

EL PROBLEMA DEL DRENAJE ÁCIDO DE MINAS EN LA FAJA PIRÍTICA IBÉRICA

Diagnóstico y medidas de tratamiento



Manuel Olías Álvarez
Carlos Ruiz Cánovas
M. Dolores Basallote Sánchez
Francisco Macías Suárez
José Miguel Nieto Liñan
Rafael Pérez López
Aguasanta Miguel Sarmiento






**EL PROBLEMA DEL DRENAJE ÁCIDO
DE MINAS EN LA FAJA PIRÍTICA IBÉRICA**
Diagnóstico y medidas de tratamiento

Manuel Olías Álvarez
Carlos Ruiz Cánovas
M. Dolores Basallote Sánchez
Francisco Macías Suárez
José Miguel Nieto Liñán
Rafael Pérez López
Aguasanta Miguel Sarmiento

DATOS EDICIÓN

PRIMERA EDICIÓN EN FORMATO EBOOK: AGOSTO 2023
PRIMERA EDICIÓN EN FORMATO PAPEL: AGOSTO 2023 AGOSTO 2023

© Servicio de Publicaciones 
Universidad de Huelva

© MANUEL OLÍAS ÁLVAREZ (Ed.) 
© CARLOS RUIZ CÁNOVAS (Ed.) 

I.S.B.N. (papel): 978-84-19397-79-9
E.I.S.B.N. (pdf): 978-84-19397-80-5

Depósito legal: H 526-2023

PAPEL

Papel

Estucado mate de 125 g/m²
Impreso en papel de bosque certificado

Encuadernación

Rústica, cola PUR

Printed in Spain. Impreso en España.

Maquetación y composición EBOOK
MAQUETACIÓN

CEP

El problema del drenaje ácido de minas en la faja piritica ibérica / [editado por] Manuel Olías Álvarez, Carlos Ruiz Cánovas, M. Dolores Basallote Sánchez, Francisco Macías, José Miguel Nieto, Rafael Pérez López, Aguasanta Miguel Sarmiento. – Huelva : Universidad de Huelva, 2023


200 páginas : ilustraciones a color ; 24 cm. – (Alonso Barba (Universidad de Huelva) ; 21)

I.S.B.N. (papel): 978-84-19397-79-9
E.I.S.B.N. (pdf): 978-84-19397-80-5


1. Hidrogeología 2. Agua – Contaminación I. Olías Álvarez, Manuel, editor literario II. Ruiz Cánovas, editor literario III. Basallote Sánchez, M. Dolores, editora literaria IV. Macías Francisco, editor literario V. Nieto, José Miguel, editor literario VI. Pérez López, Rafael, editor literario VII. Miguel Sarmiento, Aguasanta, editora literaria VIII Universidad de Huelva III. Serie

556.3

Obra sometida al proceso de evaluación de calidad editorial por el sistema de revisión por pares.

Publicaciones de la Univesidad de Huelva es miembro de UNE 

Reservados todos los derechos. Ni la totalidad ni parte de este libro puede reproducirse o transmitirse por ningún procedimiento electrónico o mecánico, incluyendo fotocopia, grabación magnética o cualquier almacenamiento de información y sistema de recuperación, sin permiso escrito del editor. La infracción de los derechos mencionados puede ser constitutivo de delito contra la propiedad intelectual.

 [Clique para mayor información](#)

La publicación de este libro ha sido financiada por la Consejería de Universidad, Investigación e Innovación de la Junta de Andalucía y cofinanciado en un 80% por fondos del programa operativo FEDER de Andalucía 2014-2020, Convocatoria 2020 de ayudas para la realización de proyectos de interés colaborativo, en el ámbito de los Ecosistemas de Innovación de los Centros de Excelencia Internacional, medida A1123060E0., dentro de las actividades propuestas en el proyecto AIHODIEL (PYC20 RE 032 UHU; Adquisición de información hidrológica para la mejora del estado del Río Odiel).

Los autores del libro: M. Dolores Basallote Sánchez, Francisco Macías Suárez, José Miguel Nieto Liñan, Rafael Pérez López, Aguasanta Miguel Sarmiento, Manuel Olías Álvarez, y Carlos Ruiz Cánovas.



UNIÓN EUROPEA
Fondo Europeo de Desarrollo Regional



Junta de Andalucía
Consejería de Transformación Económica,
Industria, Conocimiento y Universidades.



Andalucía
se mueve con Europa

EL EBOOK LE PERMITE



Citar el libro



Navegar por
marcadores e
hipervínculos



Realizar notas
y búsquedas
internas



Volver
al índice
pulsando el pie
de la página



Comparte
#LibrosUHU



Únete y comenta



Novedades a
golpe de klik



Nuestras
publicaciones en
movimiento



Suscribete a
nuestras
novedades



1. INTRODUCCIÓN	9
2. EL DRENAJE ÁCIDO DE MINAS	15
2.1. Oxidación de sulfuros.....	17
2.1.1. Oxidación abiótica de la pirita.....	18
2.1.2. Oxidación biótica de la pirita.....	19
2.1.3. Oxidación de otros sulfuros.....	20
2.2. ¿Procesos naturales o contaminación antrópica?.....	21
2.3. Mecanismos de atenuación natural de la contaminación.....	23
2.3.1. Reacciones de hidrólisis de carbonatos y silicatos.....	23
2.3.2. Procesos de mezcla y dilución.....	25
2.3.3. Precipitación de minerales secundarios.....	26
2.3.3.1. Óxidos, hidróxidos e hidrosulfatos.....	26
2.3.3.2. Sales evaporíticas solubles.....	30
2.3.4. Procesos de coprecipitación y/o adsorción.....	31
2.3.5. Reducción de sulfatos.....	32
2.4. Persistencia del drenaje ácido de minas.....	33
2.5. Conclusiones principales.....	33
3. LA FAJA PIRÍTICA IBÉRICA. HISTORIA DE LA MINERÍA Y LA CONTAMINACIÓN	37
3.1. Geología.....	39
3.1.1. Zona de Ossa Morena.....	39
3.1.2. Zona Surportuguesa y Faja Pirítica Ibérica.....	39
3.1.3. Depresión del Guadalquivir.....	41
3.2. Características de los ríos Odiel y Tinto.....	41
3.2.1. Relieve.....	42
3.2.2. Climatología.....	43
3.2.3. Hidrología.....	44
3.3. Historia de la minería y la contaminación en la FPI.....	46
3.3.1. Breve historia de la minería en la FPI.....	46
3.3.2. Evolución de la contaminación por aguas ácidas de mina.....	53
3.4. Conclusiones principales.....	60
4. AFECCIÓN A LOS RÍOS ODIEL Y TINTO	63
4.1. Distribución espacial.....	65
4.1.1. Cuenca del río Tinto.....	65
4.1.1.1. Distrito minero de Riotinto.....	66
4.1.1.2. Aguas abajo de la zona minera.....	70
4.1.2. Cuenca del río Odiel.....	72
4.1.2.1. Subcuenca del Odiel.....	73
4.1.2.2. Subcuenca del Oraque.....	82
4.1.2.3. Subcuenca del Meca.....	85
4.1.3. Concentraciones antes de la Ría de Huelva.....	86
4.2. Evolución temporal.....	91
4.2.1. Variaciones estacionales.....	92
4.2.2. Tendencias a largo plazo.....	95
4.2.3. Impacto del vertido de La Zarza de mayo de 2017.....	101
4.3. Carga contaminante.....	104

4.3.1. Metodología de cálculo	104
4.3.2. Carga contaminante transportada hasta la ría de Huelva.....	107
4.4. Conclusiones principales.....	110
5. AFECCIÓN A EMBALSES Y CORTAS MINERAS INUNDADAS	113
5.1. Acidificación de embalses de la Faja Pirítica Ibérica.....	115
5.1.1. Introducción.....	115
5.1.2. Embalses no afectados por aguas ácidas de mina.....	118
5.1.3. Embalses de Olivargas y Andévalo.....	119
5.1.4. Embalse del Sancho	121
5.1.5. Embalse de Alcolea.....	124
5.2. Cortas mineras inundadas	127
5.2.1. Introducción.....	127
5.2.2. Los lagos mineros de Tharsis	130
5.2.3. El lago minero de La Zarza	137
5.2.4. El lago minero de San Telmo	140
5.2.5. Los lagos mineros de minas Herrerías. El lago 'asesino'.....	142
5.2.6. El lago minero de corta Atalaya.....	143
5.3. Conclusiones principales.....	145
6. AFECCIÓN A LA RÍA DE HUELVA	149
6.1. Introducción.....	151
6.2. Contaminación del agua.....	153
6.3. Contaminación de los sedimentos	158
6.4. Afección a la biota	161
6.4.1. Afección a la vegetación.....	163
6.4.2. Afección al macrobentos y peces	164
6.4.3. Afección a las aves.....	166
6.5. Conclusiones principales.....	167
7. MEDIDAS DE PREVENCIÓN Y TRATAMIENTO DE AGUAS ÁCIDAS DE MINA	169
7.1. Introducción.....	171
7.2. Métodos para prevenir la formación de aguas ácidas.....	172
7.2.1. Desviación de aguas superficiales	172
7.2.2. Sellado de galerías y pozos mineros	175
7.2.3. Cubiertas secas ('dry covers').....	176
7.2.4. Recubrimiento con agua ('wet covers').....	177
7.2.5. Microencapsulación.....	178
7.2.6. Adición de materiales alcalinos	178
7.3. Métodos de tratamiento de los lixiviados ácidos	179
7.3.1. Tratamiento Activo.....	181
7.3.2. Tratamiento Pasivo.....	183
7.3.2.1. Humedales artificiales ('constructed wetlands')	185
7.3.2.2. Drenajes anóxicos calizos (ALD)	187
7.3.2.3. Sistemas reductores y productores de alcalinidad (RAPS)	187
7.3.2.4. Bioreactores sulfato reductores (SRB).....	188
7.3.2.5. Canales calizos abiertos (OLD)	188
7.3.2.6. Sustrato alcalino disperso (DAS)	188
7.4. Conclusiones principales.....	199
8. BIBLIOGRAFÍA.....	201



PRÓLOGO

La geología española encierra el yacimiento de sulfuros masivos mayor del mundo: la Faja Pirítica Ibérica. A finales del Periodo Carbonífero, la llegada de fluidos cargados de metales que llegaban desde las profundidades magmáticas a la superficie del fondo del océano Réico provocaba la aparición de fumarolas. En las bocas de estas emanaciones se producía la precipitación de una miríada de pequeños cristales de sulfuros polimetálicos entre los cuales la pirita era el más abundante. Con el paso de millones de años las vetas de sulfuros fueron deformadas por la orogenia Varisca y posteriormente alcanzaron la superficie gracias al desmantelamiento de la cordillera debido a la acción de los procesos de erosión superficial. Y entonces los sulfuros comenzaron a interactuar con las aguas superficiales transformándose en sulfatos y liberando metales al cauce de los ríos en un proceso conocido como drenaje ácido de roca.

La llegada del ser humano al escenario de la Historia de la Tierra y el desarrollo de las primeras civilizaciones trajo consigo casi de forma inmediata la explotación de los metales de la Faja Pirítica Ibérica. Existen evidencias de que en esta región los metales comenzaron a ser explotados al menos desde el tercer milenio antes de Cristo, dando lugar a la llamada edad del Cobre o Calcolítico, incrementándose las explotaciones en la edad del bronce y alcanzando un máximo durante el imperio romano. Las explotaciones de estas épocas tan primitivas se realizaron sobre todo a cielo abierto y supusieron un notable incremento de la superficie de metales en contacto con las aguas superficiales, tanto en las vetas minerales abandonadas como en las escombreras generadas por esta minería. Comenzó entonces el drenaje ácido de mina, que significaba un aumento en orden de magnitud respecto al drenaje desde la roca virgen.

La revolución industrial llegó a la Faja Pirítica Ibérica en forma de enormes explotaciones desarrolladas por empresas extranjeras, sobre todo británicas. Estas empresas comenzaron a explotar primero las zonas donde había indicios de minería histórica, pero luego se extendieron a toda la región, llegando a alcanzar una escala hasta entonces inimaginable. El orden de magnitud del drenaje ácido de mina volvió a aumentar hasta tal punto que casi no quedaron cauces que no estuvieran afectados por este proceso. El agua de estos cauces se volvió ácida por el alto contenido en metales, pero también por la liberación de sulfatos que al contacto con el agua se convertían en ácido sulfúrico. El río Tinto es mundialmente conocido por su color rojo y su carácter ácido, pero el Odiel, aún teniendo un pH algo superior, transporta un contenido metálico mucho mayor al ser su caudal cuatro veces superior. El fin de la revolución industrial acarrió el abandono de la mayoría de las minas y de enormes extensiones de escombreras y con ello, el drenaje ácido de mina se volvió incontrolado durante décadas, suponiendo un problema ambiental no solo para el medio fluvial, sino para los estuarios donde estos ríos desembocaban y para la costa más cercana.

Las últimas décadas del Siglo XX vinieron acompañadas de los primeros planes de investigación, tanto a nivel regional como nacional y europeo. Fue entonces cuando nacieron los primeros grupos de investigación que empezaron a estudiar los problemas ambientales acarreados por el drenaje ácido de minas. En la Universidad de Huelva, investigadores de la Facultad de Ciencias Experimentales y la Escuela Politécnica Superior (hoy ETSI) lideraron el proyecto TOROS, en el que tuve el privilegio de participar, fue un proyecto financiado

por el programa ELOISE de la UE y pionero en estudiar las interacciones de las aguas fluviales afectadas por drenaje ácido con la ría de Huelva y la costa adyacente. Otros proyectos de la misma época como ESTURION, intentaron averiguar si los metales formaban parte de compuestos susceptibles de entrar en la cadena trófica. La información aportada por estos proyectos fue útil a la hora de dar inicio a planes de remediación promovidos por las autoridades regionales en los últimos años del siglo pasado.

En este contexto entra en escena el grupo de Mineralogía y Geoquímica Ambiental, cuyos componentes actuales son los autores del libro que ahora tienes en tus manos. Se trata de un grupo multidisciplinar conformado por geólogos, ambientólogos y químicos, capaz de abordar desde diferentes puntos de vista esta problemática tan compleja. Han sido capaces de atraer hacia la Universidad de Huelva una abundante financiación. Valga decir que en los últimos 10 años han desarrollado 6 proyectos internacionales, 10 proyectos nacionales, 5 proyectos autonómicos y 8 contratos de transferencia del conocimiento con empresas e instituciones. De la investigación realizada en estos proyectos han surgido más de 200 publicaciones entre artículos y capítulos de libro, además de incontables comunicaciones en congresos nacionales e internacionales. Sirvan como indicadores de su carácter prolífico el hecho de que casi el 25% de las referencias bibliográficas incluidas en este libro corresponden a este grupo de autores. Además sus contribuciones son muy citadas por otros autores del gremio, alcanzando las 62 contribuciones citadas en este libro más de 3100 citas.

Estos no serían más que números si no se realizan los logros alcanzados por este grupo. Puede decirse que entre todos ellos, los hitos más importantes de entre sus contribuciones han sido tres: 1) la elaboración del primer mapa de contaminación de los cauces de las cuencas del Tinto y el Odiel, 2) el conocimiento de la variabilidad temporal de esta contaminación y la determinación de sus causas y 3) el desarrollo de un tratamiento pasivo para la neutralización de este tipo de aguas. Precisamente de este último hito han surgido dos patentes, una nacional y otra internacional, pero lo más interesante es que estas patentes están siendo ya aplicadas de forma eficaz en la remediación de la contaminación de cauces en varios países de diferentes continentes.

Este libro incluye no sólo el conocimiento incluido en las aportaciones científicas de este grupo de investigación, sino que a lo largo de sus capítulos expone en un lenguaje fácilmente comprensible para cualquier lector no especialista las características que hacen que este fenómeno sea posible en nuestro territorio, el desarrollo histórico de esta contaminación, el estado de afección de las diferentes redes fluviales, las características de las aguas de los embalses que cortan alguno de estos ríos y de las cortas mineras inundadas, la influencia en las aguas, los sedimentos y los organismos de la ría de Huelva y las posibilidades de remediación de esta contaminación.

Tengo la absoluta convicción de que este libro será una referencia no sólo para la ciencia, sino para los ciudadanos interesados en profundizar en uno de los principales problemas ambientales que nos afectan directamente.

Dr. Juan A. Morales González
PRESIDENTE DE LA SOCIEDAD
GEOLÓGICA DE ESPAÑA



1

INTRODUCCIÓN



Los sulfuros, entre los cuales el más abundante es la pirita (FeS_2), son minerales estables cuando se mantienen en el subsuelo en ausencia de oxígeno. Sin embargo, en condiciones oxidantes y en presencia de agua sufren reacciones (que se detallan en el siguiente capítulo) que generan un lixiviado ácido con elevadísimas concentraciones de metales, metaloides y sulfatos. Este proceso, conocido como drenaje ácido de minas (AMD, del inglés *Acid Mine Drainage*), también se produce en la minería de los yacimientos de carbón, ya que estos depósitos contienen pequeñas cantidades de sulfuros.

Este problema se produce en numerosas regiones donde se han explotado yacimientos de sulfuros y de carbón, y supone una de las principales causas de degradación de los recursos hídricos a nivel mundial. Por ejemplo, sólo en Estados Unidos se estima que están afectados 20.000 km de cursos fluviales (Skousen et al., 2019). Aunque menos frecuentemente, también se puede generar debido a obras civiles, como la acidificación que se produjo en el río Eume (Galicia) en 2008, al dejar expuestas a la atmósfera rocas con pequeñas concentraciones de sulfuros por los desmontes realizados para la construcción de la autovía del Cantábrico, provocando un grave problema medioambiental (Alvarez-Campana et al., 2009).

La minería actual cuenta con recursos y métodos para reducir la generación de lixivios ácidos y neutralizarlos, de forma que no produzcan impactos significativos en el medio ambiente. Sin embargo, la gran cantidad de residuos ricos en sulfuros existentes en las numerosas minas abandonadas en la Faja Pirítica Ibérica (FPI), junto con la escasa capacidad de neutralización de las rocas que constituyen el substrato de la zona, hacen que en los ríos Odiel y Tinto se alcancen unos niveles de contaminación sin parangón a nivel mundial.

El río Tinto es internacionalmente conocido por sus condiciones ácidas y elevadas concentraciones de hierro disuelto. Sin embargo, la longitud de los cursos afectados y la cantidad de elementos tóxicos transportados por el río Odiel es mucho mayor pues, aunque tiene concentraciones más bajas de contaminantes, su caudal es superior al del Tinto. Los tramos afectados por las aguas ácidas de mina están profundamente degradados y presentan un estado lamentable, de forma que no existen invertebrados, anfibios, peces, plantas, etc. que constituyen la biota de los ecosistemas fluviales habituales. 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 y Amils, 1999; Amils et al., 2007).

Los contaminantes transportados producen también un gran impacto en el estuario de la Ría de Huelva (e.g., Palanques et al., 1995; Elbaz-Poulichet et al., 1999; Davis et al., 2000; Borrego et al., 2002; López-González et al., 2006). La mayor parte de los elementos tóxicos precipitan cuando las aguas ácidas de los ríos se mezclan en el estuario con el agua marina, lo que supone una mejora para la calidad del agua. Sin embargo estos elementos tóxicos quedan almacenados en los sedimentos y, dependiendo de las condiciones ambientales (pH, salinidad, potencial redox, etc.), pueden ser biodisponibles y penetrar en la cadena trófica (e.g. Usero et al., 2005; Morillo et al., 2005; Nieto et al., 2007; Vicente-Martorell et al., 2009; Madejón et al., 2009). Por otro lado, los elementos tóxicos más móviles en condiciones de pH neutro, como el zinc, llegan al Golfo de Cádiz en concentraciones

significativas produciendo también la contaminación de los sedimentos del litoral (Ruiz, 2001; Morillo et al., 2004; Sainz y Ruiz, 2006; Besada et al., 2021); e incluso llegan en determinadas épocas al Mediterráneo (van Geen et al., 1988; Elbaz-Poulichet et al., 2001).

Además de estos impactos ambientales, la contaminación por las aguas ácidas de mina produce un gran impacto socioeconómico, al no poder utilizar el agua contaminada para ninguna actividad humana sin un caro tratamiento previo.

En este libro se presentan, de una forma divulgativa, los principales resultados obtenidos por un grupo de investigadores del Departamento de Ciencias de la Tierra de la Universidad de Huelva desde principios de los años 2000, a través de numerosos proyectos europeos, nacionales y de la Junta de Andalucía. En este recorrido hemos contado con la colaboración de investigadores de otros organismos, en especial con el grupo del profesor Carlos Áyora, del Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua del CSIC. De esta intensa y fructífera línea de investigación dan fe más de 200 artículos científicos en revistas internacionales y 19 Tesis Doctorales realizadas sobre esta temática.

El libro se estructura en 7 capítulos, incluyendo al final de cada uno sus conclusiones más relevantes. Tras la presente introducción, en el segundo capítulo se aportan las nociones básicas sobre los procesos que producen el drenaje ácido de minas, necesarios para entender las características de este tipo de contaminación.

En el tercer capítulo se realiza una breve descripción de las principales características físicas de las cuencas de los ríos Tinto y Odiel y una recopilación de la historia de la minería en la FPI que es paralela a la contaminación por aguas ácidas de mina. En este apartado se muestran numerosas evidencias que demuestran que el estado actual de estos ríos se debe fundamentalmente a la minería desde 1850 hasta finales del siglo XX, es decir las condiciones de los ríos Tinto y Odiel no son en absoluto naturales, como alguna gente cree.

En el capítulo cuarto se muestra como las aguas ácidas de minas afectan a las cuencas de estos ríos, los niveles de contaminación en los diferentes cursos fluviales y sus variaciones estacionales, las tendencias a largo plazo, la carga de contaminantes transportada por los ríos y los efectos del vertido accidental que afectó al río Odiel en mayo de 2017 por el derrame de aguas ácidas de la corta de La Zarza.

El capítulo quinto se dedica a la afección a los embalses de toda la parte española de la FPI. Se explican los procesos que ocurren en los embalses que reciben aguas ácidas y cómo, dependiendo del balance entre aportes ácidos y el caudal de aguas no afectadas por AMD que reciben, los embalses de Andévalo y Chanza tienen aguas de buena calidad, el embalse del Olivargas almacena aguas con un pH neutro aunque con pequeñas, pero significativas, concentraciones de algunos contaminantes, mientras que las condiciones en el embalse del Sancho son ácidas con elevadas concentraciones de elementos tóxicos. Así mismo, se concluye que es necesario una eliminación de al menos el 70% de los aportes de aguas ácidas para que el embalse de Alcolea, cuya construcción está paralizada en la actualidad, tenga un agua de buena calidad.

El comportamiento de los distintos contaminantes transportados por los ríos Tinto y Odiel cuando las aguas ácidas fluviales se mezclan con el agua de mar en el estuario de la Ría de Huelva, así como su impacto en la biota de las aguas de transición, es el objetivo del capítulo sexto.

Por último, en el capítulo séptimo se exponen las técnicas de tratamiento que habitualmente se emplean para reducir la generación o tratar los lixiviados ácidos de la minería de sulfuros, haciendo especial hincapié en la tecnología que hemos desarrollado en nuestro grupo de investigación para aguas ácidas con elevadísimos niveles de contaminantes que se generan en la FPI. En función de todo lo anterior se recomiendan estrategias y medidas que se podrían aplicar en la cuenca del Odiel para mejorar su estado. Aunque la magnitud del problema es enorme y quedan muchos retos por resolver, se deben realizar inversiones



en actuaciones con una sólida base científica para conseguir, de una forma progresiva, la recuperación de estos ecosistemas acuáticos.

No hay que olvidar que la minería histórica en la FPI, aunque muy lesiva para el medio ambiente, también ha dejado unos paisajes espectaculares de gran variedad cromática y un rico patrimonio arqueológico y cultural, con numerosas instalaciones y zonas incluidas como Bien de Interés Cultural (BIC) en el Catálogo General del Patrimonio Histórico Andaluz. Además, la cabecera y gran parte del recorrido del río Tinto fueron declarados Paisaje Natural Protegido en el año 2004, así como la Montera de Gossan de Peña de Hierro Monumento Natural de Andalucía en el año 2010.

La publicación de este libro ha sido posible gracias a la financiación del proyecto de investigación 'Adquisición de Información Hidrológica para la mejora del estado del río Odiel (AIHODIEL, referencia PYC20-RE-032 UHU)' financiado por la Consejería de Transformación Económica, Industria, Conocimiento y Universidades de la Junta de Andalucía.



2

EL DRENAJE ÁCIDO DE MINAS



2.1 OXIDACIÓN DE LOS SULFUROS

Los sulfuros son minerales poco frecuentes en la corteza terrestre, pero en ciertas condiciones geológicas pueden llegar a convertirse en mayoritarios y forman importantes yacimientos (Fig. 2.1). También aparecen de forma accesoria en los yacimientos de carbón. El elevado contenido en Cu, Zn y Pb de los sulfuros, o la posibilidad de obtener ácido sulfúrico, han provocado su aprovechamiento a lo largo de la historia. Además, también se ha explotado el enriquecimiento en Au y Ag que se produce en las monteras de oxidación (*gossans*) de los yacimientos de sulfuros.

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.

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. A continuación se resume el proceso de oxidación de la pirita, necesario para entender los mecanismos que provocan los ele-



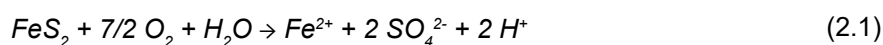
Figura 2.1: Sulfuros masivos (de color gris) en la corta de La Zarza.

vadísimos niveles de contaminación de los ríos afectados por aguas ácidas de mina y los posibles métodos de prevención y tratamiento, abordados en otros capítulos de este libro.

El agente oxidante para que se produzca este proceso puede ser el oxígeno (O₂) o el hierro férrico (Fe³⁺). 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.

2.1.1 Oxidación abiótica de la pirita

En contacto con la atmósfera y en presencia de agua se produce la oxidación directa de la pirita (reacción 2.1). En esta reacción por cada mol de pirita se produce 1 mol de hierro ferroso (Fe²⁺), 2 moles de ión sulfato (SO₄²⁻) 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.

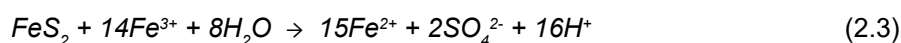


La disponibilidad de oxígeno es, por tanto, esencial para la oxidación de sulfuros. Así, Ritchie (1994) considera que el principal factor limitante en los procesos de oxidación de sulfuros en escombreras de mina es el transporte de oxígeno en el subsuelo. Si la oxidación tiene lugar en un medio saturado 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, valores 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 un medio saturado de agua es más lenta que en contacto con la atmósfera.

El hierro ferroso (Fe²⁺), que se libera en la reacción 2.1, en presencia de oxígeno se convierte en hierro férrico (Fe³⁺), consumiendo un protón por cada mol de Fe²⁺:

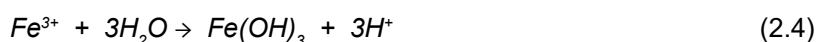


La oxidación directa de la pirita suele ser continuada por la oxidación indirecta (reacción 2.3), que implica la acción de hierro férrico (Fe³⁺) como agente oxidante. El Fe³⁺ tiene la capacidad de oxidar la pirita aproximadamente entre 20 y 200 veces más rápidamente que el oxígeno atmosférico (Nordstrom y Alpers, 1999a).



En esta reacción se producen 16 protones por cada mol de pirita, sin embargo se necesitan 14 moles de Fe³⁺ que a su vez consumen 14 protones según la reacción 2.2. Por tanto, el balance final de producción de acidez de las reacciones 2.1 y 2.3 es el mismo: se liberan dos protones por cada mol de pirita oxidado. Esta reacción implica la reducción de Fe³⁺ a Fe²⁺ por lo que, para que se pueda producir, debe existir una reoxidación de Fe²⁺ a Fe³⁺ por oxígeno (reacción 2.2). Es decir, aunque en la reacción de oxidación indirecta de la pirita (reacción 2.3) no intervenga el oxígeno, éste es necesario para que se pueda producir.

La reacción 2.3 va a depender de la disponibilidad de Fe³⁺ disuelto en el agua, que a su vez está controlada por el pH de la disolución. La solubilidad del Fe³⁺ es muy baja en soluciones neutras y alcalinas, por lo que en esas condiciones predomina la oxidación directa de la pirita. Esto es debido a la precipitación de Fe en forma de hidróxido férrico (en realidad son minerales más complejos, ver apartado 2.3.3) que se produce a valores de pH próximos a 3 (reacción 2.4):



A valores de pH menores a 4 la oxidación de la pirita mediante Fe^{3+} es mucho más rápida que mediante O_2 pero la reacción 2.2, que controla la disponibilidad de Fe^{3+} , es extremadamente lenta (Fig. 2.2). 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).

2.1.2 Oxidación biótica de la pirita

En experiencias de laboratorio se ha demostrado que la oxidación abiótica de la pirita es un proceso muy lento y, por tanto, no supondría 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 aerobias (aquellas que se 'alimentan' de un substrato inorgánico). Estos microorganismos tienen su desarrollo óptimo en condiciones de pH ácido, catalizando las reacciones de oxidación y obteniendo energía de este proceso. La más abundante es *Acidithiobacillus ferrooxidans* seguida de *Leptospirillum ferrooxidans* y *Acidithiobacillus sp.* (Córdoba, 2022).

Especialmente importante es el aumento de la tasa de oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} mediada por estas bacterias, que era el factor limitante de todo el proceso de forma abiótica. Bacterias como *Acidithiobacillus ferrooxidans* pueden acelerar la velocidad de esta reacción hasta 100.000 veces (Nordstrom y Alpers, 1999a). Al aumentar la concentración de Fe^{3+} en disolución se produce un incremento de la oxidación indirecta de la pirita (reacción 2.3), generando más Fe^{2+} que de nuevo se oxida a Fe^{3+} , de forma que estas reacciones se retroalimentan en un ciclo sin fin.

Los lixiviados que se forman en el subsuelo suelen tener un elevado contenido en hierro ferroso (Fe^{2+}) que le da al agua un color verdoso debido al limitado aporte de oxígeno en estas condiciones (Fig. 2.3). Cuando estos lixiviados circulan en la superficie el Fe^{2+} rápidamente se oxida a Fe^{3+} , produciendo precipitados que confieren al agua un color rojizo, típico de los medios afectados por drenaje ácido de mina (Fig. 2.3).

Las bacterias que catalizan estas reacciones son extremófilas y 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 idóneas para el

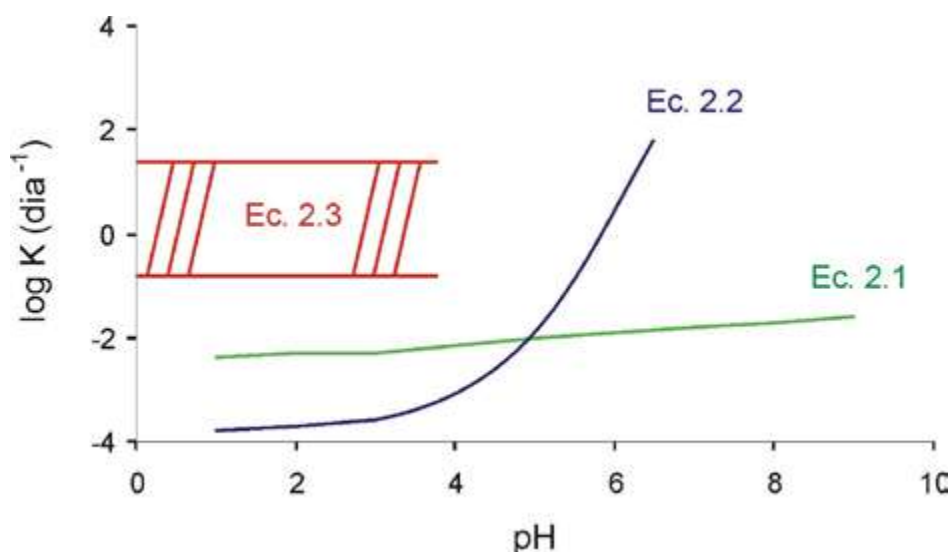


Figura 2.2: Comparación de la velocidad de reacción en función del pH para la oxidación de la pirita por oxígeno (reacción 2.1), oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} (reacción 2.2) y oxidación de pirita por Fe^{3+} (reacción 2.3). Modificado de Nordstrom (1982a).



Figura 2.3: Fotografías de los lixiviados ácidos que afloran en mina Esperanza, con un alto contenido en Fe^{2+} (izquierda) y del vertido procedente de la mina Poderosa, con condiciones más oxidantes y alta proporción de Fe^{3+} (derecha).

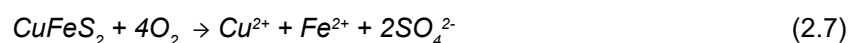
crecimiento de estas bacterias y las reacciones se producen a una velocidad muy lenta. Sin embargo, si se alcanzan condiciones ácidas las bacterias se desarrollan rápidamente y la oxidación de los sulfuros se incrementa espectacularmente, desencadenándose un proceso que es prácticamente imparable y que continuará hasta que se agoten totalmente los sulfuros.

Las reacciones expuestas anteriormente son simplificaciones de los verdaderos mecanismos y tienen una serie de limitaciones. 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).

2.1.3 Oxidación de otros sulfuros

Como se ha comentado anteriormente, en los depósitos de sulfuros junto a la pirita existen otros minerales accesorios (que normalmente son los que tienen un valor económico) como calcopirita ($CuFeS_2$), esfalerita (ZnS) y galena (PbS). 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% del total. En el 5% restante se incluye una serie de elementos (metales y metaloides) entre los que se encuentran el Cu, Pb, Zn, As, Au, Ag, Co, Ni, Se, Cd, Ti, etc.

Además, el resto de los sulfuros (esfalerita, galena, calcopirita, arsenopirita, etc.) también sufren reacciones de oxidación que, aunque en general no producen acidez, provocan la liberación de grandes cantidades de Zn, Pb, Cu, Cd, As y otros elementos traza. 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.

2.2 ¿PROCESOS NATURALES O CONTAMINACIÓN ANTRÓPICA?

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

Por otro lado, la actividad minera se inicia con la extracción del mineral, que posteriormente debe ser separado de la ganga y concentrado para su uso comercial mediante procesos metalúrgicos. Durante cada una de estas fases se genera una gran cantidad de desechos que se pueden clasificar como residuos de extracción, residuos del procesado del mineral y residuos metalúrgicos (Lottermoser, 2003). Los residuos de extracción son aquellos que no contienen el mineral objeto de explotación o lo contienen en una ley tan baja que su beneficio no es rentable. Normalmente son los materiales que han sido extraídos para alcanzar la masa mineral y presentan una elevada heterogeneidad, pudiendo estar formado por rocas metamórficas, sedimentarias, ígneas, con una gran variedad de tamaño de partículas. Estos residuos, que pueden tener un cierto contenido en sulfuros, son depositados en las inmediaciones de la mina en enormes escombreras.

Una vez que el mineral es extraído, se realiza el procesado o beneficio del mismo cuyo objeto es concentrar el mineral. Este proceso 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. 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 alguna sustancia para adecuar el tamaño de partículas y separar el preciado mineral de la ganga mediante flotación. Los residuos del procesado o beneficio del mineral son conocidos como lodos que son depositados en balsas de finos (*tailings*) o en las escombreras. Estos residuos son principalmente lodos formados por pirita y otros sulfuros, silicatos, óxidos, hidróxidos y minerales diversos con un elevado contenido en agua.

El procesado del mineral genera un producto intermedio, conocido como concentrado, 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 cristalina del mineral. En las antiguas minas 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 muy superiores debido a:

- La creación de grandes escombreras con residuos de extracción, que se producen 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. 2.4). 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. Una vez que la actividad minera cesa y los túneles se inundan, los grandes conductos provocan que



Figura 2.4: Escombreras de sulfuros en la zona de Filón Sur (Tharsis). El agua de las precipitaciones se infiltra disolviendo los sulfuros (obsérvense las pequeñas dolinas de disolución) y genera lixiviados ácidos con un gran potencial contaminante que surgen por su base.

se cree un acuífero artificial en el que circula agua de recarga, que aporta oxígeno y permite que continúe la oxidación.

- La excavación de grandes cortas a cielo abierto (Fig. 2.5). Para poder llegar a grandes profundidades hay que deprimir el nivel freático mediante bombeo, lo que provoca que enormes volúmenes de materiales ricos en sulfuros se pongan en contacto con oxígeno atmosférico, iniciándose los procesos de oxidación (además de que genera grandes escombreras).
- Los métodos de explotación y tratamientos empleados históricamente (Fig. 2.6), 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 directamente a los ríos (Sainz et al., 2003).
- 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 acumula un lodo pirítico procedente de la molienda del mineral muy fino, y por lo tanto muy susceptible de sufrir procesos de oxidación (Fig. 2.7).

En resumen, como resultado de la actividad minera se ponen en contacto con la atmósfera grandes cantidades de pirita y otros sulfuros, incrementándose enormemente los procesos de oxidación y, por consiguiente, la liberación al medio hídrico de acidez, sulfatos,

metales y metaloides. Nordstrom (2015) calcula que la minería multiplica la oxidación natural de sulfuros, y por tanto la liberación de contaminantes, entre 10 y 1000 veces. La minería moderna está sujeta a estrictos requerimientos ambientales y cuenta con la tecnología para evitar la generación de lixiviados ácidos, pero en las minas abandonadas o cuando no se adoptan estas medidas suponen un problema gravísimo.

2.3 MECANISMOS DE ATENUACIÓN NATURAL DE LA CONTAMINACIÓN

2.3.1 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 a la disolución de otros minerales, como carbonatos y aluminosilicatos, contenidos en los minerales de la ganga o en los materiales que constituyen los cauces de los ríos afectados por AMD. La elevada acidez de los lixiviados mineros favorece el ataque de estos minerales mediante reacciones de hidrólisis, movilizandando una gran 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 estos elementos forma parte de los sulfuros.

La disolución de estos minerales consume acidez. En el caso de que en el medio tengamos materiales carbonatados, se neutralizan rápidamente los protones liberados durante la oxidación de sulfuros, constituyéndose como un mecanismo muy efectivo 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 (Jaén) donde 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.



Figura 2.5: Corta inundada con aguas ácidas de la mina Confesionarios.

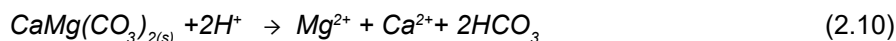
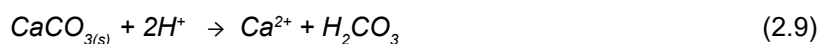
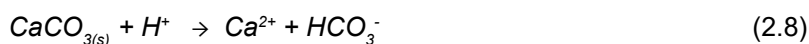


Figura 2.6: Residuos del tratamiento del mineral e instalaciones mineras abandonadas junto al río Tinto (zona de Zarandas-Naya).

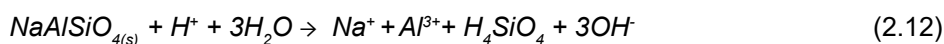
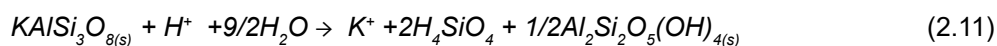


Figura 2.7: Balsa de lodos de las minas de Cueva de la Mora, donde se instaló en el año 2008 una estación experimental para la investigación de los procesos de oxidación de sulfuros. Esta balsa se restauró posteriormente y actualmente está sellada con materiales impermeables.

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 bicarbonato (reacción 2.8) o ácido carbónico en condiciones ácidas (reacción 2.9). 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 2.10).



Lo silicatos tienen menor capacidad de neutralización debido a que la velocidad de las reacciones es mucho más lenta. A continuación se muestran dos reacciones como ejemplo, la hidrólisis incongruente (no hay una disolución total) del feldespato potásico (reacción 2.11) y la hidrólisis congruente de la albita (reacción 2.12). Aunque la hidrólisis de los silicatos consume inicialmente acidez, la disolución de Al^{3+} provoca un aumento en la acidez potencial del lixiviado (ver siguiente apartado).



2.3.2 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 bicarbonato (HCO_3^-) y carbonato (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 izquierda desprendiéndose CO_2 . Si los iones carbonato y bicarbonato no se agotan, 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, el pH del agua desciende rápidamente hasta valores ácidos.

Como se comenta en el capítulo 3, en las cuencas de los ríos Tinto y Odiel 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, es muy importante diferenciar los conceptos de pH, acidez libre y acidez mineral del agua. La acidez se define como la capacidad de un agua de neutralizar bases (es decir, lo contrario de la alcalinidad). La acidez libre es la provocada por los protones (H^+) disueltos en el agua, es decir lo que medimos con el pH. La acidez mineral o potencial del agua también depende de la concentración disuelta de Fe y Al y, en menor medida otros metales, ya que estos elementos pueden sufrir procesos de hidrólisis que generan protones (reacciones 2.4, 2.16 y 2.17). En la FPI, la acidez potencial o mineral es generalmente muy superior al valor de la acidez libre (Sánchez-España et al., 2007).



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. La acidez total puede ser determinada para aguas con valores de pH menores a 4,5 mediante la siguiente expresión (Hedin et al., 1994; Kirby y Cravotta, 2005):

$$\text{Acidez total (mg / L de CaCO}_3) = 50 \left[\frac{2\text{Fe(II)}}{56} + \frac{3\text{Fe(III)}}{23} + \frac{3\text{Al}}{27} + \frac{2\text{Mn}}{55} + 1000 * 10^{-\text{pH}} \right] \quad (2.18)$$

Por ejemplo, un lixiviado que tenga un pH de 2.5 y unas concentraciones disueltas de 2000 mg/L de Fe (50% hierro férrico y 50% ferroso), 500 mg/L de Al y 200 mg/L de Mn, ten-

dría una acidez libre de 158 mg/L de CaCO_3 , una acidez mineral de 7606 mg/L de CaCO_3 y una acidez total de 7764 mg/L de CaCO_3 . Teniendo en cuenta que la alcalinidad de un arroyo de la FPI puede ser de 50 mg/L de CaCO_3 , se deduce que para que neutralizar 1 litro de agua ácida de mina es necesario un caudal de agua no afectada de 155 litros (el resultado de dividir 7764 por 50). Ello implica que un lixiviado minero de pequeño caudal puede producir la acidificación de un importante arroyo de agua limpia.

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.

2.3.3 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 a su vez 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 pirita o 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 grandes grupos:

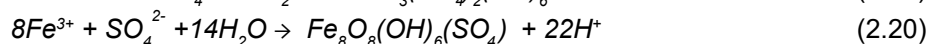
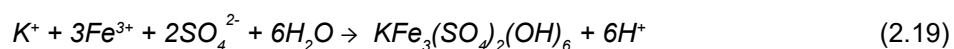
- Precipitados de Fe en forma de óxidos, hidróxidos, hidroxisulfatos y oxihidroxisulfatos insolubles (o más exactamente poco solubles). Estos precipitados, que suelen producirse a valores de pH próximos a 3, tapizan los cauces afectados por AMD dándole las típicas coloraciones amarillentas y rojizas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

2.3.3.1 Óxidos, hidróxidos e hidroxisulfatos

- Compuestos de Fe(III)

La precipitación de estos compuestos férricos se puede producir por varias causas, por ejemplo por la oxidación de Fe(II) a Fe(III) al aflorar lixiviados ácidos con condiciones reductoras a la superficie, o la mezcla y dilución con aguas no afectadas por AMD.

La precipitación de Fe(III) se ha representado en la reacción 2.4 en forma de de hidróxido férrico ($\text{Fe}(\text{OH})_3$). Sin embargo, esto es una simplificación y, en realidad, las fases que normalmente precipitan en estos ambientes son minerales como jarosita potásica (reacción 2.19) y schwertmannita (reacción 2.20).



La precipitación de estas fases produce un tamponamiento de pH a valores próximos entre 2.5 a 3.0. Por ejemplo, cuando un lixiviado ácido se une a un arroyo natural, mientras exista Fe(III) disuelto, se produce la precipitación del Fe(III) y el pH se mantiene aproximada-



Figura 2.8: Estructuras estromatolíticas por precipitados de Fe en el río Tinto, cerca de la zona minera (izquierda) y detalle de los estromatolitos (derecha).

mente 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 Fe(III) disuelto). Esta precipitación está catalizada por la acción de bacterias acidófilas que originan a menudo espectaculares estructuras estromatolíticas (Fig. 2.8).

Los principales óxidos, hidróxidos e hidroxisulfatos de Fe (junto con los de Al) que precipitan a partir de aguas ácidas se representan en la tabla 2.1. En los cauces afectados por AMD y las zonas mineras son frecuentes minerales como la goethita y hematite, sin embargo estas fases no suelen precipitar directamente sino que se transforman a partir de fases metaestables como schwertmannita o jarosita (Bigham et al., 1996). Durante esta transformación se liberan algunos compuestos, como hierro, sulfatos o arsénico (Bigham et al., 1996; Schroth y Parnell, 2005; Acero et al., 2006).

Mineral	Tipo	Fórmula
Hematite	Óxido	Fe_2O_3
Ferrihidrita	Hidróxido	$Fe_5OH_8 \cdot 4H_2O$
Goethita	Oxihidróxido	$\alpha\text{-FeOOH}$
Akaganeita	Oxihidróxido	$\beta\text{-FeO(OH, Cl)}$
Lepidocrocita	Oxihidróxido	$\gamma\text{-FeOOH}$
Boehmita	Oxihidróxido	$AlO(OH)$
Jarosita-K	Hidroxisulfato	$KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$
Jarosita-Na	Hidroxisulfato	$NaFe_3(SO_4)_2(OH)_6$
Jarosita-H	Hidroxisulfato	$(H_3O)Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$
Jarosita-Pb	Hidroxisulfato	$Pb_{0.5}Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$
Gibbsita	Hidróxido	$Al(OH)_3$
Alunita	Hidroxisulfato	$KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$
Basalunita	Hidroxisulfato	$Al_4(SO_4)(OH)_{10} \cdot 5H_2O$
Schwertmannita	Oxihidroxisulfato	$Fe_8O_8(OH)_6(SO_4)$

Tabla 2.1: Principales óxidos, hidróxidos, oxihidróxidos e hidroxisulfatos de origen secundario más comunes en AMD. A partir de Alpers et al. (1994).

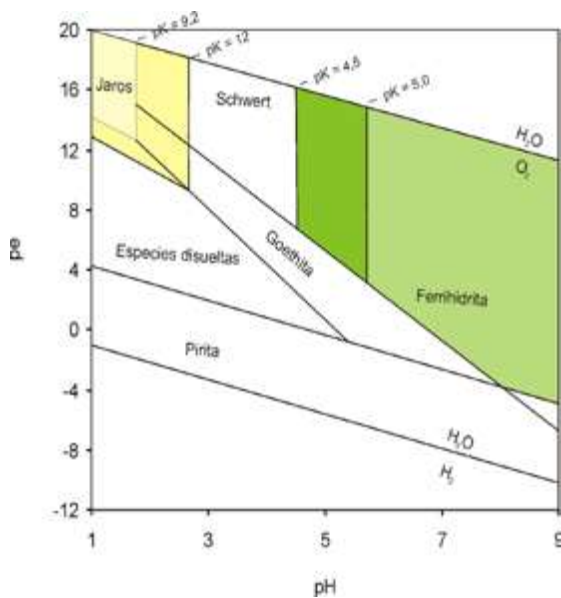


Figura 2.9: Campos de estabilidad de las distintas fases minerales de Fe en función del pH y potencial redox (pe). Las áreas de color más intenso representan la expansión de los campos de estabilidad de jarosita-K y ferrihidrita para constantes de solubilidad menores. Valores de actividad de $\log SO_4 = -2,32$; $\log K = -3,78$; $\log Fe^{2+} = -3,47$ y $\log Fe^{3+} = -2,27$.

Que el Fe(III) precipite en forma de jarosita, schwertmanita o ferrihidrita dependerá de las condiciones de pH del medio y de la concentración de los iones que intervienen en estas reacciones. En la figura 2.9 se muestra los campos de estabilidad de estos minerales en función del pH y del potencial redox (expresado como pe). La precipitación de estos minerales también provoca procesos de coprecipitación y/o adsorción, que son explicados en el apartado 2.3.4.

- **Compuestos de Al**

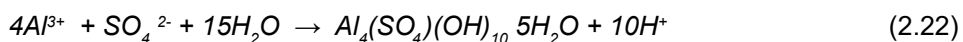
Cuando en un lixiviado ácido existe muy poco hierro en disolución (por ejemplo, por la precipitación de las fases anteriores), el pH asciende a valores entre 4 y 5 debido a que el papel de tamponamiento pasa a ser ejercido por el aluminio. Las principales fases de aluminio que pueden precipitar en aguas ácidas son: alunita ($KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$), basaluminita ($Al_4(SO_4)(OH)_{10} \cdot 5H_2O$) y gibbsita microcristalina o hidróxidos de Al amorfos ($Al(OH)_3$). La jurbanita ($Al(SO_4)(OH) \cdot 5H_2O$) 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 el potasio. Los precipitados de aluminio son muy diferentes a los de Fe, dado que forman partículas coloidales de color blancuzco o verdoso, que se acumulan en zonas de aguas estancadas o permanecen en suspensión y son arrastradas por la corriente (Fig. 2.10).



Figura 2.10: Izquierda: precipitados de aluminio de color turquesa en el arroyo del Villar (afluente del Odiel) después de los lixiviados procedentes de la mina de Gloria. Derecha: Río Tinto a su paso por Niebla en octubre de 2022 mostrando la misma tonalidad turquesa en lugar de su color rojo habitual, esta circunstancia excepcional se produjo debido a su bajo caudal por la sequía y la mezcla con aguas no afectadas por la minería, que provocó que el pH ascendiera a valores próximos a 5 y todo el hierro disuelto precipitara.

- Otros metales

Otros metales como Cu, Mn, Zn pueden precipitar como óxidos o hidróxidos. En la figura 2.11 se muestra la concentración de algunos elementos 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, a excepción de Fe y Al, la importancia de estos minerales en el control de la hidroquímica de los lixiviados ácidos es muy limitada.

