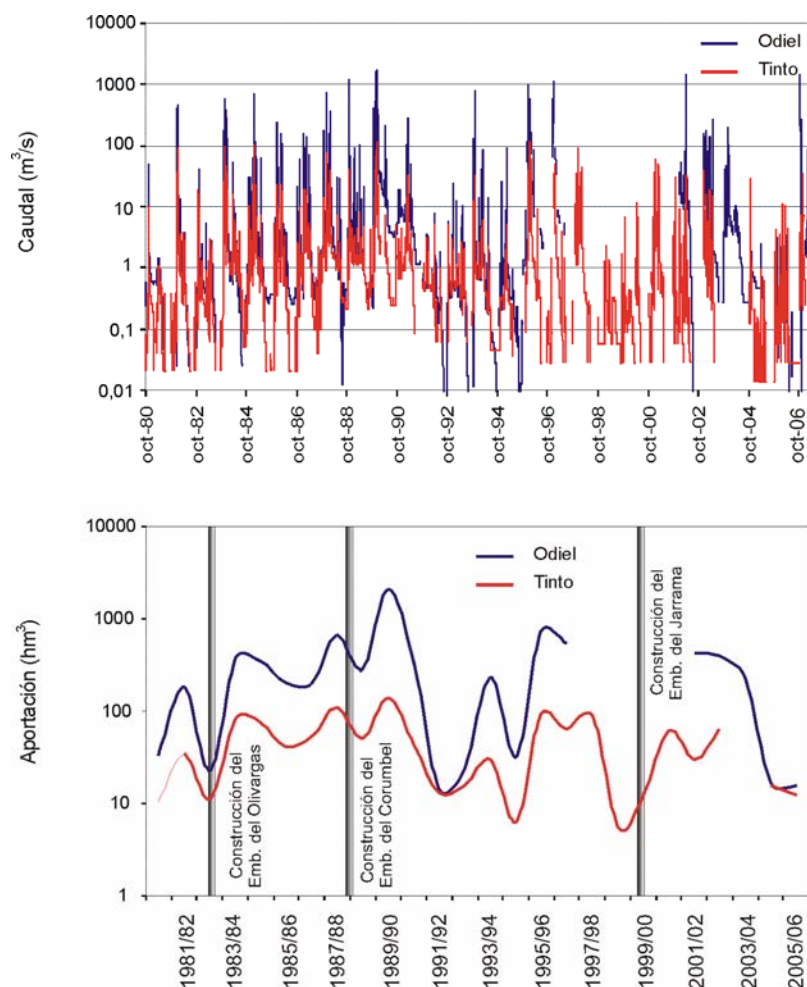


Figura 2.7: Evolución del caudal medio diario y de la aportación de los ríos Tinto y Odiel a lo largo del periodo 1980-2006 (Cánovas, 2008).

La aportación media de los ríos Tinto y Odiel en el periodo 1980-2006 es de unos 46 y 336 hm³/año, lo que supone un caudal medio de respectivamente 1,5 y 15 m³/s. Se observa una elevada variabilidad debido a la irregularidad de las precipitaciones. La aportación del río Tinto en los años 1987/88 y 1989/90 superó los 100 hm³, mientras que durante los años 1994/95 y 1998/99 la aportación no llegó a 10 hm³. Del mismo modo, el río Odiel durante algunos años tuvo aportaciones superiores a 500 hm³, mientras que en otros fueron inferiores a 20 hm³.

Esta variabilidad se puede observar en la figura 2.7 donde se ha representado el caudal medio diario durante el periodo comprendido entre octubre de 1980 y septiembre de 2006 en los ríos Tinto y Odiel en las estaciones de aforos de Gadea y Gibraleón. Se aprecia como la aportación de ambos ríos depende de la intensidad y distribución de las precipitaciones, aunque también influyen otros factores como la regulación de los diferentes cursos fluviales mediante obras hidráulicas.

3. EL DRENAJE ÁCIDO DE MINAS

3.1 El proceso de oxidación de los sulfuros

Los sulfuros son minerales poco frecuentes en la corteza terrestre (Fig. 3.1). Sin embargo, en ciertas situaciones geológicas la abundancia de estos minerales aumenta, llegando a convertirse en mayoritarios. También son importantes minerales accesorios en los yacimientos de carbón. El elevado contenido de los sulfuros en Au, Ag, Fe, Cu, Zn y Pb ó la obtención de ácido sulfúrico han provocado su explotación y aprovechamiento por parte del hombre a lo largo de la historia.

La pirita (FeS_2) es el sulfuro más común en la naturaleza, encontrándose en formaciones hidrotermales, rocas ígneas y depósitos sedimentarios. Sin embargo, junto con la pirita también se suelen encontrar otros sulfuros metálicos como la marcasita (FeS_2) pirrotina ($\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$), calcopirita (CuFeS_2), arsenopirita (FeAsS), galena (PbS), esfalerita (ZnS), covellina (CuS), etc.



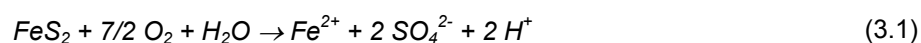
Figura 3.1: Detalle de los sulfuros masivos en las minas de Tharsis.

Los sulfuros son estables y muy insolubles bajo las condiciones reductoras que existen en el subsuelo. Pero la exposición de estos minerales a condiciones atmosféricas desestabiliza su estructura mediante reacciones de oxidación. La oxidación de la pirita ha sido estudiada intensamente desde varios puntos de vista, a continuación se resumen a grandes rasgos este proceso, necesario para entender los mecanismos que provocan los elevadísimos niveles de contaminación de los ríos Tinto y Odiel y los posibles métodos de prevención y tratamiento, que serán abordados en otros capítulos de este informe.

El agente oxidante para que se produzca este proceso puede ser el oxígeno (O_2) o el hierro férrico (Fe^{3+}). Por otro lado, dependiendo de la ausencia o presencia de microorganismos que catalicen las reacciones de meteorización se habla de oxidación abiótica o biótica, respectivamente.

3.1.1 Oxidación abiótica de la pirita

En contacto con la atmósfera y en presencia de agua se produce la oxidación directa de la pirita (reacción 3.1). En esta reacción por cada mol de pirita se produce 1 mol de hierro ferroso (Fe^{2+}), 2 moles de ión sulfato (SO_4^{2-}) y 2 de protones (H^+). Es decir, se produce acidez y se liberan sulfatos y Fe, junto con otros elementos accesorios (As, Cd, Co, Ni, Pb, etc.) que, en mayor o menor proporción, forman parte de la pirita.

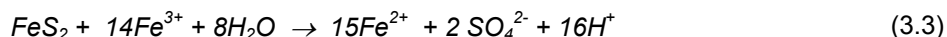


La disponibilidad de oxígeno es, por tanto, esencial para la oxidación de sulfuros. Ritchie (1994) considera que el principal factor limitante en los procesos de oxidación de sulfuros en escombreras de origen minero es el transporte de oxígeno en el subsuelo. Si la oxidación tiene lugar en un medio saturado de agua (por debajo del nivel freático), la disponibilidad de oxígeno es un factor limitante. La cantidad de oxígeno en el agua depende de la temperatura, y en menor medida, de la altitud y de la salinidad del agua. De esta forma, su concentración varía aproximadamente entre unos 13 mg/L a 10°C y 8 mg/L a 25°C. Estos valores son considerablemente inferiores a los casi 290 mg/L de oxígeno presentes en la atmósfera. Por tanto, la velocidad de los procesos de oxidación de la pirita en medio acuoso es más lenta que en contacto con la atmósfera.

El hierro ferroso (Fe^{2+}), que se libera en la reacción 3.1, en presencia de oxígeno tiende a pasar a hierro férrico (Fe^{3+}), consumiendo un protón por cada mol de Fe^{2+} :



La oxidación directa de la pirita suele ser continuada por la oxidación indirecta (reacción 3.3), que implica la acción de hierro férrico (Fe^{3+}) como agente oxidante. El Fe^{3+} tiene la capacidad de oxidar la pirita aproximadamente entre 20 y 200 veces más rápidamente que el oxígeno atmosférico (Nordstrom y Alpers, 1999a).



En esta reacción se producen 16 protones por cada mol de pirita, sin embargo se necesitan 14 moles de Fe^{3+} que a su vez consumen 14 protones según la reacción 3.2. Por tanto el balance final de producción de acidez de las reacciones 3.1 y 3.3 es el mismo: se liberan dos protones por cada mol de pirita oxidado.

La reacción 3.3 va a depender de la disponibilidad de Fe^{3+} disuelto en el agua, que a su vez está controlada por el pH de la disolución. La solubilidad del Fe^{3+} es muy baja en soluciones neutras y alcalinas, por lo que en esas condiciones predomina la oxidación directa. Esto es debido a la hidrólisis del hierro férrico (Fe^{3+}) que se da aproximadamente a valores de pH próximos a 3 y produce la precipitación del Fe^{3+} en forma de hidróxido férrico, generando acidez (reacción 3.4):



La reacción 3.3 implica la reducción de Fe^{3+} a Fe^{2+} , por tanto para que se pueda producir debe existir una reoxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} por oxígeno (reacción 3.2). Es decir, aunque en la reacción de oxidación indirecta de la pirita (reacción 3.3) no intervenga el oxígeno, éste es necesario para que se pueda producir.

A valores de pH menores a 4 la oxidación de la pirita mediante Fe^{3+} es mucho más rápida que por el O_2 pero la reacción 1.2, que controla la disponibilidad de Fe^{3+} , es extremadamente lenta (Fig. 3.2). Por esta razón, la oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} es el proceso limitante en la oxidación abiótica de la pirita y hace que, sin la intervención de microorganismos, estas reacciones sean muy lentas (Singer y Stumm, 1970).

3.1.2 Oxidación biótica de la pirita

Como se ha descrito en el apartado anterior, experiencias en laboratorio han mostrado que la oxidación abiótica de la pirita es un proceso muy lento y, por tanto, no produciría un problema ambiental grave. Sin embargo, en la naturaleza se comprueba que la velocidad de estas reacciones es mucho mayor, debido a la intervención de determinadas bacterias quimiolitótrofas (aquellas que se 'alimentan' de un substrato inorgánico). Estas microorganismos, como *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans* y *Acidithiobacillus thiooxidans*, tienen su desarrollo óptimo a condiciones de pH ácido, catalizando las reacciones de oxidación y obteniendo energía de este proceso.

Especialmente importante es el aumento de tasa de oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} , que era el factor limitante de todo el proceso de forma abiótica. Bacterias como *Acidithiobacillus ferrooxidans* pueden acelerar esta la reacción hasta 100.000 veces (Nordstrom y Alpers, 1999a). Al aumentar la concentración de Fe^{3+} se

produce un incremento de la oxidación indirecta de la pirita (reacción 3.3), que genera más Fe^{2+} y de nuevo se oxida a Fe^{3+} , de forma que estas reacciones se retroalimentan en un ciclo sin fin.

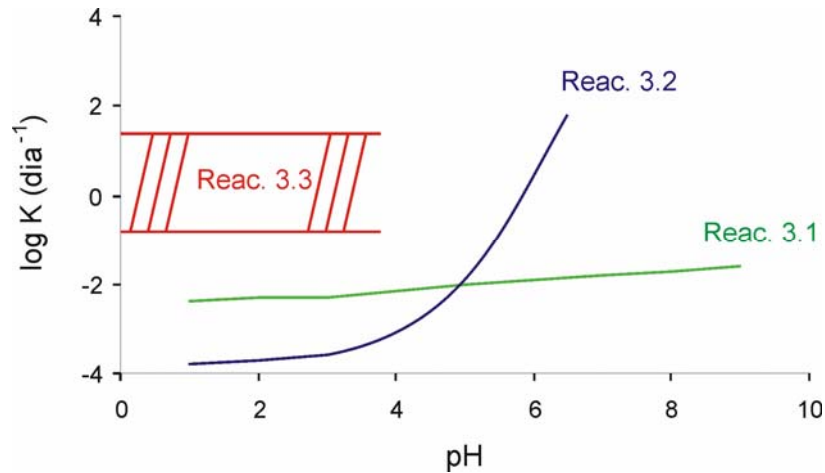


Figura 3.2: Comparación de la velocidad de reacción en función del pH para la oxidación de la pirita por oxígeno (reacción 3.1), oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} (reacción 3.2) y oxidación de pirita por Fe^{3+} (reacción 3.3). Modificado de Nordstrom (1982a).

Los lixiviados que se forman en el subsuelo suelen tener un elevado contenido en Fe^{2+} que le da al agua un color verdoso (Fig. 3.3), debido al limitado aporte de oxígeno en estas condiciones y a que el Fe^{3+} rápidamente es reducido debido a la reacción 3.3. Cuando estos lixiviados circulan en la superficie el hierro ferroso rápidamente se oxida a férrico, produciendo precipitados que confieren al agua un color rojizo (Fig. 3.3).

Estas bacterias son acidófilas, es decir sólo se desarrollan en medio ácido (Langmuir, 1997). Si la oxidación es lenta, no se produce suficientes protones para acidificar el medio, por lo que no se dan las condiciones para el crecimiento de estas bacterias y las reacciones se producen a una tasa muy lenta. Sin embargo, si se alcanzan condiciones ácidas las bacterias se desarrollan rápidamente y la oxidación de los sulfuros se incrementa espectacularmente, desencadenándose un proceso que ya es prácticamente imparable.

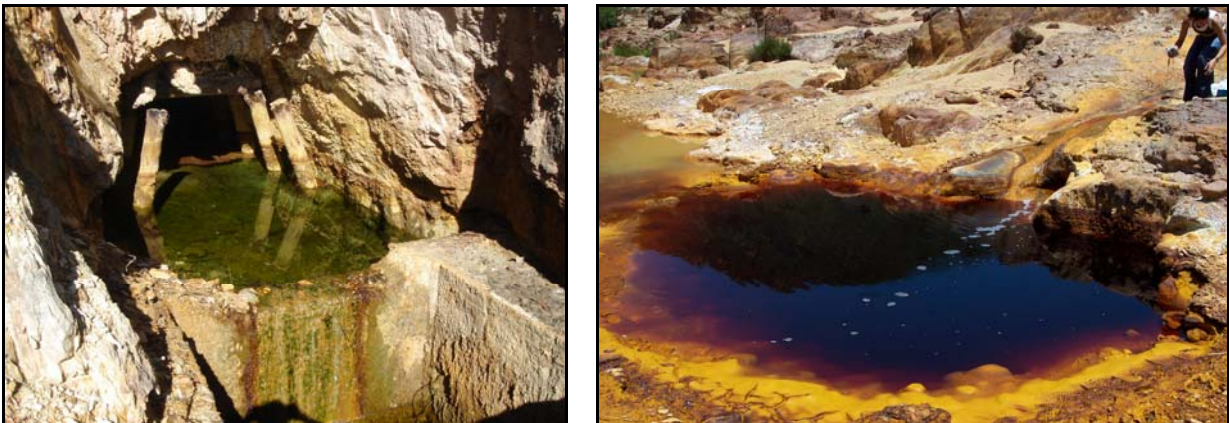


Figura 3.3: Fotografías de los lixiviados que afloran en Mina Esperanza, con un alto contenido en Fe^{2+} (izquierda) y del vertido procedente de Mina Poderosa, con condiciones más oxidantes y alta proporción de Fe^{3+} .

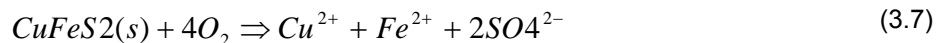
Este proceso de oxidación de pirita por hierro férrico (Fe^{3+}) constituye un ciclo que continuará hasta que se agote el aporte de oxígeno o Fe^{3+} al sistema, o que toda la pirita sea oxidada.

Estas reacciones solo suponen una aproximación al proceso de oxidación de la pirita. Actualmente los verdaderos mecanismos de oxidación de la pirita están aún en debate dentro de la comunidad científica. Las reacciones expuestas anteriormente son simplificaciones de los verdaderos mecanismos y tienen una serie de limitaciones. Por ejemplo, en realidad los hidróxidos de hierro formados por la reacción 3.4 son minerales más complejos (oxihidróxidos y oxihidroxisulfatos de hierro) que se analizarán en el apartado 3.3.3. Una descripción más detallada de los procesos de oxidación de pirita se puede consultar, entre otros, en Evangelou (1995), Keith y Vaughan (2000) y Rimstidt y Vaughan (2003).

3.1.3 Oxidación de otros sulfuros

Como se ha comentado, en los depósitos de sulfuros la pirita está acompañada por otros minerales accesorios (que muchas veces son los que tienen un valor económico) como calcopirita ($CuFeS_2$), esfalerita (ZnS) y galena (PbS), arsenopirita ($FeAsS$), pirrotita ($Fe_{1-x}S$), calcosina (Cu_2S), cobaltita ($CoAsS$), etc. Pinedo Vara (1963) señala que el 91% en peso de la pirita de la FPI corresponde a Fe y S, que unido a la parte estéril que acompaña al mineral (principalmente Si) supone el 95%. En el 5% restante se incluye una serie de elementos metálicos entre los que se encuentran el Cu, Pb, Zn, As, Au, Ag, Co, Ni, Se, Cd, Ti, etc. De esta forma los elementos accesorios contenidos en la pirita también son emitidos al medio.

Además, el resto de los sulfuros (esfalerita, galena, calcopirita, arsenopirita, etc.) también sufren reacciones de oxidación que, aunque no suelen generar acidez, provocan la liberación de grandes cantidades de Zn, Pb, Cu, Cd, As y otros elementos. En las siguientes reacciones se muestran como ejemplo las reacciones de oxidación de la esfalerita, galena y calcopirita.



La mayoría de los metales liberados son poco móviles en condiciones de pH neutro y alcalino, pero a bajos valores de pH y en condiciones oxidantes su movilidad se ve fuertemente incrementada y pueden permanecer en el agua en concentraciones muy elevadas.

3.2 Causas naturales y antrópicas

El proceso de oxidación de la pirita y el resto de sulfuros se produce de forma natural en la parte de los yacimientos de sulfuros que afloran en la superficie, denominándose en este caso drenaje ácido de rocas (o ARD de las iniciales en inglés de *Acid Rock Drainage*).

Los metales rara vez se suelen encontrar en estado puro en la naturaleza, sino que se encuentran formando parte de la estructura de los minerales. La actividad minera se inicia con la extracción del mineral, que posteriormente debe ser concentrado y purificado para su uso comercial mediante el procesado o beneficio del mineral y la metalurgia extractiva.

Durante cada una de las fases en que se divide la actividad minera se genera una gran cantidad de desechos que se pueden clasificar como residuos de extracción, residuos del procesado del mineral y residuos metalúrgicos (Lottermosser, 2003). Los residuos de extracción son aquellos que no contienen el mineral objeto de explotación o lo contienen en tan baja ley que su beneficio no es rentable. Normalmente son los materiales que han sido extraídos para alcanzar la masa mineral. Estos residuos presentan una elevada heterogeneidad, pudiendo estar formado por rocas metamórficas, sedimentarias, ígneas, con una gran variedad de tamaño de partículas. Estos residuos de extracción con bajo contenido en sulfuros son depositados en las inmediaciones de la mina en enormes escombreras.

Una vez que el mineral es extraído, comienza el procesado o beneficio del mismo cuyo objeto es concentrar el mineral. El procesado del mineral comienza con el machaqueo de la roca que contiene el mineral para reducir su tamaño y separar el mineral de la ganga. De este modo, rocas de gran tamaño se reducen a fragmentos de escasos milímetros o incluso micras. En un segundo paso el mineral es separado finalmente de la ganga. Los procesos más comunes comprenden una serie de métodos físicos, como el lavado del mineral, la separación por gravedad, la separación magnética, etc., o procesos químicos, como la adición de algún agente químico para adecuar el tamaño de partículas y separar el preciado mineral de la ganga durante el proceso de flotación. Los residuos del procesado o beneficio del mineral son conocidos como lodos que son depositados en balsas de decantación (*tailings*) o en las escombreras. Estos residuos son principalmente lodos formados por silicatos, óxidos, hidróxidos y carbonatos con un elevado contenido en agua. La presencia de sulfuros en estos residuos es muy común, dado que la recuperación del mineral nunca se produce al 100%.

El procesado del mineral genera un producto intermedio, conocido como concentrado de mineral, que es la materia prima utilizada por la metalurgia extractiva, cuyo objeto es romper la estructura cristalina del mineral para poder obtener los metales deseados. Los diferentes procesos metalúrgicos se dividen en hidrometalurgia, pirometalurgia y electrometalurgia, dependiendo si usan disolventes, calor o electricidad para romper la estructura del mineral. Actualmente, tan sólo la hidrometalurgia se lleva a cabo en las propias instalaciones mineras, por lo que sus residuos son emplazados en la cercanía de la mina. Sin embargo, en las antiguas instalaciones mineras se llevaban a cabo procesos pirometalúrgicos mediante el emplazamiento de hornos de fundición a pie de mina, por lo que es muy común encontrar escorias de fundición.

Todos estos procesos incrementan enormemente los procesos de oxidación de la pirita, denominándose en este caso drenaje ácido de minas (o AMD del inglés *Acid Mine Drainage*). El drenaje ácido de minas produce el mismo resultado que el drenaje ácido de rocas: acidez, sulfatos y metales y metaloides tóxicos, pero en cantidades mucho mayores debido a:

- La creación de grandes escombreras con residuos de extracción, que se produce en mayor medida con la minería a cielo abierto. Estos residuos presentan una elevada heterogeneidad, pudiendo estar formado por distintos tipos de rocas, con una gran variedad de tamaño de partículas y, normalmente, contienen sulfuros en distintas proporciones (Fig. 3.4). Además el problema se ve agravado porque la roca se fragmenta en pequeños trozos aumentando la superficie expuesta a la meteorización.
- La creación de kilómetros de túneles y galerías por los que penetra el oxígeno atmosférico, a partir de los cuales se distribuye por grietas, fisuras, etc., entrando en contacto con grandes cantidades de sulfuros que sufren la oxidación.
- Los métodos de explotación y tratamientos empleados históricamente (Figs. 3.5 y 3.6), como las teleras que ardían durante meses y cuyas cenizas eran lavadas para extraer el cobre. En otras ocasiones el método de explotación consistía en exponer el mineral a la acción atmosférica y regarlo con agua para que se oxidaran y solubilizaran los metales, posteriormente el lixiviado era utilizado para recuperar el cobre y la plata y el resto se vertía un directamente a los ríos. (Sainz et al., 2003b).
- La excavación de grandes cortas a cielo abierto (Fig. 3.5). Para poder llegar a grandes profundidades hay que deprimir el nivel freático mediante bombeo, lo que provoca que se desaturen enormes volúmenes de materiales que se ponen en contacto con oxígeno atmosférico, iniciándose los procesos de oxidación (además de las grandes escombreras generadas).
- Las plantas de fundición, que generan escorias y numerosos residuos que contienen sulfuros.
- Las balsas de residuos de la actividad hidrometalúrgica, en las que se acumulan un lodo pirítico procedente de la molienda del mineral muy fino, y por lo tanto muy susceptible de sufrir procesos de oxidación (Fig. 3.7).



Figura 3.4: Fotografía de escombreras en contacto con el río Tinto.



Figura 3.5: Corta inundada de la mina Confesionarios.



Figura 3.6: Escombreras e instalaciones mineras abandonadas junto al río Tinto.

En una escombrera o en una mina abandonada, si las condiciones óxicas persisten, la meteorización de la pirita y los sulfuros asociados continuará durante mucho tiempo. Los iones liberados pueden ser lavados por el agua o precipitar formando minerales secundarios, algunos de los cuales son solubles y, por tanto, pueden ser fácilmente redisueltos con la llegada de las precipitaciones.



Figura 3.7: Balsa de lodos de las minas de Cueva de la Mora, donde se ha instalado una estación experimental para la investigación de los procesos de oxidación de sulfuros.

Otro efecto parecido sucede cuando se abandona una mina. A menudo para poder extraer el mineral en profundidad hay que bombear las aguas subterráneas para facilitar las labores de extracción. En la zona desaturada, al retirarse el agua que ocupaba los poros, puede llegar el oxígeno atmosférico y producirse la oxidación de los sulfuros y la precipitación de minerales secundarios. Una vez que la mina cierra cesa el bombeo de las aguas subterráneas y sus niveles comienzan a subir; este es un proceso muy lento que puede tardar decenas de años. Conforme el nivel freático asciende se van disolviendo los minerales secundarios, cargándose el agua en sulfatos, hierro y metales que son llevados por las aguas subterráneas hacia los ríos y arroyos cercanos. Se produce así, paradójicamente, una elevación de los contaminantes al cesar la actividad minera. Es lo que se llama 'efecto rebote'.

Tras el 'efecto rebote' las concentraciones de los contaminantes comienzan a descender lentamente a la vez que el pH inicia una recuperación. Se ha observado en muchas minas abandonadas que los descensos de contaminantes son relativamente rápidos entre los 10 a 40 años después del cese de la actividad (Younger et al., 2002), pero después se ralentizan siguiendo una ley exponencial, por lo que llega un momento en que las concentraciones de contaminantes se estabilizan y pueden seguir en esos niveles, que todavía son elevados, durante cientos de años o incluso miles de años. El proceso de oxidación continuará hasta que los sulfuros expuestos a la acción atmosférica se agoten.

3.3 Mecanismos de atenuación natural

3.3.1 Reacciones de hidrólisis de carbonatos y silicatos

La composición inicial de las aguas afectadas por drenaje ácido de minas está condicionada por la oxidación de los sulfuros, que provoca la acidificación del medio. Sin embargo, su composición puede variar debido al ataque y disolución de otros minerales como carbonatos y aluminosilicatos contenidos en los minerales de la ganga o en los materiales que constituyen el cauce de los ríos afectados por AMD. La elevada acidez de los lixiviados mineros provoca el ataque de estos minerales, movilizand

cantidad de elementos que pasan a estar en disolución. De este modo, la concentración de Mn, Al, Si, Ca y Mg en las aguas ácidas de mina puede llegar a ser muy elevada, aunque ninguno de ellos forma parte de los sulfuros.

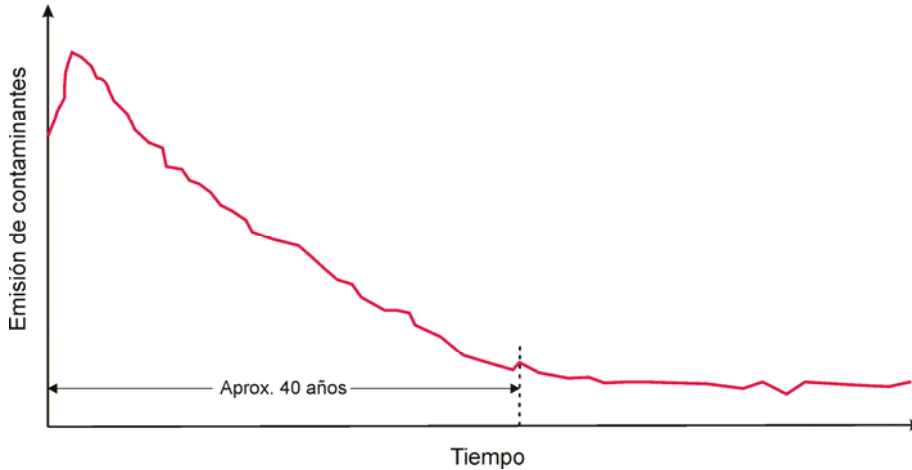
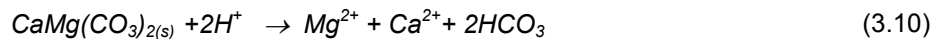


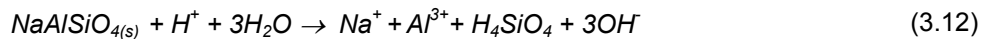
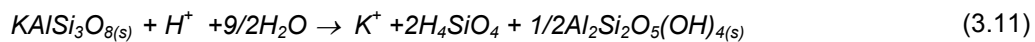
Figura 3.8: Persistencia de la contaminación por drenaje ácido de minas (a partir de Younger et al., 2002).

La disolución de estos minerales consume acidez, en el caso de que en el medio tengamos materiales carbonatados se neutralizan los protones liberados durante la oxidación de sulfuros, constituyéndose como un mecanismo de atenuación natural de la contaminación. La abundancia de estos minerales en las proximidades de los sulfuros y su capacidad de neutralización determinará si el lixiviado resultante presenta acidez o condiciones neutras. Por ejemplo en la zona de Linares donde también ha existido una importante minería de sulfuros (fundamentalmente galena) no existen problemas de acidificación debido a la existencia de una ganga carbonatada. Por el contrario, la capacidad de neutralización de los materiales de la Faja Pirítica Ibérica es muy baja.

La calcita (CaCO_3) es el principal agente neutralizador de la acidez dado que es el carbonato más común dentro de un amplio rango de ambientes geológicos y presenta una elevada velocidad de reacción en condiciones ácidas. La calcita neutraliza la acidez liberando Ca^{2+} y bicarbonatos (reacción 3.8) o ácido carbónico en condiciones ácidas (reacción 3.9). La dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), aunque menos abundante en la naturaleza que la calcita, también es muy eficaz en la neutralización de acidez (reacción 3.10).



Los silicatos, a pesar de poseer una menor capacidad de neutralización debido a que la velocidad de las reacciones de hidrólisis son mucho menores, constituyen a menudo el principal mineral con el que reacciona el agua ácida debido a su gran abundancia en la corteza terrestre. La disolución incongruente de los silicatos provoca el consumo de acidez, la movilización de cationes disueltos (K^+ , Ca^{2+} , Na^+), ácido silícico y la formación de minerales secundarios, como la hidrólisis de feldespato potásico y la formación de caolinita (reacción 3.11), es lo que se conoce como disolución incongruente de los silicatos. Sin embargo, los silicatos también se pueden disolver de manera congruente, lo cual implica la total disolución de los silicatos en componentes disueltos (reacción 3.12, hidrólisis de la albita).



En el caso de los aluminosilicatos su disolución inicialmente consume acidez. Sin embargo, si la disolución del silicato se produce de manera congruente, la movilización de Al^{3+} provoca un aumento en la acidez potencial del lixiviado (ver siguiente apartado).

3.3.2 Procesos de mezcla y dilución

A medida que el lixiviado ácido producido discurre por la red fluvial y se aleja de la zona minera, puede recibir aportes de aguas subterráneas y otros arroyos no afectados por AMD, produciéndose un proceso de dilución que provoca la disminución de los niveles de contaminación. El resultado final de estos procesos dependerá de los caudales de aguas limpias y afectadas por AMD que se mezclan, pero también de su composición, especialmente de la acidez y alcalinidad.

La alcalinidad se define como la capacidad de un agua de neutralizar ácidos. La alcalinidad de un agua depende fundamentalmente de la cantidad de bicarbonatos (HCO_3^-) y carbonatos (CO_3^{2-}) disueltos que contenga. La alcalinidad se expresa habitualmente como mg/L de $CaCO_3$. Las reacciones que se establecen entre el CO_2 , carbonatos y bicarbonatos son:



Frente a un vertido ácido, estas reacciones se desplazan hacia la derecha desprendiéndose ácido carbónico. Si no se agotan los iones carbonatos y bicarbonatos el pH del medio apenas varía, por ello se dice que el pH del agua está tamponado por el sistema carbonatado. En las aguas naturales, superficiales o subterráneas, el sistema carbonatado hace que los valores de pH se sitúen próximos a condiciones neutras, usualmente entre 6 y 9. Sin embargo, si la acidez vertida supera la alcalinidad del agua, se agotará la alcalinidad y el pH del agua pasará a ser ácido.

En las cuencas de los ríos Tinto y Odiel, como se ha comentado, apenas existen materiales carbonatados y la alcalinidad del agua que discurre por los ríos y arroyos es muy baja, de forma que tiene muy poca capacidad de neutralización de la acidez generada por el proceso de oxidación de los sulfuros.

Por otro lado, hay que diferenciar los conceptos de pH y acidez. La acidez se define como la capacidad de un agua de neutralizar bases (es decir lo contrario de la alcalinidad), pero podemos tener dos arroyos que tengan el mismo pH y distinto valor de acidez. Se define la acidez libre como la provocada por los protones (H^+) disueltos en el agua, esta acidez es la que medimos mediante el pH. Sin embargo, la acidez total del agua también depende de la concentración de Fe y Al (y otros metales) disueltos, que al sufrir procesos de hidrólisis generan acidez (reacciones 3.4, 3.16 y 3.17). Esta acidez, conocida como acidez potencial o mineral, puede ser incluso hasta 10 veces superior al valor de la acidez libre (Sánchez-España et al., 2007a).



Para determinar la acidez de las aguas afectadas por AMD se debe considerar la acidez total, resultante de la suma de la acidez libre y la acidez potencial. En aguas afectadas por AMD es muy utilizada, la expresión de Hedin et al. (1994) para aguas con valores de pH menores de 4,5:

$$Acidez\ total\ (mg / L\ de\ CaCO_3) = 50 \left[\frac{2Fe(II)}{56} + \frac{3Fe(III)}{23} + \frac{3Al}{27} + \frac{2Mn}{55} + 1000 * 10^{-pH} \right] \quad (3.18)$$

Aunque existen otras especies que pueden influir en la acidez del agua, Kirby y Cravotta (2005) afirman que sus efectos se contrarrestan, de modo que esta expresión es una medida fiable de la acidez total del agua.

Como se comenta en los siguientes apartados, cuando un lixiviado ácido se une a un arroyo de aguas naturales, no sólo se produce un proceso de dilución, algunos elementos, especialmente Fe y Al, precipitan tamponando el pH, mientras que otros sufren procesos de coprecipitación y/o adsorción.

3.3.3 Precipitación de minerales secundarios

Las actividades mineras aumentan la accesibilidad del oxígeno en los depósitos de sulfuros, acelerando los procesos de oxidación y las reacciones de hidrólisis de los minerales de la ganga, lo que genera lixiviados ácidos con elevadas salinidades (fundamentalmente por sulfatos y metales disueltos). En estas condiciones a menudo se supera el producto de solubilidad de un compuesto y se forman minerales secundarios, lo que provoca una transferencia de elementos desde el agua a la fase sólida. La formación de estos minerales se puede producir en la propia superficie de la piritita, o bien lejos de la masa mineral, en respuesta a procesos de oxidación, dilución y mezcla, neutralización, evaporación, etc.

En los minerales secundarios que precipitan a partir de los lixiviados ácidos se pueden distinguir dos grupos:

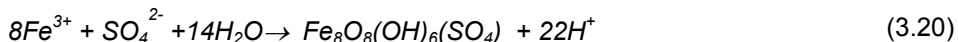
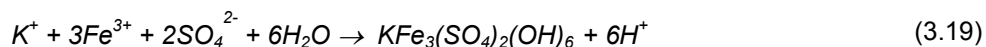
- La precipitación de Fe en forma de óxidos, hidróxidos o hidroxisulfatos insolubles (o más exactamente poco solubles). Estos precipitados, que suelen producirse a valores de pH próximos a 3, tapizan los cauces afectados por AMD dándole las típicas coloraciones amarillentas y rojizas de los ríos afectados por este proceso. A valores de pH entre 4 y 5 también se produce la precipitación de Al, produciendo un precipitado coloidal de aspecto lechoso. También pueden precipitar compuestos de Cu, Zn, Mn, etc.
- Sales evaporíticas solubles. Son sales sulfatadas que precipitan durante el estiaje en forma de eflorescencias, debido al efecto de concentración de los elementos disueltos y la disminución de pH al evaporarse el agua. Estas sales son redisueltas en el otoño, con la llegada de las primeras precipitaciones importantes.

3.3.3.1 Óxidos, hidróxidos e hidroxisulfatos

Compuestos de Fe³⁺

La precipitación de estos compuestos férricos se puede producir por varias causas, por ejemplo por la oxidación de Fe²⁺ a Fe³⁺ al aflorar lixiviados ácidos a la superficie o la mezcla y dilución con aguas no afectadas por AMD.

La precipitación de Fe³⁺ se ha representado en la reacción 3.4 en forma de hidróxido férrico (Fe(OH)₃). Sin embargo, esto es una simplificación y, en realidad, las fases que normalmente precipitan son minerales del grupo de las jarositas (representados por la jarosita potásica en la reacción 3.19) y schwertmanita (reacción 3.20).



La precipitación de estas fases produce un tamponamiento de pH a valores próximos entre 2,5 a 3,0. Es decir, por ejemplo cuando un lixiviado ácido se une a un arroyo natural, mientras exista Fe³⁺ disuelto, se produce la precipitación del Fe³⁺ y el pH se mantiene aproximadamente constante. De esta forma, la concentración de Fe va disminuyendo desde las zonas mineras hasta la desembocadura de los ríos, pero el pH apenas varía (siempre que siga existiendo Fe³⁺ disuelto). Esta precipitación está catalizada por la acción de bacterias acidófilas que originan a menudo unas espectaculares estructuras de estromatolitos (Fig. 3.9).

Los principales óxidos, hidróxidos, oxihidróxidos e hidroxisulfatos de Fe (junto con los de Al) de naturaleza secundaria se representan en la tabla 3.1. En los cauces afectados por AMD y las zonas mineras son frecuentes minerales como la goethita y hematites, sin embargo estas fases no suelen precipitar directamente sino que se transforman a partir de fases metaestables como schwertmanita o

jarosita (Bigham et al., 1996b). Durante esta transformación se liberan algunos compuestos, como hierro, sulfatos o arsénico (Bigham et al., 1996b; Schroth y Parnell, 2005; Acero et al., 2006).

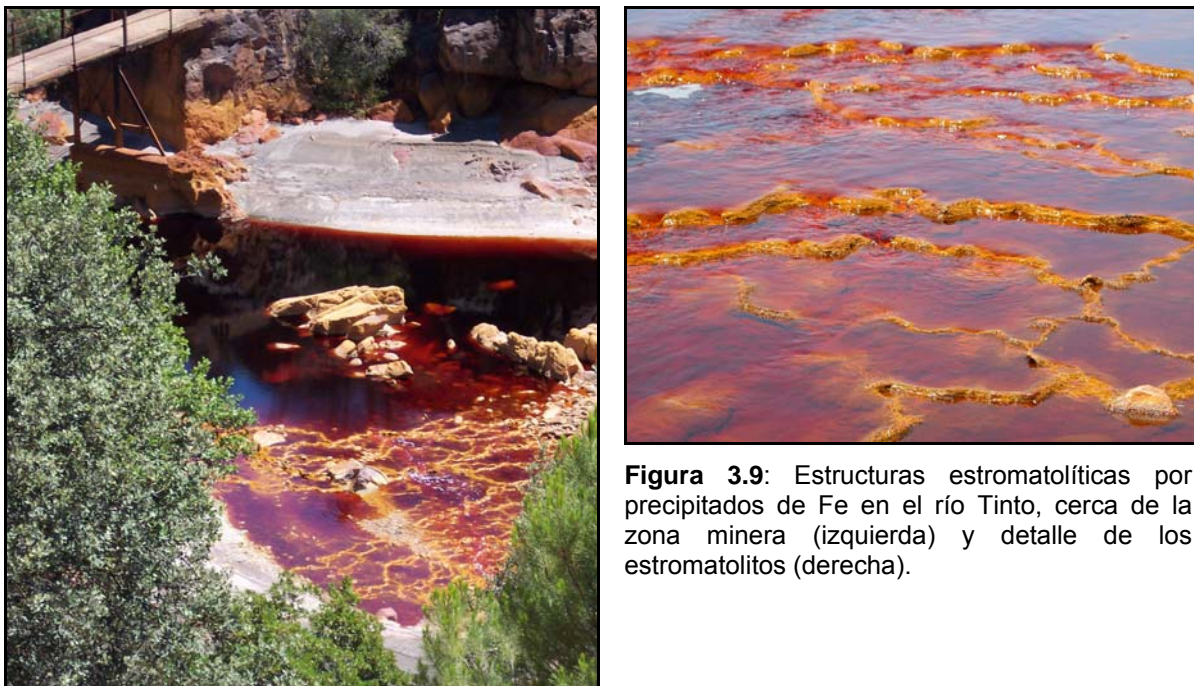


Figura 3.9: Estructuras estromatolíticas por precipitados de Fe en el río Tinto, cerca de la zona minera (izquierda) y detalle de los estromatolitos (derecha).

Tabla 3.1: Principales óxidos, hidróxidos, oxihidróxidos e hidroxisulfatos de origen secundario más comunes en AMD. A partir de Alpers et al. (1994).

Mineral	Tipo	Fórmula
Hematite	Óxido	Fe_2O_3
Ferrihidrita	Hidróxido	$\text{Fe}_5\text{OH}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Goethita	Oxihidróxido	$\alpha\text{-FeOOH}$
Akaganeita	Oxihidróxido	$\beta\text{-FeO}(\text{OH}, \text{Cl})$
Lepidocrocita	Oxihidróxido	$\gamma\text{-FeOOH}$
Boehmita	Oxihidróxido	$\text{AlO}(\text{OH})$
Jarosita-K	Hidroxisulfato	$\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$
Jarosita-Na	Hidroxisulfato	$\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$
Jarosita-H	Hidroxisulfato	$(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$
Jarosita-Pb	Hidroxisulfato	$\text{Pb}_{0,5}\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$
Gibbsita	Hidróxido	$\text{Al}(\text{OH})_3$
Alunita	Hidroxisulfato	$\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$
Basaluminita	Hidroxisulfato	$\text{Al}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Schwertmanita	Oxihidroxisulfato	$\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6(\text{SO}_4)$

Que el Fe^{3+} precipite en forma de jarosita, schwertmanita o ferrihidrita (un hidróxido de hierro hidratado) dependerá de las condiciones de pH del medio y de la actividad de los iones que intervienen en estas reacciones. En la figura 3.10 se muestra los campos de estabilidad de estos minerales en función del pH y del potencial redox (expresado como pE).

La diferenciación entre jarositas y schwertmanita es muy difícil y sólo puede realizarse mediante determinadas técnicas analíticas, debido a que son fases de muy baja cristalinidad y su composición puede variar por sustituciones de unos elementos por otros.

La precipitación de estas sales también provoca procesos de coprecipitación y/o adsorción, que serán detallados en el apartado 3.3.3.2.

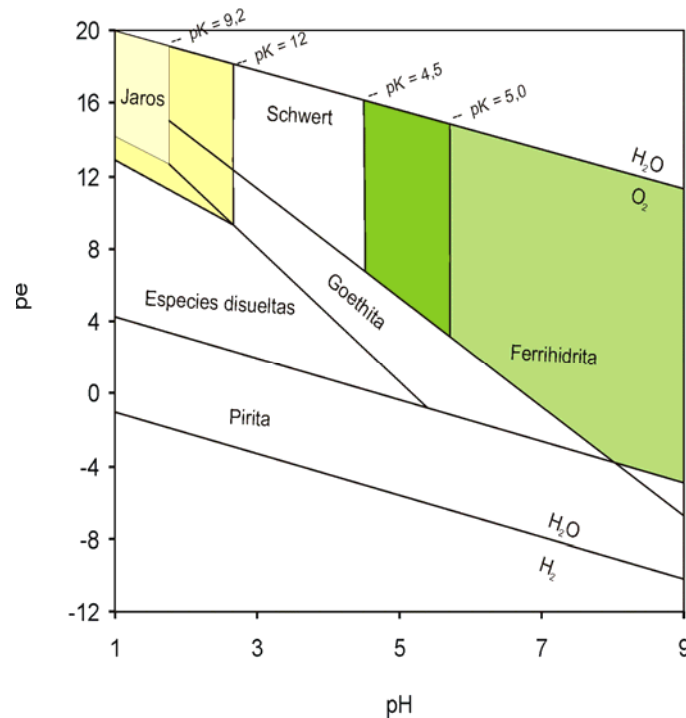
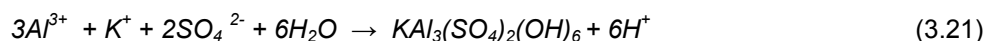


Figura 3.10: Campos de estabilidad de las distintas fases minerales de Fe en función del pH y potencial redox (pe). Las áreas de color más intenso representan la expansión de los campos de estabilidad de jarosita-K y ferrihidrita para constantes de solubilidad menores. Valores de actividad de $\log \text{SO}_4 = -2,32$; $\log \text{K} = -3,78$; $\log \text{Fe}^{2+} = -3,47$ y $\log \text{Fe}^{3+} = -3,36$ o $-2,27$.

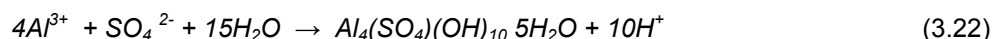
Compuestos de Al

Cuando en un lixiviado ácido existe muy poco hierro en disolución (por ejemplo debido a la precipitación de las fases anteriores), el pH asciende a valores entre 4 y 5 debido a que el papel de tamponamiento pasa a ser ejercido por la precipitación de aluminio. Las principales fases de aluminio que pueden precipitar en aguas ácidas son: alunita ($\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$), basaluminita ($\text{Al}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) y gibbsita microcristalina o hidróxidos de Al amorfos ($\text{Al}(\text{OH})_3$). La jurbanita ($\text{Al}(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) es otra fase de aluminio que se cita frecuentemente pero, a pesar de una aparente estabilidad termodinámica, no tiene un papel importante en el control de la solubilidad del Al y no ha sido encontrada en ambientes afectados por AMD (Nordstrom y Alpers., 1999a; Bigham y Nordstrom., 2000 y Blowes et al., 2004).

La alunita es un hidroxisulfato de Al estable en el rango de pH 3,3 - 5,7 y con una actividad de SO_4^{2-} de 10^{-4} a 10^{-2} M (Nordstrom, 1982b). La reacción de precipitación de la alunita viene definida por la siguiente expresión:



La basaluminita es un hidroxisulfato de Al común en ambientes afectados por AMD, cuya estabilidad es muy sensible a los valores de pH y precipita a valores próximos a 4,5 según la reacción:



Por último, la gibbsita microcristalina o el hidróxido de aluminio amorfo precipitarían a valores de pH próximos a 5:



La precipitación de una fase u otra depende, además del pH, de la concentración de aluminio, sulfatos y otros iones que formen parte de estos minerales, como potasio.

Los precipitados de aluminio son muy diferentes a los de Fe, tienen un aspecto lechoso y forman partículas coloidales que permanecen en suspensión en el agua, de forma que acumulan en zonas de aguas estancadas o son arrastradas por la corriente (Fig. 3.11).



Figura 3.11: Precipitados de aluminio de aspecto blanquecino en el arroyo del Villar (afluente del Odiel) después de los lixiviados procedentes de las mina de Gloria.

Otros metales

Otros metales como Cu, Mn, Zn pueden precipitar como óxidos o hidróxidos e incluso algunos, como Ag y Au, como elementos nativos en las zonas de oxidación de los depósitos de sulfuros (*gossans*).

En la figura 3.12 se muestra la concentración de determinados compuestos en equilibrio con su hidróxido metálico correspondiente. Cada uno de estos metales precipita a determinados valores de pH, así el Fe^{3+} precipita a valores próximos a 3, el Al^{3+} a pH próximos a 4 y el Zn^{2+} y el Mn^{2+} a valores de pH neutros o ligeramente alcalinos, respectivamente.

Sin embargo, la importancia de estos minerales en el control de la hidroquímica de los lixiviados ácidos es muy limitada. Su escasa presencia en la mayoría de los residuos mineros pone de manifiesto que deben existir otros mecanismos, como adsorción y/o coprecipitación con compuestos de Fe y Al, que controlen la concentración de estos elementos en aguas afectadas por drenaje ácido de minas (Smith, 1999).

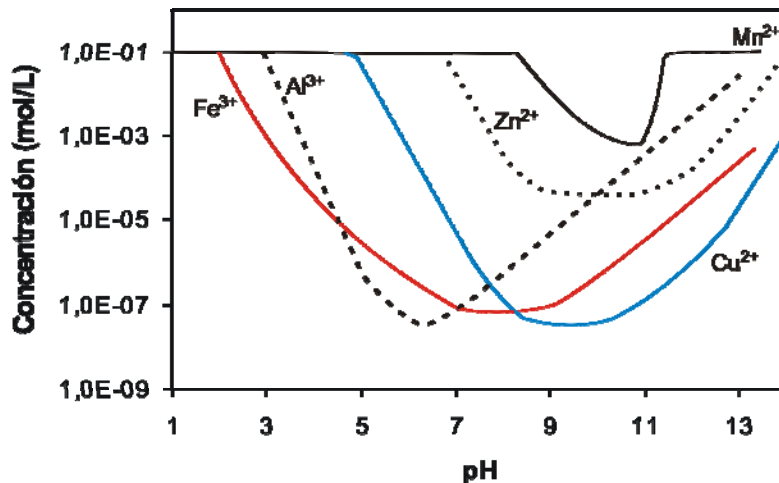


Figura 3.12: Variación de la concentración de algunos metales en equilibrio con su hidróxido metálico. Se asume una concentración máxima de 0,1 mol/L en ausencia de hidróxidos (modificado de Cortina et al., 2003).

3.3.3.2 Sales evaporíticas

La retención de contaminantes por los minerales secundarios puede ser temporal, como en el caso de la precipitación de sales sulfatadas evaporíticas. La naturaleza de estas sales depende de la composición del agua a partir de la cual se forman (Buckby et al., 2003). Así, un agua sulfatada con alto contenido en Fe²⁺, provocará la precipitación de sales ferrosas (melanterita, rozenita, szomolnokita, etc.) mientras que aguas con contenidos elevados en Fe³⁺ provocarán la precipitación de sales férricas (coquimbita, kornelita, romboclasa, etc.). Sin embargo, también se pueden formar inicialmente sales solubles divalentes que sufren posteriormente procesos de deshidratación y de oxidación hasta formarse sales solubles trivalentes (Jambor et al., 2000). Las sales más frecuentes en zonas afectadas por AMD se muestran en la tabla 3.2.

Las reacciones 3.24 a 3.26 muestran la estequiometría de la precipitación de algunas de las sales durante el periodo seco por procesos de evaporación y concentración (Fig. 3.13). Este fenómeno es especialmente intenso en climas cálidos y semiáridos como el que tenemos en la Faja Pirítica y supone la retención temporal de acidez, sulfatos y metales. Sin embargo, con la llegada de las primeras precipitaciones después del periodo seco se produce su rápida redisolución, provocando los mayores niveles de contaminación del año en los ríos (Bayless y Olyphant, 1993; Alpers et al., 1994; Cravotta, 1994; Keith et al., 2001; Hammarstrom et al., 2005; etc.).

Tabla 3.2. Principales sales solubles evaporíticas encontradas en ambientes afectados por AMD. A partir de Alpers et al. (1994) y Buckby et al. (2003).

Mineral	Fórmula	Mineral	Fórmula
Melanterita	$\text{Fe}^{2+}\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Epsomita	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Rozenita	$\text{Fe}^{2+}\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Hexahidrita	$\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Szomolnokita	$\text{Fe}^{2+}\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Yeso	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Halotriquita	$\text{Fe}^{2+}\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$	Anhidrita	$\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Aluminocopiapita	$\text{Mg}^{2+}\text{Fe}_4^{3+}(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$	Goslarita	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Magnesocopiapita	$\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_4^{3+}(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$	Bianchita	$\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Römerita	$\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}(\text{SO}_4)_4 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$	Calcantita	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Voltaita	$\text{K}_2\text{Fe}_5^{2+}\text{Fe}_4^{3+}(\text{SO}_4)_{12} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	Barita	BaSO_4
Coquimbita	$\text{Fe}_2^{3+}(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Mallardita	MnSO_5
Ferricopiapita	$\text{Fe}_5^{3+}(\text{SO}_4)_6 \cdot \text{O}(\text{OH}) \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Alunógeno	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$
Romboclasa	$\text{HFe}^{3+}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Copiapita	$\text{Al}_{2/3}\text{Fe}_4^{3+}(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$

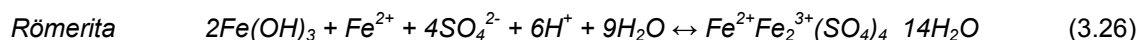
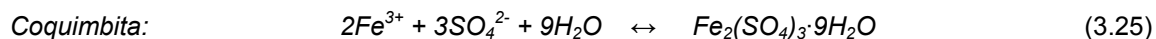
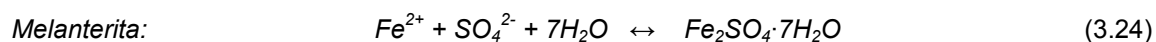


Figura 3.13: Fotografías de sales evaporíticas azuladas (principalmente melanterita) en los márgenes de un lixiviado de las minas de Riotinto (izquierda) y detalle de las eflorescencias (derecha).

Además de estas sales, existen muchos otros sulfatos que pueden precipitar a partir de aguas ácidas de mina, algunas son solubles como el yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Fig. 3.14) y la calcantita ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Otras tienen una solubilidad mucho menor como barita (BaSO_4), anglesita (PbSO_4), etc.



Figura 3.14: Precipitación de yeso sobre raíces en el arroyo de Batán. Este arroyo tiene una elevadísima concentración de calcio debido al tratamiento de neutralización de los lixiviados ácidos que se realiza en Minas de Almagrera.

3.3.4 Procesos de coprecipitación y/o adsorción

La superficie de los minerales está cargada eléctricamente, de forma que pueden retener especies químicas que están en disolución. Igualmente, cuando un mineral precipita pueden entrar en su red cristalina algunos iones disueltos. Los minerales secundarios originados por la oxidación de los sulfuros presentan en su superficie una elevada reactividad lo que le permite una alta capacidad de retención de metales adsorbidos o coprecipitados (Webster et al., 1998; Lee et al., 2002; Zänker et al., 2002; etc.). En este apartado vamos a agrupar todos estos procesos como la adsorción, la absorción, el intercambio iónico y la coprecipitación.

La adsorción de iones metálicos en la superficie de los minerales depende fuertemente del pH, (Morel y Dzombak, 1990). El valor de pH determinará si los grupos funcionales de la superficie de los minerales poseen una carga positiva o negativa y la intensidad de dicha carga. El pH en el cual la superficie del mineral pasa de estar cargada positivamente a estarlo negativamente se denomina punto de carga cero.

En la figura 3.15 se representan las curvas de adsorción de oxianiones y cationes sobre oxihidróxidos de Fe en función del pH. En aguas afectadas por drenaje ácido de minas la superficie de los diferentes minerales está cargada positivamente debido al exceso de protones en disolución, por lo que se produce la adsorción preferencial de oxianiones. La adsorción de cationes es muy baja a menos que éstos formen complejos sulfatados (Smith, 1999; Lee et al., 2002). Por el contrario, la adsorción de aniones es muy intensa a pH bajos (Fig. 3.15). Sin embargo, conforme aumenta el pH, la carga positiva en la superficie de los hidróxidos de Fe disminuye hasta llegar al punto cero de carga, adquiriendo a partir de entonces la superficie mineral carga negativa, que provoca la desorción de los oxianiones y adsorción de cationes. El grado de adsorción/desorción también depende de cada compuesto y del tipo de proceso de retención.

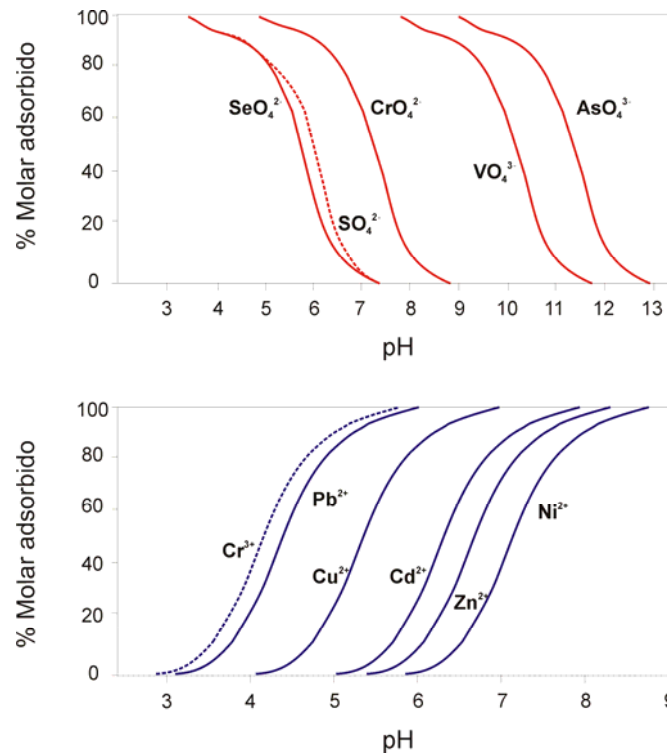


Figura 3.15: Curvas de adsorción de los principales oxianiones y cationes en AMD sobre la superficie de hidróxidos de Fe(III). A partir de Dzombak y Morel (1990) y Stumm y Morgan (1996).