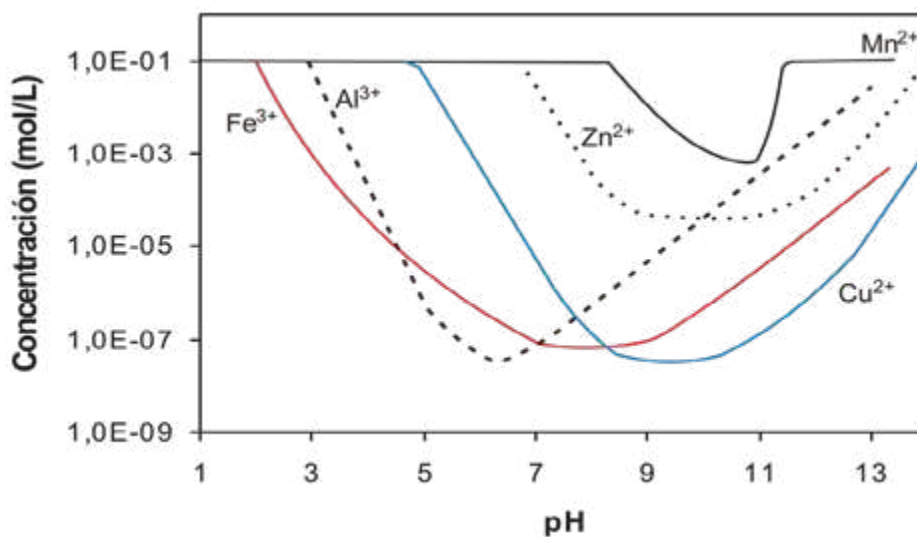
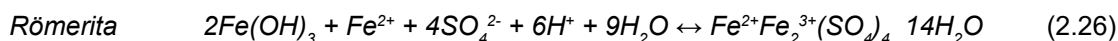
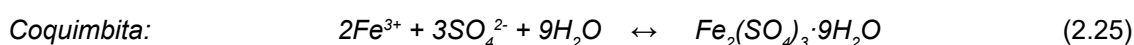
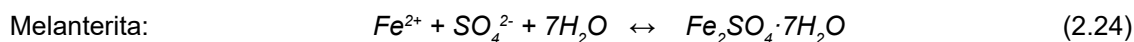


Figura 2.11: Variación de la concentración de algunos metales en equilibrio con su hidróxido metálico. Se asume una concentración máxima de 0,1 mol/L en ausencia de hidróxidos (modificado de Cortina et al., 2003).

2.3.3.2 Sales evaporíticas solubles

La precipitación de estas sales se produce cuando se alcanzan concentraciones muy elevadas de sulfatos, hierro y otros elementos y son visibles especialmente durante la primavera y el verano debido a la intensa evaporación del agua (Fig. 2.12). No obstante, también precipitan en el interior de escombreras o en el subsuelo, cerca de donde se produce la oxidación de los sulfuros.

La naturaleza de las sales evaporíticas 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 2.2. Las reacciones 2.24 a 2.26 muestran la estequiometría de la precipitación/disolución de algunas de estas sales. 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 (Fig. 2.12). 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.).



Además de estas sales, existen muchos otros sulfatos que pueden precipitar a partir de aguas ácidas de mina, algunas son solubles como el yeso (CaSO₄·2H₂O, Fig. 2.13) y la calcantita (CuSO₄·5H₂O). Otras tienen una solubilidad mucho menor como barita (BaSO₄), anglesita (PbSO₄), etc.

Mineral	Fórmula	Mineral	Fórmula
Melanterita	Fe ²⁺ SO ₄ ·7H ₂ O	Epsomita	MgSO ₄ ·7H ₂ O
Rozenita	Fe ²⁺ SO ₄ ·4H ₂ O	Hexahidrita	MgSO ₄ ·6H ₂ O
Szomolnokita	Fe ²⁺ SO ₄ ·H ₂ O	Yeso	CaSO ₄ ·2H ₂ O
Halotriquita	Fe ²⁺ Al ₂ (SO ₄) ₄ ·22H ₂ O	Anhidrita	CaSO ₄ ·H ₂ O
Aluminocopiapita	Mg ²⁺ Fe ₄ ³⁺ (SO ₄) ₆ (OH) ₂ ·20H ₂ O	Goslarita	ZnSO ₄ ·7H ₂ O
Magnesocopiapita	Fe ²⁺ Fe ₄ ³⁺ (SO ₄) ₆ (OH) ₂ ·20H ₂ O	Bianchita	ZnSO ₄ ·6H ₂ O
Römerita	Fe ²⁺ Fe ₂ ³⁺ (SO ₄) ₄ ·14H ₂ O	Calcantita	CuSO ₄ ·5H ₂ O
Voltaita	K ₂ Fe ₅ ²⁺ Fe ₄ ³⁺ (SO ₄) ₁₂ ·18H ₂ O	Barita	BaSO ₄
Coquimbita	Fe ₂ ³⁺ (SO ₄) ₃ ·9H ₂ O	Mallardita	MnSO ₄ ·7H ₂ O
Ferricopiapita	Fe ₅ ³⁺ (SO ₄) ₆ ·O(OH)·9H ₂ O	Alunógeno	Al ₂ (SO ₄) ₃ ·17H ₂ O
Romboclasa	HFe ³⁺ (SO ₄) ₂ ·4H ₂ O	Copiapita	Al _{2/3} Fe ₄ ³⁺ (SO ₄) ₆ (OH) ₂ ·20H ₂ O

Tabla 2.2. Principales sales solubles evaporíticas encontradas en ambientes afectados por AMD. A partir de Alpers et al. (1994) y Buckby et al. (2003).



Figura 2.12: 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).

2.3.4 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.).

La adsorción de iones metálicos en la superficie de los minerales depende fuertemente del pH (Dzombak y Morel, 1990). El valor de pH determinará si los grupos funcionales



Figura 2.13: Precipitación de yeso sobre raíces en el arroyo de Batán. Este arroyo tiene una elevada concentración de calcio debido al tratamiento de neutralización de los lixiviados ácidos que se realiza en Minas de Almagrera.

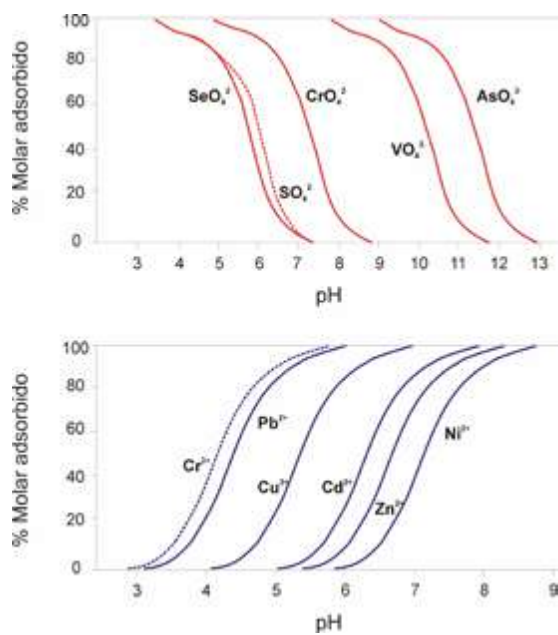


Figura 2.14: Curvas de adsorción de los principales oxianiones y cationes en AMD sobre la superficie de hidróxidos de Fe(III). A partir de Dzombak y Morel (1990) y Stumm y Morgan (1996).

mineral carga negativa, lo 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.

Por otro lado, la coprecipitación consiste en la incorporación de iones metálicos en la estructura cristalina de un mineral durante su formación. Es decir, se refiere a la transferencia de un metal desde la fase disuelta a la fase sólida 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 coprecipitación pueden afectar a la concentración de los cationes en condiciones ácidas. 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 es fuertemente adsorbido/coprecipitado por la schwertmannita (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 disuelto disminuye rápidamente. En menor medida, Cu, Zn, Co y muchos otros elementos también son coprecipitados con los minerales secundarios tratados en el apartado anterior.

2.3.5 Reducción de sulfatos

Otro proceso normalmente menos importante en cuanto a la atenuación natural de la contaminación por AMD es la reducción de sulfatos y posterior 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 y que las condiciones del medio sean fuertemente reductoras, lo que se produce cuando hay un alto contenido en materia orgánica. La reducción de sulfuros puede esquematizarse por la reacción 2.27:



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, se produce abióticamente a una velocidad muy lenta, pero puede ser catalizada por determinados 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 desarrolla 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 (o epilimnion) presenta condiciones óxicas al estar en contacto con la atmósfera, mientras que en la capa inferior (o hipolimnion) pueden alcanzarse condiciones lo suficientemente reductoras para que se produzca la reducción de sulfatos.

2.4. PERSISTENCIA DEL DRENAJE ÁCIDO DE MINAS

Como se ha comentado previamente, además de su alta capacidad de degradación de los ecosistemas acuáticos, otra característica muy peligrosa del drenaje ácido de minas es su persistencia en el tiempo. Una vez que se alcanzan condiciones ácidas en los residuos ricos en sulfuros, se desarrollan poblaciones de bacterias acidófilas que catalizan las reacciones de oxidación y, si no se toman las medidas adecuadas, el problema persistirá tras el cese de la actividad minera mientras sigan quedando sulfuros.

Habitualmente, para poder extraer el mineral en profundidad hay que bombear las aguas subterráneas para facilitar las labores mineras. En la zona desaturada, al retirarse el agua que ocupaba los poros, el oxígeno atmosférico produce la oxidación de los sulfuros y la consiguiente precipitación de sales sulfatadas solubles. Cuando finaliza la actividad minera, cesan las labores de desagüe y el nivel de las aguas subterráneas comienza a recuperarse. Este ascenso puede tardar decenas de años hasta alcanzar un equilibrio y estabilizarse. Por ejemplo, el nivel del agua en las cortas de Sierra Bullones y Filón Norte de las minas de Tharsis aún no se ha estabilizado y continúa subiendo en la actualidad, aunque las labores de desagüe cesaron a finales de los años 90 (Moreno-González et al., 2018). Conforme el nivel freático asciende se van disolviendo los minerales secundarios solubles, cargándose el agua subterránea en sulfatos, hierro y metales que son transportados hacia los ríos y arroyos cercanos. Se produce así, paradójicamente, una elevación de los contaminantes al cesar la actividad minera que se denomina 'efecto rebote' (Fig. 2.15).

Tras el 'efecto rebote' las concentraciones de los contaminantes comienzan a descender lentamente. 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 (Fig. 2.15), 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 o incluso miles de años (Fig. 2.16; Younger et al., 2002).

2.5. CONCLUSIONES PRINCIPALES

La oxidación de la pirita se origina cuando éstos se ponen en contacto con la atmósfera en presencia de agua, liberando acidez, sulfatos y hierro. Este proceso se puede ocasionar de forma natural, en cuyo caso se denomina Drenaje Ácido de Rocas (ARD, por sus iniciales en inglés), o de forma antrópica, produciéndose el Drenaje Ácido de Minas (AMD, por sus iniciales en inglés). Este último multiplica hasta por 1000 veces la producción de contaminantes que se produce de forma natural y supone un gravísimo problema medioambiental a escala mundial.

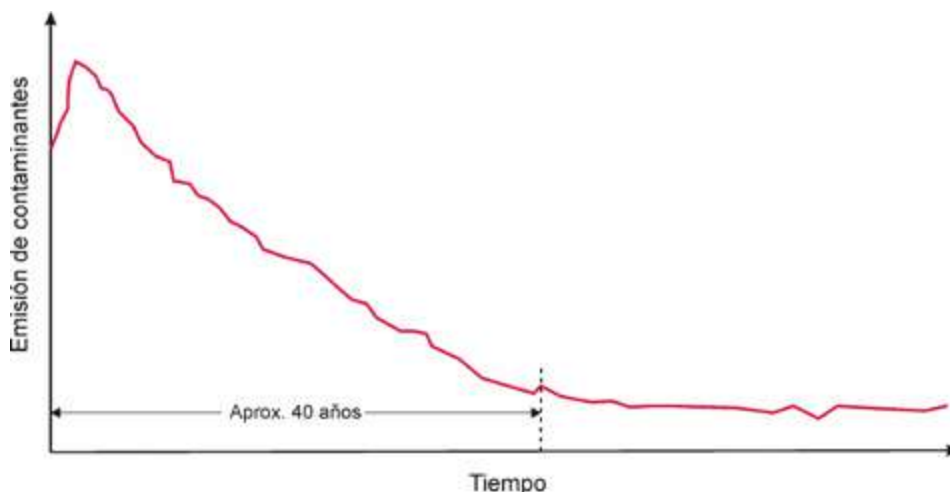


Figura 2.15: Persistencia de la contaminación por drenaje ácido de minas (adaptada de Younger et al., 2002).

Asociado a los sulfuros de hierro, como la pirita, existen otros sulfuros metálicos en cantidades menores que también se oxidan, liberando otros metales y/o metaloides como Cu, Pb, Zn, As, Au, Ag, Co, Ni, Se, Cd, Ti, etc. Este lixiviado ácido ataca los minerales de las rocas por las que discurre, incorporando otros elementos como pueden ser Ca, Mn, Mg, Al, etc.

Las reacciones químicas que gobiernan la producción del drenaje ácido son reacciones lentas si se producen abióticamente, no obstante, este proceso se ve acelerado enormemente en presencia de determinadas bacterias, como *Acidithiobacillus ferrooxidans*.



Figura 2.16: En la mina Confesionarios se siguen produciendo lixiviados ácidos contaminantes aunque está mina se cerró a finales del siglo XIX, es decir hace más de 120 años.

La contaminación producida por el drenaje ácido de minas puede verse atenuada de forma natural mediante diferentes mecanismos, como son las reacciones de hidrólisis de carbonatos y silicatos, procesos de mezcla y dilución con aguas no afectadas, precipitación de minerales secundarios, proceso de coprecipitación y/o adsorción, reducción de sulfatos, etc. En este sentido, la disolución de carbonatos como calcita y dolomita, es muy eficaz neutralizando la acidez por su elevada velocidad de reacción. No obstante, estos minerales son escasos en la Faja Pirítica Ibérica, lo que acentúa los problemas de acidificación por la minería de sulfuros.

Los procesos de mezcla y dilución con aguas no afectadas pueden producir un aumento en el pH del drenaje ácido, provocando la precipitación de minerales secundarios como óxidos, hidróxidos, hidrosulfatos y oxihidrosulfatos insolubles que pueden ser de hierro, si el pH está en torno a 3 o de aluminio si el pH se eleva por encima de 4. La formación de estos minerales reduce la concentración de elemen-



tos tóxicos del agua debido a procesos de precipitación, coprecipitación y/o adsorción. No obstante, el aumento de pH por procesos de mezcla o dilución requiere de una elevada cantidad de agua no afectada, dependiendo también de su alcalinidad.

Otros minerales secundarios que disminuyen la concentración de metales en los drenajes ácidos son las sales evaporíticas, que precipitan en los cauces de los arroyos durante el estiaje debido a los intensos procesos de evaporación que producen que se alcancen altísimas concentraciones disueltas en el agua. Estas sales son muy solubles y vuelven a disolverse con las primeras lluvias después del verano.

En condiciones anaeróbicas como puede ser las zonas más profundas de embalses, donde el oxígeno atmosférico no llega, puede producirse la reducción de sulfatos ocasionando a su vez la precipitación de sulfuros metálicos, que genera alcalinidad.

Una vez que se alcanzan condiciones ácidas y se desarrollan las bacterias que catalizan las reacciones de oxidación, es muy difícil detener la generación de lixiviados ácidos, que persistirán durante cientos o miles de años, aunque cese la actividad minera.



3

LA FAJA PIRÍTICA IBÉRICA

HISTORIA DE LA MINERÍA Y LA CONTAMINACIÓN



3.1 GEOLOGÍA

La provincia de Huelva se divide en 3 grandes zonas geológicas: 1) La zona de Ossa Morena, situada al norte coincidiendo aproximadamente con la Sierra de Huelva, 2) La zona Surportuguesa que comprende aproximadamente la zona del Andévalo e incluye a la Faja Pirítica Ibérica, y 3) Los materiales sedimentarios cenozoicos del relleno de la cuenca del Guadalquivir, en la parte sur de la provincia (Fig. 3.1). Las zonas de Ossa Morena y Surportuguesa pertenecen al Macizo Ibérico, formado durante la orogenia Varisca, con rocas antiguas del Precámbrico al Carbonífero (edades superiores a aproximadamente 300 millones de años), mientras que los materiales de la cuenca del Guadalquivir son de edad neógena, mucho más recientes (menos de unos 20 millones de años). A continuación se describen brevemente estas grandes zonas, con especial énfasis en la Faja Pirítica Ibérica, que es la región con mayor concentración de yacimientos masivos polimetálicos del mundo, con unas reservas originales superiores a los 2000 millones de toneladas (Almodóvar et al., 2019). La explotación de estos depósitos desde mediados del siglo XIX ha provocado los graves problemas de contaminación por drenaje ácido de minas a los que está dedicado este libro.

3.1.1 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 OSE-ONO, 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. El contacto entre las zonas de Ossa Morena y Surportuguesa es considerado como una sutura tectónica, es decir, el límite entre dos grandes bloques continentales, inicialmente separados, que llegaron a colisionar durante la Orogenia Varisca (Fernández Rodríguez y Díaz Aspiroz, 2008). Las rocas más abundantes son pizarras, grauvacas y esquistos, con algunos afloramientos de calizas, dolomías y mármoles. Además existen rocas volcánicas y volcanoclásticas e intrusiones de rocas plutónicas como gabros, dioritas y granitos. Se distingue un dominio continental, con rocas afectadas por distinto grado de metamorfismo, y un dominio oceánico, formado esencialmente por metabasitas, que representa un fragmento de la antigua corteza oceánica.

3.1.2 Zona Surportuguesa y Faja Pirítica Ibérica

La Zona Surportuguesa es la región más externa de la parte sur del Macizo Ibérico. Está constituida por rocas paleozoicas de edades comprendidas entre el Devónico medio y el Pérmico. Al norte limita con 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, especialmente, la Faja Pirítica Ibérica (Fig. 3.1).

La Faja Pirítica Ibérica forma una banda de unos 230 km de largo y 40 km de ancho que se extiende desde la provincia de Sevilla hasta la costa portuguesa. 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 con niveles de cuarcitas (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 compartimentación de la antigua cuenca marina, que condicionó la distribución de los diferentes aportes de materiales sedimentarios. 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 y masas de sulfuros masivos polimetálicos. 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 polimetálicos (Fig. 3.1), que hacen que la Faja Pirítica Ibérica sea mundialmente conocida. Existen varios yacimientos denominados 'supergigantes' (más de 100 millones de toneladas): Las Cruces, Aznalcóllar-Los Frailes, Riotinto (el más grande del mundo de su tipo), Sotiel-Migollas, La Zarza, Masa Valverde, Tharsis y, en la parte portuguesa, Neves Corvo y Aljustrel. Además, existen otros muchos yacimientos repartidos por toda la Faja Pirítica. Estos depósitos se formaron debido a un vulcanismo submarino. El mineral más abundante es la pirita y, en menor proporción, aparecen esfalerita, galena, calcopirita, arsenopirita, etc.

Además de los sulfuros, otros importantes yacimientos minerales en la FPI son las monteras de hierro (gossans) y las zonas de enriquecimiento supergénico (García Palomero, 2004). Los gossans se forman lentamente debido a los procesos de oxidación

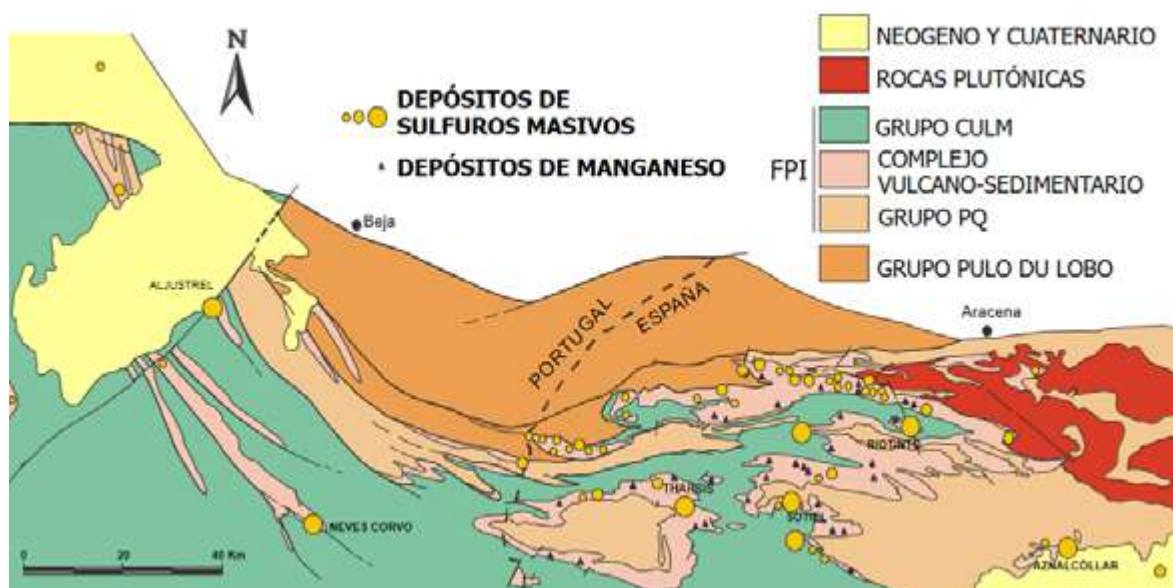


Figura 3.1: Mapa de la Faja Pirítica Ibérica indicando los principales yacimientos de sulfuros



natural de los sulfuros expuestos al contacto con oxígeno atmosférico (ARD). Los sulfatos y otros metales son lavados, mientras que en el gossan queda fundamentalmente el hierro en forma de óxidos e hidróxidos dando lugar a crestas rojizas, que indican habitualmente la presencia de un yacimiento de sulfuros subyacente. Los elementos más solubles (Cu, Zn, etc.) son transportados junto a los sulfatos por el agua hasta otras zonas en las que pueden volver a precipitar, formando a menudo interesantes depósitos secundarios y supergénicos. Los metales menos solubles (como el oro y la plata) se concentran de forma residual. Así, en el gossan de Riotinto, se ha estimado una concentración de oro cinco veces superior al valor medio de la masa original de sulfuros (García Palomero, 2004).

El grupo Culm comprende rocas sedimentarias depositadas después de la fase de magmatismo. 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. 3.1), es una secuencia que incluye pizarras, areniscas y escasos conglomerados, con unos 3000 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.

3.1.3 Depresión del Guadalquivir

La cuenca del Guadalquivir es una depresión alargada en dirección ENE-OSO, rellena mayoritariamente por materiales sedimentarios marinos, que se extiende desde la zona oriental de Andalucía (a unos 800 metros de altitud) hasta el nivel del mar en las provincias de Huelva y Cádiz. Se trata de materiales de edad neógena, mucho más recientes que las rocas paleozoicas sobre las que se superponen. 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 cuaternarios.

La Formación Calcarenitas de Niebla, de edad Tortoniense superior, está compuesta por arenas y conglomerados, que evolucionan verticalmente a calcarenitas y calizas bioclásticas y posteriormente a limos ricos en glauconita (Baceta y Pendón, 1999). La Formación Arcillas de Gibraleón, de edad Tortoniense superior-Plioceno inferior, está formada por una sucesión de arcillas y margas, aunque eventualmente aparecen limos y arenas, con abundante microfauna planctónica y bentónica. La Formación Arenas de Huelva, de edad Plioceno inferior, está constituida por arenas de grano fino y limos y se caracteriza por presentar varios niveles fosilíferos con grandes acumulaciones de conchas y moluscos. Por último, 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 abundantes icnofósiles (Mayoral, 2008).

3.2 CARACTERÍSTICAS DE LOS RÍOS ODIEL Y TINTO

La mayor parte de las cuencas de drenaje de los ríos Tinto y Odiel se sitúan sobre los materiales de la Faja Pirítica Ibérica (Fig. 3.1). No obstante, el río Odiel drena en su parte septentrional materiales pertenecientes a la Zona de Ossa Morena y, en sus tramos bajos, antes de su desembocadura en el Océano Atlántico, ambos ríos recorren materiales pertenecientes a la Depresión del Guadalquivir.

3.2.1 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. 3.2). 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 sus tramos finales ambos ríos pierden su carácter fluvial y forman un estuario común, la Ría de Huelva.



Figura 3.2: Localización de las cuencas de los ríos Tinto, Odiel y Piedras en la provincia de Huelva indicando los principales acuíferos, cursos fluviales y embalses.

En la cuenca del río 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. La cuenca del Tinto se restringe a los tres últimos, Andévalo, Condado y Costa. La altitud máxima en la cuenca del río Odiel es de 926 m, mientras que en la del Tinto es de 680 (Fig. 3.3). Las mayores pendientes se alcanzan en la parte norte. Sin embargo, la zona con altitudes elevadas son sólo una pequeña parte de sus cuencas; la superficie por encima de 500 m supone el 5% en la cuenca del Odiel y 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.

Estos ríos, junto con el Piedras, han estado tradicionalmente adscritos a la Confederación Hidrográfica del Guadiana hasta que en enero de 2005 su gestión fue transferida a la Junta de Andalucía y en la actualidad constituyen la Demarcación Hidrográfica de los ríos Tinto, Odiel y Piedras.

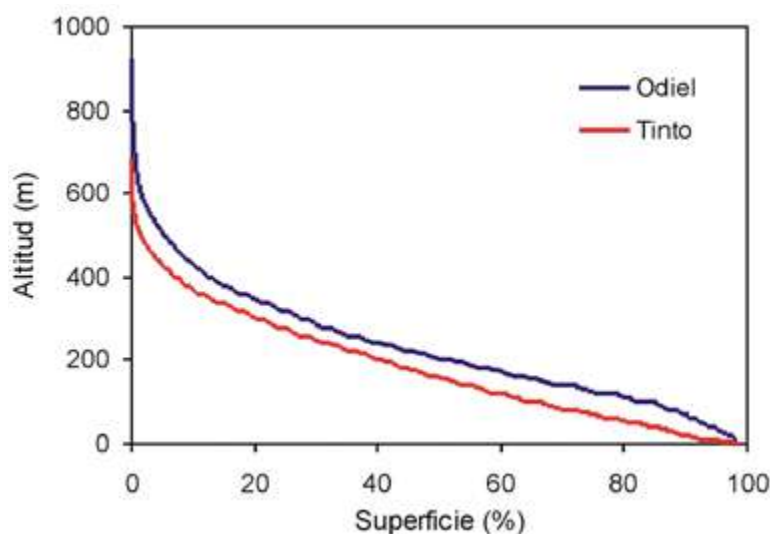


Figura 3.3: Curvas hipsométricas de las cuencas de los ríos Tinto y Odiel.

3.2.2 Climatología

El clima que caracteriza la provincia de Huelva es de tipo mediterráneo. No obstante, las características termoplumiométricas en la provincia varían ampliamente en la dirección 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, dónde se encuentra la zona de cabecera del río Odiel, la temperatura media anual es de 15 °C y se producen precipitaciones anuales cercanas a los 1000 mm.

Los valores mínimos de temperatura, y por tanto de evapotranspiración (Fig. 3.4), se producen durante los meses de noviembre a enero, mientras que los máximos se alcanzan durante el verano (junio-agosto). Las precipitaciones se concentran en el período húmedo, comprendido entre los meses de octubre y abril (Fig. 3.4), que es precedido por un periodo de estiaje entre los meses de mayo y septiembre. No obstante, las lluvias son muy irregulares, presentando una alta variabilidad estacional e interanual, observándose a lo largo del tiempo ciclos de sequía, y periodos húmedos con abundantes lluvias.

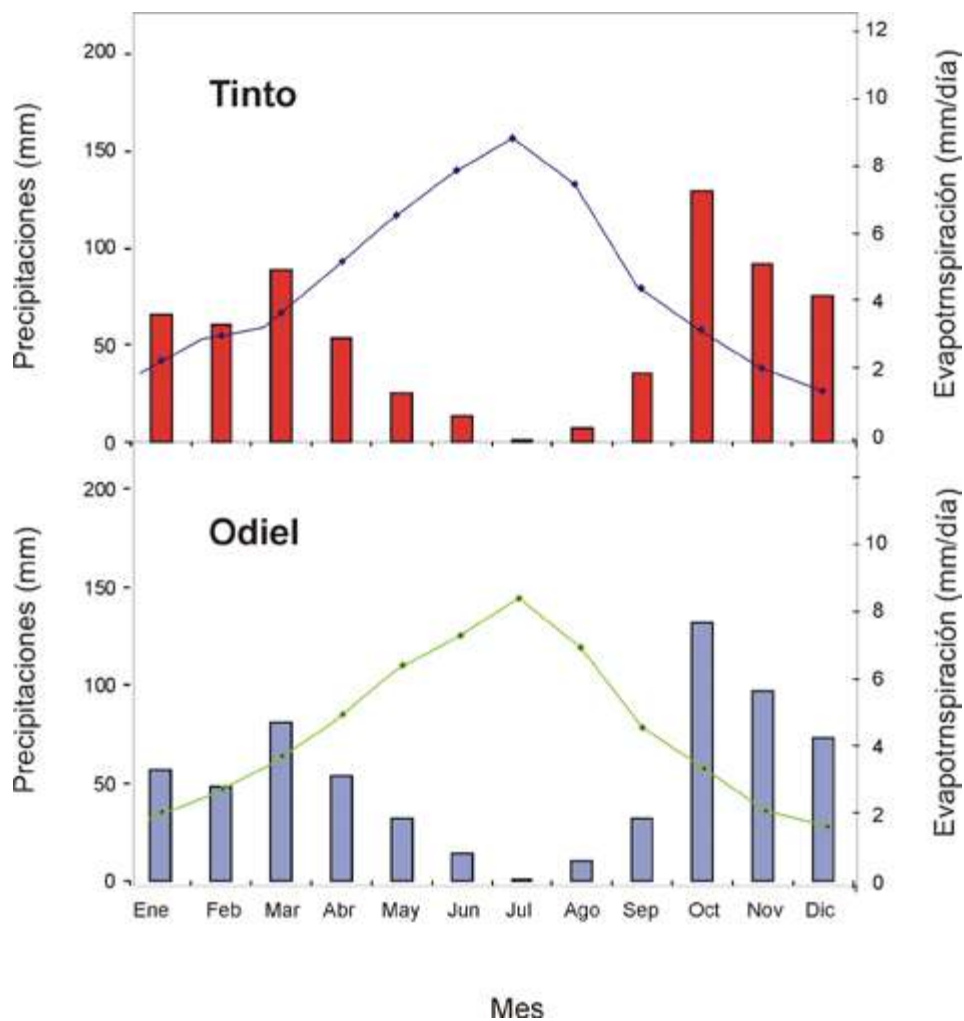


Figura 3.4: Distribución intraanual de las precipitaciones mensuales (columnas) y evapotranspiración potencial diaria (líneas) en las cuencas de los ríos Tinto y Odiel (Cánovas, 2008).

3.2.3 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. 3.5): los ríos Oraque, Meca y la propia subcuenca del Odiel. La subcuenca del río Oraque posee una superficie de 612 km², siendo sus mayores tributarios la riera de la Fresnera, riera de Aguas Agrias, riera de la Pelada y el arroyo Tamujoso (Fig. 3.5). La subcuenca de la riera del Meca presenta una extensión de 317 km², con la riera de los Agustanos, Aserrador y Dehesa-Boyal y el arroyo de las Multas, como afluentes más importantes. Por último, la subcuenca del río Odiel tiene una extensión de 1404 km², sus principales afluentes son las rieras de Santa Eulalia, Seca, Escalada y Olivargas por su margen derecha, y la riera del Villar y el arroyo Agrio por su margen izquierda (Fig. 3.5).

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 Reserva de la Biosfera de la UNESCO en 1983 y consideradas las marismas mareales más importantes de la Península Ibérica, con una situación estratégica en las vías migratorias de numerosas aves. 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 el embalse más importante el del Olivargas (29 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, no obstante en su confluencia con el Odiel se sitúa la presa de Alcolea (246 hm³), cuya construcción está actualmente paralizada y se trata en el apartado 5.1.5.

Por su parte, el río Tinto posee una cuenca de 1646 km² de superficie. Durante su recorrido hacia el Océano Atlántico recibe los aportes de la Riera del Jarrama y del río Corumbel en su margen izquierda, y de la Riera de Nicoba y el arroyo Candón por su margen derecha (Fig. 3.6). Además, existen en su cuenca un gran número de arroyos que sólo llevan agua en el periodo húmedo como los arroyos Gallego, riera de Hornueca, Giraldo y riera de Casa Valverde. En las inmediaciones de la localidad de San Juan del Puerto el río Tinto pierde su carácter fluvial y alcanza las marismas del río Tinto.

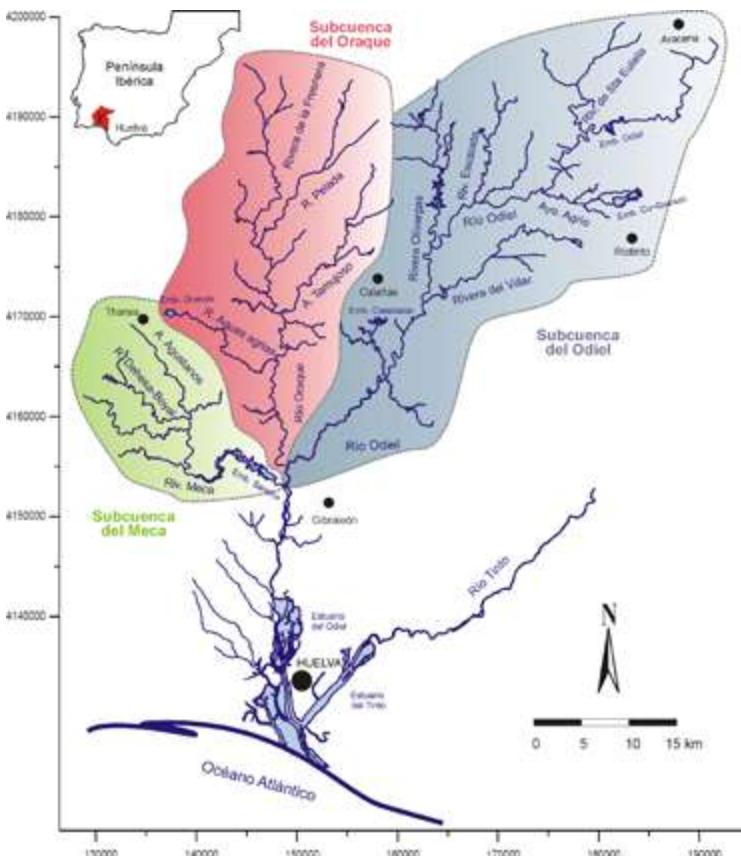


Figura 3.5: Principales subcuencas del río Odiel.

provincia existen grandes acuíferos detríticos tales como Almonte-Marismas, Ayamonte-Huelva y Niebla-Gerena (Fig. 3.2).

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 11 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, en el río Odiel se tienen en algunos años aportaciones superiores a 1000 hm³, mientras que en otros son menores de 20 hm³.

Esta variabilidad se puede observar en la figura 3.7 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 varían ampliamente dependiendo de las precipitaciones, aunque también influyen otros factores como la regulación de los diferentes cursos fluviales mediante obras hidráulicas.

3.3 HISTORIA DE LA MINERÍA Y LA CONTAMINACIÓN EN LA FPI

3.3.1 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, a partir fundamentalmente de la recopilación de Olías y Nieto (2012).

Las primeras actividades minero-metálicas se remontan al periodo Calcolítico (tercer milenio a.C.). En esta época se desarrollaron poblaciones especializadas en la minería que producían cobre a partir de minerales carbonatados (azurita y malaquita), óxidos (cuprita y tenorita) e incluso algunos sulfuros como calcosina y covellina (Nocete et al., 2008). Así, en el poblado minero de Cabezo Juré (Alosno, Huelva), del tercer milenio a.C., se han encontrado una gran cantidad de instalaciones para la producción metalúrgica, tales como hornos y crisoles (Nocete, 2006) (Fig. 3.8).

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; Pérez Macías y Delgado Domínguez, 2011). A medida que la producción crecía, fue desarrollándose una minería 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).

Con la llegada de la Edad del Hierro las nuevas herramientas permitieron a los mineros alcanzar mayores profundidades. Así se tiene constancia de una minería de interior en Riotinto en el siglo VII a.C. (Pérez Macías y Delgado Domínguez, 2011). Hacia la primera mitad del siglo VI a.C., se observan signos de decadencia en Riotinto, prolongándose 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 minero-metalúrgica que supuso el fin de Tartessos (Pinedo Vara, 1963).

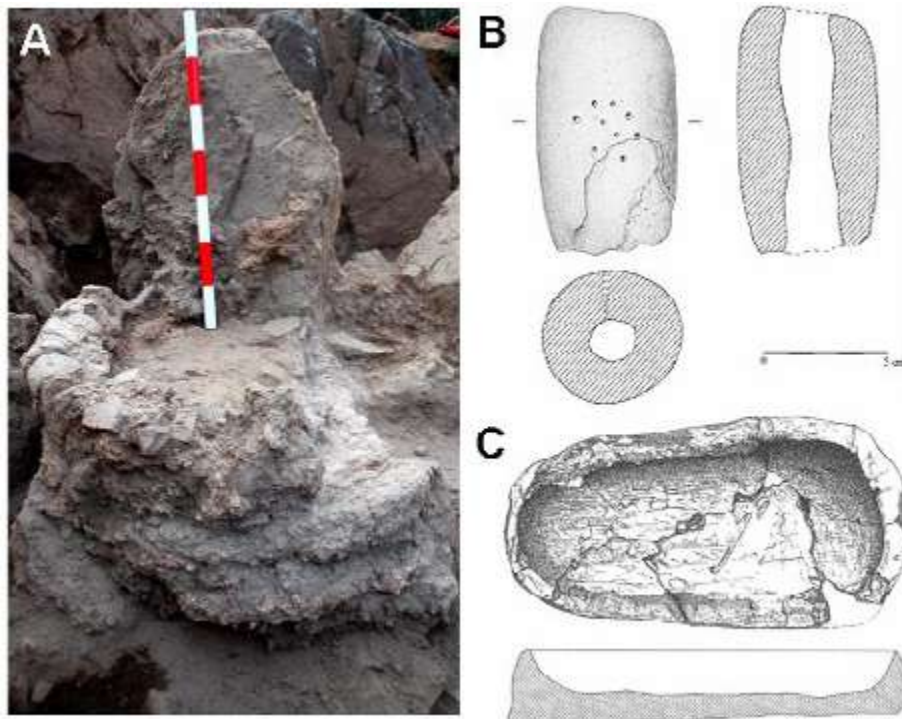


Figura 3.8: A) Hornos de fundición de cobre, B) Esquema de toberas y C) Crisoles recuperados en los primeros poblados mineros calcolíticos de Huelva (Nocete, 2004).

La tecnología romana dio un gran impulso a la minería en la Faja Pirítica Ibérica (Fortes-Garrido et al., 2023) que hizo posible la explotación de los yacimientos a una escala no conocida hasta entonces. Casi todas las minas explotadas 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. En algunas minas, las labores romanas alcanzaron profundidades de incluso un centenar de metros (Pinedo Vara, 1963), para lo que era necesario descender el nivel freático mediante galerías de drenaje (socavones) y norias u otros sistemas de bombeo. Se han encontrado hasta 40 norias romanas en Riotinto (Fig. 3.9) y un complejo sistema formado por 14 norias en Tharsis, junto con ingenios avanzados de desagüe como tornillos de Arquímedes y bombas hidráulicas de Ctesibio.

La minería del cobre se desarrolló posteriormente porque probablemente las leyes medias de los yacimientos de la FPI eran inferiores a las que buscaban los romanos. Las minas explotadas fueron los minerales de la zona de enriquecimiento supergénico y quizás también las calcopiritas de mayor ley (Gonzalo y Tarín, 1888; Carrasco Martiáñez, 2000). La minería romana era selectiva, con pequeñas escombreras pues se evita el arranque de estériles o minerales de baja ley (Pérez Macías y Delgado Domínguez, 2011). La máxima actividad en este periodo se produjo en el siglo I d.C., 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.) termina el periodo de la minería romana en la FPI.

Se ha considerado tradicionalmente que durante la Edad Media la actividad minera fue muy reducida. Sin embargo, Pérez Macías y Delgado Domínguez (2011) señalan que muchas labores atribuidas a los romanos podrían ser de origen medieval, ya que la tecnología minera que emplearon los romanos se mantuvo con escasas variaciones hasta finales

del siglo XV. El registro sedimentario del estuario del río Guadiana apunta también a la existencia de una actividad minera relevante durante la Edad Media (Delgado et al., 2012) Ya en el siglo XVI, en las provincias de Huelva y Sevilla se iniciaron numerosas exploraciones en busca de oro y plata que no llegaron a fructificar. En esta época se recogía la caparrosa o aceche (sulfato de hierro; Fig. 2.12), 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 Mateo y Romero Macías, 2004). Existía una aldea cerca de Nerva, el Cerro del Ocho, cuyos habitantes se dedicaban a estas labores (Pérez Macías, 1996).

En la primera mitad del siglo XVIII se reanudó la explotación en las minas de Riotinto mediante un arriendo a Liebert Wolters, de origen sueco. En un principio el cobre se obtenía por precipitación al poner los lixiviados ácidos que manaban en la zona en contacto con chatarra de hierro en sistemas de canaleos (Fig. 3.10). También continuó la recolección de caparrosa, comenzó la extracción de minerales con leyes en Cu más elevadas y se construyeron algunas pequeñas fundiciones. Poco a poco, la producción de Cu mediante fundición se hizo más importante frente al procesos de cementación natural (Ortiz Mateo y Romero Macías, 2004).

En la segunda parte del siglo XVIII y principios del siglo XIX la explotación minera seguía siendo de pequeña entidad, limitándose a Riotinto, con algunos periodos de inactividad debidos a la invasión francesa y a la Guerra de la Independencia. Hacia mediados del siglo XIX comenzó a utilizarse la calcinación en teleras (Fig. 3.11) 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 a la atmósfera azufre y se formaban sulfatos y óxidos. Una vez calcinado el mineral se colocaba en depósitos (pilones) llenos con aguas ácidas para disolver los sulfatos de cobre y posteriormente se producía la cementación de cobre con chatarra de hierro en los sistemas de canaleo. La utilización de este método suponía un menor consumo de leña que la fundición y crece rápidamente, pero genera graves problemas por la contaminación por humos de azufre y la generación de lluvia ácida, que provoca enfermedades y aumento de mortalidad en la población, así como daños en los cultivos de las zonas cercanas (Fernández Caliani, 2008).

En esta época se produjo un florecimiento del comercio y de la industria en Europa. Inglaterra estaba en el apogeo de la construcción de su imperio (Checkland, 1967). El cobre pasó a tener múltiples aplicaciones en la nueva industria eléctrica por sus excelentes propiedades conductoras. De esta forma, a partir de 1820, la producción mundial de este metal se incrementó en un 30% por década (Flores Caballero, 1983) y la región comenzó a conocerse como “la California del cobre” (Carrasco Martiáñez, 2000). La minería de la FPI recibió el impulso definitivo a mediados del siglo XIX con el fuerte crecimiento de la industria química para obtener ácido sulfúrico



Figura 3.9: Noria de época romana para la extracción de agua en las labores mineras de interior hallada en las minas de Riotinto (Fundación Riotinto).

a partir de la piritita, empleado posteriormente para fabricar fertilizantes, explosivos y otros productos.

Así, hasta mediados de siglo la única mina activa era la de Riotinto, pero a partir de 1850 se produjo un espectacular desarrollo de la minería. En 1855 ya estaban en producción las minas de Castillo de las Guardas, Peña de Hierro, Concepción, Chaparrita, Poderosa, Tinto Santa Rosa, San Miguel, Sotiel-Coronada y San Telmo. En 1873 el estado español vende a la sociedad Rio Tinto Company, de capital inglés, la explotación de las minas de Riotinto. Muchas otras minas también sufrieron un gran impulso por las inversiones extranjeras (Checkland, 1967).

La necesidad de transportar grandes cantidades de mineral hizo que se construyeran rápidamente numerosas líneas de ferrocarril. 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 la zona.

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, desarrollándose el método de *cementación natural*, que se mantuvo operativo en algunas minas hasta finales de la década de 1960 (Carrasco Martiáñez, 2000). El mineral se apilaba en grandes montones con chimeneas para la entrada de aire, denominados terreros, que se regaban periódicamente con aguas ácidas de mina produciendo la oxidación de los sulfuros. Los lixiviados se recogían y cementaban en canales con chatarra de hierro. Las pirititas 'lavadas' se vendían para la fabricación de ácido sulfúrico y, posteriormente, las cenizas de tostación se trataban para obtener Cu, Pb, Zn y otros metales, aprovechándose el 100% del mineral (Carrasco Martiáñez, 2000).

Durante las dos primeras décadas del siglo XX el precio del cobre y la demanda de ácido sulfúrico se mantuvieron elevados, y la produc-



Figura 3.10: Canaleo en las minas de Riotinto para la cementación del cobre en la primera mitad del siglo XX (Fundación Riotinto).



Figura 3.11: Teleras para la tostación de piritita a cielo abierto en la segunda mitad del siglo XIX (Fundación Riotinto).



Figura 3.12: Sistema de canaleo en la mina de La Zarza que se estuvo empleando hasta los años 60 del siglo pasado.

ción anual de piritas españolas suponía entre el 50 y 60% del total mundial (Carrasco Martiáñez, 2000). Así, entre 1900 a 1930 se tiene el periodo de mayor producción de sulfuros en la historia de la FPI.

A principios de los años 30 se introdujeron 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, y la recuperación de Zn y Pb contenidos en los sulfuros. Como consecuencia de estas actividades se empezó a generar un nuevo tipo de residuos que se almacenaban en balsas de finos o lodos, como la que causó el vertido de Aznalcóllar en 1998.

Durante la Segunda Guerra Mundial, las dificultades para la exportación del mineral provocaron una acusada disminución de la producción. En la década de los 50 se vivió una revitalización del mercado internacional de la piritas que permitió un repunte en los precios del mineral. En la década de los 60 se produjo el “milagro económico” español propiciado por la nueva política aperturista de la dictadura. Esta etapa permitió la construcción del Polo Químico en terrenos aledaños al puerto de Huelva, donde se trasladó la fundición de cobre y la fábrica de ácido sulfúrico de Riotinto en 1970 (Carrasco Martiáñez, 2000).

En los años 70 las minas productoras de piritas entran en decadencia por problemas en el mercado del ácido sulfúrico. A la competencia del azufre extraído mediante otros procesos industriales se unió el azufre recuperado por desulfuración de los gases de las fundiciones de metales, del gas natural o del petróleo, debido a los requerimientos de la legislación medioambiental (Carrasco Martiáñez, 2000). No obstante, la demanda mundial de cobre seguía aumentando y se intensificó la investigación en la FPI. En 1970 se puso

en marcha el mayor proyecto minero realizado en España hasta entonces: la explotación a cielo abierto de cobre, oro y plata de Cerro Colorado (Carrasco Martiáñez, 2000), construyéndose las balsas de Cobre y Gossan para el almacenamiento de los lodos generados (Olías y Nieto, 2015; Fig. 3.13).

A principios de la década de 1980 la entrada en el mercado de nuevos materiales, como el aluminio o la fibra óptica, junto con el reciclaje, causaron una disminución en la demanda de cobre y ácido sulfúrico, que culminaría con una gran crisis en 1986 (Carrasco Martiáñez, 2000). Además, la creciente concienciación ambiental motivó que las cenizas producidas en la tostación de los minerales piríticos empezaran a considerarse un residuo tóxico. Así comenzó el cierre de numerosas explotaciones que afectó principalmente a la pequeña y mediana minería (Lomero-Poyatos, San Telmo, Concepción y Herrerías, etc.). Para superar la crisis, se abandonó en Riotinto la producción de cobre, potenciando la de oro y plata, quedando Filón Norte y La Zarza, ambas de la Compañía de Tharsis, como únicas productoras de pirita para sulfúrico hasta su cierre a finales de los 90. Las minas que mejor resistieron la crisis fueron las de Riotinto, Sotiel-Coronada, Aguas Teñidas y Aznalcóllar dedicadas a la producción de concentrado de cobre, zinc y plomo y las que explotaban metales preciosos del gossan (Tharsis y Riotinto). Sin embargo una nueva crisis en el precio de los metales en el mercado internacional a finales de los años 90 junto con otros problemas, como el desastre provocado por el vertido de la balsa minera de Aznalcóllar en 1998, provocaron el cierre de todas las minas de sulfuros en el año 2001.

La actividad minera a lo largo de la historia ha transformado drásticamente el paisaje de las zonas explotadas y producido enormes impactos ambientales en nuestro entorno pero,



Figura 3.13: Balsas de lodos del Gossan y del Cobre de las minas de Riotinto construidas en los años 70 del pasado siglo y que actualmente están siendo recreadas para almacenar los residuos de la nueva explotación.

por otro lado, nos ha dejado un rico patrimonio industrial y cultural de las distintas épocas de extracción, de enorme interés.

Como muestra la historia, la minería es una actividad cíclica, con periodos de crisis seguidos de épocas de resurgimiento. Así, el aumento del precio de las materias primas a partir de 2004, causado sobre todo por la fuerte demanda de los países asiáticos, ha hecho que se replantee la viabilidad económica de la minería del cobre y actualmente estamos en un nuevo periodo de bonanza de la minería de sulfuros. Así, en la parte española de la FPI existen actualmente cinco grandes minas en producción: Cobre-Las Cruces, en Sevilla, y Aguas Teñidas, Mina Magdalena, Sotiel y Riotinto, en Huelva. La mina de Los Frailes (Aznacóllar) está a la espera de conseguir los permisos para iniciar de nuevo su explotación y existen numerosos proyectos de reapertura en distinto grado de desarrollo.

Para tener una visión global de lo que ha supuesto la minería en la Faja Pirítica Ibérica a lo largo de la historia, en la figura 3.14 se muestran las estimaciones de los sulfuros extraídos en las minas de Riotinto en los periodos romano y prerromano y durante la minería moderna a gran escala desde 1873 a 2001 (las extracciones previas a 1873 son despreciables). A partir de las escombreras antiguas existentes en la zona antes del inicio de la minería moderna, se ha estimado que durante la minería antigua se extrajeron 3.6 millones de toneladas (Rothenberg y García Palomero, 1986; Ortiz Mateo, 2004), la mayor parte durante los siglos de dominación romana (Olías y Nieto, 2015). Las extracciones desde 1873 a 2001 ascendieron a 245 millones de toneladas (Moreno Bolaños, 2011), es decir casi 70 veces más que las de la minería antigua. En la actualidad, se extraen en Riotinto más de 10 millones de toneladas de mineral en un único año, cifra muy superior a la cantidad de sulfuros extraídos en todos los siglos de explotación romana y prerromana. Es importante tener en mente las magnitudes de estas cifras a la hora de entender el impacto ambiental causado en estos diferentes periodos.

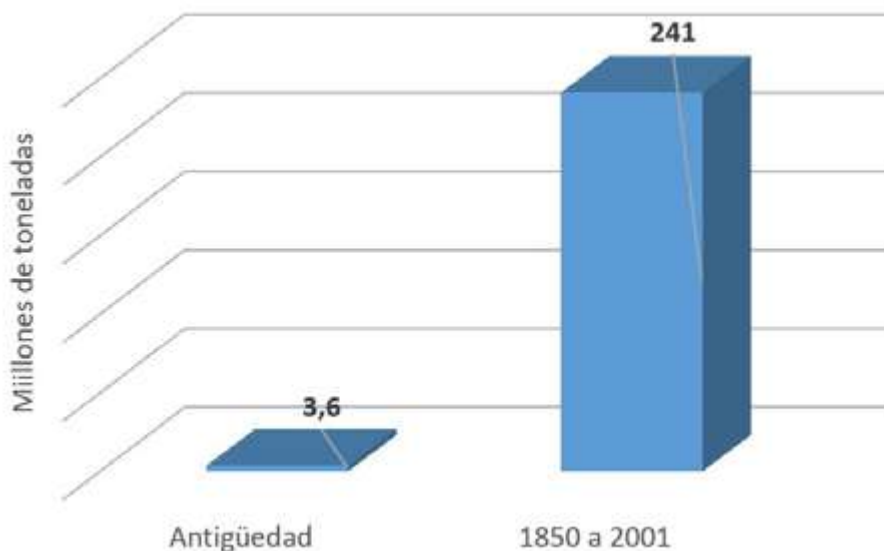


Figura 3.14: Comparación de las extracciones de sulfuros en las minas de Riotinto durante la antigüedad (periodos prerromano y romano) y en la minería moderna.



3.3.2. Evolución de la contaminación por aguas ácidas de mina

Procesos naturales de oxidación de sulfuros

Antes de iniciarse la actividad minera ya existían procesos de oxidación natural de los sulfuros situados en condiciones oxidantes, cerca de la superficie del terreno. Estos procesos naturales liberan acidez, sulfatos y los metales más móviles, dando lugar a las montañas de oxidación o *gossans*. A partir de la edad de estos *gossans* que coronan muchos de los yacimientos de sulfuros de la FPI podemos obtener la edad del inicio de los procesos de liberación de metales y acidez al medio. De esta forma, Fernández Remolar et al. (2003) señalan que ya existía un proceso natural de oxidación de los sulfuros hace unos 300.000 años, o incluso en el límite Plioceno-Pleistoceno (2 millones de años), dando lugar a las condiciones adecuadas para el desarrollo de bacterias acidófilas que se desarrollan en estos ecosistemas acuáticos. Moreno et al. (2003) aportan una edad de al menos 6 o 7 millones de años para el *gossan* formado en el yacimiento de Las Cruces, situado a unos 50 km al este de Riotinto. En una datación reciente más precisa a partir del estudio paleomagnético de los *gossans* de Riotinto y otros yacimientos, Essalhi et al. (2011) remontan el inicio de su formación (y por tanto de los procesos de drenaje ácido) a hace más de 24 millones de años (finales del Oligoceno). Es decir, los procesos de oxidación natural de los sulfuros y generación de acidez en la Faja Pirítica Ibérica son muy antiguos, lo que ha permitido que se desarrolle una elevada biodiversidad de organismos eucariotas en estos medios (Amaral Zettler et al., 2002).

No obstante la liberación de acidez y elementos tóxicos durante este largo periodo de 'contaminación natural' se produjo a lo largo de millones de años, y aunque existieran en algunas zonas ambientes ácidos, estos debían ser muy restringidos y la cantidad de contaminantes liberados al medio debió ser despreciable en comparación con los niveles actuales, de forma que no han dejado signos en el registro sedimentario de la ría de Huelva y el Golfo de Cádiz, aunque si localmente en forma de terrazas fluviales en la zona de Riotinto (Essalhi et al., 2011).

Primeros indicios de contaminación

La concentración de metales de origen minero en los sedimentos de la ría de Huelva muestra un ligero incremento de sus niveles hace entre 4500 y 5000 años, lo que concuerda con el inicio de la minería en la FPI durante la Edad del Cobre. Leblanc et al. (2000), en los materiales de un sondeo en el estuario del río Tinto encontraron un primer pico de contaminación alrededor de 3480 BP. Los datos de Ruiz et al. (2020), Arroyo et al. (2021) y Romero et al. (2023), a partir de testigos de sedimentos en la Ría del Tinto, también sitúan el inicio de la contaminación minera entre 4500 y 5000 años BP, mientras que otros autores obtienen edades algo más recientes (Ruiz et al., 1998; Davis et al., 2000; López-González et al., 2006).

Estos resultados coinciden con estudios arqueológicos que muestran un incremento de los niveles de Cu, Zn y As en conchas de moluscos encontrados en el yacimiento arqueológico de Cabezo Juré (Alosno) en el tercer milenio a.C., coincidiendo con las primeras actividades mineras de las que se tiene constancia (Nocete et al., 2005). 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 4450 BP. (Nocete et al., 2005).

Periodo romano

Después de esta primera fase de explotación en la Edad del Cobre, la actividad minera se ralentizó hasta su resurgir en la época romana. Como se ha comentado anteriormente, 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 y otros sistemas. Lógicamente, toda esta actividad minera ocasionó que una cantidad considerable 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 con un incremento de la concentración de metales (Ruiz et al., 1998; Davis et al., 2000; Romero et al., 2023) e incluso en el estuario del río Guadiana (Delgado et al., 2012).

Se han encontrado evidencias de esta contaminación, transportada a través de la circulación atmosférica, incluso en Groenlandia. Mediante el análisis de testigos de hielo se ha detectado un aumento de la concentración de plomo, cobre y otros metales coincidiendo con la época romana y, comparando las relaciones isotópicas del plomo con la de los principales yacimientos mineros existentes en ese periodo, Rosman et al. (1997) concluyen que en torno al 70% del plomo contenido en el hielo de Groenlandia provenía de yacimientos de la FPI. Conclusiones similares se obtienen a partir del análisis de la concentración de cobre en el hielo (Hong et al., 1996). Todo ello resalta la enorme importancia de la minería del suroeste peninsular en la época romana.

Edad Media y Edad Moderna

Después de la época romana la actividad minera sufrió una fuerte disminución, aunque continuó intermitentemente durante la dominación visigótica, árabe, la Edad Media y la Edad Moderna. De acuerdo con esto se ha comprobado una mejora de la calidad del ecosistema de la ría de Huelva entre los siglos III y XIX a partir del estudio de microfósiles (Ruiz et al. 2009) y de la geoquímica de los sedimentos (Ruiz et al., 1998; Davis et al., 2000; Romero et al., 2023).

En un conocido informe realizado en 1556 por D. Diego Delgado, comisionado de Felipe II para realizar una investigación minera en la provincia de Huelva, se describen las emisiones de lixiviados ácidos de las galerías y cuevas romanas en la zona de Riotinto. El río Tinto nacía de una gran cueva excavada por los romanos, denominada Cueva del Lago (Pinedo Vara, 1963):

‘Asimismo fuimos a ver otra cueva, la cual estaba llena de agua y salía della un río, el cusa se dice Río-Tinto, la causa por qué nace por veneros de caparrosa, que por otras partes se dice aceche, de lo que sirve para tinta; y así todas las orillas de este río están llenas de aceche, principalmente en el mes de agosto... y con este aceche pagan al Arzobispo de Sevilla ciertos tributos... En este río no se cría ningún género 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...’

También describe D. Diego Delgado las escombreras que existen en la zona y los numerosos vestigios de la actividad minera antigua, entre ellos el nacimiento de aguas ácidas del río Tintillo (afluente del Odiel) en un socavón (galería de desagüe) romano. Es decir, aunque los niveles de contaminación eran menores a los de la época romana, después de muchos siglos de paralización minera (o muy escasa actividad) se seguían produciendo lixiviados ácidos en Riotinto (y también en otras minas de la FPI) debido a la gran persistencia de los procesos de oxidación de los sulfuros, contaminando las zona de los ríos Tinto y Odiel próximas a las minas más importantes (Olías y Nieto, 2012).

El historiador Rodrigo Caro, en su libro de 1634 ‘Antigüedades y Principado de la ilustrísima ciudad de Sevilla y Chorographia de su Convento Jurídico, o antigua Chancillería’ también recoge:

‘El otro río bien cercano a este, que se llama río Tinto, o del Azige, nace cerca de la aldea de Río Tinto, de una tierra muy áspera; y desde que nace, hasta más de legua y meia de su

fuelle que se mezclan con él otras riberas, corre de color de azige, o del mismo color que es un topacio, cuaja las arenas por dónde pasa, y las hace piedra muy firme; no nace en el cosa viva, antes mata las que echan en su agua, siendo pequeñas, porque las abrasa, y consume hasta las yerbas y árboles, que está en su ribera, poniéndolo todo de su color; dan esta agua a los ganados, cuando tienen lombrices, para que las mate, y pienso que por esta propiedades le llamaron los Romanos Urium, del verbo Uro, es, por quemar' (pag. 89)...

'Críase en sus orillas mucho azige; esta naturaleza le dura hasta que mezclándose con otras riberas y arroyos, le hacen perder su primitiva propiedad y naturaleza; de modo que cuando llega a Niebla, ya sus aguas corren como las de los demás ríos' (pag. 206).

Según la descripción de Rodrigo Caro, el tramo en el que el río Tinto era ácido y tenía aguas de color 'topacio' se limitaba a una legua y media desde su nacimiento, no todo su curso (100 km) como en la actualidad, de forma que cuando llegaba a Niebla '*ya sus aguas corren como las de los demás ríos*'.

Estos documentos muestran que después de muchos siglos de paralización (o muy escasa actividad) minera se seguían produciendo lixiviados ácidos en Riotinto (y también en otras minas de la FPI) debido a la gran persistencia de los procesos de oxidación de los sulfuros.

Edad Contemporánea

De Prado (1851) en base a la recuperación de cobre del agua que manaba de los socavones romanos estima que 'bien se puede asegurar ha llevado el río Tinto al mar desde la caída del imperio romano cuando menos la cantidad de setenta u ochenta mil toneladas de dicho metal'. Dividiendo esta última cifra por 1450 años (desde el fin del periodo romano hasta 1850) se obtiene una cantidad anual de 55 toneladas que, aunque pueda parecer elevada nos indica unos niveles de contaminación muy inferiores a las 450 toneladas que el río Tinto transporta al año hacia la ría de Huelva en la actualidad (ver apartado 4.3.2). Además, hay que tener en cuenta que el cobre disuelto en el agua de la zona de cabecera del Tinto va coprecipitando junto al hierro a lo largo de su curso (Cánovas et al., 2007), de modo que de la cantidad estimada por De Prado (1851), probablemente sólo una mínima parte llegaría a la ría de Huelva (Olías y Nieto, 2012).

En el diccionario estadístico-geográfico-histórico de Madoz, que comprende 16 tomos publicados entre 1845 y 1850, se pueden encontrar varias referencias al río Tinto. Hablando de la ciudad de Niebla:

'...báñale el río Tinto, de cuyas aguas usan los vecinos... Pasa al término de Villarrasa como a ½ legua de la población, fertilizando por ambas márgenes una porción de fanegas de tierra de labor... Es abundante en toda clase de mariscos y pescado lizar muy exquisito. Es de agua salada hasta el vado de la Luz, y buena para el ganado hasta el cabezo de Salomón, en que la mucha parte de vitriolo que contiene perjudica a los animales.

Es decir, como Rodrigo Caro habla de un río con problemas de contaminación en la zona minera, a partir del cerro Salomón, pero que en su tramo final parece tiene una buena calidad del agua ya que es usada por los vecinos de Niebla. Es interesante destacar que antes del Cabezo Salomón dónde se sitúa el nacimiento del río Tinto en la Cueva del Lago (Fig. 3.15), el agua no estaba contaminada ('*es buena para el ganado*'). En la actualidad se considera el nacimiento del río Tinto en la zona de Peña de Hierro, a unos 2 km al norte del Cerro Salomón (que ha desaparecido por completo por la actividad minera). Esto implica que, por la minería en Peña de Hierro que comenzó en 1850, se contaminó el tramo que iba desde este punto a cerro Salomón. Es decir, el nacimiento del Tinto ha estado ligado desde la época romana a la actividad minera y ha ido cambiando en función de la apertura de nuevas minas, que provocan que se iniciara la generación de lixiviados ácidos. Todo ello muestra que las condiciones actuales del río Tinto no son naturales.

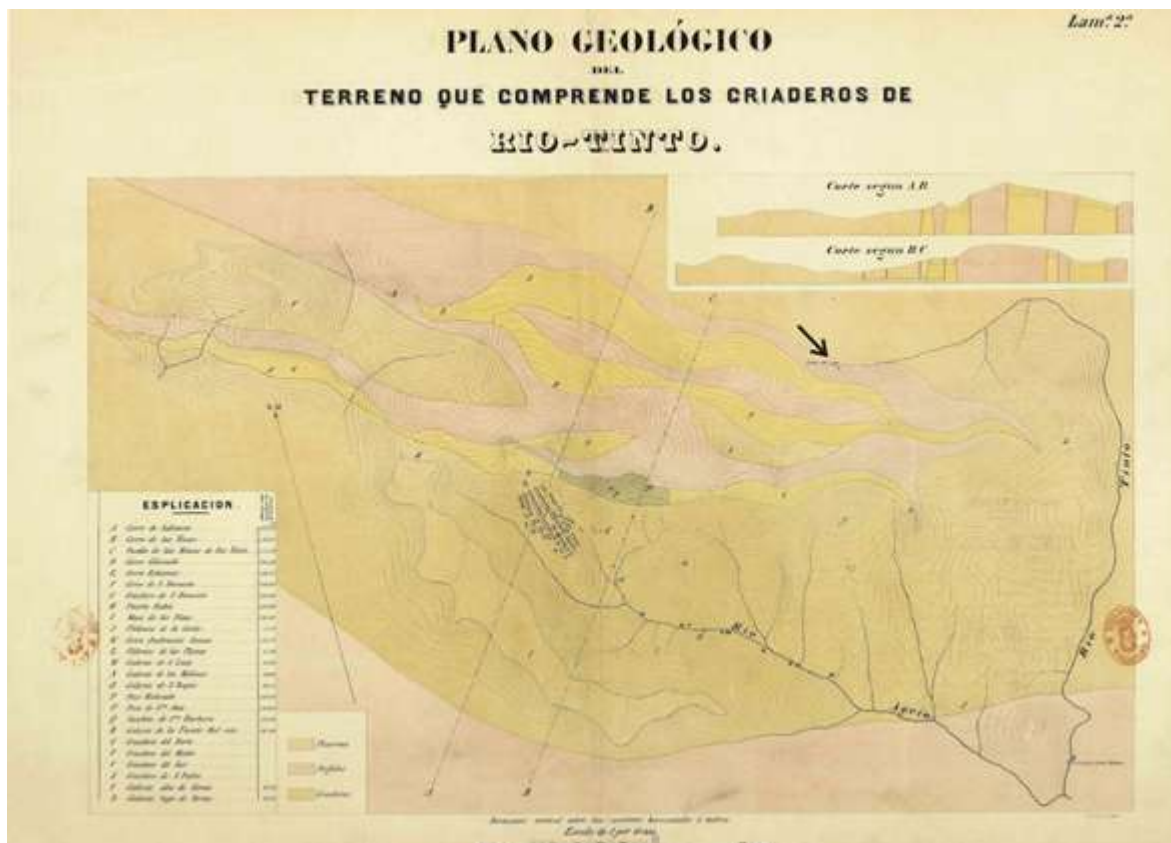


Figura 3.15: Plano de la zona minera de Riotinto a mediados del siglo XIX (Anciola y Cossio, 1856). El nacimiento del río Tinto se situaba en la Cueva del Lago, una mina de origen romano (indicada por la flecha). Antes de este punto el agua del río Tinto tenía una buena calidad. Actualmente se considera el nacimiento del río Tinto en la mina de Peña de Hierro, a unos 2 km al norte de dónde se situaba la Cueva del Lago.

Después de unos 30 años del inicio de la explotación en Peña de Hierro, Gonzalo y Tarín (1886) recoge:

‘En el origen y porción superior del curso del río son sus aguas y las de sus afluentes puras y cristalinas; pero desde el momento en que recibe los procedentes del beneficio de las menas piritosas de los establecimientos de Río-Tinto y Peña de Hierro se hacen no sólo inaprovechables para los usos domésticos, sino, lo mismo que se verifica con las del Odiel, perjudiciales para la vegetación, impropias para la vida de los seres que en otro caso en ellas se desarrollarían y dañinas para los peces y mariscos de la ría de Huelva cuando, después del verano, arrastran, en las primeras avenidas, las sales metálicas que por evaporación y precipitación química quedaron en el cauce formando eflorescencias y léngamos excesivamente ferruginosas....De color verde claro cuando esas aguas, en mal hora tributarias del Tinto, abandonan los recipientes en que tiene lugar la cementación del cobre, van perdiendo sucesivamente tal color para adquirir el de rojo vino, correspondiente a las sales férricas, que es el que conservan en el río al pasar por Niebla, en cuyo paraje se estiman, de poco tiempo a esta parte, para beneficiosos baños’.

Es interesante resaltar que mientras en el exhaustivo trabajo de Madoz (1845-50) se habla de que las aguas del Tinto fertilizaban las vegas de Villarrasa y municipios próximos y que sus aguas eran utilizadas por los vecinos, Gonzalo y Tarín (1886) nos dice de que el río Tinto llegaba contaminado a Niebla (de color rojo vino) y que sus aguas comenzaron a ser aprovechadas para baños medicinales.

Otro argumento que indica que las condiciones actuales del río Tinto son recientes son las poblaciones de peces de sus afluentes. Debido a sus condiciones extremadamente ácidas el curso principal del río Tinto actúa como una barrera longitudinal insuperable para los peces (Fig. 3.16). La distribución observada de las distintas especies de peces en los tributarios del río Tinto indica la interconexión entre subcuencas hasta tiempos muy recientes. En caso de haber existido una barrera longitudinal desde tiempo inmemorial, como las condiciones actuales del río Tinto, la ictiofauna de la mayoría de los tributarios debiera haberse extinguido por lo exiguo de la superficie de sus cuencas (Prenda, 2022). Lo que implica que históricamente las aguas del río Tinto han debido poseer unas características físico-químicas relativamente normales para permitir la interconexión de la ictiofauna entre los tributarios a través de su canal principal (Prenda, 2022).

En cuanto al río Odiel, existen también otras evidencias históricas sobre la calidad de sus aguas: 'Las aguas del río Odiel serían de calidad exquisita si no mediase la circunstancia de que, desaguando en él los establecimientos mineralúrgicos de Tharsis, La Zarza, San Telmo, Cueva de la Mora y otros' (Gonzalo y Tarín, 1888). '*El río Odiel es navegable hasta Gibralfé, a donde llegan las altas mareas; abunda en rico pescado de lisos, y alguna vez en primavera se cogen sábalos tan exquisitos como los del Guadalquivir*' (Madoz, 1845-50). Otras evidencias históricas, recogidas por Gómez Ruiz (2003) en el libro 'Molinos del Río Odiel' hablan de un río con aguas de buena calidad (Fig. 3.17):

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

'En las presas de algunos molinos ofrecía sus servicios el barquero de vado. Criaba pescados de agua dulce que capturaba con red....'



Figura 3.16: El río Tinto supone una barrera infranqueable para los peces que habitan en sus arroyos tributarios que tienen una buena calidad. Durante las avenidas, la fuerza de la corriente arrastra a algunos peces de arroyos de buena calidad hacia el curso principal del río Tinto, donde mueren al no poder soportar los altos niveles de contaminación.



Figura 3.17: Antiguo molino del río Odiel en Sotiel. El agua en la actualidad tiene un pH próximo a 3 la mayor parte del año.

Todo ello indica una importante degradación de las cuencas de los ríos Tinto y Odiel entre 1850 y 1880, que continuó posteriormente y ha llegado hasta nuestros días. Los contaminantes transportados por los ríos causaron un gran impacto en la ría de Huelva como recoge Gonzalo y Tarín (1888). Otro interesante documento histórico es la encuesta realizada en 1868 por la Comisión Permanente de Pesca para informarse acerca del estado de los bancos de bivalvos en el litoral español (García del Hoyo, 2010). La respuesta del Comandante de Marina de Huelva fue:

‘La costa ha sido muy abundante en ostras y otros moluscos, por todas partes, pero desde hace algunos años se ha ido reduciendo hasta la nulidad la producción, ignorándose las causas, que podrán muy bien derivarse del movimiento y embarque del mineral de cobre, que se hace en cantidad considerable y empozoña las aguas. Tal es la opinión de personas inteligentes, que confirma el hecho de seguirse produciendo en las orillas y esteros del río Cartaya, cuyas aguas no están afectadas por el mineral...’

Probablemente la desaparición de los bivalvos en la Ría de Huelva se debió a los aportes contaminantes de los ríos Tinto y Odiel como recoge Gonzalo y Tarín (1888), más que al embarque del mineral transportado por tren desde las minas. Los registros de los testigos de los sedimentos en la Ría de Huelva también muestran un fuerte incremento de los niveles de polución por la minería a partir del siglo XIX, mucho mayor que los de los periodos prerromano y romano, al que se le une a partir de 1960 los aportes contaminantes procedentes de las industrias del Polo Químico, que supusieron un nuevo y grave empeoramiento de las condiciones del estuario (e.g. Ruiz et al. 2020; Arroyo et al., 2021).

En resumen, la alteración más importante de las aguas de los ríos Tinto y Odiel comenzó en la segunda mitad del siglo XIX, coincidiendo con el inicio de explotaciones tecnificadas y a gran escala de los yacimientos de la FPI. Las numerosas minas de sulfuros que se abrieron en esta época comenzaron a producir lixiviados ácidos. Así, en 1886 ya estaba contaminado el arroyo Mojafre (afluente del Olivargas) por las minas de la Zarza y la rivera Escalada por los vertidos de la mina San Miguel (Gonzalo y Tarín, 1888). Once años después se cita la contaminación de la rivera de El Villar por los vertidos de la mina de Castillo del Buitrón (Gómez Ruiz, 2003).

Aunque hay una amplia bibliografía sobre el problema ocasionado por los humos de las teleras, las referencias en cuanto a la degradación del agua de los ríos en esta época son escasas (Olías y Nieto, 2012). Ello puede deberse a la fuerte presión ejercida por las poderosas empresas mineras. Únicamente se encuentran noticias de este tipo en los medios afines a la 'Liga Antihumista'. Como muestra del poder de las empresas mineras para acallar a los que protestaban por los impactos de la minería se resume a continuación un caso relatado por Ferrero Blanco (1999). Un vecino de Alosno demandó a las minas de Tharsis por los daños causados por las aguas ácidas en los abrevaderos de su finca. Gracias a que contó con dos abogados de prestigio, Minas de Tharsis fue condenada al pago de 100.000 ptas. Después de este pleito los dos abogados pasaron a trabajar para Minas de Tharsis. Es decir, debido a su pujanza económica las minas acallaron las protestas, haciéndose con los servicios de los mejores profesionales y ejerciendo una enorme influencia en la vida social y política de la región.

Asociado a esta gran intensificación de la minería a partir de la segunda mitad del siglo XIX se registra un gran incremento 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. Así, van Geen et al. (1997) observan un gran aumento de la concentración de Zn y Cu entre 1840 y 1890 en dos testigos recogidos cerca de la desembocadura del Guadalquivir. En estos testigos no se detecta el impacto de la minería más antigua (prerromana y romana), cuyos efectos quedaron restringidos a la ría de Huelva debido a su menor magnitud.

El proceso de la contaminación minera del río Tinto ha quedado incluso recogido en los versos de Juan Ramón Jiménez, nuestro poeta universal, en Platero y yo:

Capítulo XVC El RÍO

Mira, Platero, cómo han puesto el río entre las minas, el mal corazón y el padrastro. Apenas si su agua roja recoge aquí y allá, esta tarde, entre el fango violeta y amarillo, el sol poniente; y por su cauce casi sólo pueden ir barcas de juguete.

¡Qué pobreza!

Antes, los barcos grandes de los vinateros, laúdes, bergantines, faluchos -El Lobo, La joven Eloísa, el San Cayetano, que era de mi padre y que mandaba el pobre Quintero; La Estrella, de mi tío, que, mandaba Picón-, ponían sobre el cielo de San Juan la confusión alegre de sus mástiles-¡sus palos mayores, asombro de los niños!-; o iban a Málaga, a Cádiz, a Gibraltar, hundidos de tanta carga de vino... Entre ellos, las lanchas complicaban el oleaje con sus ojos, sus santos y sus nombres pintados de verde, de azul, de blanco, de amarillo, de carmín... Y los pescadores subían al pueblo sardinas, ostiones, anguilas, lenguados, cangrejos... El cobre de Riotinto lo ha envenenado todo. Y menos mal, Platero, que con el asco de los ricos comen los pobres la pesca miserable de hoy... Pero el falucho, el bergantín, el laúd, todos se perdieron.

3.4 CONCLUSIONES PRINCIPALES

la Faja Pirítica Ibérica es una zona metalogénica con una enorme concentración de yacimientos de sulfuros masivos que se extiende desde la provincia de Sevilla hasta el sur de Lisboa (Portugal), ocupando una gran extensión en la provincia de Huelva. En esta zona, apenas existen materiales carbonatados que puedan neutralizar los lixiviados ácidos que se generan por la oxidación de los sulfuros.

Los yacimientos de sulfuros se han explotado desde hace unos 5000 años, aunque la escala de esta explotación, y por tanto del impacto ambiental producido, ha sido mucho más intensa desde la segunda mitad del siglo XIX a finales del siglo XX. De esta forma se pueden diferenciar cinco periodos a lo largo de la historia (Olías y Nieto, 2012 y 2015):

1. Etapa de oxidación natural de los sulfuros y formación de las monteras de oxidación o *gossans*. Este proceso natural se inició hace, al menos, 24 millones de años, produciéndose a escala geológica, es decir, muy lentamente. A escala local, cerca de los depósitos de sulfuros se producirían condiciones ácidas, lo que ha permitido que se desarrolle una elevada diversidad de organismos eucariotas en estos medios acidófilos. No obstante, las cantidades de elementos tóxicos liberadas debían ser muy pequeñas a escala de cuenca, como muestran los bajos niveles de metales de origen minero en los sedimentos de la ría de Huelva, el estuario del Guadiana y el golfo de Cádiz.
2. Primeras actividades mineras en el tercer milenio antes de nuestra era (Edad del Cobre) y posteriormente en la Edad del Bronce con la civilización tartésica, como consecuencia se detecta una ligera elevación de los niveles de fondo de metales en el registro sedimentario.
3. Periodo de dominación romana, que se caracterizó por una extraordinaria actividad (teniendo en cuenta la tecnología de la época). Además de numerosas evidencias arqueológicas el impacto de la minería ha quedado registrado por un pico de las concentraciones de elementos tóxicos en los sedimentos estuarinos.
4. Tras la época romana se produce un periodo de escasa intensidad de la minería. No obstante, debido a la longevidad de los procesos de drenaje ácido de minas, se siguen produciendo lixiviados ácidos en las antiguas minas romanas (o medievales) que contaminan localmente los ríos Tinto y Odiel. Existen indicios históricos de que los ríos Odiel y Tinto tenían una buena calidad del agua en sus tramos medios y bajos. Evidencias sedimentarias e históricas también ponen de manifiesto un buen estado de la ría de Huelva en este periodo.
5. Con el resurgimiento de la minería a partir de 1850 se produjo la degradación de los ríos de la Faja Pirítica Ibérica, en especial la mayor parte de la red fluvial del río Odiel y el curso principal del río Tinto. Los niveles de contaminación se incrementan notablemente alcanzando un estado parecido al que tienen en la actualidad. Como consecuencia de la gran cantidad de elementos tóxicos que llegan a la ría de Huelva se produce la contaminación del estuario y la pérdida de su riqueza pesquera. También se detecta en esta etapa un incremento de los niveles de elementos tóxicos en los sedimentos del Golfo de Cádiz.

En resumen, la situación actual de los ríos se debe fundamentalmente a la minería desde la segunda mitad del siglo XIX, en especial entre aproximadamente 1850 y 1880. Los procesos naturales de oxidación natural que produjeron los *gossans* son despreciables, desde el punto de vista de emisión de contaminantes al medio hídrico, comparados con los generados por la minería.

Al tratarse de una contaminación antigua (más de 150 años en esta última fase) se ha producido una 'naturalización' del proceso, es decir, se ha asumido que el estado natural de los ríos es como están en la actualidad. Esta creencia ha sido también alimentada por



algunos investigadores (e.g. Amils et al., 2014; Gómez Ortiz et al., 2014) que, sin ningún fundamento científico contrastable, han defendido un origen natural para la contaminación del río Tinto. Sin embargo, como muestran las numerosas evidencias geológicas e históricas expuestas anteriormente, la contaminación actual de los ríos Tinto y Odiel está claramente asociada a la intensa actividad minera iniciada a mediados del siglo XIX. Los estudios realizados en otras zonas ricas en yacimientos de sulfuros también concluyen que la actividad minera, sin los controles medioambientales adecuados, multiplica los procesos naturales de oxidación, y por tanto la emisión de contaminantes, hasta 1000 veces (Nordstrom, 2015).



4

**AFECCIÓN A LOS
RÍOS ODIEL Y TINTO**

4.1 DISTRIBUCIÓN ESPACIAL DE LA CONTAMINACIÓN

En este apartado se describe cómo afectan los lixiviados ácidos producidos en las minas de sulfuros a las redes de drenaje de los ríos Tinto y Odiel. Aunque con una intensidad mucho menor, estos procesos también contaminan los siguientes ríos de la Faja Pirítica Ibérica:

- Guadamar, afectado por las minas de Aznalcóllar y, en menor medida, por las minas de Castillo de las Guardas.
- Rivera Cobica, que recibe contaminantes procedentes de las minas Herrerías y Lagunazo.
- Rivera del Chanza, que constituye la frontera entre España y Portugal en parte de su recorrido, con aportes ácidos de varias pequeñas minas de la parte española de la FPI y, especialmente, de la mina de Sao Domingos, en la parte portuguesa (Grande, 2016).

A continuación, se describe en primer lugar la contaminación de la cuenca del río Tinto y, posteriormente, la del Odiel.

4.1.1 Cuenca del río Tinto

A diferencia del 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 recibe lixiviados ácidos únicamente en su zona de cabecera, en el llamado Distrito Minero de Riotinto que incluye la ‘pequeña’ mina de Peña de Hierro y la enorme mina de Riotinto. De esta forma, 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 de finos, residuos de fundición y otros residuos (Fig. 4.1). A continuación se comentan en primer

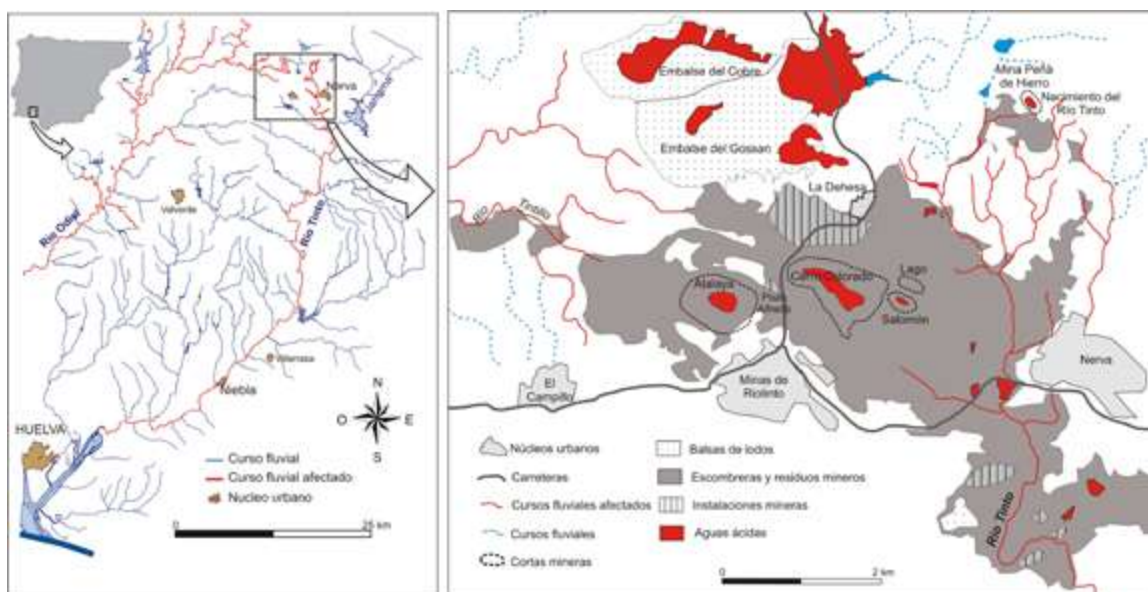


Figura 4.1. Red fluvial del río Tinto indicando los tramos contaminados por aguas ácidas (izquierda) y detalle de la zona de cabecera (derecha).

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.

4.1.1.1 Distrito Minero de Riotinto

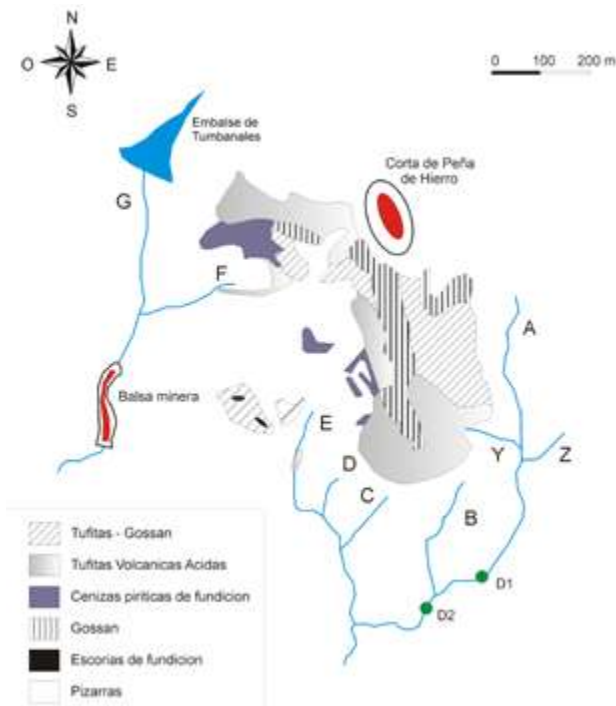


Figura 4.2. Mapa de la zona de nacimiento del río Tinto en las inmediaciones de la mina Peña de Hierro (modificado de Romero et al., 2003).

El nacimiento del río Tinto se considera actualmente ubicado en las inmediaciones del complejo minero de Peña de Hierro, donde al pie de una escombrera con grandes bloques de sulfuros surge un pequeño pero permanente caudal de lixiviados ácidos (arroyo Y; Figs. 4.2 y 4.3). Estos lixiviados poseen un valor medio de pH próximo a 2.5 y concentraciones de metales y sulfatos muy elevadas, con unos 8000 mg/L de sulfatos, casi 1000 mg/L de Fe y muchos otros elementos tóxicos (Hubbard, 2007), llegando a alcanzar más de 15000 mg/L de Fe (Allman et al., 2021).

Posteriormente se une a otros pequeños arroyos procedentes de escombreras y residuos mineros, cambiando su pH, coloración y concentración de elementos. Entre ellos, un arroyo que recoge una surgencia natural de aguas ácidas, no ligada a residuos mineros (Fig. 4.4). Este arroyo tiene unas condiciones mucho menos extremas, con un valor de pH aproximadamente de 5 y concentraciones de hierro habitualmente menores de 100 mg/L.



Figura 4.3. Derecha: fotografía del que se considera en la actualidad nacimiento del río Tinto, al pie de una escombrera de la mina de Peña del Hierro (arroyo Y en la figura 4.2), en la parte derecha se observa la placa que indica el nacimiento del río Tinto. Izquierda: detalle de los bloques de sulfuros expuestos a la oxidación.



Como consecuencia de todos los aportes ácidos, en el punto D1 (Fig. 4.2) el Tinto presenta un pH próximo a 2 y concentración de 1941 mg/L de Al, 10275 mg/L de Fe y 40950 mg/L de sulfatos (Cánovas, 2008). Debido a la dilución provocada por el arroyo B (Fig. 4.2) y la precipitación de fases minerales de Fe, en el punto D2 se produce un ligero aumento del pH (hasta 2.1) y un descenso en la concentración de metales y sulfatos (386 mg/L de Al, 1292 mg/L de Fe y 7830 mg/L de sulfatos).

A unos 3 km del nacimiento se produce la confluencia del arroyo denominado G (Fig. 4.2) con un valor de pH de 2.1 y un contenido en metales y sulfatos moderado (335 mg/L de Fe y 33 mg/L de Al; Hubbard, 2007). La concentración de metales y sulfatos en este arroyo disminuye intensamente 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. 4.2).

Aguas abajo del complejo minero de Peña de Hierro confluyen numerosos lixiviados de pequeña entidad procedentes de escombreras y otros residuos de las minas de Riotinto, hasta llegar a las inmediaciones del Embalse de las Marismillas (Fig. 4.5). Este embalse fue construido para el abastecimiento de agua a la mina de Riotinto pero en la actualidad está totalmente relleno de residuos mineros (Valente et al., 2015). Aguas abajo, se unen al río Tinto los lixiviados procedentes del Túnel 11 (Fig. 4.6), construido durante los primeros años de la explotación inglesa para transportar el mineral desde Filón Sur, junto a Cerro Colorado (Fig. 4.7), hasta la zona de Zarandas Naya.



Figura 4.4: Fotografía de una surgencia natural de aguas ácidas en la misma zona del nacimiento del Tinto (arroyo Z en la figura 4.2). Aunque aparentemente tiene unas características parecidas, la concentración de Fe es más de 1000 veces menor que en el nacimiento del Río Tinto, donde la exposición de los sulfuros a las condiciones atmosféricas hace que los procesos de oxidación se incrementen enormemente.

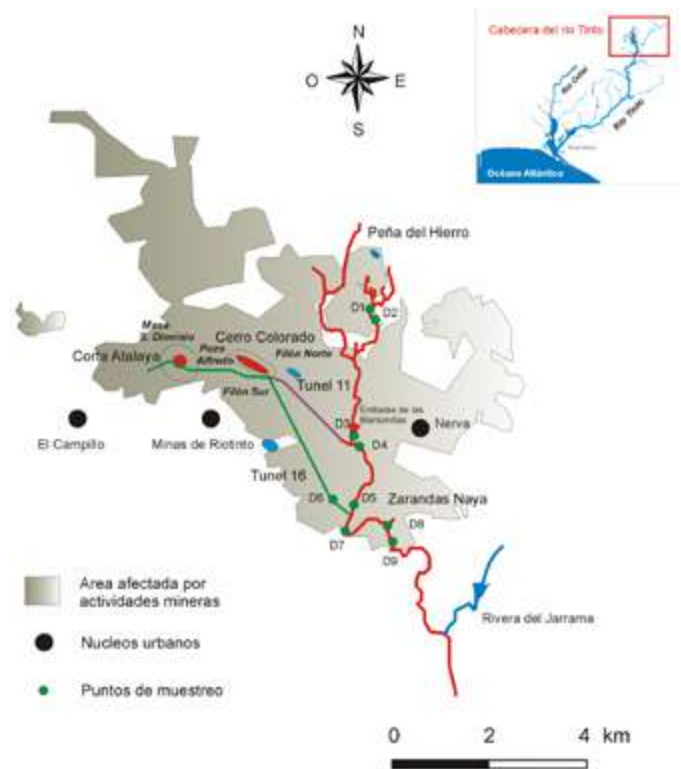


Figura 4.5: Río Tinto a su paso por la zona minera. En color rojo, los tramos afectados por AMD, en azul los tramos no afectados (modificado de Hubbard, 2007).



Figura 4.6: Detalle de algas y estructuras estromatolíticas en los aportes procedentes del túnel 11.



Figura 4.7. Corta de Cerro Colorado en octubre de 2015 (arriba) y en octubre de 2017 tras ser desaguada para reiniciar la explotación minera (abajo).

Pese a los aportes del Túnel 11, el río Tinto presenta en el punto D4 (Fig. 4.5) un menor contenido en metales y sulfatos que en D3 (Cánovas, 2008), 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 las poblaciones de Nerva y Riotinto, lo que provoca un considerable descenso de la conductividad eléctrica y la concentración de metales y un aumento del pH (punto D5).

A unos 7 km del nacimiento del río Tinto se localiza la zona de Zarandas-Naya, 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 (Fig. 4.8) presentaban una concentración de metales y sulfatos relativamente moderada, sin embargo era uno de los mayores aportes de aguas ácidas al río Tinto debido a su gran caudal (Buckby, 2003). No obstante, el caudal y la concentración de contaminantes de este punto ha sufrido grandes cambios con el tiempo en función de las actividades mineras (Hubbard, 2007). En la actualidad permanece seco por las labores de mantenimiento realizado en la explotación actual.

Un kilómetro aguas abajo de la confluencia con el Túnel 16, a 8.2 km desde el nacimiento, el Tinto recibe múltiples drenajes procedentes de la zona de Zarandas-Naya (Fig. 4.9), donde se ubicaba una planta de tratamiento de mineral incluyendo el machaqueo, flotación y cementación, así como la estación de ferrocarril para la carga de mineral. Entre los aportes contaminantes, 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 (Cánovas, 2008). El caudal del arroyo Alcojola supone entre el 3 y el 15% del caudal del río Tinto en la zona minera, pero aporta más del 25% de Fe, As, Cr y Pb (Hubbard, 2007).



Figura 4.8: Salida de aguas ácidas del Túnel 16 (parte superior izquierda de la fotografía) hacia el río Tinto.



Figura 4.9: Izquierda: Río Tinto en la zona de Zarandas-Naya, donde se realizaba antiguamente el tratamiento del mineral y se cargaba en trenes para transportarlo hasta el puerto de Huelva. En esta zona existen una gran cantidad de residuos abandonados, ricos en sulfuros, que producen lixiviados muy contaminantes. Derecha: Detalle de lixiviados ácidos junto con una gran cantidad de sales evaporíticas precipitadas durante el verano.

4.1.1.2 Aguas abajo de la zona minera

Tras la zona de Zarandas-Naya el río Tinto no recibe más lixiviados ácidos y va aumentando su caudal cuando se le unen los distintos tributarios (Fig. 4.10). En las figuras 4.11 y 4.13 se presentan algunos de los resultados obtenidos en 4 muestreos llevados a cabo a lo largo del río con distintas condiciones hidrológicas de los años 2005 y 2006 (Cánovas, 2008). La concentración de los distintos elementos muestra una tendencia al descenso a lo largo del río, a excepción del Pb que tiene un comportamiento diferente y se mantiene aproximadamente constante o incluso se incrementa en junio de 2006. Esta disminución general de los niveles de contaminación se debe fundamentalmente a procesos de dilución, por los aportes de arroyos no afectados por AMD, entre los cuales destacan la riera del Jarrama y el río Corumbel (ambos regulados por embalses). De esta forma, debido al aumento de caudal la concentración de Al, Co, Cu, Mn y sulfatos disminuye aproximadamente un 90% desde la zona minera hasta Niebla, aunque la cantidad transportada por el río es la misma en ambos puntos. Sin embargo, esta cifra está sometida a variaciones estacionales (Cánovas, 2008).

Así mismo, se observa que una vez el río Tinto abandona el Distrito Minero desciende progresivamente la conductividad eléctrica debido a la disminución de los iones disueltos. Sin embargo el valor del pH apenas sufre variación y se mantiene en los cuatro muestreos entre 2.3 y 2.8 debido a que está tamponado por la precipitación de hierro férrico. Por esta misma razón la concentración de hierro disuelto desciende de una forma más acusada que el resto de elementos. Así mismo también disminuyen más fuertemente Cr y, especialmente, As por la fuerte precipitación de hierro férrico en forma de oxihidroxisulfatos (Fig. 4.13). Cuando precipitan estos compuestos se producen procesos de adsorción/coprecipitación, que afectan especialmente al As, ya que puede sustituir al sulfato en la estructura de la schwertmannita (Acero et al., 2006; Regenspurg y Peiffer, 2004).



Figura 4.10: Río Tinto en su tramo medio, aguas abajo del túnel Salomón.

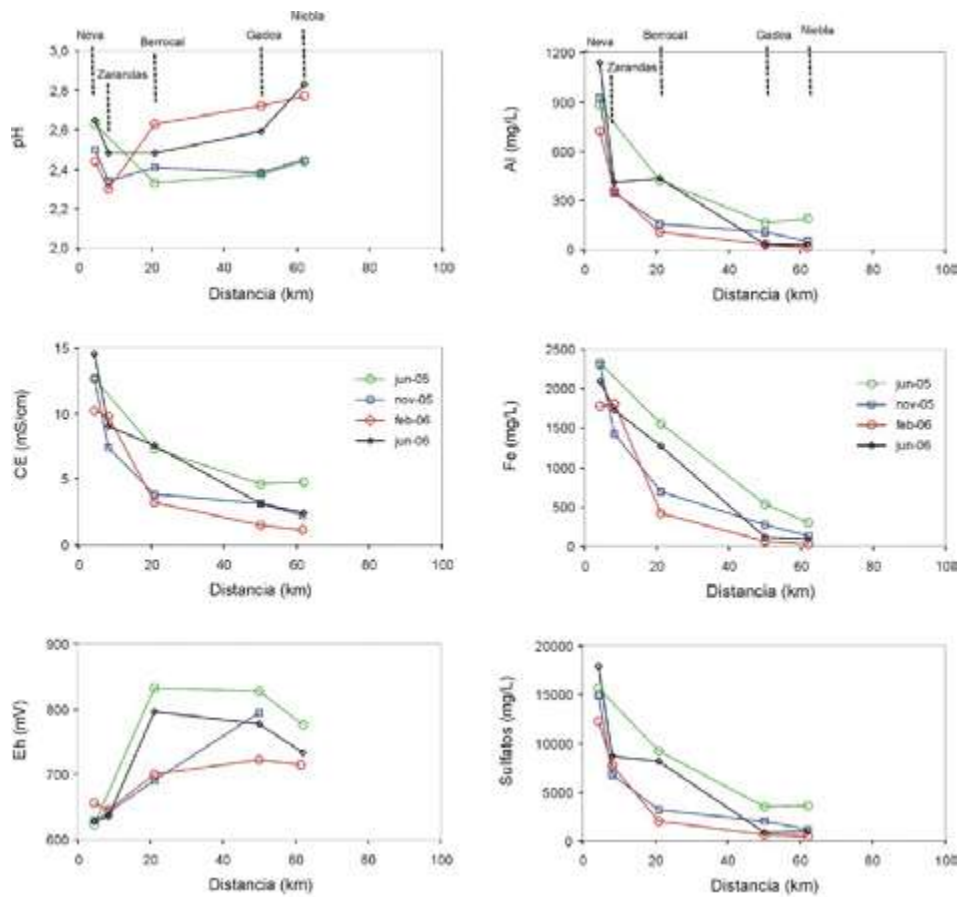


Figura 4.11: Evolución del pH, conductividad eléctrica (CE), potencial redox (Eh) y concentración de sulfatos, Al, y Fe en distintos puntos del río Tinto.



Figura 4.12: Fotografía del río Tinto a su paso por Niebla.

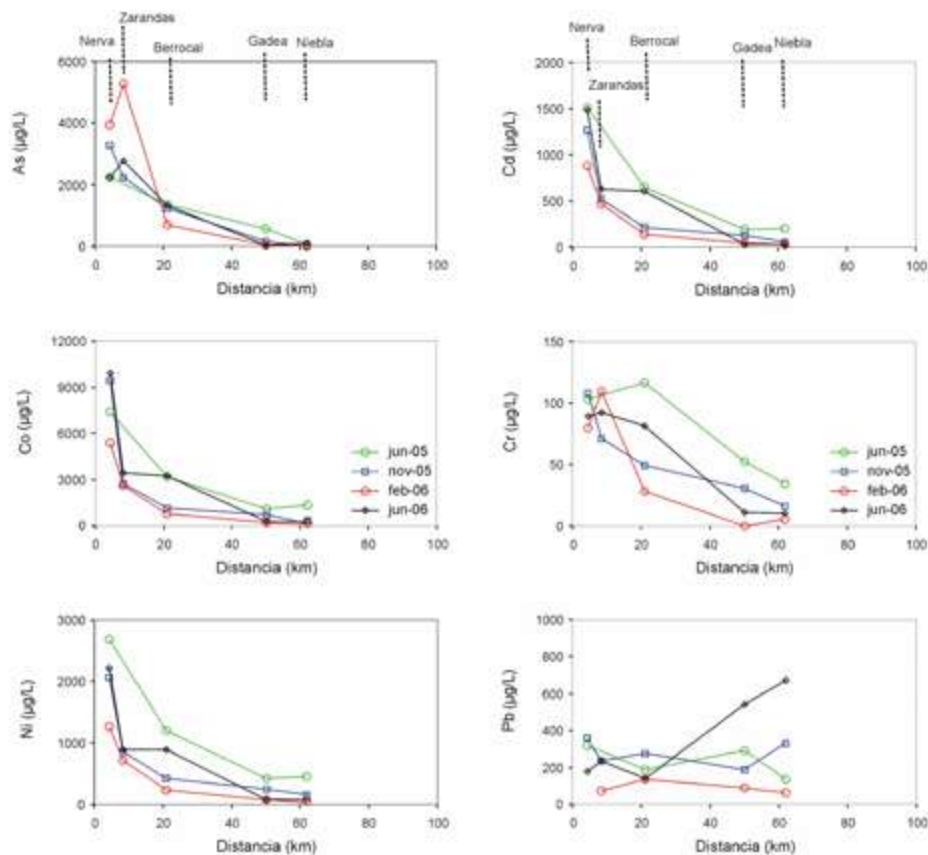


Figura 4.13: Evolución de la concentración de algunos elementos minoritarios a lo largo del río Tinto.

De esta forma los valores de As en Niebla son muy inferiores (generalmente menores al 3%) a los que se observan en la zona minera.

El Pb tiene un comportamiento diferente al resto de los elementos pues también precipita junto con el Fe, pero por las fases jarosíticas (Acero et al., 2006; Cánovas et al. 2010). 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 comenta en el apartado 4.2.1.

En resumen, a lo largo de su cauce aumenta el caudal del río Tinto por la incorporación de los distintos afluentes, lo que provoca que la concentración de contaminantes vaya descendiendo por dilución. De esta forma, en Niebla (Fig. 4.12) se tienen concentraciones de sulfatos, Cu, Zn y otros elementos aproximadamente un 90% inferiores que las de la zona minera. No obstante, la cantidad total de estos elementos transportada por el río permanece aproximadamente constante a lo largo de su curso. La concentración de Fe disminuye de una forma más intensa debido a la precipitación de este elemento en forma de oxihidrosulfatos, que tampona el pH, de forma que este parámetro apenas sufre variación. Junto con el Fe, también coprecipitan otros elementos como Cr y, especialmente, As.