Por otro lado, la absorción consiste en la incorporación de iones metálicos en la estructura cristalina de un mineral. Este proceso se suele producir mediante coprecipitación en el mineral. La coprecipitación se refiere a la transferencia de un metal desde la fase disuelta a la fase particulada al precipitar un mineral secundario, incorporándose como una impureza en la estructura cristalina (Lottermoser, 2003). A diferencia de los procesos de adsorción, los procesos de absorción y coprecipitación afectan a la solubilidad de los cationes en condiciones de acidez. Por ejemplo la precipitación de jarosita provoca una retirada del agua del Pb, haciendo de este modo que su concentración en el agua sea relativamente baja (Cánovas et al., 2010). En el mismo sentido, el arsénico parece que es mucho más fuertemente adsorbido/coprecipitado por la schwertmanita (Acero et al., 2006), de forma que aunque se tengan elevadas concentraciones en los focos mineros, conforme se produce la precipitación de Fe en los cursos fluviales la concentración de arsénico disminuye fuertemente. Cu, Zn, Co y muchos otros elementos también son coprecipitados con los minerales secundarios tratados en el apartado anterior.

3.3.5 Otros

Otro proceso normalmente menos importante en cuanto a la atenuación natural de la contaminación por AMD es la reducción de sulfatos y precipitación de sulfuros metálicos. Es la reacción inversa a la oxidación de los sulfuros y para que se produzca es necesaria la ausencia de oxígeno, para que las condiciones del medio sean fuertemente reductoras, y la existencia de materia orgánica. La reducción de sulfuros puede esquematizarse por la reacción 3.27:



Esta reacción produce alcalinidad (HCO_3^-). En presencia de metales divalentes (Fe^{2+} , Zn^{2+} , etc.) los sulfuros generados precipitarían en forma de pirita, esfalerita, etc.

Esta reacción, al igual que la de oxidación de la pirita, abióticamente se produce a una velocidad muy pequeña, pero puede ser catalizada por determinadas microorganismos (bacterias sulfatoreductoras) que oxidan a los compuestos orgánicos utilizando los iones sulfato como aceptor final de electrones.

En las aguas superficiales normalmente no se dan las condiciones reductoras necesarias para que se produzca este proceso, a excepción del fondo de cortas, lagos y embalses, donde se desarrolle un proceso de estratificación térmica que hace que en la columna de agua existan capas horizontales que no se mezclan entre sí. Así, la capa superior (el epilimnion) presenta condiciones óxicas al estar en contacto con la atmósfera mientras que en la capa inferior (hipolimnion) pueden alcanzarse condiciones reductoras.

4. HISTORIA DE LA MINERÍA Y LA CONTAMINACIÓN EN LA FAJA PIRÍTICA IBÉRICA

4. HISTORIA DE LA MINERÍA Y CONTAMINACIÓN EN LA FPI

4.1. Breve historia de la minería en la FPI

La Faja Pirítica Ibérica es una de las regiones metalogénicas 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. A continuación se resume la historia de la minería en la región, fundamentalmente a partir del trabajo de Carrasco Martiáñez (2000).

Las primeras actividades minero-metálicas se remontan al periodo Calcolítico (tercer milenio a.C.) donde ya existía una actividad especializada en la producción de cobre a partir de minerales carbonatados (azurita y malaquita), óxidos (cuprita y tenorita) e incluso sulfuros (calcocita y covellina). En esta época ya existían poblaciones en la región que se especializaron en las actividades mineras (Figs. 4.1 y 4.2).

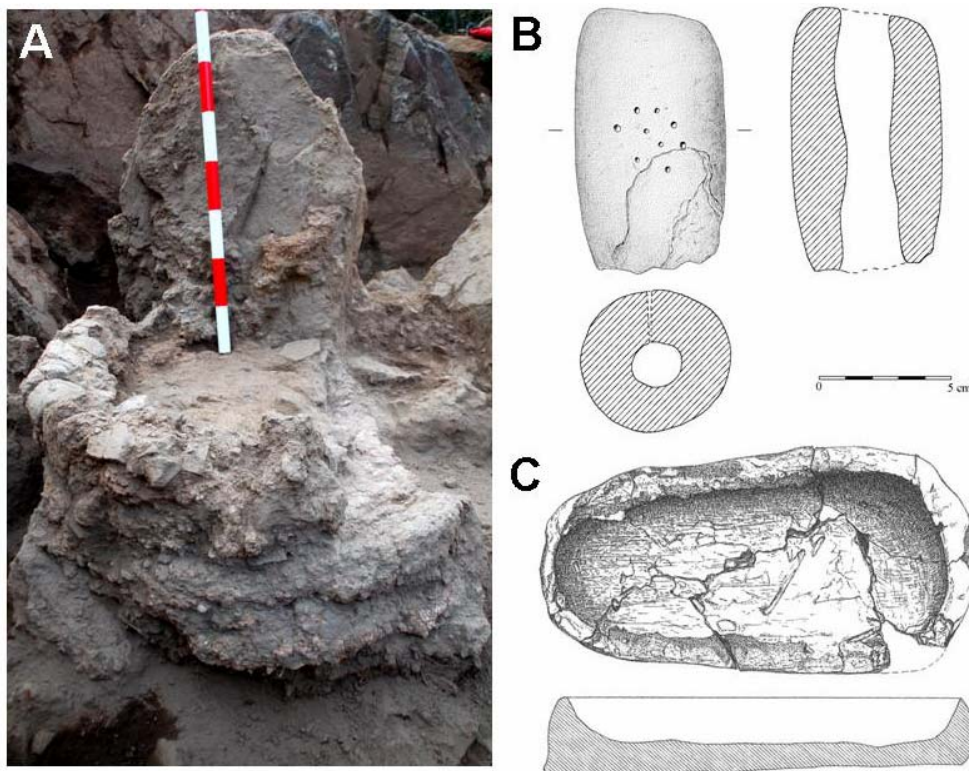


Figura 4.1: A) Hornos de fundición de cobre, B) Toberas y C) Crisoles recuperados en los primeros poblados mineros calcolíticos de Huelva.

En la Edad del Bronce (2000 a.C.) se generaliza el empleo del cobre en la manufacturación de utensilios. Entre 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 (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 con el mítico nombre de Tartessos (Carrasco Martiáñez, 2000).

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, estableciéndose en el Sureste peninsular y desarrollando una gran industria minerometalúrgica (Pinedo Vara, 1983). 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.



Figura 4.2: Crisoles cerámicos y diversos objetos de cobre (punzones, sierras, cuchillos, etc.) procedentes del poblado minero calcolítico de Cabezo Juré (Alosno, Huelva).

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, que no se recuperó hasta el siglo III a.C. Con la llegada de la paz, el Suroeste Ibérico vivirá una era de esplendor pues 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.

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). La minería era principalmente subterránea, siendo la plata el principal metal beneficiado a partir de los materiales jarosíticos situados en el contacto entre el *gossan* y los minerales secundarios. A menudo era necesario descender el nivel freático mediante galerías de drenaje (socavones) y norias u otros sistemas de bombeo (Fig. 4.3).

La minería del cobre fue más tardía en la zona 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 calcopirritas de mayor ley. Finalmente la metalurgia del cobre recuperó el impulso perdido en el Bronce Final a partir del siglo I d.C. con las minas en manos del Imperio Romano.

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 (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 exploraciones en busca de oro y plata en las provincias de Huelva y Sevilla que, sin embargo, no llegaron a fructificar. En esta época se recogía la caparrosa (sulfato de hierro), y el alumbre (sulfato de aluminio), sales solubles evaporíticas que se depositaban en las zonas mineras durante el verano y que se empleaban para usos medicinales, tintes, agua fuerte y otros usos (Ortiz y

Romero, 2004). Existía una aldea cerca de Nerva, el Cerro del Ocho, cuyos habitantes se dedicaban a estas labores (Pérez Macías, 1996).



Figura 4.3: Noria de época romana para la extracción de agua en las labores mineras de interior hallada en las minas de Riotinto (Fundación Riotinto).

La explotación de las minas no se reanudó hasta la primera mitad del siglo XVIII. En un principio el cobre se obtenía por cementación natural de los lixiviados ácidos que manaban en la zona de Riotinto, que precipita en contacto con hierro. También continuó la recolección de caparrosa y comenzó la extracción de minerales con leyes en Cu más elevadas y se construyeron varias fundiciones. A medida que fueron pasando los años la producción de Cu mediante fundición se hizo más importante frente al procesos de cementación natural (Ortiz y Romero, 2004).

A principios del siglo XIX se paralizó la actividad minera, debido a la invasión francesa y la Guerra de la Independencia. Hacia mediados de este siglo comenzó a utilizarse la calcinación en teleras (Fig. 4.4) y la obtención de cobre mediante cementación artificial. El método consistía en la tostación lenta (de seis a siete meses) en montones de 40 a 50 toneladas de mineral mediante el cual se desprendía azufre y se formaban sulfatos y óxidos. Una vez calcinado el mineral se colocaba en depósitos (pilonos) llenos con aguas ácidas para disolver los sulfatos de cobre y posteriormente se producía la cementación de cobre con lingotes de hierro en los sistemas de canaleo (Fig. 4.5 y 4.6). La utilización de este método supone un menor consumo de leña y crece rápidamente, apareciendo los problemas generados por la contaminación por humos de azufre y la generación de lluvia ácida, que provoca enfermedades y aumento de mortalidad en la población y daños en los cultivos de las zonas cercanas.

En esta época 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 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 del siglo XIX con el fuerte crecimiento de la industria química, principal consumidora de azufre. El azufre se empleaba para la fabricación de ácido sulfúrico, que servía 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. Numerosas empresas europeas comenzaron a investigar las viejas minas del Sur en busca de la deseada pirita.



Figura 4.4: Teleras para la tostación de pirita a cielo abierto en la segunda mitad del siglo XIX (Salkield, 1987).

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 y se pusieron en explotación una gran cantidad de minas en las cuencas de los ríos Tinto y Odiel.

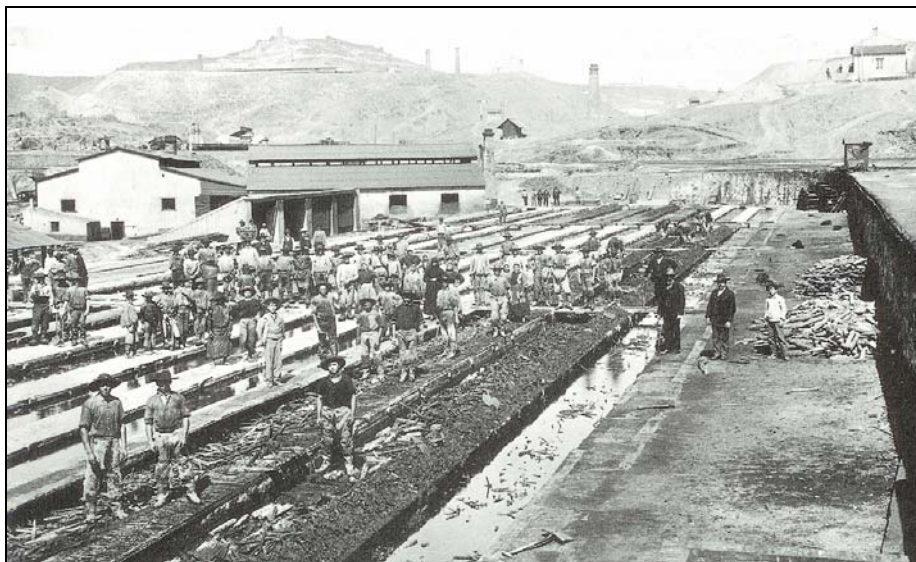


Figura 4.5: Canaleo para la cementación del cobre en la primera mitad del siglo XX (Salkield, 1987).

Al aumentar la producción de cobre mediante tostación, también aumentó la contaminación por los humos que se desprendían en este proceso, llegándose a liberar a la atmósfera 500 toneladas diarias de gases sulfurosos y arsenicales de forma que la zona se llegó a conocer como ‘El Valle de Lucifer’ (Carrasco Martiáñez, 2000). Las quejas de la población se sucedieron hasta estallar violentamente en

1888, que se conoció como ‘el año de los tiros’ al reprimirse violentamente una gran manifestación de protesta, causando entre 70 y 200 víctimas mortales (Carrasco Martiáñez, 2000). Las calcinaciones fueron eliminándose paulatinamente después de estos sucesos.



Figura 4.6: Restos del sistema de canaleo en la mina de Tinto Santa Rosa.

A inicios del siglo XX 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 una gran actividad minera en la Faja Pirítica Ibérica, 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. El cobre 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 separación de minerales mediante flotación. Esta técnica hidrometalúrgica 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.

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 (Carrasco Martiáñez, 2000). 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 minería en Huelva 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.

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, existen dos nuevas minas funcionando en la actualidad: la mina de Cobre-Las Cruces (Sevilla) y la mina de Aguas Teñidas (Huelva). Otras antiguas minas como la de Lomero-Poyatos, La Zarza o incluso Riotinto están en fase de estudio de viabilidad económica.

4.2. Indicios de la contaminación de los ríos Tinto y Odiel

Estudios arqueológicos recientes revelan la conexión entre los inicios de la minería y la contaminación por metales pesados en el Golfo de Cádiz. Análisis a través de carbono-14 identifican en Cabezo Juré (Alosno, Huelva) 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. Otra evidencia es la gran cantidad de instalaciones para la producción metalúrgica encontradas por la zona, tales como hornos y crisoles (Fig. 4.1), instrumentos como martillos y moldes, y los productos obtenidos en dichos trabajos como cuchillos y sierras (Fig. 4.2).

A partir de conchas de moluscos consumidos por los pobladores de la zona se han estimado los niveles de contaminación en el Golfo de Cádiz 5000 años antes de nuestra era. Los moluscos se nutren por la filtración del agua de mar de forma que algunos elementos disueltos son asimilados en sus partes duras. En la figura 4.7 se muestran los niveles de algunos metales traza (Zn, Cu, As) medidos en conchas de *Venerupis decussata* procedentes de dos perfiles del poblado metalúrgico de Cabezo Juré y de otros contextos arqueológicos y arqueometalúrgicos del suroeste de la Península Ibérica (Nocete et al., 2005).

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 la oxidación de algunos depósitos de sulfuros 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). De forma paralela se produce una tala masiva de árboles para alimentar los hornos de fundición, lo que produce una notable disminución de la cantidad de polen arbóreo en la zona hasta llegar a desaparecer en la fase de mayor actividad minera en torno al 2500 antes de Cristo.

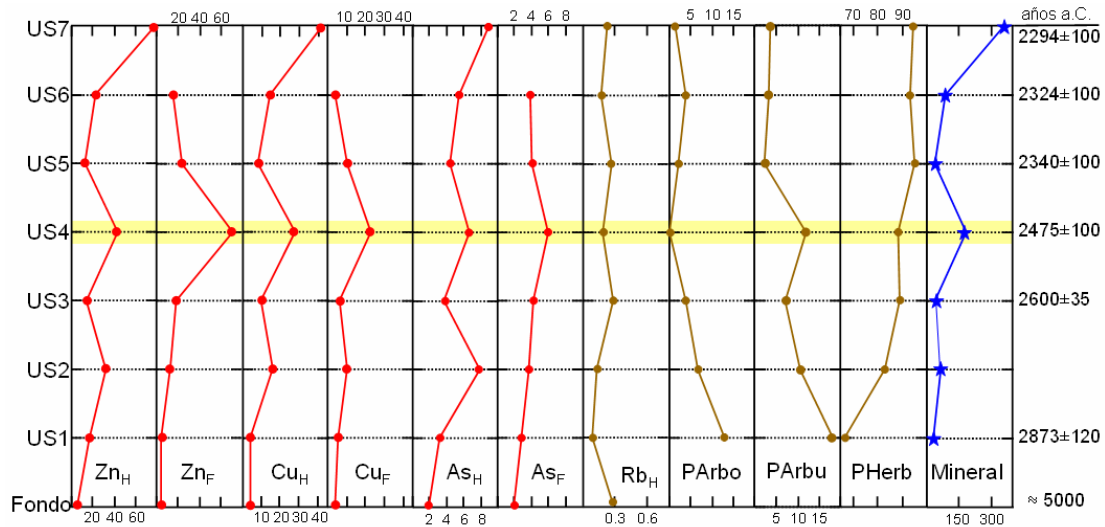


Figura 4.7: Contenido en metales en conchas de *Venerupis decussata* en relación a otros indicadores ambientales (polen, materias primas, etc) en el yacimiento metalúrgico de Cabezo Juré. Los subíndices _H y _F hacen referencia a dos perfiles realizados, PArbo: polen arbóreo, PArbu: polen arbustivo, PHerb: polen herbáceo, Mineral: materiales metalúrgicos.

Después de esta primera fase de explotación, la actividad minera se ralentizó hasta su resurgir en la época romana. Como se ha comentado en el apartado anterior, la minería romana supone un periodo de gran actividad, en la que se perforaron kilómetros de túneles y galerías, para lo que hubo que deprimir el nivel freático mediante norias (se han encontrado hasta 40 norias romanas en Riotinto y un complejo sistema formado por 14 norias en Tharsis), tornillos de Arquímedes o ingenios muy avanzados como la bomba hidráulica de Ctesibio, cuyo ejemplar más completo se encontró en Sotiel Coronada (Carrasco Martiáñez, 2000). El resultado de esta intensa explotación romana son más de 20 millones de toneladas de escorias, de las que casi un 80% se encontraba en Riotinto, el 20% en Tharsis y pequeñas cantidades 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).

Lógicamente, toda esta actividad minera ocasionó que una gran cantidad de sulfuros se pusieran en contacto con el oxígeno atmosférico, incrementándose los niveles de contaminantes transportados por los ríos Tinto y Odiel. La historia de esta contaminación ha quedado recogida en los sedimentos de la ría de Huelva, numerosos estudios (e.g. Ruiz et al., 1998; Davis et al., 2000; Leblanc et al., 2000) muestran un gran aumento de elementos tóxicos en los sedimentos procedentes de la oxidación de sulfuros, coincidiendo con la época romana.

Esta contaminación ha quedado registrada incluso en los hielos de Groenlandia. Mediante el análisis de testigos de hielo antiguo se ha detectado un aumento de la concentración de plomo coincidiendo con la época romana y, comparando las relaciones isotópicas de ese plomo con el de los principales yacimientos mineros existentes en ese periodo, se concluye que un 70% del plomo contenido en el hielo de Groenlandia provenía de las minas de Río Tinto (Rossman et al., 1997). Ello da idea de la gran importancia de la minería en la provincia de Huelva en la época romana.

Después de la época romana la actividad minera disminuyó, aunque continuó intermitentemente durante la dominación visigótica, árabe y la Edad Media. La repercusión de esta disminución de la actividad minera ha quedado registrada en los sedimentos de la Ría de Huelva, donde a partir de microfósiles se ha comprobado una mejora de la calidad del ecosistema entre los siglos III y XIX (Ruiz et al. 2009).

En un informe realizado en 1556 por D. Diego Delgado, comisionado de Felipe II para realizar una investigación minera en la provincia de Huelva en la zona de Riotinto (Salkield, 1987) se decía:

'En este río no se cría ningún genero de pescado, ni cosa viva, ni las gentes las beben, ni sirve para ninguna cosa.... Tiene otra propiedad que si se echa un hierro en el agua

se consume en pocos días... Tomé una rana viva y la eché al río y murió sin poder salir del agua... En todo este río no existe ni arena ni materiales sueltos porque todas las piedras están fijadas y pegadas juntas ...'

Todo ello indica que el río Tinto en esa época ya estaba contaminado en su zona de cabecera y presentaba una elevada acidez y alto contenido de metales en disolución. No obstante, los niveles de contaminación debían ser mucho más bajos a los actuales, debido a la pequeña cantidad de residuos mineros generados comparados con los que existen hoy en día.

Existen también evidencias históricas, recogidas por Gómez Ruiz (2003) en el libro 'Molinos del Río Odiel' (Fig. 4.8), que hablan de un río con aguas de buena calidad:

Tuvo en otras épocas...aguas de calidad exquisita ... con pesca⁽¹⁾ y...almejas en sus fondos arenosos.

Sus márgenes estaban pobladas de bosques, frutales y huertas⁽²⁾. 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⁽³⁾ que capturaban con red los molineros en las aliviaderas del herido.



Figura 4.8: Antiguo molino del río Odiel en Sotiel, donde el agua en la actualidad tiene un pH próximo a 3 la mayor parte del año.

Sin embargo, la alteración más importante de las aguas de los ríos Tinto y Odiel comenzó en la segunda mitad del siglo XIX. Esta contaminación coincide con el inicio de explotaciones tecnificadas y a gran escala de los yacimientos de la Faja Pirítica Ibérica. Muchos de estos yacimientos permanecían inactivos desde los tiempos del Imperio Romano. Las minas de La Zarza en 1853, La Poderosa en 1864, Castillo de Buitrón en 1865, Ríotinto en 1873 y Sotiel en 1883, junto a otras minas de menor 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, Tinto-Santa Rosa y La Esperanza. Todas estas minas vertían a la cuenca del Tinto y el Odiel sus lixiviados sin ningún tipo de medida de protección ambiental.

⁽¹⁾ Madoz, 1985. Diccionario Geográfico, Histórico y Estadístico. Referencias a Gibraleón. Excma. Diputación de Huelva.

⁽²⁾ Archivo Diocesano de Huelva, 1735. Leg. 1, número 3.

⁽³⁾ Arroyo-Valero, 1963. Breve historia de Valverde. Imprenta Fernández. Valverde del Camino, Huelva.

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).

Asociado a esta intensa minería se han detectado un gran aumento del contenido de metales tóxicos en los sedimentos, no sólo en la Ría de Huelva (Ruiz et al., 1998; Davis et al., 2000; Leblanc et al., 2000), sino incluso en muestreos realizados en el litoral atlántico y el Golfo de Cádiz (e.g. van Geen et al., 1997; Sainz y Ruiz, 2006).

En los años 60 se unió a la contaminación de la Ría de Huelva la actividad industrial procedente del Polo Químico, agravando la situación ya muy deficiente del estuario (e.g. Elbaz-Poulichet et al., 2001a; Borrego et al., 2002; Braungardt et al., 2003). En los últimos años, se está produciendo una mejora del ecosistema estuarino debido a una fuerte disminución de los vertidos industriales a la Ría, sin embargo los aportes contaminantes mineros siguen siendo enormes pese al cese de actividad de casi todas las minas de sulfuros en las cuencas de los ríos Tinto y Odiel (Olías et al., 2006).

5. DISTRIBUCIÓN DE LA CONTAMINACIÓN

5.1. Distribución espacial

5.1.1 Cuenca del río Tinto

A diferencia del río Odiel, que recoge los lixiviados ácidos de un gran número de minas de diversa entidad dispersas a lo largo de su cuenca, el río Tinto está afectado por un único complejo minero situado en su cabecera: el Distrito Minero de Riotinto y Peña de Hierro. En los primeros 10 km desde su nacimiento, el río Tinto atraviesa un vasto paisaje minero, recibiendo los lixiviados ácidos de multitud de escombreras, galerías, túneles, balsas y otros residuos (Fig. 5.1). A continuación se comentan en primer lugar las características e importancia de los distintos aportes que recibe el río Tinto en la zona minera y, posteriormente, se analiza la evolución de la calidad del agua una vez abandonado el distrito minero.

5.1.1.1 Distrito Minero de Riotinto

El río Tinto emerge en las inmediaciones del complejo minero de Peña de Hierro por medio de una serie de drenajes ácidos naturales (arroyo A; Fig. 5.2). Estos lixiviados poseen un valor medio de pH próximo a 2,6 y concentraciones de metales y sulfatos muy elevadas (8 g/L de sulfatos, 994 mg/L de Fe, 30 mg/L de Al y 33 mg/L de Zn; Hubbard, 2007).



Figura 5.1: Antiguas instalaciones y residuos mineros en el Distrito Minero de Riotinto (zona de Zarandas Naya).

Posteriormente se une a otros pequeños arroyos procedentes de escombreras y residuos mineros, cambiando su pH, coloración y concentración de elementos. Entre ellos, el más importante en cuanto a caudal y concentración metálica es el arroyo denominado Z en la Fig. 5.2, que drena una escombrera formada por tufitas volcánicas ácidas y gossan y que tiene una elevada concentración de sulfatos (37-81 g/L), metales (10-23 g/L de Fe, 1,6-4,6 mg/L de Al) y metaloides (4,3-13 mg/L de As).

En el punto D1 (Fig. 5.1) el Tinto presenta una elevada acidez (pH 2,0) y concentración de metales y sulfatos (e.g. 1,9 g/L de Al, 10 g/L de Fe, 41 g/L de sulfatos, 4,3 mg/L de As; Tabla 5.1). Destaca, la concentración relativamente baja de Cu y Zn (9,9 y 15 mg/L, respectivamente). Debido a la dilución provocada por el arroyo B (Fig. 5.2) y la precipitación de fases minerales de Fe, se produce un ligero aumento del pH (hasta 2,1) y un descenso en la concentración de metales y sulfatos (0,38 g/L de Al, 1,3 g/L de Fe, 7,8 g/L de sulfatos, 1,1 mg/L de As, etc.).

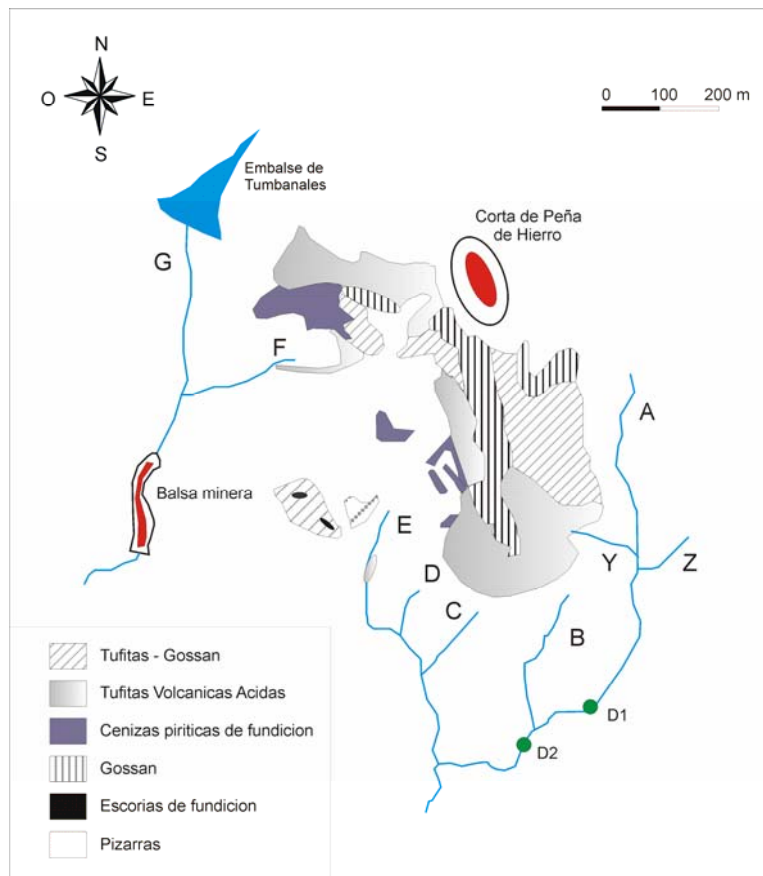


Figura 5.2: Nacimiento del río Tinto, en las inmediaciones de Peña de Hierro (modificado de Romero et al., 2006).

A unos 3 km del nacimiento se produce la confluencia del arroyo denominado G (Fig. 5.1) con un valor de pH de 2,1 y un contenido en metales y sulfatos moderado (335 mg/L de Fe, 33 mg/L de Al, 3,3 mg/L de Cu, 7 mg/L de Mn, 10 mg/L de Zn, etc; Hubbard, 2007). La concentración de metales y sulfatos en este arroyo disminuye durante la época húmeda debido al aporte de aguas no afectadas por AMD (pH 6,7 y 37 mg/L de sulfatos) del Embalse de Tumbanales (Fig. 5.2).

Aguas abajo del complejo minero de Peña de Hierro confluyen numerosos lixiviados de pequeña entidad procedentes de escombreras y otros residuos mineros, hasta llegar a las inmediaciones del Embalse de las Marismillas (Fig. 5.3), donde se unen los lixiviados procedentes del Túnel 11 o Túnel Central, a unos 4,5 km del nacimiento del río. Este túnel fue construido, durante los primeros años de la explotación inglesa, para transportar el mineral desde los puntos de extracción en Filón Sur hasta el centro de tratamiento, cerca del Embalse de las Marismillas. Los lixiviados del Túnel 11 tienen un pH entre 2,4 y 2,7 y elevado contenido de sulfatos (9,8-18 gr/L) y metales (e.g. 714-1330 mg/L de Al, 1070-2090 mg/L de Fe, 249-463 mg/L de Cu; Hubbard, 2007).

Pese a los aportes del Túnel 11, el río Tinto presenta en el punto D4 (Fig. 5.3) un menor contenido en metales y sulfatos que en D3 (Tabla 5.1), aunque aumenta ligeramente la concentración de algunos elementos, como el As. Después del Embalse de las Marismillas, usado antiguamente para el lavado del mineral, el Tinto recibe aguas residuales de Nerva, lo que provoca un considerable descenso de la conductividad eléctrica y la concentración de metales y un aumento del pH (punto D5).

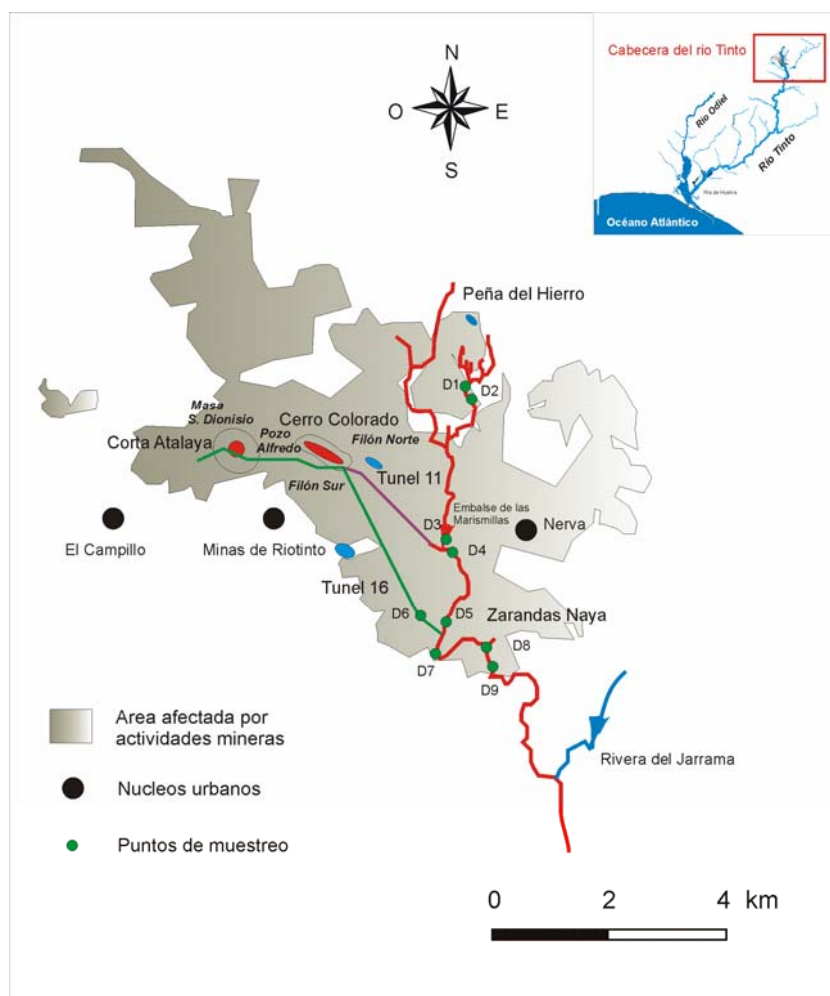


Figura 5.3: Río Tinto a su paso por la zona minera. En color rojo, los tramos afectados por AMD, en azul los tramos no afectados (modificado de Hubbard, 2007).

A unos 7 km del nacimiento del río Tinto se localiza la zona de Zarandas-Naya (Fig. 5.3), donde antiguamente se procesaba mediante lixiviación y cementación natural el mineral procedente de Corta Atalaya y Pozo Alfredo, transportado a través del Túnel 16. Los lixiviados del Túnel 16 presentan una concentración de metales y sulfatos moderada (e.g. 111 mg/L de Al, 735 mg/L de Fe, 47 mg/L de Cu, 3,7 g/L de sulfatos).

Debido a la paralización de los bombeos por el cese de la actividad minera en el año 2001, el nivel freático en la zona de Corta Atalaya ha sufrido un notable ascenso, que se acelerado en los últimos años (Fig. 5.4). Mientras en marzo de 2004 la superficie inundada no superaba el piso 27, en julio de 2005 alcanzaba ya el piso 23. Este ascenso continúa en la actualidad.

Buckby (2003) señala al Túnel 16 como la principal fuente de Cu y Zn al río Tinto. Sin embargo, Hubbard (2007) afirma que en el año 2003 se produjo una mejora de la calidad de estos lixiviados, de forma que su importancia como fuente de Cu y, especialmente, Zn al río Tinto ha disminuido (62-79% del Zn en enero de 2003 frente al 24% en septiembre de 2004).

Tabla 5.1: Parámetros fisicoquímicos y concentración de algunos elementos en la cabecera del río Tinto (muestreo en junio de 2006).

Punto	Localización	pH	CE	Al	As	Co	Cu	Fe	Mn	Pb	SO ₄	Zn
D1	Arroyo A desp de Z	2,0	22	1941	4.32	11.6	9,9	10275	86	0.42	40950	15
D2	Arroyo A desp de B	2,1	20	386	1.11	3.38	118	1292	42	0.14	7830	127
D3	Tinto en Nerva	2,7	15	1138	2.24	9.93	379	2095	114	0.18	17928	317
D4	Tinto desp Túnel 11	2,6	12	881	2.41	6.33	274	1917	78	0.18	13701	215
D5	Tinto antes Túnel 16	2,6	8,9	546	1.21	3.95	166	1342	52	0.14	9168	134
D6	Túnel 16	3,0	5,0	111	0.75	1.86	47	735	31	0.10	3738	90
D7	Tinto desp Tunel 16	2,8	7,4	381	0.79	3.20	119	1115	43	0.13	7062	119
D8	Arroyo Alcojola	1,6	25	778	41.95	3.89	285	11574	59	2.05	31551	223
D9	Tinto desp Alcojola	2,5	9,0	406	2.79	3.42	n.d	1723	42	0.23	8688	131

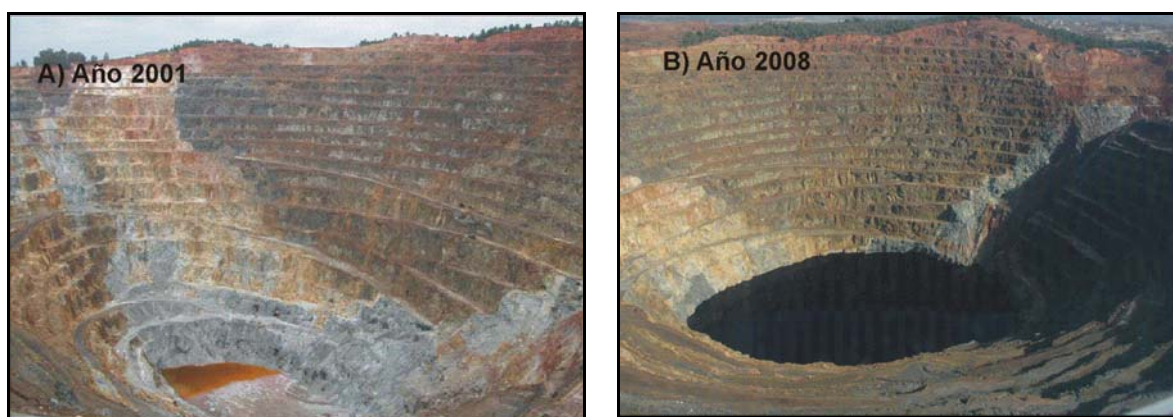


Figura 5.4: Inundación de la Corta Atalaya desde el año 2001 al 2008. A) Consejería de Medioambiente, Junta de Andalucía, B) Aguasanta M. Sarmiento.

Estas variaciones en los drenajes del Túnel 16 no sólo se producen a largo plazo. Hubbard (2007) documenta variaciones a corto plazo probablemente producidas por los ciclos de llenado-vaciado de un sifón, a modo de los que se producen en los acuíferos kársticos, aunque en el año 2004 este fenómeno parecía haber desaparecido. Por todo ello, definir la hidroquímica de los lixiviados vertidos desde el Túnel 16 es complejo.

La concentración de sulfatos y metales en el río Tinto después del Túnel 16 disminuye (punto D7 en la Tabla 5.1). Un kilómetro aguas abajo de la confluencia con el Túnel 16, a 8,2 km desde el nacimiento, el río recibe los drenajes procedentes de Zarandas-Naya, donde se ubicaba una planta de machaqueo, flotación y cementación. Entre ellos, el más importante es el arroyo Alcojola (punto D8), que presenta una elevada acidez (pH 1,6) y una concentración altísima de Fe (12 g/L), sulfatos (31 g/L), As (42 mg/L) y otros elementos (Tabla 5.1). El caudal del arroyo Alcojola supone entre el 2,6 y el 15% del caudal del río Tinto, pero aporta más del 25% de Fe, As, Cr, Pb y V (Hubbard, 2007).

5.1.1.2 Aguas abajo del Distrito Minero

Tras la zona de Zarandas-Naya, el río Tinto no recibe más lixiviados ácidos. En la Tabla 5.2 se presentan algunos de los resultados obtenidos en 4 muestreos llevados a cabo a lo largo del río en épocas lluviasas

y secas de los años 2005 y 2006 (Cánovas, 2008). En junio de 2005 se dieron las condiciones más extremas, con menor caudal y mayor nivel de contaminantes, mientras que en febrero de 2006 se tuvieron concentraciones más diluidas por la mezcla con las aguas de escorrentía de las precipitaciones.

La concentración de los distintos elementos también muestra una tendencia al descenso a lo largo del río (Figs. 5.5 y 5.6), a excepción del Pb que se mantiene aproximadamente constante o incluso se incrementa en junio de 2006. Esta disminución de los niveles de contaminación se debe a procesos de dilución debido a los aportes de arroyos no afectados por AMD, entre los cuales destacan la rivera del Jarama y el río Corumbel (ambos regulados por embalses).

Tabla 5.2: Parámetros físico-químicos y algunos elementos mayoritarios a lo largo del río Tinto. n.d; no determinado.

Punto	Fecha	pH	CE mS/cm	Eh mV	Al mg/L	Cu mg/L	Fe mg/L	Mn mg/L	SO ₄ mg/L	Zn mg/L
1. Nerva 4,4 km	jun-05	2,6	13	624	883	284	2332	88	15672	279
	nov-05	2,5	13	630	926	273	2310	124	14885	288
	feb-06	2,4	10	657	725	223	1784	66	12264	170
	jun-06	2,7	15	628	1138	379	2095	114	17928	317
2. Zarandas 8,3 km	jun-05									
	nov-05	2,3	7,4	642	343	91	1425	39	6739	103
	feb-06	2,3	9,7	646	355	109	1812	34	7740	100
	jun-06	2,5	9,0	636	406	n.d	1723	42	8688	131
3. Berrocal 21 km	jun-05	2,3	7,3	832	419	112	1559	37	9165	116
	nov-05	2,4	3,8	691	155	37	690	17	3214	39
	feb-06	2,6	3,2	700	108	31	416	10	2040	27
	jun-06	2,5	7,6	797	435	127	1265	42	8187	119
4. Gadea 50 km	jun-05	2,4	4,6	828	162	33	543	12	3479	36
	nov-05	2,4	3,2	795	105	23	280	10	2006	24
	feb-06	2,7	1,5	722	32	8,4	71	<2,5	636	7,6
	jun-06	2,6	3,1	777	32	7,7	115	3,4	873	7,2
5. Niebla 62 km	jun-05	2,4	4,8	775	187	39	307	15	3585	48
	feb-06	2,8	1,1	713	18	4,8	28	2,2	378	4,6
	nov-05	2,5	2,2	n.d	53	11	130	5,7	1141	11
	jun-06	2,8	2,4	733	32	7,9	98	3,4	948	7,5

Se observa que una vez que el río Tinto abandona el Distrito Minero descienden progresivamente la conductividad eléctrica y, por tanto, la mineralización del agua. Sin embargo el valor del pH apenas sufre variación y se mantiene en los cuatro muestreos entre 2,3 y 2,8 (en los muestreos de febrero y junio de 2006 se observa un ligero ascenso del pH desde la zona de cabecera a la desembocadura). También se aprecia un cambio en los valores de potencial redox (Eh), de forma que se tienen condiciones más oxidantes a medida que el agua discurre por el río (Fig. 5.5), es decir existe una mayor proporción de Fe(III) en relación a Fe(II).

Para comparar la evolución de los distintos elementos, en las figuras 5.8 a 5.10 se representa la variación de su concentración en porcentaje respecto al punto de control en Zarandas (excepto en el muestreo de junio de 2005 donde se toma como referencia otro punto próximo pues no se pudo muestrear en Zarandas).

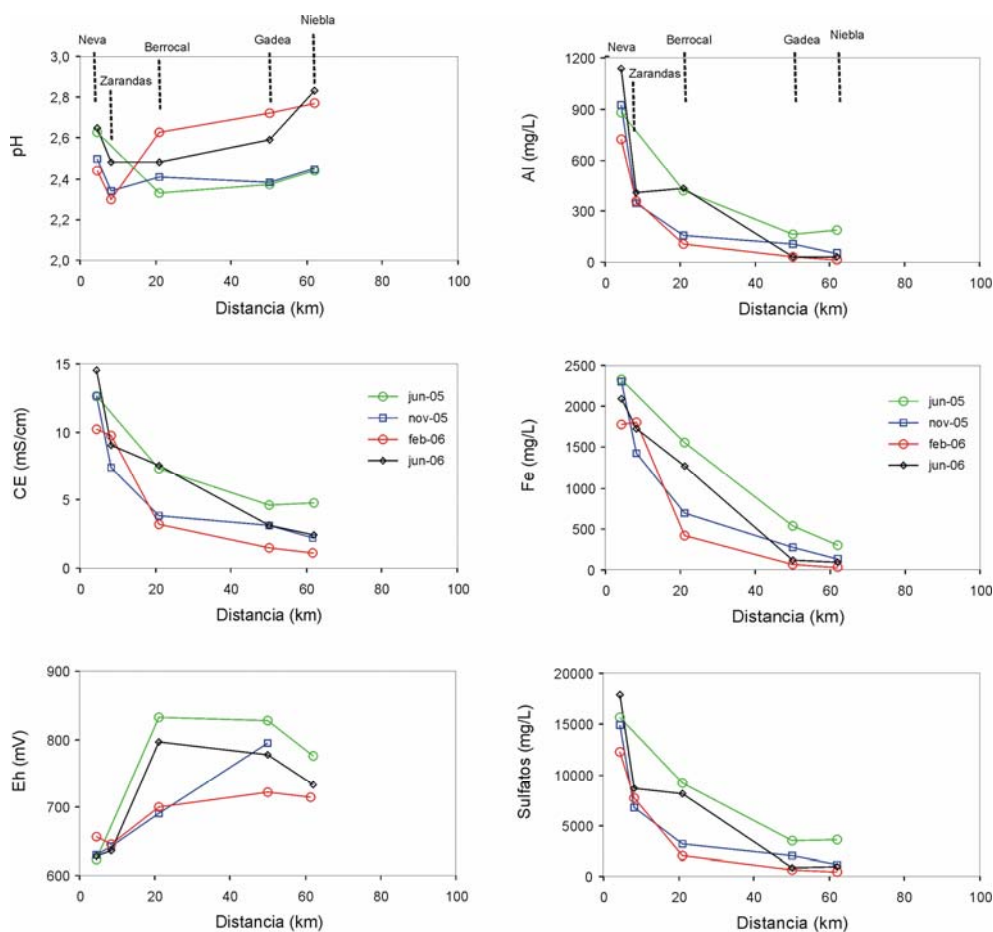


Figura 5.5: Evolución del pH, conductividad eléctrica (CE), potencial redox (Eh), sulfatos y algunos metales a lo largo del río Tinto.

Se observa una clara influencia estacional en la evolución de la concentración de Al, Cu, Zn y sulfatos a lo largo del río. Durante el periodo húmedo (noviembre de 2005 y febrero de 2006) sus valores disminuyen casi un 70% en la estación de Berrocal (a 21 km del nacimiento del río, Fig. 5.7), debido a los aportes de aguas de escorrentía de arroyos no contaminados. Al llegar a las proximidades del estuario, la concentración de Al, Cu, Zn y sulfatos se ha reducido aproximadamente al 95% del valor registrado en la zona minera. Durante los meses del estiaje la concentración de Al, Cu, Zn y sulfatos disminuye en menor proporción (Fig. 5.8), el mayor descenso se produce entre las estaciones de Berrocal y Gadea y se tienen valores en Niebla comprendidos entre el 60-80% menores a la zona minera.

Fe, Cr y As siguen una evolución similar (Fig. 5.9), con un rápido descenso de su concentración a lo largo del río, aunque con algunas diferencias. El descenso es mayor al de los elementos anteriores (Al, Cu, Zn y sulfatos), especialmente en los meses de verano. Esto se produce por la fuerte precipitación de hierro férrico en forma de oxihidroxisulfatos. Cuando precipitan estos compuestos se produce procesos de adsorción/coprecipitación, que afectan especialmente al As, ya que puede sustituir al sulfato en la estructura de la schwertmanita (Acero et al., 2006; Regenspurg y Peiffer, 2004). De esta forma los valores de As en Niebla son muy inferiores (menores al 3%) a los que se observan en la zona minera. Estos procesos de coprecipitación en los oxihidroxisulfatos de Fe y sulfatos evaporíticos (melanterita, copiapita, etc.) también afectan, aunque en menor medida, a la concentración de Cu, Zn, Cd, Cr, etc.

5. DISTRIBUCIÓN DE LA CONTAMINACIÓN

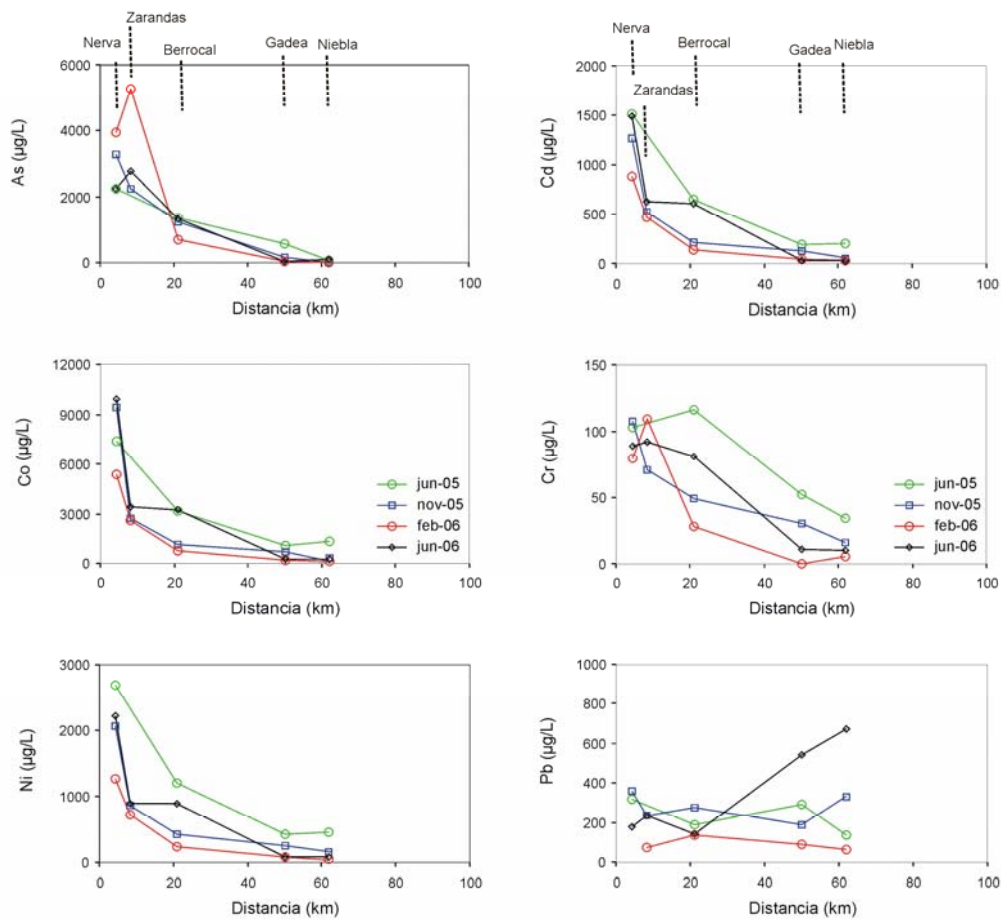


Figura 5.6: Evolución de la concentración de algunos elementos minoritarios lo largo del río Tinto.



Figura 5.7: Río Tinto en el cruce de la antigua vía de ferrocarril junto a Berrocal.

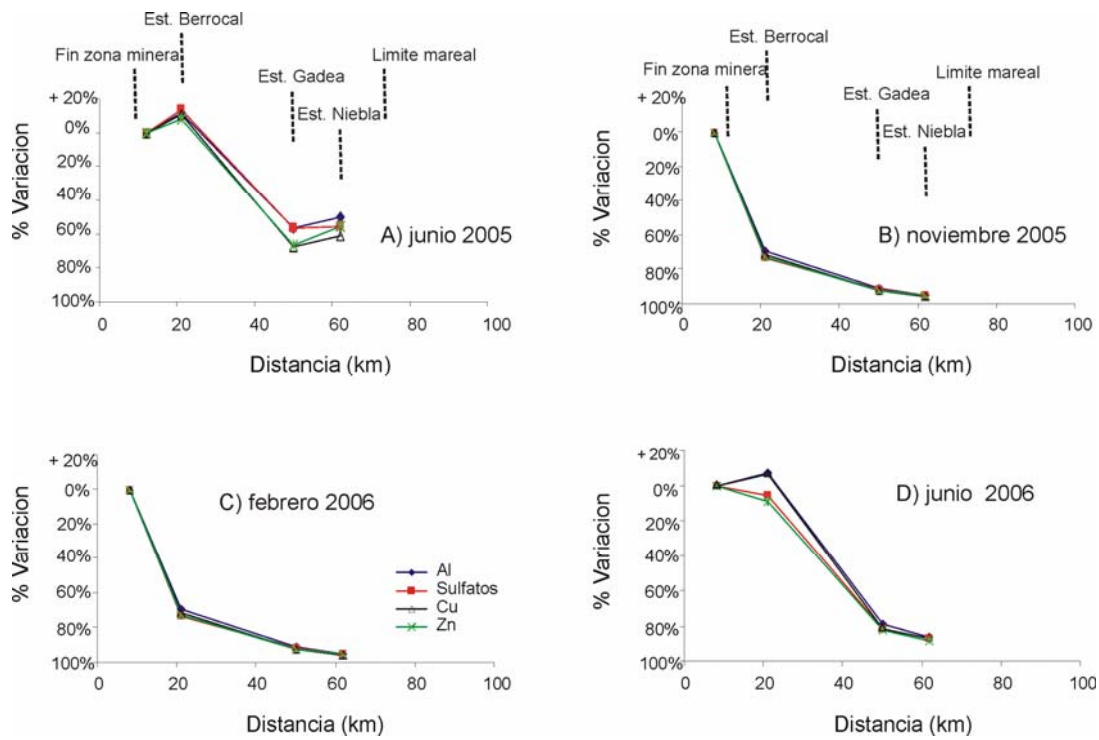


Figura 5.8: Variación en la concentración de sulfatos, Al, Cu y Zn a lo largo del río Tinto.

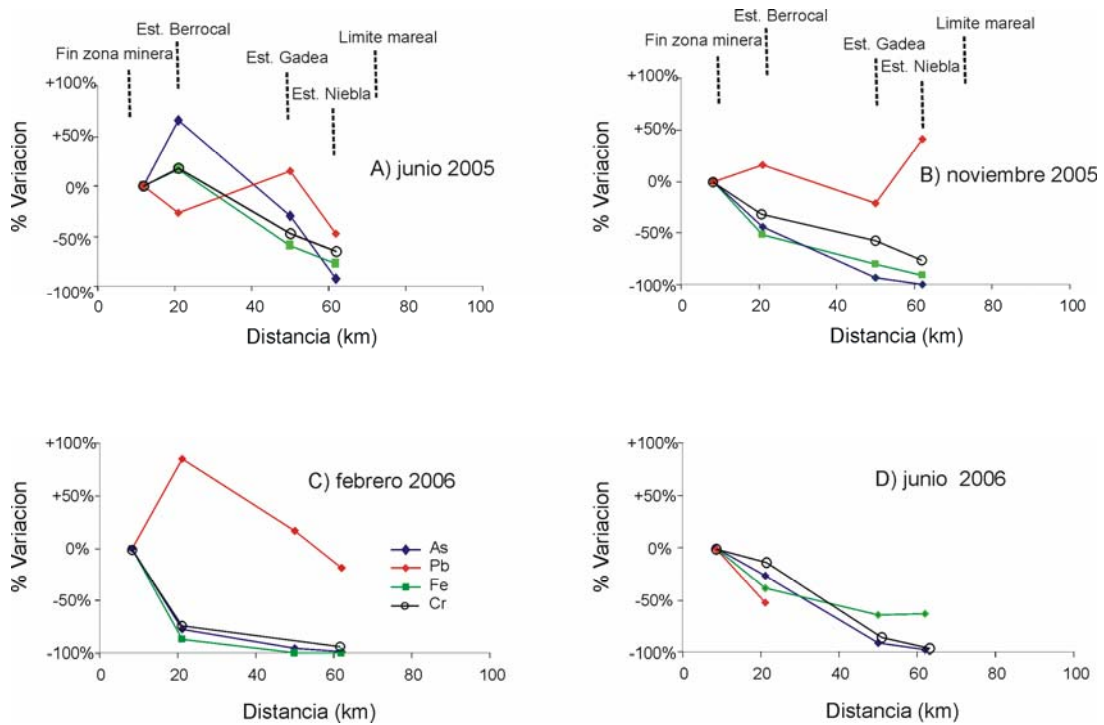


Figura 5.9: Variación en la concentración de Fe, As y Pb a lo largo del río Tinto.

El Pb tiene un comportamiento diferente al resto de los elementos. El Pb también presenta una gran afinidad a precipitar sobre fases minerales de Fe, pero los resultados de Acero et al. (2006) y Cánovas et al. (2010) parecen poner de manifiesto una mayor tendencia a precipitar en las fases jarosíficas. Además, el comportamiento hidroquímico del Pb es más complejo pues su solubilidad en aguas ácidas también puede estar condicionada por la precipitación de anglesita, este aspecto se analizará más adelante.

Respecto al Ca, K, Mg, Na y Sr (Fig. 5.10), durante el periodo húmedo la concentración de estos elementos se reduce de forma importante a lo largo del río, especialmente en el caso del Mg. Sin embargo durante el periodo seco esta disminución es menor y existe un aumento en el tramo final del río de estos elementos, principalmente de Ca, Na y Sr. Este enriquecimiento se debe a que en el tramo entre Gadea y Niebla afloran en la zona materiales margosos neógenos de la Depresión del Guadalquivir. Las aguas ácidas del río Tinto producen el ataque y la hidrólisis de los minerales arcillosos y otros silicatos de estos materiales, liberando el Ca, K, Sr, etc., que contienen. Durante el invierno, la circulación del agua del río es más rápida y la interacción con los materiales del cauce menor, de forma que este efecto es menos intenso.