4.1.2 Cuenca del río Odiel

A diferencia del río Tinto, donde la contaminación se restringe al curso principal con valores extremos desde su nacimiento en Peña del Hierro hasta la desembocadura en la ría de Huelva, el río Odiel presenta una gran variedad de condiciones en sus distintos tramos,

desde niveles de contaminación extrema a zonas con aparente buena calidad y pequeñas concentraciones de elementos tóxicos (Sarmiento, 2007). Evidentemente, no se puede considerar igual un tramo de un río que tiene más de 1000 mg/L de Fe que otro que tiene menos de 1 mg/L. Por ello se han diferenciado los siguientes niveles de contaminación (Olías et al., 2018):

- Afección ligera, cuando los valores de pH permanecen todo el año por encima de 6 y las concentraciones de metales tóxicos son muy bajas, aunque existen elementos (fundamentalmente Cd y Zn) más móviles a condiciones de pH neutro cuyas concentraciones sobrepasan los valores del RD 817/2015 (criterios de seguimiento y evaluación del estado de las aguas superficiales y las normas de calidad ambiental).
- Afección media, cuando durante el invierno los valores de pH son generalmente superiores a 5 y las concentraciones de contaminantes disueltos bajas (menos de 1 mg/L de Fe y Al), pero claramente superiores a los valores de ríos no afectados. Durante el estiaje el pH suele ser inferior y las concentraciones de Fe y Al pueden ser superiores a 1 mg/L.
- Afección alta, cuando los valores de pH se sitúan en el invierno habitualmente por debajo de 5, pero con concentraciones de contaminantes disueltos relativamente bajas (menos de 10 mg/L de Fe y Al). Durante el estiaje los valores de pH pueden ser inferiores y las concentraciones de contaminantes mayores.
- Afección muy alta, los valores de pH permanecen por debajo de 4 (con excepciones de escasa duración en periodos de fuertes avenidas) y las concentraciones de Fe y Al y otros elementos tóxicos son habitualmente inferiores a 100 mg/L.
- Afección extrema, cuando los valores de pH se mantienen por debajo de 3 durante todo el año y las concentraciones de elementos tóxicos son muy elevadas, con valores de Fe y/o Al superiores a 100 mg/L (con excepciones de corta duración en periodos de fuertes avenidas).

Para mostrar cómo afectan las aguas ácidas de mina al río Odiel se ha dividido la zona en tres partes coincidiendo con las subcuencas más importantes: 1) la subcuenca del río Odiel (hasta antes de su unión con el Oraque), 2) la subcuenca del río Oraque y 3) la subcuenca del río Meca. Posteriormente se trata el estado final del Odiel, junto con el Tinto, antes de su desembocadura en la ría de Huelva en el apartado 4.1.3.

4.1.2.1 Subcuenca del Odiel

El río Odiel en los primeros tramos desde su nacimiento en la Sierra de Aracena drena materiales formados por rocas plutónicas y metamórficas de la zona de Ossa Morena, donde afloran algunas litologías de composición carbonatada, por lo que se trata de aguas ligeramente alcalinas con una concentración de metales tóxicos muy baja (Tabla 4.1). Estas condiciones se mantienen hasta antes de mina Concepción (Figs. 4.14 y 4.15)

A 30 km de su nacimiento el Odiel recibe el primer lixiviado ácido procedente de Mina Concepción (Fig. 4.16). Estos lixiviados tienen un caudal medio de unos 17 L/s, aunque con valores muy variables debido a que se mezclan con aguas de escorrentía superficial. Los aportes contaminantes de esta mina han disminuido desde la entrada en funcionamiento de una planta de tratamiento pasivo basada en la tecnología DAS en abril de 2016 (ver apartado 7.3). Sin embargo, existen lixiviados ácidos que surgen aguas abajo de la planta de tratamiento y siguen aportando acidez y metales al Odiel. Tras este primer aporte, también se producen varias salidas difusas ácidas desde las zonas afectadas por la minería que están directamente en contacto con el cauce del Odiel (Fig. 4.17).

Poco después de que finalizan las escombreras e instalaciones de Mina Concepción, el Odiel recibe los aportes contaminantes de la mina San Platón (Fig. 4.17). Existe una descarga permanente con altas concentraciones de metales tóxicos y un caudal bajo durante



Figura 4.16: Río Odiel en el punto que recibe el primer lixiviado minero procedente de mina Concepción. Obsérvese como desaparece la vegetación del cauce.

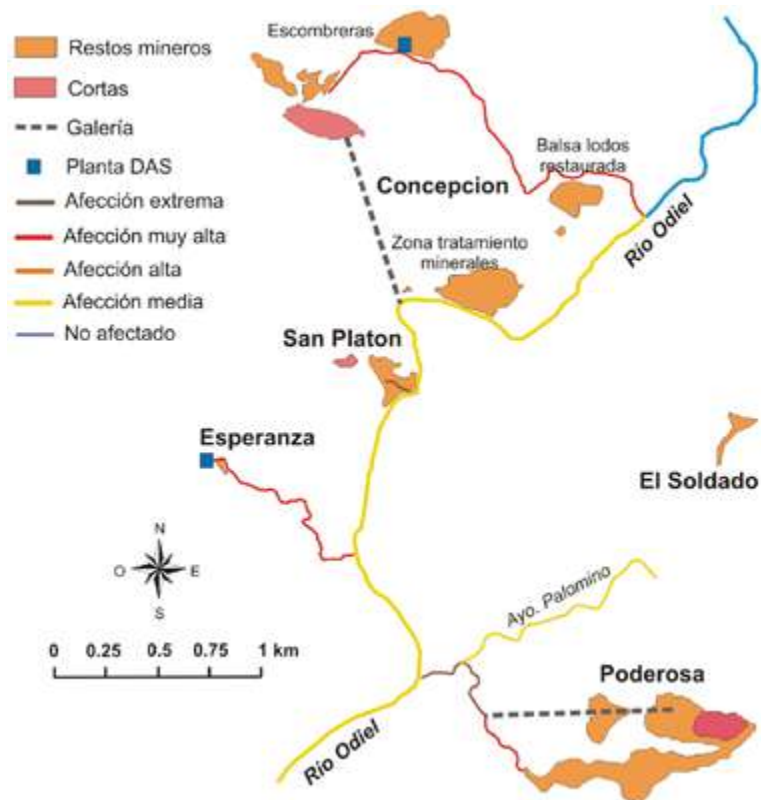


Figura 4.17: Mapa del Odiel en la zona de las minas Concepción, San Platon, Esperanza, El Soldado y Poderosa.

el estiaje (~ 0.2 L/s), pero que se incrementa notablemente durante los periodos lluviosos sin que disminuyan las concentraciones de contaminantes.

A unos 800 m de San Platón se une al Odiel un pequeño arroyo procedente de mina Esperanza. Esta mina tiene una descarga permanente procedente de una antigua galería con un caudal próximo a 1 L/s, junto con pequeños aportes difusos (Sarmiento, 2007). En diciembre de 2014 se construyó una planta de tratamiento pasivo con tecnología DAS para tratar los lixiviados de esta galería. En la actualidad esta planta necesita un mantenimiento (ver apartado 7.3).

El siguiente aporte contaminante al Odiel es la confluencia del arroyo Palomino, situado a unos 700 m aguas abajo (Fig 4.17). Este arroyo transporta los lixiviados de las minas El Soldado y Poderosa, estos últimos con un potencial contaminante mucho mayor. Los caudales de este arroyo son muy variables, desde menos de 1 L/s en el verano a más de 500 L/s durante periodos de fuertes precipitaciones, aunque en estas condiciones las concentraciones disminuyen fuertemente debido a procesos de dilución. El principal foco de contaminación de esta zona lo constituye la galería principal de mina Poderosa (Fig. 4.18).



Figura 4.18: Lixiviados ácidos de color verdoso de la galería de mina Poderosa, que presentan elevados niveles de contaminantes.

Pese a los aportes de las minas anteriores, en condiciones habituales el río Odiel sigue teniendo valores de pH cercanos a 7 y bajos niveles de metales (Tabla 4.1), debido a su mayor caudal respecto a los vertidos ácidos y a su capacidad de neutralización, con relativamente altas concentraciones de bicarbonatos. Como consecuencia, en las zonas donde se mezclan las aguas ácidas de los drenajes mineros con las aguas alcalinas del Odiel se produce una intensa precipitación de Fe y Al, junto con los que coprecipitan otros elementos tóxicos, generando altos contenidos de partículas en suspensión que se depositan en las zonas de menor velocidad del agua. Los bicarbonatos se consumen en este proceso y disminuye su concentración conforme el río recibe los distintos aportes ácidos, a la vez que se incrementan las de sulfatos (Tabla 4.1). En el estiaje, cuando las extracciones del embalse Odiel-Perejil, situado aguas arriba, hacen que el caudal del río disminuya fuertemente o incluso quede completamente seco antes de la confluencia de los lixiviados de mina Concepción, se tienen valores de pH ácido y elevadas concentraciones de metales tóxicos, debido a que prácticamente todo el agua que transporta el río procede de los aportes mineros (Fig. 4.19 derecha).

Las condiciones del río Odiel cambian drásticamente tras su unión con el arroyo Agrio o río Tintillo, procedente de las minas de Riotinto (Fig. 4.20 y Tabla 4.1). Este curso presenta elevados caudales y concentraciones de contaminantes, de forma que aporta aproximadamente el 50% de los contaminantes de origen minero que recibe el Odiel (Galván et al., 2016). En la confluencia entre el Agrio y en el Odiel se produce un cambio progresivo de pH, desde valores habitualmente próximos a 7 del Odiel hasta valores cercanos a 2.5 del Agrio, de forma que se producen un bandeo con colores blanquecinos en la zona con pH

próximos a 5 por la precipitación de Al, y colores amarillo-rojizos por la precipitación de Fe donde los valores de pH se sitúan en torno a 3 (Fig. 4.21).

Tras la confluencia del río Agrio, las concentraciones de contaminantes en el Odiel se incrementan drásticamente a la vez que se produce una notable disminución del pH (Fig. 4.22;



Figura 4.19: Río Odiel en la zona entre las minas San Platón y Poderosa en diferentes periodos del año. Los colores reflejan distintos niveles de contaminación, los valores más extremos (fotografía derecha) corresponde al verano cuando el caudal del río disminuye y los aportes ácidos se mantienen. Las menores concentraciones de contaminantes se producen en las épocas de mayores caudales (fotografía izquierda).

		Antes de Concepción	Antes del Agrio	Después del Agrio
pH		8.36	6.71	3.30
CE	mS/cm	0.28	0.34	1.93
Al	mg/L	< Id	0.07	99
Cu	mg/L	< Id	0.07	10
Fe	mg/L	< Id	0.44	15
Mn	mg/L	0.02	0.28	15
Zn	mg/L	0.02	0.39	18
SO ₄	mg/L	13	79	1305
HCO ₃	mg/L	112	53	0
As	μg/L	3.2	1.6	4.1
Cd	μg/L	< Id	8.4	90
Ni	μg/L	< Id	3.5	245
Pb	μg/L	< Id	29	6

Tabla 4.1: Valores medianos de pH, conductividad eléctrica (CE) y concentraciones disueltas de algunos elementos en varios puntos de la parte alta del río Odiel: 1) Antes de recibir el primer aporte minero de mina Concepción, 2) Antes del río Agrio, tras recibir los aportes de Concepción, San Platón, Esperanza, El Soldado y Poderosa y 3) después de la confluencia del río Agrio. (<Id: por debajo del límite de detección; Cánovas et al., 2018a).



Figura 4.20: Fotografía del arroyo Agrio (o Tintillo) procedente de las minas de Riotinto. Estos lixiviados suponen el aporte contaminante más importante de toda la cuenca del río Odiel.

Tabla 4.1) debido a que el aporte de acidez es muy superior a la capacidad de neutralización del Odiel (que disminuye previamente por los primeros aportes mineros). Aunque aguas abajo las concentraciones de contaminantes en el curso principal del Odiel disminuyen ligeramente, estas malas condiciones se mantienen hasta su desembocadura en la Ría de Huelva,

Posteriormente, el río Odiel recibe los aportes de las riveras Seca y Escalada (Fig. 4.14). La rivera Seca presenta un grado de afección alto tras recibir los lixiviados de mina Angostura, con valores de pH habitualmente próximos a 5 y concentraciones de Fe, Al y otros metales tóxicos habitualmente inferiores a algunos mg/L. La rivera Escalada está afectada por la mina San Miguel, pero debido a su mayor caudal las concentraciones de contaminantes son menores, alcanzando habitualmente valores de pH próximos a 7 antes de su unión con el Odiel.

Siguiendo aguas abajo, la rivera del Olivargas recibe pequeños aportes ácidos difusos generados en la mina de Cueva de la Mora (Galván, 2011) que desembocan en el embalse del Olivargas. También se unen al embalse otros arroyos afectados por AMD, de los cua-



Figura 4.21: Fotografía de las bandas de colores que se forman por los cambios de pH y consecuente precipitación de Fe (colores anaranjados/rojizos) y de Al (colores blanquecinos) en la unión del río Agrio y el río Odiel.



Figura 4.22: Río Odiel en el cruce de la carretera N-435, después de la confluencia con el arroyo Agrio, durante el estiaje.

les la descarga ácida más importante proviene de la mina Monte Romero (Fig. 4.14) con elevadas concentraciones de Zn y Cd, entre otros elementos tóxicos. Previamente, este arroyo resulta ligeramente afectado por la descarga ácida de mina Angelita, de pequeña entidad. Por último, las instalaciones de la antigua mina de Aguas Teñidas también producen la contaminación del arroyo Herrerito (Fig. 4.14).

Todos estos aportes confluyen en el embalse del Olivargas, pero debido a que los caudales de los lixiviados son pequeños en relación a los caudales generados en el total de su cuenca, este embalse presenta valores de pH próximos a 7 (Jofre-Meléndez et al., 2017; Galván et al., 2021; ver capítulo 5). En estas condiciones la mayoría de los metales tóxicos precipitan y se depositan en sus sedimentos. No obstante, las concentraciones disueltas de Mn y Zn, elementos más móviles en condiciones de pH neutro, son ligeramente elevadas, con valores habituales entre 0.1 y 0.5 mg/L (Sarmiento et al., 2009a). Así mismo se superan frecuentemente las concentraciones de Cd establecidas en la normativa sobre estado de calidad de aguas superficiales (RD 817/2015).

Aguas abajo del embalse, poco antes de la confluencia de la riera del Olivargas con el Odiel, se produce la confluencia del Barranco Mojafre que transporta un caudal importante de lixiviados ácidos con altas concentraciones de contaminantes procedentes de las minas de La Zarza (Fig. 4.23). Estos aportes provocan una importante afección en el tramo final de la riera del Olivargas y, posteriormente, un empeoramiento en las condiciones del Odiel.

Los siguientes aportes ácidos al Odiel son los procedentes de las instalaciones de Almagrera a través del arroyo del Batán (Fig. 4.14). Estas entradas son de pequeña entidad debido a las actuaciones de tratamiento y restauración que se están llevando a cabo en esta zona por parte de la Junta de Andalucía.

EL PROBLEMA DEL DRENAJE ÁCIDO DE MINAS EN LA FAJA PIRÍTICA IBÉRICA

Muy cerca del punto anterior se une al Odiel la rivera del Villar, uno de sus principales afluentes por la margen izquierda. Este curso recibe en su tramo medio los aportes ácidos de la mina de Castillo de Buitrón. Sin embargo, debido a su capacidad de neutralización el impacto en la rivera del Villar es moderado (Fig. 4.14). Aguas abajo se unen a la rivera del Villar los lixiviados de las minas Gloria y Barranco de los Bueyes, sin causar tampoco una afección importante debido a su escasa entidad. La confluencia de los lixiviados ácidos de la mina Tinto Santa Rosa si provocan una afección significativa en el tramo final de la rivera del Villar (Fig. 4.24).



Figura 4.23: Barranco Mojafre durante el estiaje con abundantes sales solubles evaporíticas. Este arroyo recoge los lixiviados ácidos generados en la mina de La Zarza y supone un importante aporte de contaminantes al Odiel.



Figura 4.24: Impacto de los lixiviados de la mina Tinto Santa Rosa en la rivera del Villar, que discurre desde la parte superior izquierda hacia la inferior derecha de la fotografía. Se observa como las condiciones cambian totalmente y desaparece la vegetación del cauce.

A unos 2.5 km aguas abajo de la confluencia del Villar, el Odiel discurre junto a los terrenos afectados por la zona de cementación de las Viñas, de la que partían varios vertidos ácidos pero que recientemente ha sido restaurada por la Junta de Andalucía. Siguiendo el curso del Odiel se unen los lixiviados de pequeña entidad de la zona de cementación de Turnio y los de la mina Sotiel, más importantes, conducidos a través de un pequeño arroyo que cruza esta localidad. Tras este vertido, el Odiel presenta valores de pH próximos a 2.9 la mayor parte del año y concentraciones de Fe, Al y otros metales tóxicos inferiores a 50 mg/L (Fig. 4.25 y Tabla 4.2). Posteriormente se unen los aportes ácidos de la mina Torerera por la margen derecha a través del arroyo Galaperosa y, por la margen izquierda, los de las minas Descamisada, Cibeles/Cruz Infante y Campanario, pero no producen un cambio significativo en las condiciones del Odiel.

		Odiel en Sotiel	Oraque tras Aguas Agrias	Meca antes del Sancho
pH		3.30	3.01	3.04
CE	mS/cm	1.44	1.28	1.48
Cu	mg/L	6.3	2.9	5.1
Fe	mg/L	6.7	14.6	13.0
Mn	mg/L	11.4	5.2	7.1
Zn	mg/L	14.0	11.7	12.0
SO ₄	mg/L	879	571	645
As	μg/L	5	5	<1
Cd	μg/L	60	31	27
Pb	μg/L	43	23	17

Tabla 4.2: Valores medianos de pH, conductividad eléctrica (CE) y concentraciones disueltas de algunos elementos en varios puntos de la cuenca del Odiel (periodo 2002/2017). No se muestra la concentración de Al, un elemento importante en procesos de AMD, debido al escaso número de análisis disponible.



Figura 4.25: Río Odiel en el antiguo puente de Sotiel Coronada.

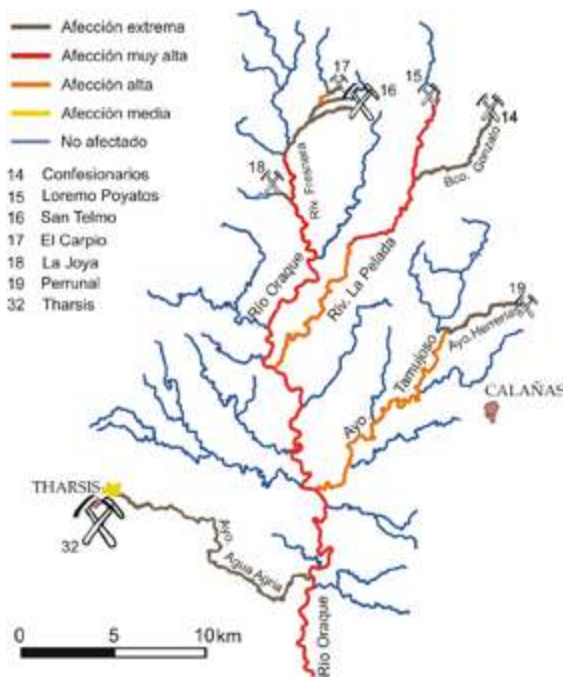


Figura 4.26: Niveles de afección por aguas ácidas de mina en la subcuenca del río Oraque.

4.1.2.2 Subcuenca del Oraque

El río Oraque, con una cuenca de 612 km² de superficie, es el mayor afluente del Odiel. En la zona de cabecera se sitúan las minas de La Joya, El Carpio y San Telmo, que afectan a la riera de la Fresnera y las de Lomero Poyatos y Confesionarios, que vierten hacia la riera de la Pelada (Fig. 4.26). Respecto a la riera de la Fresnera, recibe un primer aporte ácido de pequeña entidad procedente de la mina de El Carpio, que produce una afección moderada. Sin embargo, a unos 2 km aguas abajo se le unen los lixiviados de la mina de San Telmo (Fig. 4.27), produciendo una gran degradación. Poco después este mismo curso recibe las aguas ácidas de la mina La Joya, de una importancia mucho menor que las de San Telmo.

Hacia el este, la riera de la Pelada presenta una buena calidad del agua hasta pasar junto a la mina Lomero Poyatos, pero sufre un notable impacto al recibir los lixiviados ácidos generados en estas instalaciones (Fig. 4.28). Este curso también recibe posteriormente importantes aportes ácidos procedentes de la mina Confesionarios, a través del Bco. Gonzalo (Fig. 4.26).



Figura 4.27: Escombreras de sulfuros en las minas de San Telmo, las condiciones extremas de los suelos hacen que no pueda crecer ninguna planta. Al fondo se observa la corta inundada de aguas ácidas.



Figura 4.28: Contaminación de la rivera Pelada al recibir los lixiviados de la mina Lomero Poyatos.

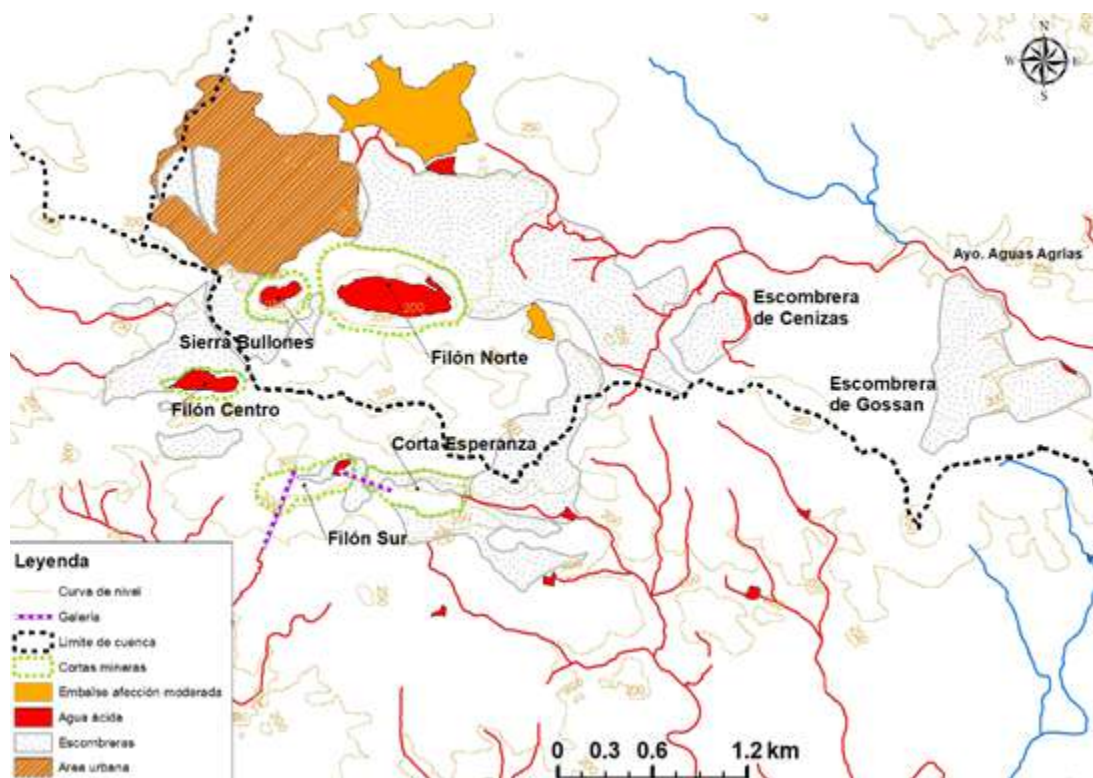


Figura 4.29: Mapa de las zonas afectadas por las minas de Tharsis, situadas entre la subcuenca del río Oraque (parte norte de la figura) y la subcuenca de la rivera del Meca (parte sur), afectando gravemente a estos dos ríos.



Figura 4.30: Arroyo de Aguas Agrias junto a las pilas de cianuración (minas de Tharsis).



Figura 4.31: Cristales de melanterita en las minas de Tharsis, en este punto que surge al pie de una escombrera de sulfuros se alcanzan las condiciones más extremas de toda la FPI, con valores de pH próximos a cero.

En su tramo medio el Oraque recibe los aportes contaminantes de la mina Perrunal que producen una afección moderada en el arroyo Tamujoso. Como consecuencia de la confluencia de este arroyo, y de otros no contaminados por AMD, la calidad del Oraque mejora ligeramente en su tramo medio. Sin embargo, cerca de su tramo final recibe los lixiviados ácidos muy contaminantes del arroyo de Aguas Agrias (Figs. 4.29 y 4.30), procedentes de las minas de Tharsis, que provocan un nuevo aumento en la concentración de metales

tóxicos. En la parte de las minas de Tharsis que vierten hacia el Oraque se producen los lixiviados con las condiciones más extremas de toda la Faja Pirítica Ibérica con valores de pH próximos a cero, conductividad eléctrica de hasta 76 mS/cm y concentraciones disueltas de 408 g/L de sulfatos, 194 g/L de Fe, etc. (Fig. 4.31; Moreno González et al., 2020)

De esta forma el Oraque en su tramo final presenta habitualmente valores de pH próximos a 3 y concentraciones de Fe, Zn y otros elementos tóxicos próximas a 5 mg/L (Tabla 4.2) mientras que el Al alcanza valores cercanos a 20 mg/L. En resumen, el curso principal del río Oraque está profundamente afectado por AMD, especialmente por las minas de San Telmo en su zona de cabecera y por las de Tharsis en su tramo inferior.

4.1.2.3 Subcuenca del Meca

La rivera del Meca, con una cuenca de 317 km² de superficie, está regulada por el embalse del Sancho (58 hm³; Fig. 4.32), el más grande que existe actualmente en la cuenca del Odiel. La calidad de las aguas del río Meca está afectada principalmente por los lixiviados procedentes de las zonas de Filón Centro, Filón Sur y Corta Esperanza, todas pertenecientes a las minas de Tharsis (Fig. 4.29). Los mayores aportes de contaminantes proceden de la zona de Corta Esperanza donde existen grandes escombreras ricas en sulfuros. Estos lixiviados son transportados a través de la rivera de San Agustín (Fig. 4.33) donde también confluyen los aportes contaminantes de otras pequeñas minas.

Además, el arroyo de Valdeoscuro recibe aguas ácidas de una escombrera de Filón Centro, de la galería de La Sabina (Fig. 4.34) y de la mina Vulcano (esta último de menor importancia). Por último, el arroyo Dehesa Boyal también resulta contaminado, aunque con menor intensidad, por lixiviados generados en la zona de Filón Centro (Fig. 4.31; Sarmiento, 2007; 2009b y Moreno González et al., 2020).

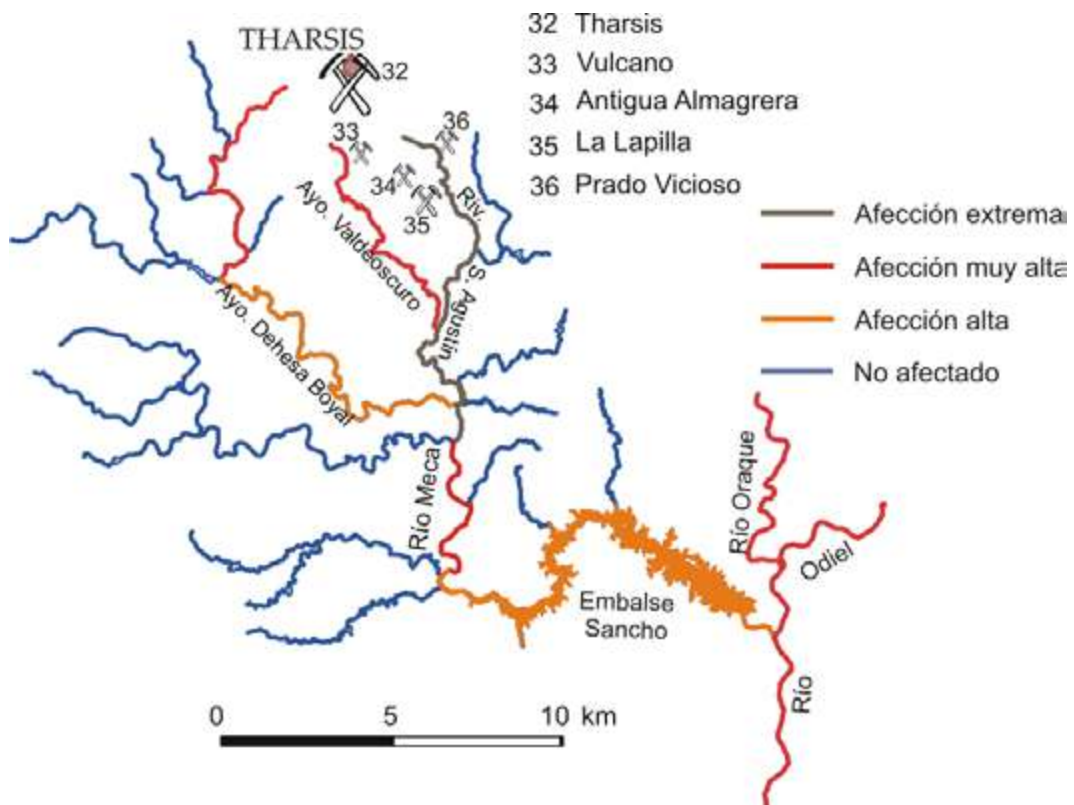


Figura 4.32: Distribución de la contaminación por aguas ácidas de mina en la subcuenca del río Meca.



Figura 4.33: Fotografía del rivera San Agustín, principal aporte de AMD al río Meca, con las escombreras de Filón Sur y Corta Esperanza al fondo



Figura 4.34: Lixiviados ácidos de color verdoso de la Galería La Sabina (minas de Tharsis) que confluyen en el arroyo de Valdeoscuro.

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. No obstante, los niveles de contaminación del río Meca antes de su entrada en el embalse del Sancho siguen siendo elevados, con concentraciones medianas de más de 10 mg/L de Fe y Zn (Tabla 4.2). Las condiciones son similares a las del Odiel en Sotiel y el Oraque tras el río Agrio, de forma que los cursos principales del Odiel, Oraque y Meca se clasifican con un nivel de afección 'muy alto'.

Los contaminantes transportados por el Meca llegan hasta el embalse del Sancho, donde la acidez es parcialmente neutralizada por los caudales de otros arroyos no afectados junto con los procesos de dilución de los contaminantes que se producen durante las avenidas. Por ello, en el embalse se produce la precipitación y procesos de coprecipitación/adsorción de los metales disueltos (Sarmiento et al., 2009a; Torres et al., 2016). No obstante, se siguen teniendo niveles de contaminantes elevados (ver capítulo 5).

4.1.3 Concentraciones antes de la ría de Huelva

En la tabla 4.3 se presenta un resumen estadístico de los valores obtenidos en la red de control de calidad del río Tinto en Niebla entre 1968 y 2022 (en el apartado 4.2.2 se muestra los gráficos de evolución). El río Tinto en Niebla presenta un valor medio de pH de 2.6, con valores inferiores a 3.0 (percentil 90) la mayor parte del año. Este valor sólo se supera durante las grandes avenidas (el pH máximo registrado es de 6.7). El agua presenta una elevada conductividad eléctrica (media de 3.4 mS/cm), sulfatos (media de 2730 mg/L) y

metales y metaloides disueltos (334 mg/L de Fe, 119 mg/L de Zn, 797 µg/L de As), etc. Hay que señalar que en la red oficial no se miden las concentraciones de Al, que son también muy elevadas y contribuyen a la acidez neta del agua.

		Media	Mediana	Mínimo	Máximo	Percentil 10	Percentil 90
pH		2.62	2.50	1.70	6.70	2.30	3.0
CE	mS/cm	3.4	2.95	0.21	12.2	1.12	6.1
Cu	mg/L	24.4	18.5	0.02	296	5.2	48.9
Fe	mg/L	334	220	0.02	4668	23.7	804
Mn	mg/L	12.8	9.1	0.09	110	2.3	26.9
SO ₄	mg/L	2730	1948	85	20091	466	6316
Zn	mg/L	53.4	29.3	0.02	730	6.4	119
As	µg/L	797	81	<ld	11710	3.0	2580
Cd	µg/L	212	120	<ld	2020	30	530
Pb	µg/L	171	98	<ld	2200	44	331

Tabla 4.3: Datos de pH, conductividad eléctrica y concentraciones disueltas del río Tinto en Niebla (red oficial de calidad del agua, periodo 1968-2022).

El grado de contaminación del río Odiel a su paso por Gibraleón es menor (Tabla 4.4). El valor medio de pH es de 3.2 y la mayor parte del año oscila entre 2.7 y 3.8 (percentiles 10 y 90). Asimismo presenta una menor conductividad eléctrica (media de 1.56 mS/cm) y concentraciones disueltas, con valores medios de 959 mg/L de sulfatos, 20 mg/L de Zn, 17 mg/L de Fe, 30 mg/L de Fe, etc. Es de destacar que las concentraciones disueltas de Al, y también las de Zn, son superiores a las de Fe (Cánovas et al., 2007),

		Media	Mediana	Mínimo	Máximo	Percentil 10	Percentil 90
pH		3.18	3.10	2.20	6.30	2.70	3.80
CE	mS/cm	1.56	1.45	0.12	4.40	0.50	2.61
Cu	mg/L	6.2	5.3	0.01	37.6	1.85	11000
Fe	mg/L	17.2	6.3	0.03	180	0.77	48.4
Mn	mg/L	12.4	10.6	0.49	52.6	3,2	25.0
SO ₄	mg/L	959	801	11.6	3960	216	1995
Zn	mg/L	20.0	15.2	0.17	86.1	4.9	42.2
As	µg/L	29.9	3.2	<ld	500	0.75	31.5
Cd	µg/L	65.3	50	<ld	270	20	130
Pb	µg/L	134	60	<ld	1180	10	454

Tabla 4.4: Datos de pH, conductividad eléctrica y concentraciones disueltas del río Odiel en Gibraleón (red oficial de calidad del agua, periodo 1968-2022).

La figura 4.35 muestra el diagrama Ficklin de un muestreo semanal en los ríos Tinto y Odiel entre los años 2002 y 2007, comparándolos con datos extremos de Iron Mountain en California (Alpers y Nordstrom, 1999) y muestras tomadas en el Distrito Minero de Riotinto (Cánovas, 2008). 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.

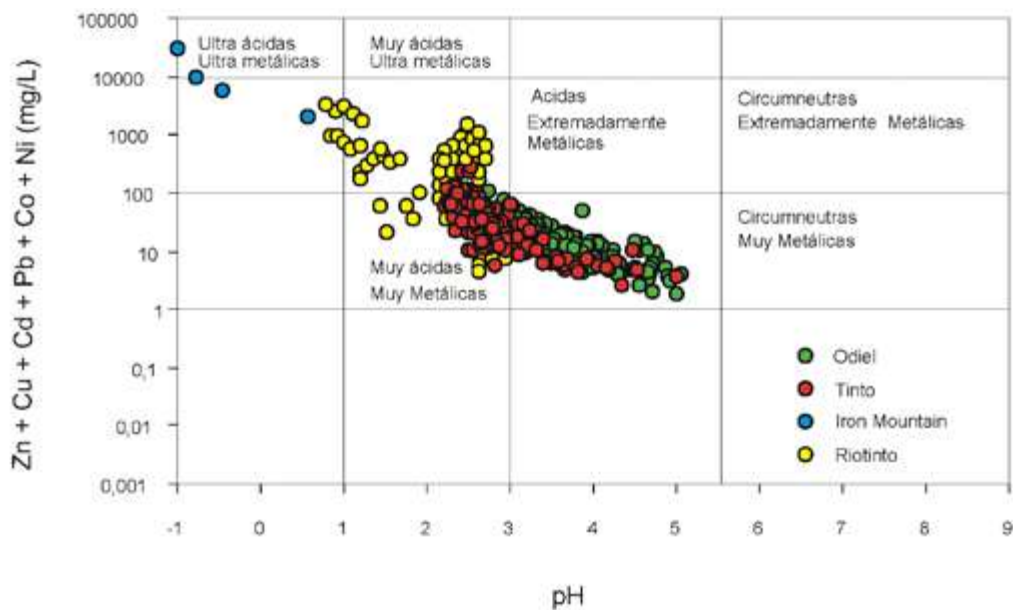


Figura 4.35: Diagrama Ficklin de las muestras analizadas en los ríos Tinto y Odiel, Iron Mountain y distrito minero de Riotinto (Cánovas, 2008).

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, sobre todo, de Iron Mountain tienen una mayor acidez y contenido metálico (estas últimas poseen los valores más extremos de contaminación por AMD documentados). 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.

La figura 4.36 muestra en forma de diagramas de caja (también conocidos como 'box and whiskers') las concentraciones disueltas analizadas por Cánovas (2008) en el río Tinto en Niebla y el Odiel en Gibrleón. 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 (o). 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. 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 (media de 334 mg/L), en el Odiel su concentración es muy inferior (media de 17.2 mg/L).

Entre los elementos minoritarios el Co es que el alcanza una mayor concentración (Fig. 4.36). En el 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 notablemente más baja que en el Tinto.

A efectos comparativos, si dividimos los valores de la media de cada elemento en el río Tinto por su equivalente en el Odiel (Fig. 4.37), se observa que la concentración en el río Tinto es aproximadamente el triple en sulfatos, Cd y Zn, y un poco mayor en el caso del Cu. Las mayores diferencias se observan respecto a Fe y As, siendo las concentraciones del Tinto 19 y 27 veces superiores, respectivamente. Por el contrario, las concentraciones de Mn y Pb son similares en ambos ríos (Fig.4.37).

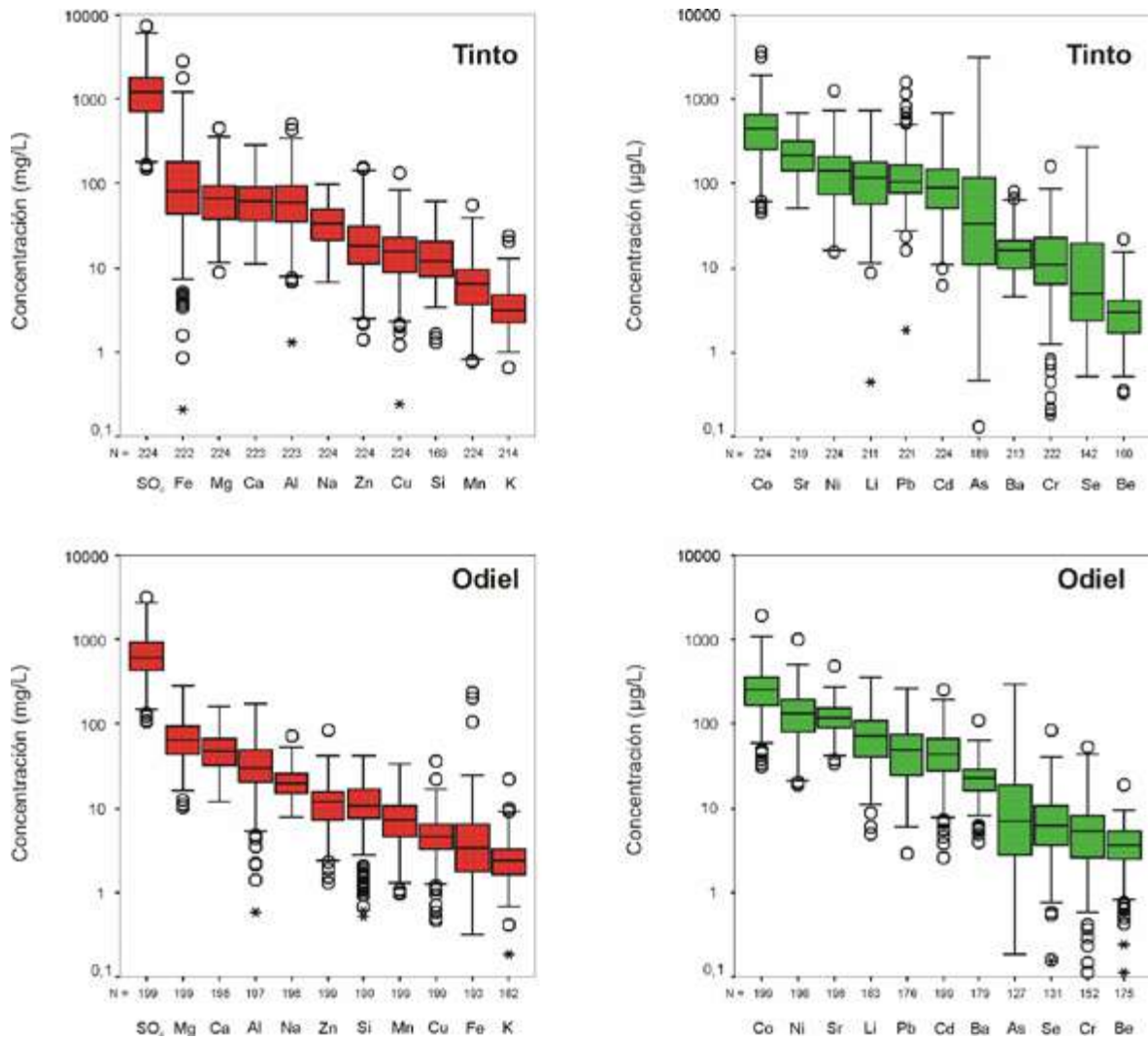


Figura 4.36: Diagramas de caja de la concentración de los elementos mayoritarios (color rojo) y minoritarios (color verde) en los ríos Tinto y Odiel (Cánovas, 2008).

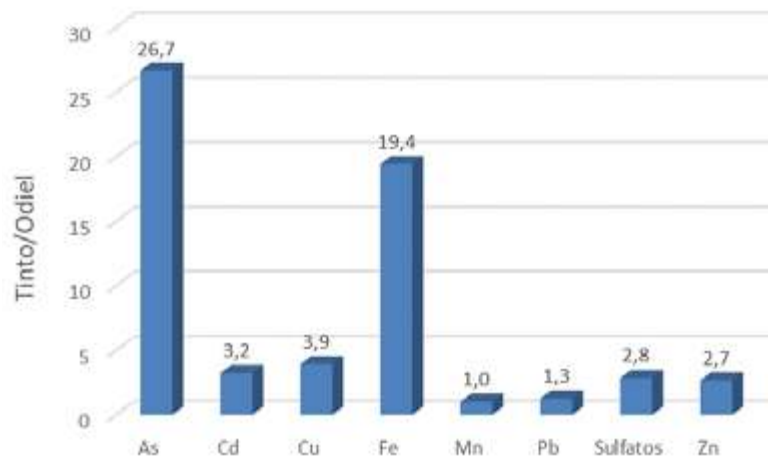


Figura 4.37: Comparación de los valores medios de las concentraciones disueltas del río Tinto en Niebla y del Odiel en Gibraleón (periodo 1968/2022).

Los sulfatos son un buen indicador de la contaminación por AMD, debido a que es un compuesto poco reactivo que se encuentra en concentraciones muy elevadas en los lixiviados ácidos y bajas concentraciones en los cursos naturales no afectados por AMD. Además, los procesos químicos que podrían detraer 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 casi el triple de contaminantes que el río Odiel. Es decir, en el río Odiel los lixiviados ácidos sufren una mayor dilución y neutralización. Como se ha expuesto anteriormente, 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. Este proceso, mucho más intenso en el río Odiel por la mayor dilución, causa las grandes diferencias en las concentraciones disueltas de Fe entre ambos ríos. Además, la 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). Aunque en menor medida, el Cu también sufre una precipitación preferencial en los oxihidroxisulfatos de Fe (Alpers et al., 1994; Gray, 1998; Olías et al., 2004). Ello explica la menor concentración de Cu en el río Odiel, casi 4 veces inferior a la del Tinto.

Por otro lado, se observa que la concentración media de Mn es igual que la del Tinto y lo mismo ocurre con Mg, Ni y Be (Cánovas et al., 2007). Esto parece estar ligado a diferencias litológicas entre las cuencas de ambos ríos, debido a una mayor abundancia de mineralizaciones hidrotermales de Mn y Ni en la cuenca del río Odiel.

Además de la mayor concentración disuelta de Fe en el río Tinto, otra diferencia con el Odiel es la forma (especie) en que se encuentra este elemento. En la figura 4.38 se representan los valores medios de la distribución de las especies de Fe obtenida a partir del programa PHREEQC (Cánovas, 2008). Debido a los elevados valores de potencial redox en el río Tinto el Fe está principalmente en su estado férrico (el 91% del hierro disuelto total). Entre las especies disueltas de Fe(III), la predominante es el complejo sulfatado FeSO_4^+ (80% del hierro férrico). En el río Odiel la proporción de Fe ferroso es mucho mayor (41%), mayoritariamente en la forma iónica libre Fe^{2+} (Fig. 4.38).

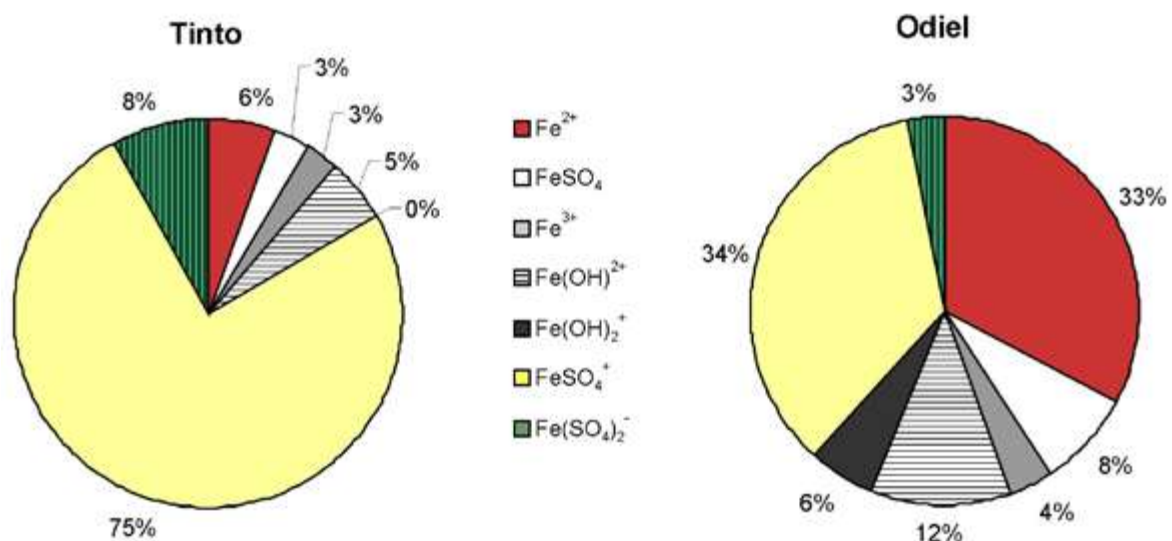


Figura 4.38: Valores medios de las especies de Fe en los ríos Tinto en Niebla y Odiel en Gibraleón (Cánovas, 2008).

Respecto a la importancia del material particulado en los ríos Tinto y Odiel, en la figura 4.39 se muestra el porcentaje de cada elemento en la fase disuelta obtenido a partir de los datos de Cánovas (2008). Un 100% indica que no existe un transporte en suspensión en forma de pequeñas partículas sólidas, mientras que por ejemplo un 75% indica que el 25% de ese elemento se transporta en forma particulada (y el 75% disuelto). En el río Tinto casi la totalidad de los elementos se encuentran principalmente en la fase disuelta, con valores superiores al 95% a excepción de As, Ba, Cr, Fe y Pb que poseen porcentajes disueltos menores al 90%. En el Odiel también la mayoría de los elementos está en forma disuelta, tan sólo Al, As, Ba, Cr y Fe presentan valores inferiores al 90%. En ambos ríos para el Cd, Co, Cu, Mn, Ni y Zn se obtienen porcentajes disueltos muy cercanos al 100%. 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 las avenidas, cuando aumenta el material en suspensión transportado hacia el estuario (Achterberg et al., 2003), el transporte en la fase particulada para algunos elementos puede ser más importante.

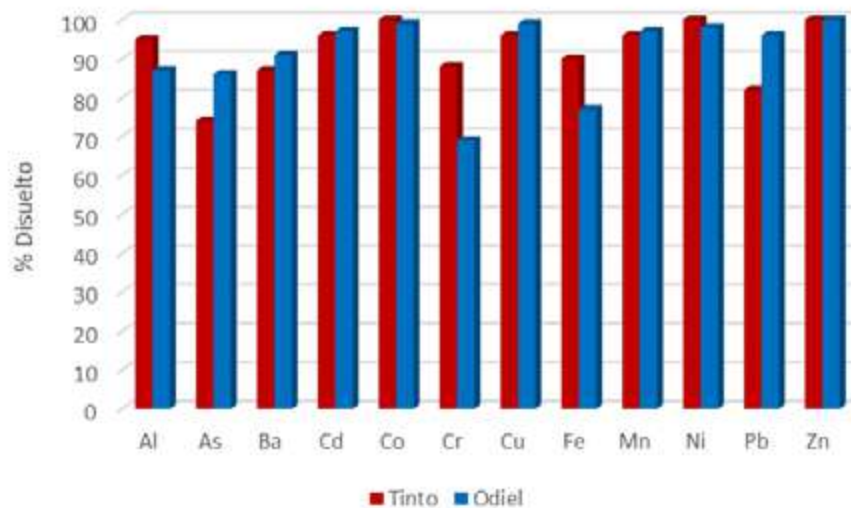


Figura 4.39: Valores medios del porcentaje disuelto de distintos elementos en los ríos Tinto en Niebla y Odiel en Gibraleón.

4.2. EVOLUCIÓN TEMPORAL

Como se comprueba en las tablas 4.3 y 4.4, en los ríos Tinto y Odiel existe una variación importante de las concentraciones de elementos tóxicos disueltos en el agua debido a:

- Variaciones estacionales a lo largo del año, por ejemplo en el verano las concentraciones son mucho mayores que durante el invierno cuando las crecidas causan una importante dilución.
- Tendencias a largo plazo debido a construcción de embalses, apertura o cierre de minas, cambios en los controles ambientales realizados en las minas, etc. Por ejemplo, el cierre de las minas puede producir un incremento de la contaminación hídrica en el entorno por el abandono de las labores de control medioambiental.
- A lo anterior se le puede sumar la liberación puntual de grandes cantidades de contaminantes debido a accidentes o fallos en el control de los lixiviados en las instalaciones mineras, como el ocurrido en Aznalcóllar en 1998, que produjo un enorme desastre en el río Guadiamar. En el año 1988 se produjo un importante vertido de lodos piríficos desde las instalaciones de mina Almagrera al río Odiel, que dejó una capa

de unos 10 centímetros de espesor en algunas zonas de su llanura de inundación (Álvarez Valero et al., 2009; Adánez Sanjuán et al., 2014). También se produjeron varios vertidos de aguas ácidas en el año 2002 desde esta zona minera, tras producirse el abandono de la empresa minera que gestionaba esta mina. El último vertido importante, que se describe con detalle en este libro, fue el ocurrido en mayo de 2017 en el Odiel desde la corta inundada de la mina La Zarza.