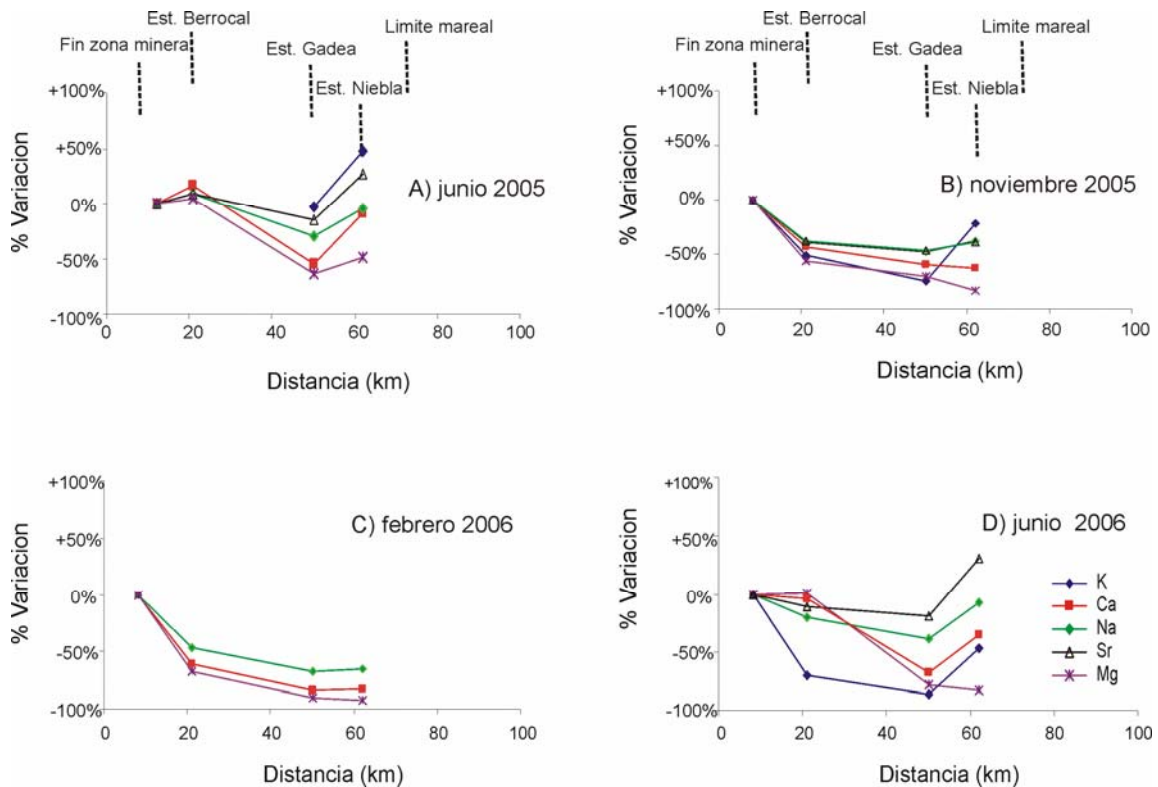


Figura 5.10: Variación en la concentración de Ca, K, Mg, Na y Sr a lo largo del río Tinto.

5.1.2 Cuenca del río Odiel

La cuenca del río Odiel se puede dividir en tres zonas: la subcuenca del Meca, la subcuenca del Oraque y la subcuenca del Odiel (Fig.5.11). A continuación se comenta la distribución de la contaminación por AMD en cada una de ellas.

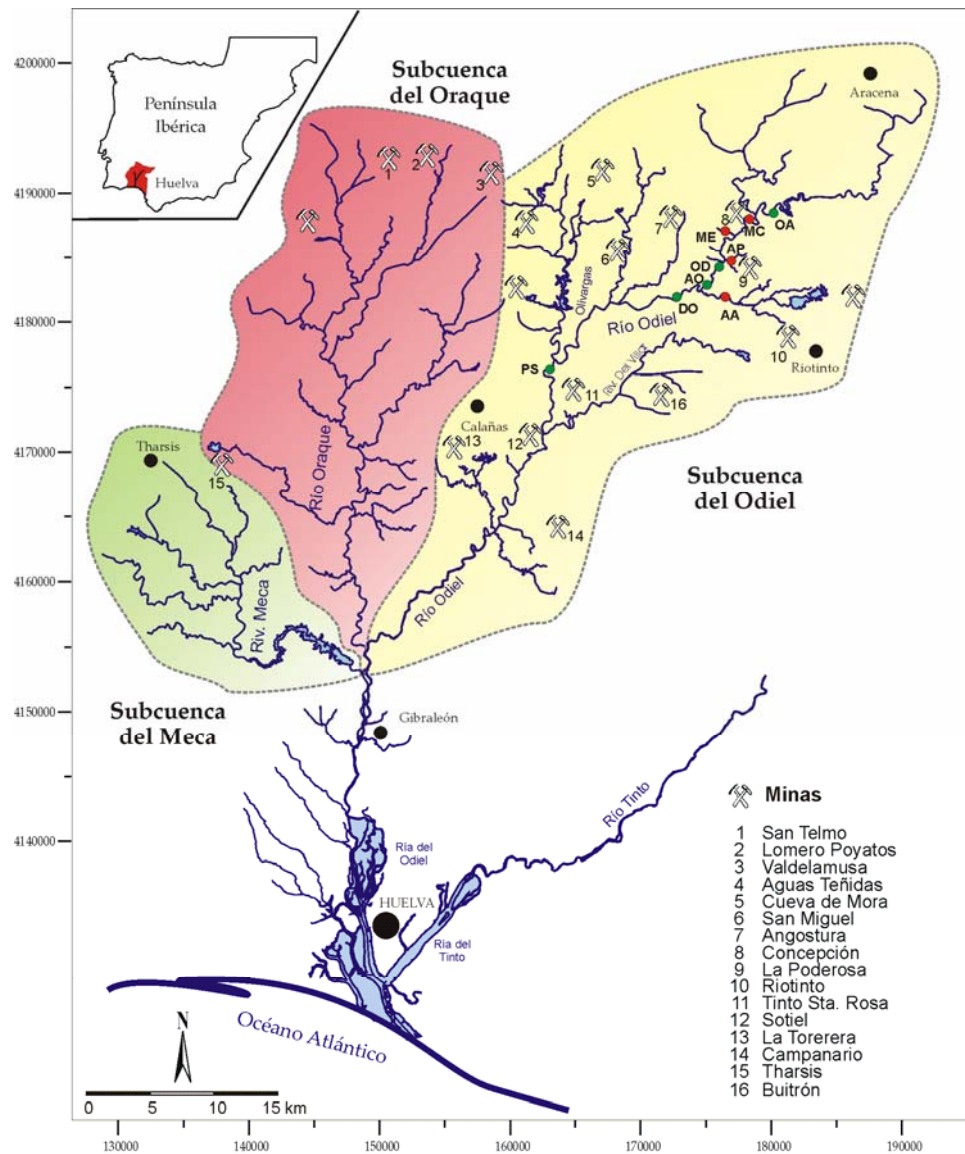


Figura 5.11: Subcuencas del río Odiel, indicando las principales minas que producen contaminación por AMD.

5.1.2.1 Subcuenca del Meca

La riera del Meca tiene una cuenca de 317 km² de superficie y está regulada por el embalse del Sancho (58 hm³), el más grande de la cuenca del Odiel. La calidad de las aguas de la riera del Meca está afectada por los lixiviados procedentes de las minas de Lapilla y Tharsis que producen la contaminación de los arroyos Dehesa Boyal, Agustanos y Valdeoscueros (Fig. 5.12).

En la Fig. 5.12 se han representado mediante diagramas circulares la proporción de metales tóxicos mayoritarios (Al, Cu, Fe, Mn y Zn) y minoritarios (As, Cd, Co, Ni, Sn y Pb), la cifra en el interior de los círculos indica la suma de todos ellos. Se comprueba que los mayores niveles de contaminantes se producen en el arroyo de los Agustanos. Los metales tóxicos más abundantes son Al y Fe, aunque también destaca el alto contenido en Zn del arroyo de los Agustanos. Entre los elementos minoritarios, el Co es el más abundante y destaca la elevada proporción de Ni y Pb junto a las minas de Tharsis (punto S82) y As en el arroyo de los Agustanos (punto S80).

Las concentraciones disminuyen ligeramente hacia el sur a medida que los arroyos se alejan de la zona minera, por la precipitación de minerales de Fe, procesos de coprecipitación y la dilución producida por la mezcla con arroyos no contaminados. En total, la longitud de cursos afectados por AMD en la cuenca del río Meca asciende a 64 km, aproximadamente el 36% de la red de drenaje.

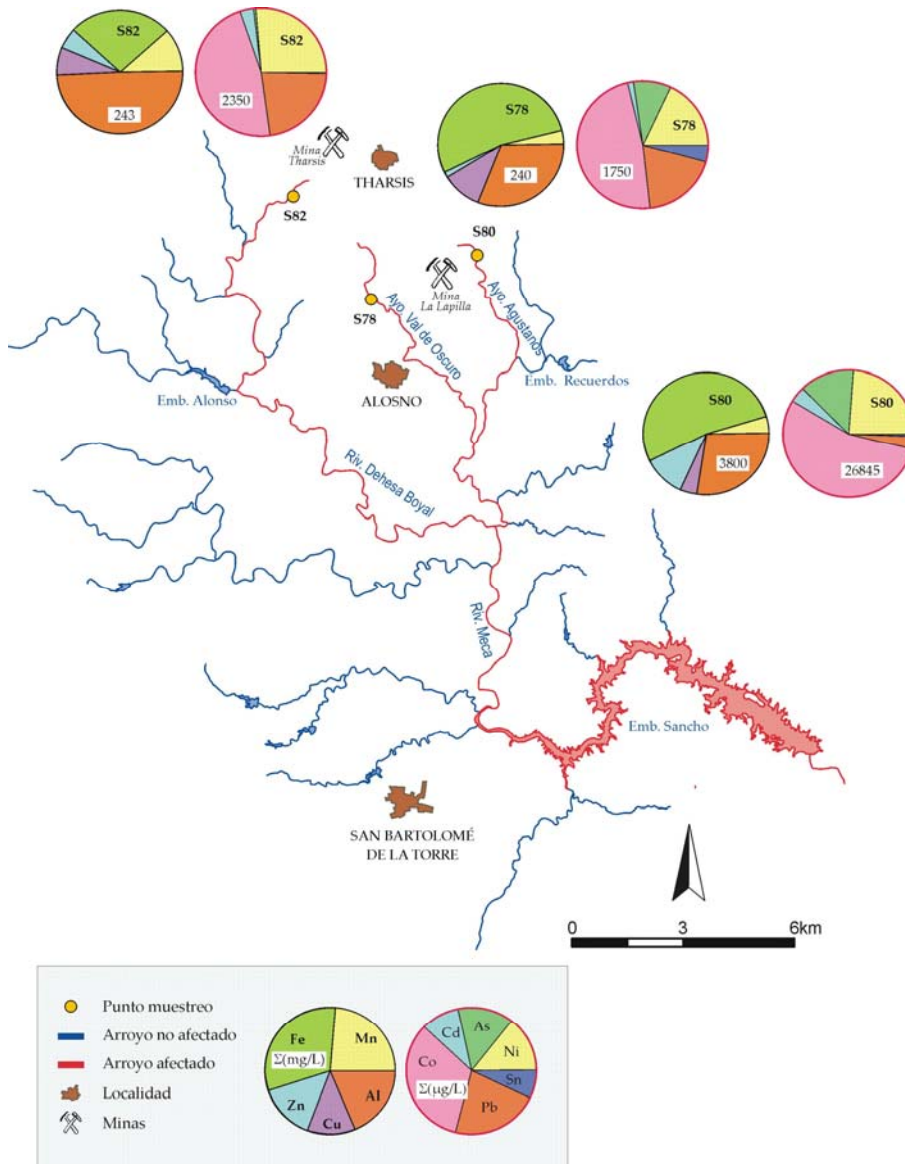


Figura 5.12: Distribución de la contaminación por AMD en la subcuenca del río Meca (modificado de Sarmiento, 2007).

Los contaminantes transportados por la riera del Meca llegan hasta el embalse del Sancho (Fig. 5.13), donde la acidez es parcialmente neutralizada por los caudales de otros arroyos no afectados y por los procesos de dilución de los contaminantes que se producen durante las avenidas. En el embalse se produce la precipitación de la mayor parte del Fe disuelto (junto con la coprecipitación/adsorción de otros elementos). No obstante, se siguen teniendo niveles de contaminantes elevados (concentraciones de 3,6 mg/L de Al, 0,9 mg/L de Cu, 1 mg/L de Fe y 2,5 mg/L de Mn) y condiciones ácidas, con valores medios de pH próximos a 4,2.



Figura 5.13: Embalse del Sancho, con 58 hm³ de capacidad es el más grande de la cuenca del Odiel y tiene condiciones de pH ácido.

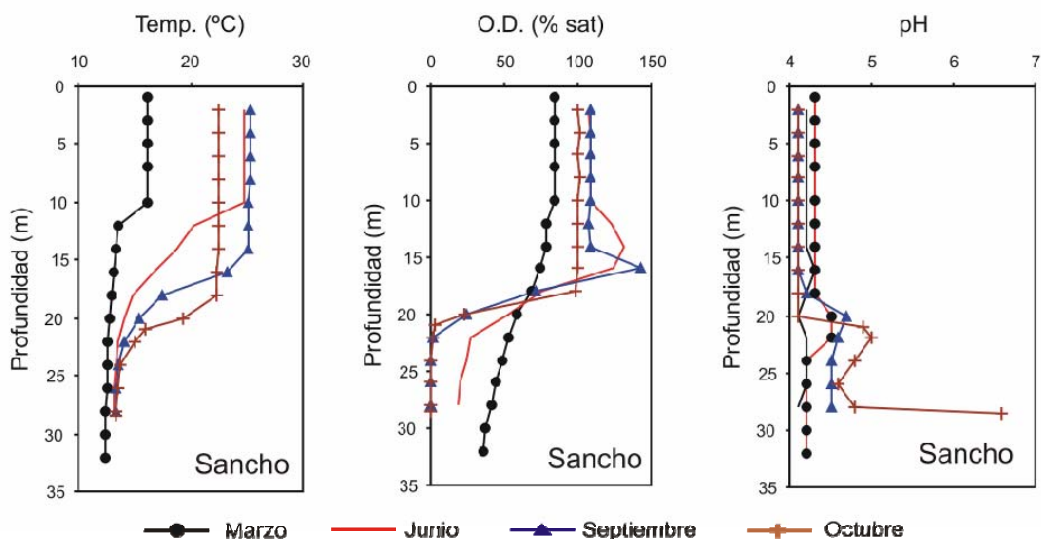


Figura 5.14: Perfiles verticales de temperatura, oxígeno disuelto y pH en el embalse del Sancho durante 2004.

Los elementos tóxicos que precipitan permanecen en los sedimentos del fondo del embalse. En la figura 5.14 se muestra el desarrollo de la estratificación térmica a lo largo del año en el embalse del Sancho. Al final del otoño se produce la mezcla de toda columna de agua debido a que se igualan las temperaturas de epilimnion e hipolimnion. Durante el verano, cuando las condiciones son más anóxicas, se produce la reducción de sulfatos en el fondo de los embalses, aumentando los valores de pH. No obstante, los sulfuros formados pueden redisolverse cuando se produce la mezcla en el embalse y las condiciones vuelven a ser oxidantes (Sarmiento et al., 2009a).

5.1.2.2 Subcuenca del Oraque

El río Oraque es el mayor afluente del río Odiel, con una cuenca de 612 km² de superficie. Recibe los lixiviados ácidos de las minas: El Carpio, San Telmo, Lomero-Poyatos (Fig.5.15), Confesionarios y Tharsis, entre otras (Fig. 5.16), de forma que el curso principal del río Oraque está completamente afectado por AMD. Sin embargo, el mayor grado de contaminación lo producen la mina de San Telmo y las de Tharsis.



Figura 5.15: Contaminación de la rivera Pelada al recibir los lixiviados de la mina Lomero Poyatos.

En su tramo alto el río Oraque ya presenta una elevada afección a partir de la confluencia de los lixiviados procedentes de las minas de San Telmo y, en menor medida, de la mina de El Carpio. Sin embargo, pese a la confluencia de los lixiviados de otras minas como Lomero-Poyatos (Fig.5.15), Perrunal y Confesionarios, el nivel de contaminación disminuye gracias al aporte de aguas no afectadas por drenaje ácido, antes de llegar a las inmediaciones de las minas de Tharsis.

Los lixiviados procedentes de este complejo minero provocan un nuevo aumento en la concentración de metales y sulfatos y un descenso de pH. Como resultado, el río Oraque antes de su confluencia con en el Odiel presenta un pH medio próximo a 3,5 y concentraciones medias de 635 mg/L de sulfatos, 27 mg/L de Al, 2,6 mg/L de Cu, 11 mg/L de Fe, etc.

En resumen, en la subcuenca del Oraque existen 141 km de cursos fluviales contaminados, lo que significa un 40% de su red fluvial. No se han considerado como contaminados otros pequeños arroyos (como el Chapinero y Cascabelero, Fig. 5.16) que podrían presentar una leve afección por algunas minas de poca entidad.

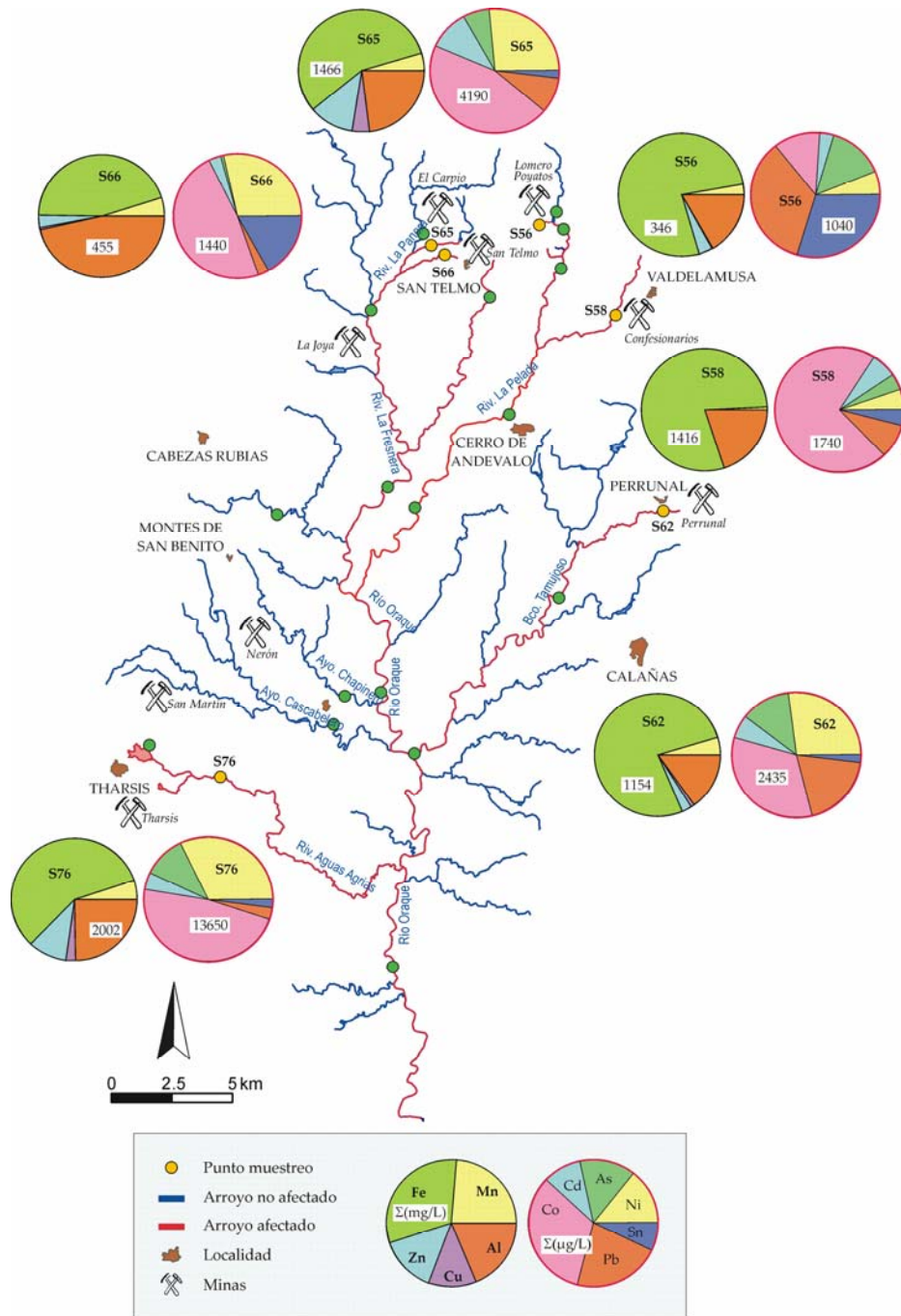


Figura 5.16: Distribución de la contaminación por AMD en la subcuenca del río Oraque (modificado de Sarmiento, 2007).

5.1.2.3 Subcuenca del Odiel

El río Odiel, en los primeros tramos desde su nacimiento en la Sierra de Arcena, drena materiales formados por rocas plutónicas y metamórficas, donde afloran litologías de composición carbonatada, por

incorporan al Odiel los lixiviados ácidos procedentes de Mina Poderosa, que se caracterizan por una elevada acidez (pH 2,1) y elevadas concentraciones de contaminantes.



Figura 5.18: Río Odiel en el punto que recibe el primer lixiviado minero procedente de mina Concepción. Obsérvese como desaparece la vegetación del cauce.

Tabla 5.3: Valores medios de algunos elementos en el río Odiel antes (OA) y después (OD) de la confluencia de los lixiviados de Mina Concepción (MC), Mina Esperanza (ME) y Mina Concepción (MC). Ver situación de los puntos en la Fig. 5.11. Id: límite de detección del equipo.

		OA	MC	ME	MP	OD
pH		7,5	3,1	3,0	2,1	5,5
Al	mg/L	0,15	157	71	232	2,1
Cu	mg/L	< Id	13	4,7	122	0,88
Fe	mg/L	0,18	1089	629	1330	2,9
Mn	mg/L	< Id	46	3,6	5,8	0,65
Zn	mg/L	< Id	64	8,6	55	2,0
Sulfatos	mg/L	16	5117	2410	5690	137
HCO ₃	mg/L	83	n.d	n.d	n.d	34
As	µg/L	5,5	64	285	4686	< l.d
Cd	µg/L	< Id	286	38	350	5,9
Co	µg/L	8,5	3370	373	1120	40
Pb	µg/L	16	119	75	106	20

Como resultado de los aportes de las minas Concepción, Esperanza, San Platón y Poderosa, la calidad del agua del río Odiel se ve gravemente mermada, con un descenso de pH hasta un valor medio de 5,5 y un aumento en la concentración de metales y sulfatos (137 mg/L de sulfatos, 2,1 mg/L de Al, 2,9 mg/L de Fe, 2 mg/L de Zn, etc.; Tabla 5.3).



Figura 5.19: Río Odiel después del vertido de Mina Poderosa.

No obstante, la calidad se recupera gradualmente aguas abajo, con valores de pH próximos a la neutralidad y un bajo contenido en sulfatos y metales (Tabla 5.4). Sin embargo, la confluencia del arroyo Agrio, supone el verdadero punto de inflexión en la calidad de las aguas del río Odiel. El arroyo Agrio nace en el embalse del Cobre, donde se depositan residuos procedentes del Distrito Minero de Riotinto. Este arroyo también recoge las aguas ácidas transportadas por el arroyo Tintillo. A partir de la desembocadura del arroyo Agrio, justo aguas arriba del Puente de los Cinco Ojos, el río Odiel sufre una contaminación drástica e irreversible (Sarmiento, 2007), con valores de pH inferiores a 4,0 y un contenido en metales y sulfatos muy elevado (Tabla 5.4).



Figura 5.20: Río Odiel desde el puente de los Cinco Ojos (cruce de la carretera N-435) después de la confluencia con el arroyo Agrio.

Tabla 5.4: Valores medios de algunos elementos en el río Odiel antes (AO) y después (DO) de la confluencia del arroyo Agrio (AA). Ver situación de los puntos en la Fig. 5.11.

		AO	AA	DO
pH		6,9	2,8	3,3
Al	mg/L	0,51	429	170
Cu	mg/L	0,22	58	18
Fe	mg/L	3,0	264	63
Mn	mg/L	0,34	84	29
Zn	mg/L	0,71	122	38
Sulfatos	mg/L	89	7016	2409
HCO ₃	mg/L	77	0	0
As	µg/L	12	77	22
Cd	µg/L	4,5	525	177
Co	µg/L	33	2968	1003
Pb	µg/L	10	246	66

Unos 6 km aguas abajo del Puente de los Cinco Ojos, el río Odiel recibe los aportes de las riveras Seca y Escalada que están afectadas por los lixiviados ácidos de la Mina Angostura y Mina de San Miguel, respectivamente. Ambos afluentes presentan un grado de afección ligero, con valores medios de pH próximos a 5,0 y un bajo contenido metálico (Sarmiento, 2007).

Posteriormente, el río Odiel recibe los aportes procedentes de la cuenca de la rivera del Olivargas, afectada por los lixiviados generados en los yacimientos mineros de Confesionarios, Aguas Teñidas, Cueva de la Mora y La Zarza que desembocan finalmente en el embalse del Olivargas. Debido que los aportes contaminantes son pequeños en relación al total de su cuenca, este embalse presenta valores de pH cercanos a la neutralidad, y una concentración de metales tóxicos baja (Sarmiento, 2007). Sin embargo, sus sedimentos presentan elevados niveles de contaminación debido a la precipitación de la mayor parte de los elementos tóxicos que llegan al embalse al ascender el pH (Sarmiento et al., 2009b).

Aguas abajo del embalse, la elevada carga metálica de los lixiviados ácidos (pH 2,7) procedentes de la mina de La Zarza, provocan que el pH del arroyo Olivargas descienda aproximadamente hasta un valor de 5, antes de su unión con el río Odiel.

A la altura del Puente de Santa Rosa (cruce del Odiel con la carretera de Calañías a Zalamea La Real, punto PS en la figura 5.11) el río Odiel presenta un pH medio de 3,5 (Sarmiento, 2007) y concentraciones de 1300 mg/L de sulfatos, 84 mg/L de Al, 9 mg/L de Cu, 10 mg/L de Fe, 21 mg/L de Zn, etc. Aguas abajo de este punto desembocan el arroyo del Batán (margen derecha) y la rivera del Villar (margen izquierda). El arroyo del Batán recibe los lixiviados de las minas de Almagrera, una antigua fábrica de ácido sulfúrico, donde se están llevando a cabo labores de restauración que han mejorado sustancialmente la calidad del agua.

La rivera del Villar es uno de los afluentes más importantes del río Odiel (117 km² de cuenca). En su tramo medio recibe los aportes de minas de pequeña entidad como Mina del Buitrón, Mina Gloria o Mina de los Bueyes, por lo que su calidad no se ve sensiblemente deteriorada hasta la confluencia con los lixiviados de la mina de Tinto-Santa Rosa (Fig. 5.21), que poseen concentraciones máximas de 2,2 mg/L de As y 800 mg/L de Fe (Sarmiento, 2007).



Figura 5.21: Unión de la riera del Villar (que fluye desde la parte superior izquierda de la fotografía hacia la inferior derecha) con los lixiviados de la mina Tinto Santa Rosa. Obsérvese el cambio de color y la desaparición de la vegetación de ribera.

Unos 5 km aguas abajo de la confluencia de la riera del Villar, el río Odiel recibe los efluentes ácidos de las minas de Sotiel (pH 3, 20 mg/L de Al, 39 mg/L de Fe y 26 mg/L de Mn; Sarmiento, 2007). A partir de aquí y hasta su desembocadura, los valores de pH y de concentración metálica no muestran una variación importante.

Las aguas del Odiel justo antes de su desembocadura en el estuario de la Ría de Huelva, presentan un valor medio de pH de 3,6, 712 mg/L de sulfatos, 37 mg/L Al, 5,4 mg/L de Cu, 7,5 mg/L de Fe, etc. (ver Tabla 5.8 en el apartado 5.2).

De los 617 km de cursos fluviales en la subcuenca del Odiel, 222 se encuentran contaminados por AMD. Considerando toda la cuenca del Odiel, Sarmiento (2007) estima que la contaminación afecta al 37% de los cursos de agua (427 km). Sánchez-España et al. (2005) obtiene una longitud de cursos afectados por AMD similar (394 km), aunque en porcentaje es inferior (29%) dado que estos autores consideran una red fluvial de 1360 km.

Tabla 5.5: Cursos afectados en la cuenca del Odiel (Sarmiento, 2007)

	Total	Afectados	
	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 5.22 se han representado los parámetros medios analizados a lo largo del curso principal del Odiel. El eje horizontal representa la distancia desde el cruce del río Odiel con la carretera de Campofrío a Aracena. 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. 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 procedente de Minas de Riotinto y después del mismo.

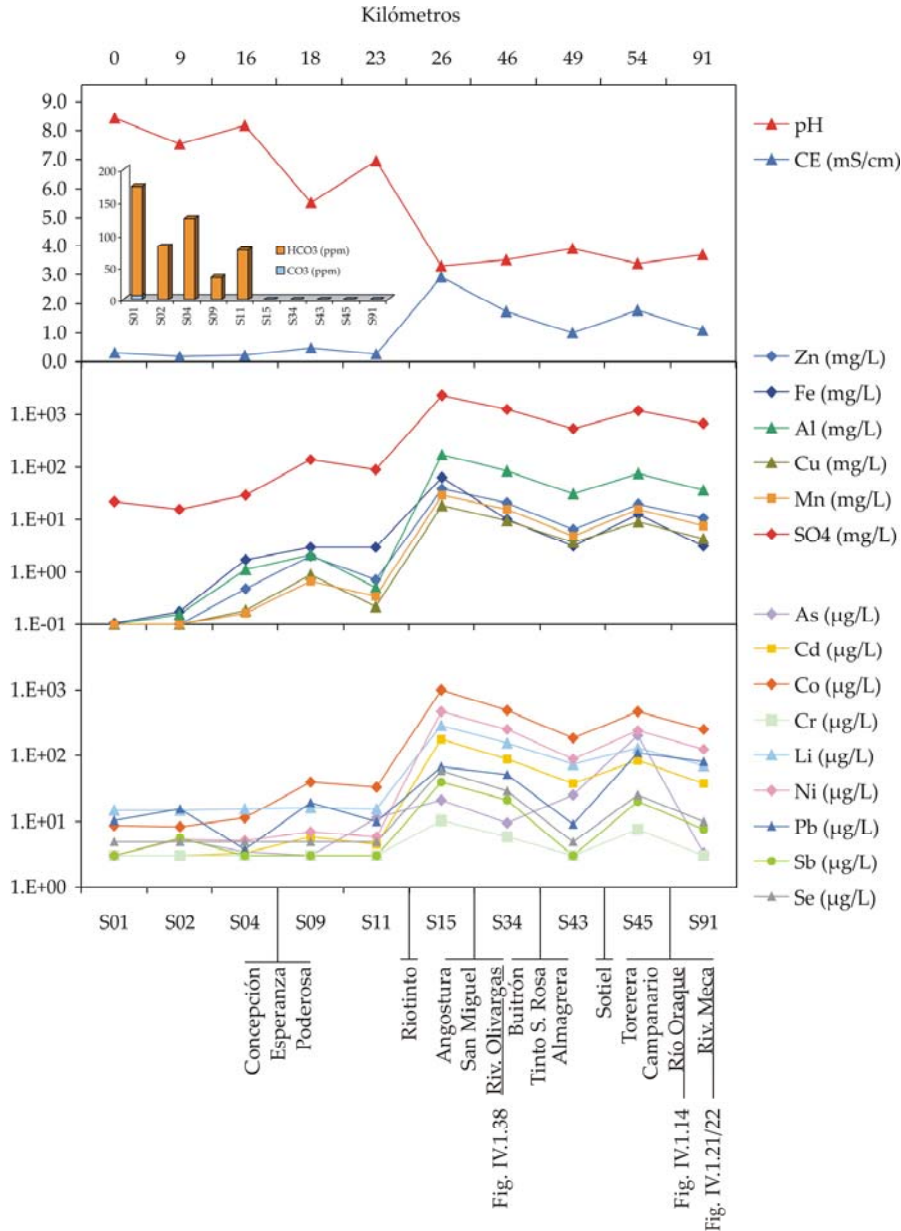


Figura 5.22: Evolución de algunos parámetros a lo largo del curso principal del río Odiel (Sarmiento, 2007).

5.1.2.4. Resumen de la cuenca del Odiel

En la tabla 5.6 se exponen los resultados medios encontrados a lo largo de varios muestreos realizados en los años 2002 y 2003 (Sarmiento, 2007). Se han diferenciado los arroyos que están afectados por vertidos de AMD de los que no están afectados, que son representativos de la composición natural del agua en la zona.

Tabla 5.6: Valores medios, mínimos y máximos encontrados para los ríos y arroyos naturales (no afectados) y contaminados por AMD (Sarmiento, 2007).

	Aguas no afectadas			Aguas afectadas		
	Media	Mínimo	Máximo	Media	Mínimo	Máximo
pH	7.07	5.98	8.44	3.92	2.05	7.25
CE $\mu\text{S/cm}$	240	150	420	2230	190	14180
HCO ₃ mg/L	84	30	212	6	0	97
Cl mg/L	19.5	8.7	64.5	17.7	6.6	46.8
SO ₄ mg/L	31.1	12.9	62.9	1586	31.5	12416
Al mg/L	0.03	<ld	0.16	70.7	<ld	765.2
Ca mg/L	15.6	5.2	38.1	74.5	2.7	644.4
Cu mg/L	0.05	0.01	0.19	7.67	<ld	121.9
Fe mg/L	0.19	<ld	0.91	174.7	<ld	1739
K mg/L	1.85	0.58	4.38	1.7	<ld	7.97
Mg mg/L	10.7	4.6	20.7	114.1	3.5	1228
Mn mg/L	0.08	0.02	0.2	14.2	0.07	118.4
Na mg/L	14.2	5.1	35.5	17.5	3.1	52.3
Si mg/L	2.16	<ld	6.64	10.5	0.2	41.5
Zn mg/L	0.15	0.01	0.59	38.5	<ld	466.1
As $\mu\text{g/L}$	3.5	<ld	7.9	239	<ld	4685
Be $\mu\text{g/L}$	<ld	<ld	0	4.4	<ld	34.9
Cd $\mu\text{g/L}$	4.7	1.4	17.9	84	<ld	589
Co $\mu\text{g/L}$	10.4	7.1	18.5	617	9.1	7325
Cr $\mu\text{g/L}$	0.7	<ld	2.1	14.5	<ld	180
Li $\mu\text{g/L}$	15.3	14.1	18.1	140	4.9	1332
Ni $\mu\text{g/L}$	5.4	0.6	14.4	293	3.6	4429
Pb $\mu\text{g/L}$	9.7	<ld	15.7	135	<ld	1984
Sr $\mu\text{g/L}$	64	42	123	1.2	0.04	24.2

CE.: Conductividad eléctrica

<ld: Por debajo del límite de detección

La composición media de los arroyos naturales muestra facies de tipo bicarbonatado-sulfatado cálcico, con conductividades eléctricas muy bajas (media de 240 $\mu\text{S/cm}$), valores de pH próximos a neutros y concentraciones de metales pesados y metaloides bajas.

El valor medio de pH para los arroyos afectados por AMD es de 3,92, con mínimos próximos a 2. La conductividad eléctrica se eleva notablemente respecto a las aguas naturales, con valores medios de 2230 $\mu\text{S/cm}$ y un máximo de 14180 $\mu\text{S/cm}$. Respecto a los metales tóxicos, destacan las concentraciones de Fe que pasan de una media de 0,19 mg/L en los arroyos no afectados a 175 mg/L en los contaminados. Otros elementos tóxicos con concentraciones muy elevadas son Al (media de 71 mg/L), Zn (39,5 mg/L), Mn, (14,2 mg/L), Cu (7,7 mg/L), etc.

En la siguiente figura se muestran los cursos fluviales afectados en las cuencas de los ríos Tinto y Odiel a por la contaminación de origen minero.

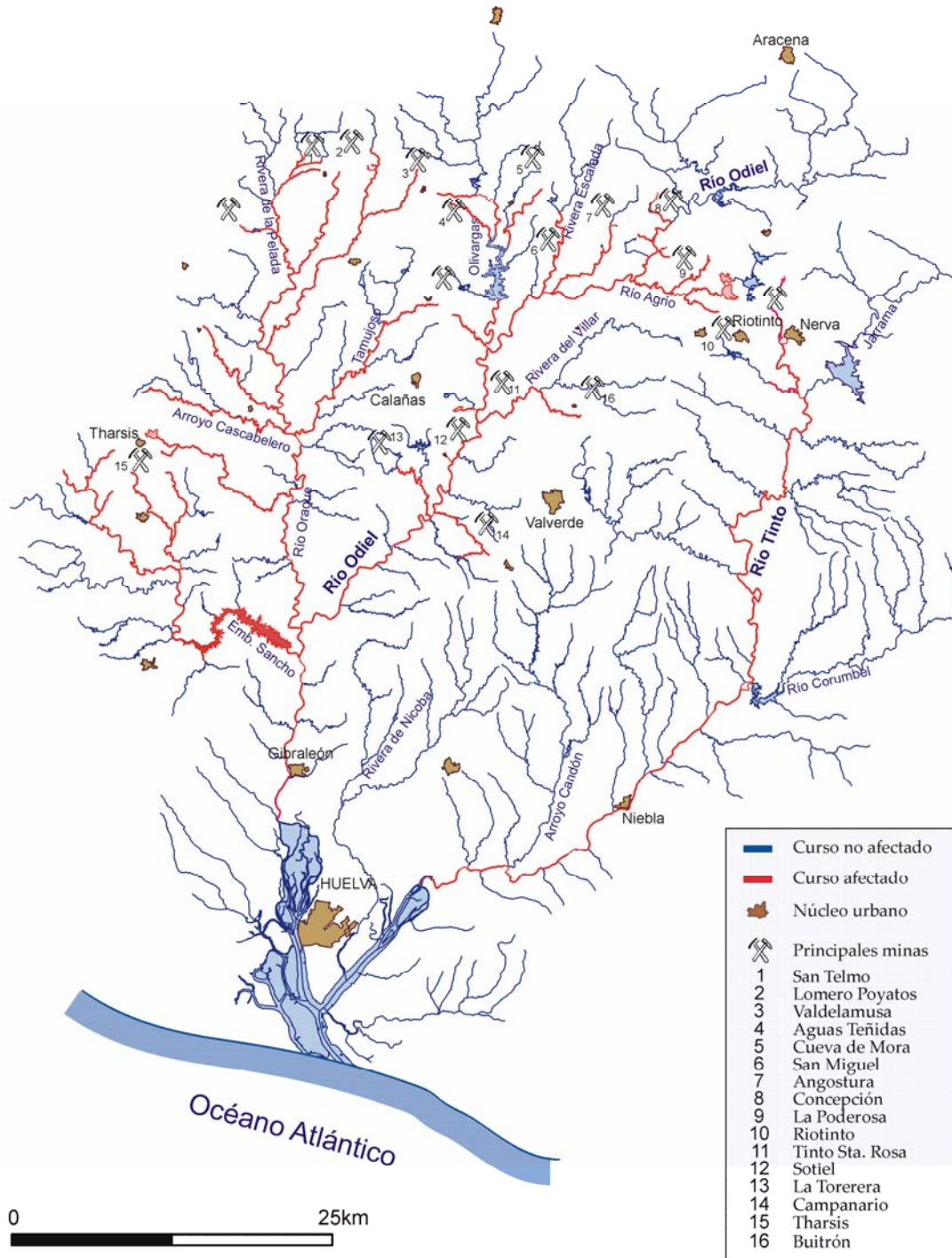


Figura 5.23: Afección de la contaminación por drenaje ácido de minas a la red fluvial de los ríos Tinto y Odiel.

5.2 Concentraciones antes de la Ría de Huelva

Este apartado se ha realizado fundamentalmente a partir de un muestreo, con una periodicidad aproximadamente semanal, realizado entre febrero de 2002 y febrero de 2007 en los ríos Tinto y Odiel antes de su entrada en la Ría de Huelva, para evitar la posible influencia del agua marina del estuario. El punto de control del río Tinto corresponde a su paso por Niebla, concretamente en el Puente Romano. En el río Odiel el muestreo se realizó en el cruce con la carretera N-435, junto a Gibraleón (Fig. 5.24).

5.2.1. Elementos disueltos

En la tabla 5.7 se expone un resumen de los resultados obtenidos. Se consideran elementos mayoritarios aquellos cuya concentración media es superior a 1 mg/L y minoritarios los que están por debajo de este valor.

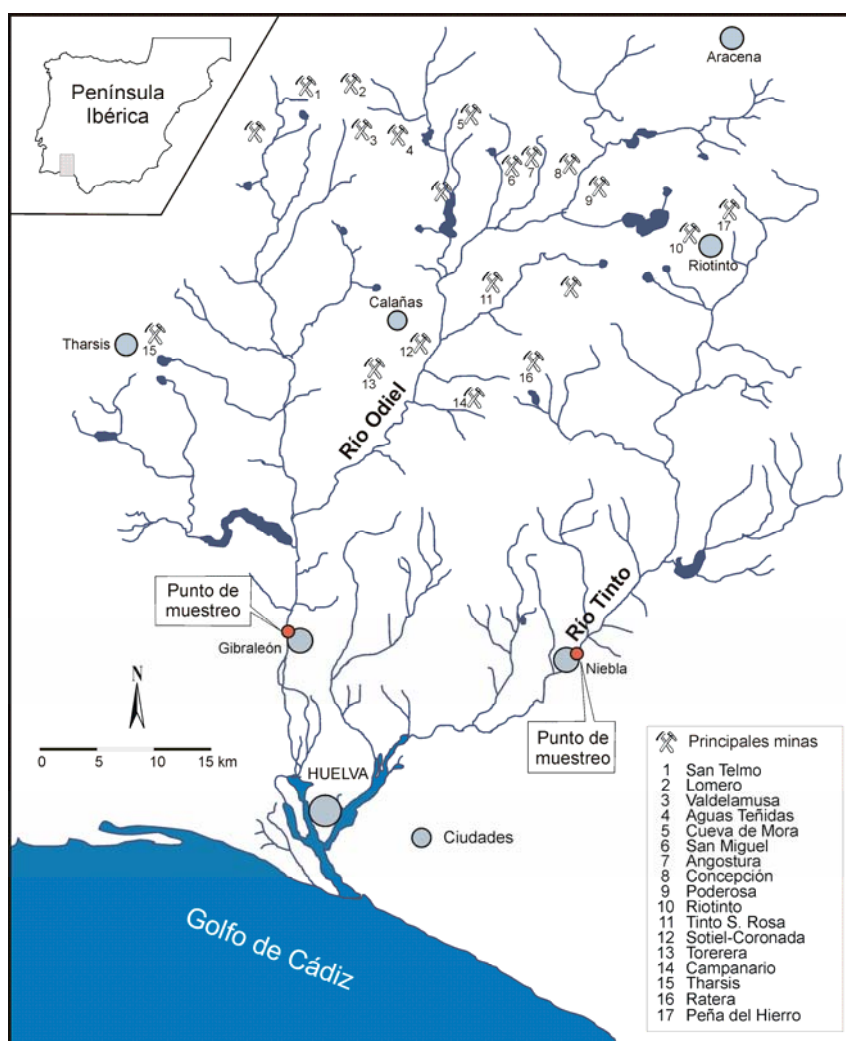


Figura 5.24: Ubicación de los puntos de muestreo en los ríos Tinto y Odiel antes de su desembocadura en la ría de Huelva.

El río Tinto en Niebla presenta un valor medio de pH de 2,8, con valores inferiores a 3,0 la mayor parte del año (rango intercuartil 2,5-2,9); sólo se supera este valor durante fuertes avenidas (pH máximo 5,0). Presenta un elevado contenido en sólidos disueltos (conductividad eléctrica media de 2,5 mS/cm) y

condiciones altamente oxidantes, con un valor medio de potencial redox (Eh) de 727 mV. El agua tiene una elevada concentración de sulfatos y metales disueltos, con valores medios de 1451 mg/L de sulfatos, 157 mg/L de Fe, 77 mg/L de Al, etc. Entre los elementos minoritarios se registran valores medios de 558 µg/L de Co, 254 µg/L de Sr, 202 µg/L de As, etc. (Tabla 5.7).

Tabla 5.7: Resumen de los resultados del muestreo semanal del río Tinto en Niebla (n: número de observaciones, CV: coeficiente de variación, CE: conductividad eléctrica). L.D.: límite de detección.

		n	Media	Mediana	Desv. Est.	CV	Mínimo	Máximo
Tª	°C	181	19	19	6,6	35%	6,8	33
CE	mS/cm	225	2,5	2,4	1,3	53%	0,43	8,2
pH		225	2,8	2,7	0,51	18%	2,2	5,0
Eh	mV	180	727	742	63	9%	467	840
Al	mg/L	223	77	59	67	88%	1,3	508
Ca	mg/L	223	73	61	49	67%	11	286
Cu	mg/L	224	19	16	15	82%	0,24	134
Fe	mg/L	222	157	81	265	169%	0,20	2804
K	mg/L	207	3,9	3,2	2,8	72%	0,64	24
Mg	mg/L	224	76	66	58	77%	8,9	451
Mn	mg/L	224	7,8	6,6	6,5	83%	0,75	55
Na	mg/L	224	38	34	21	54%	6,7	98
Sulfatos	mg/L	224	1451	1212	1098	76%	151	7434
Si	mg/L	169	15	12	11	70%	1,3	62
Zn	mg/L	224	24	18	21	88%	1,4	152
As	µg/L	177	202	38	457	227%	<L.D	3163
Ba	µg/L	213	19	16	13	69%	4,6	80
Be	µg/L	192	4,5	3,3	3,7	83%	<L.D	22
Cd	µg/L	224	110	89	88	80%	6,2	680
Co	µg/L	224	558	460	499	89%	45	3754
Cr	µg/L	216	18	11	19	108%	<L.D	158
Li	µg/L	211	137	118	103	76%	<L.D	754
Ni	µg/L	224	175	143	150	86%	16	1260
Pb	µg/L	220	158	105	173	109%	<L.D	1612
Sr	µg/L	219	254	216	147	58%	51	696

El grado de contaminación del río Odiel, a su paso por Gibraleón, no es tan intenso (Tabla 5.8). El valor medio de pH es de 3,6 y la mayor parte del año oscila entre 3,3 y 3,8. Asimismo presenta una menor concentración de sólidos disueltos (conductividad eléctrica media de 1,2 mS/cm). Al igual que en el Tinto, los valores de Eh indican condiciones muy oxidantes, aunque ligeramente menores (media de 658 mV). La concentración de sulfatos y de la mayoría de los elementos analizados es inferior a la registrada en el río Tinto, con valores medios de 712 mg/L de sulfatos, 72 mg/L de Mg, 37 mg/L de Al, 7,5 mg/L de Fe, etc. Entre los elementos minoritarios se hallan 288 µg/L de Co, 152 µg/L de Ni, etc.

Tabla 5.8: Resumen de los resultados del muestreo semanal del río Odiel en Gibraleón (n: número de observaciones, CV: coeficiente de variación, CE: conductividad eléctrica). L.D.: límite de detección.

		n	Media	Mediana	Desv. Est.	CV	Mínimo	Máximo
T ^a	°C	144	18	17	6,0	35%	7,5	30
CE	mS/cm	201	1,2	1,1	0,61	55%	0,24	4,4
pH		200	3,6	3,4	0,49	14%	2,7	5,1
Eh	mV	162	658	665	61	9%	456	804
Al	mg/L	197	37	30	28	93%	0,58	176
Ca	mg/L	198	50	47	25	53%	12	161
Cu	mg/L	199	5,4	4,6	3,9	84%	0,47	36
Fe	mg/L	193	7,5	3,4	23	676%	0,31	236
K	mg/L	162	2,8	2,4	2,2	92%	0,18	22
Mg	mg/L	199	72	63	43	69%	10	287
Mn	mg/L	199	8,5	7,2	5,7	79%	0,94	33
Na	mg/L	198	21	19	8,5	44%	7,9	73
Sulfatos	mg/L	199	712	607	447	74%	105	3180
Si	mg/L	165	14	12	8,0	68%	2,8	42
Zn	mg/L	199	13	12	8,5	71%	1,3	83
As	µg/L	127	13	7,0	27	386%	<L.D	292
Ba	µg/L	179	24	23	13	56%	3,9	111
Be	µg/L	175	4,2	3,6	2,6	73%	<L.D	19
Cd	µg/L	199	51	43	36	84%	2,6	253
Co	µg/L	199	288	252	206	82%	31	1911
Cr	µg/L	152	6,3	5,3	6,3	120%	<L.D	52
Li	µg/L	163	79	73	51	70%	5,0	354
Ni	µg/L	196	152	130	116	89%	19	1020
Pb	µg/L	176	54	49	39	80%	<L.D	267
Sr	µg/L	198	124	117	53	45%	34	484

El coeficiente de variación representa la desviación estándar dividido por la media y expresado en tanto por ciento. Valores elevados del coeficiente de variación (como en el caso del Fe, As, Cr, Pb, etc.) indican que esos elementos presentan fuertes cambios en sus concentraciones a lo largo del año (estas variaciones serán analizadas en el apartado 5.4).

La figura 5.25 muestra el diagrama Ficklin de los resultados del muestreo semanal en los ríos Tinto y Odiel comparándolos con datos de Iron Mountain en California (Alpers y Nordstrom, 1999) y muestras tomadas en el Distrito Minero de Riotinto (Hubbard, 2007 y datos propios del muestreo en la cuenca del río Tinto). En este tipo de diagramas se representa en el eje horizontal el pH y en el vertical la suma de los metales base procedentes de la oxidación de los sulfuros.

Las muestras pertenecientes al río Tinto se caracterizan por ser en su mayor parte muy ácidas-muy metálicas, mientras que las del río Odiel son ácidas-muy metálicas, principalmente. Las muestras del Distrito Minero de Riotinto y de Iron Mountain tienen una mayor acidez y contenido metálico, estas últimas poseen los valores más extremos de contaminación por AMD documentados hasta la fecha. También se puede comprobar que para valores de pH entre 3 y 5, las muestras del Odiel tienen una concentración de metales base ligeramente superior.

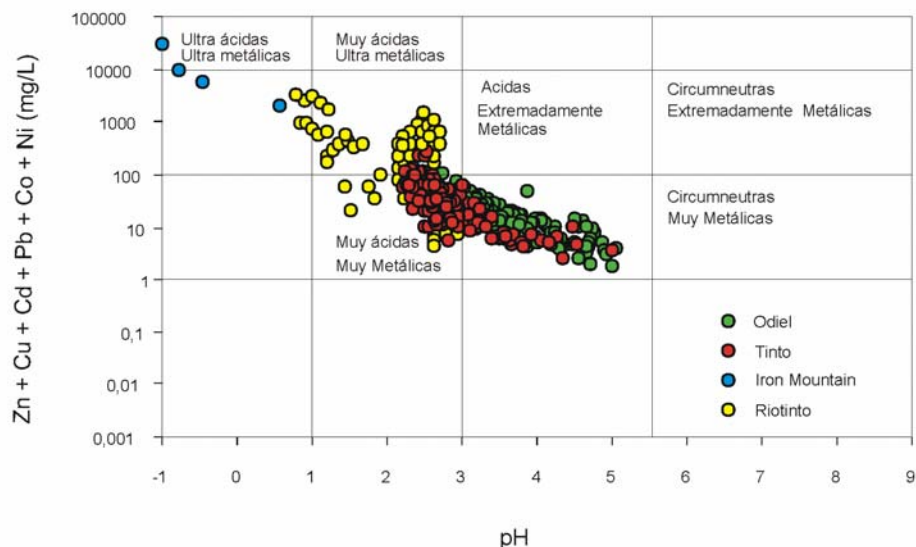


Figura 5.25: Diagrama Ficklin de las muestras analizadas en los ríos Tinto y Odiel, Iron Mountain y distrito minero de Riotinto (Cánovas, 2008).

La figura 5.26 muestra en forma de diagramas de caja (también conocidos como ‘box and whiskers’) la concentración de la mayoría de los elementos analizados en el río Tinto en Niebla y el Odiel en Gibraleón. La longitud vertical de la caja representa el rango intercuartil (percentiles 25 a 75), mientras que la línea horizontal interior indica la mediana. Las líneas exteriores a la caja unen los valores mínimo y máximo, excluyendo los casos extremos (*) y outliers (°). Los casos extremos son aquellos cuyo valor supera 3 veces el rango intercuartil, mientras que se consideran outliers aquellos datos que se sitúan entre 1,5 y 3 veces dicho rango.

Al igual que en otros ríos afectados por drenaje ácido de minas, los mayores valores de concentración corresponden, de una forma destacada, a los sulfatos (mediana de 1212 mg/L en el Tinto y 607 mg/L en el Odiel). La diferencia más llamativa entre ambos ríos se encuentra en el desigual contenido en Fe. Mientras que en el Tinto es el metal de mayor concentración (mediana de 81 mg/L), en el Odiel su concentración es muy inferior (mediana de 3,4 mg/L) y se sitúa por detrás de los valores alcanzados por Al, Mg, Ca, Na, Zn Mn, Si y Cu (Fig. 5.26). Por otro lado, la concentración de Cu en el río Tinto es mayor que la de Si y Mn, mientras que en el Odiel es menor.

Entre los elementos minoritarios el Co es que el alcanza una mayor concentración. En el río Odiel el Ni es el segundo elemento más abundante, mientras que en el Tinto es el tercero después del Sr. También destaca que la concentración de As y Cr en el río Odiel es bastante más baja que en el Tinto. La abundancia relativa entre los elementos mayoritarios y los minoritarios en ambos ríos se puede apreciar en la figura 5.27.

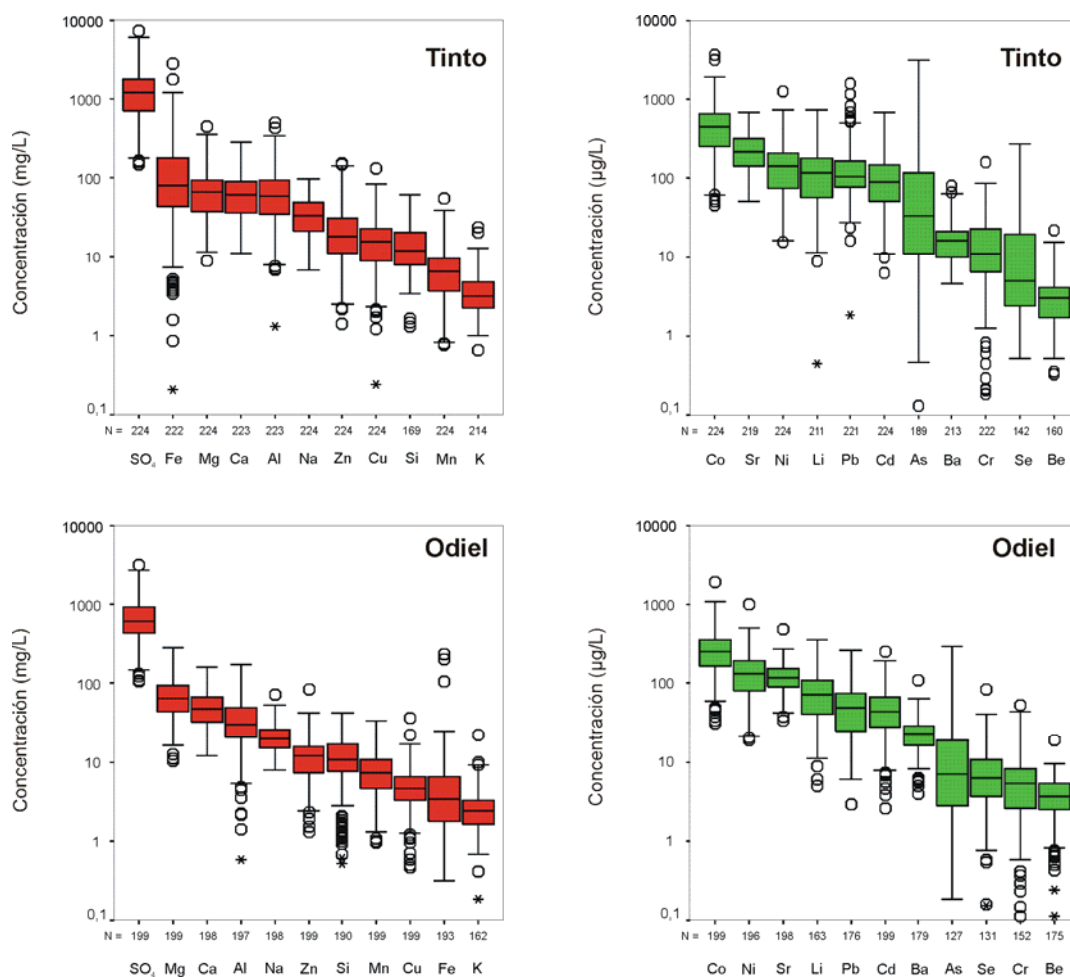


Figura 5.26: Diagramas de caja de la concentración de los elementos mayoritarios (color rojo) y minoritarios (color verde) en los ríos Tinto y Odiel (Cánovas, 2008).