4.2.1. Variaciones estacionales

En los ríos afectados por drenaje ácido de minas se repite de forma aproximada un ciclo de cambios de las concentraciones de elementos tóxicos a lo largo del año. 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 piritita. Además, en estas condiciones la intensa evaporación que ocurre en las masas de agua superficiales provoca el incremento de la concentración de elementos disueltos y la sobresaturación de diversas sales sulfatadas evaporíticas (ver apartado 2.3.3), que precipitan sobre los cauces y las zonas afectadas por la minería (Buckby et al., 2003; Olías et al., 2004; Sánchez-España et al., 2005; Cánovas et al., 2007).

Estas sales suponen un almacén temporal de acidez, sulfatos y metales (e.g. Alpers et al., 1994; Cravotta, 1994; Nordstrom y Alpers, 1999b; Hammarström et al., 2005). Su disolución con las primeras lluvias después del verano, generalmente en octubre, provoca la repentina liberación de la acidez, sulfatos y metales que contienen, registrándose los niveles de contaminación más altos a lo largo del año (Fig. 4.40). Los niveles de contaminación durante el lavado de sales evaporíticas depende de la distribución e intensidad de las precipitaciones, así como de la duración del periodo seco previo y la cantidad de sales evaporíticas acumuladas. También se pueden producir estos episodios, aunque de menor magnitud, en primavera u otras épocas cuando se producen precipitaciones después de periodos sin lluvias.

A finales de otoño y principios de invierno las precipitaciones suelen ser 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 de las concentraciones de contaminantes. Por ello, aumentan ligeramente los valores de pH y disminuye la concentración de los elementos disueltos, registrándose los valores más bajos del año (Fig. 4.40). No obstante, aunque las concentraciones descienden en los años lluviosos, la cantidad de contaminantes que transporta el río se incrementa debido a la subida del caudal. En 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

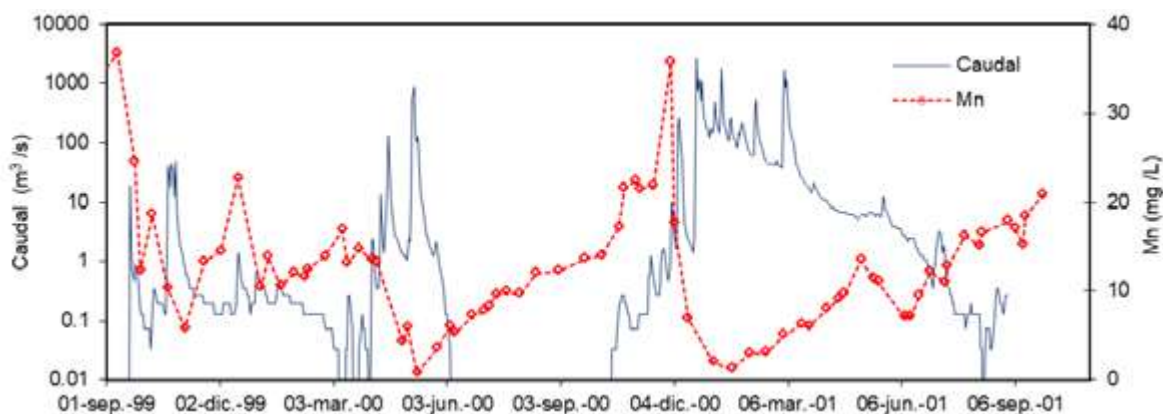


Figura 4.40: Variaciones estacionales del caudal y la concentración de Mn en el río Odiel en Gibraltár durante los años hidrológicos 1999/2000 y 2000/2001.

progresivamente mientras las concentraciones disueltas aumentan debido a un mayor porcentaje de lixiviados procedentes de los focos emisores de AMD. Como consecuencia, se produce un aumento progresivo de la concentración de los principales elementos estudiados que continúa en el verano, cerrando el ciclo de la variación anual de la calidad de las aguas.

Existen algunas excepciones a este comportamiento a lo largo del año. En las figuras 4.41 y 4.42 se ha representado la evolución de las concentraciones disueltas en forma de

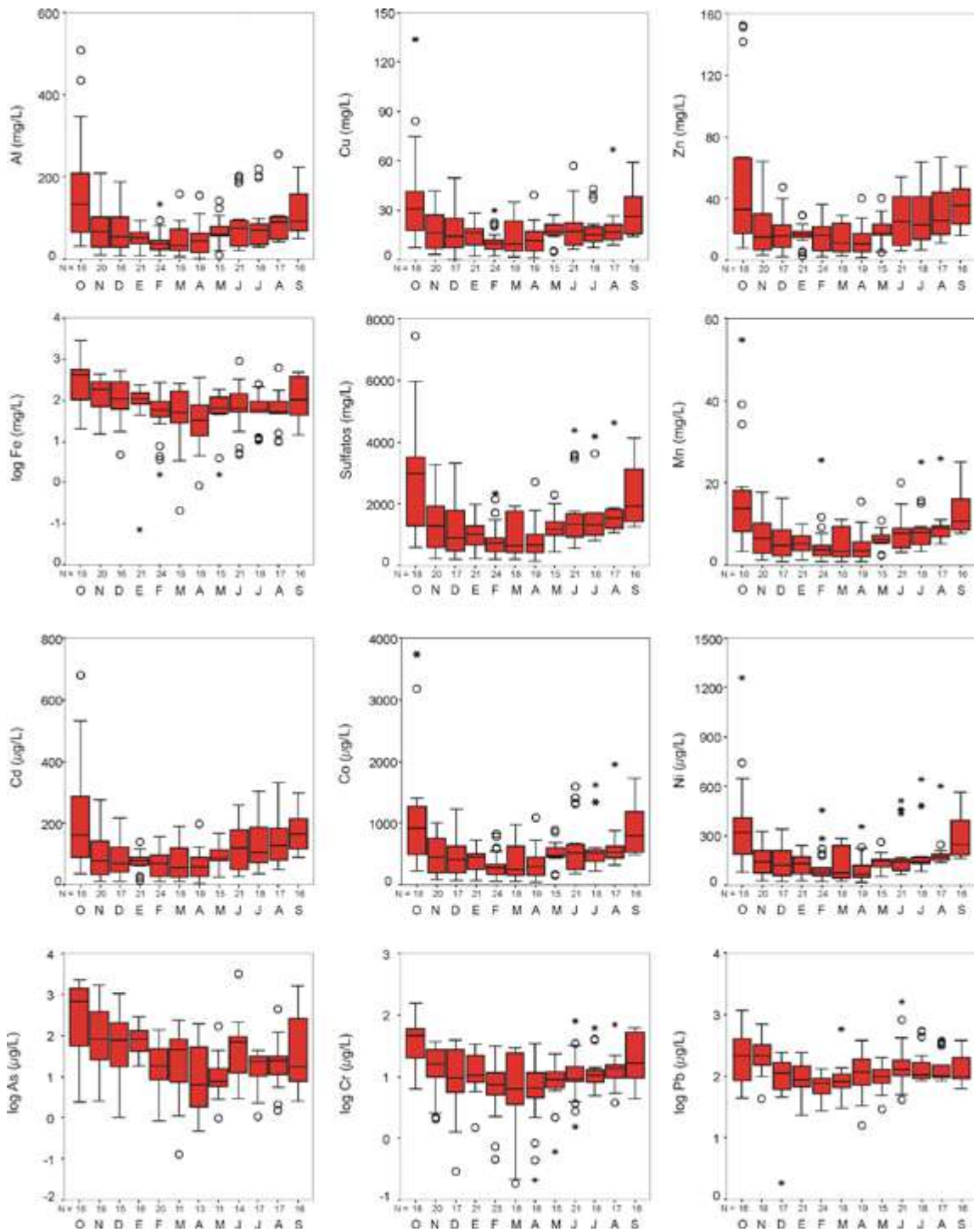


Figura 4.41: Diagramas de caja de la evolución mensual de las concentraciones disueltas del río Tinto en Niebla (Cánovas, 2008).

EL PROBLEMA DEL DRENAJE ÁCIDO DE MINAS EN LA FAJA PIRÍTICA IBÉRICA

diagramas de caja. Las concentraciones de Fe, As, Cr y Pb se han representado de forma logarítmica debido a su elevada variabilidad. Se observan, 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

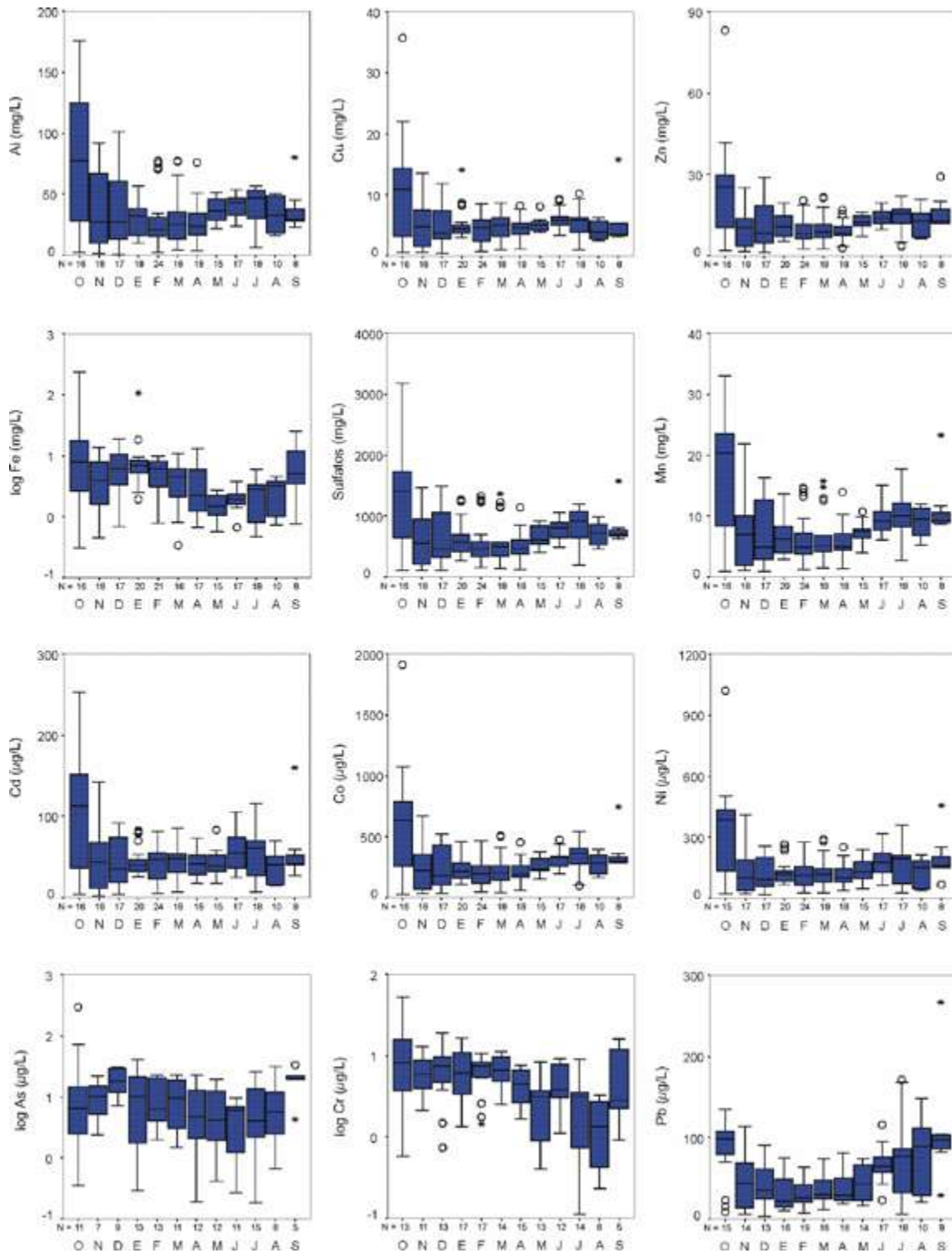


Figura 4.42: Diagramas de caja de la evolución mensual de las concentraciones disueltas del río Odiel en Gibraltor (Cánovas, 2008).

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 Fe durante el verano. En el río Odiel, la concentración de Fe desciende al inicio del estiaje (Fig. 4.42). Ello se debe a que la concentración de Fe en el Odiel es muy baja y está principalmente en forma de hierro ferroso, que tiene un comportamiento diferente al hierro férrico (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. 4.42). Ello podría indicar un cambio en el sistema de tamponamiento del pH en el Odiel durante el verano, pasando a efectuar este papel en lugar del Fe. 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. Este hecho podría deberse a que la solubilidad de la anglesita controla 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 afectados por lixiviados ácidos de mina no sólo varía a lo largo del año, también sufre variaciones interanuales debido, fundamentalmente, a que en los años más lluviosos hay una mayor dilución de los contaminantes mientras que en los años más secos aumentan las concentraciones de los elementos.

4.2.2 Tendencias a largo plazo

Para tener una visión más completa del problema de la contaminación minera en los ríos Tinto y Odiel, es necesario conocer cómo han evolucionado las concentraciones de contaminantes más allá de los valores actuales o de los años recientes. Para ello se han recopilado los datos oficiales de las redes de calidad del agua obtenidos por la Confederación Hidrográfica del Guadiana hasta el año 2007 y, posteriormente, por la Junta de Andalucía, tras asumir la gestión de los ríos Tinto, Odiel y Piedras.

Los primeros datos disponibles para los valores de conductividad eléctrica, pH y sulfatos se remontan al año 1968. Para las concentraciones de Fe y Cu las medidas comenzaron en 1973, pero para otros elementos (por ejemplo As) no existen datos de forma regular hasta finales de los 90. La periodicidad de los análisis es generalmente mensual, aunque no para todas las variables determinadas (en los últimos años es mensual para pH, conductividad eléctrica, Cd y Pb y aproximadamente trimestral para el resto de parámetros). También es destacable que existen periodos sin información (por ejemplo, desde octubre de 2002 a marzo de 2004 y desde octubre de 2015 a octubre de 2016). Tras representar las concentraciones se ha eliminado algunos datos anómalos de los primeros años de muestreo, claramente erróneos.

En las figuras 4.43 a 4.46 se muestran la evolución del río Odiel en Gibrleón y del Tinto en Niebla, antes de su desembocadura en el estuario. Las concentraciones son mayores en el río Tinto, como se ha comentado en el apartado 4.1.3. Los valores controlados muestran grandes oscilaciones dependiendo del caudal (a mayor caudal más dilución de los contaminantes) y de la época del año (las concentraciones máximas se producen al principio del otoño por la redisolución de las sales evaporíticas solubles, como se ha comentado en los apartados previos). A pesar de estas grandes oscilaciones, se observa que los valores de pH del Odiel en Gibrleón se situaron aproximadamente entre 3 y 4 desde 1968 a 1975 (Fig. 4.43). Desde 1975 a aproximadamente 1995 los valores mínimos descienden y se aproximan a 2.5. A partir de 1996, la situación mejora de forma que los pH raramente descienden de 3 y los máximos se aproximan a 5 (existen tres valores superiores a 6 que pueden deberse a caudales muy elevados o, en algún caso, a errores en la medida).

EL PROBLEMA DEL DRENAJE ÁCIDO DE MINAS EN LA FAJA PIRÍTICA IBÉRICA

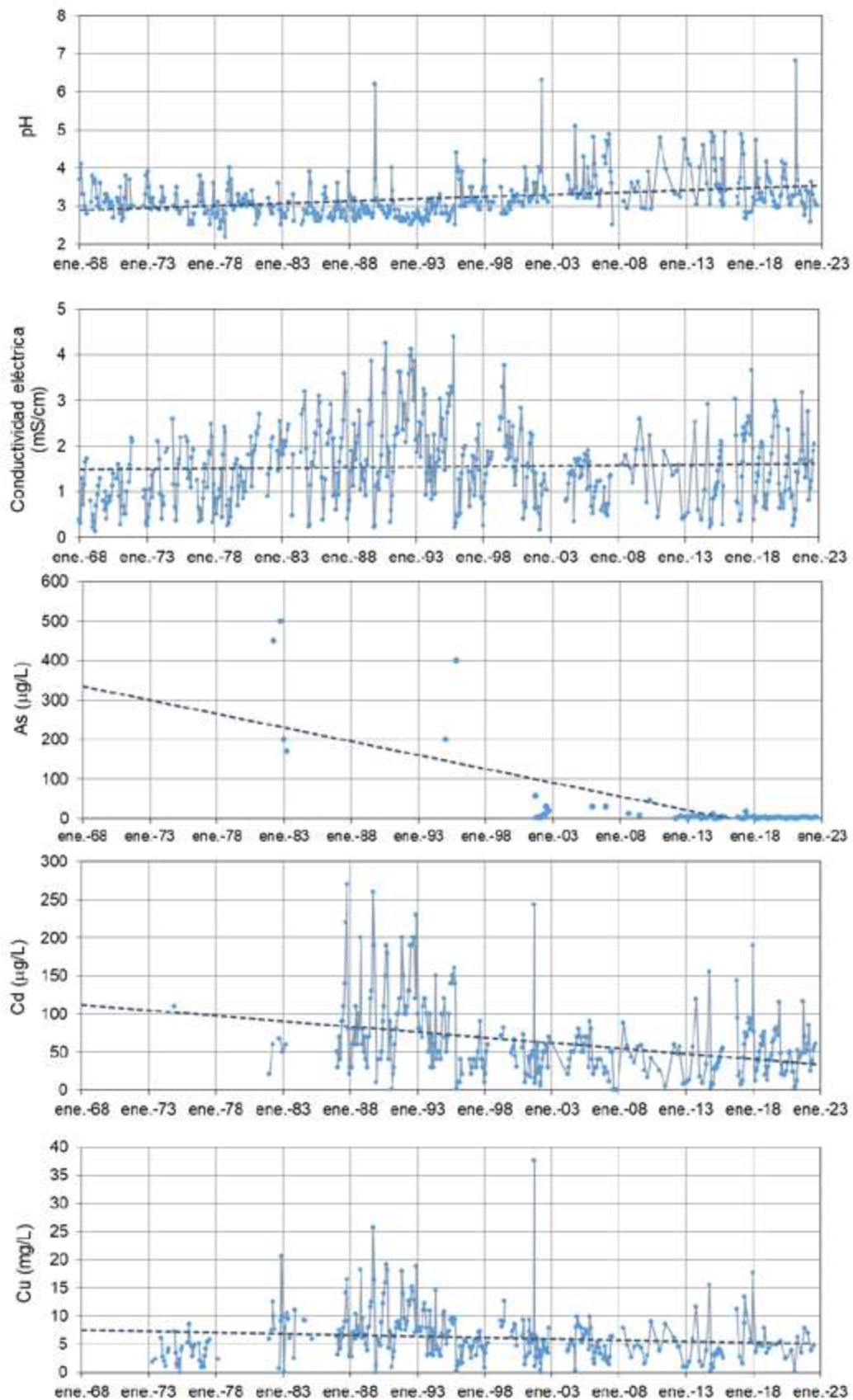


Figura 4.43: Datos históricos del río Odiel en Gibralfar de evolución del pH, conductividad eléctrica, As, Cd y Cu. La línea de trazos discontinuos representa la tendencia obtenida con un ajuste lineal.

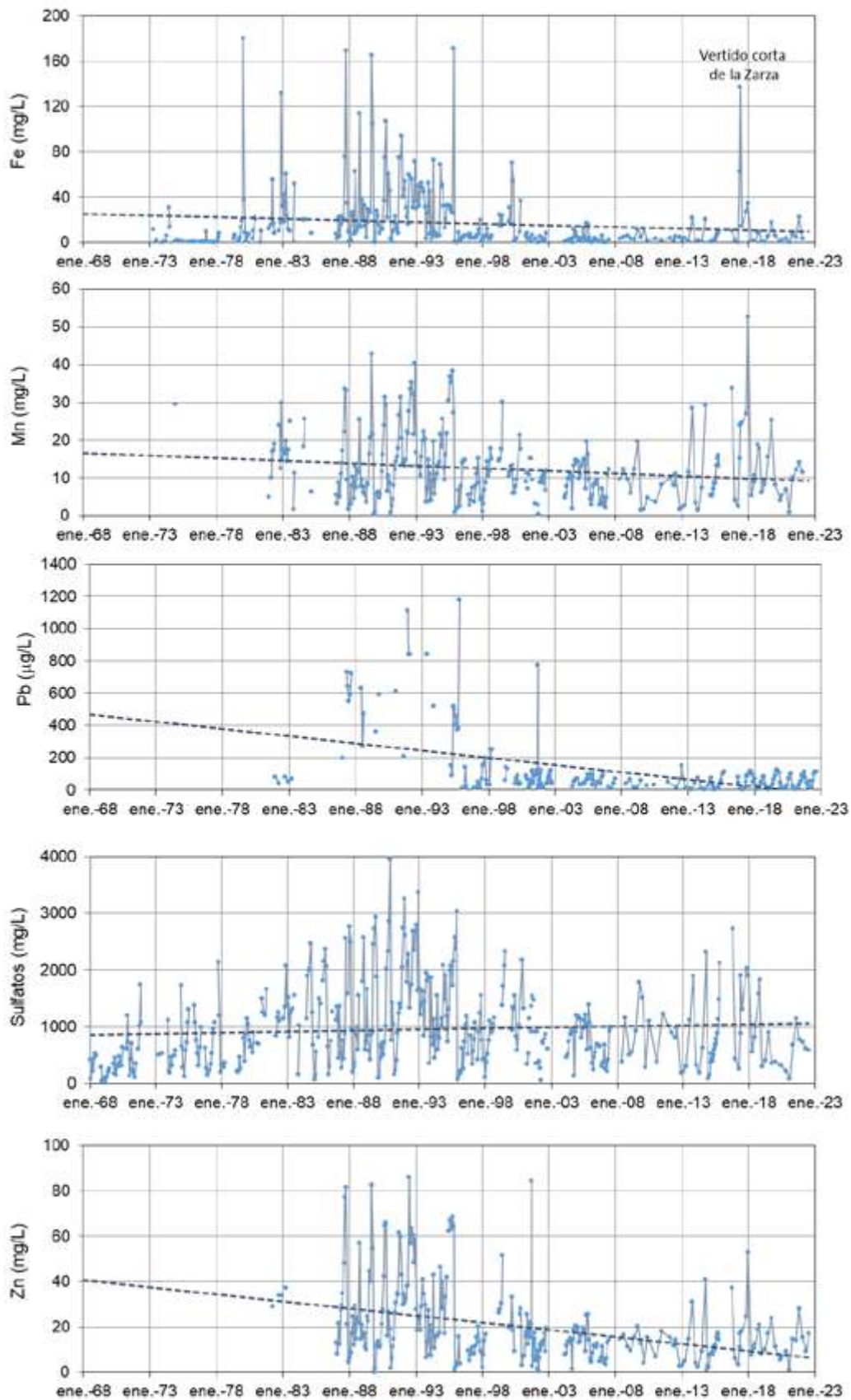


Figura 4.44: Datos históricos del río Odiel en Gibraleón de evolución de la concentración de Fe, Mn, Pb, sulfatos y Zn. La línea de trazos discontinuos representa la tendencia obtenida con un ajuste lineal.

La conductividad eléctrica y la concentración de sulfatos presentan una evolución muy parecida, ya que los sulfatos son los iones que presentan mayores concentraciones en las aguas ácidas de mina. Los menores valores de conductividad y sulfatos se presentan los primeros años de control (entre 1968 y aproximadamente 1975), coincidiendo con los valores de pH algo más elevados. A partir de ahí los valores se incrementan, alcanzando los máximos durante 1987 a 1995. Posteriormente, los valores disminuyen ligeramente, manteniéndose aproximadamente estables hasta la actualidad (Fig. 4.43). Para Cu y Fe también se observa una evolución similar, con menores valores desde el inicio de los datos en 1973 hasta 1978, valores más elevados entre 1980 y 1995 y una ligera disminución a partir de ahí hasta el final de la serie. En la concentración de Fe (Fig. 4.44) se observa un pico destacado en mayo de 2017, con una concentración próxima a 140 mg/L, debido al vertido producido varios días antes desde la corta de la Zarza (ver siguiente apartado), pues este elemento fue el que se incrementó de una forma más notable por el vertido.

En las líneas de tendencia se observa un ascenso progresivo del pH y una disminución de casi todos los elementos a excepción de los sulfatos y la conductividad eléctrica (Figs. 4.43 y 4.44). Es decir, se observa una clara tendencia a la mejora excepto para la conductividad eléctrica y sulfatos. En el caso de estos dos iones la tendencia al incremento de las concentraciones parece deberse a que sus valores durante los primeros años de la serie eran muy bajos, lo que podría estar relacionado con los mayores caudales circulantes en el Odiel antes de la construcción de varios embalses, como el Olivargas y Odiel-Perejil. Si sólo se tienen en cuenta los datos desde 1980 en adelante también se observa una tendencia al descenso.

En el río Tinto las concentraciones de contaminantes son mayores (Figs. 4.45 y 4.46). Como en el Odiel, también se pueden diferenciar los tres periodos mencionados anteriormente: 1) menores valores de conductividad eléctrica y pH ligeramente más altos hasta 1975, 2) un segundo periodo entre 1975 y 1995 con pH más bajos y mayores valores de conductividad eléctrica, y 3) una mejora de las condiciones en 1996 y un mantenimiento de los valores desde entonces hasta la actualidad. En las concentraciones de metales y sulfatos también parece observarse esta evolución, aunque para la mayoría no existen datos previos a 1980. Además, destaca un gran pico de las concentraciones en el año 2000, cuando se alcanzaron los valores máximos de Cu, Fe, sulfatos y Zn (Figs. 4.45 y 4.46). Este acusado incremento de la contaminación se atribuye a la paralización de la mina de Riotinto a finales de los años 90 del siglo pasado y el consiguiente abandono de las labores de desagüe y mantenimiento (Olías et al., 2020). No obstante, a partir del año 2000 los niveles de contaminación son notablemente menores que los que se registran durante los años 80 y 90. También se observa que la reapertura de la mina de Riotinto en el año 2015 aparentemente no ha tenido ninguna influencia en esta evolución. A lo largo de todo el periodo, se observa una clara tendencia al incremento del pH y a la disminución de las concentraciones y conductividad eléctrica (Figs. 4.45 y 4.46). El descenso es más pronunciado para arsénico, cadmio y zinc.

En resumen, tanto en el Tinto en Niebla como en el Odiel en Gibralfaró se observa: 1) un primer periodo con menores niveles de contaminación (entre el inicio de los datos y aproximadamente 1975), 2) un empeoramiento de las condiciones de 1976 hasta 1995 debido al aumento de la actividad minera a partir de 1970, que incluyó la explotación masiva de Cerro Colorado en las minas de Riotinto (Arenas Posadas, 2017) y, por último, 3) una ligera disminución de los niveles de contaminantes en 1996 (este año fue muy húmedo después de una importante sequía, lo que debió contribuir al descenso observado) y unas condiciones aproximadamente estables desde entonces. Además se detecta en el río Tinto un pico de contaminantes en el año 2000 debido al cese de las labores de mantenimiento y en el río Odiel el efecto del vertido de la corta de la Zarza de mayo de 2017. Debido a la persistencia de los procesos de generación de aguas ácidas de mina es esperable que, si no se adoptan medidas de restauración, los niveles de contaminación actuales se mantengan durante mucho tiempo.

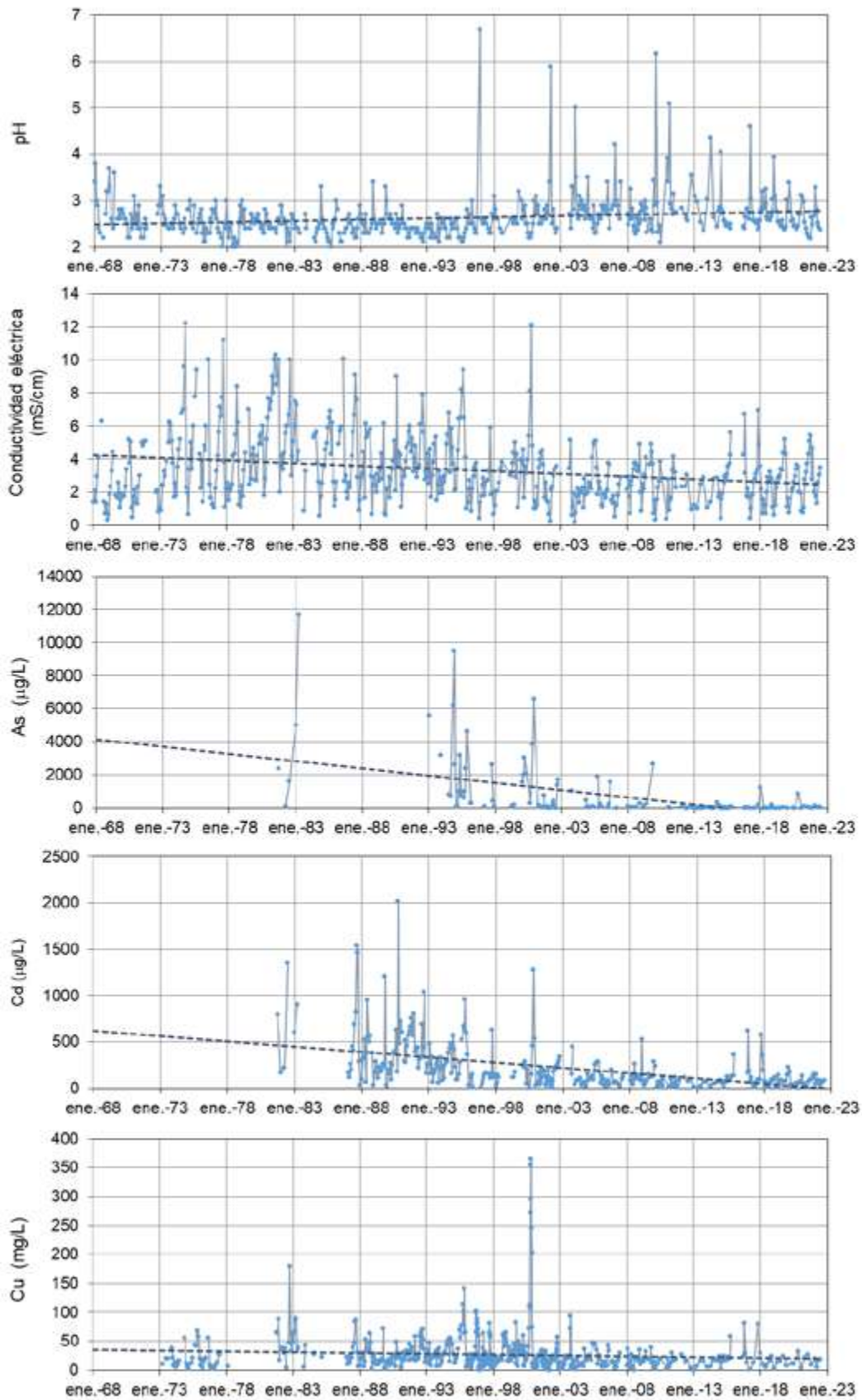


Figura 4.45: Datos históricos del río Tinto en Niebla de evolución del pH, conductividad eléctrica, As, Cd y Cu.

EL PROBLEMA DEL DRENAJE ÁCIDO DE MINAS EN LA FAJA PIRÍTICA IBÉRICA

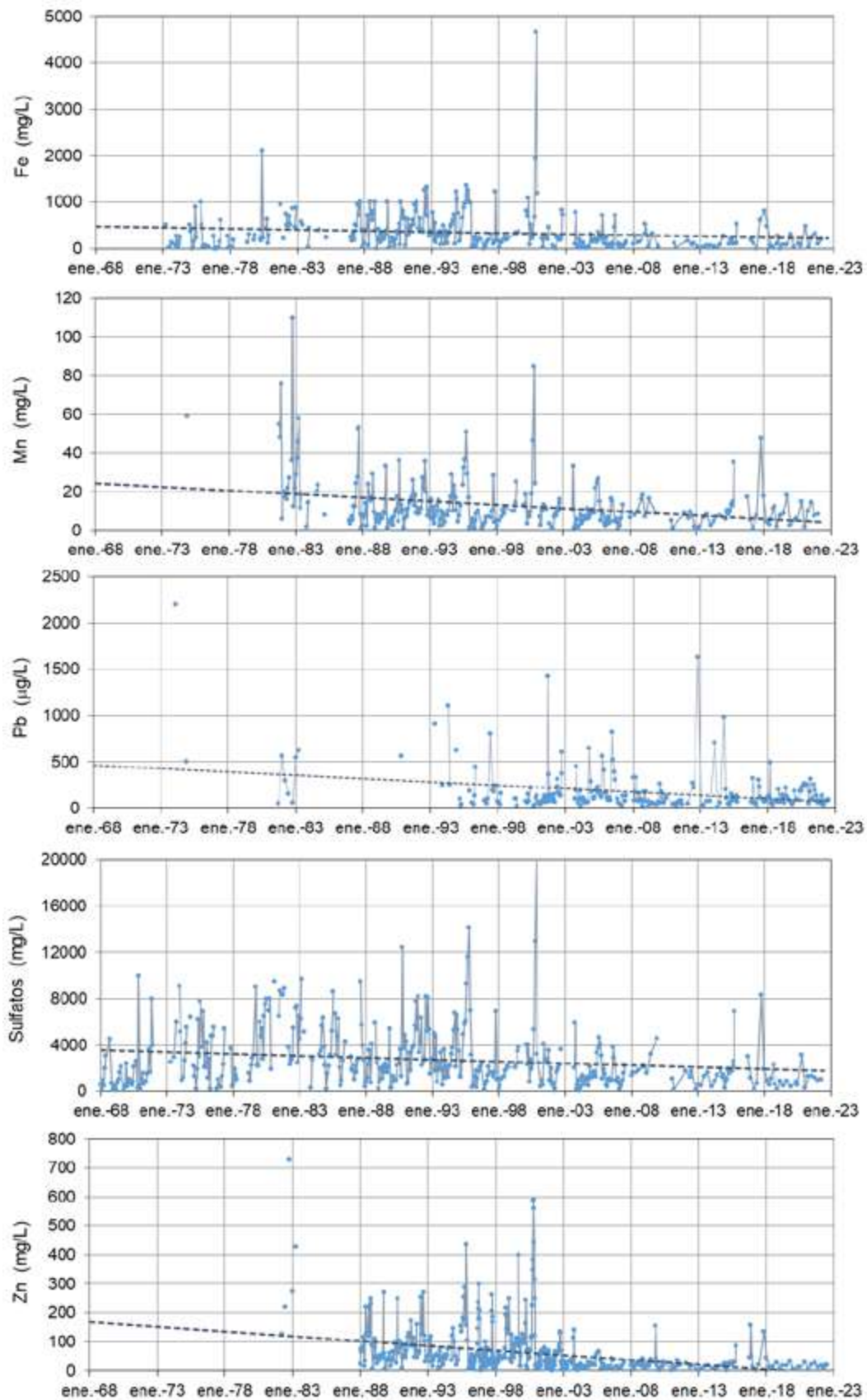


Figura 4.46: Datos históricos del río Tinto en Niebla de evolución de las concentraciones de Fe, Mn, Pb, sulfatos y Zn. La línea de trazos discontinuos representa la tendencia obtenida con un ajuste lineal.

4.2.3. Impacto del vertido de La Zarza de mayo de 2017

El 17 de mayo se produjo un vertido de aguas ácidas desde la corta de La Zarza. La causa del vertido fue la rotura de un tapón de hormigón que sellaba la galería de Los Cepos (Fig. 4.48), que no soportó la presión debido al ascenso del nivel del agua en la corta por el cierre de la mina y el consiguiente abandono de los bombes de desagüe en 1995 (Oliás et al., 2019). A partir de la superficie inundada y el descenso del nivel del agua observado en las paredes de la corta (Fig. 4.48) se estimó el volumen vertido en aproximadamente 270000 m³. Las aguas ácidas se desplazaron rápidamente a través del Barranco de Mojafre, la rivera del Olivargas y a partir de ahí al río Odiel (Fig. 4.14), llegando algún tiempo después hasta el estuario de la Ría de Huelva.

El agua vertida tenía un pH de 2.4 y condiciones extremas de conductividad eléctrica (9.1 mS/cm) y concentraciones de contaminantes, con 2883 mg/L de Fe, 624 mg/L de Al y 6,75 mg/L de As (Tabla 4.5). Se liberaron casi 800 toneladas de Fe, 168 de Al, 1.8 de As, etc. Del total vertido unos 50000 m³ quedaron retenidos en una presa minera existente en la zona y varios diques que se construyeron rápidamente en el Barranco de Mojafre, de forma que al Odiel llegó una cantidad menor de contaminantes (Tabla 4.5).



Figura 4.47: Lixiviados ácidos de la galería Los Cepos antes del vertido de La Zarza (septiembre de 2011).



Figura 4.48: Corta de La Zarza después del vertido del 17 de mayo. Se observa una banda de color amarillento causada por el descenso del nivel producido como consecuencia del vertido.

	Vertido		Cantidad que llegó al Odiel toneladas
	mg/L	toneladas	
SO ₄	13602	3673	2992
Al	624	168	137
As	6.75	1.82	1.5
Cd	0.44	0.12	0.10
Co	5.83	1.6	1.3
Cu	125	34	28
Fe	2883	778	634
Mn	208	56	46
Ni	4.53	1.2	1.0
Pb	0.76	0.21	0.17
Zn	139	38	31

Tabla 4.5: Concentraciones y cantidades de contaminantes del vertido de La Zarza

Inmediatamente después de detectarse el vertido comenzaron las actuaciones de remediación que se encaminaron, por un lado, a impedir que las aguas ácidas siguieran saliendo de la corta mediante la inyección de impermeabilizantes en la galería, lo que se consiguió totalmente 10 días después de producirse el vertido. Por otro lado, la presa minera y los diques construidos no eran totalmente estancos, de forma que se estableció un sistema para bombear aguas arriba las filtraciones producidas que estuvo funcionando hasta que se trataron las aguas ácidas retenidas. El tratamiento se realizó durante los meses de junio



Figura 4.49: Adición de grava caliza para el tratamiento de las aguas ácidas tras el vertido de La Zarza (mayo de 2017).

y julio mediante su neutralización con sosa cáustica (NaOH) y la consecuente precipitación de metales. También se intentó su tratamiento mediante la circulación del agua a través de canales rellenos de grava caliza (con diámetros de grano entre 1 y 3 cm), sin embargo esta medida fue poco efectiva porque las grandes cantidades de Fe en disolución y otros metales precipitaban entorno de las partículas de caliza al subir el pH, impidiendo su disolución por la pasivación de la grava caliza y taponando todos los huecos, de forma que el agua no podía circular a través de ellos (ver apartado 7.3).

El vertido provocó que llegara al Odiel una enorme cantidad de contaminantes (Tabla 4.5), afectando a 53 km de cursos fluviales. En esta zona el río Odiel ya está contaminado por otras minas y presenta condiciones ácidas, lo que impide que vivan peces y otros organismos acuáticos habituales en los ecosistemas fluviales, de forma que sólo existen bacterias, algas y otros microorganismos adaptados a las condiciones ácidas. Por ello, el vertido no provocó un gran desastre ambiental en el río, aunque sí produjo un significativo incremento de las concentraciones de elementos tóxicos y un cambio drástico en su color habitual (Fig. 4.50).



Figura 4.50: Fotografías del aspecto habitual del río Odiel en Sotiel (izquierda) y condiciones observadas el día 19 de mayo de 2017 tras el vertido (derecha).

En Sotiel, las concentraciones de algunos elementos se incrementaron hasta 450 veces, por ejemplo se alcanzaron concentraciones de Fe de 437 mg/L y de As de 410 µg/L (Fig. 4.51), aunque no se dispone de análisis el día 18 de mayo por lo que incluso podrían haber sido algo mayores. Después del día 19 las concentraciones descendieron de una forma rápida, desapareciendo el efecto del vertido a finales de mayo.

El vertido se propagó aguas abajo, observándose también el mismo cambio de coloración en Gibraleón. No obstante, debido a que los caudales del Odiel no eran muy elevados, el desplazamiento del pico de concentración a lo largo del río fue relativamente lento, de forma que en Gibraleón las máximas concentraciones de elementos tóxicos se produjeron el 31 de mayo, dos semanas después del vertido (Fig. 4.51) y el efecto del vertido duró hasta mediados de junio, es decir un mes después de producirse la fuga de aguas ácidas. Para la mayoría de los elementos (Al, Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Zn, etc.), las concentraciones máximas en Gibraleón fueron aproximadamente un 25% inferiores a las observadas en Sotiel. Debido a las condiciones ácidas, estos elementos se transportaron en la fase disuelta y exhibieron un comportamiento conservativo, decreciendo su concentración únicamente por procesos de dilución y dispersión hidrodinámica. Sin embargo, la concentración máxima de Fe fue un 60% inferior, indicando una fuerte precipitación a lo largo del río. Aproximadamente sólo un 1/3 del Fe vertido al Odiel llegó hasta el estuario de la ría de Huelva,

mientras que los 2/3 restantes precipitaron a lo largo del tramo afectado. Así mismo, debido a la gran tendencia del As a coprecipitar con el Fe, sus concentraciones disueltas también descendieron rápidamente y se estima que solo el 3% de As vertido alcanzó la ría de Huelva. Las concentraciones de otros elementos como Cr, Se, Pb y Ti también descendieron de forma significativa debido a procesos de coprecipitación (Olías et al., 2019).

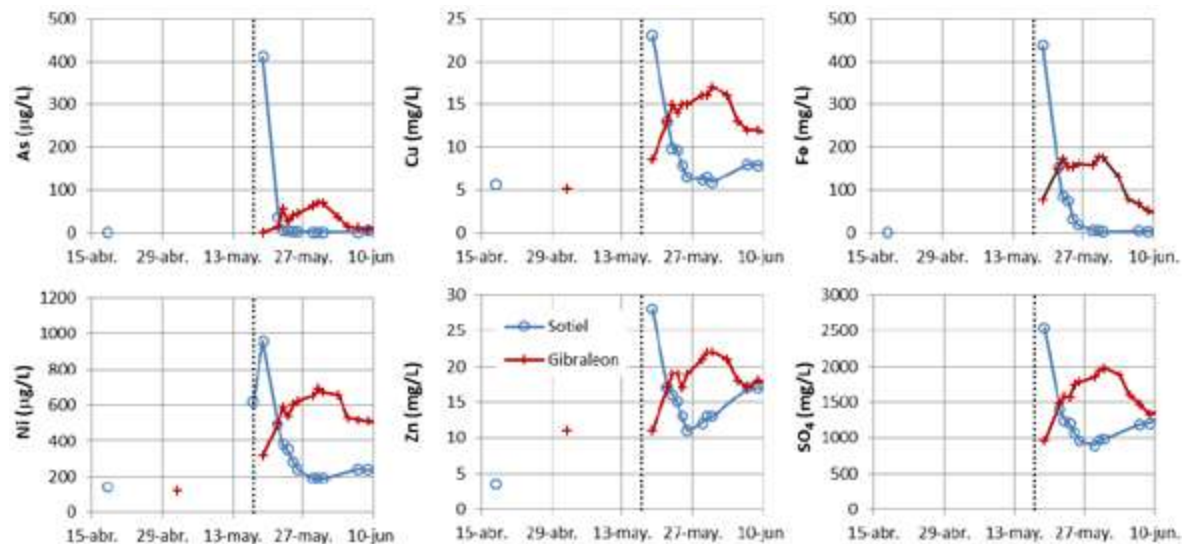


Figura 4.51: Incremento de las concentraciones disueltas de algunos elementos en Sotiel y Gibraleón por el vertido de La Zarza (primavera de 2017).

En cuanto al impacto del vertido en el estuario de la ría de Huelva, no se observaron episodios de mortalidad de organismos acuáticos, pero si se produjo un importante incremento de las concentraciones disueltas en la parte superior del estuario del Odiel, de entre 5 y 77 veces sobre los valores previos. Al igual que el río Odiel, desgraciadamente el estuario está sometido a una importante contaminación crónica por drenaje ácido de minas, que fue agravada por el vertido de La Zarza.

4.3. CARGA CONTAMINANTE

4.3.1. Metodología de cálculo

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, normalmente 1 vez al mes. 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 4.1) y multiplicarla por la aportación del río durante el mismo.

$$C_m = \frac{C_1 + C_2 + \dots + C_n}{n} \quad (4.1)$$

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.

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:

$$C_{mp} = \frac{C_1Q_1 + C_2Q_2 + \dots + C_nQ_n}{Q_1 + Q_2 + \dots + Q_n} \quad (4.2)$$

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 mucho más preciso que los anteriores (Preston et al., 1989; Quilbé et al., 2006), aunque también más laborioso pues las correlaciones no son siempre fáciles de establecer. Por ejemplo, como se ha visto en el apartado 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 resultados que se muestran 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 la concentración disuelta de Cd y caudal en el año 1996/97 en el río Tinto (Fig. 4.52). Se observa como la correlación para el conjunto del año es baja (figura superior derecha), 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 disueltas 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.4.52).

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

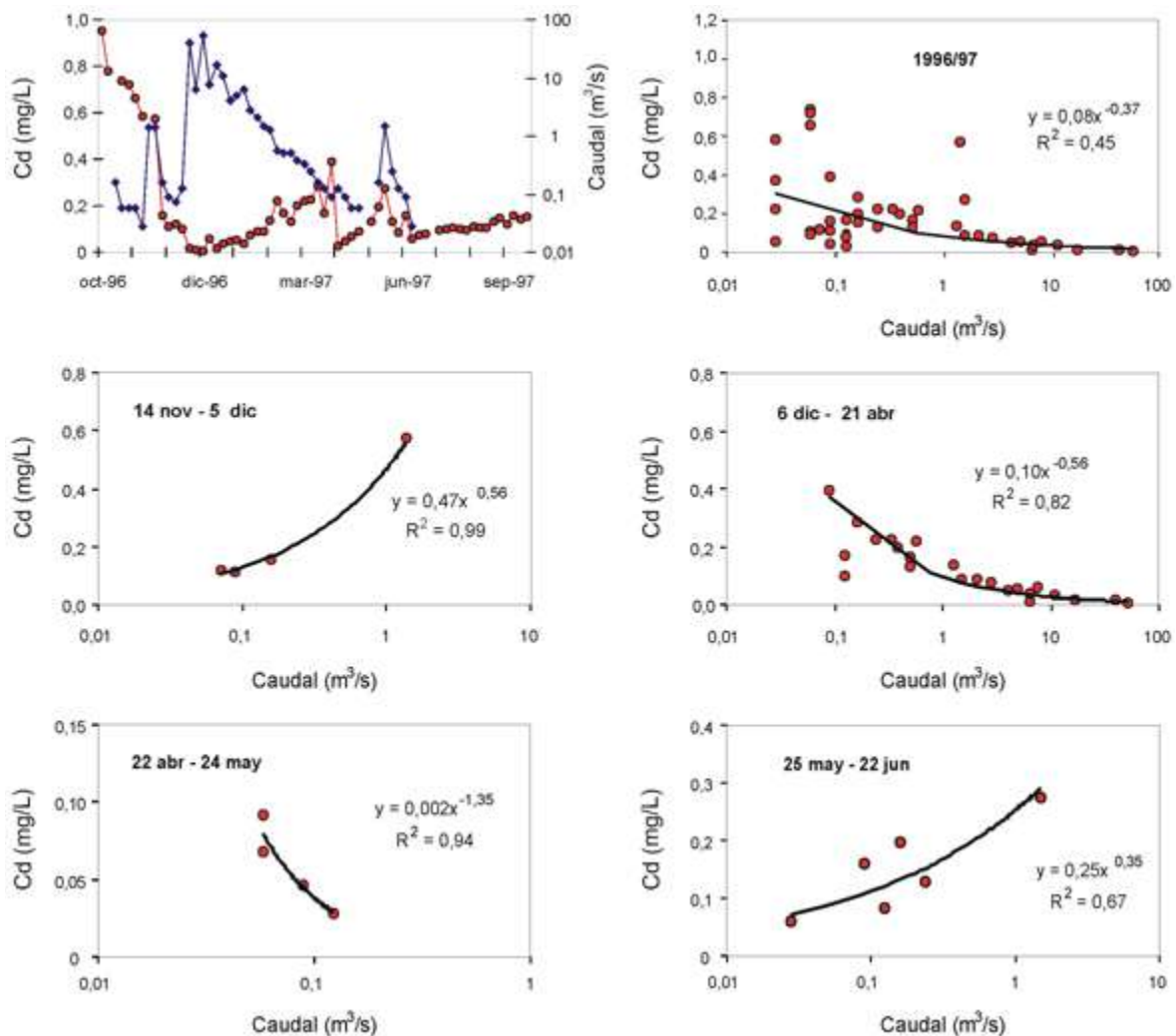


Figura 4.52: Relación entre el caudal del río Tinto y la concentración disuelta de Cd durante el conjunto del año hidrológico 1996/97 y para los distintos periodos homogéneos identificados.

(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.

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. No se puede afirmar lo mismo en cuanto a los datos de caudal. La estación de aforos del río Odiel en Gibralfón, no dispone de un vertedero (un canal artificial) por lo que la información es menos fiable y actualmente no se registran los datos de caudal. Hasta el año 2008 se calculaba el caudal a partir de la altura de la lámina de agua, registrada mediante un limnógrafo. Sin embargo, en muchos periodos anteriores este equipo presentaba fallos de funcionamiento y no hay datos disponibles de caudal. En el río Tinto, actualmente hay una estación de aforos con vertedero en el Puente Gadea (en el cruce de la carretera entre La Palma del Condado y Valverde del Camino, Fig. 4.53). Pero anteriormente presentaba los mismos problemas que la estación del río Odiel en Gibralfón, con numerosos meses sin información. En los meses donde no se dispone de



Figura 4.53: Estación de aforos actual del río Tinto en Puente Gadea (cruce con la carretera A-493 entre La Palma del Condado y Valverde del Camino).

datos de caudal, la carga contaminante se ha obtenido a partir de su correlación con las precipitaciones en las cuencas del Tinto y Odiel.