A efectos comparativos, si dividimos los valores de la mediana de cada elemento en el río Tinto por su equivalente en el Odiel (Tabla 5.9), se observa que la concentración en el río Tinto es aproximadamente el doble en sulfatos, Al, Na, Cd, Co, Cr, Pb y Sr, y algo menor respecto a Ca, K, Zn y Li (entre 1,3 y 1,6 veces). Las mayores diferencias se observan respecto a Fe y As, siendo 24 y 5 veces superiores, respectivamente, las concentraciones registradas en el río Tinto, aunque si consideramos los valores medios la concentración de As es 16 veces más elevada. Por el contrario, las concentraciones de Ba y Se son superiores en el río Odiel y los valores de Mg, Mn, Si, Be, Ni y Ti son similares en ambos ríos. En la figura 5.27 se comprueba que la proporción de estos últimos elementos en el río Odiel es mucho mayor que en el Tinto. Por ejemplo, el Ni supone el 18% de los elementos minoritarios en el río Odiel y el 12% en el Tinto, el Mg el 32% de los mayoritarios en el Odiel y el 19% en el Tinto. Destaca asimismo que el Fe supone el 23% de los metales en el Tinto y sólo el 3% en el Odiel.

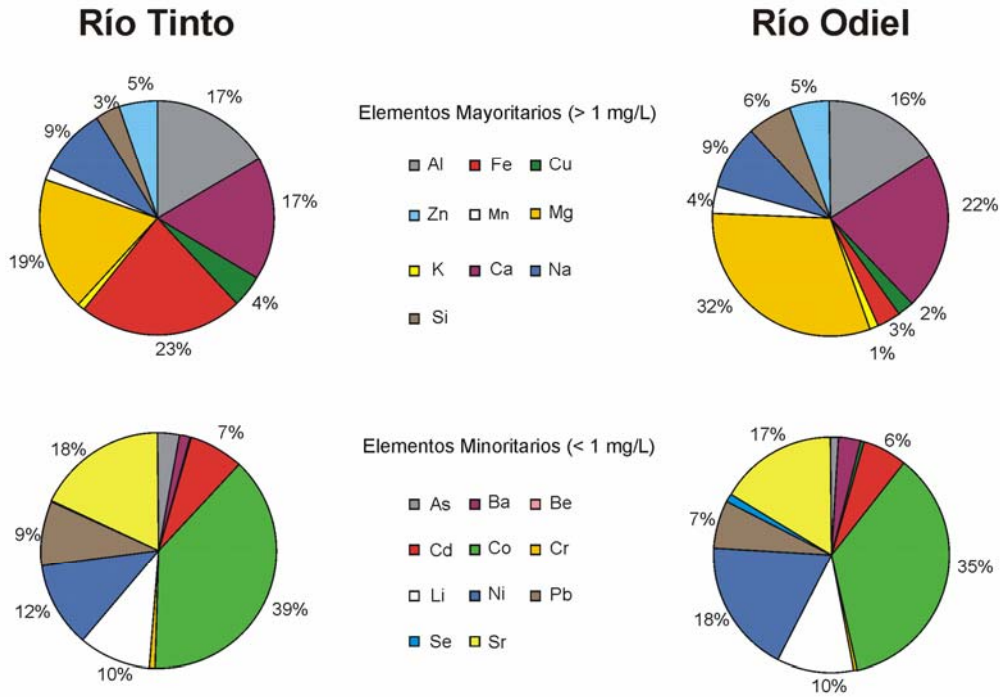


Figura 5.27: Diagramas circulares mostrando la abundancia relativa de los elementos mayoritarios y minoritarios en los ríos Tinto y Odiel (calculados a partir de la mediana; Cánovas, 2008).

Tabla 5.9. Relación entre los valores medios y medianas de las concentraciones de elementos en el río Tinto divididos por sus equivalentes en el Odiel.

	Media	Mediana		Media	Mediana
Al	2,1	2,0	As	16	5,3
Ca	1,5	1,3	Ba	0,8	0,7
Cu	3,4	3,4	Be	1,1	0,9
Fe	21	24	Cd	2,2	2,1
K	1,4	1,3	Co	1,9	1,8
Mg	1,0	1,1	Cr	2,8	2,1
Mn	0,9	0,9	Li	1,7	1,6
Na	1,8	1,8	Ni	1,1	1,1
Sulfatos	2,0	2,0	Pb	2,9	2,2
Si	1,1	1,0	Se	1,6	0,8
Zn	1,9	1,5	Sr	2,1	1,8

Los sulfatos son un buen indicador de la contaminación por AMD, debido a que es un compuesto no reactivo que se encuentra en concentraciones muy elevadas en los lixiviados ácidos y bajas concentraciones en los cursos naturales no afectados por AMD (ver Tabla 5.6). Además, los procesos químicos que podrían extraer sulfatos del agua son despreciables en comparación con los procesos de dilución (Nordstrom y Ball, 1986; Berger et al., 2000).

Considerando los sulfatos como conservativos, el río Tinto recibe, en relación a su caudal, el doble de contaminantes que el río Odiel. Ello implica que en el río Odiel los lixiviados procedentes del AMD sufren una mayor dilución y neutralización. Cuando los lixiviados ácidos se mezclan con aguas neutras no afectadas por AMD, el Fe disuelto sufre un proceso de hidrólisis y precipita como oxihidroxisulfato férrico, tamponando el pH. Por ello en el río Odiel casi se ha agotado la capacidad de tamponamiento del Fe, de ahí las grandes diferencias en la concentración de este elemento entre ambos ríos.

Esta intensa precipitación de Fe en la red fluvial del río Odiel hace que las concentraciones de As sean bajas, muy inferiores a las del río Tinto, pues el As es fuertemente adsorbido y/o coprecipitado durante la precipitación de oxihidroxisulfatos de Fe (e.g. Williams, 1999; Casiot et al., 2003). El Cu también sufre una precipitación preferencial en los oxihidroxisulfatos de Fe, como han mostrado Olías et al. (2004) para el río Odiel y Alpers et al. (1994) y Gray (1998) en otros ríos afectados por AMD. Ello explicaría la menor concentración de Cu en el río Odiel, tres veces inferior a la del Tinto. Cr y Pb también pueden sufrir este proceso de coprecipitación más intenso en el río Odiel, de forma que su relación entre ambos ríos es superior a 2 (Tabla 5.9).

La mayor proporción de Mg, Mn, Ni y Be respecto a los sulfatos en las aguas del río Odiel, con concentraciones aproximadamente similares a las del Tinto (Tabla 5.9), puede deberse a factores litológicos debido a una mayor abundancia de mineralizaciones hidrotermales de Mn y Ni en la cuenca del río Odiel (Cánovas et al., 2005a).

En cuanto al Ba, que presenta concentraciones superiores en el río Odiel, la explicación parece deberse a un control de solubilidad de este elemento por la barita, que se tratará en el apartado 5.3.2.

5.2.2. Fase particulada

Desde junio de 2006 a febrero de 2007 se determinó semanalmente, además de la concentración disuelta, la concentración total (fase disuelta más fase particulada) de los distintos elementos en el río Tinto en Niebla y Odiel en Gibralforte. Se tomaron un total de 24 muestras en el río Tinto y 22 en el Odiel a las que se les realizó una digestión ácida (Garbarino y Hoffman, 1999). La tabla 5.10 muestra un resumen de los resultados obtenidos, en forma de distribución relativa de cada elemento entre la fase disuelta y la fase particulada. Debido a imprecisiones analíticas algunos valores de la concentración disuelta superan ligeramente a los de la concentración total.

En el río Tinto casi la totalidad de los elementos se encuentran principalmente en la fase disuelta (valores de concentración en la fase disuelta divididos por la concentración total superiores al 95%). Sólo As, Ba y Pb poseen valores inferiores, comprendidos entre el 85 y el 95% (Tabla 5.10). En el Odiel también la mayoría de los elementos está en forma disuelta. Tan sólo Cr, Al, Fe y Na presentan valores inferiores al 95%.

En resumen, los principales elementos transportados por los ríos Tinto y Odiel se encuentran en la fase disuelta. Sin embargo, hay que tener en cuenta que durante este periodo no se han tomado muestras durante crecidas, cuando aumenta el material en suspensión transportado hacia el estuario (Achterberg et al., 2003). El transporte de metales en la fase particulada durante estos eventos de crecidas se trata en el capítulo 6.

Tabla 5.10. Distribución de elementos entre las fases disuelta y total en los ríos Tinto y Odiel. n: número de observaciones por encima del límite de detección. C.V: coeficiente de variación respecto a la media.

	n	Media	Mediana	Desv. Est.	C.V	Mínimo	Máximo
Río Tinto							
As	9	74%	85%	32%	44%	8,1%	98%
Ba	23	87%	89%	8%	9%	68%	103%
Pb	16	82%	94%	28%	34%	11%	104%
Fe	23	90%	97%	20%	22%	27%	104%
Cr	21	88%	97%	20%	22%	29%	102%
Mn	23	96%	98%	6,0%	6,3%	85%	105%
Cd	24	96%	99%	17%	18%	16%	105%
Al	24	95%	99%	17%	18%	17%	105%
Ni	23	100%	99%	4,0%	4,0%	93%	105%
Cu	24	96%	100%	19%	20%	8,1%	105%
Zn	23	100%	100%	2,8%	2,8%	92%	104%
Co	24	100%	101%	4,9%	4,9%	85%	105%
Río Odiel							
Cr	9	69%	68%	25%	37%	17%	103%
Fe	22	77%	87%	24%	32%	23%	96%
Al	22	87%	94%	21%	24%	30%	99%
As	5	86%	95%	20%	23%	52%	100%
Ba	22	91%	95%	10%	11%	64%	101%
Pb	8	96%	96%	2,5%	2,6%	91%	98%
Mn	21	97%	97%	5,7%	5,9%	84%	105%
Cd	22	97%	98%	6,6%	6,8%	81%	105%
Be	20	97%	99%	4,6%	4,7%	87%	102%
Ni	22	98%	99%	2,1%	2,1%	90%	100%
Co	22	99%	101%	5,0%	5,1%	88%	105%
Cu	22	99%	102%	6,3%	6,4%	80%	105%
Zn	22	100%	102%	4,0%	4,0%	92%	105%

5.3 Especiación e índices de saturación

Para conocer las especies en disolución y el estado de saturación del agua de los ríos Tinto y Odiel respecto de las principales fases minerales se ha utilizado el programa PHREEQC (Parkhurst y Appelo, 1999), completando su base de datos con las constantes termodinámicas de algunos minerales específicamente documentados en ambientes afectados por AMD, como la schwertmanita.

5.3.1 Especiación

Los análisis químicos de los constituyentes disueltos en el agua nos indican sus concentraciones totales, pero no la forma en la que se encuentran. Por ejemplo, los elementos que pueden tener distinto estado de valencia, como el Fe, pueden estar en formas oxidadas o reducidas en función del potencial redox. Además, algunos elementos se presentan casi exclusivamente en la forma iónica simple, como por ejemplo el cadmio en forma de Cd^{2+} (en realidad, aunque se expresen de esta forma los metales están rodeados de una esfera de hidratación compuesta por H_3O^+). Otros, como el calcio se encuentran en la forma iónica libre Ca^{2+} y en asociaciones inorgánicas sin carga (e.g., SO_4Ca , CO_3Ca) o cargadas

eléctricamente (e.g. CO_3HCa^+). Estas asociaciones cargadas y neutras son conocidas como complejos, se forman por las fuerzas de atracción eléctrica entre dos iones de cargas opuestas. También se pueden formar complejos de metales con sustancias orgánicas, aunque en este apartado no los trataremos.

La forma en la que esté un elemento controla su movilidad y concentración en el agua. Así, algunos metales son más móviles en condiciones reductoras mientras que otros lo son en condiciones oxidantes, por otro lado la existencia de complejos aumenta la solubilidad de los elementos. A veces la especie influye enormemente en la toxicidad del compuesto, como en el caso del arsénico que estudiaremos más adelante.

5.3.1.1. Especiación de Fe y otros metales tóxicos

En la figura 5.28 se representan los valores medios de la distribución de las especies de Fe y en la figura 5.29 su variación en función del pH. Debido los elevados valores de potencial redox en el río Tinto (Tabla 5.7) el Fe está principalmente en su estado férrico. Entre las especies disueltas de Fe(III), la predominante a pH menor de 2,9 es el complejo sulfatado FeSO_4^+ (80% del hierro férrico), mientras que la presencia de Fe^{3+} no supera el 16%. Cuando el valor de pH aumenta por encima de 3, la proporción de Fe en su forma libre y formando complejos con sulfatos disminuye, aumentando las especies hidroxiladas: FeOH^{2+} y Fe(OH)_2^+ (Fig. 5.29).

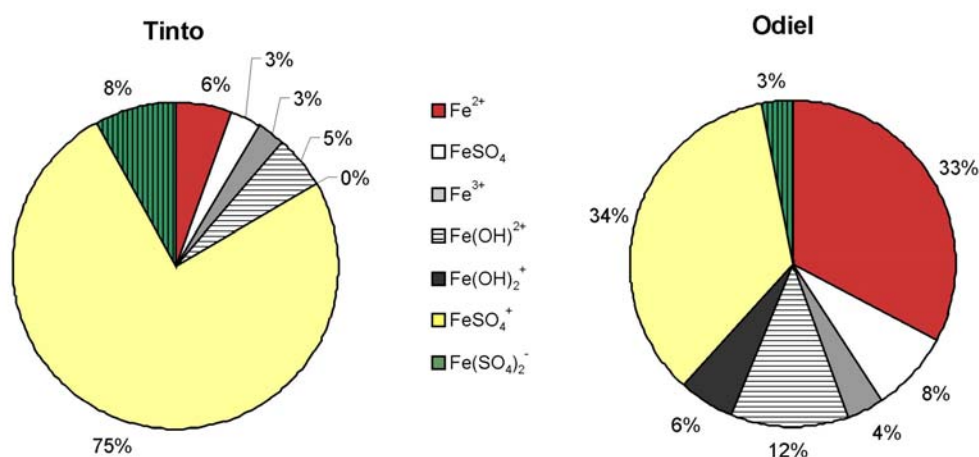


Figura 5.28: Valores medios de las especies de Fe en la desembocadura de los ríos Tinto y Odiel.

En cuanto al Fe(II) en el agua del río Tinto la especie mayoritaria es el ión libre Fe^{2+} , con valores superiores al 60% en todas las muestras, mientras que la especie sulfatada, FeSO_4 , supone menos del 40%.

En el río Odiel, debido a los menores valores de potencial redox, el Fe se encuentra principalmente en su estado ferroso (Fig. 5.28), mayoritariamente en la forma iónica libre Fe^{2+} . La especie predominante de Fe(III) depende del pH, a valores inferiores a 3,5, la más abundante es FeSO_4^+ . Como es lógico, cuando el pH aumenta, la concentración de las especies sulfatadas disminuye, cobrando importancia las especies hidroxiladas de Fe(III) (Fig. 5.29).

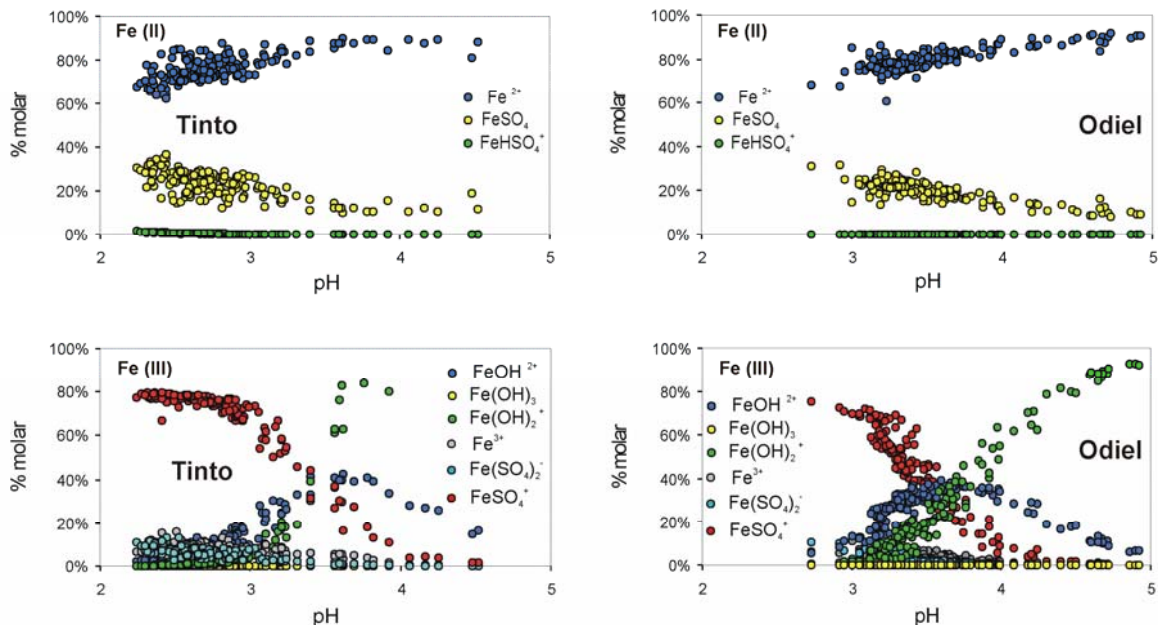


Figura 5.29: Distribución de las especies de Fe(II) y Fe (III) en la desembocadura de los ríos Tinto y Odiel en función del pH.

La elevada concentración de sulfatos en ambos ríos condiciona la formación de complejos sulfatados con otros metales. No obstante, los resultados de la especiación señalan una diferencia significativa entre los diferentes cationes, dependiendo si son monovalentes, divalentes o trivalentes. Los cationes monovalentes (Na^+ , K^+ , Li^+) se encuentran casi en su totalidad (98-99%) como iones libres (Na^+ , K^+ , Li^+). Los cationes divalentes (Ca^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Sr^{2+} , Zn^{2+}) se encuentran mayoritariamente como iones libres (59-82%), a excepción de Ba^{2+} y Pb^{2+} , donde la proporción de iones libres es similar a la de complejos sulfatados (43-57%). Los cationes trivalentes Al^{3+} y Fe^{3+} en cambio se encuentran mayoritariamente formando complejos sulfatados (67-78%), a excepción del Cr^{3+} .

La figura 5.30 muestra que cuando el pH aumenta a proporción de especies sulfatadas de los metales divalentes (CaSO_4 , CuSO_4 , ZnSO_4 , $\text{Zn}(\text{SO}_4)_2^{2-}$, NiSO_4 , CdSO_4 , etc.) disminuye, mientras la proporción de cationes libres (Ca^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , etc.) aumenta debido a los valores inferiores de actividad de sulfatos y metales. Por esta razón, en el río Tinto la proporción de cationes formando complejos con sulfatos es mayor que en el Odiel.

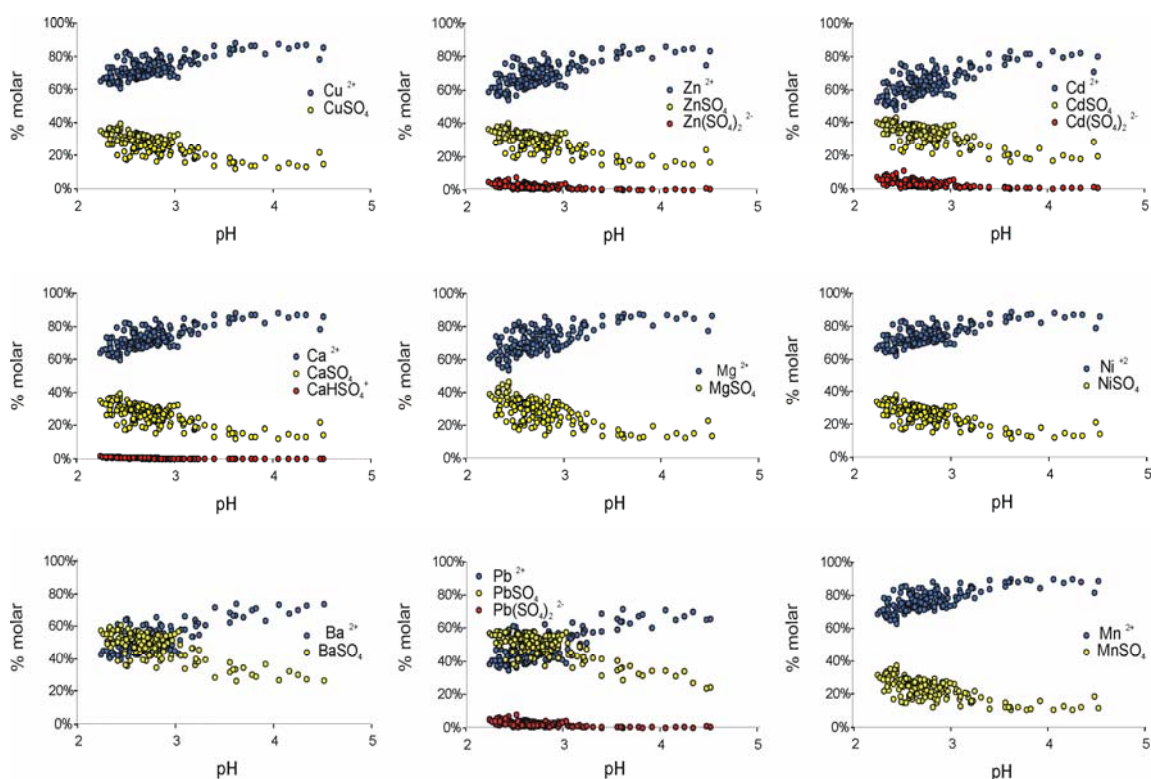


Figura 5.30: Especiación de los principales cationes disueltos en el Río Tinto en función del pH (Cánovas, 2008).

5.3.1.2 Especiación de arsénico

El arsénico es un metaloide que forma oxianiones en el agua, dependiendo del potencial redox y pH se encontrará en su forma reducida As(III) formando arsenitos o en su forma oxidada As(V) formando arseniatos. Además también puede encontrarse en formas orgánicas, pero estas especies no tienen mucha importancia en los ríos Tinto y Odiel (Sánchez Rodas et al., 2005). Es importante discernir qué especie de arsénico es la que existe en un sistema acuático, ya que la especie trivalente es unas 60 veces más tóxica que la pentavalente.

Según datos obtenidos del programa PHREEQC, casi el 100% del As en disolución en los puntos de muestreo de ambos ríos se encuentra como As (V). No obstante, los datos experimentales ponen de manifiesto que una parte importante del As disuelto en el río Odiel en Gibralfaró (hasta el 100% en el periodo húmedo) está en forma de As(III), lo que contradice los datos obtenidos por PHREEQC. Lindberg y Runnells (1984) atribuyen estas diferencias entre los valores de las especies redox analizadas y medidas a la falta de equilibrio entre diferentes parejas redox en la misma muestra y a las dificultades de la medida del potencial redox. En aguas ácidas de mina el Eh está controlado por las concentraciones de Fe(II) y Fe(III), pero parece no ser adecuado para estimar la distribución de otros elementos minoritarios, como el As.

Por ello se realizó un estudio experimental sobre la distribución de las especies disueltas de arsénico en arroyos afectados por drenaje ácido de minas de la cuenca de los ríos Tintos y Odiel. La metodología del muestreo, conservación de muestras y análisis se puede ver en Sarmiento (2007). Se utilizaron 17 puntos de la cuenca del Odiel y 7 puntos a lo largo del río Tinto (Fig. 5.31) en los que se realizaron varios muestreos.

Los resultados se muestran en la Tabla 5.11 y la Fig. 5.31. 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 zonas más afectadas por arsénico son las subcuencas del Meca y 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.

Tabla 5.11: Resumen de algunos resultados de los muestreos para especiación de arsénico.

	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
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
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

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 5.32.

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 H₂AsO₄⁻ 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 H₃AsO₄. 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).

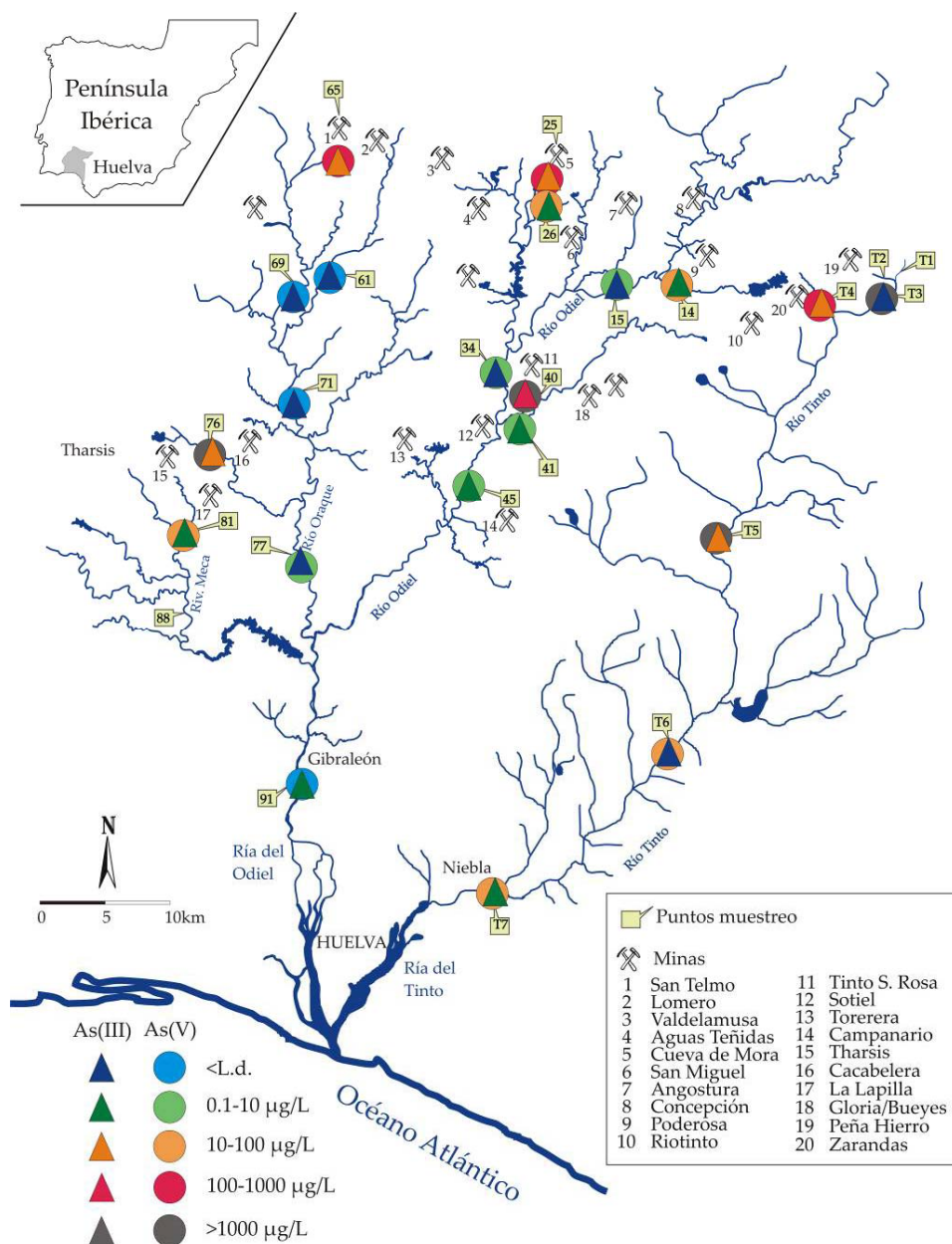


Figura 5.31: Ubicación de los puntos de muestreo, principales minas y concentración media de las especies de As en los puntos de muestreo en la cuenca del Odiel y río Tinto.

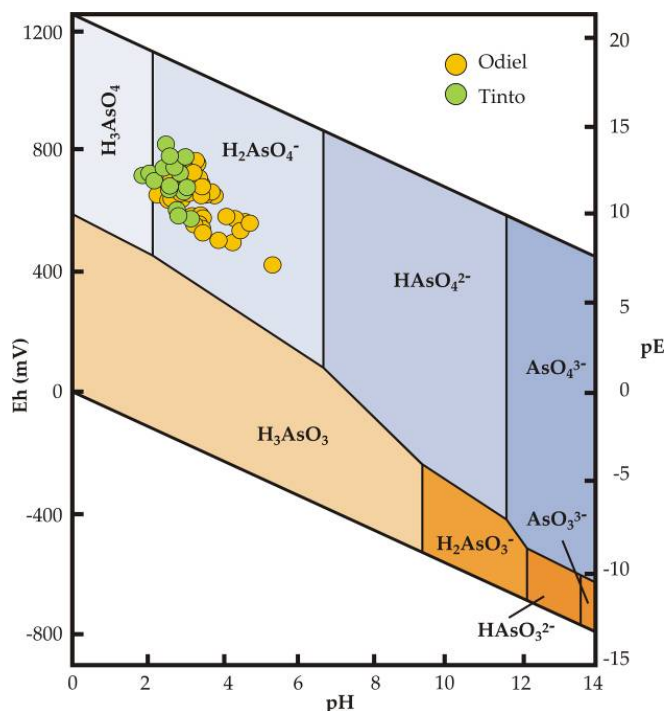


Figura 5.32: Especies de arsénico de las muestras estudiadas en el diagrama Eh-pH de especies acuosas de arsénico en el sistema As-O₂-H₂O en condiciones estándar. Los tonos azulados indican el campo donde predomina el As(V) y los tonos anaranjados el de As(III).

Efectos del hierro sobre la especiación del arsénico

No existe una clara relación entre el contenido total de arsénico y de hierro (Sarmiento, 2007), mientras que se observa como la ratio As(III)/(V) es mayor cuando aumenta el pH (Fig. 5.33a). Por otro lado, la concentración de As(III) disminuye con la concentración de oxígeno disuelto en el agua (Fig. 5.33b).

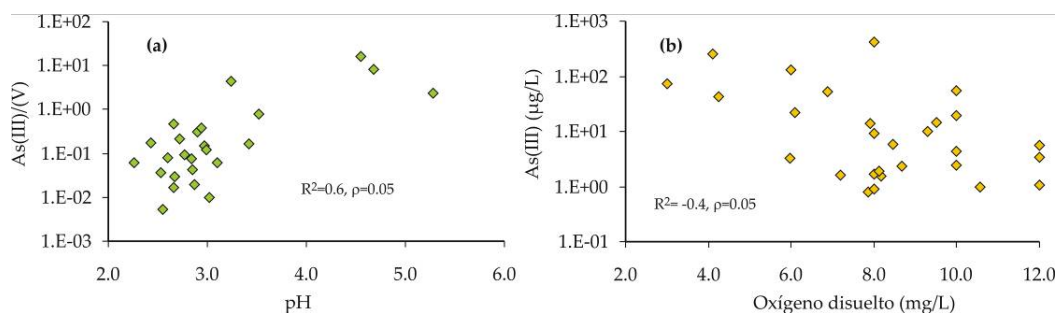


Figura 5.33: Relación entre el ratio As(III)/(V) y pH (a) y la concentración de As(III) y oxígeno disuelto (b) en las muestras estudiadas.

Además, la proporción de As(III) disminuye exponencialmente con la concentración de Fe total (Fig. 5.34a), al mismo tiempo que aumenta cuando lo hace la proporción de Fe(II) (Fig. 5.34b). Estos resultados indican que la relación entre las especies de As está relacionada con las propiedades físico-químicas del agua y con la concentración y solubilidad del Fe.

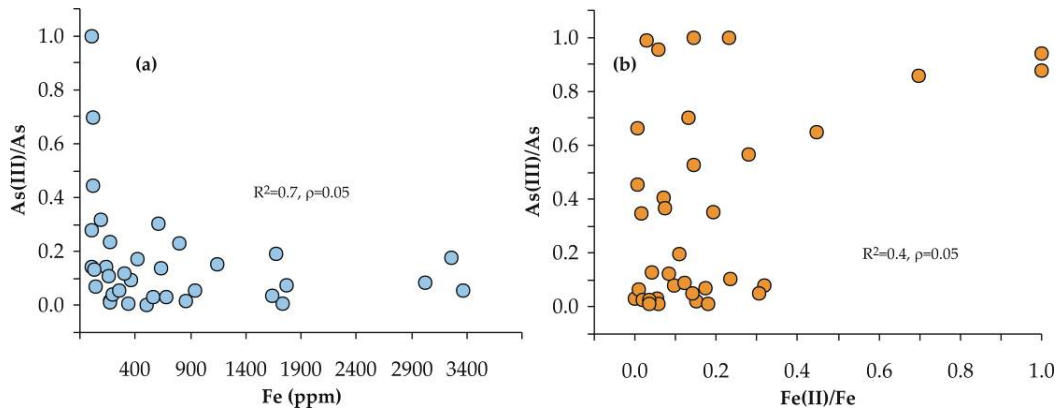


Figura 5.34: Relación entre la proporción de As(III) y (a) la concentración total de Fe y (b) la proporción de Fe(II).

La ratio Fe(II)/(III) aumenta al hacerlo el pH hasta un valor próximo a 3.5, a partir de donde disminuye ligeramente (Fig. 5.35a). Además, esta relación disminuye con el contenido de Fe total disuelto (Fig. 5.35b), lo que indica que las especies de Fe están fuertemente gobernadas por los procesos de precipitación de oxihidróxidos. El arsénico en solución tiende a ser fuertemente adsorbido/coprecipitado por este tipo de precipitados. En consecuencia, la movilidad en medios acuosos de las especies de As está íntimamente relacionada con las especies de Fe presentes en estos medios.

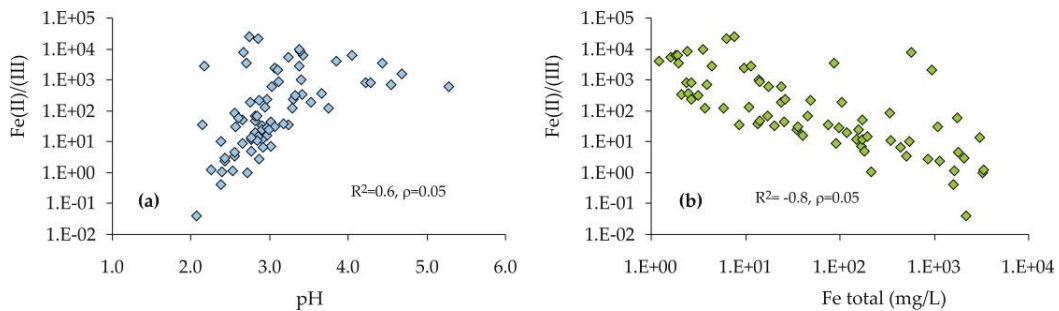


Figura 5.35. Relación entre el ratio Fe(II)/(III) y (a) pH y (b) contenido de Fe total disuelto.

Las reacciones de adsorción-desorción se describen 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. 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 (Fig. 5.36). La consecuencia de la curva de adsorción no lineal tan acusada del arseniato es que, incluso a concentraciones disueltas del orden de $\mu\text{g/L}$, la adsorción de arsénico sobre los óxihidróxidos férricos puede ser enorme. 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 a $\text{pH} < 7$.

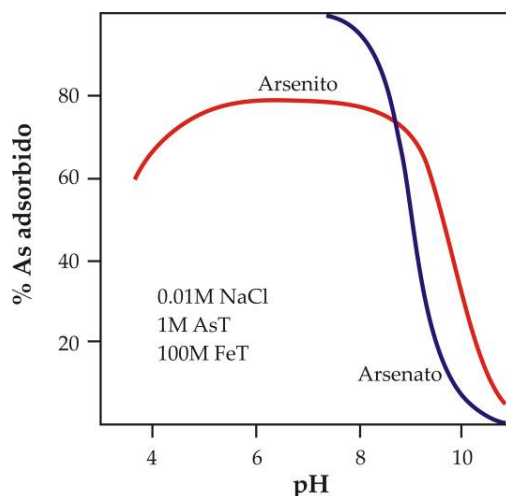


Figura 5.36. Curvas de adsorción de As(III) y As(V), en función del pH.

Por ello, en las muestras con pH más elevado y bajo contenido en Fe el As(III) es la especie predominante. No obstante, 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). 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.

Variaciones estacionales de las especies de arsénico

La concentración en elementos tóxicos que presentan tanto las aguas de la cuenca del Odiel como el río Tinto es menor en las épocas de mayores precipitaciones, debido fundamentalmente a procesos de dilución. Esta reducción de la contaminación va aparejada por un aumento de los valores de pH que puede influir en la ratio As(III)/(V), ya que ésta es mayor a medida que aumenta el pH (Fig. 5.33a). 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.

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.

En la figura 5.37 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 mayoría de las muestras presentan mayores concentraciones de As(III) en los meses de noviembre, octubre y abril (representados en color azul). 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). 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).

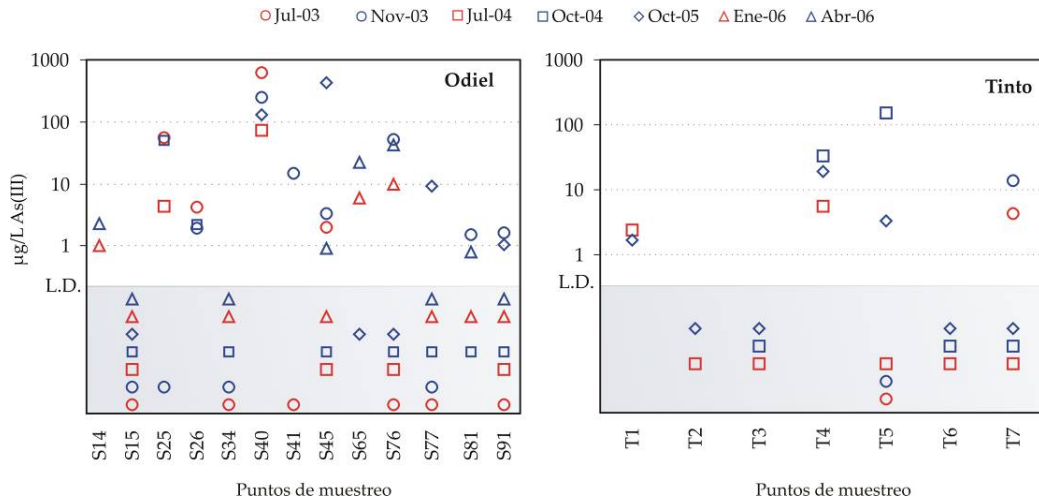


Figura 5.37: Concentración de As(III) en los puntos de muestreo analizados de la cuenca del Odiel y del río Tinto. (Los puntos situados sobre el área más oscura corresponden a valores por debajo del límite de detección. La ausencia de símbolo indica que la muestra no ha sido analizada).

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.

Ambas especies de arsénico disminuyen en las épocas de mayores precipitaciones (Fig. 5.38). Lo mismo ocurre en cuanto a los contenidos de Fe(III). 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.

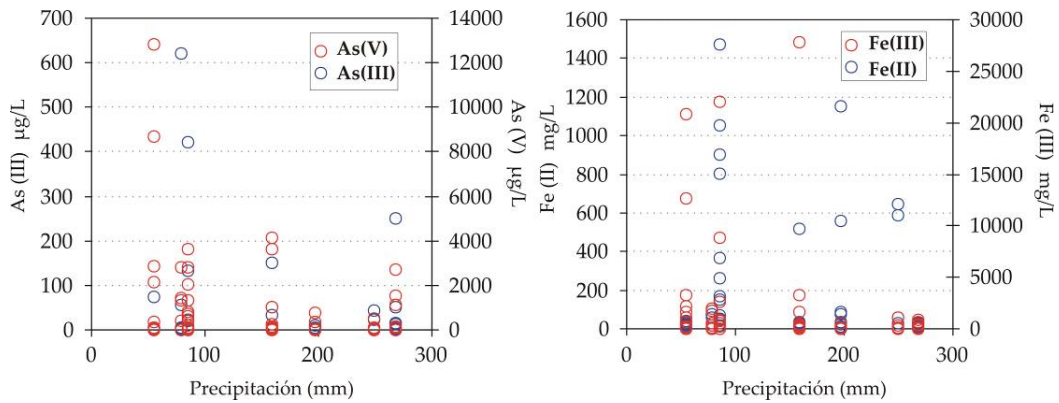


Figura 5.38: Relación entre la precipitación acumulada y los contenidos de las especies de Fe y As de cada muestra analizada en la cuenca del Odiel y río Tinto.

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 5.39 se han representado los ratios As(III)/(V) y Fe(II)/(III) frente a las precipitaciones. 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 más baja.

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 una dilución y 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 tendencia 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 5.31 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.

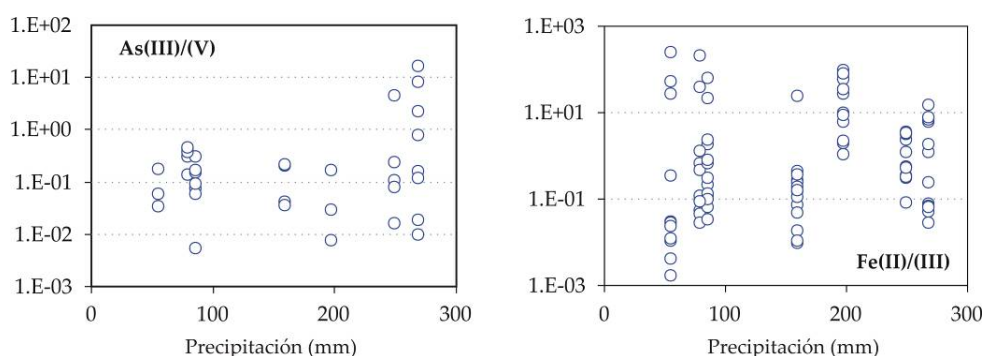


Figura 5.39: Relación entre la precipitación acumulada y las ratios de las especies reducida/oxidada del Fe y As de cada muestra analizada en la cuenca del Odiel y río Tinto.

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.

5.3.2 Índices de saturación

Como se expuso en el apartado 3.3.3, en aguas afectadas por AMD la elevada actividad de las diferentes especies químicas en disolución puede provocar la precipitación de fases minerales al alcanzarse la sobresaturación. Estas fases minerales, principalmente de Fe y Al, controlan la movilidad de un gran número de elementos debido a procesos de coprecipitación y/o adsorción. La tabla 5.12 muestra algunos parámetros estadísticos de los índices de saturación obtenidos.

5.3.2.1. Fases minerales de hierro

A $\text{pH} < 2$ el Fe(III) solo precipita en forma de sulfatos al alcanzar la sobresaturación por intensos procesos de evaporación, pero cuando aumenta el pH precipitan otras fases minerales de hierro. En las condiciones normalmente encontradas en las aguas de los ríos Tinto y Odiel se observa frecuentemente la precipitación de fases minerales de Fe de baja cristalinidad como jarosita o schwertmanita. En la tabla 5.12 se presenta un resumen de los resultados de índices de saturación obtenidos a partir del muestreo semanal en los ríos Tinto y Odiel, antes de su desembocadura en la Ría de Huelva.

Cuando los valores de pH son inferiores a 3 y existe una elevada actividad de sulfatos, las fases minerales más estables son las pertenecientes a la familia jarosítica, siendo la K-jarosita el miembro más común (Bigham et al., 1994; Jönsson et al., 2006). La precipitación de estos oxihidroxisulfatos de Fe ha sido documentada como fase principal en aguas afectadas por AMD (e.g. Nordstrom, 1982b), aunque su importancia en estos medios quizá haya sido sobreestimada (Bigham, 1994). En relación con otros

minerales de Fe, estas fases presentan una alta cristalinidad, lo cual las hace ser fácilmente identificables por su inequívoco patrón de difracción de rayos X, si bien distinguir de que especie jarosítica se trata, plantea serios problemas metodológicos (Bigham, 1994).

Tabla 5.12. Índices de saturación de las muestras de los ríos Tinto y Odiel respecto de algunas fases minerales. (1) Yu et al. (1999); (2) Bigham et al. (1996b).

Mineral	Mínimo	Máximo	Media	Mínimo	Máximo	Media
	Río Tinto			Río Odiel		
Ferrihidrita	-2,67	0,50	-1,38	-2,64	1,21	-1,16
Goethita	2,85	6,30	4,24	2,61	7,01	4,50
Jarosita-H	-11,0	2,56	-1,18	-11,1	1,47	-3,72
Jarosita-K	-5,50	6,04	1,65	-5,09	5,31	-0,20
Jarosita-Na	-8,90	3,28	-1,13	-9,14	2,27	-3,06
Plumbojarosita	-5,54	5,69	1,76	-3,44	5,96	-0,03
Schwertmanita ⁽¹⁾	-7,2	15,5	2,56	-8,27	20,0	1,95
Schwertmanita ⁽²⁾	-9,2	13,4	0,00	-10,8	15,9	-0,28
Al(OH) ₃ amorfo	-8,52	-2,21	-6,67	-6,97	-1,30	-4,58
Alunita	-6,96	4,96	-3,37	-4,69	5,57	0,30
Basalunita	-17,6	2,1	-12,8	-12,7	5,15	-5,83
Jurbanita	-1,18	0,63	-0,37	-0,40	1,13	0,13
Anglesita	-3,27	-0,29	-1,49	-3,23	-1,35	-1,99
Anhidrita	-4,09	-0,47	-1,35	-2,43	0,87	-1,48
Barita	-0,47	0,84	0,19	-0,63	3,31	0,21
Celestina	-2,71	-1,20	-1,83	-2,98	-1,34	-2,20
Epsomita	-4,36	-2,27	-3,28	-4,43	-2,48	-3,37
Yeso	-3,86	-0,28	-1,11	-2,19	-0,06	-1,29
Melanterita	-6,61	-2,80	-4,41	-8,00	-3,45	-5,17
Albita	-14,8	-6,08	-11,6	-12,1	-5,12	-8,8
Caolinita	-10,0	2,26	-6,39	-6,62	4,09	-2,07
Cuarzo	-0,52	1,08	0,38	-0,18	0,89	0,43

Como se aprecia en la figura 5.40, a pH < 3, existe sobresaturación en las aguas del río Tinto respecto a K-jarosita, jarosita microcristalina y plumbojarosita. Na-Jarosita y H-jarosita se encuentran próximas al equilibrio. A valores de pH superiores a 3, se produce la subsaturación respecto a Na-jarosita y H-jarosita, aproximándose a una situación de equilibrio respecto al resto de jarositas. En el río Odiel, donde el 75% de los valores de pH son superiores a 3,3, existe subsaturación respecto a H-jarosita y Na-jarosita en casi la totalidad de las muestras y condiciones cercanas al equilibrio respecto a K-jarosita, jarosita microcristalina y plumbojarosita.

En ambientes ácidos con valores de pH entre 3,0 y 4,5 y una concentración de sulfatos comprendida entre 1000 y 3000 mg/L, el mineral más estable es la schwertmanita, un oxihidroxisulfato de Fe de baja cristalinidad metaestable, con una elevada superficie específica (100-200 m²/g) y fácilmente soluble en oxalato amónico (Bigham, 1994). Muestras naturales de este mineral contienen entre un 10 y un 15% de sulfatos, incluidos en su estructura o bien adsorbidos sobre su superficie, lo cual se traduce en una relación molar Fe/S entre 5 y 8 (Bigham, 1994). Esto indica que la composición de este mineral es variable y por tanto también su solubilidad. Para este estudio se han utilizado la composición y constantes de estabilidad aportadas por Bigham et al. (1996b) y Yu et al. (1999). En la figura 5.40 se aprecia como en el río Tinto a partir de un valor de pH de 2,5, existe sobresaturación respecto a

schwertmanita. En el Odiel, se observa como en el rango de pH entre 3 y 4 existe un aparente estado de equilibrio respecto a este mineral, aunque los valores del índice de saturación muestran una elevada variación debido a la estequiometría de la reacción de solubilidad de este mineral.

Respecto a la goethita, aunque existen condiciones de sobresaturación en todas las condiciones de pH, este mineral no precipita directamente, sino que se forma por la transformación de fases metaestables como la schwertmanita y la jarosita (e.g. Webster et al., 1998; Schroth y Parnell, 2005).

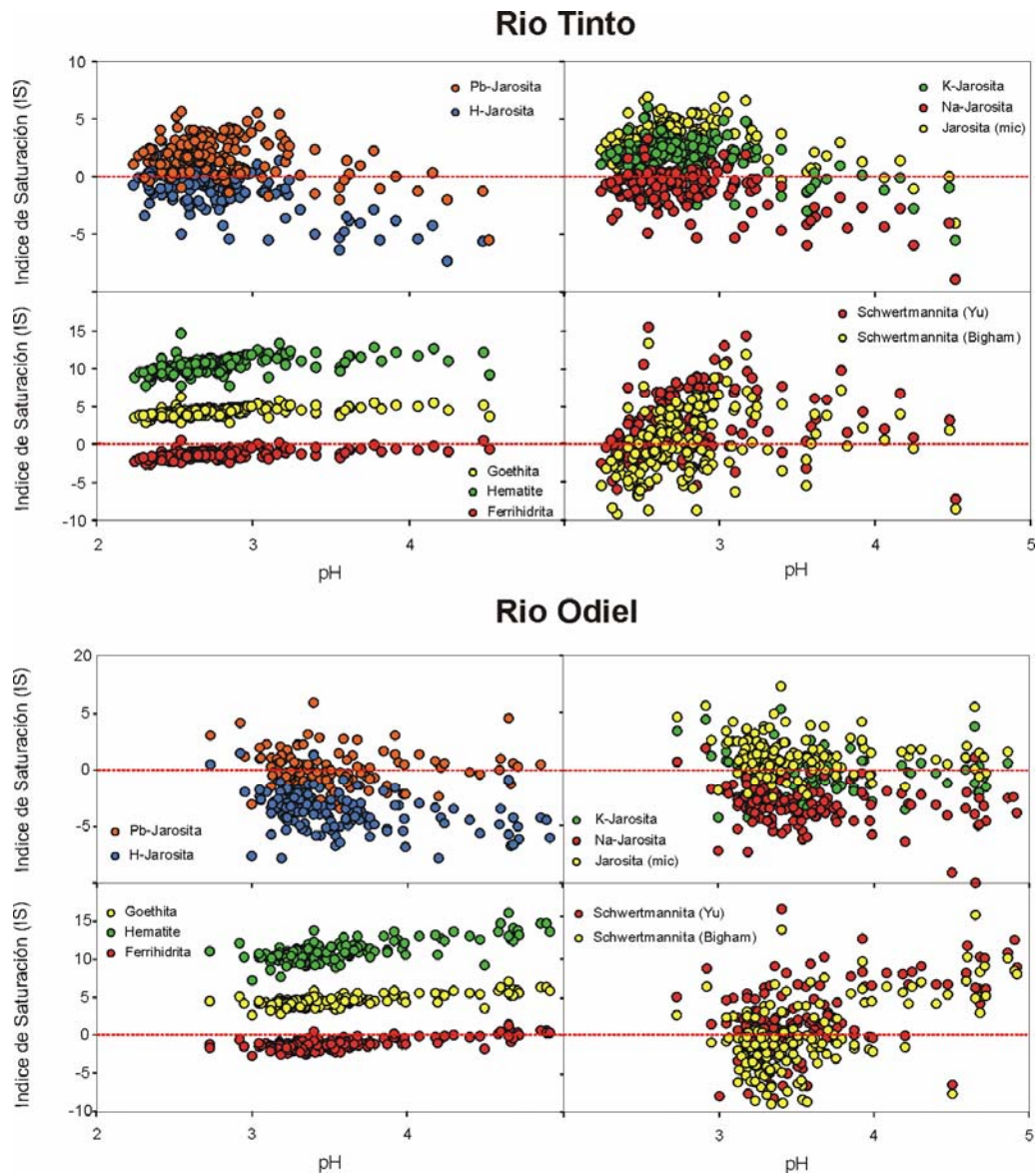


Figura 5.40. Índices de saturación en función del pH respecto de las principales fases minerales de Fe.

Por último, la ferrihidrita es un hidróxido de Fe estable a valores de pH mayores de 5. Dado que el 90% de las muestras de los ríos Tinto y Odiel presentan valores de pH inferiores a 3,2 y 4,3, respectivamente, la precipitación de ferrihidrita no está favorecida. La figura 5.40 muestra como en ambos ríos existen

condiciones de subsaturación para casi todas las muestras, acercándose a condiciones de equilibrio, únicamente a pH mayor de 4,5.

La figura 5.41 representa la relación entre la actividad del Fe^{3+} y el pH de las aguas de los ríos Tinto y Odiel. Se han trazado las líneas de solubilidad de las diferentes fases minerales de Fe estudiadas con los valores de la mediana de la actividad de SO_4^{2-} , Na^+ , K^+ y Pb^+ en cada río. En el río Tinto, en el rango de pH de 2 a 3 se observa como las aguas del río Tinto no siguen ninguna línea de solubilidad y se disponen casi paralelamente al eje horizontal. En el rango de pH entre 3 y 5, las muestras pertenecientes al Tinto, parecen alinearse sobre las líneas de solubilidad de schwertmanita. En el Odiel, en el rango de pH de 3 a 4 las muestras se ajustan sobre las líneas de solubilidad de la schwertmanita y K-jarosita, mientras que en el rango de pH entre 4 y 5 parece que se distribuyen a lo largo de la línea de solubilidad de la ferrihidrita.

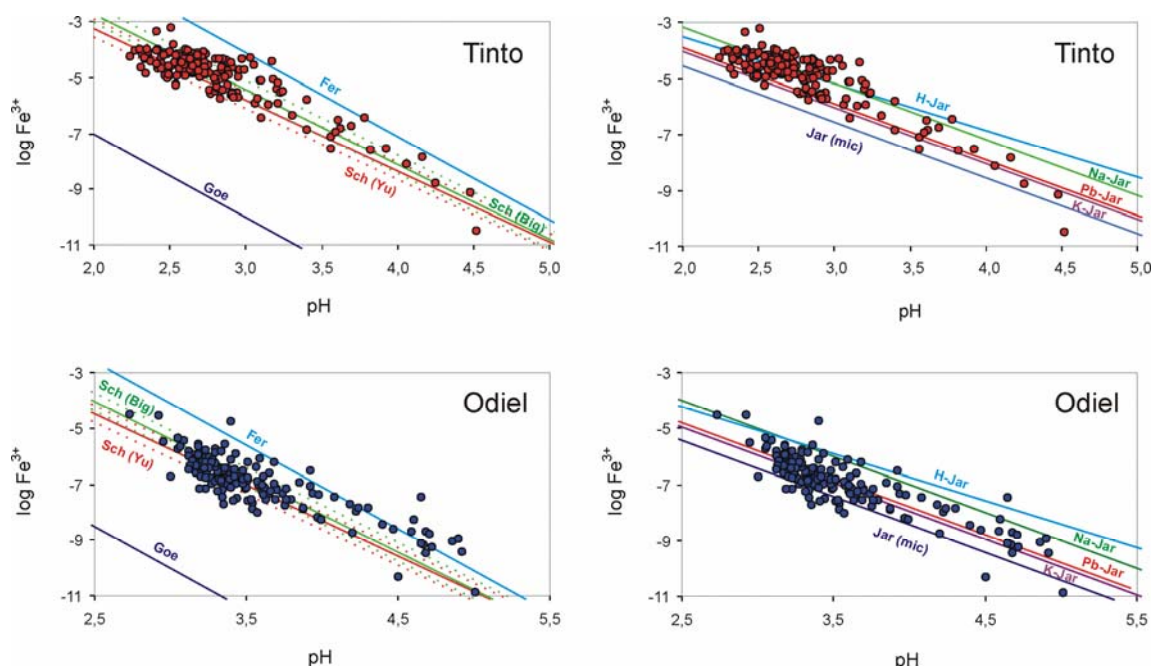


Figura 5.41: Relación entre $\log \text{Fe}^{3+}$ y el pH. Las líneas representan la solubilidad de: Goe: goethita, Fer: ferrihidrita, Na-jar: natrojarosita, K-jar: K-jarosita, H-jar: H-jarosita, Pb-Jar: plumbojarosita, Sch(Yu): schwertmanita (Yu et al., 1999), Sch(Big): schwertmanita (Bigham et al., 1996b). Se han considerado los valores de la mediana de la actividad en los ríos Tinto y Odiel. Las líneas discontinuas paralelas a la schwertmanita corresponden a la extensión de $\pm 2,5$ de su producto de solubilidad (Cánovas, 2008).