Por último, en el río Tinto la estación de aforos está situada en el Puente Gadea (Fig. 4.53), unos 12 km aguas arriba del punto de muestreo en el Puente Romano 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). El caudal del río Tinto en Niebla se puede estimar multiplicando el de Gadea por un factor de corrección igual a la relación entre las superficies de ambas cuencas vertientes, esto es 1.256 (950 km²/ 756 km²).

4.3.2. Carga contaminante transportada hasta la ría de Huelva

A partir de las relaciones entre las concentraciones de elementos y el caudal se ha estimado la carga de contaminantes disueltos que transportan los ríos Tinto y Odiel. El periodo considerado inicialmente fue entre los años hidrológicos 1995/96 a 2002/03 (Olías et al., 2006a) y posteriormente se amplió hasta el año 2005/06 (Cánovas, 2008).

En la Tabla 4.6 se muestran los valores medios totales de la carga contaminante disuelta de ambos ríos junto con los porcentajes que supone el aporte de cada uno en el total recibido por la ría de Huelva. El periodo considerado es algo más húmedo de lo normal, por tanto la carga contaminante media puede estar ligeramente sobreestimada (Olías et al., 2006). 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 contaminantes, la carga transportada por el río Odiel es de 2 a 3 veces mayor que la

transportada por el Tinto. Hay que señalar que los valores de Al, Co y Ni se calcularon con menos datos analíticos y están sujetos a una mayor incertidumbre.

	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

Tabla 4.6: Valores medios de la carga contaminante disuelta transportada por los ríos Tinto y Odiel en el periodo 1995/96 a 2005/06.

Si se comparan estos valores con los obtenidos por 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, así 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. Del mismo modo, se comprueba que las cantidades transportadas por los ríos Tinto y Odiel son mucho mayores que las transportadas por grandes ríos de zonas industriales europeas como el Elba, el Sena y el Rin (Olías et al., 2010).

En la figura 4.54 se ha representado la carga contaminante disuelta transportada por los ríos Tinto y Odiel en este periodo. Se observa que la evolución está controlada principalmente por las precipitaciones, de forma que los años más lluviosos los ríos transportan más contaminantes. Durante los últimos años (2002 a 2006) se produce un descenso en la carga contaminante por que fueron más secos. Es decir, aunque las concentraciones bajan durante las avenidas, la cantidad de contaminantes transportados en estos periodos se incrementa de una forma notable debido a los mayores caudales.

Los contaminantes transportados por el río Tinto proceden exclusivamente de las minas de Riotinto y, en menor medida, de Peña del Hierro. Respecto al río Odiel, a partir de un modelo hidrológico y las relaciones de los caudales obtenidos con las concentraciones de contaminantes, Galván et al., (2016) obtuvieron que, en el periodo 1980/2010, aproximadamente el 50% de la carga contaminante disuelta que llega a la ría de Huelva procede de las minas de Riotinto. Los valores medios de carga contaminante calculados de esta forma fueron parecidos a los de la tabla 4.6 excepto en el caso del Al, para que el Galván et al. (2016) obtuvieron un valor muy superior (9100 ton/año) lo que indica que el dato de la tabla 4.6 estaría subestimado.

Durante el año 2017/18 se realizó un muestreo detallado en la estación de aforos del Río Tinto en Gadea, con la ayuda de un automuestreador. Se tomaron muestras con intervalos entre 2 y 24 horas, con mayor frecuencia durante las crecidas y menor durante los periodos sin precipitaciones. De todas las muestras se seleccionaron para analizar 143, lo que permitió una precisa caracterización de la evolución de la concentración de conta-

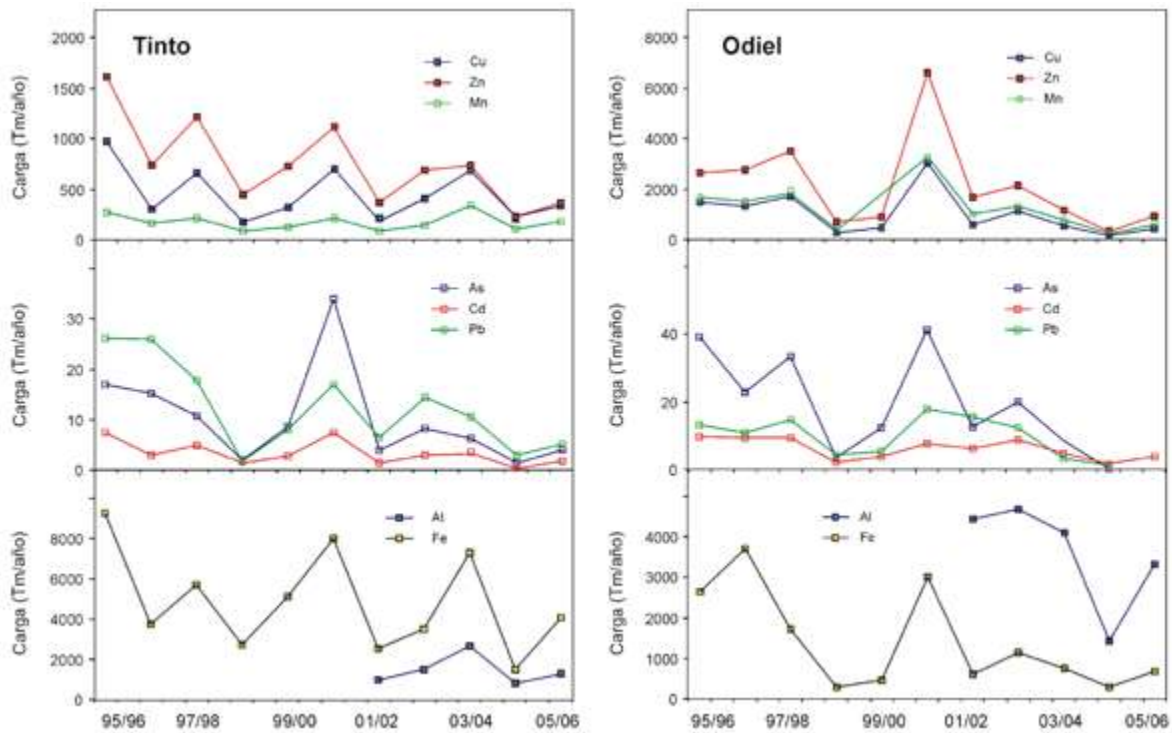


Figura 4.54: Evolución de la carga contaminante disuelta transportada por los ríos Tinto y Odiel hacia el estuario de la ría de Huelva desde 1995 a 2006.

minantes. La carga contaminante se calculó interpolando las concentraciones entre dos muestras consecutivas y multiplicándolas por el caudal en cada momento. La precipitación en ese periodo (2017/18) fue similar a la media, aunque el otoño e invierno fueron secos y las precipitaciones más intensas se concentraron en el mes de marzo. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 4.7, el río Tinto transportó casi 5000 toneladas de Fe, 2600 de Al, 680 de Zn, 560 de Cu, etc. Los valores coinciden con los obtenidos para el periodo 1995/96-2005/06 a excepción de As y Al (Olías et al., 2020).

	tn/año		tn/año
SO ₄	49420	Cu	556
Al	2593	Fe	4963
As	3.6	Mn	234
Cd	2.1	Ni	3.0
Co	15	Pb	15
Cr	0.44	Zn	683

Tabla 4.7: Carga contaminante disuelta en el río Tinto obtenida a partir de un muestreo detallado durante el año 2017/18.

La distribución anual de la carga contaminante se muestra en la figura 4.55. En el mes de marzo, la aportación de agua del Tinto fue el 65% del total anual y, por tanto, también se transportó la mayor parte de los contaminantes, en especial el Pb (86% del total anual), debido a que su concentración se incrementó durante las crecidas. El As tuvo un comportamiento especial y fue transportado mayoritariamente en los meses de diciembre y enero. Ello se debe al diferente comportamiento hidroquímico de este elemento (Olías et al., 2020).

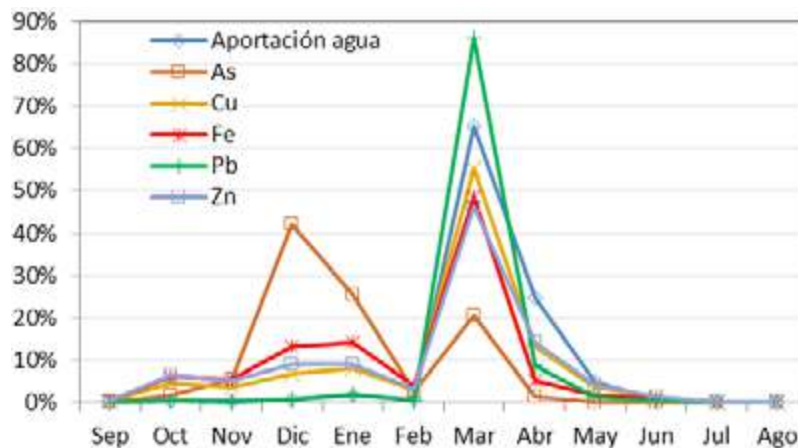


Figura 4.55: Distribución mensual de la aportación de agua y de la carga contaminante disuelta de algunos contaminantes mineros en el río Tinto durante el año 2017/18.

Todos los valores comentados en este apartado se refieren a concentraciones disueltas, sin embargo algunos elementos (fundamentalmente As, Fe, Cr y Pb) se transportan principalmente como material particulado. Así por ejemplo, en el río Tinto durante el muestreo detallado del año 2017/18 se encontró que el material particulado para Al, Cd, Co, Cu, Ni y Zn fue despreciable (menos del 2% del total) mientras que para el Cr y Pb fue entre el 10 y el 30% del total, para el Fe entre el 30 y 50% y para el As fue importantísimo, con más del 90% del total (Olías et al., 2020). Así mismo, en el estudio de una avenida en el río Odiel se comprobó que la carga disuelta de As fue insignificante, pero existió un importante transporte de este elemento en la fase particulada. Así mismo la carga particulada de Fe fue 37 veces más elevada que la disuelta y la de Pb 8 veces superior (Cánovas et al., 2012).

Cuando esos aportes llegan a la ría de Huelva se mezclan con el agua de mar, el pH se incrementa y como consecuencia muchos elementos no son estables en disolución y precipitan (e.g. Grande et al., 1999 y 2003; Hierro et al., 2014). Como consecuencia, los niveles de contaminación de los sedimentos en la ría de Huelva son elevadísimos, algunos elementos pueden entrar en la cadena trófica suponiendo un gravísimo problema ambiental como se detalla en el capítulo 6.

4.4 CONCLUSIONES PRINCIPALES

El río Tinto está afectado por las minas de Peña de Hierro en su cabecera y, con mucha mayor intensidad, por las minas de Riotinto. En la zona de Peña de Hierro hay algunas surgencias ácidas naturales, pero sus caudales son bajos y sus condiciones son mucho menos extremas (concentraciones de contaminantes unas 1000 veces inferiores que los lixiviados producidos en las instalaciones mineras). Desde que abandona las minas de Riotinto no recibe más aportes contaminantes, de forma que las concentraciones disminuyen progresivamente debido a dilución con arroyos no afectados así como por la precipitación de Fe y coprecipitación de otros elementos (especialmente As). No obstante, antes de la ría de Huelva aún tiene niveles extremos de contaminantes, con valores medios de 334 mg/L de Fe, 53 mg/L de Zn, 797 µg/L de As, etc.

El río Odiel recibe aportes contaminantes de numerosas minas, siendo los más importantes los procedentes de las minas de Riotinto. Otras minas muy contaminantes son las de Tharsis, San Telmo y La Zarza. Los cursos fluviales del Odiel tienen niveles de afección muy variados, desde concentraciones muy pequeñas de contaminantes en algunos tramos y épocas del año, a una contaminación extrema en otros. El curso principal del Odiel pre-

senta un nivel de contaminación 'muy alto' desde la confluencia del río Agrio, procedente de las minas de Riotinto, hasta su desembocadura en la ría de Huelva. Los cursos principales de los ríos Oraque y Meca también presentan un nivel de afección similar.

Las concentraciones de la mayoría de contaminantes del Odiel antes de la ría de Huelva son unas 3 veces inferiores a las del Tinto, reflejando que el río Tinto recibe en relación a su caudal casi el triple de contaminantes que el Odiel. Como consecuencia, en el río Odiel los lixiviados ácidos sufren una mayor dilución y neutralización y existe una mayor precipitación de Fe y coprecipitación de As, por ello en el río Tinto las concentraciones de estos elementos son mucho mayores que en el Odiel (entre 19 y 26 veces).

Los niveles de contaminantes de origen minero siguen un ciclo estacional. Durante el verano la oxidación de los sulfuros, la menor dilución con aguas no afectadas y la evaporación provoca un incremento progresivo de la concentración de elementos disueltos y la precipitación de sales sulfatadas evaporíticas. Estas sales son solubles y se redisuelven con las primeras lluvias después del verano, generalmente en octubre, provocando la repentina liberación de la acidez, sulfatos y metales que contienen, registrándose los niveles de contaminación más altos del año. También se pueden producir estos episodios, aunque de menor magnitud, en primavera u otras épocas cuando se producen precipitaciones después de algún tiempo sin llover. En el invierno las grandes avenidas producen una dilución de los contaminantes, reduciéndose las concentraciones. Durante la primavera las concentraciones comienzan a ascender, cerrándose el ciclo anual.

Los datos históricos de calidad del agua tanto en el Tinto en Niebla como en el Odiel en Gibraleón, disponibles a partir de 1968, permiten diferenciar tres periodos con distintos niveles de contaminación: 1) un primer periodo con relativamente menores niveles de contaminación (entre el inicio de los datos y aproximadamente 1975), 2) un empeoramiento de las condiciones de 1976 hasta 1995 debido al aumento de la actividad minera sin medidas de control ambiental y, por último, 3) una ligera disminución de los niveles de contaminantes a partir de 1996 hasta la actualidad. No obstante, debido a la persistencia de los procesos de generación de aguas ácidas de mina es esperable que, si no se adoptan medidas de restauración, los niveles de contaminación actuales se mantengan durante mucho tiempo.

Las concentraciones de contaminantes también están influidas por las actuaciones realizadas en las principales minas, que pueden producir una reducción o un incremento en la emisión de contaminantes. Así, en el año 2000 se observó un gran pico de contaminación en el río Tinto ligado a la paralización de las actividades de control medioambiental. A ello se le puede sumar la liberación puntual de grandes cantidades de contaminantes debido a accidentes, como el vertido de casi 300.000 m³ de aguas ácidas con condiciones extremas desde la corta inundada de la Zarza en mayo de 2017, que supuso un notable agravamiento de las condiciones del río Odiel y de la parte alta de su estuario.

Los ríos Tinto y Odiel transportan anualmente una enorme cantidad de contaminantes disueltos hacia la ría de Huelva, con casi 7000 toneladas de Fe, 2750 de Zn o 1450 de Cu, así como cantidades elevadas de otros elementos muy tóxicos como As, Cd o Pb. Para dar una idea de la magnitud de estas cifras, si se comparan estos datos con los valores estimados por GESAMP (1987) de la cantidad de metales disueltos que llegan hasta los océanos y mares de todo el mundo, se obtiene que sólo los ríos Tinto y Odiel aportarían el 47% de Zn y el 14% de Cu. Aunque las concentraciones de contaminantes son 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, aportados mayoritariamente por el Tinto.

Durante los periodos de avenidas las concentraciones disueltas en el agua descienden, pero el gran incremento de caudal hace que la carga de contaminantes se incremente de una forma muy notable, de forma que estos periodos suponen un porcentaje muy importante de la cantidad anual transportada por los ríos Tinto y Odiel.



EL PROBLEMA DEL DRENAJE ÁCIDO DE MINAS EN LA FAJA PIRÍTICA IBÉRICA

La mayoría de los contaminantes de origen minero (como Al, Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Zn y sulfatos) se transportan en la fase disuelta, de forma que el transporte en suspensión es despreciable. Sin embargo, para Cr, Fe y Pb el transporte particulado puede suponer un porcentaje importante del total, mientras que es mayoritario en el caso del As.

An aerial photograph showing a large-scale mining operation. In the foreground, a dark, calm reservoir is visible on the left. The middle ground is dominated by extensive, terraced mining pits with reddish-brown soil. In the background, a range of hills is visible under a cloudy sky, with several wind turbines scattered across the landscape. A semi-transparent white rectangular box is overlaid in the center of the image, containing the number '5' and the title text.

5

AFECCIÓN A EMBALSES Y CORTAS MINERAS INUNDADAS

5.1. ACIDIFICACIÓN DE EMBALSES DE LA FAJA PIRÍTICA IBÉRICA

5.1.1. Introducción

La calidad del agua de los embalses está fuertemente condicionada por las actividades que se realizan en sus cuencas vertientes (Igarashi y Oyama, 1999; Cánovas et al., 2016). En zonas afectadas por minería de sulfuros, el principal proceso que provoca la degradación de las masas de aguas es el drenaje ácido de minas. La carga de acidez que recibe el embalse va a depender de la cantidad de residuos mineros conteniendo sulfuros que existan en su cuenca vertiente. Esta acidez puede ser neutralizada por mecanismos de atenuación natural como los procesos de disolución de las rocas encajantes, especialmente si existen materiales carbonatados que son muy efectivos neutralizando la acidez (reacciones 2.8 a 2.10). La precipitación de sales evaporíticas (reacciones. 2.24 a 2.26) durante el estiaje en las zonas mineras y los cauces afectados por aguas ácidas retienen temporalmente parte de la acidez liberada durante los procesos de AMD. Sin embargo, con la llegada de las primeras precipitaciones estos minerales se redisuelven, llegando de nuevo la acidez a las masas de agua. La susceptibilidad de un embalse a ser acidificado dependerá, por tanto, del balance entre la carga de acidez liberada en su cuenca de drenaje y la capacidad de neutralización.

Además, factores hidrológicos como la interacción entre el agua subterránea y superficial, la variabilidad espacial y temporal en las fuentes de acidez y la generación de escorrentía desempeñan un rol muy importante en los procesos de acidificación de los embalses (Blodau, 2006). Entre estos factores, la generación de escorrentía es un parámetro crítico especialmente en climas semiáridos, caracterizados por largos periodos de estiaje y eventos cortos pero intensos de precipitaciones, cuando el caudal de los cursos fluviales aumenta notablemente (Fig. 5.1). Durante estos eventos, grandes volúmenes de agua y sedimentos son transportados desde la cuenca vertiente hasta los embalses. Por ejemplo, en una investigación sobre el transporte de contaminantes desde el río Meca hasta el embalse del Sancho, Cánovas et al. (2017) encontraron que, durante las lluvias de noviembre de 2012, se transportó el 19% de la aportación anual de agua hacia el embalse, con el 39% de la acidez anual y el 43% de la carga disuelta de Fe, As y Pb. El transporte de material particulado durante este periodo también fue muy importante, con aproximadamente 332 ton de Fe, 49 ton de Al, unos 800 kg de As o 370 kg de Pb, que se depositaron en los sedimentos del fondo del embalse.

Al igual que en los lagos, en los embalses la estabilidad de la columna de agua viene controlada por la relación entre el área superficial del embalse y su profundidad, así como la variación de las temperaturas en la zona a lo largo del año (Wetzel, 2001). En nuestro contexto climático, durante la primavera y el verano la capa superficial se calienta y, por tanto, su densidad disminuye, de forma que no se mezcla con la parte más profunda, de mayor densidad. De esta manera se forma una estratificación térmica de la columna de agua, que se divide en 3 capas con características diferentes (Fig. 5.2): i) el *epilimnion* o capa superior, que se caracteriza por su mayor temperatura y elevada concentración de oxígeno disuelto, debido a que está en contacto con la atmósfera, ii) el *metalimnion* o ter-



Figura 5.1: Caudal del río Tinto en Gadea (carretera de La Palma del Condado a Valverde del Camino) en condiciones normales (izquierda) y durante una avenida (derecha), cuando la carga contaminante transportada se incrementa fuertemente.

molina, caracterizado por un gradiente de temperatura, y iii) el *hipolimnion* o capa inferior, que posee una menor temperatura y está en contacto con los sedimentos del embalse ricos en materia orgánica, donde se pueden alcanzar condiciones reductoras si se agota el oxígeno disuelto. A lo largo del otoño e invierno la temperatura del agua del *epilimnion* disminuye progresivamente, de forma que se llega a un momento en que toda la columna de agua tiene la misma temperatura, y por tanto, igual densidad y se produce la mezcla de agua (en inglés *turnover*) desapareciendo la estratificación térmica e igualándose la concentración de oxígeno disuelto en toda la columna (Fig. 5.2).

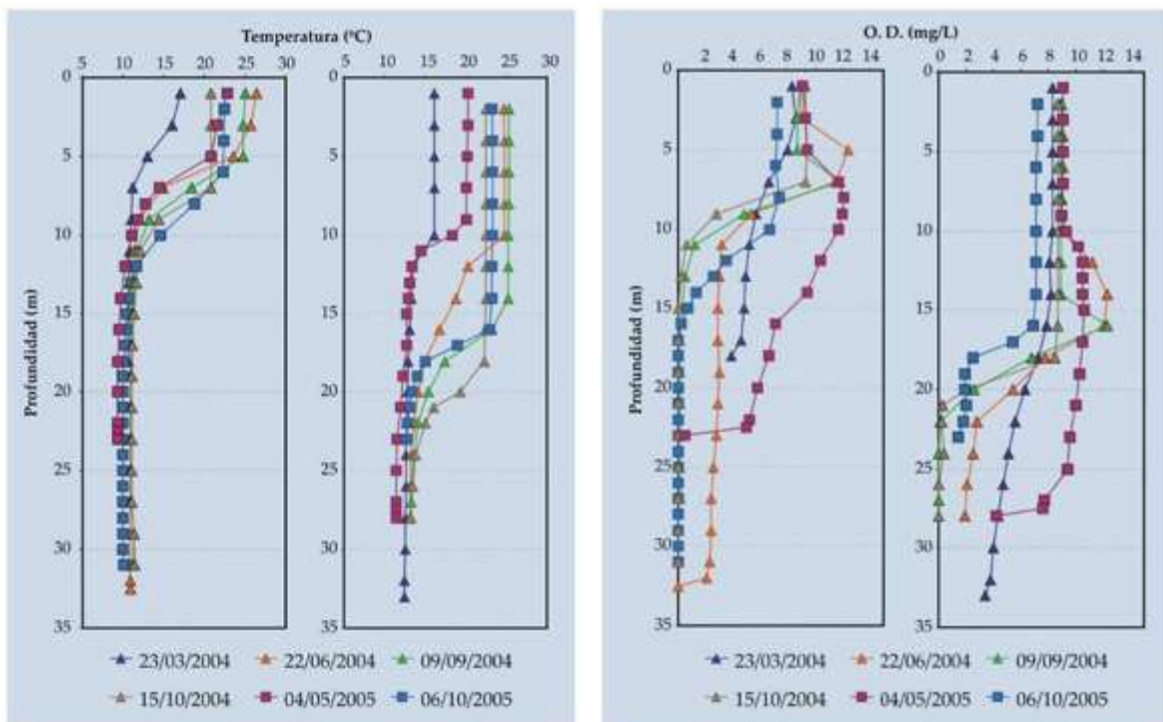


Figura 5.2: Variación estacional de la temperatura y concentración de oxígeno disuelto (O.D.) en la columna de agua de los embalses Olivargas (izq.) y Sancho (der.) debido a los procesos de estratificación térmica (Sarmiento, 2007).

Estos procesos de estratificación y mezcla van a afectar notablemente a la movilidad de los metales disueltos, fundamentalmente por las diferentes condiciones de pH y potencial redox. Así por ejemplo el Fe(III) precipita a valores de pH superiores a 3 y el Al a valores por encima de aproximadamente 4.5 mientras que otros metales necesitan valores más elevados para precipitar (ver Fig. 2.11). De esta forma, algunos metales transportados en forma disuelta por los cursos de agua que alimentan al embalse, pueden precipitar si sube el pH, pasando a estar en forma de pequeñas partículas sólidas que decantan, depositándose en los sedimentos del fondo. Estos procesos dan lugar a la formación y acumulación de óxidos y oxihidroxisulfatos metálicos en los sedimentos del embalse (Torres et al., 2013). Sin embargo, si se agota el oxígeno disuelto en el hipolimnion y se alcanzan condiciones reductoras, se puede producir la redisolución de estos óxidos y oxihidroxisulfatos metálicos, liberando de nuevo los metales a la columna de agua (Raiswell y Canfield, 2012).

En la parte española de la FPI existen 5 grandes embalses con capacidad mayor de 10 hm³ que reciben lixiviados mineros: Sancho y Olivargas en la cuenca del río Odiel, Andévalo y Chanza en la cuenca de la riera del Chanza, y Agrío en la cuenca del río Guadiamar (Fig. 5.3). Además, en 2014 se inició en la confluencia de los ríos Oraque y Odiel la construcción de la presa de Alcolea con una capacidad de embalse prevista de 246 hm³. Esta obra quedó paralizada en 2017 por problemas con las empresas concesionarias, estando actualmente construida aproximadamente el 25% de la presa.

A continuación, se describen las características de los embalses de la FPI no contaminados por aguas ácidas (embalses del Jarrama y Corumbel), de los embalses del Olivargas y Andévalo, que reciben aguas ácidas, pero tienen un pH próximo a 7 y bajas concentraciones disueltas de metales de origen minero, y del embalse del Sancho, que recibe mayores

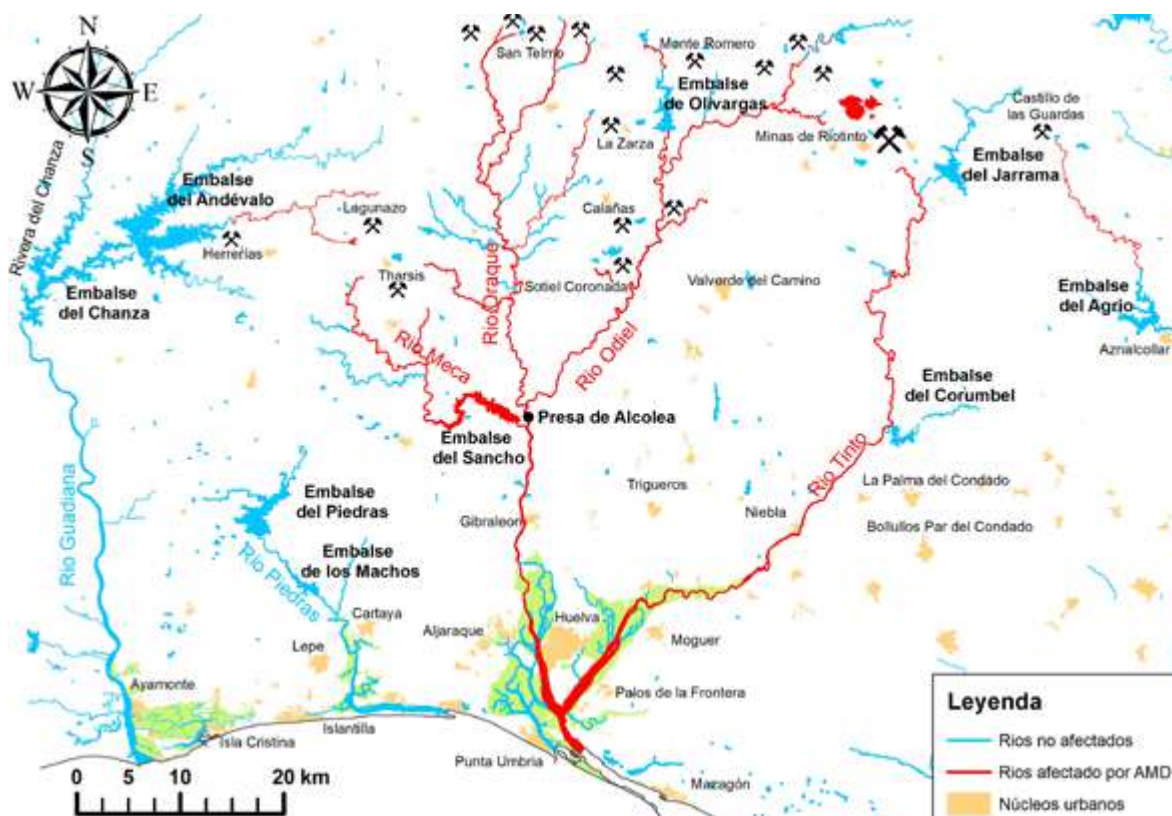


Figura 5.3: Principales embalses en la parte española de la FPI. Se indican las principales minas, los ríos afectados por AMD y la ubicación de la presa de Alcolea, cuya construcción está paralizada actualmente (Ollás et al., 2022).

aportes de lixiviados ácidos y tiene elevadas concentraciones disueltas de contaminantes. Los datos que se muestran a continuación corresponden a la red de control de calidad oficial de la Junta de Andalucía durante el periodo 2008 a 2021. No se consideran los embalses del Chanza y Agrio por problemas con los datos analíticos disponibles (Olías et al., 2022). Por último, se comentan las estimaciones sobre la calidad del agua que tendrá el polémico embalse de Alcolea en caso de finalizarse la construcción de la presa.

5.1.2. Embalses no afectados por aguas ácidas de minas

El embalse del Jarrama (con una capacidad de 39 hm³) es representativo de las condiciones de los embalses de la FPI no contaminados por drenajes ácidos de mina. El embalse del Corumbel, con una capacidad de 18 hm³, se ubica en el límite entre la FPI y los materiales neógenos del relleno de la depresión del Guadalquivir, donde afloran materiales margosos con altos contenidos en carbonatos y, por tanto, tiene condiciones diferentes a los embalses de la FPI. Ambos embalses tienen pH ligeramente por encima de la neutralidad, con valores medios de 7.7 en el Jarrama y 8.0 en el Corumbel (Fig. 5.4). El menor valor de conductividad eléctrica (CE) se observa en el embalse del Jarrama (media de 125 μ S/cm) mientras que en el Corumbel la CE es mayor (media de 272 μ S/cm). Esta gran

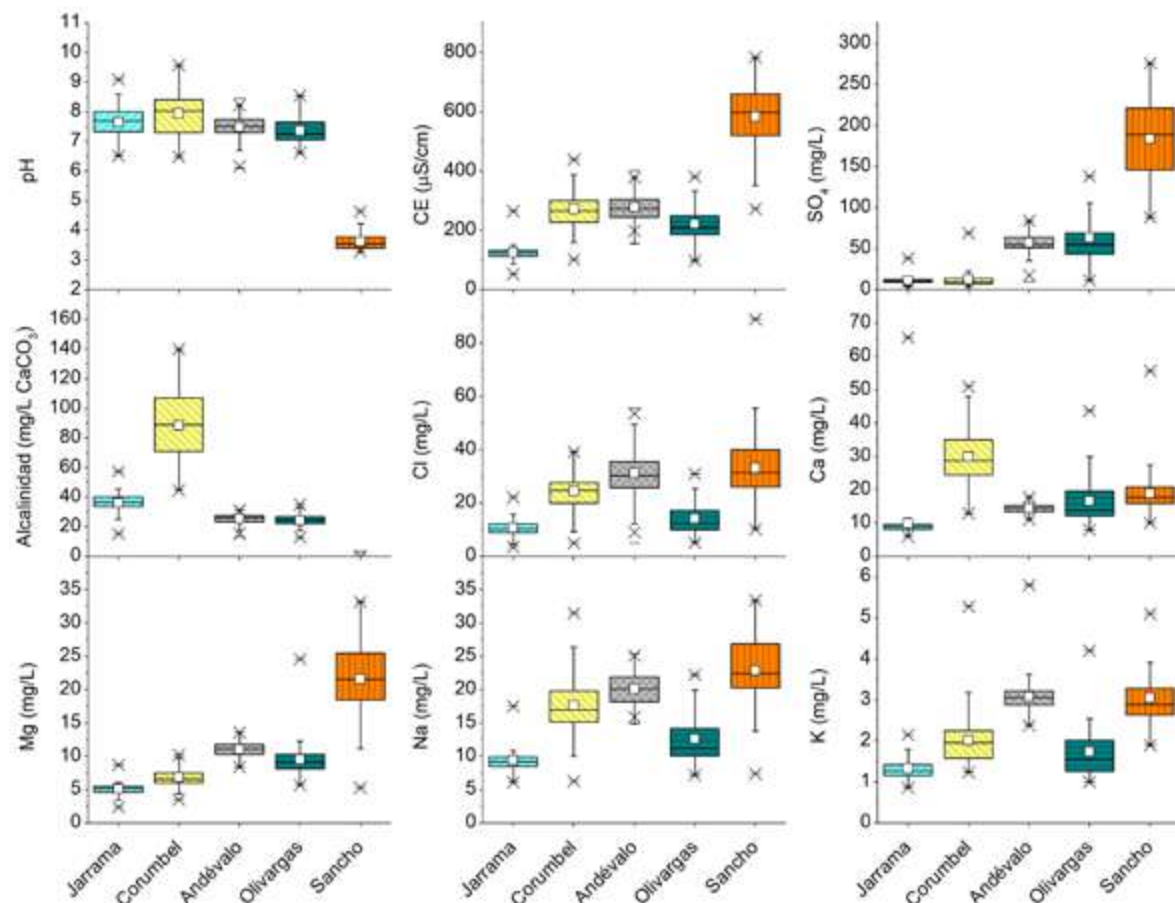


Figura 5.4: Gráficos de caja de los valores de pH, conductividad eléctrica (CE) y concentraciones de los constituyentes mayoritarios del agua en los embalses del Jarrama, Corumbel, Andévalo, Olivargas y Sancho. La longitud de cada caja representa el rango intercuartil (50% de los valores), la línea horizontal en la caja representa la mediana mientras que el cuadrado blanco representa la media. Las líneas de caja comprenden los valores mínimos y máximos, excluyendo los valores atípicos u 'outliers', que son 1.5 veces mayores a la longitud de la caja (representados por el símbolo x).

diferencia se debe a los mayores contenidos de alcalinidad en el Corumbel (media de 88 mg/L de CaCO_3), así como en Ca, Cl y Na (Fig. 5.4), ya que drena materiales margosos ricos en carbonatos.

Por el contrario, la alcalinidad en el embalse del Jarrama es muy baja (media de 36 mg/L de CaCO_3) debido a la escasez de materiales carbonatados en la FPI, mostrando que los embalses situados en esta zona geológica son muy susceptibles a la acidificación. Otro dato interesante son los bajos valores de sulfatos en ambos embalses (entre 11 y 12 mg/L), que los diferencia claramente de los embalses que reciben aguas ácidas de mina, que tienen elevadas concentraciones de sulfatos (Fig. 5.4).

Las concentraciones disueltas de otros elementos abundantes en los lixiviados mineros (como Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn) son bajas en ambos embalses, con la excepción del As en el Corumbel (Fig. 5.5), cuyo origen se debería investigar.

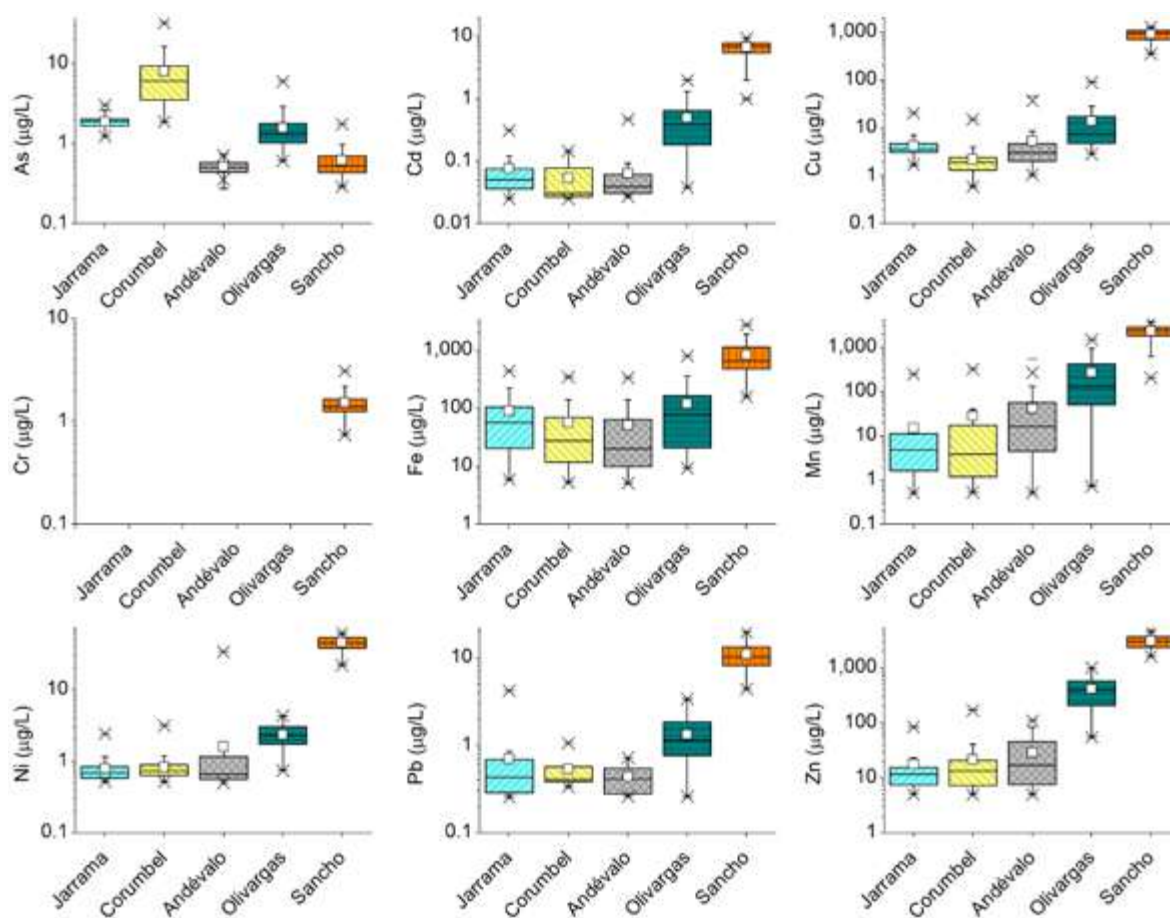


Figura 5.5: Gráficos de caja de las concentraciones disueltas de elementos traza en los embalses del Jarrama, Corumbel, Andévalo, Olivargas y Sancho (Olías et al., 2022). Ver pie de figura 5.4 para explicación de los símbolos.

5.1.3. Embalses de Olivargas y Andévalo

El embalse del Olivargas se construyó en 1982 para el abastecimiento de la antigua mina de Almagrera (Calañas). Tiene una capacidad de 29 hm³ y actualmente sus aguas se utilizan fundamentalmente para agricultura y minería. El principal aporte del agua al embalse es la riera del Olivargas (67% de la aportación total), que se contamina ligeramente a su paso por la mina de Cueva de la Mora (Fig. 5.6). También recibe aportes del arroyo

de Los Peces (4% de la aportación al embalse) pero que supone una importante carga de acidez y metales de las minas Angelita y, sobre todo, Monte Romero. Otros aportes contaminantes son los del arroyo Herrerito (3% de la aportación al embalse), ligeramente afectado por la antigua mina de Aguas Teñidas. El resto de la aportación (26%) procede de arroyos no afectados por aguas ácidas de mina que desembocan directamente en el embalse (Galván et al., 2021).

El embalse de Andévalo se terminó de construir en el año 2003 y se usa para regadío, abastecimiento urbano e industrial. Es el mayor embalse de la provincia de Huelva, con una capacidad total de 634 hm³. Este gran embalse recibe los aportes ácidos de las minas abandonadas de Lagunazo y Herrerías (Fig. 5.3). A pesar de la llegada de estos lixiviados ácidos, ambos embalses presentan unos valores de pH por encima de 7, aunque ligeramente menores que los embalses no afectados por aguas ácidas. (Fig. 5.4). No obstante, los valores de alcalinidad son menores que los del Jarama (próximos a 25 mg/L de CaCO₃) y las concentraciones de sulfatos claramente mayores, próximas a 60 mg/L (Fig. 5.4).

A diferencia de los valores de CE, que se mantienen constantes a lo largo de la columna de agua, los valores de potencial redox y oxígeno disuelto varían asociados a los procesos de estratificación térmica (Fig. 5.7). Los valores de pH en los embalses del Olivargas y Andévalo se mantienen próximos a la neutralidad en toda la columna de agua debido a que los aportes ácidos son pequeños en relación a los de aguas limpias. Con estos valores de pH, el Fe y el Al contenidos en los efluentes ácidos precipitan en el embalse (reacciones 2.19 a 2.23) y son depositados en forma particulada en los sedimentos donde pueden sufrir a su vez una transformación. Así, en el agua de poro contenida en

los sedimentos del embalse del Olivargas se observan concentraciones de hasta 25 mg/L de Fe y 4 mg/L de Al, a diferencia de la columna de agua, donde ambos elementos se encuentran por debajo de los límites de detección (Sarmiento et al., 2009a). Estas elevadas concentraciones de metales en el agua contenida en los sedimentos se deben a los procesos de disolución de óxidos/oxihidroxisulfatos de Fe y Al bajo condiciones reductoras.

Así mismo, aunque la mayor parte de los metales y metaloides queda retenida en el sedimento, estos pueden movilizarse, dependiendo de su fraccionamiento geoquímico. En este sentido, Sarmiento et al. (2009a) calcula a partir de extracciones secuenciales que alrededor del 97% de Zn, 95% de Cu, 91% de Co, 88% de Pb, 39% de As y 21% de Cr podrían ser removilizados al encontrarse en la fracción móvil del sedimento (i.e., soluble, intercambiable, oxidable y reducible). Ello implica que estos elementos podrían volver a pasar a la columna de agua si cambian las condiciones físico-químicas. Otro factor importante en la movilidad de metales en los embalses es el aumento accidental de los flujos de acidez. Por ejemplo, Jofre-Meléndez et al. (2017) identificaron en 2012 valores



Figura 5.6: Aportes ácidos al embalse del Olivargas (Galván, 2011).

anómalos de pH y CE en el hipolimnion del embalse debido a un vertido accidental de lixiviados ácidos. A partir de un modelo matemático, estos autores estiman que alrededor de 3000 ton de sulfatos y 27 ton de Fe(II) fueron liberadas en un periodo de 15 días, alterando las condiciones del hipolimnion. Las condiciones del embalse se recuperaron, sin embargo, 7 meses después del vertido por procesos de atenuación natural.

Por otra parte, metales como Cd y Zn tienen un comportamiento más conservativo y son escasamente afectados por los procesos de precipitación que ocurren en el embalse, permaneciendo en disolución. Así, debido a las elevadas concentraciones de estos elementos en los lixiviados ácidos de la mina Monte Romero y a su comportamiento conservativo, sus concentraciones disueltas en el embalse del Olivargas (medias de 0.5 µg/L de Cd y 411 µg/L de Zn; Fig. 5.5) superan las normas de calidad ambiental y hacen que este embalse tenga un mal estado de acuerdo con la legislación vigente (Galván et al., 2021).

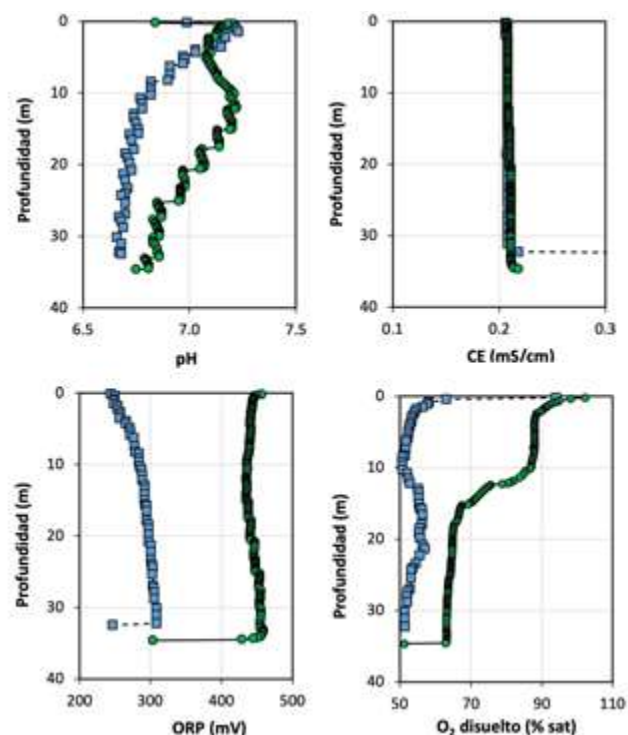


Figura 5.7: Perfil de propiedades físico-químicas (i.e., pH, conductividad eléctrica (CE), potencial redox y oxígeno disuelto (O_2 dis.) en el embalse del Olivargas en enero (azul) y febrero (verde) de 2019.

5.1.4. Embalse del Sancho

El embalse del Sancho tiene una capacidad de 58 hm³ y una profundidad máxima de 40 m (Galván et al., 2009). Se construyó en 1962 para el abastecimiento a una industria papelera y, se recreció en 1972. A diferencia de los embalses Olivargas y Andévalo, el Sancho presenta una mayor afección por aguas ácidas de mina debido al aporte de contaminantes de la rivera del Meca, que recoge efluentes ácidos generados en las minas de Tharsis. Por ejemplo, en el año hidrológico 2012/13 llegaron al embalse alrededor de 9200 toneladas disueltas de sulfatos, 595 toneladas de Al, 255 toneladas de Fe, 181 toneladas de Zn, etc. (Cánovas et al., 2017). El aporte de contaminantes al embalse depende fuertemente de las condiciones hidrológicas. Como se ha comentado anteriormente, especialmente importantes son los eventos de avenidas que suelen ser muy cortos, pero transportan grandes cantidades de contaminantes disueltos (entre el 48 y el 71% del total anual en el año 2012/13; Fig. 5.8). La alta energía de estos eventos también hace que aumente el transporte de material particulado, de modo que durante estos eventos también llegaron al embalse alrededor de 330 toneladas de Fe y 49 toneladas de Al en forma de partículas en suspensión, además de cantidades importantes de otros metales y metaloides (Cánovas et al., 2017).

Estos grandes aportes contaminantes hacen que la alcalinidad de los cursos no contaminados no pueda neutralizar la acidez que recibe el embalse, y el agua almacenada tenga un pH medio de 3.6 y altas concentraciones de sulfatos (media de 184 mg/L; Fig. 5.4). Con este valor de pH, únicamente precipita parte del hierro disuelto y otros elementos como As, que coprecipita junto con el Fe. El resto de metales de origen minero tiene un comportamiento conservativo y permanece en disolución, alcanzándose elevadas concentraciones

de Cd, Cu, Cr, Mn, Ni, Pb, Zn y otros elementos (Fig. 5.5), muy superiores a las que se observan en los embalses de Olivargas y Andévalo.

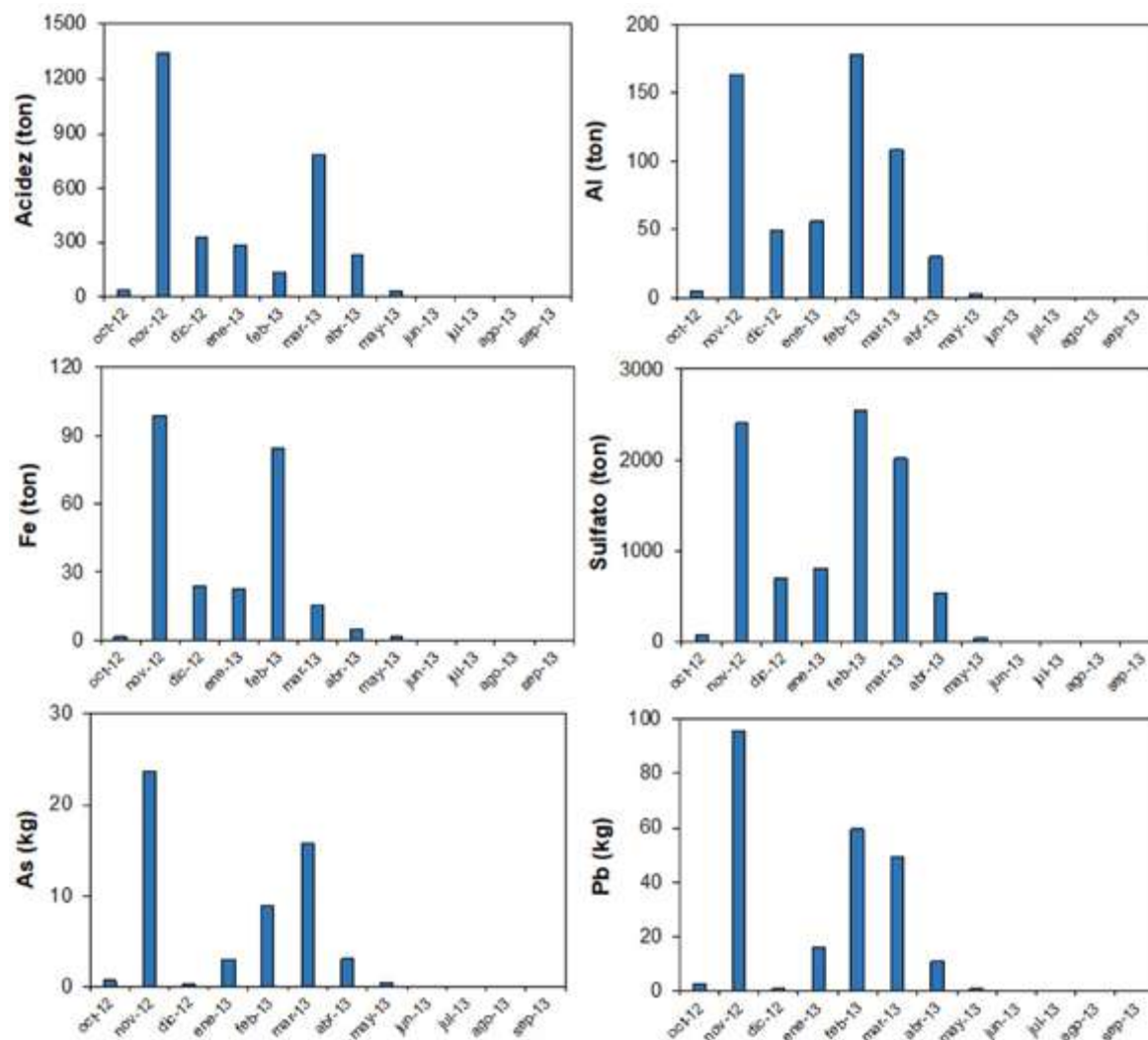


Figura 5.8: Carga disuelta de contaminantes desde la riera del Meca al embalse del Sancho durante el año 2012/13, donde se aprecia la importancia de los eventos de avenida en noviembre y febrero/marzo (Cánovas et al., 2017).

En la figura 5.9 se muestra la evolución de la conductividad eléctrica, pH y concentraciones de Fe y Zn desde 1994, cuando existen datos disponibles, hasta 2021. Se comprueba como existen fluctuaciones en los distintos parámetros debido a: 1) La dilución producida durante los periodos de fuertes avenidas y, por el contrario, mayores concentraciones contaminantes de los aportes durante los periodos secos, 2) La concentración por evaporación durante el estiaje en la capa superficial (epilimnion), y 3) La existencia de procesos de estratificación térmica durante la primavera y verano, que provoca diferencias de calidad entre el epilimnion e hipolimnion (capa profunda). A estas fluctuaciones se superpone una clara tendencia al empeoramiento de las condiciones del embalse, sobre todo a partir de 2007, con una disminución de los valores de pH desde aproximadamente 4.5 a 3.5 y notable incremento de la CE y concentraciones de Fe y Zn (junto con otros elementos de origen minero). La disminución de pH indica un cambio en el sistema de tamponamiento del pH,

que ha pasado de estar controlado por el Al (pH en torno a 4.5) a estar tamponado en la actualidad por el Fe (pH 3.5). Un estudio de la composición química de los sedimentos y su datación radiométrica permitió identificar un enriquecimiento progresivo en azufre y metales (e.g., Fe, Zn, Cu, Ni, Co o Cd) en los primeros 20 cm del sedimento, y apunta al año 2003 como el inicio del empeoramiento de las condiciones del embalse (Cánovas et al., 2016). Este cambio se atribuye al cese de la actividad minera en Tharsis a finales de 1990 y la paralización de los bombeos y actividades de control medioambiental, es decir al efecto rebote que se observa habitualmente cuando se abandona una mina (ver apartado 2.4).

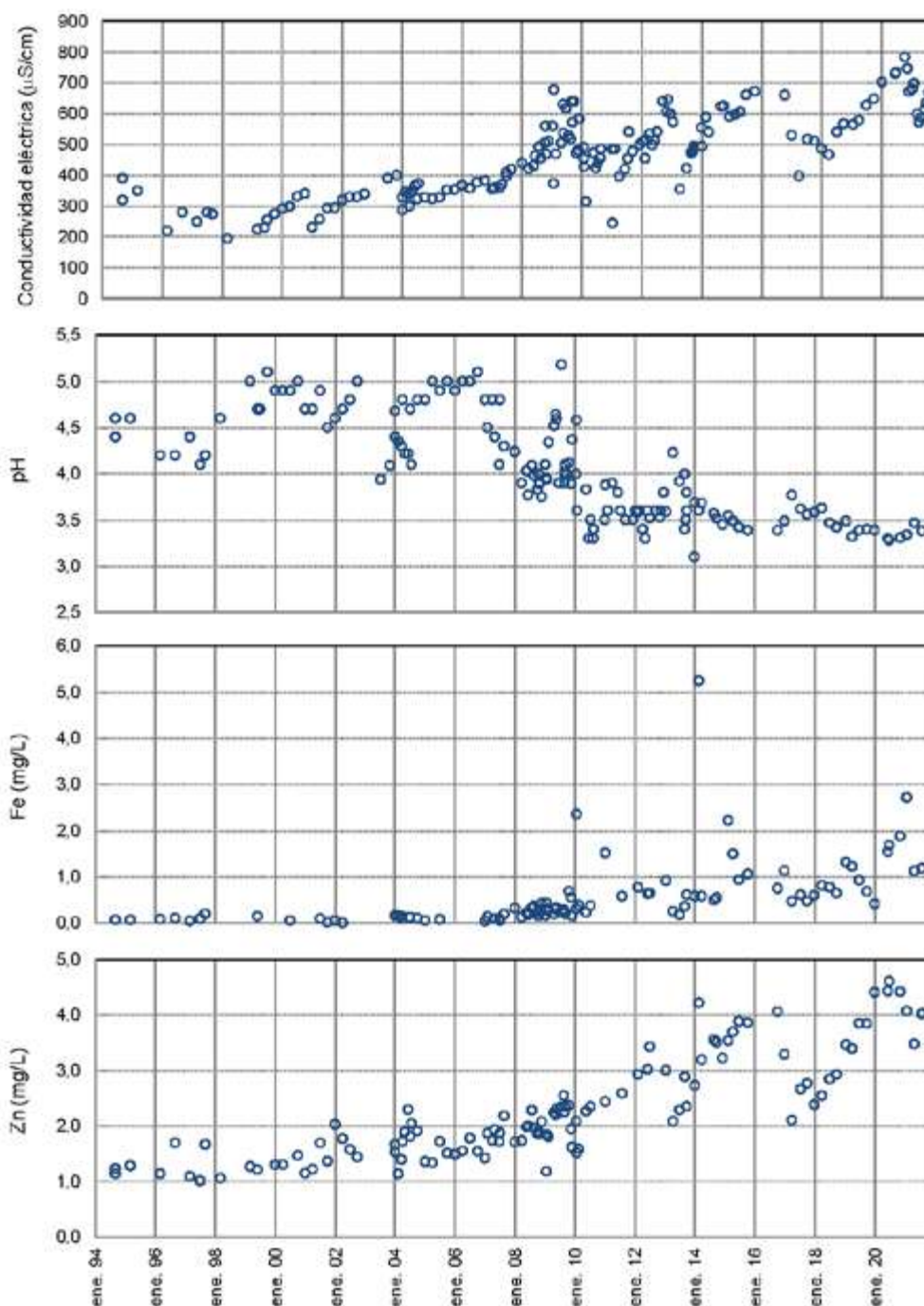


Figura 5.9: Evolución de los valores de pH, conductividad eléctrica y concentraciones disueltas de Fe y Zn en el embalse del Sancho desde 1994 a 2021.

En este embalse no existen peces ni ningún tipo de vida superior pero, a pesar de la acidez observada, existe una elevada actividad fotosintética del fitoplancton debido a la disponibilidad de nutrientes como amonio, nitrato y fosfato (Corzo et al, 2018). La acumulación de materia orgánica en los sedimentos del fondo juega un papel importante en la movilidad de los metales. De este modo, en condiciones reductoras la presencia de materia orgánica favorece los procesos de sulfato-reducción, así como la disolución reductiva de los óxidos/oxihidrosulfatos de Fe contenidos y la precipitación de sulfuros metálicos si las condiciones reductoras persisten (Torres et al., 2014; 2016). Sin embargo, cuando se produce la mezcla de la columna de agua (*turnover*) llega oxígeno disuelto al hipolimnion, penetrando en la capa más superficial de los sedimentos y provocando la oxidación de la materia orgánica y los compuestos reducidos como los sulfuros, lo que provoca una redisolución de los metales en la columna de agua. La alternancia de estos procesos redox, por tanto, controla la movilidad de los metales en la interfase agua-sedimento. No obstante, Torres et al. (2015) confirmaron que los sedimentos del embalse suponen un sumidero neto de metales, con una eliminación anual del 80% del Fe y 98% del As contenido en la columna de agua, con valores alrededor del 10% para sulfatos, Al, Zn y Cu, y del 2% para Co y Ni. Sin embargo, si la tendencia a la acidificación del embalse continúa, a consecuencia de un incremento en los lixiviados mineros, podría producirse una redisolución de los metales retenidos en los sedimentos, provocando un aumento drástico de la concentración de metal/oideas en la columna de agua (Cánovas et al., 2016). Por el contrario, si los aportes de AMD se eliminan progresivamente, se estima que la transferencia de metales y metaloides desde los sedimentos a la columna de agua sería insignificante, debido a las elevadas tasas de sedimentación en el embalse que provocaría el enterramiento de los sulfuros previniendo su re-oxidación (Torres et al., 2015).

5.1.5. Embalse de Alcolea

La presa de Alcolea se situaría justo aguas abajo de la confluencia del río Oraque con el Odiel (Fig. 5.3). La capacidad prevista de este embalse es de 246 hm³, fundamentalmente para riego agrícola, incluyendo la ampliación de riegos en el Condado y Andévalo y la sustitución de aguas subterráneas por superficiales en la Corona Norte de Doñana, para aliviar la sobreexplotación de este importante acuífero. En menor medida, también se prevé el uso urbano e industrial y evitar problemas de inundaciones durante avenidas en Gibraleón.

La construcción de la presa comenzó en el año 2014 pero se paralizó en 2017 por problemas con las empresas concesionarias, cuando apenas estaba construida aproximadamente el 25%. La calidad del agua de este embalse ha sido motivo de polémica desde que se planeó su construcción en los años 90, ya que tanto el Oraque como el Odiel en esta zona están intensamente contaminados por aguas ácidas de minas. Recientemente, esta controversia se ha intensificado por un informe del Instituto Deltares (Países Bajos) encargado por la Junta de Andalucía, que establecía que el pH del agua en el embalse de Alcolea tendría un pH mínimo de 6.39 (Dionisio Pires, 2021a). Sin embargo, este organismo rectificó sus conclusiones poco después en una adenda al informe original, reconociendo que su estudio se basó en pocos datos, contiene numerosos errores y que existe una elevada incertidumbre sobre la calidad del agua en el embalse Alcolea (Dionisio Pires, 2021b).

En el proyecto de esta obra se prevé una buena calidad del agua por procesos de dilución de contaminantes durante las avenidas y su posterior precipitación y sedimentación en el vaso del embalse (DGOHCA, 1996). Sin embargo, nuestros estudios indican que, si no se eliminan los vertidos ácidos de su cuenca, el agua será ácida y tendrá elevadas concentraciones de metales de origen minero como Al, Cu, Cd, Mn y Zn (Olías et al., 2007; 2011).

Por otro lado, los agricultores aseguran que la calidad del agua en Alcolea será adecuada para el riego, puesto que los embalses de Olivargas, Chanza y Andévalo también reciben lixiviados de mina y presentan valores de pH neutros. Sin embargo, el embalse de Alcolea recibiría los aportes ácidos de un gran número de minas abandonadas, entre ellas Riotinto, Poderosa, Concepción, La Zarza, Perrunal, San Telmo, Lomero Poyatos, Confesionarios y Tharsis, por lo que la situación del embalse de Alcolea sería parecida a la del embalse del Sancho (Olías et al., 2022).

Las concentraciones disueltas de elementos de origen minero en las aguas embalsadas están controladas fundamentalmente por: 1) el balance entre la acidez y alcalinidad recibidas desde las cuencas de drenaje, 2) procesos de dilución producidos durante las grandes avenidas y 3) procesos de precipitación/coprecipitación en el embalse, que afectan de distinta forma a los metales de origen minero en función del pH del agua.

Como se ha comentado previamente, la composición del agua del embalse del Jarrama, representativa de las masas de agua de la FPI no afectadas por AMD, presenta valores medios de pH de 7.7, CE de 125 µg/L y una baja alcalinidad (36 mg/L de CaCO₃). Por el contrario, el del Sancho presenta condiciones ácidas (pH medio de 3.6) y concentraciones elevadas de sulfatos (184 mg/L; fig. 5.5) y metales tóxicos (835 µg/L de Fe, 3064 µg/L de Zn, 6,6 µg/L de Cd, etc.). Los embalses del Andévalo y Olivargas presentan valores de pH neutros, una baja alcalinidad (alrededor de 25 mg/L de CaCO₃) y concentraciones de sulfatos próximas a 60 mg/L (Fig. 5.5), debido a un menor nivel de afección por aguas ácidas que el del Sancho.

La concentración de sulfatos en las aguas superficiales de la FPI es un buen indicador de la contaminación por drenaje ácido de minas y permite cuantificar la carga de acidez que llega a cada embalse. En zonas no afectadas por aguas ácidas de minas, los sulfatos disueltos en el agua proceden principalmente de los aerosoles atmosféricos. Si consideramos las concentraciones de sulfato en los embalses del Jarrama y Corumbel (promedio de 11.5 mg/L) como valor de fondo en los embalses de la FPI no afectados por AMD, la diferencia de la concentración de sulfatos en el embalse menos ese valor de fondo representaría el aporte de la contaminación minera. Así en el embalse del Sancho, el aporte de sulfatos de origen minero sería de 172.5 mg/L (184 mg/L menos 11.5 mg/L) mientras que en los embalses del Olivargas y Andévalo sería de 51.5 y 45.5 mg/L, respectivamente. Multiplicando estos valores por la aportación media a cada embalse podemos estimar la acidez que reciben, ya que por cada mol de sulfatos el embalse recibiría un mol de H₂SO₄. De este modo, se obtiene que el embalse del Olivargas recibe unas 2700 toneladas de H₂SO₄ al año, mientras que en los embalses de Andévalo y Sancho se obtendrían valores próximos a 5600 ton. No obstante, hay que considerar que la aportación de agua al embalse del Andévalo es mucho mayor que al del Sancho, por lo que el impacto de la carga de acidez sería mucho mayor en este último. Calculando la carga de acidez recibida por cada hm³ de aportación de agua, se obtiene que el embalse del Sancho recibe una carga contaminante de 176 ton de H₂SO₄/hm³, unas 3.8 veces más que la que recibe el Andévalo (46 toneladas de H₂SO₄/hm³) y 3.3 veces más que la del Olivargas (53 ton de H₂SO₄/hm³).

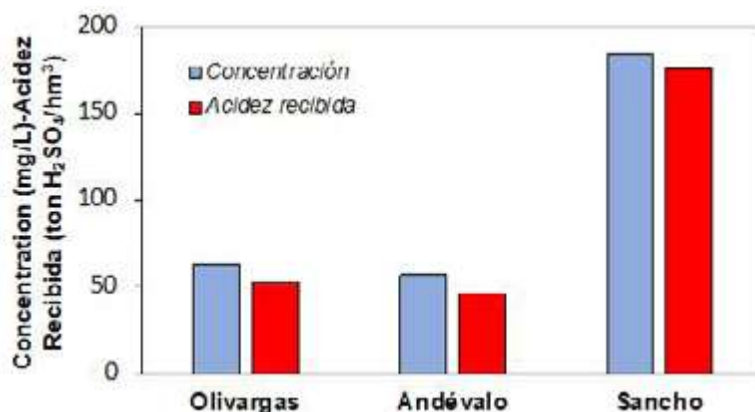


Figura 5.10: Concentración de sulfatos (mg/L) y acidez recibida por hm³ de agua en los principales embalses afectados por AMD de la FPI.

A pesar de la acidez recibida, los valores de pH de Olivargas y Andévalo sólo son ligeramente inferiores que los de los embalses no afectados (Jarrama y Corumbel) debido a que el pH está tamponado por la alcalinidad del agua. Sin embargo, si se agotara esta alcalinidad el pH disminuiría bruscamente. Este tamponamiento juega un papel crítico en la calidad del agua, pues con valores de pH neutro la mayoría de los metales tóxicos (como Al, Fe, Cu y Pb) precipitan o coprecipitan y se acumulan en los sedimentos del fondo del embalse. Por el contrario, en el embalse del Sancho, la alcalinidad no es suficiente para neutralizar el gran aporte de acidez, lo que explica que tenga un pH ácido y, por consiguiente, muy elevadas concentraciones de elementos tóxicos.

Se puede estimar la concentración máxima de sulfatos con la que un embalse de la FPI tendría un valor de pH neutro a partir de un modelo de mezclas, usando como miembros extremos, el agua del embalse del Sancho y las aguas de escorrentía no afectadas por AMD representadas por el embalse del Jarrama (Olías et al., 2022). En este modelo se consideraron las reacciones de precipitación de fases minerales de Fe y Al, puesto que la formación de estos minerales produce acidez (ver reacciones 2.4 y 2.16 en el capítulo 2). Como se observa en la figura 5.11, hasta una concentración próxima a 80 mg/L de sulfatos, la alcalinidad del agua mantiene los valores de pH por encima de 7, sin embargo, por encima de esas concentraciones de sulfatos, el pH disminuye rápidamente hasta 5.2 debido al agotamiento de la alcalinidad. A valores de pH inferiores a 5, que equivaldrían a una concentración de sulfatos próxima a 120 mg/L, se agotaría la capacidad de tamponamiento del Al y el pH volvería a decrecer rápidamente hasta un valor próximo a 3.5, donde la precipitación de Fe pasaría a controlar el pH del agua.

Las concentraciones de sulfatos estimadas para el embalse de Alcolea en los estudios previos disponibles varían entre 157 mg/L y 292 mg/L (DOGHCA, 1996; Olías et al., 2007; ACUAES, 2010; AYESA, 2012; CEDEX, 2011 y 2022). Con estos valores es evidente que sus aguas tendrían condiciones ácidas, similares o peores que las del embalse del Sancho, lo que obligaría a un caro tratamiento del agua mediante neutralización antes de su utilización para el riego agrícola o abastecimiento urbano. A partir de ahí se obtiene que para alcanzar una buena calidad del agua en el embalse de Alcolea sería necesario reducir los vertidos ácidos en la cuenca del Odiel entre el 45% y el 70% (Olías et al., 2022).

Recientemente se han realizado varios estudios con el objetivo de evaluar qué tipo de medidas de restauración habría que llevar a cabo en la cuenca del río Odiel para la eliminación de los vertidos ácidos y por consiguiente la mejora de la calidad del agua embalsada en la futura presa de Alcolea.

Un primer estudio, con un alcance muy limitado ya que se ha basado exclusivamente en datos históricos ya publicados, ha sido financiado por la Diputación Provincial de Huelva, con la participación de las comunidades de regantes y otras asociaciones. El objetivo de este estudio sería establecer la situación de partida y con esta conseguir fondos para la restauración de las zonas afectadas por la minería de sulfuros en la cuenca. En una primera estimación, se considera que se necesitarían unos 270 millones de euros para llevar a cabo estas actuaciones. Hay que recordar que

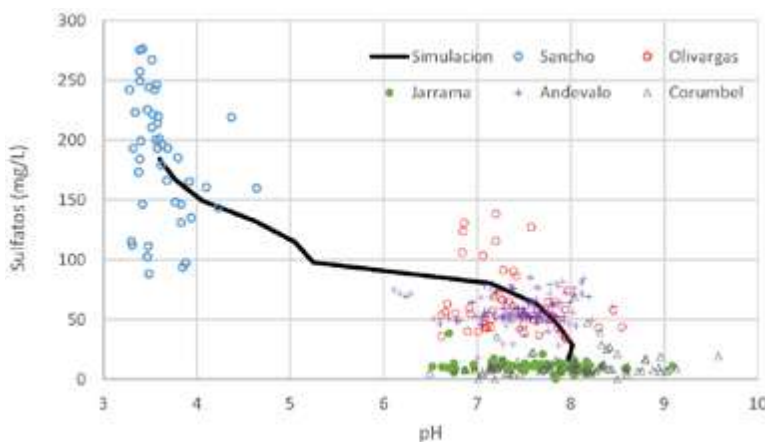


Figura 5.11: Modelo geoquímico de los valores de pH en función del contenido en sulfatos para los embalses de la FPI y valores analizados en algunos embalses estudiados (modificado de Olías et al., 2022).

además de mejorar el estado de la cuenca del río Odiel para que el embalse de Alcolea tenga una buena calidad del agua, es necesario la eliminación de los vertidos mineros para disfrutar de un río con una buena calidad ecológica, a lo que además estamos obligados por la Directiva Marco del Agua. Por este motivo, por encargo de la Dirección General de Recursos Hídricos, la Agencia de Medioambiente y Agua de Andalucía ha realizado un estudio mucho más completo denominado “Estrategia de Restauración de Cuenca del Río Odiel”. En este caso, se ha realizado un estudio enfocado a la caracterización de los residuos mineros, los suelos afectados y las aguas ácidas contenidas en las cortas, junto con una monitorización detallada de las aguas superficiales durante el año hidrológico 2020/2021 de toda la cuenca. Con esta información, se ha desarrollado un modelo predictivo del comportamiento hidroquímico del río Odiel con el que es posible simular los efectos de las distintas actuaciones de remediación sobre la calidad final del agua. La principal conclusión de este modelo predictivo es que, si se llevan a cabo las medidas correctoras contempladas en la Estrategia, se conseguiría un río Odiel con una muy razonable calidad ecológica que permitiría diversos usos (agrícolas, industriales, etc.) para el agua embalsada en la futura presa de Alcolea.

5.2 CORTAS MINERAS INUNDADAS

5.2.1 Introducción

Durante las operaciones en minería a cielo abierto se crean grandes cortas en las que, para facilitar la extracción del mineral, se debe deprimir el nivel freático mediante bombeos. Una vez cesa la actividad minera, y con ella los bombeos, se produce una recuperación progresiva del nivel freático, pudiéndose generar lagos antrópicos. Las entradas de agua a estos lagos se producen por: 1) La precipitación directa sobre la corta, 2) La escorrentía superficial que se genera en la cuenca vertiente a la corta, y 3) Los aportes de aguas subterráneas. Las salidas se producen por: 1) Evaporación desde la superficie inundada y 2) En algunos casos, reboses superficiales o salidas subterráneas no visibles. Los aportes de aguas subterráneas son mayores al principio, debido a la gran diferencia de nivel freático entre la corta y el entorno, y van disminuyendo a medida que el nivel del agua en la corta asciende. Por el contrario, las salidas por evaporación se van incrementando a medida que la superficie inundada es mayor. El volumen de agua en la corta aumentará progresivamente hasta alcanzar un equilibrio entre las entradas y salidas de agua.

En el caso de la minería de sulfuros, la inundación progresiva provoca la oxidación de la pirita y otros sulfuros (e.g., calcopirita, esfalerita, arsenopirita, etc.) que se encuentran en las paredes de la corta. Además, las cortas suelen estar conectadas a galerías subterráneas dónde también se produce la oxidación de estos sulfuros. La acidez liberada durante estas reacciones provoca también la disolución de otros minerales de la roca encajante, provocando que las aguas de estos lagos mineros presenten una elevada acidez y contenido en sulfatos y metales.

En la FPI existen actualmente 22 cortas inundadas con aguas ácidas debido al abandono de numerosas minas, especialmente desde 1960 hasta finales del siglo XX (Sánchez-España et al., 2008a). Entre ellas destacan por sus dimensiones Corta Atalaya, Aznalcóllar, Los Frailes, San Telmo y Filón Norte de Tharsis (Tabla 5.1). En algunas de estas cortas, como Filón Norte y Sierra Bullones en Tharsis, aún no han alcanzado el equilibrio entre las entradas y salidas y el nivel del agua asciende año a año, a pesar de que la minería finalizó hace ya decenas de años.

	Cuenca	Área ha	Profundidad m	Radio medio m	Volumen hm ³
Angostura ⁽¹⁾	Odiel	1.0	>40	55	-
Atalaya ⁽²⁾	Odiel	12.3	99	198	5.4
Aznacóllar ⁽¹⁾	Guadamar	28.5	38	301	6.0
Aznalcóllar-Los Frailes ⁽¹⁾	Guadamar	13.3	105	206	6.3
Concepción ⁽¹⁾	Odiel	1.2	15	62	0.4
Confesionarios ⁽¹⁾	Odiel	2.5	80	89	1.0
Cueva de la Mora ⁽¹⁾	Odiel	1.8	39	76	0.3
Lagunazo ⁽¹⁾	Chanza	2.6	-	91	-
Fronteriza ⁽¹⁾	Chanza	0.1	-	18	-
Herrerías-Guadiana ⁽³⁾	Chanza	1,8	68	75	-
Herrerías-Santa Bárbara ⁽¹⁾	Chanza	1.4	15	67	0.1
La Condesa ⁽¹⁾	Chanza	0.1	-	20	-
La Joya ⁽¹⁾	Odiel	0.7	-	47	-
La Zarza ⁽⁴⁾	Odiel	8.0	80	160	1.9
Ntra. Sra. del Carmen ⁽¹⁾	Chanza	0.7	32	47	0.1
Peña del Hierro ⁽¹⁾	Tinto	1.9	-	77	-
San Telmo ⁽⁵⁾	Odiel	18.0	>130	239	8.0
Tharsis Filón Sur ⁽⁶⁾	Odiel	0.6	5	44	0.02
Tharsis Filón Centro ⁽⁶⁾	Odiel	4.0	45	113	1.1
Tharsis Filón Norte ⁽⁶⁾	Odiel	13.0	63	203	3.6
Tharsis Filón Sierra Bullones ⁽⁶⁾	Odiel	2.0	39	80	0.5
Tinto Santa Rosa ⁽¹⁾	Odiel	1.1	23	59	0.1

Tabla 5.1: Dimensiones de los lagos mineros de la FPI. (1) López Pamo et al., 2008; (2) Datos de Atalaya Mining de marzo de 2023, (3) Boehrer et al., 2016, (4) Olías et al., 2019, (5) Fuentes-López et al., 2022, (6) Moreno González et al., 2018.

Estos lagos desaparecen si se produce la reapertura de una mina, como en el caso de Cerro Colorado (Fig. 5.12), pues un primer paso necesario para la explotación es el desagüe de las cortas y galerías de agua que estén inundadas. En la FPI se deben tratar las aguas ácidas antes de su vertido a la red fluvial, puesto que el agua almacenada contiene elevadas concentraciones de metales tóxicos. Una vez que cese la nueva fase de explotación se producirá de nuevo la inundación de la corta, una vez se restaure el nivel freático en la zona.



Figura 5.12: Arriba: Lago minero de Cerro Colorado en 2015, antes de reiniciarse la actividad minera en Riotinto. Abajo: Cerro Colorado en 2017 tras el desagüe de la corta.

Al igual que respecto al nivel del agua, donde se tardan años en alcanzar el equilibrio hidrológico, también se requieren largos periodos de tiempo para que se alcance el equilibrio hidroquímico en la columna de agua de una corta minera inundada. Por ejemplo, la concentración de metales medida por Moreno-González et al. (2018) en Filón Centro (Tharsis) fue similar a la obtenida por Sánchez-España et al. (2008a) unos años antes. Sin embargo, en las cortas inundadas de Filón Norte y Filón Sur, también de Tharsis, se detectó un notable descenso en la concentración de metales con el tiempo. Así, la concentración de Fe disminuyó de 4620 a 2053 mg/L en Filón Norte y de 1922 a 774 mg/L en Filón sur entre ambos periodos. Esto se debe a que Filón Centro es un lago estable desde al menos 1977, mientras que Filón Sur y Filón Norte son más recientes, y no han alcanzado aún las condiciones de equilibrio hidroquímico. Por el contrario, en la corta de San Telmo se observó un incremento de la concentración disuelta de As, Cr, Cu, Fe y Pb en los últimos años (Sánchez-España et al., 2008a; Cánovas et al., 2015; Fuentes-López et al., 2022).

Al igual que en los embalses, los lagos mineros pueden sufrir cambios hidroquímicos en la columna de agua asociados a la estratificación térmica (diferencias de densidad causadas por la temperatura) o química (diferencias de densidad debida al contenido en sales disueltas). Los lagos con una profundidad relativamente baja que suelen sufrir un proceso estacional de estratificación y mezcla de agua o *turnover* son conocidos como holomícticos (Wetzel, 2001), donde se produce la mezcla total de la columna de agua al menos 1 vez al año. Por el contrario, en los lagos meromícticos este proceso de mezcla no se produce debido a diferencias hidroquímicas asociadas a la gran profundidad de la columna de agua, o la entrada de aguas en profundidad de mayor mineralización (Sánchez-España et al., 2008b). De este modo, en estos lagos se produce una estratificación química de carácter permanente, donde se aprecia una capa superior o mixolimnion, caracterizada por una buena oxigenación y por la mezcla estacional de sus aguas, y una capa inferior llamado monimolimnion, caracterizada por tener condiciones anóxicas o subóxicas, donde predomina el Fe(II) en disolución (Wetzel, 2001). La capa que separa ambos se conoce como quimioclina. Durante los periodos de estratificación térmica, en el mixolimnion se diferencian el epilimnion, la termoclina y el hipolimnion.

La oxidación bacteriana del Fe(II) en las aguas mixolimnéticas suelen competir con procesos de fotoreducción del Fe(III) en solución (Fig. 5.13), dando lugar a ciclos diarios de oxidación-reducción donde la relación Fe(II)/Fe(III) cambia a lo largo del día (Herzsprung et al., 1998). No obstante, los procesos de oxidación bacteriana de Fe(II) predominan respecto a los procesos de fotoreducción (Cánovas et al., 2015), produciéndose un enriquecimiento en Fe(III) en esta capa, que da lugar a la precipitación de fases minerales de Fe como schwertmannita o jarosita, tamponando el pH en un rango aproximado de 2.5 a 3.5. Estos precipitados contienen otros elementos traza, que son incorporados por procesos de adsorción o coprecipitación. La sedimentación de estas fases minerales provoca un enriquecimiento en Fe y otros metales en los sedimentos del fondo. Por otro lado, el monimolimnion está normalmente caracterizado por la escasez o incluso ausencia de oxígeno disuelto, con bajos valores de potencial redox, donde suelen predominar los procesos de reducción bacteriana de Fe(III).

En el sedimento, los minerales de Fe pueden sufrir procesos de reducción, liberando Fe(II) y otros metales al monimolimnion o sufrir procesos de transformación mineral, una vez enterrados en el sedimento, hacia fases minerales más estables como la goethita (Cánovas et al., 2015), lo que provoca la liberación de metales traza a la columna de agua (Fig. 5.8). A diferencia de los embalses afectados por drenaje ácido de minas, donde la existencia de elevadas concentraciones de sulfato y condiciones reductoras favorecen los procesos de sulfato-reducción, en los lagos meromícticos ácidos estos procesos están limitados por la predominancia de los procesos de reducción de Fe(III) sobre la reducción de sulfatos, debido a restricciones termodinámicas en condiciones ácidas (Cánovas et al.,

2015). Como se ha comentado previamente, en la FPI la mayoría de los lagos mineros poseen valores de pH comprendidos entre 2.2 y 3.6, con elevados contenidos en sulfatos y metales (Sánchez-España et al., 2008a). La acumulación de estas aguas ácidas ricas en metales puede suponer un riesgo ambiental. Por ejemplo, en las cortas inundadas de Tharsis se calcula que existen almacenadas aproximadamente 32000 ton de acidez (como CaCO_3 equivalente), 9000 ton disueltas de Fe, 1000 ton disueltas de Al and Zn, y 47 ton disueltas de As (Moreno-González et al., 2018). Si se extrapolan estas cantidades al total de 21 cortas mineras inundadas de la FPI, el volumen de acidez y metal/oideas almacenados en estos lagos mineros es enorme. Esto puede suponer un riesgo ambiental en caso de un vertido accidental, considerando el desconocimiento sobre el estado de las infraestructuras mineras en las minas abandonadas de la FPI. Un ejemplo de estos vertidos accidentales

fue el ocasionado en mayo de 2017 desde la corta de la Zarza, que se detalla en el apartado 5.2.3 y cuyas consecuencias se expusieron en el apartado 4.2.3.

Este tipo de accidentes, además del elevado impacto ambiental, podrían tener unas consecuencias catastróficas en la calidad de los embalses de la zona, produciendo la acidificación de embalses que tengan valores de pH neutro y una buena calidad del agua. A continuación, se exponen las principales características de algunas de las cortas inundadas más importantes, pero de otras apenas hay datos sobre su contexto hidrológico. Todo ello pone de relieve la necesidad evaluar el estado de las cortas mineras inundadas en la FPI y emprender medidas de restauración.

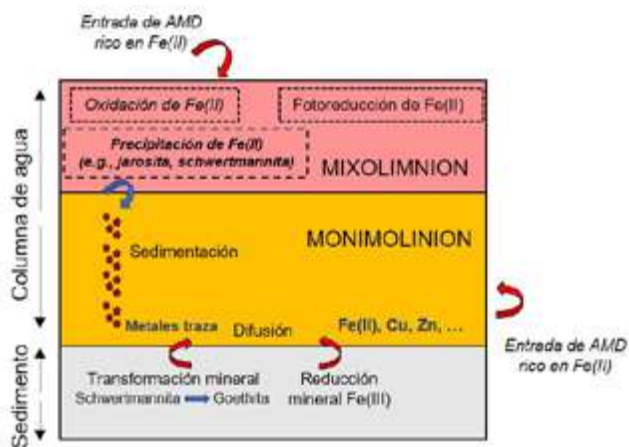


Figura 5.13: Esquema general de los procesos que controlan la movilidad de los metales en lagos mineros meromórficos (modificado de Cánovas et al., 2015).

5.2.2 Los lagos mineros de Tharsis

La minería realizada desde mediados del siglo XIX hasta finales del XX ha dejado cinco grandes cortas en la zona de Tharsis (Fig. 5.14 y Tabla 5.1), cuatro de ellas inundadas por aguas ácidas (Filón Centro, Filón Sur, Sierra Bullones y Filón Norte), y una gran superficie ocupada por escombreras y suelos afectados por las actividades mineras (Moreno-González et al., 2020).

En Filón Centro el volumen de aguas ácidas almacenado estaría próximo a 1.1 hm^3 (Fig. 5.15; Tabla 5.1). El nivel del agua permanece aproximadamente constante desde hace unos 50 años, cuando finalizó la explotación de esta corta. No obstante, existen ligeras oscilaciones entre los periodos húmedos y secos. Un balance hídrico de las entradas y salidas a la corta ha puesto de manifiesto que durante años secos no existen salidas de agua de la corta, es decir la evaporación compensa las entradas por la precipitación directa y los aportes de aguas superficiales y subterráneas (Fig. 5.16). Por el contrario, en años húmedos las entradas son superiores por lo que el nivel asciende ligeramente y se producen salidas hacia una surgencia ácida que existe al oeste, situada al pie de unas escombreras que están en contacto con la corta (Moreno González et al., 2018).

En Filón Sur (Fig. 5.17) el nivel del agua está estabilizado desde poco después de la finalización de la actividad minera en el año 2001, con un volumen de aguas ácidas acumuladas pequeño (escasamente unos 6000 m^3). No obstante, la superficie de la corta junto con la de su cuenca vertiente es elevada, bastante mayor que la de Filón Centro

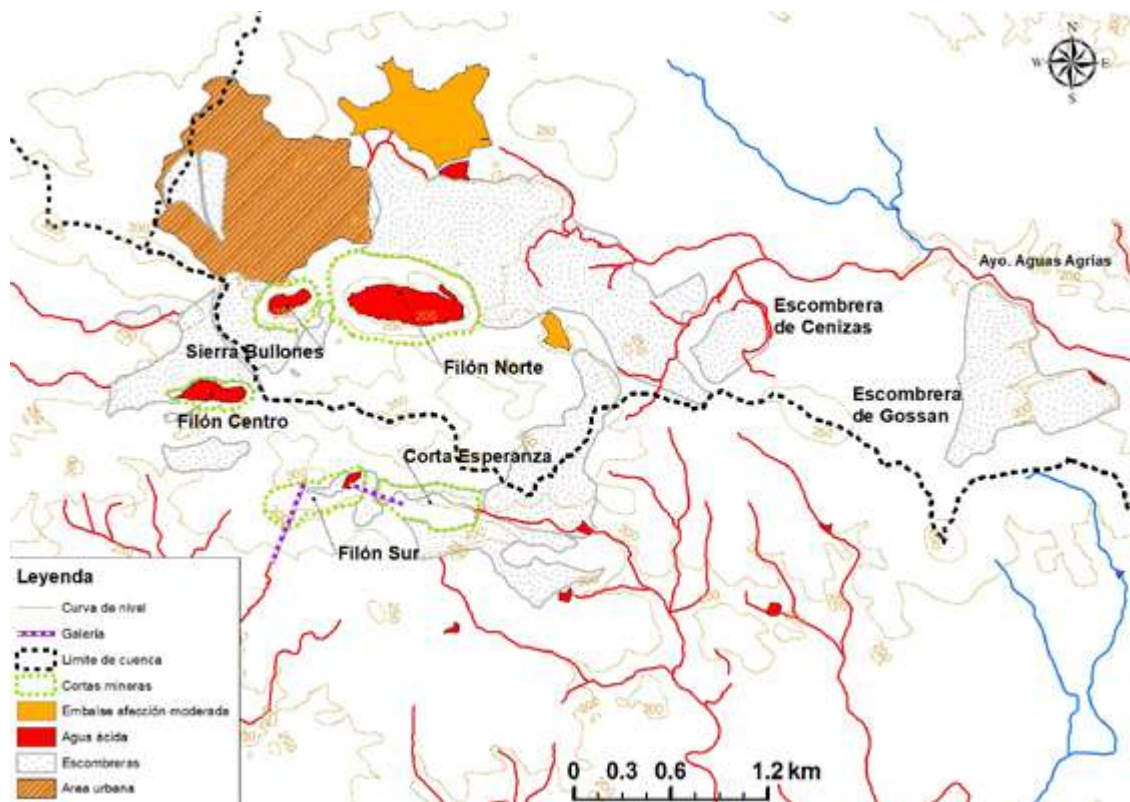


Figura 5.14: Mapa de las minas de Tharsis indicando las cortas mineras y los cursos fluviales afectados por aguas ácidas de mina (en color rojo).



Figura 5.15: Fotografía de la corta Filón Centro de Tharsis

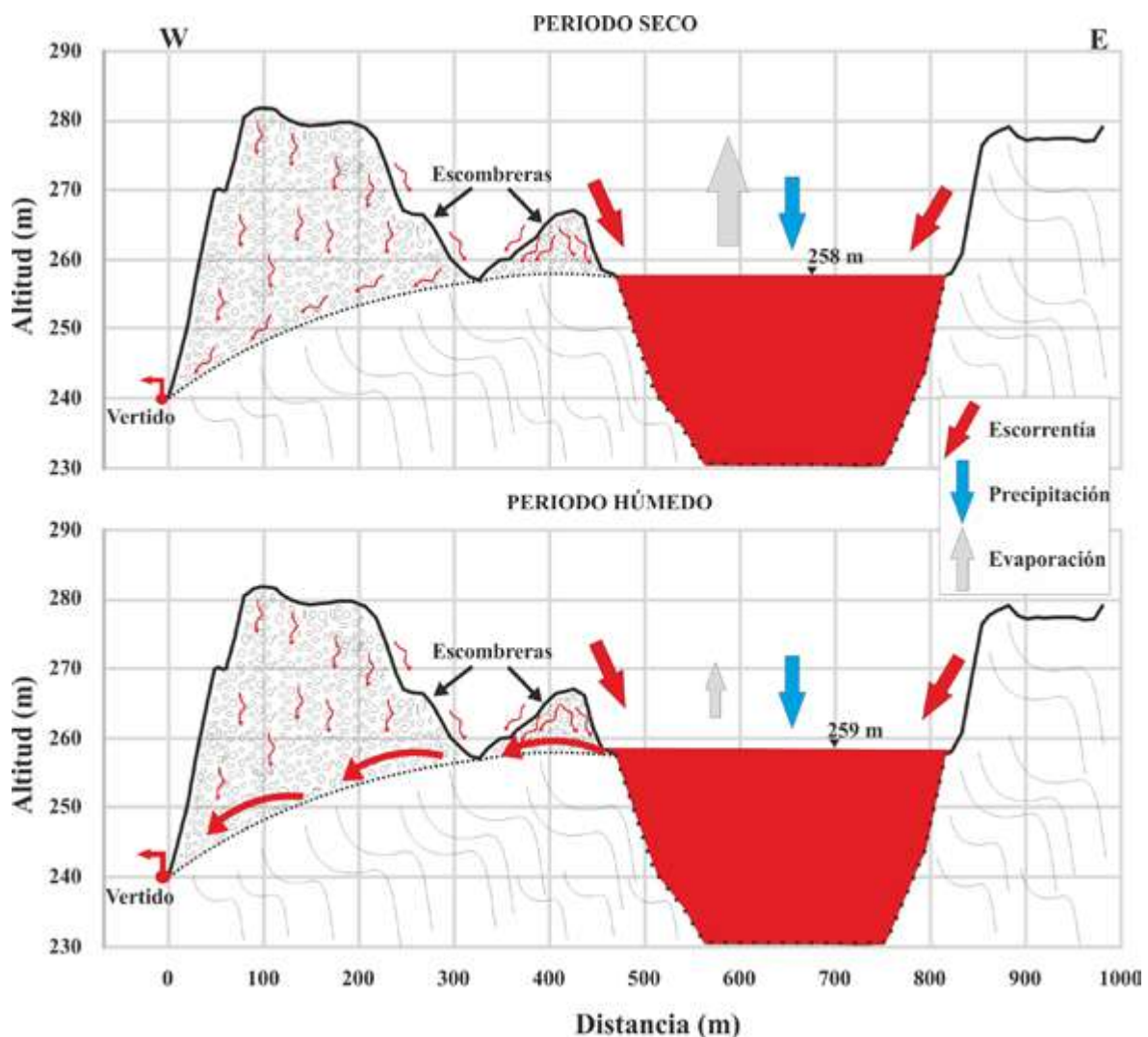


Figura 5.16: Corte en dirección Oeste-Este mostrando las entradas y salidas de agua en Filón Centro durante periodos secos y húmedos (Moreno González et al., 2018).

(Tabla 1). El balance hídrico entre las entradas y salidas pone de manifiesto que las entradas por las precipitaciones y la escorrentía superficial son muy superiores a las salidas por evaporación. Ello implica que deben existir salidas no visibles desde la corta. Se creía que estas salidas se producían a través de la galería La Sabina, localizada al suroeste de Filón Sur (Figs. 4.34 y 5.14). Sin embargo, los caudales de esta galería son constantes y muy inferiores a los que, por su superficie, se deberían generar en Filón Sur. La salida debe producirse por otra antigua galería situada hacia el este, en Corta Esperanza (Fig. 5.18). Esta galería fue perforada a finales del siglo XIX (Gonzalo y Tarín, 1888) y su salida está oculta actualmente, enterrada bajo los materiales que rellenan Corta Esperanza.

Por último, el nivel del agua en las cortas de Sierra Bullones y Filón Norte (Fig. 5.19 y 5.20) está subiendo desde la paralización de la actividad minera. A partir de las ortofotografías aéreas históricas se observa que en 1998 ambas cortas estaban secas (Fig. 5.21). Ya en 2002 Filón Norte, más profunda que Sierra Bullones, tenía agua. En 2004 se observa agua en ambas cortas, y desde entonces la superficie inundada ha ido aumentando y, por tanto, también el volumen de aguas ácidas almacenadas.



Figura 5.17: Fotografía de Filón Sur (Tharsis), la superficie inundada y el volumen de agua ácida almacenada son relativamente pequeños a pesar de que esta corta presenta una gran superficie.

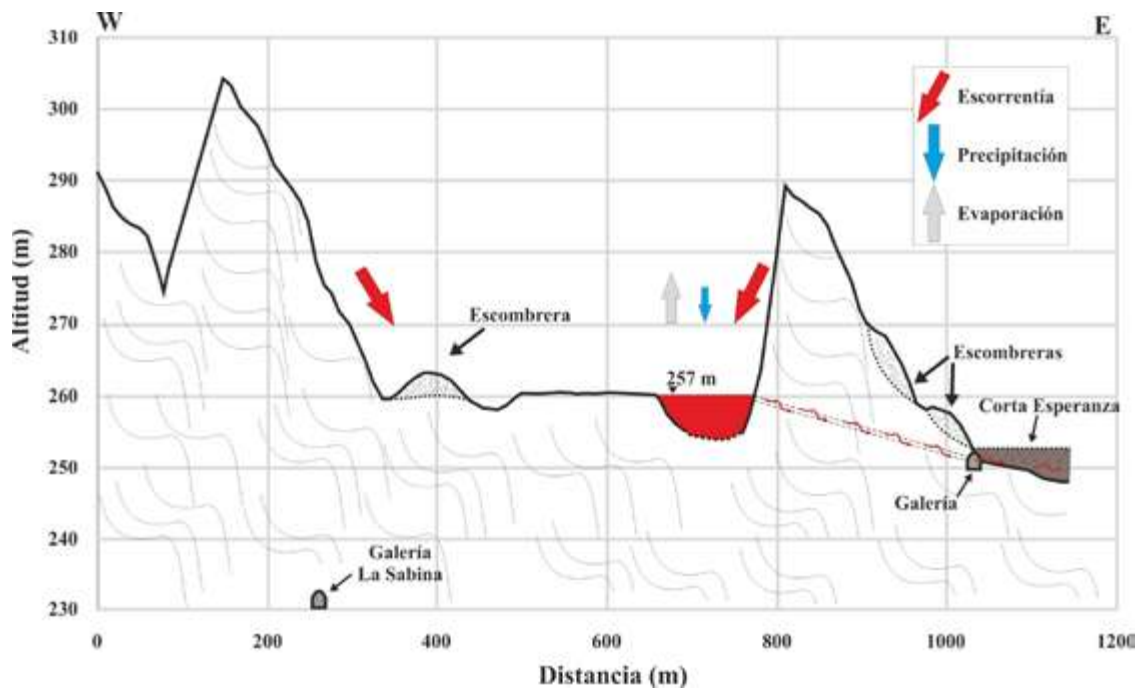


Figura 5.18: Corte en dirección Oeste-Este mostrando las entradas y salidas de agua en Filón Sur (Moreno González et al., 2018).



Figura 5.19: Fotografía de la corta Sierra Bullones en el año 2020, el nivel del agua en esta corta continúa subiendo.



Figura 5.20: Fotografía de Filón Norte en el año 2020. El nivel del agua continúa ascendiendo al igual que en Sierra Bullones, pues ambos lagos mineros están conectados subterráneamente.

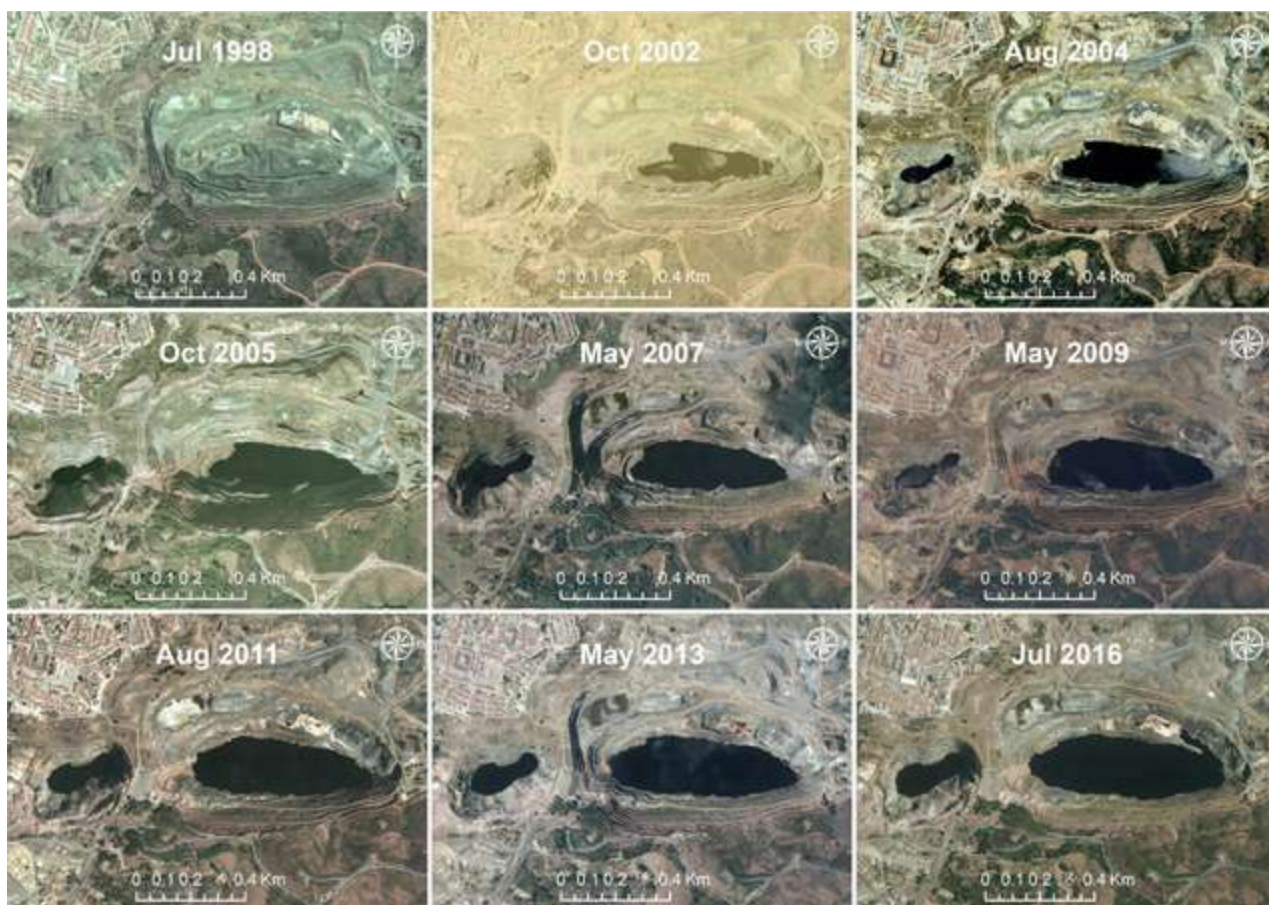


Figura 5.21: Ortofotografías históricas mostrando la inundación progresiva de las cortas de Filón Norte y Sierra Bullones (Moreno González et al., 2018).

El volumen de aguas ácidas almacenadas en Filón Norte es muy superior al del resto de cortas de Tharsis (en 2016 era de 3.6 hm³; Tabla 5.1). A partir de las ortofotografías históricas y el modelo digital del terreno (MDT) se ha reconstruido la evolución de la inundación, observándose un incremento de 40 metros desde 2002 a 2016 (Fig. 5.22). Sierra Bullones sigue la misma evolución pues está conectada por galerías subterráneas a Filón Norte (Fig. 5.23). Si el nivel del agua siguiera ascendiendo, podría llegar un momento en el que se produjera un rebose de aguas ácidas desde ambas cortas, incrementando la carga de contaminantes que llega al río Oraque a través del arroyo de Aguas Agrias (Fig. 4.26) y, posteriormente, hasta el río Odiel y la ría de Huelva. El nivel de rebose viene determinado por un plano inclinado para la extracción del mineral situado hacia el este de Filón Norte, a una cota de 235 m (Fig. 5.23). Un ajuste polinómico de los datos de nivel obtenidos indica que el nivel del agua alcanzaría esta cota en el año 2051, sin embargo, los resultados preliminares de un balance hídrico realizado ponen de manifiesto que la evaporación compensaría a las entradas cuando el nivel se sitúe en 228 m, de forma que no se produciría el rebose de estas cortas (Fig. 5.23; Moreno González et al., 2018). También hay que señalar que Sierra Bullones recibe un gran volumen de aguas de escorrentía superficial debido a su gran cuenca vertiente.