Si se representan las muestras de ambos ríos en el campo de estabilidad del sistema Fe-S-K-O-H (Fig. 5.42) propuesto por Bigham et al. (1996b), se observa como las muestras del río Tinto se distribuyen principalmente entre los campos de estabilidad de la jarosita y la schwertmanita. Esto podría explicar porqué en los gráficos de la Fig. 5.41 no se ve ninguna alineación, puesto que podría ocurrir precipitación de jarositas y schwertmanita dependiendo de los valores de pH y de la actividad de los distintos elementos que intervienen en su composición.

Hudson-Edwards et al. (1999) y Fernández-Remolar et al. (2005) han documentado la presencia de jarosita y schwertmanita en el río Tinto. Estas fases también han sido descritas en la parte alta de la cuenca del Odiel por Acero et al. (2006) y Sánchez-España et al. (2005a y 2006a). En el río Odiel las muestras se localizan principalmente en los campos de estabilidad de schwertmanita y ferrihidrita (Fig. 5.42).

Acero et al. (2006) y Cánovas et al. (2010) han mostrado que es importante la fase mineral que precipite pues tienen distinta tendencia a adsorber/coprecipitar elementos tóxicos. Así la schwertmanita retiene una elevada cantidad de As mientras que el Pb tiene una mayor tendencia a adsorberse/coprecipitar con las jarositas. No obstante, estos elementos pueden ser desorbidos durante la transformación de estas fases a otras más estables como goethita y hematites.

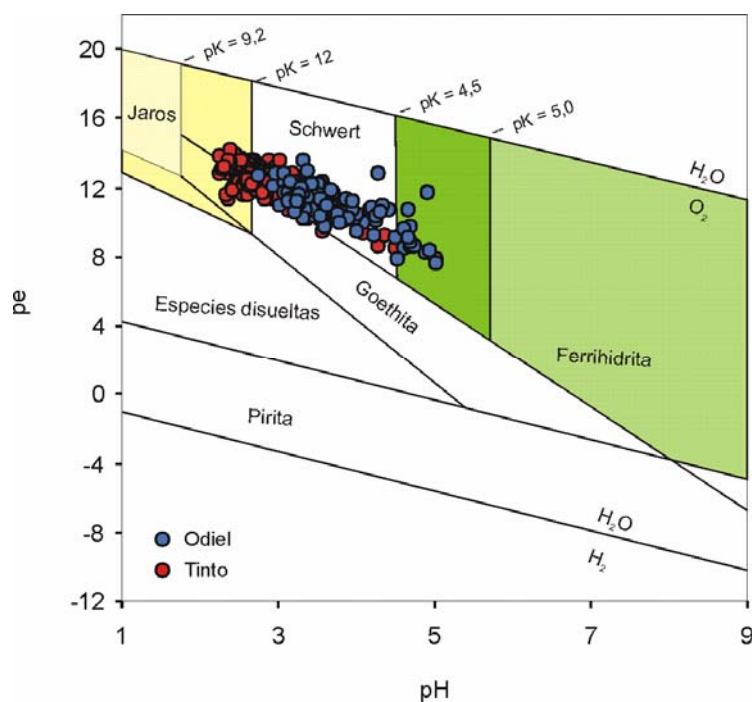


Figura 5.42. Campos de estabilidad de las fases minerales de Fe en función del pH y potencial redox y situación de las muestras de los ríos Tinto y Odiel. Las áreas de color más intenso representan la expansión de los campos de estabilidad de K-jarosita y ferrihidrita para constantes de solubilidad menores. Valores de actividad de $\log \text{SO}_4 = -2,32$; $\log \text{K} = -3,78$; $\log \text{Fe}^{2+} = -3,47$ y $\log \text{Fe}^{3+} = -3,36$ o $-2,27$.

5.3.2.2. Fases minerales de aluminio

Con el aumento del pH hasta valores próximos a 4,5 se puede producir la precipitación de fases minerales de Al. Las principales fases que pueden precipitar en aguas ácidas son la alunita, basaluminita y gibbsita microcristalina o hidróxidos de Al amorfos. (Fig. 5.43).

Como se ha comentado en el apartado 3.3.3., a pesar de su aparente estabilidad termodinámica, la jurbanita no tiene un rol importante en el control de la solubilidad de Al, dado que esta fase mineral no ha sido documentada en ambientes afectados por AMD. En el río Tinto existe ese aparente equilibrio y es evidente que no puede existir ese control de solubilidad de Al por la jurbanita, dado que los bajos valores de pH no hacen posible la precipitación de aluminio, que tiene un comportamiento conservativo en el río Tinto (Cánovas, 2008).

Sánchez-España et al. (2006b) propone la basaluminita, o bien su precursor la hidrobasaluminita como la fase mineral que podría controlar la solubilidad de Al a valores de pH cercanos a 4,5 en el río Odiel. Este control podría ser efectivo en los tramos fluviales donde los lixiviados ácidos procedentes de las áreas mineras son neutralizados al mezclarse con aguas no afectadas por AMD, pero no en el punto de muestreo de Gibralfón. La basaluminita es una fase mineral cuya estabilidad es muy sensible a los

valores de pH. Las aguas de los ríos Tinto y Odiel están fuertemente subsaturadas a valores de $\text{pH} < 4$. Cuando el pH aumenta, el descenso de protones en disolución provoca un rápido aumento en el índice de saturación de la basaluminita, llegando a condiciones de sobresaturación a $\text{pH} 4,3$.

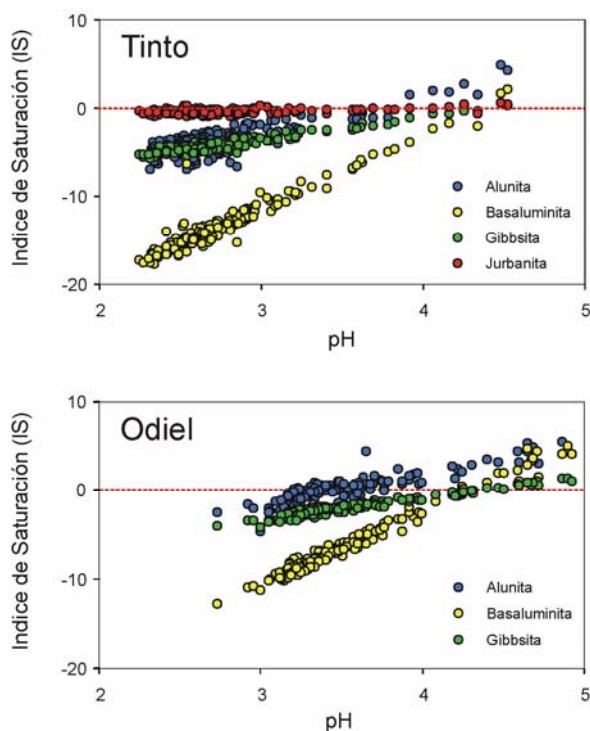


Figura 5.43: Índices de Saturación de las aguas de los ríos Tinto y Odiel respecto de las principales fases minerales de Al.

Otro mineral que puede controlar la concentración de Al en aguas ácidas es la alunita. Se trata de un hidroxisulfato de Al estable en el rango de $\text{pH} 3,3 - 5,7$ y con una actividad de SO_4^{2-} de 10^{-4} a 10^{-2} M (Nordstrom, 1982). En la figura 5.43 se observa como las muestras del río Tinto presentan condiciones de subsaturación respecto a esta fase mineral a valores de pH menores de 3,3, un estado próximo al equilibrio en el rango de $\text{pH} 3,3 - 4$ y condiciones de sobresaturación a partir de ese valor. En el río Odiel, los valores del índice de saturación están cercanos al equilibrio o ligeramente por encima, dado que las condiciones son más propicias para la estabilidad de la alunita. El 75% de las muestras del río Odiel se encuentran en un rango de pH de 3,3 a 5,1 y el valor de la mediana de la actividad del ión sulfato es de $10^{-2,5}$ M. Por tanto, en algunas condiciones sería posible un control de la solubilidad del Al por alunita en el río Odiel.

5.3.2.3. Otras fases minerales

Debido a la elevada actividad del ión sulfato en los ríos Tinto y Odiel, la concentración de ciertos elementos como Ca, Mg, Sr, Ba, Pb, etc., puede estar controlada por la precipitación de sulfatos. La figura 5.44 muestra los índices de saturación de las muestras de los ríos Tinto y Odiel respecto a diferentes sulfatos encontrados habitualmente en ambientes afectados por AMD. Todas las muestras se encuentran subsaturadas respecto a yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), celestina (SrSO_4), anglesita (PbSO_4) y epsomita (MgSO_4), aunque los valores registrados en el Tinto son ligeramente superiores a los del Odiel. La barita, en cambio, muestra condiciones próximas al equilibrio en ambos ríos, con un valor medio del índice de saturación próximo a 0,2.

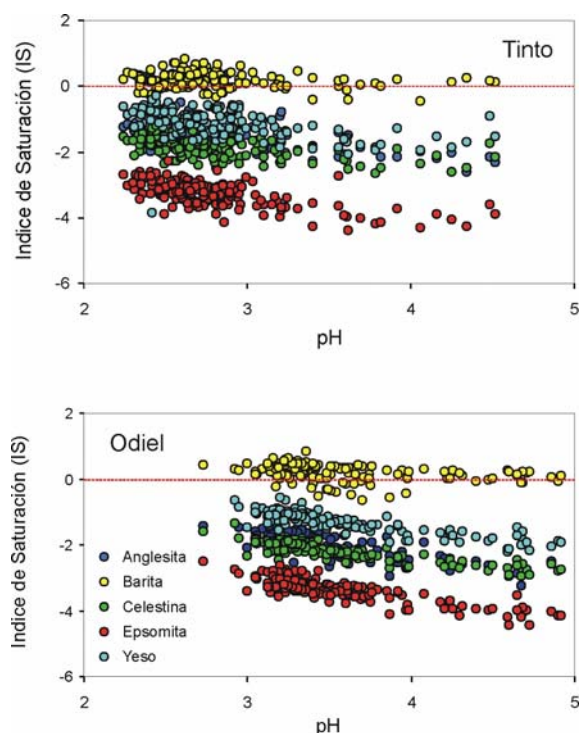


Figura 5.44: Índice de saturación en los ríos Tinto y Odiel respecto a diferentes sulfatos.

La figura 5.45 muestra claramente el control en la solubilidad de Ba ejercido por la barita en los ríos Tinto y Odiel. La mayoría de las muestras se distribuyen a lo largo de su línea de solubilidad, de forma que cuando se tienen elevadas contenidos de sulfatos las concentraciones de Ba son muy pequeñas y viceversa. Ello también queda reflejado mediante análisis multivariantes (Cánovas, 2008).

Por el contrario, parece evidente que no existe un control de la solubilidad del Sr y Ca por la celestina y yeso o anhidrita, respectivamente. Aunque en el caso del Ca no se puede descartar este control en las muestras con mayor contenido en sulfatos.

Las muestras se encuentran subsaturadas respecto a anglesita en ambos ríos, aunque los índices de saturación en el río Tinto están más próximos al equilibrio. No obstante las muestras del Tinto tienen una distribución con un límite superior paralelo ($IS = -1$) a la línea de solubilidad de la anglesita, aunque por debajo de ésta. Este control podría ser ejercido en tramos del río más cercanos a la zona minera, de forma que cuando la concentración se diluye por aportes de aguas naturales tendríamos esa disposición paralela a la línea de saturación (Cánovas et al., 2007).

Sin embargo, existen otros minerales que podrían controlar la solubilidad del Pb. Nieto et al. (2003) mostraron que la beudantita ($PbFe^{3+}(AsO_4)(OH)_6$) puede ser un importante sumidero de Pb en las zonas mineras donde se produce la oxidación de la galena. Hudson-Edwards et al. (2003) también citan que este papel puede jugarlo la beaverita ($Pb(Fe, Cu)_3(SO_4)_2(OH)_6$). Hubbard (2007) se lo atribuye a la plumbojarosita ($Pb_{0.5}Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$) e incluso el yeso ($CaSO_4$) podría retener cantidades importantes de Pb según Buckby et al. (2003).

Por último, es evidente un control de la solubilidad de Si dado que las aguas de ambos ríos se encuentran cercanas al equilibrio respecto a sílice amorfa (Tabla 5.12). Sarmiento (2007) identifica las formaciones estromatolíticas localizadas en las proximidades a los focos de AMD como sumideros de silicio. Estas formaciones se originan favorecidas por la acción de algas fotosintéticas (*Euglena mutabilis*,

Klebsormidium sp, etc.) que aceleran la oxidación de Fe(II) y la precipitación de fases de Fe(III), (Elbaz-Poulichet et al., 2000; Casiot et al., 2004).

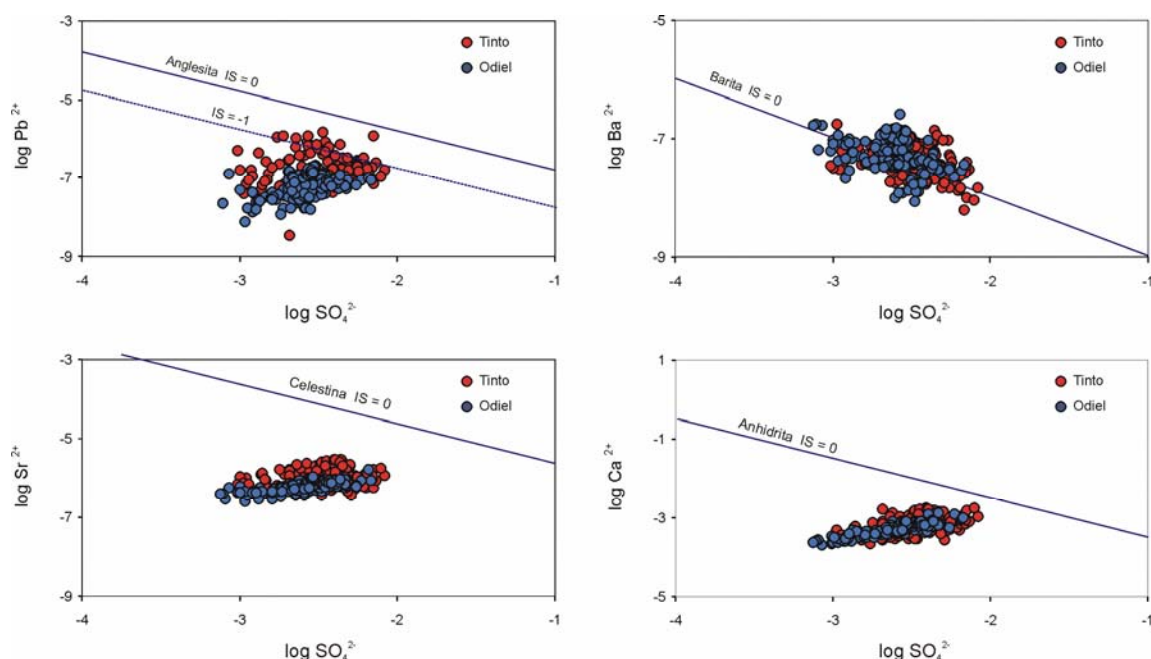


Figura 5.45: Relación entre la actividad de sulfatos y diferentes cationes en las aguas de los ríos Tinto y Odiel. Las líneas representan el campo de solubilidad de las diferentes fases sulfatadas. En el caso de la anglesita también se representa mediante línea discontinua el valor de $\text{IS} = -1$.

Hay que resaltar que este análisis se ha realizado próxima a la desembocadura de los ríos Tinto y Odiel, en zonas más próximas a los focos de generación de AMD puede existir la precipitación de otras fases minerales.

5.4 Variaciones estacionales

Existe un ciclo estacional de los niveles de contaminación en los ríos Tinto y Odiel. Durante el verano la oxidación de los sulfuros alcanza su mayor tasa de reacción debido a que las elevadas temperaturas provocan el aumento de la actividad microbológica y por, tanto, los procesos de oxidación de la pirita. Por otro lado, en esta época las aportaciones de agua a los ríos son mínimas y los únicos 'acuiferos' de cierta importancia lo constituyen las zonas mineras debido a las enormes escombreras generadas que favorecen la infiltración de las precipitaciones. De esta forma, los vertidos de lixiviados ácidos constituyen la principal aportación a los ríos.

En estas condiciones la intensa evaporación que ocurre en las masas de las masas de agua superficiales provoca la concentración de elementos disueltos y el descenso de los valores de pH, lo que produce, a su vez, la sobresaturación de diversas sales sulfatadas evaporíticas (ver apartado 3.3.3), que precipitan sobre el cauce de ambos ríos y las zonas mineras distribuidos por sus cuencas (Buckby et al., 2003; Olías et al., 2004; Sánchez-España et al., 2005a; Cánovas et al., 2007; Sarmiento, 2007).

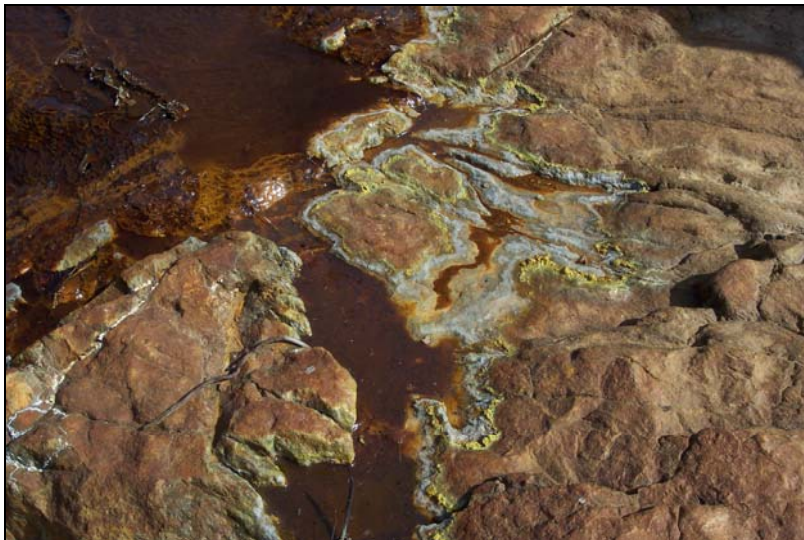


Figura 5.46: Sales evaporíticas precipitadas durante el verano en los lixiviados de la mina Tinto Santa Rosa.

La composición química de estas sales está condicionada por la de las aguas de las que proceden (Buckby et al., 2003). Además, como se ha comentado, estas sales incorporan una gran cantidad de elementos traza (As, Cd, Co, Ni, etc.) en su estructura.

Buckby et al. (2003) estiman que durante el estiaje se acumulan en la cuenca del río Tinto entre 28 y 30 toneladas de sales solubles evaporíticas. Estas sales suponen un almacén temporal de acidez, sulfatos y metales (Alpers et al., 1994; Cravotta, 1994; Nordstrom y Alpers, 1999; Hammarström et al., 2005).

La disolución de estas sales con las primeras lluvias después del verano, principalmente en septiembre y octubre, provoca la liberación de la acidez, sulfatos y metales que contienen, registrándose los niveles de contaminación más altos a lo largo del año en ambos ríos y alcanzándose concentraciones elevadísimas de sulfatos y metales (Figs. 5.47 a 5.49).

La duración y los niveles de contaminación durante el lavado de sales evaporíticas depende de la distribución e intensidad de las precipitaciones. Por ejemplo, durante el otoño de 2002 las precipitaciones registradas durante octubre fueron únicamente de 42 mm y se tiene un amplio periodo de elevado niveles de contaminación hasta mediados de noviembre (Figs. 5.47 a 5.49), cuando se registraron intensas precipitaciones. Sin embargo, en octubre de 2003 y 2004 las precipitaciones fueron de 180 y 140 mm, por lo que el lavado de las sales evaporíticas acumuladas durante el estiaje fue más rápido y se alcanzaron mayores niveles de contaminantes.

Cuando existen precipitaciones significativas durante la época de estiaje se pueden producir pequeños episodios menores de lavado de sales. Así, en junio de 2006 una precipitaciones de aproximadamente 30 mm en tan sólo unas horas provocaron la disolución de las sales formadas hasta entonces, aumentando puntualmente la concentración de sulfatos y metales en ambos ríos, con mayor incidencia en el Tinto (Figs. 5.47 a 5.49).

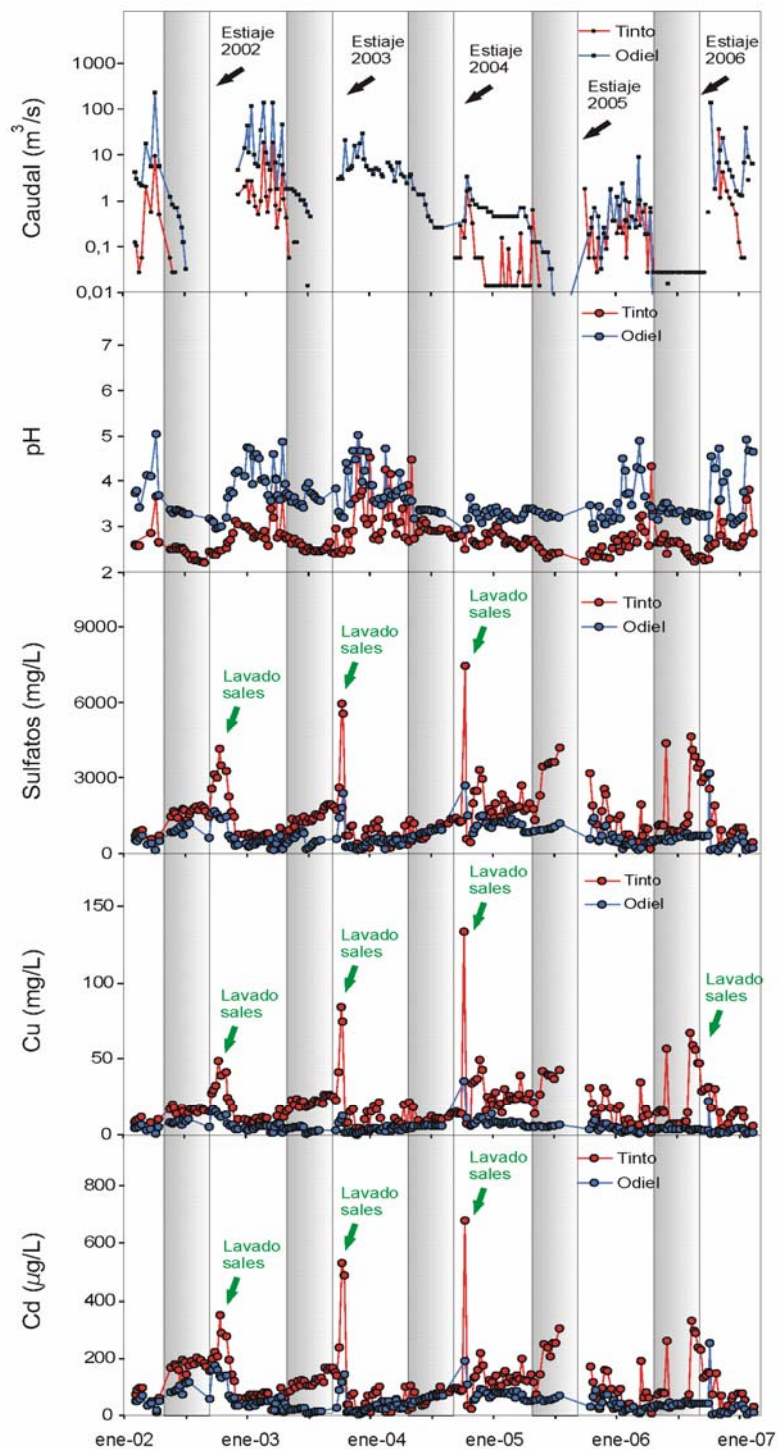


Figura 5.47: Variación temporal del caudal, pH, sulfatos, Cu y Cd en los ríos Tinto y Odiel (Cánovas, 2008)

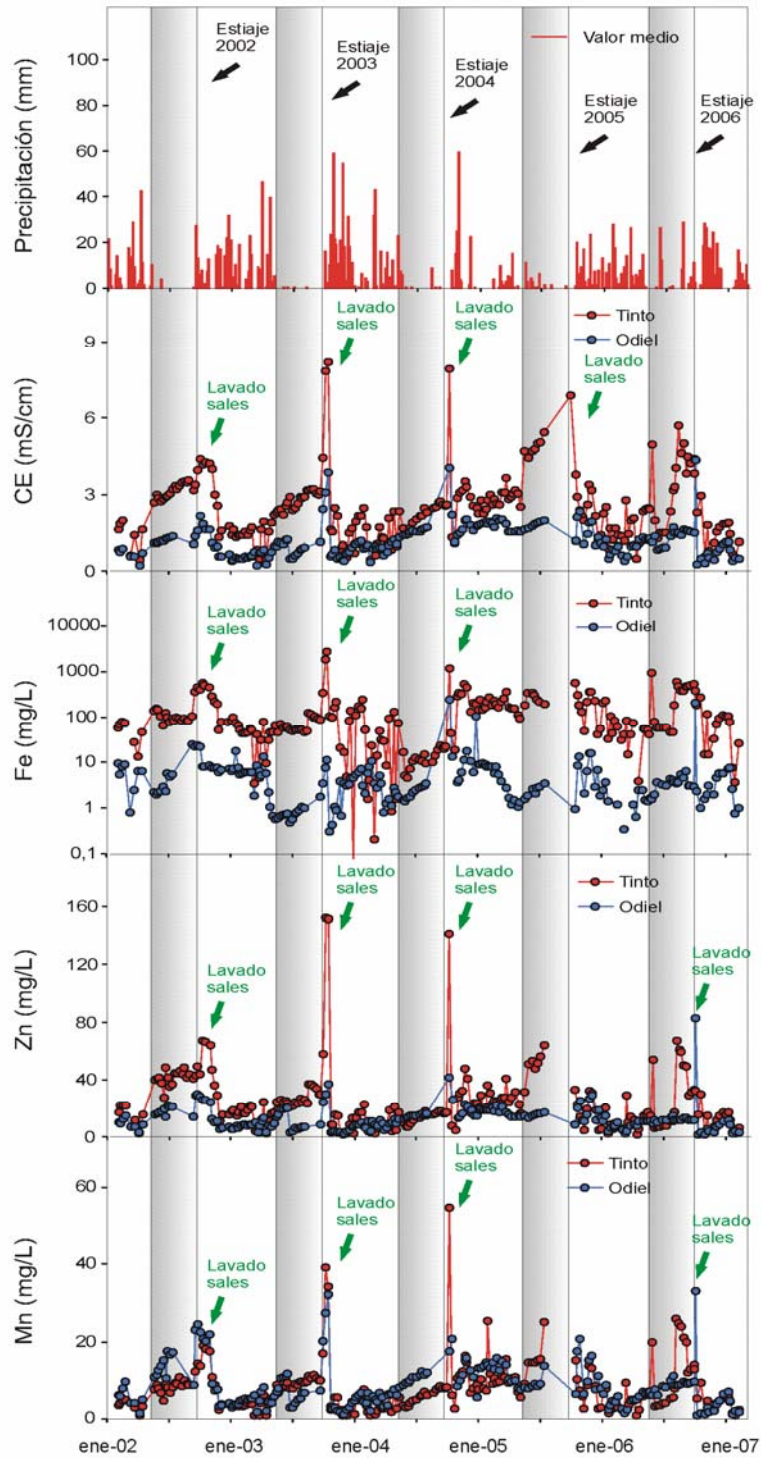


Figura 5.48: Variación temporal de las precipitaciones, conductividad eléctrica (CE), Fe, Zn y Mn en los ríos Tinto y Odiel (Cánovas, 2008).

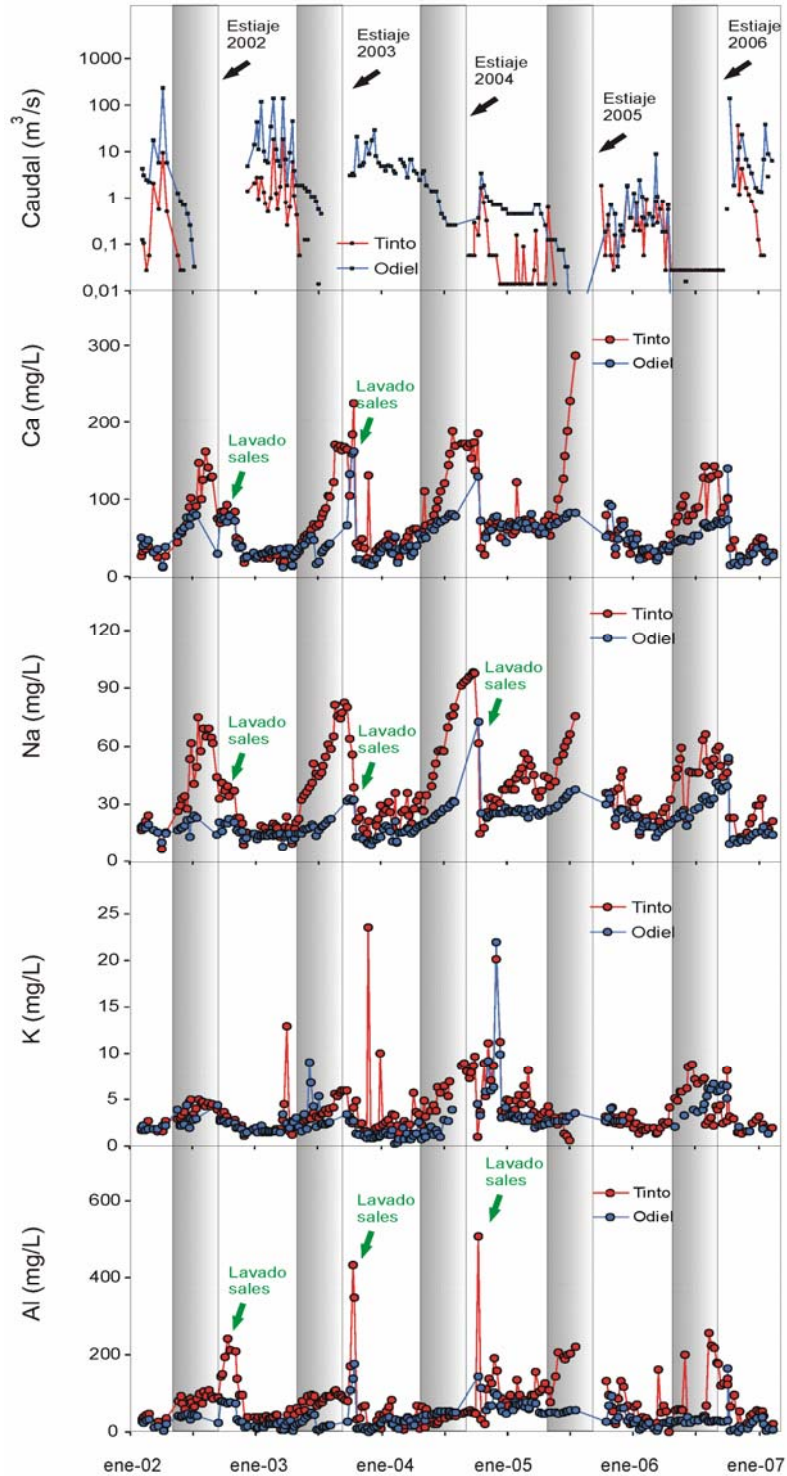


Figura 5.49: Variación temporal del caudal y la concentración de Ca, Na, K, Li, y Al en los ríos Tinto y Odiel (Cánovas, 2008).

Durante el periodo de lavado de sales también se produce la liberación al medio de elementos que no proceden de los sulfuros, como Al, Ca, Li, Mg, Mn, etc. (Figs. 5.47 a 5.49), que pueden encontrarse en las sales evaporíticas en forma de trazas o formando sulfatos (yeso, anhidrita, epsomita, etc.). En el análisis del estado de saturación del agua realizado en el apartado 5.3.2 se comentó que estas sales estaban subsaturadas en los ríos Tinto y Odiel. No obstante hay que tener en cuenta que estas muestras corresponden al agua que fluye en los ríos. La precipitación de estas sales tiene lugar en las zonas donde el agua queda estancada y en las proximidades de los focos mineros, donde se alcanzan concentraciones bastante superiores y se puede producir la sobresaturación de estos minerales.

Por el contrario, se comprueba que la concentración de Na (y también de Sr) disminuye en ambos ríos durante los procesos de lavado de sales (Fig. 5.49). Na y Sr se encuentran en bajas concentraciones en las sales solubles evaporíticas encontradas en la FPI (Buckby et al., 2003; Sánchez-España et al., 2005; Cánovas et al., 2008). Además, durante el verano su concentración sufre un fuerte aumento, junto con Ca, Si y Li, sobretudo en el río Tinto, debido a la hidrólisis de los minerales neógenos del tramo final de su cuenca (ver apartado 5.1.1.2). Estas elevadas concentraciones en el agua y muy baja concentración en las sales evaporíticas hacen que la concentración de Na y Sr descienda debido a la dilución producida por las aguas de escorrentía.

A finales del otoño y principios del invierno las precipitaciones suelen ser mucho más intensas lo que, junto al descenso de las temperaturas, provoca que lleguen a los ríos importantes volúmenes de escorrentía superficial, produciendo un efecto de dilución en las aguas de los ríos Tinto y Odiel. Por ello, aumentan los valores de pH en ambos ríos y disminuye la mineralización del agua, registrándose los valores de concentración de sulfatos y metales más bajos del año (Figs. 5.47 y 5.49). Cuando se producen precipitaciones muy intensas el caudal de los ríos sube bruscamente, produciendo una importante dilución que da lugar a que en las figuras de la evolución temporal.

En la primavera, cuando las precipitaciones son menores y aumentan las temperaturas, el caudal del río disminuye debido a la menor escorrentía superficial, los valores de pH disminuyen progresivamente mientras la mineralización del agua aumenta debido al mayor aporte de lixiviados procedentes de los focos emisores de AMD. Como consecuencia, se produce un aumento progresivo de la concentración de los principales elementos estudiados hasta llegar al estiaje, cerrando el ciclo de la variación anual de la calidad de las aguas.

En las figuras 5.50 y 5.51 se ha representado la evolución estacional en forma de diagramas de caja. Existen algunas diferencias entre ambos ríos, como la evolución de la concentración de Fe. Los valores más bajos de contenido en Fe en el Tinto se alcanzan al final del periodo lluvioso (febrero-abril), luego aumentan durante la primavera y se estabilizan o descienden ligeramente durante el estiaje, en lugar de aumentar como sulfatos, Mn, Zn, etc. Ello se debe a una precipitación intensa de oxihidroxisulfatos de Fe durante el verano. Como se ha comentado en el estiaje se favorecen las reacciones de hidrólisis de los minerales del lecho del río, aumentando la concentración de Ca, Sr, Li, etc. Esta reacción consume acidez, por lo que se favorece la precipitación de fases minerales de Fe, que tamponan el pH del agua. Por otra parte, debido a la intensa evaporación durante este periodo se produce la sobresaturación del agua respecto a diferentes sulfatos de Fe en las zonas donde el agua está estancada y en el entorno de las minas, lo que también provoca una disminución de la concentración de este elemento.

En el río Odiel, la concentración de Fe desciende al inicio del estiaje (Fig. 5.51). Sin embargo, esta tendencia se invierte aumentando a partir de junio. Así, mientras en el río Tinto se observa una disminución de la concentración de Fe durante el estiaje respecto a la concentración de sulfatos, Al, Cu, Mn, Zn, etc., en el Odiel se produce un enriquecimiento de Fe respecto a estos elementos. Las concentraciones de Fe en el río Odiel durante el verano son muy bajas. Además, como se ha comentado anteriormente, está principalmente en forma de Fe(II).

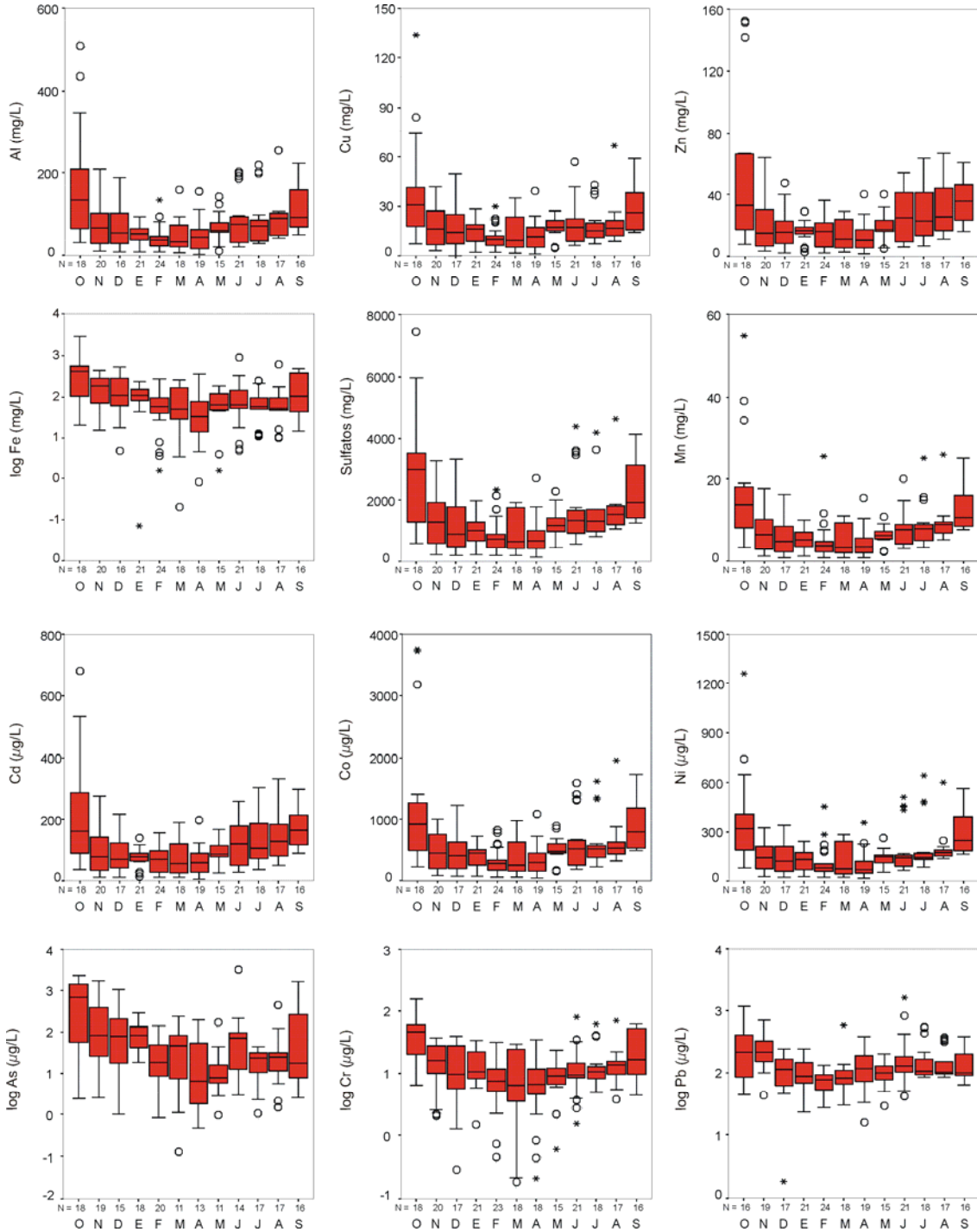


Figura 5.50: Diagramas de caja de la variación mensual de la concentración de algunos elementos en el río Tinto en Niebla (Cánovas, 2008).

LA CONTAMINACIÓN MINERA DE LOS RÍOS TINTO Y ODIEL

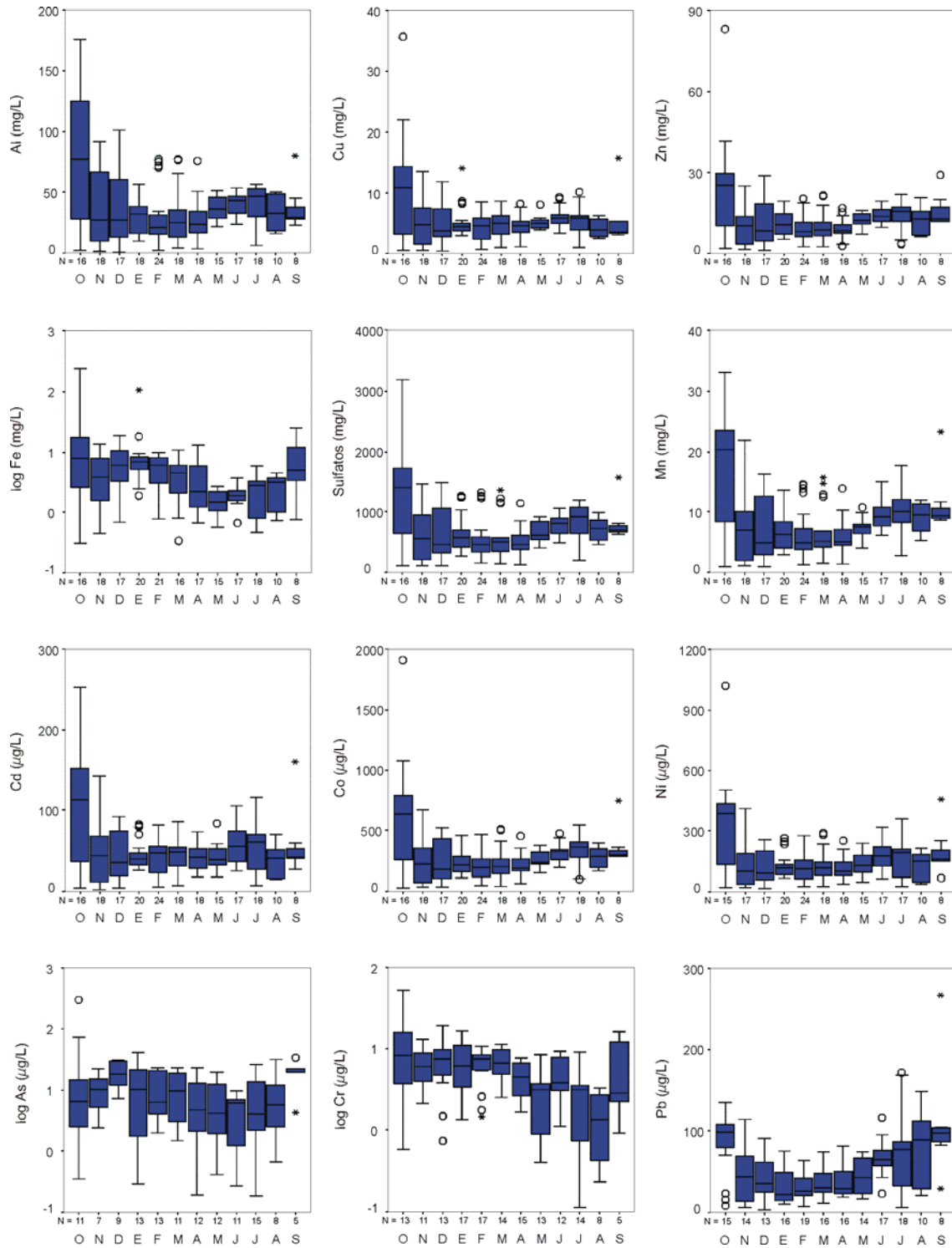


Figura 5.51: Diagramas de caja de la variación mensual de la concentración de algunos elementos en el río Odiel en Gibraltor (Cánovas, 2008).

Por otro lado en el Odiel la concentración de Al no aumenta durante el verano e incluso disminuye ligeramente, al contrario que sulfatos y el resto de elementos asociados (Fig. 5.51). Ello podría indicar un cambio en el sistema de tamponamiento del pH en el Odiel durante el verano, pasando a efectuar este papel alguna especie de Al.

El Pb también sigue un comportamiento diferente en ambos ríos durante el estiaje. Mientras en el Odiel aumenta su concentración de forma considerable, en el Tinto se mantiene o disminuye ligeramente. Según se comenta en el apartado anterior, este hecho podría deberse a que la solubilidad de la anglesita controle la concentración de Pb en el río Tinto, mientras que en el Odiel no se supera el producto de solubilidad de este mineral por las menores concentraciones de sulfatos y Pb.

La calidad del agua de los ríos Tinto y Odiel no sólo varía a lo largo del año. También sufre variaciones interanuales debido, fundamentalmente, a las precipitaciones. En la figura 5.52 se representa la relación entre la precipitación media en la cuenca de los ríos Tinto y Odiel y el valor anual de la mediana de la concentración de los elementos analizados en ambos ríos.

El año hidrológico 2004/05 fue un periodo muy seco, con precipitaciones próximas a 300 mm en ambos ríos. En este año se alcanzaron los valores máximos anuales para la mayoría de los elementos, mientras que durante el más lluvioso (año 2003/04 con 722 mm) se produjeron los valores más bajos. Esto refleja el proceso de dilución generado por las precipitaciones. En la figura 5.52 se observa una buena correlación entre la mayoría de elementos y las lluvias registradas.

Por otro lado, la concentración de un elemento normalmente disminuye cuando aumenta el caudal debido a procesos de dilución. Sin embargo, en algunos ríos la concentración puede aumentar o ser independiente del caudal (Sherrell y Ross, 1999). En la figura 5.52 se aprecia la relación entre caudal y concentración disuelta de sulfatos y de algunos elementos en los ríos Tinto y Odiel. En términos generales, la concentración disminuye con el aumento de caudal. Sin embargo, existen periodos donde esta relación cambia, registrándose para un mismo caudal valores de concentración que difieren incluso varios órdenes de magnitud en el caso del Fe. Estas variaciones serán analizadas más detalladamente en el capítulo siguiente.

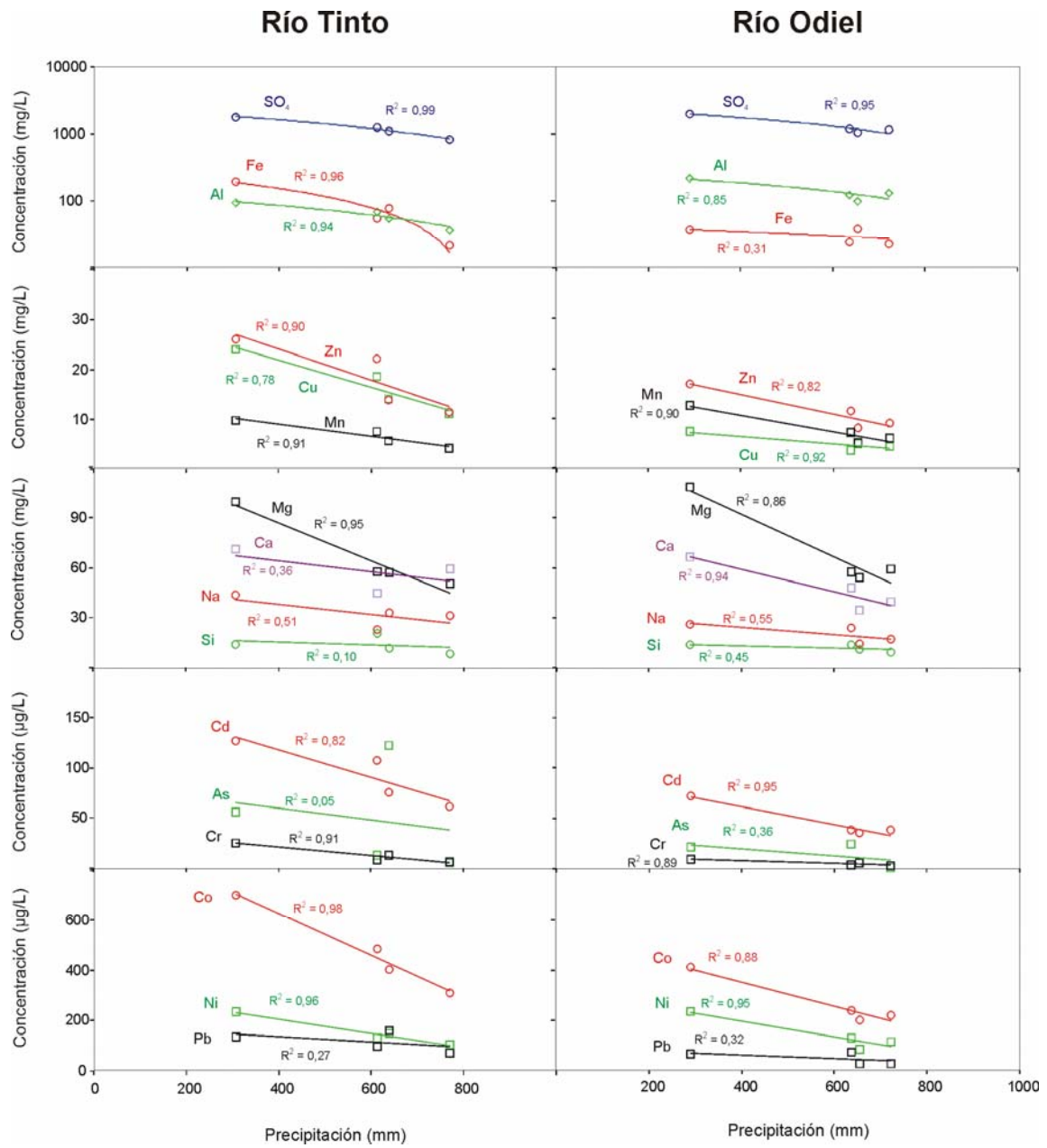


Figura 5.52: Relación entre el valor anual de la mediana de la concentración de diferentes elementos del río Tinto en Niebla y Odiel en Gibraleón (Cánovas, 2008).

6. CARGA CONTAMINANTE

Este capítulo se basa en el cálculo de la carga contaminante realizado por Olías et al. (2006) y Cánovas (2008). Aunque existen otras estimaciones previas (Braungardt et al., 2003; Sainz et al., 2004; Sarmiento et al., 2004) se basan en un número de muestras mucho menor y, por tanto, sus resultados están sometidos a un mayor error. El periodo estudiado comprende desde 1996 a 2007.

Para este capítulo se han empleado los análisis realizados semanalmente por nosotros en el río Tinto en Niebla y en el Odiel en Gibrleón además de los efectuados en estos puntos por la red ICA de la Agencia Andaluza del Agua (antiguamente por la Confederación Hidrográfica del Guadiana) y por la Delegación Provincial de Huelva de la Consejería de Medio Ambiente.

6.1 Metodología

6.1.1 Cálculo de la carga contaminante

La estimación de la carga contaminante transportada por un río es complicada, pues en la mayoría de los casos se dispone de medidas continuas de caudal en determinados puntos del río (estaciones de aforos) pero la concentración de contaminantes se mide menos frecuentemente (semanal, quincenal, mensual, etc.).

La forma más simple de calcular la cantidad de un elemento transportada por un río, durante un periodo de tiempo determinado, es realizar una media de la concentración obtenida en los análisis efectuados durante ese periodo (C_m en la ecuación 6.1) y multiplicarla por la aportación del río durante el mismo. Este método, aunque muy sencillo, conlleva un gran error pues al variar los caudales también varía de forma importante la concentración de los elementos. Así los grandes caudales, que son los que aportan una mayor cantidad de agua y elementos disueltos, suelen tener una concentración menor. Estos grandes caudales suceden durante pocos días al mes, de forma que estadísticamente es poco probable muestrearlos. Por ello, esta metodología conlleva normalmente una sobreestimación de la carga contaminante.

$$C_m = \frac{C_1 + C_2 + \dots + C_n}{n} \quad (6.1)$$

Podríamos realizar una estimación más precisa teniendo en cuenta el caudal del día de muestreo, para así ponderar la importancia de ese valor de concentración dentro del conjunto de análisis realizados. Así, por ejemplo, si tenemos cuatro muestras en un mes y tres de ellas representan la concentración de contaminantes en condiciones de bajo caudal y la cuarta corresponde a una avenida, debemos darle más peso a esta última. La concentración media ponderada (C_{mp}) se calcularía como:

$$C_{mp} = \frac{C_1 Q_1 + C_2 Q_2 + \dots + C_n Q_n}{Q_1 + Q_2 + \dots + Q_n} \quad (6.2)$$

Esta concentración media ponderada la multiplicaríamos por la aportación mensual para calcular el aporte de ese elemento.

Sin embargo este método tampoco es correcto cuando hay grandes variaciones de caudal y las muestras no son representativas de las distintas condiciones hidrológicas del periodo. Por ejemplo, si consideramos la situación el río Tinto en noviembre de 2001 (Fig. 6.1) vemos que aunque se realizaron cuatro análisis no se muestreó la gran crecida de principios de mes, que en sólo tres días supuso el 88% de la aportación mensual. En este caso estamos sobrevalorando la carga contaminante, pues asignamos a los grandes caudales una concentración mayor de la que en realidad deben tener, ya que las muestras correspondientes a los caudales más bajos están menos diluidas.

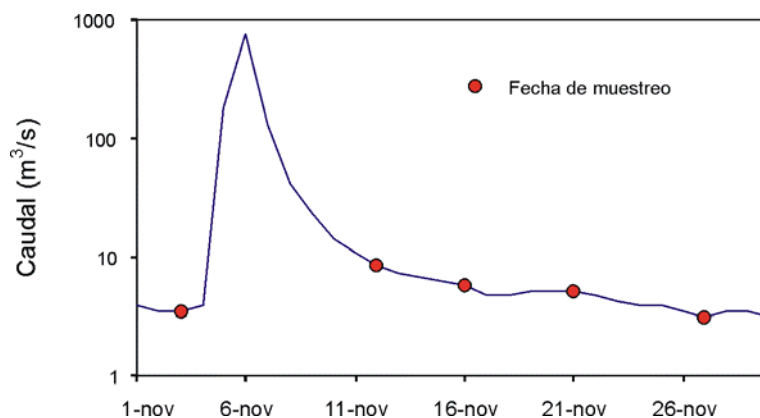


Figura 6.1: Evolución del caudal del río Tinto en noviembre de 2001 y muestreos realizados.

Otro método para la estimación de la carga transportada se basa en la correlación del caudal con la concentración de los elementos. Los valores de concentración suelen disminuir al aumentar el caudal del río. Si podemos establecer una relación entre caudal y concentración, a partir de la medida diaria de caudal podríamos calcular la concentración del elemento en aquellos días en los que no existen muestras.

Cuando las correlaciones entre caudal y concentración son estadísticamente significativas, este método es más preciso que los anteriores (Preston et al., 1989; Quilbé et al., 2006) aunque mucho más laborioso pues las correlaciones no son siempre fáciles de establecer. Por ejemplo, como se ha visto en el apartado 5.4 de la evolución estacional de las concentraciones, a principios del año hidrológico las primeras precipitaciones producen el lavado de los productos de lixiviación de la pirita acumulados a lo largo del verano y las sales solubles precipitadas en la cuenca. De este modo, en vez de producirse una dilución con el aumento de caudal se produce un aumento de la concentración de contaminantes. Una vez que se han lavado estas sales, la concentración de elementos disminuye y, con el mismo caudal, podemos tener valores muy distintos a los del inicio del año hidrológico.

Además, en los ríos Tinto y Odiel el establecimiento de estas correlaciones se complica por la presencia de muestras que no guardan buena correlación con el caudal por varias causas (vertidos mineros no controlados, desembalses, etc.). Todo ello hace que la relación entre caudal y concentración no sea constante a lo largo del año. Por otro lado, existen algunos elementos, como As, Fe y Pb, que no siempre presentan una correlación significativa con el caudal y, por tanto, no se les puede aplicar esta metodología.

En los cálculos realizados a continuación se ha aplicado este último método siempre que ha sido posible. El procedimiento seguido ha consistido en identificar, para cada año hidrológico, los periodos en los que se mantiene la relación entre caudal y concentración y calcular la ecuación de regresión correspondiente.

Como ejemplo, se muestra la relación entre Cd y caudal para el año 1996/97 en el río Tinto (Fig. 6.2). Se observa como la correlación para el conjunto del año es baja, pero ésta se incrementa notablemente cuando se separan distintos periodos. El primer periodo (14-nov-96 a 5-dic-96) corresponde al primer lavado importante después del otoño, de forma que las concentraciones se incrementan con el caudal. El segundo intervalo corresponde a todo el invierno e inicio de la primavera (6-dic-96 a 21-abr-97). Esta evolución se ve interrumpida por un aumento de caudales en abril (22-abr-97 a 24-may-97). Posteriormente los caudales son escasos, pero en junio se produce un nuevo incremento como respuesta a las precipitaciones, que provoca un incremento de la concentración de contaminantes (Fig. 6.2).

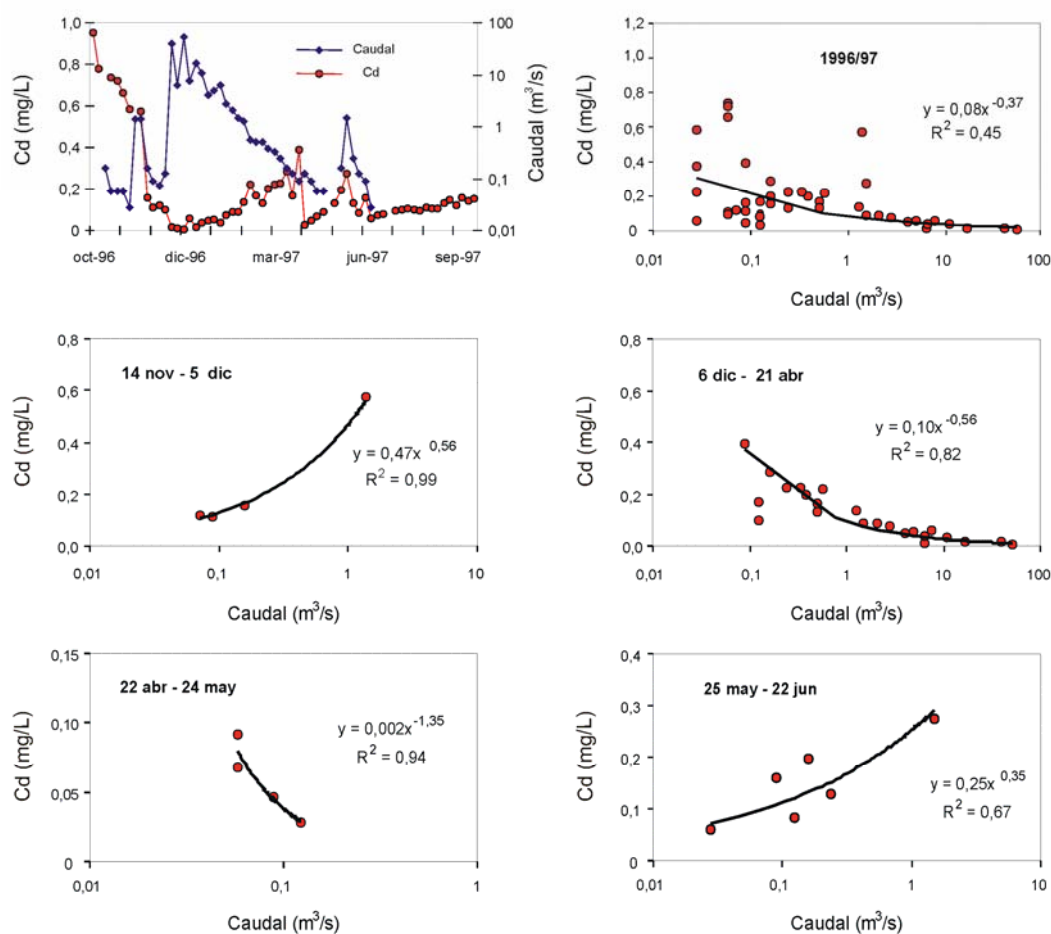


Figura 6.2: Relación entre el caudal del río Tinto y la concentración de Cd durante el conjunto del año hidrológico 1996/97 y para los distintos periodos homogéneos identificados.

Una vez obtenidas las ecuaciones de regresión se calcula la concentración y la carga contaminante a partir de los caudales diarios. A partir de los aportes diarios se obtiene los aportes mensuales y anuales de cada elemento. En aquellos periodos en que las correlaciones obtenidas no fueron significativas por la existencia de algunas muestras extrañas (elevadas concentraciones de metales o por el contrario, por muy bajas concentraciones), se ha utilizado el método de la media ponderada, comprobando que las muestras representan razonablemente la variabilidad de los caudales.

6.1.2 Problemática de los datos de caudal

La exactitud del cálculo de la carga contaminante depende de la representatividad de las muestras, de la precisión de los análisis químicos y de la exactitud de los datos de caudal. Respecto a los datos analíticos, el protocolo utilizado ha sido evaluado por diversos laboratorios y los análisis han sido contrastados con materiales de referencia, por lo que poseen una elevada fiabilidad. Sin embargo no se puede afirmar lo mismo en cuanto a los datos de caudal, como se comenta a continuación.

Los datos de caudal diario de las dos estaciones de aforos han sido facilitados por la Cuenca Atlántica Andaluza (antiguamente Confederación Hidrográfica del Guadiana). Sin embargo, presentan numerosos periodos sin información como se muestra en la tabla 6.1. Las estaciones de aforos de Gibraleón y Niebla

(Fig. 6.3) están equipadas con limnigrafos que tienen un funcionamiento muy deficiente. La plumilla que registra las variaciones de nivel en el limnigráfico a menudo se queda atorada, sin tinta, etc. Las condiciones del pozo limnigráfico tampoco son las idóneas. Tras las crecidas de ambos ríos, un gran volumen de material en suspensión arrastrado por el río puede quedar retenido taponando la conexión con el pozo limnigráfico, imposibilitando el registro de las variaciones de nivel. Así, en el caso del río Odiel faltan datos en 33 meses del periodo considerado (24% del periodo). En el caso del río Tinto existen aún menos datos disponibles (27% de los meses).

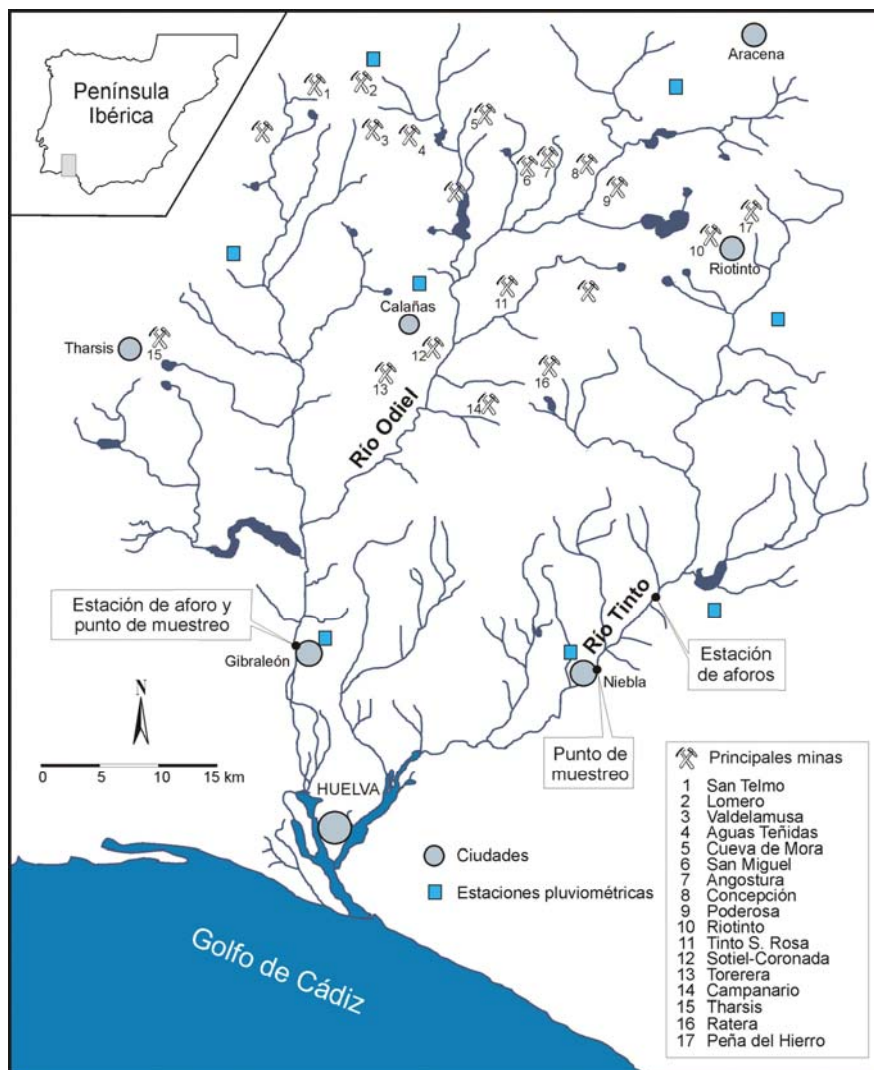


Figura 6.3: Ubicación de los puntos de muestreo, estaciones de aforos y estaciones pluviométricas utilizadas para el cálculo de la carga contaminante.

Un método para subsanar la falta de datos de caudal es intentar obtener una correlación de los datos de ambos ríos para completar los que faltan, pero a nivel diario los coeficientes de correlación que se obtienen para los caudales son muy bajos. Además, frecuentemente faltan los datos de ambos ríos. Tampoco es posible utilizar otras estaciones de aforos próximas dada su escasez y porque las pocas que existen también presentan numerosos periodos sin información. Así por ejemplo en la estación de aforos

de Sotiel-Coronada en el río Odiel (E-305) no hay datos desde 1998 y los existentes previamente tienen muy mala calidad.

Tabla 6.1: Datos de caudal disponibles en las estaciones de aforos del río Odiel en Gibraleón y del río Tinto en Niebla durante el periodo 1996 a 2007.

	Meses totales	Meses incompletos	Meses sin registros
Río Odiel	137	8	25
Río Tinto	137	12	25

Otra opción consistiría en estimar la relación entre las precipitaciones y el caudal en ambos ríos. Sin embargo, no existe una buena correlación entre la precipitación mensual registrada en las cuencas de ambos ríos y la aportación durante ese periodo. La solución adoptada para paliar la carencia de datos de aforos ha sido correlacionar, a nivel mensual, las precipitaciones con los datos de carga contaminante calculados en los meses con caudales disponibles y, de esta forma, obtener los datos de carga contaminante mensual a partir de la precipitación. Los datos de precipitación se han obtenido de 8 estaciones pluviométricas repartidas por las cuencas de los ríos Tinto y Odiel (Fig. 6.3).

En las estaciones de aforos no se mide directamente el caudal, sino que se determina la altura de la lámina de agua del río y a partir de ésta se calcula el caudal con la llamada curva de gastos. La definición de estas curvas de gastos en tramos de ríos no canalizados (como es el caso) se debe realizar a partir de aforos directos en distintas condiciones de caudal. Sin embargo, en los ríos Tinto y Odiel debido a la dificultad de la medida del caudal durante las grandes avenidas sólo se realizan aforos a caudales bajos y la parte superior de la curva se estima en función de las características de la cuenca.

Por otro lado, la ubicación de la estación de aforos del río Tinto en Gadea no es en absoluto idónea (Fig. 6.4). El limnógrafo se encuentra en una zona remansada por un antiguo molino por lo que es muy poco sensible a caudales bajos e intermedios. De hecho, en el nivel que se considera como caudal nulo, en realidad todavía fluye agua en el río. En la estación de aforos de Gibraleón también se produce este inconveniente. Ello hace que los caudales de aguas bajas de los ríos Tinto y Odiel puedan estar subestimados.

Además, la curva de gastos de la estación de aforos de Gadea, en el río Tinto, también parece que está mal definida para caudales elevados. Por ejemplo, en el río Odiel el caudal máximo en el periodo estudiado es de 2661 m³/s mientras que en el río Tinto es de 119 m³/s. Es decir, el caudal máximo registrado en el Odiel es 22 veces superior al del Tinto.

La cuenca vertiente del río Odiel en Gibraleón es de 2069 km², mientras que la del río Tinto en Gadea es de 756 km². Así, la cuenca del Odiel en Gibraleón es 2,7 veces más grande que la del Tinto en Gadea, sin embargo el caudal máximo del río Odiel es 22 veces superior. Aunque la cuenca del río Odiel es un poco más elevada que la del Tinto, son similares en cuanto a litología, vegetación, etc., por lo que estas diferencias en los caudales máximos de ambos ríos parecen demasiado elevadas.

En resumen, se observa una subestimación de las descargas de los ríos Tinto y Odiel en situaciones de caudal bajo. De igual modo, los caudales elevados en el río Tinto también parecen estar subestimados. La carga contaminante durante el periodo seco no es importante en la aportación anual de contaminantes debido a los bajos valores de caudal. En cambio las diferencias entre la carga estimada y la carga real transportada por el río Tinto durante condiciones de elevado caudal sí pueden ser considerables. Recientemente se ha construido una nueva estación de aforos en el río Tinto (Fig. 6.5), muy próxima a la anterior, perteneciente a la red SAIH, por lo que en el futuro se podrán contrastar estos cálculos.



Figura 6.4: Estación de aforos de Gadea en el río Tinto. Se observa en el fondo a la derecha una construcción próxima al río que corresponde a la situación de la caseta del limnógrafo.



Figura 6.5: Nueva estación de aforos perteneciente a la red SAIH del río Tinto en Puente Gadea.

6.1.3 Coeficiente corrector para el río Tinto

La estación de aforos del río Odiel está situada en el mismo punto donde se realizan los muestreos semanales, por lo que multiplicando el caudal por la concentración del elemento estudiado podemos estimar la carga transportada. Sin embargo, en el río Tinto la estación de aforos (E-308) está situada en

Gadea, en el cruce del río con la carretera A-493, unos 12 km aguas arriba de del punto de muestreo de Niebla. Esta circunstancia obliga a aplicar un coeficiente corrector para el cálculo de la carga contaminante.

El coeficiente corrector se ha estimado en función de las superficies vertientes al río en el Puente Gadea (756 km²) y en el Puente Romano de Niebla (950 km²). Suponiendo las mismas condiciones de tipo de suelo, vegetación, etc., el caudal aportado en Niebla sería igual al de Gadea multiplicado por un factor de corrección igual a la relación entre las superficies de ambas cuencas vertientes, esto es: $950 \text{ km}^2 / 756 \text{ km}^2 = 1,256$.

Por tanto, para el cálculo de la carga contaminante del río Tinto, debemos multiplicar los caudales (o lo que es lo mismo la carga contaminante obtenida en Niebla) por 1,256.

6.2 Resultados

6.2.1. Régimen hidrológico del periodo de estudio

Con los datos disponibles se obtiene un caudal medio en el periodo considerado (1995/96 a 2005/06) de 1.4 y 23 m³/s para los ríos Tinto y Odiel, respectivamente. En los años más lluviosos estos valores se elevan hasta 2.9 y 70 m³/s, mientras que en el año más seco el caudal medio del río Tinto fue de 0.2 m³/s (en este año faltan numerosos datos de caudales en el río Odiel). Hay que tener en cuenta que el periodo considerado es un poco más húmedo de lo normal.

En la figura 6.6 se representan en el eje horizontal los caudales diarios ordenados de menor a mayor y en el eje vertical la frecuencia con la que se igualan o superan estos caudales. La forma de la curva resultante en ambos ríos es similar y se constata una alta irregularidad de los caudales. Así en el río Odiel el 80% de los caudales diarios son inferiores a 10 m³/s mientras que los caudales superiores a 100 m³/s sólo se superan el 7% de los días. En el río Tinto el 27% de los días el río está prácticamente seco (caudal inferior a 0,01 m³/s), el 80% de los caudales diarios son inferiores a 1 m³/s y sólo se superan los 10 m³/s el 4% de las ocasiones.

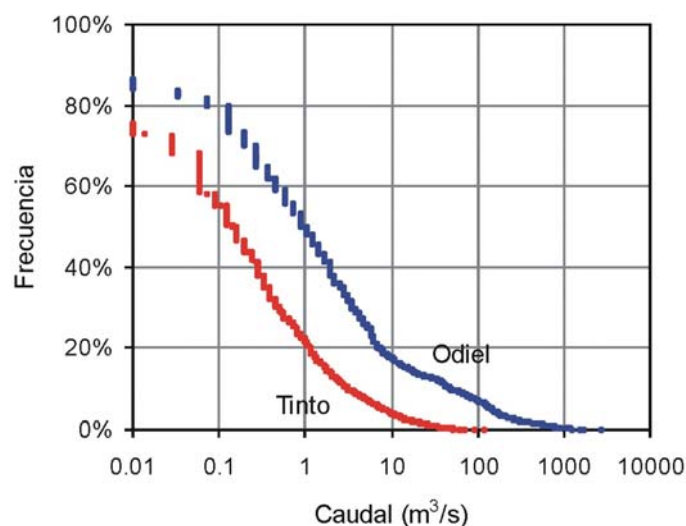


Figura 6.6: Curvas de caudales diarios clasificados para los ríos Tinto y Odiel.

6.2.2. Carga disuelta del río Tinto

Una vez obtenidas las ecuaciones de regresión para cada elemento en los distintos periodos se calcula la carga contaminante mensual. En el caso del As, Pb y otros elementos que a menudo no muestran una buena relación con el caudal, se estima la carga contaminante mediante la media ponderada mensual (si existen picos de caudal no muestreados no se realiza el cálculo). Para más detalles se pueden consultar los trabajos de Olías et al. (2006a) y Cánovas (2008).

Una vez que tenemos los datos de carga mensuales calculados por los métodos anteriores, se han calculado las relaciones entre carga contaminante y la precipitación mensual. Aunque se obtienen correlaciones elevadas, se observan algunos datos extraños, como por ejemplo que con precipitaciones próximas a cero se observan valores de aportes de Fe próximos a 500 tn/mes. Ello se debe a que las precipitaciones de un mes dado, sobre todo cuando son importantes, influyen en los caudales de los meses posteriores (Fig. 6.7). De modo que aunque no llueva nada, si la precipitación del mes anterior fue importante, los ríos mantienen caudales significativos y pueden transportar una elevada carga contaminante.

Para solucionar esto, se ha realizado la correlación entre la carga contaminante y la precipitación del mes correspondiente más la mitad de la precipitación del mes anterior. De esta forma contemplamos el efecto 'memoria' de los caudales respecto a precipitaciones de los meses anteriores. Utilizamos la mitad de la precipitación del mes anterior porque ésta no va a tener la misma repercusión en los caudales que las precipitaciones del mes en curso.

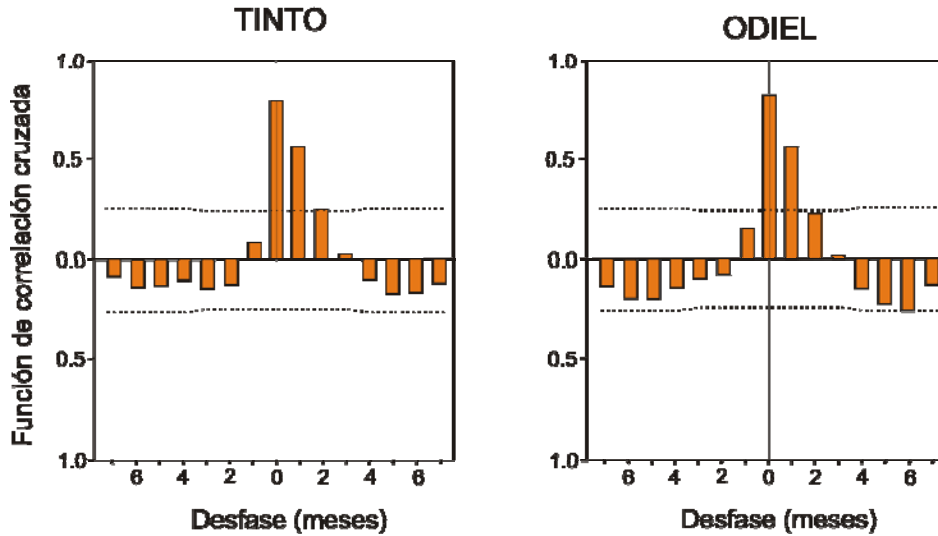


Figura 6.7: Correlación cruzada entre los valores mensuales del caudal y las precipitaciones medias en las cuencas de drenaje de los ríos Tinto y Odiel. Las líneas discontinuas indican los límites del intervalo de confianza.

A partir de las precipitaciones podemos calcular la carga contaminante de los meses en los que no disponíamos de datos de caudal, o en los que teniendo estos datos no se obtenía una correlación adecuada entre caudal y concentración y tampoco podíamos aplicar el método de la media ponderada mensual.

En la tabla 6.2 se exponen las cantidades anuales obtenidas para los distintos elementos. Para Al, Co y Ni sólo existen datos a partir del año 2001/02 pues no se analizan en las redes oficiales de control de calidad.

Los mayores aportes a la Ría corresponden lógicamente a los sulfatos, que varían entre 14000 y 69000 tn/año, con una media próxima a 35000 tn/año. En cuanto a metales, el mayor aporte corresponde al Fe, con una media anual de 4900 tn/año, un valor mínimo de 1500 tn/año y un máximo de 9300 tn/año.

Aunque sólo se ha determinado para los cinco últimos años, el Al es el siguiente elemento en cuanto a los contaminantes transportados por el río Tinto, con un valor medio de 1450 tn/año. Siguiendo el orden de importancia los aportes medios de Zn, Cu y Mn son: 750, 450 y 180 tn/año, respectivamente.

Para el As, Cd, Co, Ni y Pb se obtienen cantidades muy inferiores, con medias de 10, 3, 11, 3 y 12 tn/año, respectivamente. Hay que señalar que las cantidades de Pb y As estimadas están sujetas a un mayor error que el resto, pues normalmente no presentan correlaciones con el caudal y se han calculado bien mediante la media ponderada mensual o a partir de la relación con las precipitaciones.

Tabla 6.2: Resultados de carga contaminante anual obtenidos para el río Tinto.

	Precipit. mm	SO ₄ tn	As tn	Cd tn	Cu tn	Fe tn	Mn tn	Pb tn	Zn tn	Al tn	Co tn	Ni tn
1995/96	1366	68928	16.9	7.5	973	9274	268	26.2	1614			
1996/97	1098	26894	15.2	3.0	303	3732	163	26.0	734			
1997/98	1210	47304	10.8	4.9	661	5711	215	17.7	1212			
1998/99	376	19167	1.9	1.5	172	2711	89	1.8	444			
1999/00	835	28657	8.5	2.7	323	5135	124	8.0	728			
2000/01	1140	51109	34.0	7.5	699	8000	215	17	1114			
2001/02	886	19616	3.9	1.4	213	2518	88	6.5	370	957	6.9	1.8
2002/03	935	31039	8.2	3.0	410	3518	142	14.5	687	1492	10.5	2.6
2003/04	769	49130	6.3	3.5	679	7684	369	11.0	731	2684	21.0	7.2
2004/05	307	14132	1.0	1.0	207	1501	110	2.9	219	807	6.2	2.0
2005/06	639	25249	4.1	1.7	332	4094	175	5.1	356	1322	10.0	3.6
Media	869	34657	10.1	3.4	452	4898	178	12.5	746	1452	10.9	3.4
Mínimo	307	14132	1.0	1.0	172	1501	88	1.8	219	807	6.2	1.8
Máximo	1366	68928	34.0	7.5	973	9274	369	26.2	1614	2684	21.0	7.2

Comprobación del factor de corrección utilizado en el río Tinto

Como se ha comentado, las estimaciones realizadas sobre la carga contaminante en el río Tinto se han realizado a partir de análisis químicos de muestras tomadas en la Estación de Niebla, pero los datos de aforos corresponden a la Estación de Gadea, aproximadamente 12 km aguas arriba. Por ello se ha utilizado un factor de corrección de 1,259 obtenido a partir de las superficies drenadas en ambos puntos.

Con objeto de validar este factor de corrección se inició en marzo de 2004 un muestreo en la estación de aforos de Gadea. En este punto se ha calculado la carga contaminante en los días que se han realizado muestreos y existen datos de aforos, multiplicando el caudal medio diario por la concentración de cada elemento analizado. Estos valores se comparan en la figura 6.8 con los obtenidos en la estación de Niebla por la metodología expuesta anteriormente y teniendo en cuenta el factor corrector obtenido entre ambas estaciones. En estos gráficos la línea azul representa los mismos valores de carga contaminante en ambos puntos. Los valores situados por encima de la línea muestran menores valores de la carga contaminante en Niebla respecto a Gadea, mientras que los situados por debajo indican lo contrario.

En general, se aprecia un buen ajuste entre ambas series de datos para los diferentes elementos, lo que señala la validez del factor de corrección empleado. No obstante, se observan algunas diferencias debido a la rápida variación de las características hidroquímicas durante las crecidas, que provoca en el mismo día concentraciones muy diferentes en ambos puntos de muestreo.

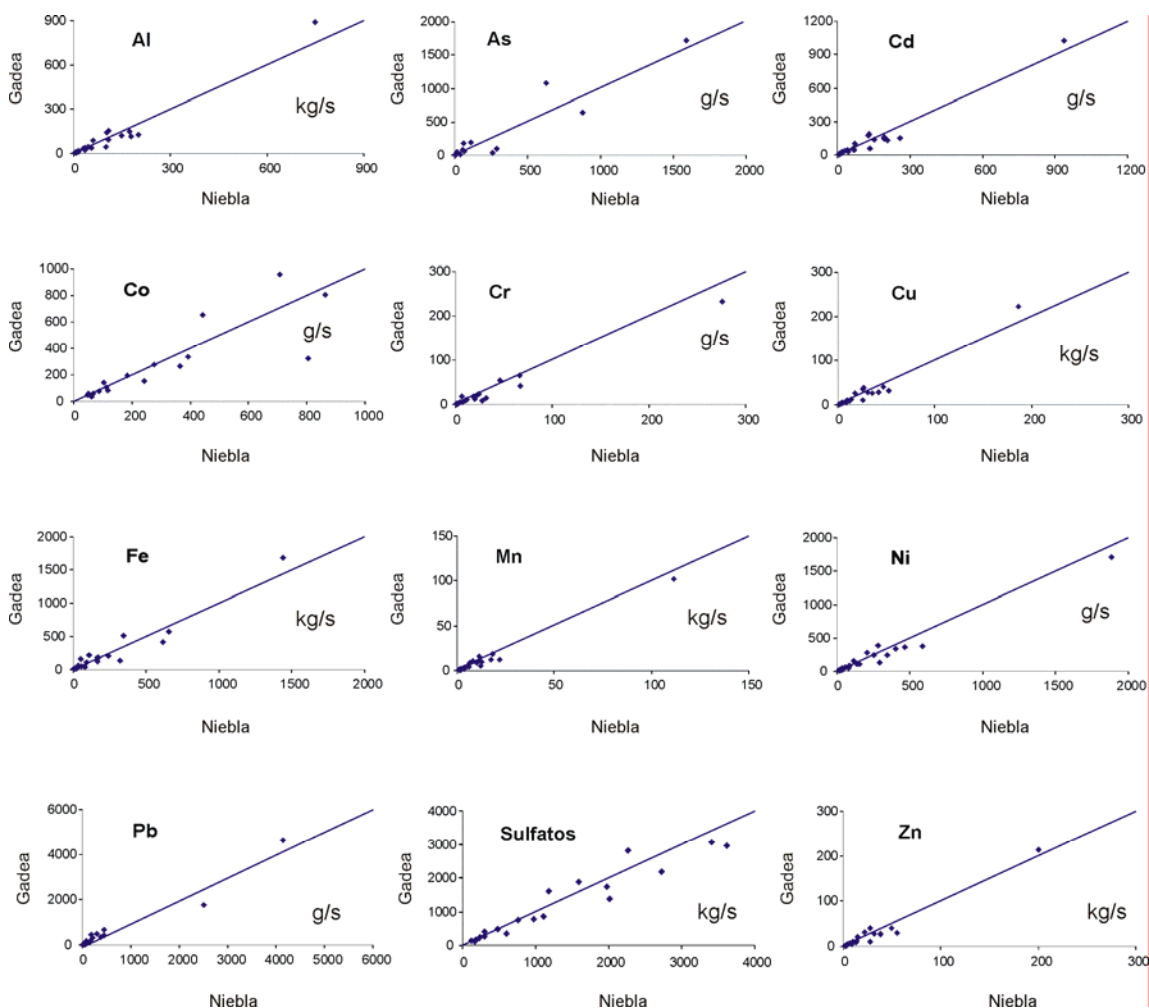


Figura 6.8: Comparación entre la carga de contaminantes calculada en las estaciones de Niebla y Gadea desde marzo de 2004 a febrero de 2007.

6.2.3 Carga disuelta del Río Odiel

En la tabla 6.3 se muestran los aporte anuales del Odiel a la Ría de Huelva. Los valores obtenidos son enormes, el aporte anual medio de sulfatos es de 115000 tn/año, con variaciones entre 14000 y más de 300000 tn/año. En cuanto a los metales los mayores aportes corresponden al Al, con un valor medio de 3600 tn/año.

Los siguientes aportes en orden de importancia son los de Fe, Zn, Mn y Cu con valores medios de 2200, 2000, 1250 y 1000 tn/año.

Como en el caso del río Tinto, ya de mucha menor entidad son los aportes de As, Cd, Co, Ni y Pb. Sin embargo en el río Odiel los aportes medios de Ni (18 t/año) y sobretodo Co (36 t/año) son netamente superiores a los de As (20 t/año), Cd (6 t/año) y Pb (10 t/año).

Tabla 6.3: Resultados de carga contaminante anual obtenidos para el río Odiel.

	Precipit. mm	SO ₄ tn	As tn	Cd tn	Cu tn	Fe tn	Mn tn	Pb tn	Zn tn	Al tn	Co tn	Ni tn
1995/96	1366	149666	39.1	9.8	1489	2643	1679	13.1	2656			
1996/97	1098	205668	22.7	9.4	1310	3720	1502	10.9	2740			
1997/98	1210	199170	33.3	9.3	1728	3977	1950	14.5	3514			
1998/99	376	34902	3.6	2.1	288	611	387	4.5	690			
1999/00	835	54631	12.2	3.8	451	1854	516	5.4	877			
2000/01	1140	305296	41.2	7.7	3015	5686	3256	18	6591			
2001/02	886	98619	12.7	6.2	600	1376	1021	15.6	1683	4439	60.5	34.0
2002/03	935	129756	19.9	8.7	1133	2910	1306	12.2	2143	4675	64.4	33.8
2003/04	722	49130		4.6	548	744	786	2.7	731	4103	27.0	9.7
2004/05	290	14132	0.3	1.5	180	297	253	0.8	219	1430	8.8	2.8
2005/06	637	25249		3.7	442	668	644		356	3331	22.0	9.0
Media	863	115111	20.5	6.1	1017	2226	1209	9.8	2018	3596	36.5	17.9
Mínimo	290	14132	0.3	1.5	180	297	253	0.8	219	1430	8.8	2.8
Máximo	1366	305296	41.2	9.8	3015	5686	3256	17.9	6591	4675	64.4	34.0

6.2.4 Carga disuelta total

En la Tabla 6.4 se muestran los valores medios totales de la carga contaminante de ambos ríos junto con los porcentajes que supone el aporte de cada uno en el balance total. Como se ha citado el periodo considerado es algo más húmedo de lo normal, por tanto la carga contaminante media en un periodo más amplio puede ser ligeramente inferior.

Aunque las condiciones son más extremas y las concentraciones de contaminantes mayores en el río Tinto, el río Odiel supone un mayor aporte de contaminantes a la Ría de Huelva por su mayor caudal, excepto para el Fe y Pb. La diferencia es máxima en el caso del Ni y Mn, los aportes del río Odiel son 6 veces superiores a los del Tinto. Para el resto de elementos, la carga transportada por el río Odiel es de 2 a 3 veces mayor que la transportada por el Tinto.

Tabla 6.4: Valores medios de contaminantes transportados por los ríos Tinto y Odiel.

	Tinto		Odiel		Total tn/año
	tn/año	%	tn/año	%	
SO ₄	34700	23	115100	77	149800
As	10	33	21	67	31
Cd	3	36	6	64	10
Cu	450	31	1000	69	1450
Fe	4900	69	2200	31	7100
Mn	180	13	1200	87	1380
Pb	13	56	10	44	23
Zn	750	27	2000	73	2750
Al	1450	29	3600	71	5050
Co	11	23	36	77	47
Ni	3	16	18	84	21

Si se comparan estos valores con los de algunos ríos europeos como el Sena, el Rin y el Elba, que drenan algunas de las áreas más industrializadas de Europa (Vink et al., 1999; Thevenot et al., 2007), se observa que el aporte conjunto de Cu, Cd y Zn de los ríos Tinto y Odiel es sensiblemente superior al del

LA CONTAMINACIÓN MINERA DE LOS RÍOS TINTO Y ODIEL

Sena, Elba y Rin (entre 5 y 32 veces para el Cu y entre 9 y 12 veces para Cd y Zn; Tabla 6.5), que poseen una cuenca de drenaje enorme.

En relación a los datos de GESAMP (1987) sobre la transferencia de metales disueltos desde todos los ríos del mundo a los mares y océanos, se aprecia como las cantidades aportadas por los ríos Tinto y Odiel durante el periodo de estudio suponen unos porcentajes elevadísimos: dos pequeños ríos de la provincia de Huelva transportan el 14% de todo el Cu disuelto que llega hasta los océanos y el 47% de Zn.

Tabla 6.5: Comparación de la carga contaminante disuelta de los ríos Tinto y Odiel con otros ríos europeos y el flujo de metales mundial hacia los mares y océanos. ⁽¹⁾ Thevenot et al. (2007), ⁽²⁾ Vink et al. (1999), ⁽³⁾ GESAMP (1989).

	Ríos Tinto y Odiel	Sena ⁽¹⁾	Elba ⁽²⁾	Rin ⁽²⁾	Flujo Mundial ⁽³⁾	% Tinto y Odiel sobre flujo mundial	
Cuenca	km ²	3979	78650	131950	159127		
Caudal	m ³ /s		435	720	2170		
As	tn/año	31		16	40	10000	0.3
Cd	tn/año	10	0.4	2.5	2.5	340	2.8
Cu	tn/año	1450	25	51	150	10000	14.5
Fe	tn/año	7100				1400000	0.5
Mn	tn/año	1380				280000	0.5
Pb	tn/año	23	9	23	226	2000	1.1
Zn	tn/año	2750	135	501	966	5800	47.4
Co	tn/año	47				1700	2.8
Ni	tn/año	21				11000	0.2

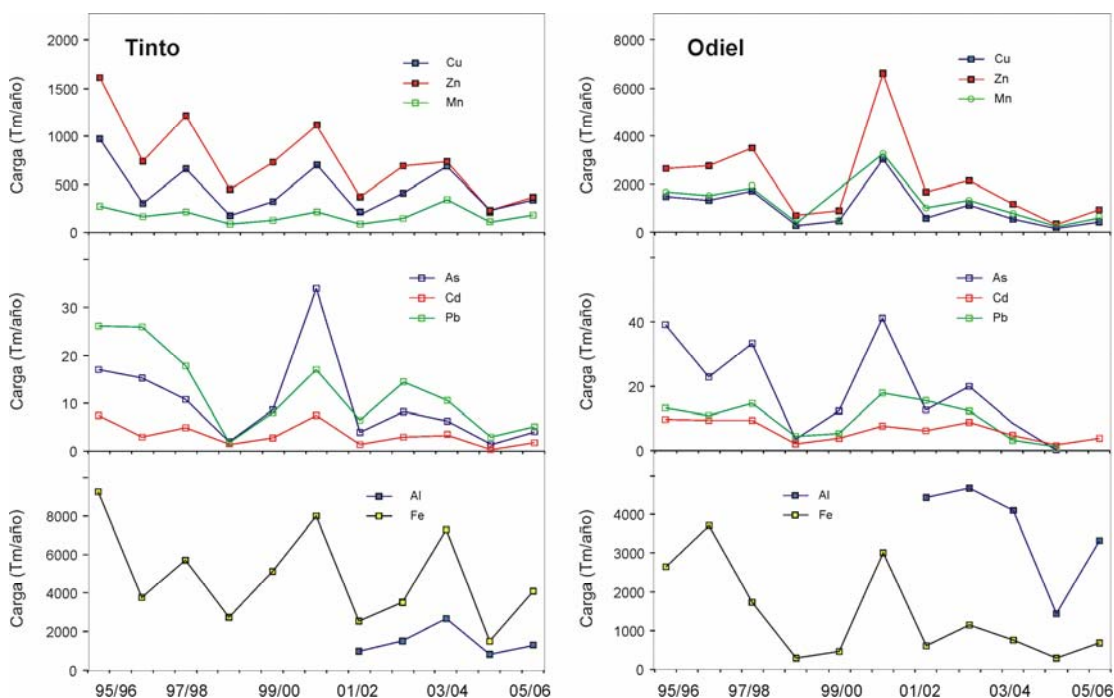


Figura 6.9: Evolución de la carga contaminante disuelta transportada por los ríos Tinto y Odiel hacia el estuario de la Ría de Huelva desde 1995 a 2006.

La figura 6.9 representa la evolución anual de la carga contaminante transportada por los ríos Tinto y Odiel desde 1995 hasta 2006. Esta distribución está controlada principalmente por las precipitaciones, los años más lluviosos los ríos transportan más contaminantes. Se observa como durante los últimos años (2002 a 2006) se produce un descenso en la carga contaminante por la disminución de las precipitaciones.

6.2.5 La importancia de las crecidas

6.2.5.1. Fase disuelta

Los ríos ubicados en regiones mediterráneas alternan largos periodos de sequía, con cortos periodos de intensas precipitaciones. Las crecidas de los ríos Tinto y Odiel se producen de forma ocasional a lo largo de año, sin embargo pueden llegar a transportar una gran parte de la carga tóxica anual. Los procesos de transporte de contaminantes durante estos eventos son complicados de estudiar debido a su rapidez y a la dificultad de muestrearlos.

En este apartado se analiza el papel desarrollado por las crecidas en los procesos de transporte de contaminantes disueltos. Para ello, se ha calculado la carga disuelta durante las crecidas del río Tinto registradas en octubre de 2004 y 2005. El cálculo de la carga contaminante durante estos eventos se ha realizado, siempre que ha sido posible, estableciendo las correlaciones entre concentración y caudal.

En octubre de 2004, se registró una precipitación media en la cuenca de aproximadamente 151 mm, el 49% de las precipitaciones en el año hidrológico 2004/05. Durante las crecidas de octubre de 2004, el río Tinto transportó el 65% del aporte anual de Mn, aproximadamente el 50% de Al, Cu, Cd, Co, Fe, Ni, Zn y alrededor del 40% de As, Cr y sulfatos (Tabla 6.6).

Tabla 6.6. Aporte contaminante transportado durante las crecidas del río Tinto en octubre de 2004 y 2005, y su importancia dentro de cada año hidrológico. * Serie de datos de caudal incompleta.

		oct-04	oct-05	2004/05	2005/06	% oct-04 sobre 2004/05	% oct-05 sobre 2005/06
Aportación	hm ³	9,22	0,91	11*	11*		
Precipitación	mm	151	124	307	639	49%	19%
Al	tn	420	371	807	1322	52%	28%
Cu	tn	100	85	207	332	48%	26%
Fe	tn	770	1151	1501	4094	51%	28%
Mn	tn	71	46	110	175	65%	26%
Sulfatos	tn	5700	7411	14132	25249	40%	29%
Zn	tn	100	99	219	356	46%	28%
As	tn	0,41	0,89	1,0	4,1	39%	22%
Cd	tn	0,49	0,52	1,0	1,7	47%	30%
Co	tn	3,3	2,8	6,2	10	53%	28%
Cr	tn	0,10	0,14	0,3	0,5	37%	29%
Ni	tn	1,0	1,1	2,0	3,6	49%	31%
Pb	tn	6,8	0,62	2,9	5,1	232%	12%

El transporte de Pb durante las crecidas del río Tinto en octubre de 2004 fue de 6,8 toneladas, muy superior a los 2,8 tn estimadas en el apartado 6.2.2 (ver Tabla 6.2). Ello se debe a la elevada concentración de Pb (1,6 mg/L) registrada en el pico de caudal, que pasó inadvertida durante el muestreo sistemático. Además durante la crecida se puede producir un aumento de la concentración de Pb en el agua, probablemente debido a un control de su solubilidad por la anglesita (PbSO₄), de forma que al descender la concentración de sulfatos puede aumentar la de Pb (Cánovas et al., 2008 y 2010).

Las crecidas sufridas por el río Tinto en octubre de 2005 tuvieron una repercusión menor en el aporte anual de contaminantes. Durante este periodo, el río Tinto transportó entre el 20 y el 30% del aporte contaminante anual hasta el estuario (Tabla 6.6). A diferencia de las crecidas registradas en 2004, el aporte de Pb al estuario fue menor y supuso tan solo el 12% del Pb transportado a lo largo del año. Hay que tener en cuenta que la aportación del río Tinto durante este mes ($0,91 \text{ hm}^3$) fue bastante inferior a la registrada en octubre de 2004.

Durante el estudio de las crecidas de octubre de 2004 y 2005 se tomaron 25 y 28 muestras por mes, respectivamente, mientras que el número de muestras en que se sustenta la estimación de la carga contaminante realizada a través del muestreo sistemático es de 4 y 2, respectivamente. El mayor número de muestras obtenidas durante el estudio de estos eventos permite definir la carga contaminante con una mayor exactitud.

En el estudio de las crecidas de octubre de 2005 ocurre lo contrario a lo sucedido durante octubre de 2004, el brusco aumento de caudal coincide con un aumento de la concentración de los diferentes contaminantes, debido a los procesos de lavado de sales en la cuenca. Esto provoca que los valores obtenidos a partir del muestreo sistemático estén claramente subestimados.

En resumen, mediante el estudio de ambas crecidas se comprueba claramente que es necesario controlar las variaciones de calidad del agua que se producen durante estos eventos para obtener una estimación más fiable de la carga contaminante transportada por los ríos Tinto y Odiel.

6.2.5.2. Fase particulada

Las cifras anteriores sobre aporte de contaminantes al estuario de la Ría de Huelva no contemplan la carga asociada al material en suspensión. Ferris et al. (2004) afirman que en el río Tinto tan sólo el 10% de los metales son transportados por el material en suspensión, aunque sus análisis se refieren a la zona de cabecera. Achterberg et al. (2003) sostienen que el transporte de metales por el río Tinto se produce eminentemente en la fase disuelta. Los resultados expuestos en el apartado 5.2.2 concuerdan con las conclusiones de estos autores; en las condiciones habituales de estos ríos (es decir en ausencia de avenidas) la mayor parte de los contaminantes son transportados en la fase disuelta.

Tabla 6.7. Resumen estadístico del aporte contaminante a través de la fase particulada respecto a la fase disuelta (expresado como porcentaje de la fase particulada en relación a la disuelta).

	n	Media	Mediana	Desv. Est	CV	Mínimo	Máximo
Al	27	5,9%	1,5%	9,1%	155%	0,0%	39%
As	23	1746%	1152%	1948%	112%	6,7%	7066%
Cd	23	9,0%	0,8%	24%	262%	0,0%	104%
Co	22	4,1%	0,55%	12%	296%	0,0%	54%
Cr	21	51%	35%	51%	101%	1,5%	178%
Cu	27	4,6%	3,0%	5,5%	120%	0,0%	22%
Fe	27	100%	77%	94%	94%	1,2%	332%
Mn	21	7,8%	3,0%	11%	146%	0,0%	46%
Ni	22	9,7%	0,8%	21%	221%	0,0%	68%
Pb	24	537%	300%	516%	96%	58%	2014%
Sulfatos	24	19%	14%	14%	78%	0,5%	54%
Zn	26	18%	2,8%	61%	340%	0,7%	52%

Sin embargo, el aumento de caudal durante las crecidas provoca la movilización del material sedimentado en el cauce de ambos ríos, así como la precipitación de fases minerales de Fe (junto a la

que coprecipitan otros muchos compuestos), que son transportados en suspensión hasta la Ría de Huelva.

En este apartado se evalúa el papel de las crecidas en el transporte de contaminantes en suspensión. Para ello, se ha determinado la carga contaminante disuelta y la total durante las crecidas del río Tinto de octubre de 2006. La tabla 6.7 muestra un resumen estadístico del aporte de contaminantes en la fase particulada frente a la fase disuelta transportado por el río en las crecidas de octubre de 2006.

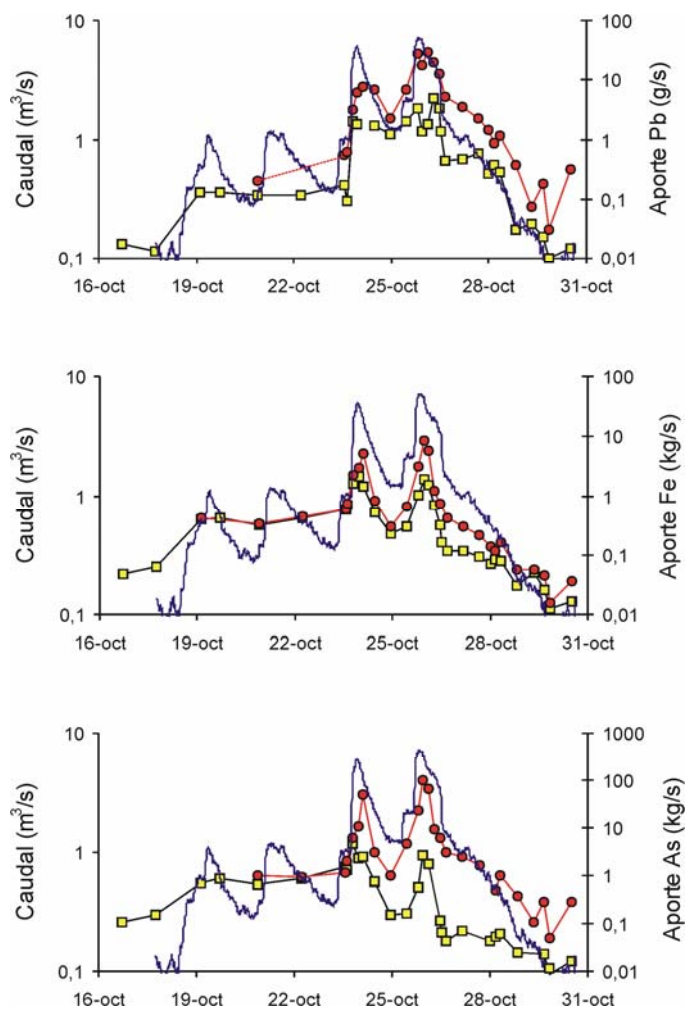


Figura 6.10: Evolución del aporte diario de Pb, Fe y As en las fases disuelta (símbolos amarillos) y total (símbolos rojos) en el río Tinto durante las crecidas de octubre de 2006.

En las figuras 6.10 y 6.11 se representa la concentración total y disuelta de las muestras recogidas durante las crecidas de octubre de 2006. Elementos como As y Pb son transportados principalmente asociados al material en suspensión, con un transporte medio en la fase particulada 17 y 5 veces superior respectivamente, al transporte realizado en la fase disuelta (Tabla 6.7). Estas diferencias son aún mayores durante los picos de caudal (Fig. 6.10), donde el transporte de As y Pb en la fase particulada llega a ser 70 y 20 veces superior al transporte en fase disuelta. Según el valor medio recogido en la tabla 6.7, el transporte de Fe en el material en suspensión es de similar magnitud al

realizado en forma disuelta. Sin embargo durante los picos de caudal, el transporte de Fe en la fase particulada puede llegar a ser el triple respecto a la fase disuelta.

El transporte de Cr se produce fundamentalmente en la fase disuelta. Sin embargo, coincidiendo con los picos de caudal, el transporte de Cr se realiza de forma mayoritaria por la fase particulada, siendo aproximadamente el doble del aporte disuelto (Tabla 6.7).

Otros contaminantes como, sulfatos, Co, Ni, Al y Cd son transportados principalmente en la fase disuelta (Tabla 6.7). No obstante, ocasionalmente puede ser transportado por el material en suspensión, aunque en esas ocasiones no llega a suponer el 70% del aporte disuelto, a excepción del valor máximo de transporte de Cd alcanzado durante el pico de caudal (aproximadamente el 100% respecto a la fase disuelta; tabla 6.7). Elementos como Cu, Zn y Mn son mayoritariamente transportados en disolución (Fig. 6.11).

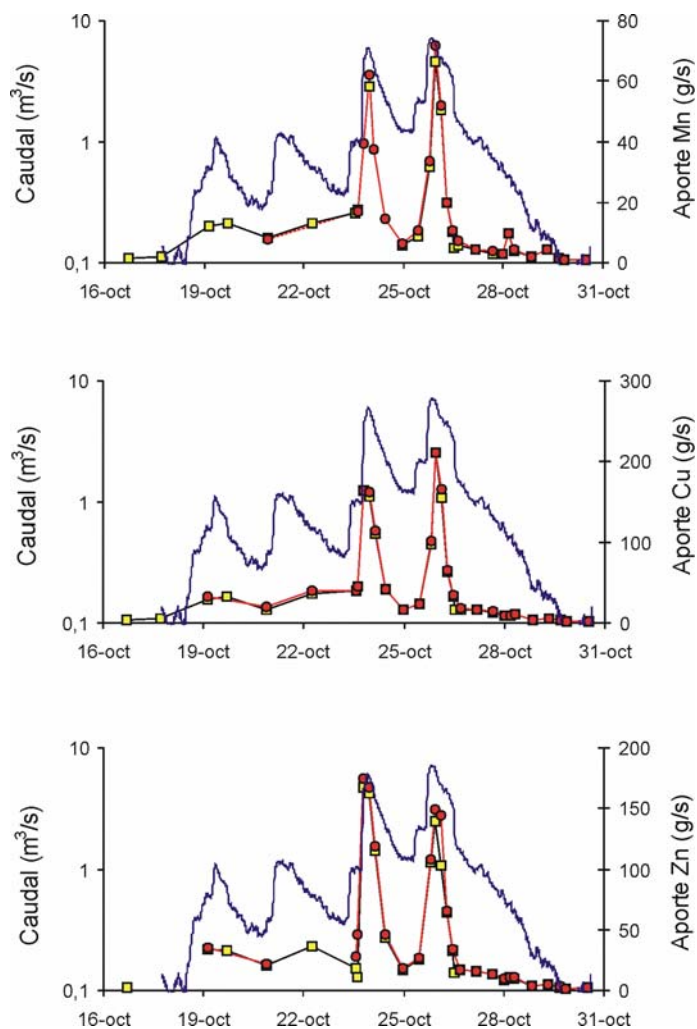


Figura 6.11: Evolución del aporte diario de Mn, Cu y Zn en las fases disuelta (símbolos amarillos) y total (símbolos rojos) en el río Tinto durante las crecidas de octubre de 2006.

7. TRATAMIENTO DE AGUAS ÁCIDAS DE MINA

En líneas generales, el tratamiento de las aguas ácidas de mina dependerá de las características del agua a tratar y de la calidad final requerida. Los objetivos del tratamiento pueden ser muy diversos e incluyen uno o más de los siguientes:

- La recuperación y reutilización de las aguas ácidas de mina en las operaciones mineras para el procesamiento de minerales. El balance de agua de una mina requiere de la gestión integral de las diferentes demandas de volumen y calidad del agua. El tratamiento de las aguas ácidas, en este caso, tiene por objeto modificar la calidad de agua para que el efluente tratado sea apto para el uso previsto en el recinto minero.
- La protección del medio ambiente, sobre todo en relación con los impactos de las aguas ácidas de mina sobre las aguas superficiales y subterráneas. Los drenajes ácidos de mina pueden actuar como medio de transporte para una amplia gama de contaminantes, que suelen tener un alto impacto si interactúan con el medio ambiente. El tratamiento de estas aguas tiene por objeto eliminar estos contaminantes para evitar o mitigar sus impactos ambientales.
- Productos potencialmente comercializables pueden recuperarse de los drenajes ácidos de mina. Aunque resulta poco probable que se lleve a cabo la instalación de una planta de tratamiento de agua para recuperar algunos de los compuestos que los lixiviados ácidos transportan en solución, la recuperación de estos subproductos mejora la viabilidad económica de los sistemas de tratamiento.

Existen dos modelos básicos de tratamiento de drenajes ácidos de mina, los denominados tratamientos activos y pasivos. El tratamiento activo es aquel en el que se persigue una mejora de la calidad del agua con métodos que requieren un consumo continuo de energía y reactivos, mientras que el tratamiento pasivo es aquel en el que la mejora de la calidad del agua se consigue utilizando procedimientos naturales en sistemas que no requieren consumo de energía ni casi reactivos, sino que tan sólo requieren un mantenimiento infrecuente.

7.1. Medidas de tratamiento activo

Las tecnologías de tratamiento activo son métodos industriales que incluyen, entre otros, los procesos de aireación, neutralización y precipitación de metales, sedimentación, procesos de membrana e intercambio iónico, eliminación biológica de sulfato, etc. A continuación se describen brevemente los procesos que están siendo más utilizados en la actualidad para el tratamiento de aguas ácidas de mina.

7.1.1 Aireación

Dado que el contaminante principal es a menudo el hierro ferroso, un aspecto clave del tratamiento es la aireación (Fig. 7.1), que persigue la oxidación del Fe^{2+} a Fe^{3+} para facilitar su precipitación mediante el tratamiento posterior de neutralización. Sólo alrededor de 10 mg/L de oxígeno pueden disolverse en agua (dependiendo de la temperatura), por lo que si hay más de unos 50 mg/L de hierro ferroso el agua debe ser aireada para favorecer su oxidación. Incluso con concentraciones de Fe más bajas, la aireación aumenta la cantidad de oxígeno disuelto y promueve la oxidación de hierro y manganeso, con el consiguiente aumento de la eficiencia del tratamiento químico y la paralela disminución de costes. Con la aireación también se favorece la eliminación del CO_2 disuelto, que está comúnmente presente en las aguas procedentes de minas subterráneas. Esto favorece el aumento del pH y puede reducir significativamente el uso de reactivos.

7.1.2 Neutralización

Consiste en la adición de una sustancia alcalina (Fig. 7.2) para la neutralización de la acidez del agua, así como de la acidez generada por la hidrólisis y precipitación de los metales disueltos con el ascenso del pH (sobre todo Fe^{3+} y Al^{3+}). Los compuestos que usualmente se utilizan para la neutralización del drenaje ácido de mina son los siguientes:

- Hidróxido cálcico ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) o cal hidratada, que suele añadirse como una dispersión controlada de polvo en el agua (lodo de alta densidad) o como una lechada de cal. La neutralización con hidróxido cálcico en forma de lodo de alta densidad es el proceso más comúnmente utilizado por las empresas mineras para el tratamiento activo de los drenajes ácidos, dada su alta eficiencia y bajo volumen de residuos generados.



Figura 7.1: Sistemas de aireación del drenaje ácido de mina: (1) cascadas, (2) tanque de aireación.



Figura 7.2: Tolva para la dosificación de alcalinos en el tratamiento activo del drenaje ácido de mina.

- Carbonato cálcico (CaCO_3), generalmente en forma de piedra caliza, que tiene un menor precio que la cal y un escaso o nulo riesgo de manipulación. Su utilización está recomendada cuando los contaminantes a eliminar en el drenaje son fundamentalmente Fe y Al. Cuando se vierte directamente sobre el drenaje a tratar, ha de ser de un tamaño de grano lo suficientemente pequeño para que se disuelva antes de que las partículas puedan quedar encapsuladas por precipitados en su superficie.

También se ha propuesto recientemente la utilización combinada de ambos reactivos en el proceso de tratamiento para mejorar la eficiencia y abaratar los costes. Como consecuencia del aumento del pH de la solución se produce la precipitación de gran parte de los metales disueltos. Esta precipitación suele ser en forma de hidróxidos metálicos y va a depender del valor de pH alcanzado. En la siguiente tabla se muestra el valor de pH correspondiente a la mínima solubilidad para diversos hidróxidos metálicos presentes en los drenajes ácidos de mina.

Tabla 7.1: Valores de pH y solubilidad mínima para diversos hidróxidos metálicos.

Metal disuelto	pH mínima solubilidad
Fe^{3+}	~ 3.5
Al^{3+}	~ 4.5
Pb^{2+}	~ 6.5
Cu^{2+}	~ 7.0
Fe^{2+}	~ 8.0
Zn^{2+}	~ 8.5
Ni^{2+}	~ 9.3
Cd^{2+}	~ 10.0
Mn^{2+}	~ 10.6

Por otro lado, la precipitación de Fe y Al, que son habitualmente los metales más abundantes en los drenajes ácidos de mina, favorece la adsorción y coprecipitación de gran parte del resto de metales divalentes.



Figura 7.3: Planta de tratamiento activo situada en las inmediaciones de una instalación minera en actividad. (1) Tanque de aireación, (2) tolvas para la dosificación de alcalinos, y (3) balsas de decantación.

7.1.3 Sedimentación

Después de la neutralización hasta el valor de pH requerido en función del contenido en metales de la solución a tratar, el agua tratada normalmente es dirigida a balsas de decantación o espesantes mecánicos para que los metales precipitados en suspensión en el agua puedan decantar.

Los metales suelen precipitar como una pasta poco compacta de pequeños granos llamada "floc" que progresivamente se va compactando y sedimentando como un lodo de color anaranjado o rojo. Este lodo tiene que ser retirado de forma periódica de las balsas de decantación para que no se colmaten y para no modificar el tiempo de residencia de las aguas ya tratadas en la balsa.

La combinación de los tres pasos anteriormente descritos resulta en un sistema de tratamiento activo rápido y eficaz denominado ODAS (Oxidación-Dosificación Alcalina-Sedimentación), que se ilustra en la figura 7.3.

7.1.4. Eliminación biológica de sulfatos

La eliminación biológica de sulfatos ha sido utilizada por algunas compañías mineras cuando su concentración en el agua tratada es muy superior a la autorización de vertido. El sistema consiste en la reducción del sulfato a sulfuro en un reactor anaeróbico, proceso que es llevado a cabo por la acción de bacterias sulfatoreductoras. El proceso requiere la adición de una fuente de carbono y nutrientes para permitir el desarrollo de estas bacterias. El efluente final rico en sulfuros se hace reaccionar con una fuente de Fe para favorecer la precipitación de sulfuros de hierro.

7.2 Medidas de tratamiento pasivo

Los métodos de tratamiento activo tienen un elevado coste debido a la inversión necesaria para su construcción, los consumos de energía y reactivos y la necesidad de un personal de mantenimiento. Se utilizan frecuentemente en minas en activo, donde estos costes ya están contemplados cuando se plantea la explotación. Sin embargo, los procesos de drenaje ácido de minas pueden durar centenares y miles de años una vez que cesa la actividad minera (Younger et al., 2002) por lo que una vez que cesa la actividad minera se deben contemplar otro tipo de tratamientos. Además, en el caso de la Faja Pirítica Ibérica existen multitud de focos productores de AMD en antiguas instalaciones mineras que hoy en día están abandonadas, sin que exista un responsable de su control y vigilancia ambiental. En este contexto, los costes de los tratamientos activos son difícilmente asumibles.

Como se comentó en el apartado anterior, el tratamiento pasivo es aquel en el que la mejora de la calidad del agua se consigue utilizando procedimientos naturales en sistemas que no requieren una intervención humana regular ni consumo de energía, tan sólo requieren un mantenimiento infrecuente para la retirada de precipitados y la adición ocasional de reactivos. En este tipo de tratamientos es común la utilización de distintos tipos de residuos orgánicos (restos de plantas, estiércol, etc.) e inorgánicos (escorias, suelos, etc.) para favorecer el crecimiento de vegetación o bacterias.

Toda la energía del proceso proviene de fuentes naturales disponibles tales como gradientes topográficos para permitir el flujo de agua de unas partes del sistema a otras, así como energía metabólica microbiana, fotosíntesis, etc., que favorecen las reacciones químicas necesarias para el tratamiento del agua. En líneas generales se trata de un proceso en el que se produce una eliminación secuencial de acidez y metales en un sistema hecho por el hombre pero que mimetiza sistemas naturales como los humedales. En la figura 7.4 se muestran las principales reacciones redox que se producen de forma natural en un humedal y que favorecen la eliminación de metales, sulfatos y acidez.

De entre estas reacciones, son especialmente importantes para el tratamiento de los drenajes ácidos de mina la reducción de Fe y de sulfatos, que favorecen la precipitación de sulfuros metálicos y la eliminación de la acidez.

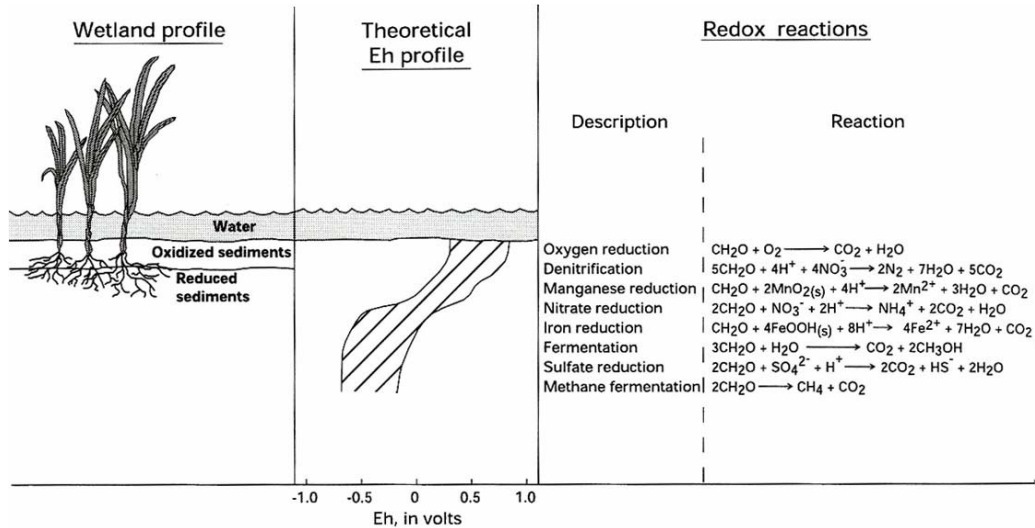


Figura 7.4: Principales reacciones redox que se producen de forma natural en un humedal.

Además de la reducción de Fe y sulfatos en los humedales naturales se producen otros procesos de retención de metales que favorecen la eliminación de contaminantes del agua, y que se sintetizan en la figura 7.5. Estos procesos incluyen, entre otros, la precipitación de hidrosulfatos de Fe y Al en la zona óxica, la bioabsorción de metales en plantas, la fijación de metales al suelo por procesos de intercambio iónico con minerales de la arcilla o interacción con materia orgánica, etc.

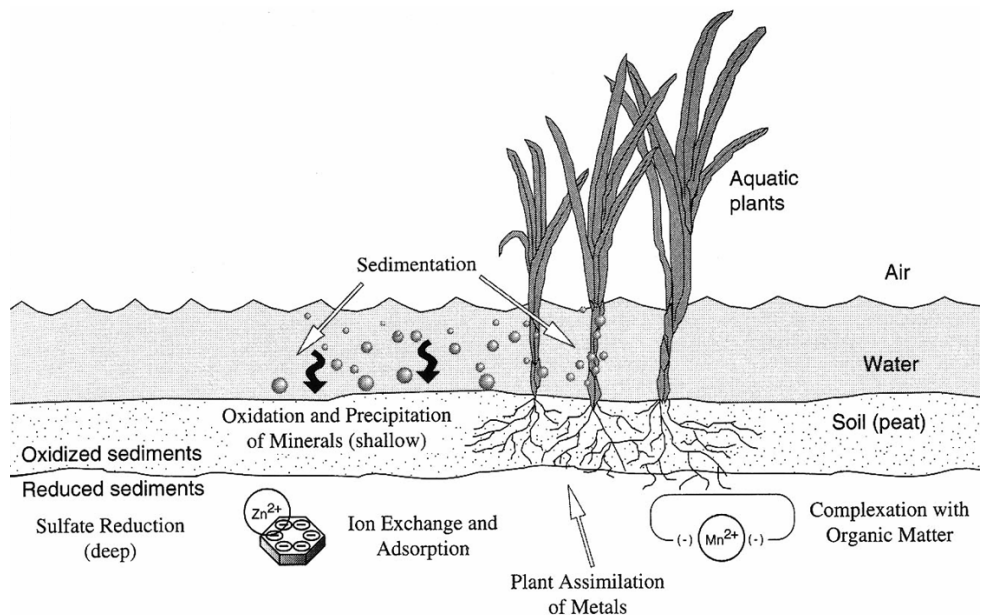


Figura 7.5: Procesos naturales de retención de metales en humedales.

En la figura 7.6 se muestra un ejemplo de humedal artificial diseñado para el tratamiento de drenaje ácido de mina (Humedal Hartenstein, Western Ore Mountains, Alemania).



Figura 7.6: Humedal artificial diseñado para el tratamiento de drenaje ácido de mina.

En la siguiente tabla se muestran las principales categorías en las que podemos clasificar los sistemas de tratamiento pasivo de drenajes ácidos de mina, y en la figura 7.7 se ha representado un diagrama de flujo para la elección del sistema de tratamiento más adecuado en función del flujo y las características físico-químicas del drenaje a tratar. La calidad de los lixiviados ácidos no son constantes sino que cambian a lo largo del año dependiendo de la climatología, por ello para caracterizar los lixiviados es necesario un muestreo sistemático durante algunos años.

Tabla 7.2: Principales sistemas de tratamiento pasivo de drenajes ácidos de mina.

Sistema de tratamiento	Tipo de drenaje a tratar
Humedal aeróbico	Drenaje alcalino
Drenaje anóxico calizo	Drenaje ácido con bajos contenidos en Fe^{3+} , Al^{3+} y oxígeno disuelto
Humedal anaeróbico	Drenaje ácido con alto contenido en metales
Sistema reductor y productor de alcalinidad	Drenaje ácido con alto contenido en metales

La eficacia de estos sistemas está solamente restringida al tratamiento de drenajes con bajo caudal, normalmente no más de algunos litros por segundo. A continuación se describen las metodologías más utilizadas.

7.2.1 Drenajes anóxicos calizos

Persiguen el aumento del pH mediante la disolución de minerales carbonatados, fundamentalmente calcita. La disolución de minerales carbonatados se utiliza para neutralizar la acidez de los lixiviados producidos por AMD. El ambiente debe ser anóxico pues si el hierro está en forma de Fe^{3+} precipita como hidróxido férrico en la superficie de los minerales carbonatados, produciéndose una costra que inhibe la posterior disolución del mineral. Además la solubilidad de los carbonatos depende de la presión parcial de

CO₂, la mayor presión parcial de CO₂ de los ambientes anóxicos aumenta la solubilidad de estos minerales.

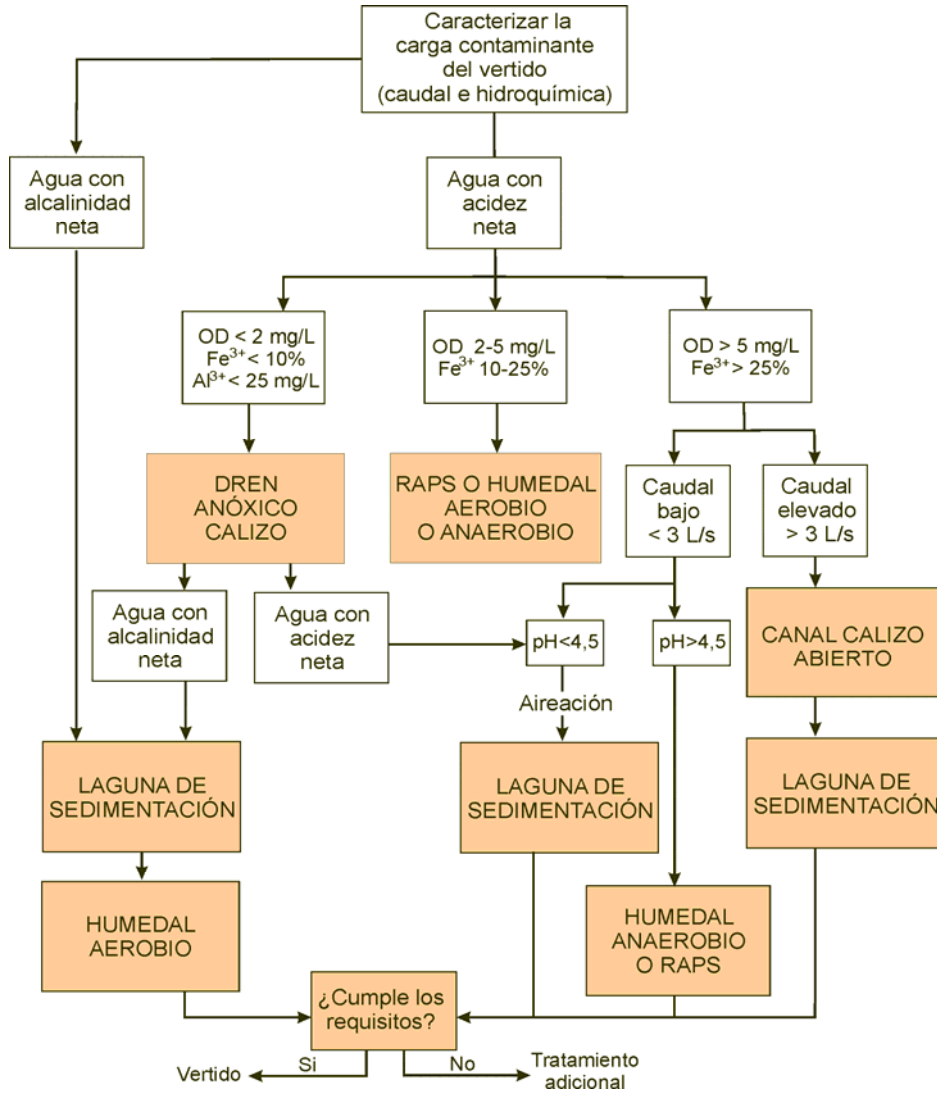


Figura 7.7: Diagrama de flujo para la elección de los sistemas de tratamiento pasivo.

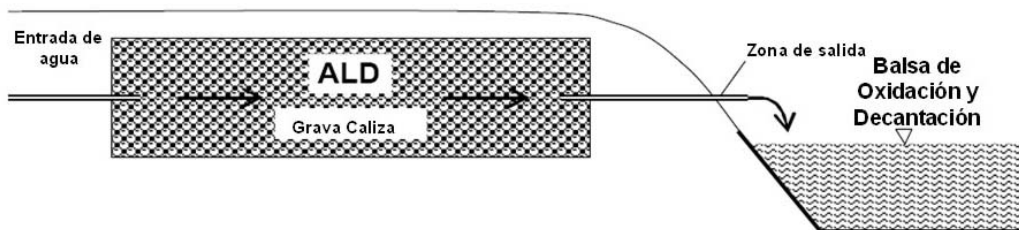


Figura 7.8: Esquema de un dren anóxico calizo (Rotting, 2007)

Normalmente consisten en una zanja rellena de calcita sobre la que se deposita una cubierta impermeable, para aislarla de la atmósfera (Fig. 7.8). No son sistemas de tratamiento que se puedan emplear por sí solos, sino más bien como medida de pretratamiento o tratamiento complementario con algún otro sistema. El agua no debe tener una alta concentración de Fe^{3+} , Al^{3+} y oxígeno disuelto, pues en caso contrario el dren se colmata con hidróxidos de Fe y Al.

7.2.2 Humedales aerobios

Se utilizan para tratamiento de aguas que presenten una alcalinidad neta que sea capaz de neutralizar la acidez generada en la hidrólisis de los metales. Por tanto tienen que ser agua con pequeñas concentraciones de Fe y Al.

Estos sistemas consisten en una o varias lagunas conectadas por las que circula el agua por gravedad. La profundidad debe ser pequeña (normalmente menos de 30 cm) para garantizar la oxigenación. También pueden incluir cascadas que favorezcan la aireación.

En estos sistema se produce la filtración y depósito de los materiales en suspensión (coloides de Fe y Al), adsorción de metales e intercambio iónico con los materiales del sustrato y la precipitación de hidróxidos.

7.2.3 Humedales anaerobios

Presentan una lámina de agua mayor (normalmente entre 30-60 cm) que los humedales aerobios, para favorecer las condiciones anóxicas que se requieren. El sustrato está constituido por una capa de materia orgánica dispuesta (o mezclada) con una capa de caliza. La finalidad del sustrato orgánico es eliminar el oxígeno disuelto, reducir el Fe^{3+} a Fe^{2+} y generar alcalinidad mediante la reducción de sulfatos

El rendimiento depende fuertemente de la temperatura, ya que la actividad de las bacterias sulfato-reductoras se reduce cuando la temperatura desciende.

7.2.4 Sistemas reductores y productores de alcalinidad (RAPS)

También llamados sistemas sucesivos productores de alcalinidad. Se basan en los mismos procesos que intervienen en un humedal anaerobio, pero ocupan una superficie mucho menor. Consiste en un depósito o estanque en cuyo interior se depositan dos sustratos: una capa orgánica y debajo un dren anóxico calizo (Fig. 7.9). El flujo se realiza en sentido descendente. En la capa orgánica el Fe^{3+} se reduce a Fe^{2+} para que no precipite en la capa caliza. Además se puede producir la reducción de los sulfatos mediante la acción de bacterias adecuadas, lo que produce una alcalinidad adicional y disminuye la concentración de sulfatos en el agua.

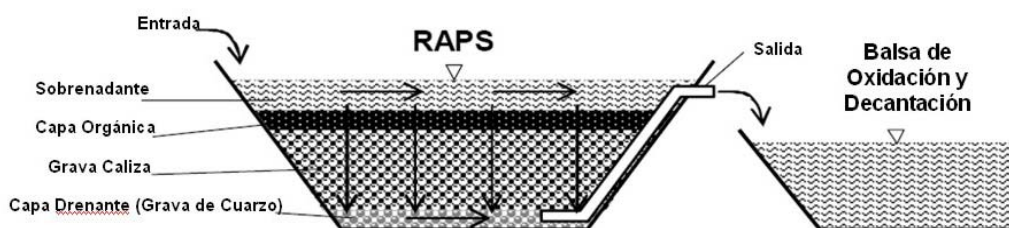


Figura 7.9: Esquema de un sistema reductor y productor de alcalinidad (Rotting, 2007)

7.3 Ensayos experimentales en la cuenca del río Odiel

En los años 90, la Agencia de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía realizó un plan para la reducción de la contaminación minera en la cuenca del río Odiel mediante la regeneración de escombreras, adecuación de vertederos y el control en origen de las fuentes de contaminación (Sainz et al., 2003). Estas medidas consistieron en el taponamiento de galerías que vertían lixiviados, la adición de material calizo en los ríos acidificados, el recubrimiento de escombreras con materiales impermeables, etc. Algunas de estas medidas fueron efectivas localmente, aunque la mayoría fueron infructuosas al estar

mal diseñadas y no tener en cuenta las especiales características de la contaminación de los ríos Tinto y Odiel. Así, Sainz et al. (2003) han mostrado que estas actuaciones no han logrado una disminución apreciable de los contaminantes transportados por el río Odiel hasta la Ría de Huelva.

Los métodos pasivos expuestos en el apartado 7.2 no son adecuados para tratar lixiviados con una alta concentración de contaminantes, como los que se tienen en la mayoría de la Faja Pirítica Ibérica, debido a los problemas de pasivación y atasco por la intensa precipitación de oxihidroxisulfatos de Fe y Al. Por ello, se están llevando a cabo una serie de ensayos experimentales para el desarrollo de sistemas de tratamiento pasivo de drenajes ácidos de mina con una alta carga de metales. En todos los casos, la primera fase de la experimentación se realiza en el laboratorio. En esta etapa se comprueba la eficacia para el tratamiento de columnas monitorizadas y rellenas con diversos tipos de mezclas de material reactivo, como la que se muestra en la figura 7.10.



Figura 7.10: Columna rellena de material reactivo para el diseño del tratamiento de drenajes ácidos de mina. El flujo se efectúa de arriba abajo, se observan los precipitados que se producen en el contacto del material reactivo con el agua ácida.

7.3.1. Planta piloto en Cueva de la Mora

Una vez demostrada en los ensayos de laboratorio la eficacia de distintas mezclas de material reactivo (para el tratamiento del agua) e inerte (para el mantenimiento de la permeabilidad del sistema), se procedió a la construcción de un sistema de tratamiento en el campo a escala piloto.

En esta zona se ha explotado un yacimiento de sulfuros para la extracción de Pb y Zn en los años 60 y 70. Los lixiviados que salen del respiradero de una galería subterránea inundada tienen un pH medio de

3.4, 370 mg/L de Zn, 300 mg/L de Fe y 90 mg/L de Al, entre otros muchos elementos tóxicos, con una acidez de 1.700 mg/L de CaCO_3 .

En este punto se ha diseñado un nuevo sistema denominado Sustrato Alcalino Disperso (DAS) que consiste en un sustrato inerte formado por virutas de madera mezclado con un material alcalino de grano fino (arena caliza). Las virutas de madera proporcionan una elevada permeabilidad gracias al tamaño de poro, reduciendo los problemas de atascos originados por los precipitados. Por otro lado, el pequeño tamaño de los granos de caliza proporciona una gran superficie específica, reduciéndose así la pasividad del material e incrementándose la capacidad de reacción.

El sistema, todavía en funcionamiento, está ubicado en las inmediaciones de la localidad de Cueva de la Mora (Almonaster la Real, Huelva) y se muestra en la figura 7.11. La planta piloto de tratamiento consta de un tanque reactivo (T1) con una capacidad de 3 m^3 seguido de varias balsas de decantación. El caudal tratado es del orden de 1 L/minuto y el tiempo de residencia del agua en el tanque es próximo a 1 día (Rotting et al., 2008).

El material reactivo se almacena en un tanque cilíndrico de 1.5 m de diámetro y 1.6 de altura (Fig. 7.11). En el fondo, este depósito tiene un relleno de una capa drenante de 15 cm de grava cuarcítica. Sobre esta capa se dispuso el material reactivo compuesto por un 25% de arena caliza (con un diámetro entre 0.1 y 5 mm) y un 75% de virutas de madera. La porosidad media del material es del 50%. Este tanque está equipado con tomamuestras y tubos piezométricos a distintas alturas. El lixiviado entra por la parte superior y sale por la inferior. El caudal de entrada se diseñó para que el agua estuviera al menos 24 horas en el tanque.



Figura 7.11: Planta de tratamiento de aguas ácidas a escala piloto ubicada en Cueva de la Mora.

A continuación de los tanques se dispusieron cuatro decantadores (D1 a D4), con un volumen de 6 m^3 cada uno, conectados entre sí por canalones y cascadas de aireación. Existen otros tanques previstos que no se utilizaron en la primera fase

La experiencia comenzó en agosto de 2005 y se produjo una pérdida de conductividad hidráulica a lo largo del funcionamiento, sobretudo en los primeros 10 cm del tanque. Se produjeron dos capas de precipitados, una primera capa endurecida de 1 cm de color marrón y otra de 10 cm con precipitados

blanquecinos. Tras realizar estudios mineralógicos se comprobó que la primera capa estaba formada por schwertmanita (oxihidroxisulfato de Fe) y la segunda por hidrobasaluminita (hidroxisulfato de Al) y yeso.

El pH a la entrada del tanque 1 osciló entre 3 y 3.8 mientras que en la salida se situó próximo a 6 durante todo el periodo. Sin embargo en los tanques de decantación, una vez que el Fe^{3+} precipita, el pH desciende nuevamente a valores próximos a 3. Aunque la acidez neta disminuye fuertemente por la disminución de las concentraciones de Fe (180 mg/L de media, los que supone entre el 60 y 70%).

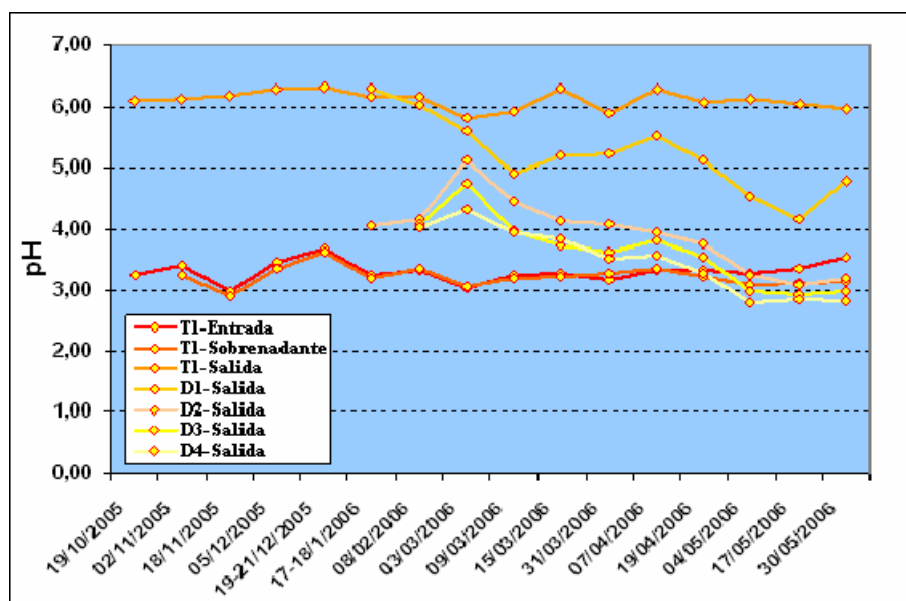


Figura 7.12.: Evolución del pH en el sistema de tratamiento (Caraballo, 2007)

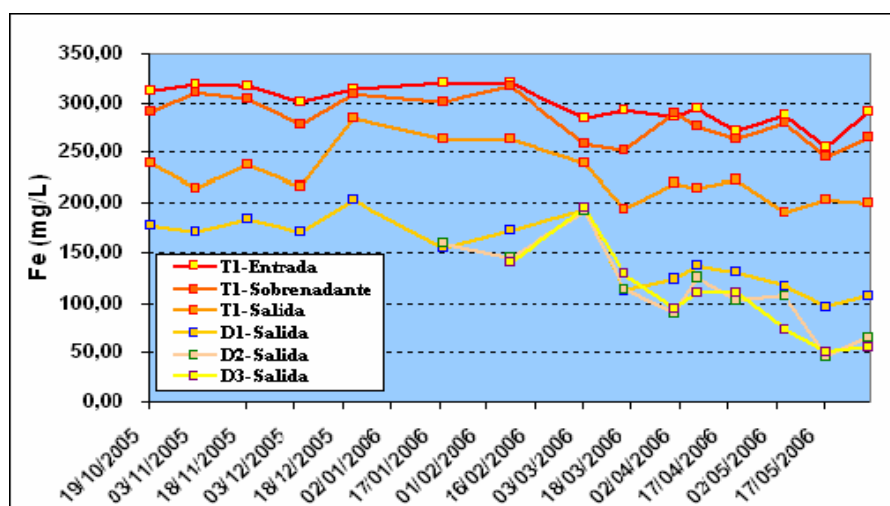


Figura 7.13: Evolución de la concentración de Fe en el sistema de tratamiento (Caraballo, 2007)

En la figura 7.14 se muestra como en el interior del tanque la precipitación de Fe sólo ocurre en la parte más superficial. Mientras que la concentración de Al disminuye más gradualmente. La retirada de Al en el tanque 1 es del 90 al 98% de la cantidad en la entrada.

Otro elemento que sufre una fuerte reducción en el interior del tanque es el Cu, del cual se consigue retirar más del 90%. Arsénico y plomo también presentan una fuerte disminución, que llega a ser de prácticamente el 100% en el caso del arsénico. Sin embargo otros elementos como Zn, Mn, Cd, Ni y Co apenas sufren una variación en sus concentraciones a lo largo de todo el proceso y siguen estando en cantidades elevadísimas (en el caso de los dos primeros) en la salida de los depósitos de decantación.

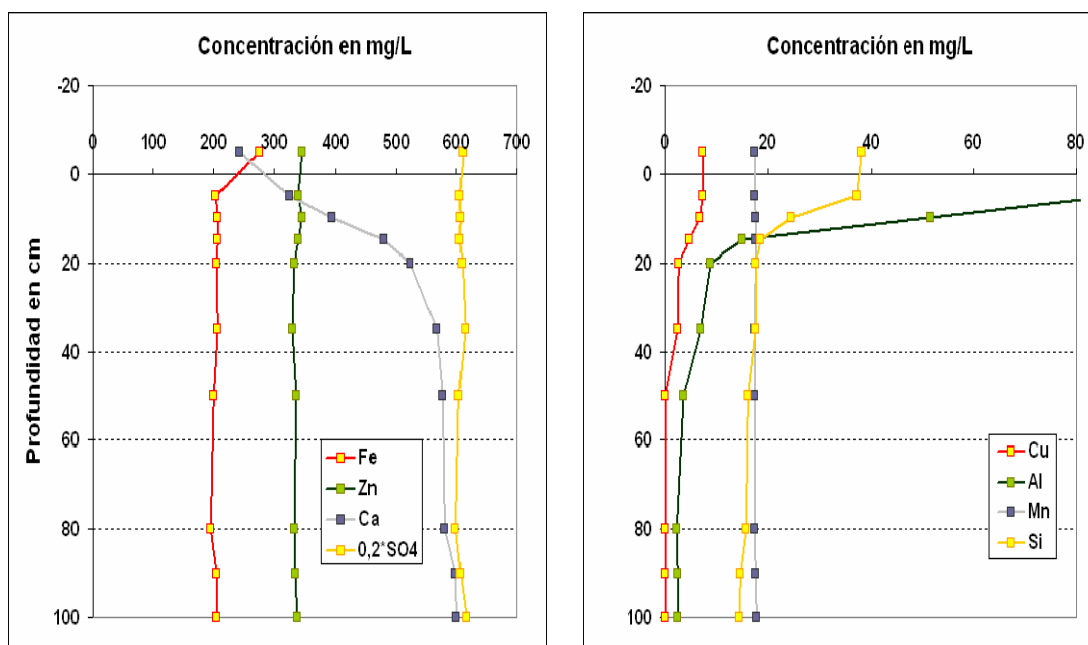


Figura 7.14: Variación de algunos elementos en el tanque reactivo 1 (Caraballo, 2007).

Fruto de estos resultados actualmente se está realizando una modificación en el sistema de tratamiento con la introducción de una balsa de precipitación antes de la llegada al tratamiento y un nuevo tanque con mezcla de arena caliza y virutas para adicionar la alcalinidad suficiente al agua. Para la eliminación completa de Mn y Zn, que son los metales pesados más estables en condiciones de pH neutro a la salida del cuarto decantador se ha instalado un tanque relleno de magnesia cáustica (MgO). El sistema está funcionando actualmente consiguiendo un pH de salida superior a 10 y una retirada total de los contaminantes.

7.3.2. Sistema de tratamiento pasivo en Mina Esperanza

7.3.2.1. Diseño y características del sistema

Gracias a estas experiencias previas se ha construido una planta de tratamiento a escala real en Mina Esperanza. Esta mina está ubicada en el término municipal de Almonaster la Real y estuvo en operación desde 1906 hasta 1931, encontrándose abandonada desde entonces. Sin embargo, continúa aportando lixiviados ácidos que salen por un antiguo túnel de entrada a la mina (ver figura 3.3). Estos lixiviados tienen un pH de 2.4 a 3 y contienen concentraciones muy altas de Fe (media de 700 mg/L) y Al (125 mg/L), Zn y Cu así como concentraciones elevadas de Mn, Co, As, Ni, Pb, Cd y Cr (Tabla 7.3). La acidez del agua es muy alta, 2,6 g de CaCO₃/L, esto significa que habría que disolver 2,6 g de calcita para neutralizar un litro de agua.

Tabla 7.3. Composición media (años 2003-2005) del agua procedente de Mina Esperanza.

pH	2.9
Conductividad (mS/cm)	4.1
Acidez (mg/L de CaCO ₃)	2616
Fe (mg/L)	691
Al (mg/L)	123
Cu (mg/L)	16
Zn (mg/L)	16
Mn (mg/L)	4.1
Co (mg/L)	0.5
As (mg/L)	0.3
Pb (mg/L)	0.1
Cd (mg/L)	0.04
Sulfatos (mg/L)	3024

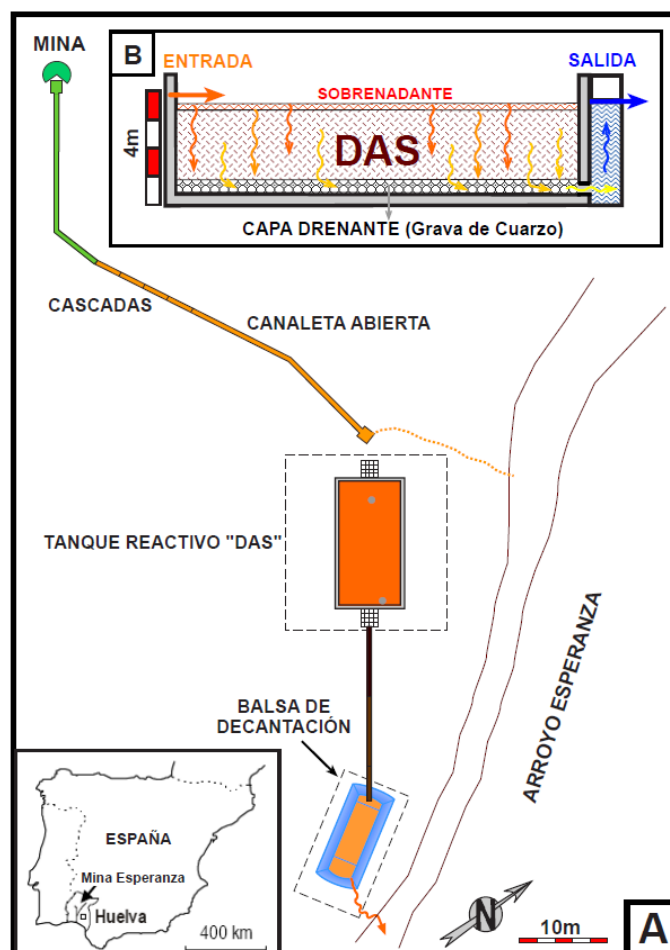


Figura 7.15: A) Mapa esquemático de la distribución y dimensiones de los distintos elementos constitutivos del sistema de tratamiento pasivo de Mina Esperanza. B) Perfil esquemático del tanque reactivo instalado en Mina Esperanza.

Estos lixiviados, juntos con los de las minas Concepción y San Platón, son los primeros que producen la contaminación del río Odiel (ver apartado 5.1.2.3), que hasta esta zona presenta un agua de buena calidad. Durante los casi 20 meses de funcionamiento continuo del sistema de tratamiento pasivo de Mina Esperanza (del 24/03/2007 al 15/10/2008), se realizaron muestreos bisemanales donde se tomaron un total de más de 400 muestras. En cada muestra se analizó mediante ICP-AES un conjunto de 23 elementos químicos. Igualmente fueron medidos durante cada muestreo bisemanal 5 parámetros físico-químicos de campo: pH, Eh, conductividad, oxígeno disuelto y alcalinidad.

El esquema general del sistema de tratamiento pasivo de aguas ácidas que ha estado funcionando en Mina Esperanza se muestra en el esquema de la figura 7.15. Como puede verse en dicha figura, y con mayor detalle en la figura 7.16, el drenaje ácido procedente de la bocamina de Mina Esperanza es conducido mediante un sistema de canales abiertos de hormigón hasta el tanque reactivo que constituye la pieza principal de este sistema.

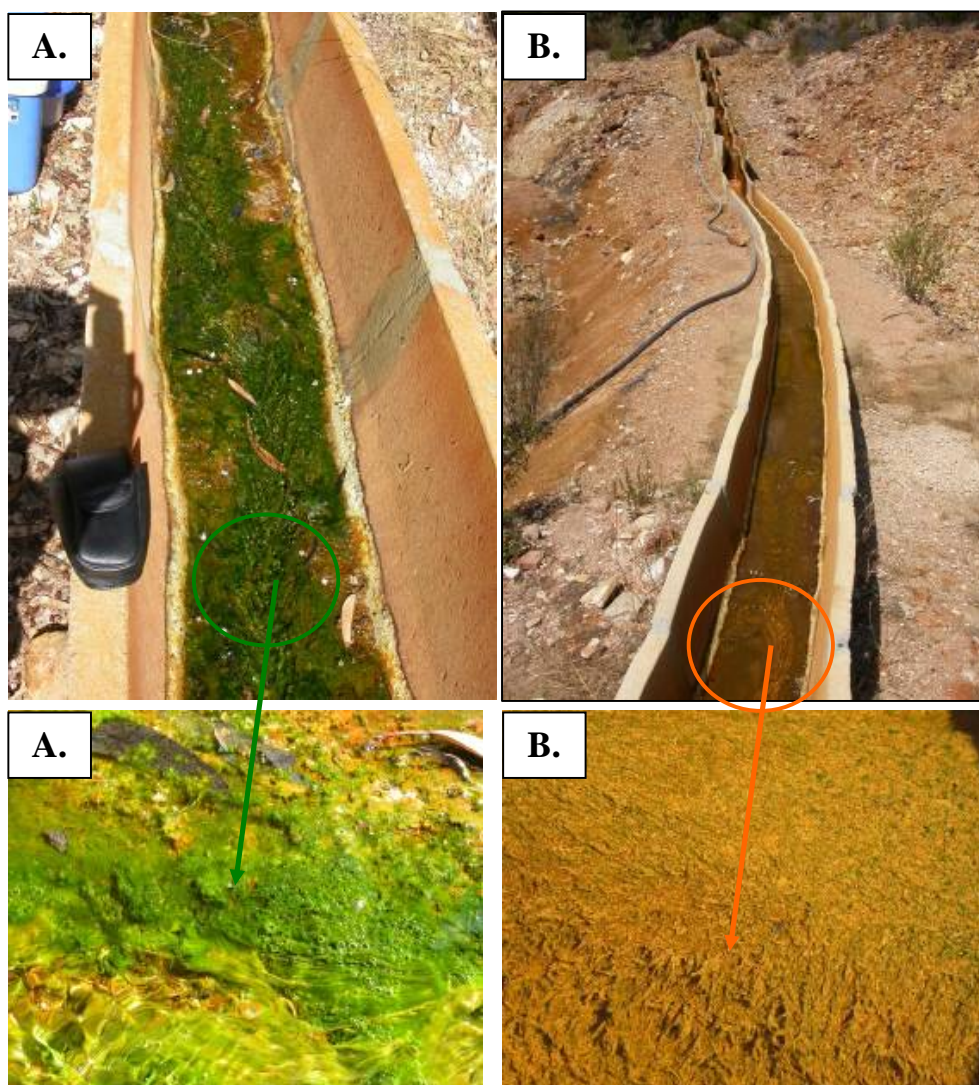


Figura 7.16. A.1 y A.2) Imágenes de detalle de la algas desarrolladas en la parte superior de los canalones que conectan la bocamina y el tanque reactivo. B.1 y B.2) Detalle de las bacterias desarrolladas en la parte inferior de los canalones, donde es evidente la oxidación del Fe.

En estos canales puede observarse como el primer tramo (hasta el primer salto de agua) se haya ampliamente colonizado por un consorcio algas-bacterias donde de forma visual (Fig. 7.16 A.1 y A.2) se observa como hay una mayor predominancia de algas fotosintéticas frente a las bacterias. Esta importante presencia de algas queda reflejada en la alta concentración de oxígeno disuelto que con rapidez es alcanzada por el agua en su recorrido a lo largo de este tramo.

El resto del canal (Fig. 7.16 B.1 y B.2) se encuentra mayoritariamente colonizado por bacterias ferrooxidantes que imprimen su huella en la hidroquímica del par redox $Fe^{2+}-Fe^{3+}$, incrementando ampliamente la concentración de Fe^{3+} disuelto en las aguas ácidas. El papel de estas bacterias es muy importante en el buen desarrollo del sistema de tratamiento ya que todo el Fe^{3+} que es puesto en disolución precipita directamente en el agua del sobrenadante incrementando sustancialmente la efectividad del sistema de tratamiento.

El siguiente elemento constitutivo del sistema de tratamiento pasivo y pieza primordial del mismo lo constituye el tanque donde se encuentra alojada la mezcla reactiva (15% de arena caliza aprox. y 85% de virutas de madera de pino). En la figura 7.17 puede apreciarse tanto las dimensiones en superficie del tanque reactivo como el nivel comúnmente alcanzado por el agua del sobrenadante. Con una porosidad de un 50% y un flujo medio de 0,5 L/s, puede estimarse un tiempo de residencia del agua ácida en el interior del tanque reactivo de en torno a 5 días.

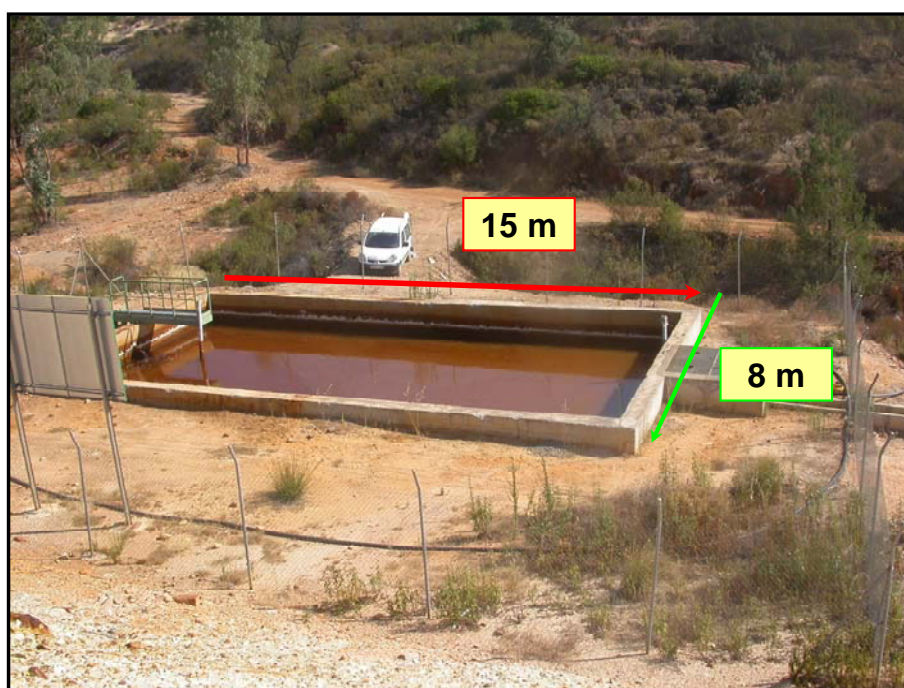


Figura 7.17: Tanque reactivo instalado en Mina Esperanza durante su funcionamiento.

El comportamiento hidroquímico general mostrado por el tanque reactivo queda reflejado en el gráfico de la figura 7.18, tras pasar a través del material reactivo el lixiviado de la bocamina aumenta su pH hasta un valor próximo a 6. Este ascenso de pH lleva asociado una importante retirada de metales tóxicos gracias a su precipitación por el cambio de pH. En el interior del tanque reactivo se precipita la totalidad del Al contenido en el agua (Figs. 7.18 y 7.19) coprecipitando conjuntamente con el Al otros elementos como Cd, Cu o Si. El Fe por su parte sólo es eliminado parcialmente del agua tratada, quedando dicha eliminación restringida a los primeros centímetros del material reactivo (Fig. 7.19). Este fenómeno se debe a que para que se produzca la precipitación del Al es necesario alcanzar valores de pH próximos a 5.

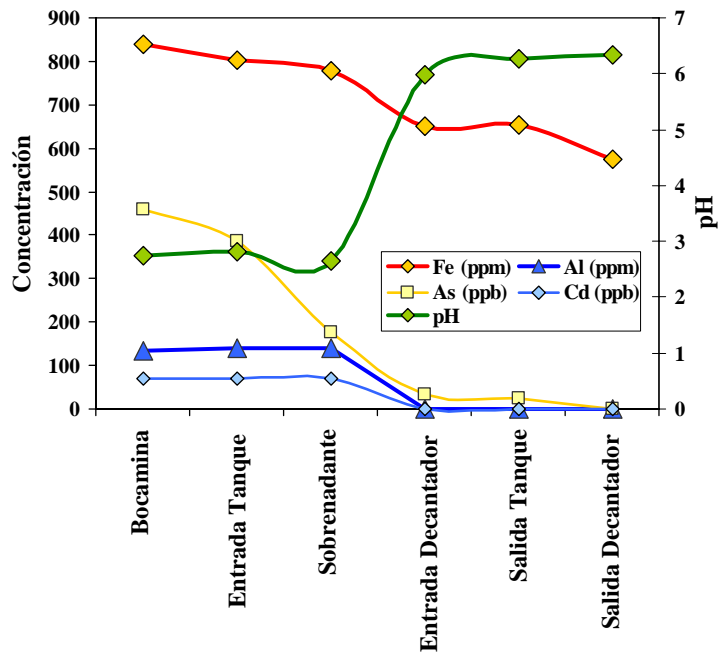


Figura 7.18: Variación de las concentraciones de algunos metales representativos y del pH a lo largo del sistema de tratamiento pasivo de Mina Esperanza. Los datos presentados aún correspondiendo a un muestreo puntual son representativos del comportamiento general del sistema.

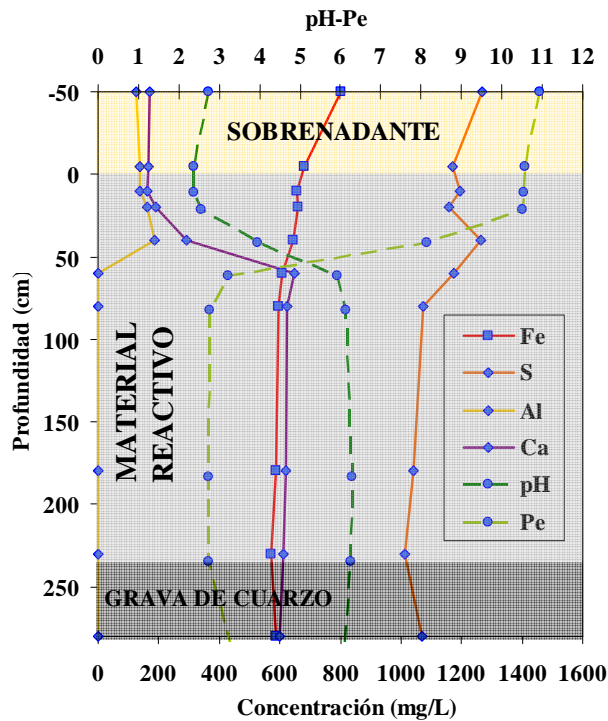


Figura 7.19: Evolución de las concentraciones de ciertos elementos mayoritarios y del pH y pE en el interior del tanque reactivo de Mina Esperanza.



Figura 7.20: Balsa de decantación de Mina esperanza durante su funcionamiento.

La relación existente entre la disolución de caliza y la precipitación del Al asociada al aumento de pH puede observarse con claridad en el perfil mostrado en la figura 7.19, donde el aumento en el Ca disuelto en el agua lleva asociado la total precipitación del Al disuelto en el agua a valores de pH entre 4 y 6. El siguiente elemento constitutivo del sistema de tratamiento de Mina Esperanza lo conforma una balsa de decantación, que está conectada mediante un canal abierto con la salida del tanque reactivo (Fig. 7.20).

La balsa de decantación instalada ha estado funcionando con un tiempo de residencia media de 1,5 días. El efecto que produce esta balsa de decantación puede observarse en el gráfico de la figura 7.18, donde se ve como la concentración de Fe en el agua disminuye. Esta disminución de Fe está asociada a la precipitación de schwertmanita.

7.3.2.2 Eficiencia del sistema

Tras casi 20 meses de funcionamiento continuo el sistema de tratamiento pasivo de aguas ácidas de mina instalado en Mina Esperanza ha alcanzado una altísima eficiencia en lo que a la retirada de metales de las aguas contaminadas se refiere. Se ha obtenido una eliminación total para elementos mayores tales como Al y Cu, así como para elementos como As, Cr, Ti y V (Figs 7.21 y 7.22).

La concentración de Fe también sufre un importante descenso gracias al sistema de tratamiento, obteniéndose valores de retirada en torno al 40% (Fig. 7.22). Como se observa en la figura 7.21 la mayor retirada de Fe se produce en el tanque reactivo y el decantador, aunque puede igualmente observarse una tendencia decreciente en la concentración de Fe a lo largo de todas las partes que constituyen el sistema de tratamiento.

A pesar de no haber sido diseñado para tal efecto, el sistema de tratamiento consiguió retirar una concentración significativa de sulfatos (500 mg/L aproximadamente) de las aguas tratadas (Fig. 7.21).

Otros elementos como Zn, Cd, Co y Ni muestran una importante retirada inicial que va decreciendo paulatinamente (Fig. 7.22). Una posible explicación para este comportamiento sería la presencia de cierta actividad sulfatoredutora en los inicios del funcionamiento del sistema, la cual fue desapareciendo paulatinamente.

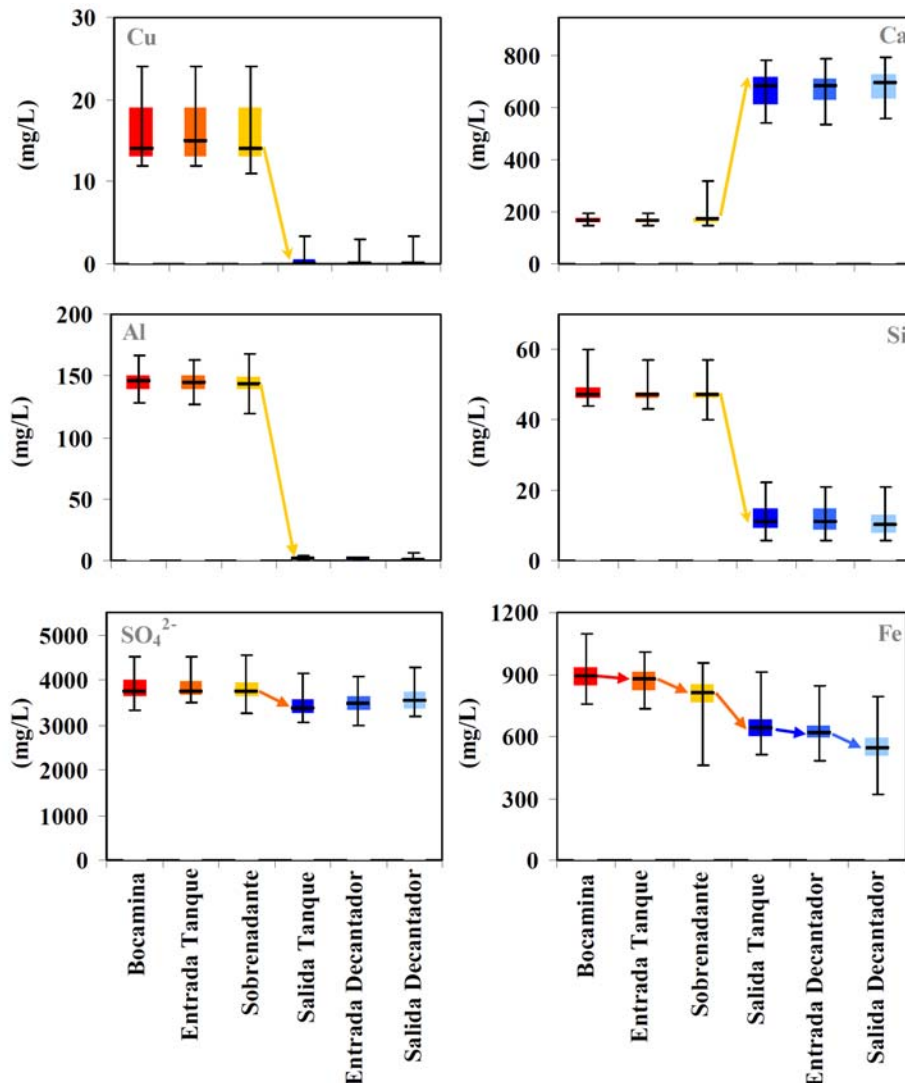


Figura 7.21: Diagramas de cajas que muestran los valores del percentil 25, 50 y 75 así como el máximo y el mínimo para los principales elementos mayoritarios analizados en 6 puntos representativos del sistema de tratamiento de Mina Esperanza.

Tras los casi 20 meses de funcionamiento se alcanzó una retirada de más de 7 toneladas de Fe, casi 7 de sulfatos, 3 de Al, 300 kg de Cu y 100 de Zn. Para los elementos minoritarios se consiguieron retenciones de 9,5 kg de As, 1,6 kg de Ni, 1,4 kg de Cd, etc.

Haciendo uso de las medidas del caudal de entrada al tanque reactivo, caudal de salida y la variación en la altura del sobrenadante puede calcularse como varía la conductividad hidráulica en el material reactivo conforme va produciéndose la precipitación de minerales en su interior. El control de la variación sufrida por este parámetro permite obtener una estimación de cómo el material reactivo va oponiendo paulatinamente una mayor resistencia al flujo del agua a través de él y en consecuencia poder calcular que extensión de pared libre necesitaría el tanque reactivo para permitir al sobrenadante ascender y así aumentar la carga hidráulica para mantener el elevado caudal tratado durante todo el período de tratamiento. El descenso en la conductividad hidráulica sigue una tendencia exponencial decreciente (Fig. 7.23). Dicha tendencia tiene una implicación positiva para el funcionamiento prolongado del tanque

reactivo, ya que a pesar de la reducción significativa en los primeros meses de funcionamiento, se observa como este descenso va perdiendo importancia paulatinamente. Así, mientras se disponga del suficiente espacio para que el sobrenadante pueda ascender (aumentando la carga hidráulica) y compensar la pérdida de conductividad hidráulica, el tanque podrá mantener su caudal óptimo de funcionamiento (0,5-1L/s)

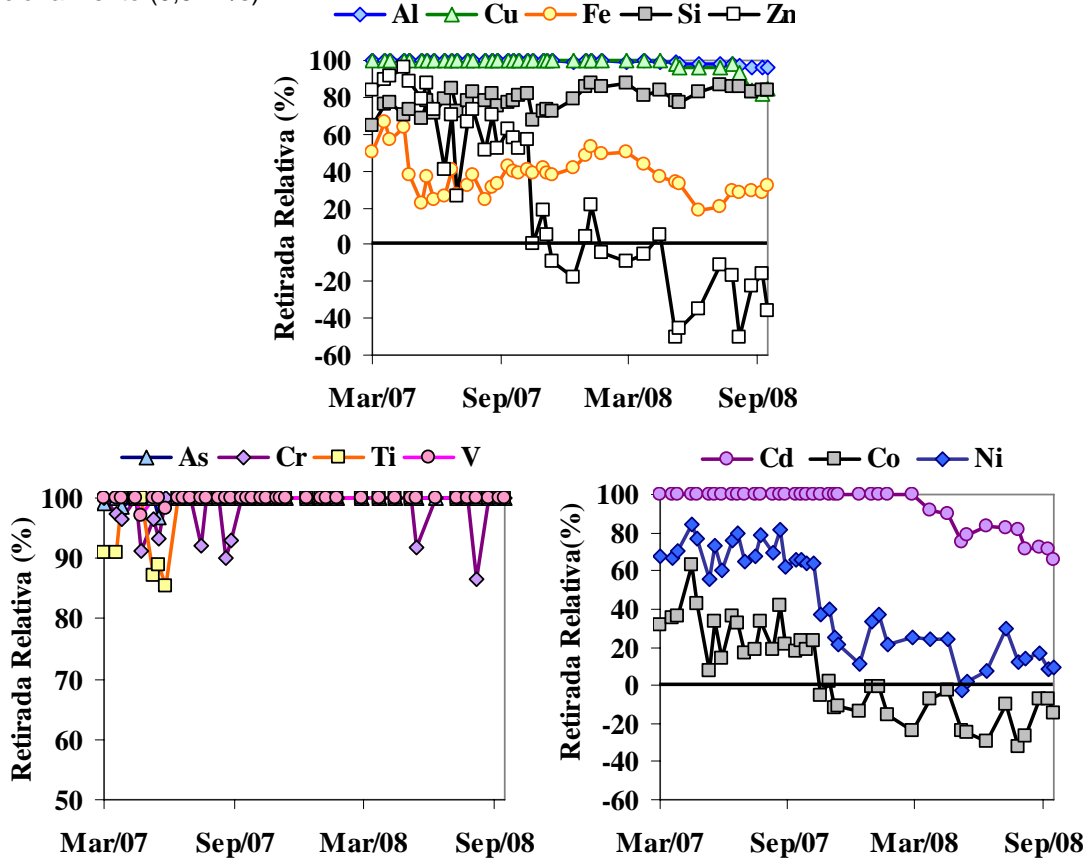


Figura 7.22: Retirada relativa para elementos mayoritarios y minoritarios en el agua de Mina Esperanza.

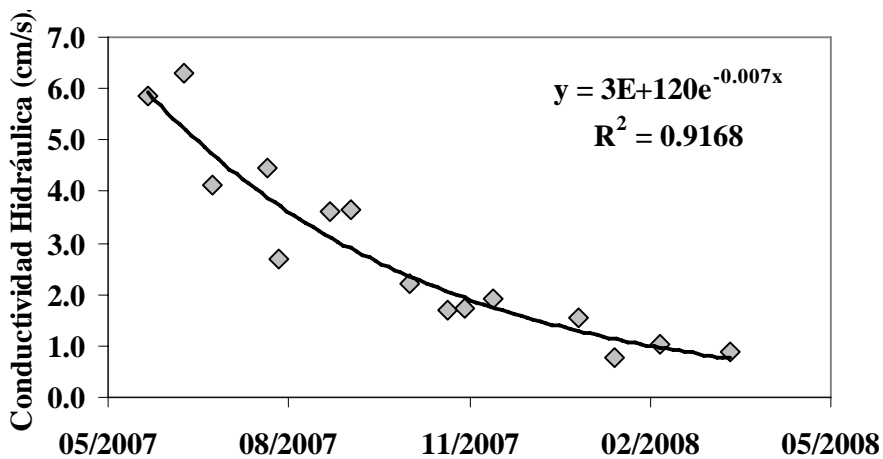


Figura 7.23: Evolución temporal de la conductividad hidráulica en el interior del material reactivo empleado en Mina Esperanza.

7.3.2.3 Comparación con otros tipos de tratamiento

Con el fin de poder realizar una comparativa entre una selección representativa de los sistemas de tratamiento pasivos conocidos y el sistema implementado en Mina Esperanza, se han utilizado datos de más de 80 sistemas de tratamiento pasivo distintos (Ziemkiewicz *et al.*, 2003) instalados en Estados Unidos (Figura 7.24). Para nombrar a los distintos sistemas de tratamiento pasivo utilizados para la comparación se han empleado las siguientes siglas: AnW (humedal anaeróbico), VFW (humedal de flujo vertical), ALD (drenaje anóxico calizo), OLC (canal calizo abierto) y LSB (capa de lixiviado calizo). El parámetro empleado para la comparación ha sido la acidez neta, la cual fue calculada de acuerdo a las recomendaciones de Kirby y Cravotta (2005) según la fórmula:

$$\text{Acidez Neta} = 50045 \cdot (3 \cdot C_{Al} + 2 \cdot C_{Fe} + 2 \cdot C_{Mn} + 2 \cdot C_{Zn} + 10^{pH}) - alk$$

por lo que este parámetro, al tener en cuenta tanto las concentraciones de Al, Fe, Mn y Zn como la alcalinidad y el pH, da una idea tanto de la carga metálica que tiene un agua como de su pH, pudiendo así entenderse la acidez neta como la capacidad que tiene un agua para generar condiciones de acidez.

Como se muestra en la figura 7.24.A, la práctica totalidad de los sistemas utilizados para la comparación están diseñados para tratar aguas con una contaminación metálica baja o media, mientras que las aguas de Mina Esperanza poseen una carga de contaminantes que se encuentra un orden de magnitud por encima de la concentración metálica media que han de soportar la mayoría de sistemas de tratamiento analizados. Del mismo modo puede observarse en la Figura 7.24.B como el sistema de Mina Esperanza logra retirar del agua de entrada una acidez neta incluso un orden de magnitud superior a lo observado en la gran mayoría de los demás sistemas de tratamiento pasivo.

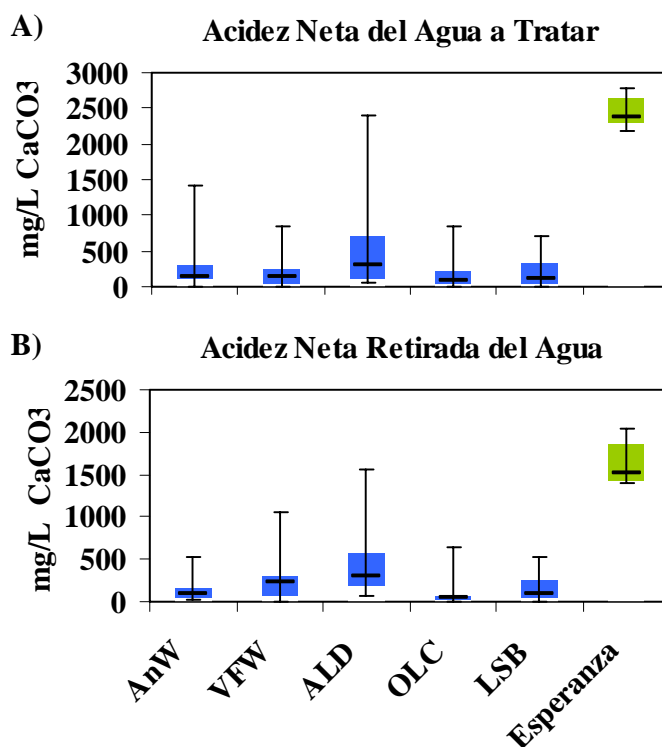


Figura 7.24: A) Acidez neta del agua de Mina Esperanza y de otros sistemas de tratamiento comúnmente usados para el tratamiento de AMD. B) Comparativa entre la acidez neta retirada del agua de Mina esperanza y de otros sistemas típicos en el tratamiento de drenajes ácidos de mina.

Otro factor importante a la hora de evaluar la efectividad de un sistema de tratamiento pasivo es la superficie que necesita dicho tratamiento para ser funcional. Para poder evaluar este parámetro se calcula la retención de carga metálica por superficie (RCMS), lo cual no es más que la cantidad de metales retenidos por unidad de superficie y tiempo. Así, puede observarse en la figura 7.25 como la RCMS del sistema de Mina Esperanza es unas 30 o 40 veces superior a la de otros sistemas de tipo humedal, lo cual implica que se necesitaría un humedal con una superficie 30 o 40 veces mayor que la de Mina Esperanza para obtener el mismo resultado. De igual modo, para que por ejemplo un AnW retirase la misma cantidad de metales que Mina Esperanza (con una superficie de 120m²) se necesitarían unos 3600 m² de superficie de tratamiento.

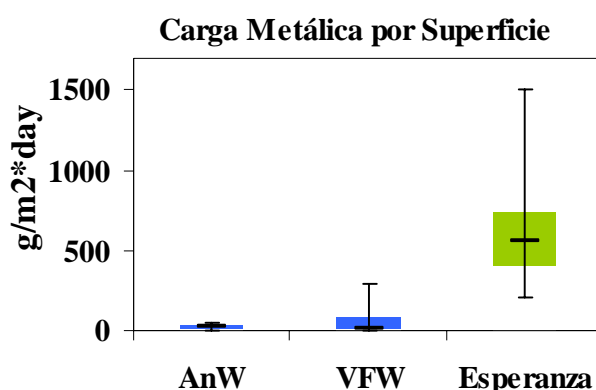


Figura 7.25: Comparativa entre la carga metálica retenida por superficie en Mina Esperanza y en otros sistemas empleados para el tratamiento de drenajes ácidos de mina.

7.3.3. Otras medidas para prevenir la generación de AMD

Otras medidas que están siendo ensayadas para evitar la generación de lixiviados ácidos mineros se basan en añadir solutos para bloquear la superficie de los sulfuros mediante precipitados, en estrategias para la inhibición microbiológica mediante la adición de bactericidas que decrezcan la actividad bacteriana o en construir cubiertas impermeables que impidan el paso del oxígeno y el agua hasta los residuos mineros (Younger et al., 2002).

En este último sentido, se suelen utilizar materiales arcillosos (que se disponen junto a geomembranas y capas drenantes) para cubrir escombreras y otros residuos contaminantes. Con ello se consigue reducir la cantidad y grado de contaminación de los lixiviados ácidos. El problema de este tipo de medidas, además de su alto coste económico, es asegurar la estanqueidad a largo plazo, pues pueden producirse grietas causadas, por ejemplo, por las raíces de las plantas y los organismos excavadores que habitan en el suelo.

Para evitar este problema se está ensayando con la utilización de cenizas volantes, un residuo alcalino que se obtiene en las centrales térmicas de carbón, para el tratamiento de las escombreras mineras. Experiencias llevadas a cabo en laboratorio (Fig. 7.26) han puesto de manifiesto que cuando entran en contacto los sulfuros con las cenizas volantes se produce una capa endurecida (*hardpan*) que impide la entrada de agua y oxígeno en el interior de la escombrera, de forma que disminuiría la generación de lixiviados ácidos (Pérez-López et al., 2007a). Esta capa se genera al ponerse en contacto el agua alcalina de las cenizas volantes con los residuos ácidos de los sulfuros, en estas condiciones se produce una precipitación intensa de minerales de hierro y otros compuestos (Pérez-López et al., 2007b). Actualmente se está realizando una experiencia de aplicación de las cenizas volantes en una parcela experimental situada sobre las balsas de lodos de las minas de Cueva de la Mora (Fig. 7.27).

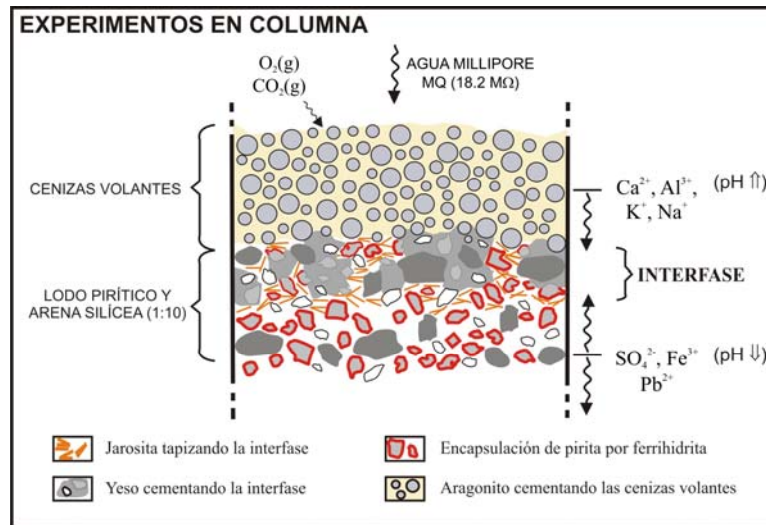


Figura 7.26: Esquema mostrando los procesos que se producen en las columnas de laboratorio al ponerse en contacto las cenizas volantes con lodos piríticos (Pérez López, 2006).

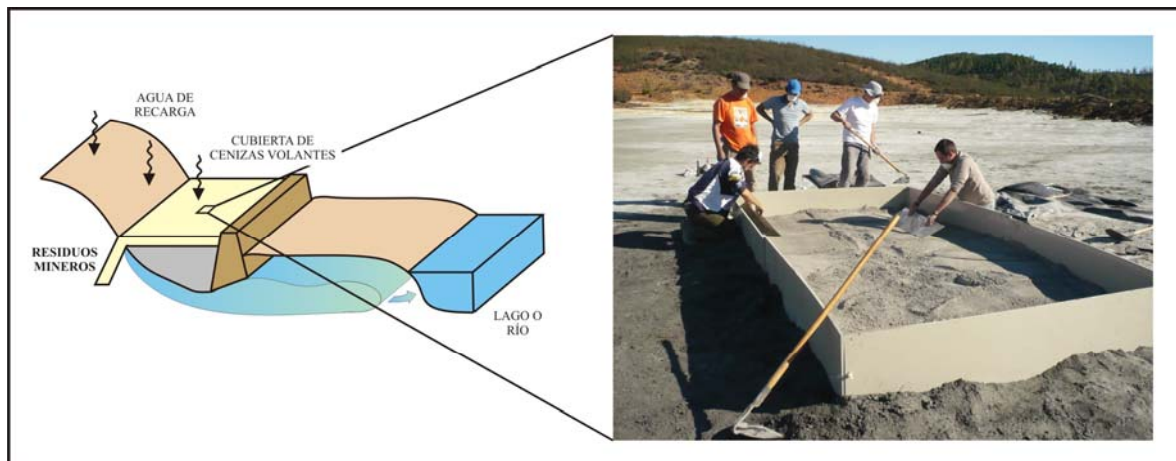


Figura 7.27: Instalación de la parcela experimental con cenizas volantes en la balsa de lodos piríticos de las minas de Cueva de la Mora.

8. RESUMEN Y CONCLUSIONES

La mayor parte de los ríos Tinto y Odiel discurren sobre los materiales de la Faja Piritica Ibérica (FPI), la zona con mayor número de depósitos de sulfuros masivos del mundo, con unas reservas originales que exceden los 1700 millones de toneladas.

En contacto con la atmósfera los sulfuros sufren una reacción de oxidación liberando acidez, sulfatos y los elementos tóxicos que contienen (Fe, As, Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn, Tl, etc.). Al contrario que en otras zonas mineras, en la FPI no existen minerales carbonatados que puedan neutralizar la acidez producida por la oxidación de sulfuros. De esta forma, se alcanzan valores de pH muy bajos y elevadísimas concentraciones de metales tóxicos.

El inicio de la explotación de estos yacimientos se remonta hace unos 4.500 años. En los registros sedimentológicos, paleontológicos y arqueológicos se ha detectado un incremento en las concentraciones de elementos tóxicos en este periodo coincidiendo con el comienzo de la minería.

En la época romana se produce un incremento de la actividad minera y de los niveles de contaminación. No obstante, es sobretodo a partir de la segunda mitad del siglo XIX, con la llegada de la revolución industrial y la minería a gran escala, cuando los niveles de contaminación de los ríos Tinto y Odiel se incrementan drásticamente.

Aunque existen evidencias de un proceso natural de oxidación de los sulfuros que afloran en la superficie mucho antes del inicio de la actividad minera (lo que se conoce como drenaje ácido de rocas o ARD), esta 'contaminación' natural era insignificante en comparación con los niveles de acidez y elementos tóxicos que se producen asociados a la minería. A través de los pozos, galerías, cortas, etc. penetra oxígeno en el subsuelo que provoca que enormes cantidades de sulfuros, que antes eran estables en condiciones anóxicas, se oxiden, produciendo lixiviados ácidos. Además, en las enormes cantidades de residuos generados por la actividad minera (escombreras, residuos de fundición, cenizas, balsas de lodos, etc.) se produce la oxidación de los sulfuros que contienen y la liberación de acidez y elementos tóxicos al medio hídrico.

Aunque se trata de una contaminación antigua, sobretodo desde la segunda mitad del siglo XIX, no es un proceso natural, la contaminación de los ríos Tinto y Odiel está causada por el hombre a través de la actividad minera.

A nivel mundial, existen otros puntos donde la acidez y concentración de metales tóxicos en el agua son más elevados que en la FPI, sin embargo se restringen a zonas relativamente pequeñas. En el caso que nos ocupa, los elevados niveles tóxicos se unen a una gran extensión de la contaminación, afectando a la mayor parte de los cursos principales de las cuencas de los ríos Tinto y Odiel. Todo ello hace que el problema sea gravísimo, se trata de la región más intensamente afectada por la contaminación por drenaje ácido de minas a nivel mundial.

En el río Tinto los aportes contaminantes se restringen al Distrito Minero de Riotinto y Peña de Hierro. En esta zona, de gran superficie, el río recibe una multitud de aportes ácidos de los residuos mineros generados a lo largo de la historia. Después de abandonar la zona minera, los valores de pH del río Tinto se mantienen constantes debido al tamponamiento causado por la hidrólisis y precipitación del hierro férrico. Sin embargo los niveles de contaminantes van descendiendo a lo largo de su recorrido por los procesos de precipitación de hierro, coprecipitación/adsorción de otros elementos (especialmente As), y dilución con aguas de escorrentía superficial de arroyos no afectados por AMD.

Por el contrario, la red fluvial del río Odiel se encuentra degradada por lixiviados ácidos generados en múltiples focos mineros repartidos a lo largo y ancho de su cuenca. Esta contaminación afecta por igual a las tres subcuencas que la componen (Oraque, Meca y Odiel) de manera que de 1149 km de cursos fluviales 427 km están contaminados (el 37% del total).

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,

que llegan al Odiel a través del arroyo Agrio. 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.

En la cuenca del Odiel, los cursos no afectados presentan valores de pH próximos a neutro y una baja conductividad eléctrica (media de 262 $\mu\text{S}/\text{cm}$), mientras que los cursos afectados presentan condiciones ácidas (valor medio de pH de 3.9) y elevada conductividad eléctrica (media de 2200 $\mu\text{S}/\text{cm}$). Al igual que en el Tinto, en los cursos afectados por AMD de la cuenca del Odiel a medida que nos alejamos de los focos contaminantes se produce una recuperación de la calidad del agua por procesos de atenuación natural.

El embalse del Sancho recibe drenajes ácidos de las minas de Tharsis y La Lapilla y el del Olivargas de las minas de Cueva de la Mora y antigua Aguas Teñidas. En el embalse del Sancho, debido a los mayores aportes contaminantes, el agua tiene un valor de pH en torno a 4 y presenta concentraciones importantes de elementos tóxicos. En el Olivargas el pH varía entre 6.5 y 8 y las concentraciones de elementos tóxicos son bajas, pues precipitan en condiciones próximas a la neutralidad. Los sedimentos del fondo de los embalses actúan como sumideros de la contaminación debido a la precipitación y coprecipitación/adsorción de elementos tóxicos.

Antes de su desembocadura en la ría de Huelva, en Niebla, el río Tinto presenta un elevado grado de contaminación, con valores de pH inferiores a 3,0 la mayor parte del año y una elevada concentración de sulfatos y metales disueltos (1451 mg/L de sulfatos, 157 mg/L de Fe, 77 mg/L de Al, etc). El río Odiel, a su paso por Gibraleón, muestra niveles de contaminación menores: el pH oscila entre 3,3 y 3,8 la mayor parte del año y la concentración de elementos tóxicos es más baja (712 mg/L de sulfatos, 37 mg/L de Al, 7,5 mg/L de Fe, etc). Las altas concentraciones de Fe, Al y Mn en ambos ríos hacen que la acidez potencial de estos aportes sea elevada y agrava el impacto en las aguas del estuario de la Ría de Huelva.

Las mayores diferencias entre ambos ríos se producen respecto al Fe y As. En el río Tinto la concentración de estos elementos es muy superior. Esto se debe a los mayores procesos de dilución en la cuenca del Odiel y, por tanto, se produce una intensa precipitación de fases minerales de Fe, de forma que a su paso por Gibraleón la capacidad de tamponamiento del Fe en el río Odiel está casi agotada. La concentración de As en el Odiel es mucho más baja debido a su fuerte tendencia a adsorberse/coprecipitar con el Fe.

La concentración de Ni y Mn es muy similar en ambos ríos y, proporcionalmente, es mucho mayor en el Odiel. Esto parece debido a factores litológicos por la mayor abundancia de mineralizaciones hidrotermales de Ni y Mn en la cuenca del Odiel.

En el río Tinto, la forma más abundante de hierro es Fe(III) formando complejos con sulfatos. En el río Odiel, debido a los menores valores de potencial redox, predomina la forma reducida (Fe(II)). La especie de arsénico más abundante en las cuencas de los ríos Tinto y Odiel 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 debido a su coprecipitación/adsorción en los precipitados férricos, no obstante la relación As(III)/(V) aumenta. La distribución de las especies de As muestra variaciones estacionales de manera que la ratio As(III)/(V) aumenta en la época húmeda.

Los datos termodinámicos y experimentales muestra que los precipitados de Fe más abundantes en las cuencas de los ríos Tinto y Odiel son jarositas y schwertmanita. Experimentalmente es difícil diferenciar ambos minerales de hierro, pero que precipite una fase u otra es importante pues tienen distinta tendencia a adsorber/coprecipitar elementos tóxicos.

La calidad del agua de los ríos Tinto y Odiel sigue un patrón estacional. Durante el verano la oxidación de los sulfuros es máxima, por lo que los lixiviados que se generan en las zonas mineras alcanzan los

mayores niveles de contaminación. Además, en el periodo seco los vertidos mineros constituyen la principal aportación a los ríos.

La intensa evaporación durante el estiaje provoca la sobresaturación de diversas sales sulfatadas, precipitando sobre el cauce de los ríos afectados por AMD y en las zonas mineras. La redisolución de estas sales con las primeras lluvias del otoño provoca la liberación de la acidez, sulfatos y metales que contienen, registrándose los niveles de contaminación más elevados del año. La duración y los niveles de contaminación durante este proceso de lavado de sales evaporíticas depende de la distribución de las precipitaciones.

Una vez eliminadas estas sales, a finales del otoño y principios del invierno cuando los caudales de los ríos son mayores, aumentan los valores de pH y se registran los valores mínimos de concentración de sulfatos y metales tóxicos. En primavera vuelven a aumentar los niveles de contaminantes, cerrando el ciclo de la variación anual de la calidad del agua.

La calidad del agua de los ríos Tinto y Odiel también sufre cambios interanuales de forma que los años hidrológicos secos presentan mayores valores de concentración de contaminantes. Otros factores que pueden afectar puntualmente a la características hidroquímicas son los desembalses desde las grandes presas existentes, que suponen una mejora de la calidad del agua.

Durante las crecidas, se produce una disminución de la concentración disuelta de la mayoría de elementos, aunque la carga de contaminantes se incrementa debido al aumento del caudal. No obstante, algunos elementos como Ba y Pb pueden incrementar su concentración disuelta, probablemente debido a un control de su solubilidad por parte de la barita y anglesita, respectivamente. Además de los contaminantes disueltos, durante las crecidas hay un importante transporte de contaminantes que se realiza en forma de material en suspensión, especialmente importante en el caso de Fe, As, Pb y Cr.

La mayor cantidad de metales tóxicos transportada por el río Odiel al estuario corresponde a Al (media próxima a 3600 tn/año), seguida de Fe (2200 tn/año) y Zn (2000 tn/año). En el río Tinto, entre los metales tóxicos el Fe es el que supone una mayor cantidad (4900 tn/año) seguido de lejos por Al (1450 tn/año), Zn (750 ton/año), etc. Aunque menores, las cantidades transportadas de As, Cd, Co, Cu Pb y Cr pueden ser muy importantes desde el punto de vista de su impacto ambiental en la Ría de Huelva y el Golfo de Cádiz.

El río Odiel es la principal fuente de metales y sulfatos a la Ría de Huelva, con más del 80% del aporte de Mn y Ni, y entre el 70 y 80% del aporte de sulfatos, Al, Co y Zn. El río Tinto sólo supera al Odiel en la carga tóxica de Pb y, especialmente, de Fe (69% del total). No obstante, hay que hacer notar que los caudales del río Tinto (y por tanto la carga contaminante transportada) podrían estar subestimados debido a deficiencias en la estación de aforos de Gadea.

La magnitud de la contaminación minera de los ríos Tinto y Odiel queda claramente manifestada si comparamos estas cantidades con los flujos globales que todos los ríos del mundo transportan hasta el océano (GESAMP, 1987); las cantidades transportadas por los ríos Tinto y Odiel suponen aproximadamente el 15% del Cu y el 47% del Zn. Es decir, estos dos pequeños ríos de la provincia de Huelva transportan casi la mitad del Zn aportado por todos los ríos del mundo a los mares y océanos.

El papel de las crecidas en los procesos de transporte de contaminantes, tanto en fase disuelta como particulada, es muy importante. La duración de estos eventos es muy escasa, sólo unos pocos días al año, pero pueden llegar a transportar una gran cantidad de elementos tóxicos. Así, en octubre de 2004, el río Tinto transportó el 50% de la cantidad anual de Al, Cu, Cd, Fe, Zn, etc. Por otra parte, durante octubre de 2006 el transporte de As y Pb a través del material particulado fue 17 y 5 veces superior respectivamente, al realizado en la fase disuelta.

Los elevados niveles de contaminantes junto con la gran extensión de los focos productores de AMD y gran complejidad del problema, impiden que sea factible alcanzar un buen estado ecológico de estos ríos en el año 2015. Incluso en otros horizontes temporales más amplios no parece posible la recuperación completa de la zona.

Aunque puedan haber sido efectivas localmente, a escala de cuenca las medidas de remediación empleadas hasta ahora no han dado los resultados esperados. Es necesario profundizar en el conocimiento de las zonas afectadas para plantear las medidas de recuperación más adecuadas, técnica y económicamente, a cada caso.

En este sentido, las medidas de tratamiento activo para la neutralización de los lixiviados mineros son muy caras y poco sostenibles a medio y largo plazo, por lo que sólo pueden ser mantenidas por las minas actualmente activas. Sin embargo, el principal problema en las cuencas de los ríos Tinto y Odiel son la enorme cantidad de residuos mineros generados, principalmente, en los últimos 150 años. Para focos contaminantes puntuales y con caudales pequeños (algunos L/s) parecen más idóneas las medidas de tratamiento pasivo pues tienen unos costes de mantenimiento muy bajos.

No obstante, los elevadísimos niveles de contaminantes de los lixiviados mineros de la Faja Pirítica Ibérica hacen que existan problemas para aplicar las medidas de tratamiento pasivo utilizadas habitualmente en otras zonas. Por este motivo, es necesario seguir desarrollando nuevos métodos de tratamiento pasivo adecuados a estas especiales características, que permitan una recuperación gradual de la zona.

En una primera fase se deberían enfocar las actuaciones en la cuenca del río Odiel, debido a que los aportes contaminantes están más repartidos en distintos focos y tienen menores caudales y concentración de contaminantes, de forma que con algunas actuaciones puntuales se puede conseguir la recuperación de tramos fluviales importantes.

BIBLIOGRAFÍA

- 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., Herzi, V.M.C., Braundgardt, C.B., y Millward, C.E. (2003). Metal behaviour in an estuary polluted by acid mine drainage: the role of particulate matter. *Environmental Pollution* 121: 283-292.
- Alonso Chaves F.M, García Navarro, E. y Camacho, M.A. (1999). Deformación progresiva de la Zona Sudportuguesa: Plegamiento y cizallamiento de secuencias multicapa. *Geogaceta* 25: 11-14.
- Alpers, C. N., Nordstrom, D. K. y Thompson, J. M. (1994). Seasonal variations of Zn/Cu ratios in acid mine water from Iron Mountain, California. In: Alpers, C. N. and Blowes, D. W. (Eds.), *Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation*. American Chemical Society.
- Alpers C.N. y Nordstrom D.K (1999). Geochemical modeling of water-rock interactions in mining environments. En: Plumlee GS, Logsdon MS (eds) *The environmental geochemistry of mineral deposits*. Part A: Processes, techniques and health issues. Society of Economic Geologists, Littleton, Reviews in economic geology, vol 6A, 289–323.
- Amaral Zettler, L.A., Gomez, F., Zettler, E., Keenan, G., Amils, R. y Sogin, M.L. (2002). Eukaryotic diversity in Spain's River of Fire. *Nature* 417: 137.
- Amils, R., González-Toril, E., Fernández-Remolar, D., Gómez, F., Aguilera, A., Rodríguez, N., Malki, M., García-Moyano, A., Fairen, A.G., de la Fuente, V., Sanz, J.L. (2007). Extreme environments as Mars terrestrial analogs: The Río Tinto case. *Planetary and Space Science* 55: 370-381.
- Avery D. (1985). Nunca en el cumpleaños de la reina Victoria: Historia de las minas de Río Tinto. Ed. Labor.
- Baceta J.I. y Pendón J.G. (1999). Estratigrafía y arquitectura de facies de la Formación Niebla. Neógeno Superior, sector occidental de la Cuenca del Guadalquivir. *Revista de la Sociedad Geológica de España* 12: 419-438.
- Bayless E. R. y Olyphant G. A. (1993). Acid-generating salts and their relationship to the chemistry of groundwater and storm runoff at an abandoned mine site in southwestern Indiana, U.S.A. *Journal of Contaminant Hydrology* 12: 313-328.
- Berger A.C., Bethke C.M. y Krumhansl M.L. (2000). A process model of natural attenuation in drainage from a historic mining district. *Applied Geochemistry* 15: 655-666.
- Bigham J.M., Carlson L. y Murad E. (1994). Schwertmannite, a new iron oxyhydroxysulphate from Pyhasalmi, Finland, and other localities. *Mineralogical Magazine* 58: 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: 2111-2121.
- Bigham, J. M. y Nordstrom, D. K. (2000). Iron- and Aluminium-Hydroxysulfate Minerals. En: Alpers, C. N., Jambor, J. L., y Nordstrom, D. K. (Eds.), *Sulfate Minerals - Crystallography, Geochemistry and Environmental Significance*. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, v.40, Mineralogical Society of America, Washington D.C.
- 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, 9, Elsevier. Ed. Lollar, B. S., 149-204.
- 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.
- Bowell, R.J. (1994). Sorption of arsenic by iron oxides and oxyhydroxides in soils. *Applied Geochemistry* 9: 279-286.

- 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.
- 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: 263-278.
- Cánovas, C.R. (2008). La calidad del agua de los ríos Tinto y Odiel. Evolución temporal y factores condicionantes de la movilidad de los metales. Tesis Doctoral. Universidad de Huelva. 354 p.
- Cánovas C.R., Olías M., Sarmiento A.M. y Nieto, J.M. (2005). Contenido de elementos traza en las aguas de los ríos Tinto y Odiel. *VI Simposio del Agua en Andalucía*, Tomo II, 1365-1376.
- Cánovas C.R., Olías M., Nieto J.M., Sarmiento A.M. y Cerón J.C (2007). Hydrogeochemical characteristics of the Odiel and Tinto rivers (SW Spain). Factors controlling metal contents. *Science of the Total Environment* 373: 363-382.
- Cánovas C.R., Hubbard C.G, Olías M, Nieto,J.M., Black S. y Coleman M.L. (2008). Hydrochemical variations and contaminant load in the Río Tinto (Spain) during flood events. *Journal of Hydrology* 350: 24-40.
- Cánovas, C.R., Olías, M., Nieto, J.M. y Galvan, L. (2010). Wash out processes of evaporitic sulfate salts in the Tinto river: Hydrochemical evolution and environmental impact. *Applied Geochemistry* 25: 288-301.
- Caraballo, M.A. (2007). Diseño, desarrollo y seguimiento del sistema pasivo de tratamiento del drenaje ácido de mina de Monte Romero (Faja Pirítica Ibérica, SO España). Trabajo de Investigación de 3er ciclo, Universidad de Huelva, 61 p.
- Caraballo, M.A., Rotting, T.S., Macías, F., Nieto, J.M. y Ayora, C. (2009a). Field multi-step limestone and MgO passive system to treat acid mine drainage with high metal concentrations. *Applied Geochemistry* 24: 2301-2311.
- Caraballo, M.A., Rotting, T.S., Nieto, J.M. y Ayora, C. (2009b). Sequential extraction and DXRD applicability to poorly crystalline Fe and Al phase characterization from and acid mine water passive remediation system. *American Mineralogist* 94: 1029-1038.
- Carrasco Martiáñez, I. (2000). Historia en la Faja Pirítica. *Bocamina* 5: 8-49.
- Casiot C., Leblanc M., Bruneel O., Personne J. C., Koffi K. y Elbaz-Poulichet F. (2003). Geochemical processes controlling the formation of As-rich waters within a tailings impoundment (Canoulès, France). *Aquatic Geochemistry* 9: 273-290.
- 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.
- Checkland S. G. (1967). *The mines of Tharsis: Roman, French and British enterprise in Spain*. George Allen & Unwin Ltd. 288 pp.
- Cortina, J.L., Lagreca, I., De Pablo, J., Cama, J. y Ayora, C. (2003). Passive in situ remediation of metal-polluted water with caustic magnesia: Evidence from column experiments. *Environmental Science and Technology* 37: 1971-1977.
- Cossa, D., Elbaz-Poulichet, F. y Nieto, J.M. (2001). Mercury in the Tinto-Odiel Estuarine system (Gulf of Cádiz, Spain): sources and dispersion. *Aquatic Geochemistry* 7: 1-12.
- Cravotta C., (1994). Secondary iron-sulfate minerals as sources of sulfate and acidity. En: Alpers, C. N. and Blowes, D. W. (Eds.), *Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation*. American Chemical Society.
- Crespo-Blanc, A. (2004). La banda metamórfica de Aracena. En: J.A. Vera. *Geología de España*. SGE-IGME, Madrid, 890 pp.
- 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: 1107-1116.
- Diputación Provincial de Huelva (1993). *Atlas Hidrogeológico de la provincia de Huelva*.

- Dzombak, D. A. y Morel, F.M., (1990). *Surface Complexation Modelling: Hydrous Ferric Oxide*. John Wiley, New York.
- Egal, M., Elbaz-Poulichet, F., Casiot, C., Montelina-Heino, M., Négrel, P., Bruneel, O., Sarmiento, A.M. y Nieto, J.M. (2008). Iron isotopes in acid mine waters and iron-rich solids from the Tinto-Odiel Basin (Iberian Pyrite Belt, Southwest Spain). *Chemical Geology* 253: 162-171.
- 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: 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.
- Evangelou, V.P. (1995). Pyrite Chemistry: The key for abatement of acid mine drainage. En: *Acid Mining Lakes. Acid Mine Drainage, Limnology and Reclamation* (Ed: W. Geller, H. Klapper, W. Salomons). Springer, 197-222.
- Fernandez-Caliani, J.C., Barba-Brioso, C., Gonzalez, I. y Galán, E. (2009a). Heavy Metal Pollution in Soils Around the Abandoned Mine Sites of the Iberian Pyrite Belt (Southwest Spain). *Water, Air and Soil Pollution* 200: 211-226.
- Fernandez-Caliani, J.C., Barba-Brioso, C. y De la Rosa, J.D- (2009b). Mobility and speciation of rare earth elements in acid mine soils and geochemical implications for river waters in the southwestern Iberian margin. *Geoderma* 149: 393-401.
- Fernández-Remolar, D.C., Rodríguez, N., Gómez, F. y Amils, R. (2003). Geological record of an acidic environment driven by iron hydrochemistry: the Tinto River system. *Journal of Geophysical Research* 108, 5080. doi 10.1029/2002JE001918.
- 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.
- Fernandez-Remolar, D.C., Prieto-Ballesteros, O., Rodriguez, N., Gómez, F., Amils, R., Gomez-Elvira, J. y Stoker, C.R. (2008). Underground habitats in the Rio Tinto Basin: A Model for Subsurface Life Habitats on Mars. *Astrobiology* 8: 1023-1047.
- Fernández Rodríguez, C. Y Diaz Azpiroz, M. (2008). Geología de la zona de Ossa Morena (Sierra de Aracena). En: *Geología de Huelva. Lugares de interés geológico*. Servicio de Publicaciones de la Universidad de Huelva, 8-13.
- Ferris, F.J., Hallbeck, L., Kennedy, C.B. y Pedersen, K. (2004). Geochemistry of acidic Rio Tinto Headwaters and role of bacteria in solid phase metal partitioning. *Chemical Geology* 212: 291-300.
- 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.

- Galán E., Gómez-Ariza J.L., González I., Fernández-Caliani J.C., Morales E. y Giráldez, I. (2003). Heavy metal partitioning in river sediments severely polluted by acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt. *Applied Geochemistry* 18: 409-421.
- Galván, L., Olías, M., Villarán San Juan, R., Domingo-Santos, J.M., Nieto, J.M. y Cánovas, C.R. (2009). Application of the SWAT model to an AMD-affected river (Meca River, SW Spain). Estimation of transported pollutant load. *Journal of Hydrology* 377: 445-454.
- Gammons, C.H., Nimick, D.A., Parker, S.R., Snyder, D.M., McCleskey, R.B., Amils, R. y Poulson, S.R. (2008). Photoreduction fuels biogeochemical cycling of iron in Spain's acid rivers. *Chemical Geology* 252: 202-213.
- Garbarino J.R. y Hoffman G.L (1999). Open File Report 99-094, *US Geological Survey*. Denver, Colorado.
- García-Moyano, A., González-Toril, E., Aguilera, A. y Amils, R. (2007). Prokaryotic community composition and ecology of floating macroscopic filaments from an extreme acidic environment, Rio Tinto (SW, Spain). *Systematic and Applied Microbiology* 30: 601-614.
- GESAMP, 1987. *Land/sea boundary flux of contaminants: contributions from rivers*. Reports and Studies No. 32. IMO/FAO/UNESCO/WMO/WHO/IAEA/UN/UNEP Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Pollution. Paris.
- 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.
- González-Toril, I., Llobet-Brossa, E, Amann, R. y Amils, R. (2003). Microbial ecology of an extreme acidic environment, the Tinto River. *Applied and Environmental Microbiology* 69: 4853-4865.
- 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: 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: 233-246.
- Gray N.F (1998) Acid mine drainage composition and the implications for its impact on lotic systems. *Water Research* 32: 2122–2134.
- 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.
- Hedin R.S., Watzlaf G.R. y Nairn R.W. (1994). Passive treatment of acid mine drainage with limestone. *Journal of Environmental Quality* 23: 1338-1345.
- 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.
- Hubbard, C.G. (2007). *Acid mine drainage generation and transport processes in the Tinto River, SW Spain*. Tesis Doctoral. Universidad de Reading.
- Hubbard, C.G., Black, S. y Coleman, M.L. (2009). Aqueous geochemistry and oxygen isotope compositions of acid mine drainage from the Rio Tinto, SW Spain, highlight inconsistencies in current models. *Chemical Geology* 265: 321-334.
- Jambor J.L., Nordstrom D.K. y Alpers C.N. (2000). Metal-sulphide salts from sulfide mineral oxidation. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 40. Mineralogical Society of America. Geochemical Society. Washington D.C. 305-340.
- Jönsson J., Jönsson J. y Lövgren 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.

- Keith C.N y Vaughan D.J (2000). Mechanisms and rates of sulphide oxidation in relation to the problems of acid rock (mine) drainage. En: Cotter-Howells JD, Campbell LS, Valsami-Jones E, Batchelder M (eds). *Environmental mineralogy: microbial interactions, anthropogenic influences, contaminated land and waste management*. Mineralogical Society, London, Mineralogical Society Series no 9, pp 117–139.
- Keith D.C., Runnells D.D., Esposito K.J., Chermak J.A., Levy D.B., Hannula S.R., Watts M. y Hall L. (2001). Geochemical models of the impact of acidic groundwater and evaporative sulfate salts on Boulder Creek at Iron Mountain, California. *Applied Geochemistry* 16: 947-961.
- Kirby C.S y Cravotta C.A (2005). Net alkalinity and net acidity 1: theoretical considerations. *Applied Geochemistry* 20: 1920–1940.
- Langmuir D. (1997). *Aqueous environmental geochemistry*. Prentice Hall, Upper Saddle River
- Leblanc M., Morales J. A., Borrego J. y Elbaz-Poulichet F. (2000). 4,500-Year-old mining pollution in southwestern Spain: Long-term implications for modern mining pollution. *Economic Geology* 95: 655-661.
- Lee G., Bigham J.M. y Faure, G. (2002) . Removal of trace metals by coprecipitation with Fe, Al and Mn from natural waters contaminated with acid mine drainage in the Ducktown Mining District, Tennessee. *Applied Geochemistry* 17. 569-581.
- Lindberg, R.D. y Runnells, D.D. (1984). Groundwater redox reactions: an analysis of equilibrium state to Eh measurements and geochemical modeling. *Science* 225. 925-927.
- López-Archilla A.I., Marín I. y Amils R. (1993). Bioleaching and interrelated acidophilic microorganisms from Río Tinto, Spain. *Geomicrobiology Journal* 11: 223-233.
- López-Archilla, A.I. y Amils, R. (1999). A comparative ecological study of two acidic rivers in southwestern Spain. *Microbial Ecology* 38: 146-156.
- López-Archilla A.I., Marin I. y Amils R., (2001). Microbial community composition and ecology of an acidic aquatic environment: The Tinto River, Spain. *Microbial Ecology* 41: 20-35.
- López-Archilla A.I., Gerard E., Moreira D. y Lopez-Garcia P. (2004). Macrofilamentous microbial communities in the metal-rich and acidic River Tinto, Spain. *FEMS Microbiology Letters* 235: 221-228.
- 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 (SW 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 Pamo, E., Aduvire, O. y Barettono, D. (2002). Tratamientos pasivos de drenaje ácidos de mina: estado actual y perspectivas de futuro. *Boletín Geológico y Minero* 113: 3-21.
- López Pamo, E., Sánchez España, J., Diez Ercilla, M., Santofimia Pastor, E. y Reyes Andrés, J. (2008). Cortas mineras inundadas de la Faja Pirítica: inventario e hidroquímica. IGME, Serie: Medio Ambiente nº 13, 265 p.
- Lottermoser B.G (2003). *Mine Wastes. Characterization, Treatment, Environmental Impacts*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 304 pp.
- Lottermoser B.G (2005). Evaporative mineral precipitates from a historical smelting slag dump, Rio Tinto, Spain. *Neues Jahrbuch Fur Mineralogie-Abhandlungen* 181: 183-190.
- Mayoral E. (2008). Geología de la cuenca del Guadalquivir. En: *Geología de Huelva. Lugares de Interés Geológico*. Servicio de Publicaciones de la Universidad de Huelva, 20-27.

- Madejon, P., Burgos, P., Murillo, J.M., Cabrera, F. y Madejón, E. (2009). Bioavailability and accumulation of trace elements in soils and plants of a highly contaminated estuary (Domingo Rubio tidal channel, SW Spain). *Environmental Geochemistry and Health* 31: 629-642
- Moreno, J.A. y Giraldez, J.V. (2005). Estimación de la ocurrencia de periodos secos en Andalucía. En: *VI Simposio sobre el Agua en Andalucía* (López Geta, J.A., Rubio-Campos, J.C. y Martín Machuca, M. Eds), Sevilla, 249-258.
- Moreno, C. y González F. (2004): Estratigrafía, capítulo: Zona Sudportuguesa. En: Vera, J. A. (Ed.). *Geología de España*. SGE-IGME, Madrid. 199-222.
- Morillo, J. Usero, J. y Gracia, I. (2002). Partitioning of metals in sediments from the Odiel River (Spain). *Environmental International* 28: 263-271.
- Morillo, J. Usero, J. y Gracia, I. (2004). Heavy metal distribution in marine sediments from the southwest coast of Spain. *Chemosphere* 55: 431-442-
- Morillo J., Usero J., y Gracia I. (2005). Biomonitoring of trace metals in a mine polluted estuarine system (Spain). *Chemosphere* 58: 1421-1430.
- Nelson C. H. y Lamothe P. J. (1993). Heavy Metal Anomalies in the Tinto and Odiel River and Estuary System, Spain. *Estuaries* 16: 496-511.
- 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. *Environment International* 33: 445-455.
- Nocete F., Alex E., Nieto J.M., Sáez R. y Bayona, M.R. (2005). An archaeological approach to regional environmental pollution in the south-western Iberian Peninsula related to Third Millenium B.C mining and metallurgy. *Journal of Archaeological Science* 32: 1566-1576.
- Nordstrom, D. K. (1982a). Aqueous pyrite oxidation and the consequent formation of secondary iron minerals. En: *Acid sulfate weathering: pedogeochemistry and relationship to manipulation of soils minerals*. Hossner, L.R., Kittrick, J.A. y Fanning, D.F (Eds.). Soil Science Society of America Press, 46: 37-56.
- Nordstrom D.K. (1982b). 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: 681-692.
- Nordstrom D.K. y Ball, J.W. (1986). The geochemical behaviour of aluminium in acidified surface waters. *Science* 232: 54-56.
- Nordstrom D.K. y Alpers C.N. (1999a). Geochemistry of acid mine waters. En: *The environmental geochemistry of mine waters*. Rev econ geol., 6A, 133-160.
- Nordstrom, D.K. y Alpers, C. N., (1999b). Negative pH, efflorescent mineralogy, and consequences for environmental restoration at the Iron Mountain Superfund site, California. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 96: 3455-3462.
- Olías M., Nieto J. M., Sarmiento A. M., Cerón J. C. y Canovas 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. (2006a). Evaluation of the dissolved contaminant load transported by the Tinto and Odiel rivers (South West Spain). *Applied Geochemistry* 21: 1733-1749.
- Olías M., Cerón J.C, Moral F. y Ruiz F. (2006b). Water quality of the Guadiamar River after the Aznalcóllar spill (SW Spain). *Chemosphere* 62: 213-225.
- Olías M., Nieto J.M, Galvan L., Sarmiento A.M. y Canovas, C.R. (2007). Sobre la calidad del agua del futuro embalse de Alcolea (Cuenca del río Odiel, Huelva) *Geogaceta* 42: 59-62

- Ortiz M. (2005). La contaminación minera de las aguas del río Tinto desde la antigüedad a la venta de las minas a los ingleses (1873). *VI Simposio del Agua en Andalucía*. Vol. II, 1395-1400.
- 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: 469-477.
- Parkhurst D.L. y Appelo C.A.J (1999). *User's guide to PHREEQC- A computer program for speciation, reaction-path transport, and inverse geochemical calculations*. U.S. Geological Survey, Water Resources Investigations Report 99-4259, 312.
- Pendón J.G y Rodríguez Vidal J.R. (1986): Caracteres sedimentológicos y geomorfológicos del Alto Nivel Aluvial cuaternario en el litoral de Huelva. *Acta Geológica Hispánica* 21-22: 107-111.
- Pérez-López, R. (2006). *Estudio experimental de la atenuación de la oxidación de un lodo pirítico mediante la adición de cenizas volantes*. Tesis Doctoral, Universidad de Huelva, 256 p.
- Pérez-López R., Nieto, J.M. y Almodóvar, G.R. (2007a). Utilization of fly ash to improve the quality of the acid mine drainage generated by oxidation of a sulphide- rich mining waste: column experiments. *Chemosphere* 67: 1637-1646.
- Pérez-López R., Cama, J., Nieto, J.M. y Ayora, C. (2007b). The Iron-coating role on the oxidations kinetics of a pyrite sludge doped with fly ash. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71: 1921-1934.
- Pérez-López R., Nieto, J.M. y Almodóvar, G.R. (2007c). Immobilization of toxic elements in mine residues derived from mining activities in the Iberian Pyrite Belt (SW Spain): Laboratory Experiments. *Applied Geochemistry* 22, 1919-1935.
- Pérez-López R., Nieto, J.M., Álvarez-Valero. A.M. y Almodóvar, G.R. (2007d). Mineralogy of the hardpan formation processes in the interface between sulfide-rich sludge and fly ash. Applications for acid mine drainage mitigation. *American Mineralogist* 92, 1966-1977.
- Pérez-López, R., Cama, J., Nieto, J.M., Ayora, C., y Saaltink, M.W. (2009). Attenuation of pyrite oxidation with a fly ash pre-barrier: Reactive transport modelling of column experiments. *Applied Geochemistry* 24: 1712-1723.
- 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.
- Regenspurg S. y Pfeiffer S. (2005). Arsenate and chromate incorporation in schwertmannite. *Applied Geochemistry* 20: 1226–1239.
- 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: 101-114.
- Riba I., Del Valls T. A., Forja J. M. y Gomez-Parra A. (2004). 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: 1100-1107.
- 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: 873-880.
- Ritchie A.I.M. (1994). Rates of mechanisms that govern pollutant generation from pyritic wastes. En: Alpers, C.N, Blowes D.W (eds) *Environmental geochemistry of sulfide oxidation*. American Chemical Society, Washington DC (Symposium Series 550, pp 108–122).
- Romero, A., González, I. y Galán, E. (2003). Estimation of potential pollution of waste mining dumps at Peña del Hierro (Pyrite Belt, SW Spain). As a base for future mitigations actions. *Applied Geochemistry* 21: 1093-1108.
- Rosman K., Chisholm W., Hong S., Candelone J.P. y Boutron C.F. (1997). Lead from Carthaginian and Roman Spanish mines isotopically identified in Greenland ice dated from 600 B.C. to 300 A.D. *Environmental Science and Technology* 31: 3413-3421.

- Rötting T.S., Caraballo M.A., Serrano J.A., Ayora C., y Carrera J. (2008) Field application of calcite Dispersed Alkaline Substrate (calcite-DAS) for passive treatment of acid mine drainage with high Al and metal concentrations. *Applied Geochemistry* 23: 1660-1674.
- Ruiz F., (2001). Trace Metals in Estuarine Sediments from the Southwestern Spanish *Coastal Marine Pollution Bulletin* 42: 481-489.
- Ruiz F., González-Regalado M.L, Borrego J., Morales J. A., Pendón J.G y Muñoz J.M. (1998). Stratigraphic sequence, elemental concentrations and heavy metal pollution in Holocene sediments from the Tinto-Odiel Estuary, southwestern Spain. *Environmental Geology* 34: 270-278.
- Ruiz, F., Borrego, J., Gonzalez-Regalado, M.L., López González, N., Carro, B. y Abad, M. (2008). Impact of millennial mining activities on sediments and microfauna of the Tinto River estuary (SW Spain). *Marine Pollution Bulletin* 56: 1258-1264.
- Ruiz, F., Borrego, J., Gonzalez-Regalado, M.L., López-González, N., Carro, B. y Abad, M. (2009). Interaction between sedimentary processes, historical pollution and microfauna in the Tinto Estuary (SW Spain). *Environmental Geology* 58: 779-783.
- Sáez R., Pascual E., Toscano M. y Álmodovar G.R. (1999). The Iberian type of volcano-sedimentary massive sulphide deposits. *Mineralium Deposita* 34: 549-570.
- 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 : 375-389.
- Sainz, A., Grande, J.A., 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. y Ruiz, F. (2006). Influence of the very polluted inputs of the Tinto-Odiel system on the adjacent littoral sediments of southwestern Spain: A statistical approach. *Chemosphere* 62: 1612-1622-
- Salkield, L.U., (1987). *A technical history of the Rio Tinto mines: some notes on exploitation from pre-Phoenician times to the 1950s*. The Institute of Mining and Metallurgy, London.
- Sanchez España J., Lopez Pamo E., Santofimia E., Aduvire O., 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. (2006). 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., 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 España, J., González-Toril, E.G., Lopez Pamo, E., Amils, R., Diez Ercilla, M., Santofimia Pastor, E. y San Martín_Úriz, P. (2008a). Biogeochemistry of a hyperacidic and ultraconcentrated pyrite leachate in San Telmo mine (Iberian Pyrite Belt, Spain). *Water, Air and Soil Pollution* 194: 243-257.

- Sánchez España, J., López Pamo, E., Santofimia Pastor, E. y Díez Ercilla, M. (2008b). The acidic pit lakes of the Iberian Pyrite Belt: An approach to their physical limnology and hydrogeochemistry. *Applied Geochemistry* 23: 1260-1287.
- 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.
- Sarmiento A. M., Nieto J. M. y Ollas M. (2004). The contaminant load transported by the river Odiel to the Gulf of Cádiz (SW Spain). *Applied Earth Science* 113: 117-122.
- Sarmiento A. M., Nieto J. M. y Ollas M. (2005). 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. (2007). Study of the pollution by acid mine drainage of the surface waters in the Odiel basin (SW Spain). Ph.D. Thesis. UMI ProQuest, Publ. No.: AAT 3282346. Ann Arbor, USA, 352pp.
- 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.
- Sarmiento, A.M, Ollas, M., Nieto J.M, Cánovas C.R. y Delgado J. (2009a). Natural attenuation processes in two reservoirs receiving acid mine drainage. *Science of the Total Environment* 407:2051-2062.
- Sarmiento, A.M., Nieto, J.M., Casiot, C., Elbaz-Poulichet, F. y Egal, M. (2009b). Inorganic arsenic speciation at river basin scales: The Tinto and Odiel Rivers in the Iberian Pyrite Belt, SW Spain. *Environmental Pollution* 157: 1202-1209.
- Sarmiento, A.M., Nieto, J.M., Ollas, M. y Cánovas, C.R. (2009c). Hydrochemical characteristics and seasonal influence on the pollution by acid mine drainage in the Odiel river basin (SW Spain). *Applied Geochemistry* 24: 697-714.
- 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.
- Sherrell R.M y Ross J.M (1999) Temporal variability of trace metals in New Jersey Pinelands streams: relationships to discharge and pH. *Geochimica Cosmochimica Acta* 63: 3321-3336.
- Serrano, J., Viñas, López-Fernández, A.J. (1995). Proyecto de regeneración de los ríos Tinto y Odiel (Huelva). *Tecnoambiente* 53: 53-56.
- Simancas J. F. (coordinador), Abad I., Almodóvar G.R., Castro A., De la Rosa J.D., Donaire T., González F., Moreno C., Nieto F., Pascual E., Sáez R., Sierra S., Valenzuela A. y Velilla, N. (2004). Zona Sudportuguesa. En: Vera, J. A. (Ed.). *Geología de España*. SGE-IGME, Madrid. 199-222.
- Singer P.C., Stumm W. (1970). Acid mine drainage: the rate limiting step. *Science* 167: 1121-1123.
- 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.
- Souza-Egipsy, V., Gonzalez-Toril, E., Zettler, E., Amaral-Zettler, L., Aguilera, A., Amils, R. (2008). Prokaryotic community structure in algal photosynthetic biofilms from extreme acidic streams in Rio Tinto (Huelva, Spain). *International Microbiology* 11: 251-260.
- Stumm W. y Morgan J. (1996). *Aquatic Chemistry. Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*. Environmental Science and Technology. New York. 1022 pp.
- Thevenot D.R., Moillon D., Lestel L., Gromaire M.C., Rocher V., Cambier P., Bonte P., Colin J.L., de Ponteves C. y Meybeck M., (2007). Critical budget of metal sources and pathways in the Seine River basin (1994-2003) for Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb and Zn. *Science of the Total Environment* 375: 180-203.

- Usero J., Izquierdo C., Morillo J. y Gracia I. (2004). Heavy metals in fish (*Solea vulgaris*, *Anguilla anguilla* and *Liza aurata*) from salt marshes on the southern Atlantic coast of Spain. *Environment International* 29: 949-956.
- Usero J., Morillo J. y Gracia, I. (2005). Heavy metal concentrations in molluscs from the Atlantic coast of southern Spain. *Chemosphere* 59:1175-1181.
- 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. *Palaeogeography, Palaeoclimatology and Palaeoecology* 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 from mining of the Iberian pyrite belt. *Geology* 25: 291-294.
- Vicente-Martorell, J.J., Galindo-Riaño, M.D., Garcia-Vargas, M., Granado Castro, M.D. (2009). Bioavailability of heavy metals monitoring water, sediments and fish species from a polluted estuary. *Journal of Hazardous Materials* 162: 823-836.
- Vink R., Behrendt H., Salomons W., (1999). Development of the heavy metal pollution trends in several European rivers: an analysis of point and diffuse sources. *Water Science and Technology* 39: 215-223.
- 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.
- Williams, M. (1999). Arsenic in mine waters: an international study. *Environmental Geology* 40: 267-278.
- Younger P.L., Banwart S.A. y Hedin R. S. (2002). *Mine water. Hydrology, Pollution, Remediation. Environmental Pollution*. Kluwer Academic Publishers. Dordrecht. Vol. 5, 442 pp.
- 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: 3407-3416.
- Zanker H., Moll H., Richter W., Brendler V., Hennig 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.
- Ziemkiewicz, P.F., Skousen, J.G. y Simmons, J. (2003). Long-term Performance of Passive Acid Mine Drainage Treatment Systems. *Mine Water and the Environment* 22: 118-129.