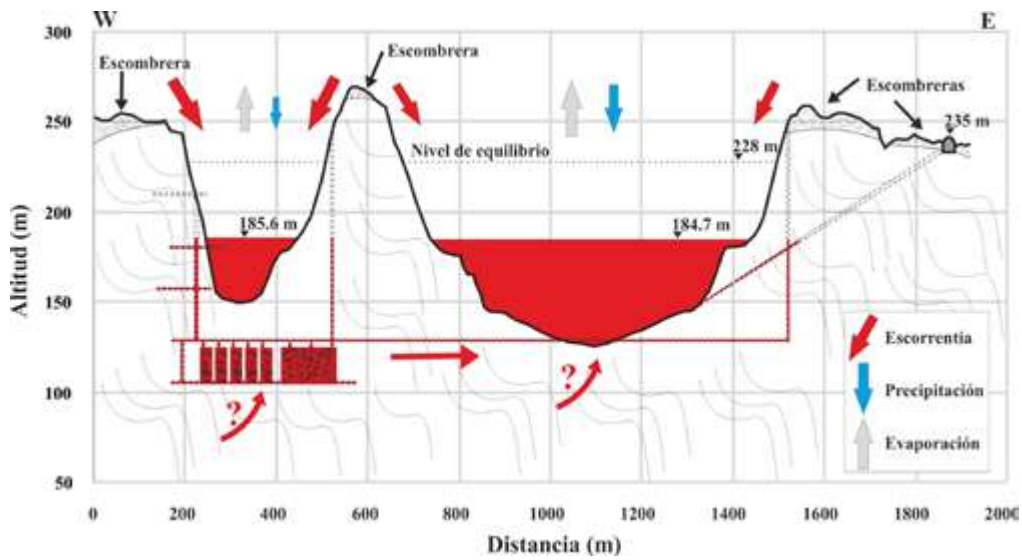


Figura 5.22: Perfil en dirección Oeste-Este indicando las entradas y salidas de agua de Filón Norte y Sierra Bullones (Moreno González et al., 2018). Se indica el nivel de equilibrio estimado en el que la evaporación compensaría las entradas (cota 228 m).

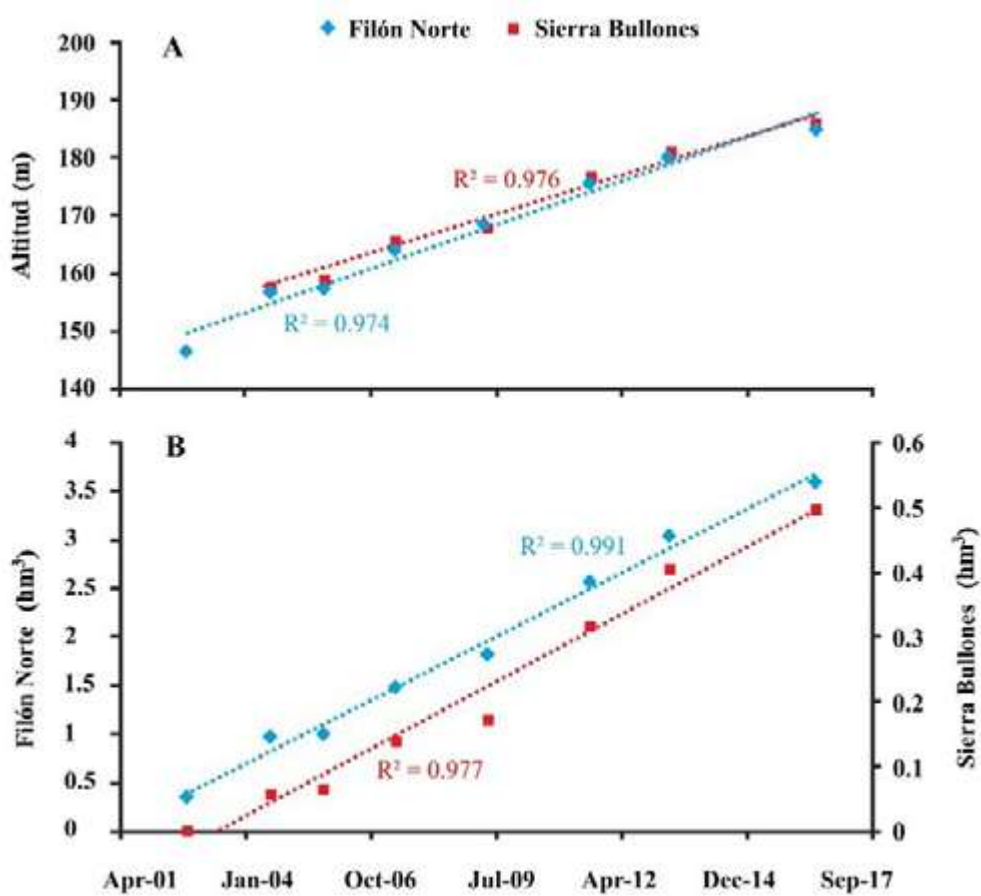


Figura 5.23: Evolución de la cota del agua (A) y el volumen de agua almacenado (B) en Filón Norte y Sierra Bullones (Moreno González et al., 2018)

5.2.3 El lago minero de La Zarza

Como muchas otras minas de la FPI, La Zarza fue explotada en tiempos prerromanos y romanos, como mostraba la existencia de unos 800 pocillos romanos en la zona (Pinedo Vara, 1963; Checkland, 1967; Gonzalo y Tarín, 1888) y varias galerías de desagüe, entre las cuales las más importantes eran la de la Algaida, los Cepos y Perrunal (Fig. 5.24). La explotación moderna se inició en 1853. Uno de los primeros trabajos que se realizó fue el ensanche y rehabilitación de la galería de los Cepos para el desagüe de la mina y transporte del mineral. La explotación se realizaba por el método de huecos y pilares hasta que se inició la construcción de la corta en 1888, lo que permitió un gran incremento de la producción. Hacia 1920, una vez que la corta alcanzó una profundidad próxima de 130 m se abandonó la explotación superficial continuando con minería de interior, utilizando el método de grandes cámaras ascendentes (Pinedo Vara, 1963). Debido a la crisis por el descenso del precio de las materias primas, las extracciones en la Zarza finalizaron en 1991, aunque los bombeos de desagüe en las galerías continuaron hasta 1995 (Olías et al., 2019). La corta de la Zarza presenta unas paredes muy abruptas, con unas aguas de color rojo intenso (Fig. 5.25).

A partir del modelo digital del terreno y de las ortofotografías disponibles se ha reconstruido la evolución del nivel del agua en la corta. En 1998 la corta permanecía sin agua (Fig. 5.26). La inundación de la corta comenzó en el año 2002, a partir de esta fecha se produjo un fuerte ascenso del nivel del agua hasta el año 2016 (52.5 m), coincidiendo los mayores incrementos con periodos de fuertes precipitaciones (Fig. 5.27). A partir de 2011, se observa una ralentización del incremento de nivel del agua y una tendencia a la estabilización. Tras el vertido de aguas ácidas de 2017 a través de la galería de Los Cepos (ver aparta-

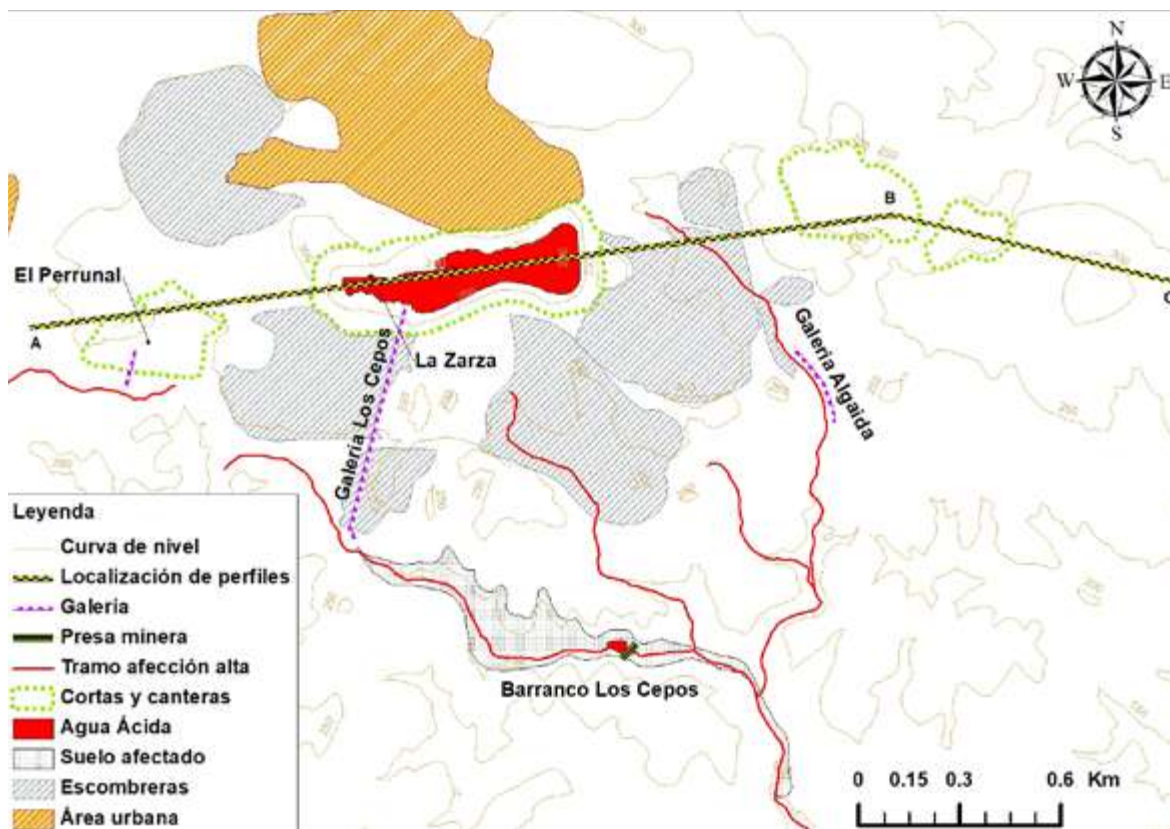


Figura 5.24: Mapa de la zona minera de la Zarza mostrando la ubicación de la corta y las principales galerías antiguas.



Figura 5.25: Fotografía de la corta inundada de la Zarza (octubre de 2017), con el núcleo urbano al fondo y los huecos de la antigua explotación por cámaras y pilares en la pared de la corta.



do 4.2.3), el nivel del agua descendió aproximadamente 3.5 m hasta los 210.6 m, situándose sólo ligeramente por encima de la cota de la galería (Fig. 5.27). En los años siguientes al vertido, el nivel de agua almacenada en la corta volvió a subir ligeramente hasta estabilizarse próximo a una cota de 213 m desde el año 2019. Sin embargo, los cálculos del balance de agua en la corta (Moreno González et al., 2023) ponen de manifiesto que la estabilización del nivel del agua no es definitiva debido al periodo seco en el que nos encontramos, con precipitaciones por debajo de la media en los últimos 9 años. En condiciones normales de pluviometría, el nivel del agua en la corta continuará ascendiendo. En este sentido el volumen de agua almacenada en la actualidad estaría próximo a 2 hm³, a lo que habría que añadir el agua acumulada en los trabajos de interior.

Además, a partir del balance de entradas y salidas de agua en la corta, se comprueba que el incremento del volumen de agua almacenada en la corta no se justificaría por las precipitaciones en su cuenca vertiente, por lo que deben existir otros aportes ocultos que pueden provenir de: 1) la infiltración de las precipitaciones

Figura 5.26: Ortofotografías mostrando la inundación progresiva de la corta de la Zarza.

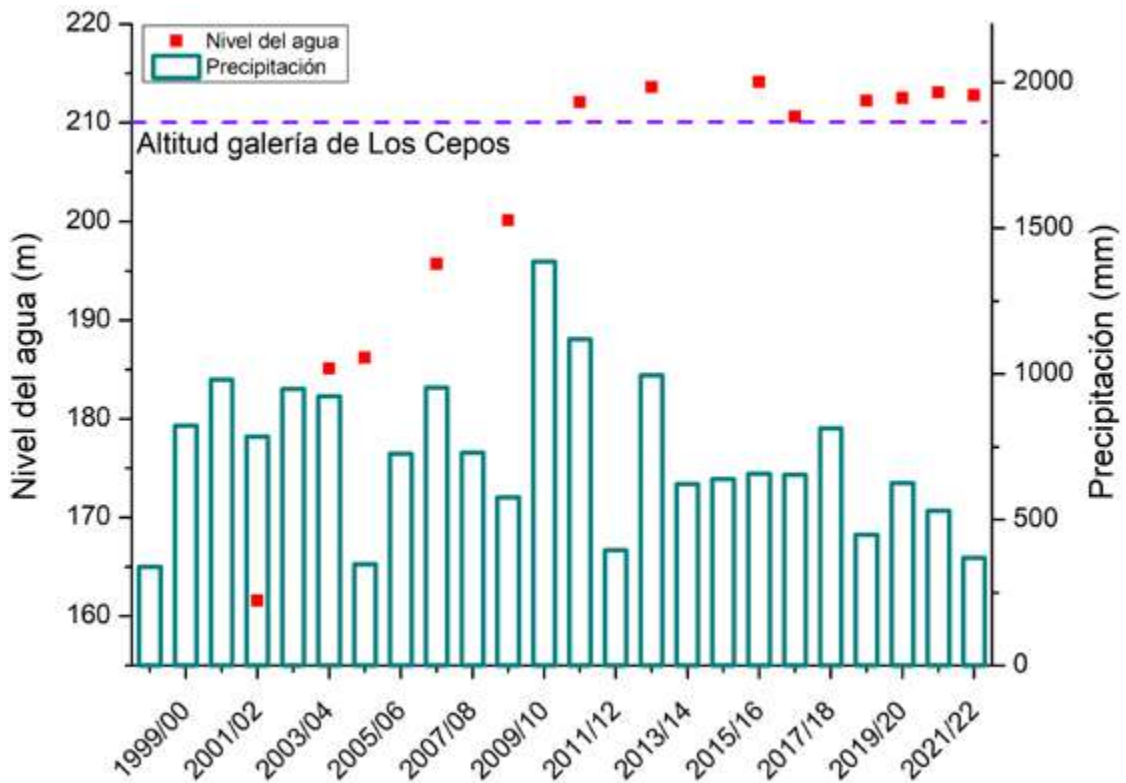


Figura 5.27: Evolución anual de las precipitaciones y cota del agua en la corta de la Zarza.

y escorrentía superficial en las canteras para el relleno situadas al este de la corta o 2) descargas subterráneas desde la mina de Perrunal (Fig. 5.24). Teniendo en cuenta las entradas medias calculadas (por las precipitaciones en la cuenca vertiente y los aportes subterráneos ocultos) así como el valor medio anual de evaporación en la zona, el nivel de equilibrio del agua se situaría a una cota de 245 m. Es decir, subiría unos 30 m por encima del observado en 2022 (Fig. 5.28). No obstante, antes de alcanzarse el equilibrio entre entradas y salidas en la corta, se podría producir el vertido de agua a través de la galería romana de la Algaida. Hoy en día no se conoce dónde está la salida de esta galería por lo

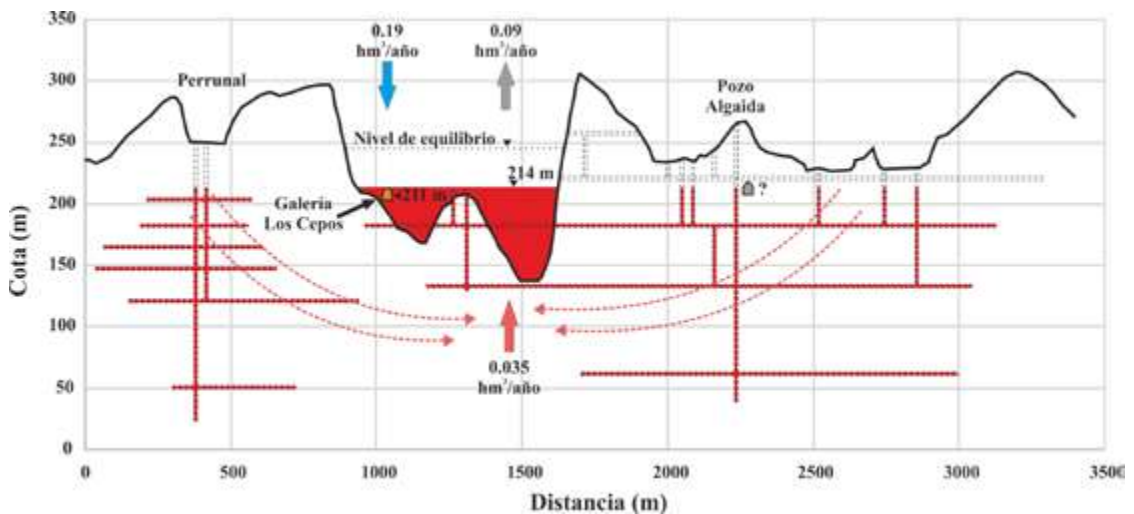


Figura 5.28: Corte esquemático con dirección oeste-este a través de las minas Perrunal y la Zarza mostrando las cifras del balance de agua en la corta (Olías et al., 2019).

que probablemente se haya derrumbado, pero según su ubicación en los planos de finales del siglo XIX (Gonzalo y Tarín, 1888; Checkland, 1967) se encontraría a una cota entre 210 y 220 m. Si como es probable esta galería conecta con los trabajos de interior modernos, el nivel máximo del agua en la corta vendría dado por esta cota. Podría ocurrir que esta galería esté obstruida por derrumbes, actuando como un tapón hasta que la presión del agua produzca una liberación rápida de la misma. Todo ello pone de manifiesto que es necesario realizar un control detallado del nivel del agua en la corta, así como en los trabajos de interior, y una investigación más detallada de la zona de la galería de la Algaida para evitar otro posible vertido como el ocurrido en mayo de 2017.

Por otro lado, en la actualidad en la zona de la galería de Los Cepos se observan pequeños rezumes de aguas ácidas, pero su composición química permite asegurar que no se trata de salidas de agua de la corta, sino de los mismos lixiviados que se producían en la galería previamente al vertido (Moreno González et al., 2023).

5.2.4 El lago minero de San Telmo

La mina de San Telmo se explotó fundamentalmente por minería de interior hasta los años 70 del siglo pasado, cuando se inició la excavación de una gran corta a cielo abierto. La minería cesó totalmente en 1989, produciéndose la inundación de la corta en tan sólo unos 10 años. Desde aproximadamente el año 2001 la corta rebosa frecuentemente por su extremo oeste, mientras que recibe aportes superficiales por la zona este (Figs. 5.29 y 5.30). La superficie inundada tiene una forma aproximadamente circular, con un diámetro que varía entre 380 y 510 m y 130 m de profundidad, constituyendo la mayor acumulación de aguas ácidas de la FPI (en torno a 8 hm³, Tabla 5.1).

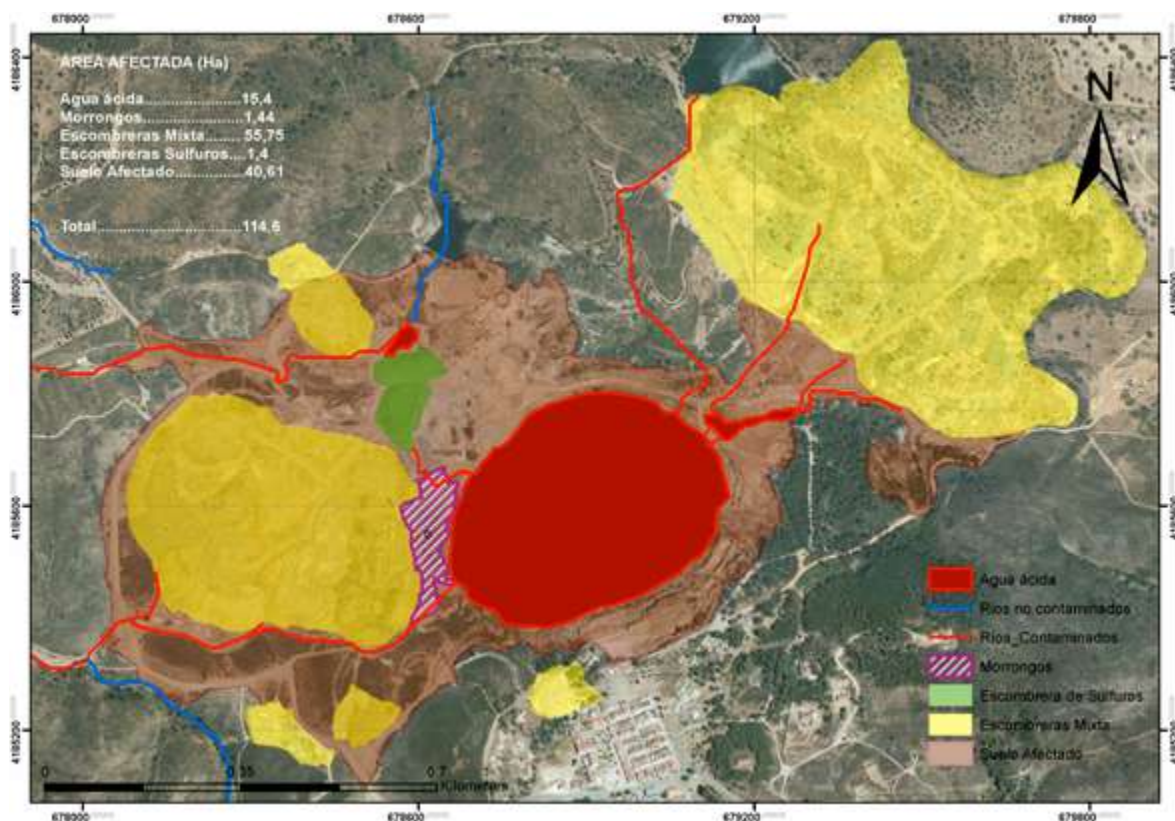


Figura 5.29: Mapa de la zona de San Telmo mostrando la corta y las zonas afectadas por la minería.



Figura 5.30: Panorámica de la corta de San Telmo mirando hacia el oeste.

Este lago minero es meromítico, con una quimioclina aproximadamente a los 29 m de profundidad que separa un mixolimnion superior, oxigenado y de menor salinidad, de un monimolimnion anóxico y de mayor salinidad (López Pamo et al., 2009; Sánchez España et al., 2008b y 2009; Cánovas et al., 2015). En la figura 5.31 se observa como el pH está próximo a 2.8 en toda la columna de agua, mientras que la conductividad eléctrica es menor en el mixolimnion (en torno a 5.3 mS/cm), claramente diferente a la del monimolimnion (unos 6.5 mS/cm). Por el contrario, el potencial redox es menor en el mixolimnion.

Existen dos grandes zonas de escombreras, una situada al noreste de la corta y otra al oeste (Fig. 5.29). Algunas de estas escombreras están constituidas exclusivamente por sulfuros, siendo la mina de San Telmo el aporte contaminante más importante de la parte norte de la cuenca del río Oraque.

Las salidas de agua ácida por el extremo oeste del lago minero dependen de las diferencias entre las entradas de agua superficial y subterránea, por un lado, y las salidas por evaporación, por el otro. Así, en años húmedos se producen unas salidas permanentes, mientras que en los años secos la evaporación supera a las entradas y el nivel desciende ligeramente por debajo de la cota de rebose, dejando de salir agua del lago.

Las condiciones hidroquímicas del lago permanecen aproximadamente constantes durante al menos los últimos 15 años, aunque existen unas ligeras oscilaciones por la dilución que ocurre durante los periodos de lluvias y el incremento de las concentraciones por la evaporación durante el verano. La hidroquímica de las aguas del mixolimnion está controlada principalmente por las entradas de agua superficial por la parte este. También existen aportes subterráneos de aguas ácidas hacia la corta enriquecidos en As, Cr, Cu, Fe y Pb. No obstante, los mayores aportes contaminantes en la zona de San Telmo se producen desde las escombreras situadas al oeste de la mina (Fuentes-López et al., 2022).

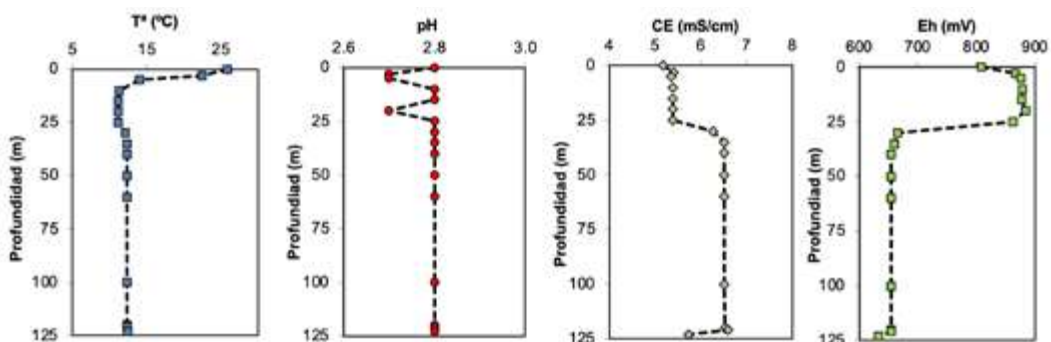


Figura 5.31: Distribución vertical de algunos parámetros físico-químicos en la corta de San Telmo (mayo de 2006).

5.2.5. Los lagos mineros de minas de Herrerías. El lago ‘asesino’.

En mina Herrerías existen dos cortas inundadas de tamaño relativamente pequeño, Guadiana y Santa Bárbara (Figs. 5.32 y 5.33), muy próximas (la distancia entre ellas es menos de 300 m) pero que tienen un color y características totalmente diferentes. La minería en la corta Santa Bárbara finalizó en 1930 y desde entonces está inundada, mientras que en corta Guadiana la última fase de explotación fue subterránea y finalizó en 1988, inundándose posteriormente (López Pamo et al., 2008). No obstante, las diferentes condiciones de ambas cortas se deben a los minerales extraídos. Mientras que en la corta Guadiana el objetivo de la explotación era principalmente la pirita para fabricar ácido sulfúrico, en la de Santa Bárbara se extrajeron pizarras cobrizas para la obtención de Cu. La cantidad de sulfuros en las pizarras cupríferas de Santa Bárbara es baja en comparación con la pirita explotada en la corta Guadiana, de ahí que tenga mayor capacidad de acidificación que las pizarras cupríferas. Como consecuencia, los valores de pH en ambas cortas son diferentes, mientras que en Corta Guadiana el pH en la capa más superficial se sitúa en torno a 2.5, es decir tamponado por el Fe, en la de Santa Bárbara se encuentra entre 4.5 y 5, controlado por el Al y que no permite que haya Fe(III) disuelto, de ahí su color verdoso-azulado. Otra corta de la FPI que presenta similares condiciones a la de Santa Bárbara es la de los Frailes, en las minas de Aznalcóllar.

Otra diferencia entre ambas cortas es la profundidad del agua y su funcionamiento limnológico. El lago de la corta Santa Bárbara tiene una profundidad pequeña (15 m) y tiene un comportamiento holomítico, mientras en la corta Guadiana la profundidad del agua es mayor (60 m) y la corta es de tipo meromítico, con una quimioclina diferenciada a unos 15 m de profundidad (López Pamo et al., 2008).

La corta Guadiana fue un gran motivo de preocupación en la zona a raíz de una noticia en el periódico El País que alertó sobre un ‘lago asesino’ (El País, 24 de julio de 2016) basándose en los resultados del trabajo de Boehrer et al. (2016). Estos investigadores encontraron que el agua del monimolimnion de la corta de Guadiana tenía un alto contenido en CO₂ disuelto, probablemente por las reacciones de disolución de rocas carbonatadas del



Figura 5.32: Imagen aérea de las cortas de Santa Bárbara (izquierda) y Guadiana (derecha) en las minas de Herrerías (Google Earth).

subsuelo con las aguas ácidas de mina. El mixolimnion que está sobre esta capa impide su comunicación con la superficie y, por tanto, que el CO_2 pueda salir hacia la atmósfera. Sin embargo, los aportes continuos de CO_2 elevan progresivamente la presión en el monimolimnion, si esta presión fuera superior a la ejercida por la columna de agua del mixolimnion podría producirse una salida brusca de todo el CO_2 acumulado en el fondo de la corta, proceso conocido como una erupción límnic, que podría generar la muerte de las personas y animales del entorno, pues este compuesto es más pesado que el aire atmosférico y lo desplazaría, dejando sin oxígeno la zona próxima a la corta. Esto ocurrió en el lago Nyos (Camerún) en 1986, causando más de 1700 víctimas mortales entre los habitantes del entorno (Kling et al., 1990), aunque las dimensiones de este lago y la cantidad de CO_2 acumulado no eran comparables con la corta Guadiana.

Para disminuir la presión de CO_2 se instaló, en una experiencia piloto, una tubería vertical que llegaba desde la superficie hasta el monimolimnion, facilitando la salida de agua y gas a la superficie por su elevada presión (Boehrer et al., 2016; Figura 5.33). En septiembre de 2017 se instaló una nueva tubería de mayor diámetro aumentando notablemente la salida de CO_2 , de forma que en 2018 había disminuido notablemente la presión de este gas en el monimolimnion (Sánchez España et al., 2021).



Figura 5.33: Fotografía de la corta Guadiana de minas de Herrerías en julio de 2016 y detalle de la surgencia de agua rica en CO_2 por la tubería instalada en el centro del lago minero.

5.2.6. El lago minero de corta Atalaya

Corta Atalaya es la explotación a cielo abierto más emblemática de la FPI, siendo en su día la más grande de Europa y llegando a dar trabajo hasta a 12000 mineros. Tiene un diámetro máximo de 1200 m y mínimo de 700 m, con una profundidad próxima a 250 m desde su borde sur y 310 m en la parte norte. Su excavación comenzó en 1907, simultáneamente también se realizaba minería de interior debajo de corta Atalaya a través del Pozo Alfredo, que alcanzó unos 600 metros de profundidad. El mineral se trasladaba a través del Túnel 16 hasta la zona de Zarandas-Naya, junto al río Tinto (ver Fig. 4.8), donde se realizaba su tratamiento y se cargaba en ferrocarriles con destino al puerto de Huelva (Fig. 4.9).

La explotación en esta zona cesó en 1992, comenzando la inundación de las galerías y cámaras subterráneas de Pozo Alfredo. Las ortografías ponen de manifiesto que la inundación de corta Atalaya no comenzó hasta el año 2003, ascendiendo entre 2003 y 2016 el

nivel del agua 115 m (Fig. 5.34), lo que equivale a 8.8 m/año. El mayor incremento del agua se produjo entre los años 2009 y 2011, como consecuencia de las fuertes precipitaciones registradas en 2010. En la figura 5.35 se puede ver el rápido llenado de la corta a partir de dos fotografías tomadas en 2001 y 2014. El volumen de agua ácida almacenado en 2016 era de 7.6 hm³ (Bono y Olías, 2018).

Existen dos túneles que conectan corta Atalaya con el exterior situados a una cota próxima a 260 m. El Túnel 5, que se selló en 2015, se dirige al oeste hacia el río Agrio, en la cuenca del río Odiel. Por otro lado, el Túnel 16 se dirige hacia el este, conecta subterráneamente Corta Atalaya con Cerro Colorado y llega hasta la zona de Zarandas-Naya junto al río Tinto. Las entradas de agua de corta Atalaya son muy superiores a las salidas por evaporación, por lo que el nivel del agua tendería a ascender hasta la cota del Túnel 16

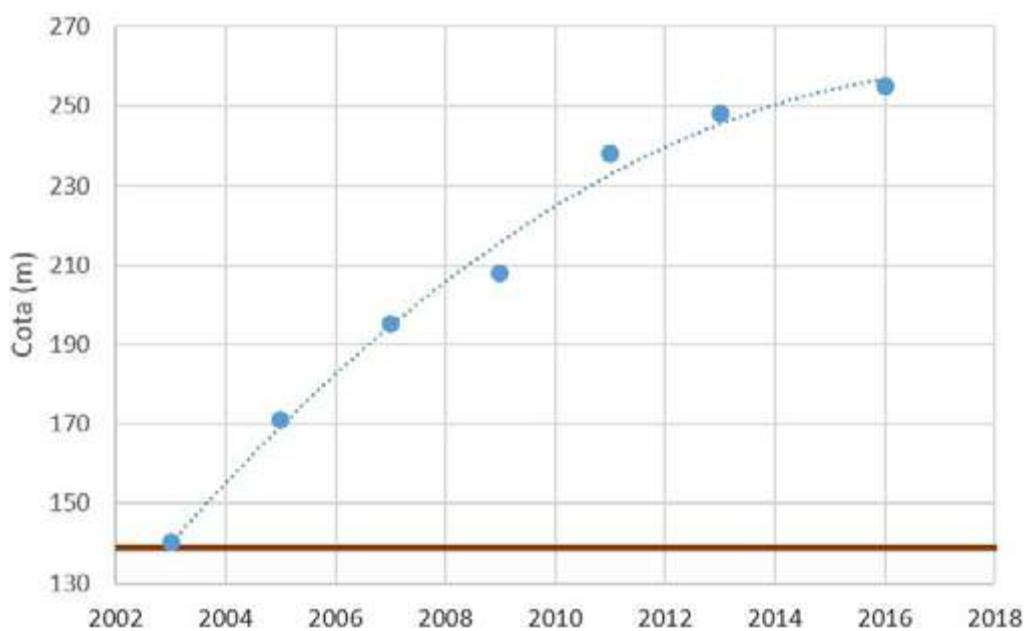


Figura 5.34: Evolución del nivel del agua en corta Atalaya obtenido a partir de las ortofotografías históricas y el MDT (Bono y Olías, 2018). La línea discontinua indica un ajuste polinómico a los datos obtenidos, la línea marrón horizontal representa el fondo de la corta.



Figura 5.35: Fotografías de Corta Atalaya en 2001, ante de que comenzara su inundación, y en 2014 (el nivel actual del agua es próximo al que tenía ese año).

rebotando hacia el río Tinto y aumentando su carga de contaminantes, lo que generaría problemas ambientales en la Ría de Huelva (Bono y Olías, 2018). Sin embargo, en la actualidad Atalaya Mining, la empresa responsable de la explotación actual en la zona de Cerro Colorado, realiza un control periódico del nivel del agua de corta Atalaya con el objetivo de mantener los niveles de seguridad en la misma. Además, en caso de déficit hídrico en el abastecimiento a las instalaciones mineras, tras un tratamiento previo se utiliza agua almacenada en corta Atalaya para el proceso de beneficio del mineral. Como consecuencia, el nivel y volumen de agua almacenado en esta corta han descendido, siendo actualmente de 238,5 m y 5,4 hm³, respectivamente (Tabla 5.1). En el futuro, está previsto sellar el Túnel 16 para evitar la descarga de aguas subterráneas de Corta Atalaya hacia Cerro Colorado y desde Cerro Colorado hacia el río Tinto.

5.3 CONCLUSIONES PRINCIPALES

En la parte española de la FPI existen cinco grandes embalses destinados al almacenamiento de agua que reciben lixiviados ácidos de mina: Andévalo y Chanza en la cuenca del río de la Chanza, Olivargas y Sancho en la cuenca del Odiel y Agrio en la cuenca del Guadiamar. Los embalses del Chanza y Agrio no se han considerado en este capítulo debido a problemas con los datos analíticos disponibles.

La composición del agua del embalse del Jarrama se considera como representativa de las zonas de la FPI que no están afectadas por aguas ácidas de mina. Este embalse tiene valores medios de pH de 7.7 y una baja concentración de sulfatos (11 mg/L) y alcalinidad (36 mg/L de CaCO₃), reflejando la elevada vulnerabilidad de las aguas superficiales de la FPI frente a vertidos ácidos. Las concentraciones de metales disueltos (Fe, Cd, Cu, Mn, Pb o Zn) en el agua de este embalse son bajas y no representan ningún problema. El embalse del Corumbel, tampoco está afectado por aguas ácidas de mina, pero sus condiciones son diferentes ya que recibe aportes de zonas que drenan materiales neógenos carbonatados y tiene, por tanto, una mayor alcalinidad.

De los tres embalses estudiados que reciben aguas ácidas de mina, el del Sancho presenta un pH medio de 3.6 y concentraciones elevadas de sulfatos (media de 184 mg/L) y metales tóxicos (medias de 835 µg/L de Fe, 3064 µg/L de Zn, 6.6 µg/L de Cd, etc.). Por el contrario, los embalses del Andévalo y Olivargas presentan valores de pH neutros, una baja alcalinidad (próxima a 25 mg/L de CaCO₃) y concentraciones de sulfatos próximas a 60 mg/L, debido a un menor nivel de afección que el del Sancho. En los embalses del Andévalo y Olivargas debido a su pH neutro la mayor parte de los metales tóxicos de origen minero precipitan y se acumulan en los sedimentos del fondo, de forma que las concentraciones de Fe son iguales a las de los embalses no afectados. No obstante, algunos metales divalentes tienen una mayor solubilidad en condiciones neutras, lo que junto con sus elevadas concentraciones en la mina de Monte Romero provoca que en el embalse del Olivargas se alcancen concentraciones medias de 0.5 µg/L de Cd y 411 µg/L de Zn, y hacen que este embalse tenga un mal estado, según recoge el plan Hidrológico de la Demarcación del Tinto, Odiel y Piedras.

La concentración de metales en los sedimentos de los embalses que reciben aguas ácidas de mina son muy elevadas y pueden redisolverse en condiciones reductoras. A lo largo del año se produce un ciclo de precipitación/redisolución de metales dependiendo de los procesos de estratificación térmica. Ello implica que estos elementos pueden volver a la columna de agua si cambian las condiciones físico-químicas.

Los datos históricos en el embalse del Sancho ponen de manifiesto fluctuaciones en los distintos parámetros determinados a las que se superpone una clara tendencia al empeoramiento de las condiciones. Ello es más evidente a partir de 2007 con una disminución de los valores de pH desde aproximadamente 4.5 hasta 3.5 y un notable incremento de la conduc-

tividad eléctrica y concentraciones de Fe, Zn y otros elementos de origen minero. Este cambio se atribuye al cese de la actividad minera en Tharsis a finales de 1990 y la paralización de los bombeos y actividades de control medioambiental en esta mina.

A partir de las concentraciones de sulfatos se deduce que el embalse del Sancho recibe una acidez protónica procedente de la minería de sulfuros de 176 toneladas de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{hm}^3$, mientras que en los embalses de Andévalo y Olivargas estos valores son aproximadamente 3,5 veces menores. En el embalse del Sancho, la alcalinidad no es suficiente para neutralizar el gran aporte de acidez, lo que explica que tenga un pH ácido y, por consiguiente, algunos elementos tóxicos permanecen disueltos. A partir de un modelo hidrogeoquímico se deduce que para asegurar un pH neutro en el agua de un embalse de la FPI la concentración de sulfatos debería ser inferior a 80 mg/L. Los distintos estudios realizados sobre el embalse de Alcolea estiman una concentración de sulfatos entre 157 y 292 mg/L, por lo que si se mantienen las condiciones actuales el valor de pH de este embalse sería menor a 4. Para obtener una buena calidad del agua en Alcolea ($\text{pH} > 7$) se deberían eliminar aproximadamente el 70% de aportes ácidos mineros a la cuenca del Odiel, tal y como se contempla en la estrategia de remediación comentada en el apartado 5.1.5.

En cuanto a los lagos de las cortas mineras de la FPI, contienen aguas ácidas con elevadísimas concentraciones disueltas de sulfatos, metales y metaloides. En estos lagos minero se producen procesos de estratificación térmica. Además, la existencia de aguas más profundas con mayores concentraciones disueltas, y por tanto con mayor densidad, provoca en algunos casos que exista una estratificación química permanente, de forma que se forman lagos meromícticos con dos grandes capas verticales: el mixolimnion en la parte superior (que a su vez puede estar dividido en epilimnion, termoclina e hipolimnion) y el monimolimnion en la zona más profunda, con condiciones normalmente más reductoras que en el mixolimnion.

En el mixolimnion se produce la precipitación de fases minerales de Fe como schwertmannita o jarosita, tamponando el pH entre 2.5 y 3.5. Estos precipitados pueden incorporar otros elementos traza por procesos de adsorción o coprecipitación. La decantación de estos precipitados produce un enriquecimiento en Fe y otros metales en los sedimentos del fondo, donde pueden sufrir procesos de reducción, liberando Fe(II) y otros metales al monimolimnion o sufrir procesos de transformación mineral, lo que provoca la liberación de metales traza a la columna de agua.

La liberación accidental de estas aguas ácidas al medio hídrico, como ocurrió en la mina de La Zarza en mayo de 2017 por la subida del nivel del agua en la corta y el deficiente sellado, puede provocar graves daños ambientales o incluso la acidificación de embalses. En la corta de La Zarza se observa una aparente estabilización del nivel de agua en los últimos años, pero ello es debido a la existencia de un periodo seco. Cuando se produzcan años húmedos, el nivel tenderá a ascender y se podrían producir salidas de aguas ácidas a través de antiguas galerías.

En Tharsis existen cuatro lagos mineros con diferentes características. En Filón Centro el nivel del agua es estable desde hace unos 50 años, aunque tiene ligeras oscilaciones. En Filón Sur el nivel también es constante y el volumen de aguas ácidas acumulado relativamente pequeño, se deduce que deben existir salidas ocultas subterráneas a través de una antigua galería. En Sierra Bullones y Filón Norte se observa una evolución similar, pues están conectadas hidrológicamente por galerías subterráneas, y el nivel del agua continúa ascendiendo año a año. Se estima que las salidas por evaporación compensarán al conjunto de las entradas antes de que se produzca el rebose de ambas cortas.

La corta de San Telmo es muy profunda (unos 130 m) constituyendo la mayor acumulación de aguas ácidas de la FPI. El nivel del agua es más o menos estable y, en condiciones normales, se produce entradas superficiales por el borde oeste y salidas por rebose en la parte este de la corta. No obstante, también existen aportes subterráneos al lago enriqueci-



dos en As, Cr, Cu, Fe y Pb. En años secos, la evaporación supera a las entradas y el nivel del agua desciende ligeramente, dejando de rebosar el agua de la corta.

En las minas de Herrerías existen dos cortas muy próximas con características muy diferentes. La corta de Santa Bárbara tiene un pH próximo a 4,5 y colores verdosos debido a la precipitación de Al, y la de Guadiana con pH menor a 3 y color rojo intenso por las elevadas concentraciones disueltas de Fe. La corta Guadiana es de tipo meromítico, con una elevada concentración de CO₂ disuelto en el monimolimnion, lo que provocó en 2016 una gran alarma en la zona por la posible ocurrencia de una erupción límnic y la liberación repentina del CO₂. En la actualidad, la concentración de CO₂ disuelto ha disminuido fuertemente por su salida progresiva gracias a las actuaciones realizadas.

Otro de los grandes lagos mineros de la FPI es el producido por la rápida inundación de corta Atalaya, en las minas de Riotinto. Entre 2003 y 2016 el nivel del agua ascendió 115 m, pero posteriormente ha descendido pues Atalaya Mining utiliza esta agua en situaciones de déficit hídrico y mantiene el nivel en un rango de seguridad que eviten problemas de vertido hacia el río Tinto.

En la FPI existen otros lagos mineros que apenas se han estudiado y se conocen pobremente, por lo que se deberían investigar para conocer de una forma adecuada sus características y evitar posibles problemas futuros.



6

**AFECCIÓN A
LA RÍA DE HUELVA**

6.1. INTRODUCCIÓN

El agua marina costera del golfo de Cádiz está enriquecida en metales, principalmente zinc, cadmio, arsénico y cobre, respecto a otras aguas costeras del mundo (Fig. 6.1). Estas elevadas concentraciones fueron observadas por primera vez durante la década de los 80 gracias a una expedición oceanográfica que organizó el *Woods Hole Oceanographic Institution* de Massachusetts (Spivack et al., 1983; Boyle et al., 1985; Sherrell and Boyle, 1988). De hecho, la pluma de contaminación circula y domina la composición química hasta la entrada al mar Mediterráneo a través del estrecho de Gibraltar (van Geen et al., 1988).

En un principio, después de analizar los principales ríos ibéricos que desembocan en esta zona (principalmente, el río Guadalquivir), estos autores descartaron el aporte fluvial de metales y explicaron este enriquecimiento por un proceso de ascenso de agua procedente de zonas profundas del océano y atrapamiento de los metales en el golfo de Cádiz (van Geen et al., 1991). Posteriormente, Elbaz-Poulichet y Leblanc (1996) fueron los primeros autores que focalizan la fuente de los metales en dos pequeños cursos fluviales realmente secundarios en relación al río Guadalquivir: los ríos Tinto y Odiel, lo cual fue confirmado un año más tarde por los mismos autores que detectaron la anomalía en el océano (van Geen et al., 1997).

La unión de las desembocaduras de los ríos Tinto y Odiel define un sistema estuario conocido como ría de Huelva. El estuario asociado a cada río se une en un canal común, conocido como canal del Padre Santo, que va desde la convergencia de ambos estuarios hasta el océano Atlántico (Fig. 6.2). La transferencia de acidez y metales tóxicos a la ría de Huelva ha sido el objetivo de numerosas investigaciones (p.ej., Elbaz-Poulichet et al., 2001; Borrego et al., 2002; Olías et al., 2006; Nieto et al., 2013). Los niveles de contaminación son tan extremos que ambos ríos y el estuario se consideran uno de los sistemas acuáticos más contaminados del mundo. Como se ha comentado en capítulos anteriores, se conoce perfectamente la contribución fluvial de metales a la ría de Huelva en diferentes condiciones climatológicas. Por tanto, actualmente no hay discusión desde el punto de vista científico de que los metales que circulan a través del Golfo de Cádiz son descargados por los ríos Tinto y Odiel.

La ría de Huelva supone un medio de transición entre las descargas fluviales y las condiciones marinas. La mezcla de aguas en los



Figura 6.1: Mapa del golfo de Cádiz, estrecho de Gibraltar y mar Mediterráneo que muestra la pluma de contaminación procedente de los ríos Tinto y Odiel en aguas oceánicas.

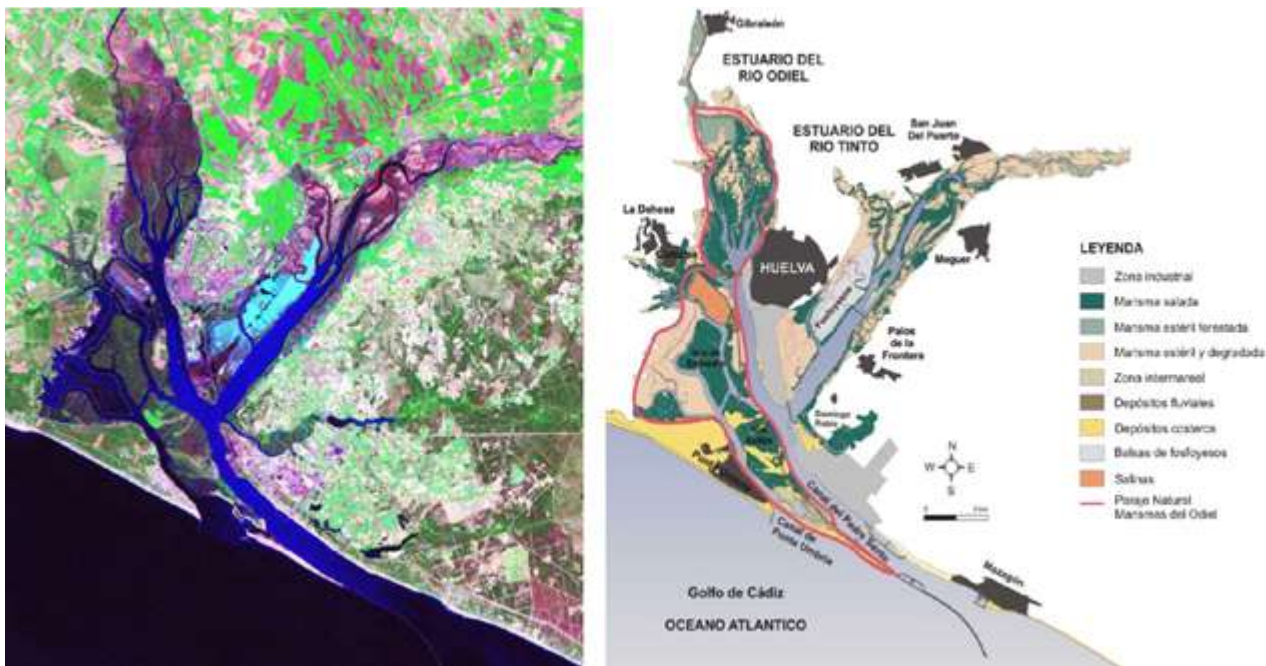


Figura 6.2: Estuario de los ríos Tinto y Odiel (ría de Huelva). Tomado de Carro et al. (2018).

estuarios produce la existencia de una cuña de agua salina y una disminución progresiva de la salinidad tierra adentro. Sin embargo, en la ría de Huelva habría que añadir a la cuña salina todos los procesos asociados a la neutralización ácida de las aguas afectadas por drenaje ácido de mina, ya que en las zonas altas del estuario se pasa de valores de pH comprendidos entre 2.5 – 3.5 a valores cercanos a 8 en muy poco espacio (Fig. 6.3). La neutralización de la acidez desencadena una serie de procesos geoquímicos que determinan qué contaminantes son los que alcanzan posteriormente el golfo de Cádiz y en qué cantidad. Dichos procesos se detallan en los siguientes apartados.

Además de la contaminación de origen minero transportada por los ríos Tinto y Odiel, las aguas y sedimentos de la ría de Huelva reciben contaminantes de origen industrial del Polo Químico de Huelva. En este sentido, en los años 60 del siglo pasado se promovía que las empresas se implantasen en esta zona y una de las ventajas ofrecida era que, al estar la ría contaminada por aguas ácidas de mina, no era necesario ningún tratamiento de los vertidos de aguas residuales de las industrias. Ello provocó una gran degradación de la ría de Huelva, además de estar enriquecidos en metales y metaloides, las aguas y los sedimentos de los ríos Tinto y Odiel también lo están en nutrientes (N y P), partículas en suspensión e incluso radionúclidos (Borrego et al., 2002; Hierro et al., 2012). Esta situación se extendió hasta finales de los años 80, cuando se comienza a elaborar un plan para corregir los vertidos industriales. Además, en 1997 finalizaron los vertidos directos a la ría de aguas ácidas y fosfoyesos procedentes de las industrias de fabricación de fertilizantes. Todo ello supuso una importante mejora de las condiciones ambientales en el estuario en cuanto a los vertidos industriales. En la actualidad la contaminación minera continúa año a año transportando grandes cantidades de contaminantes hasta la ría, además de existir aportes de lixiviados ácidos, de menor magnitud, procedentes de las balsas de fosfoyesos situadas en las marismas saladas situadas en el margen derecho del estuario del río Tinto (Fig. 6.2; Pérez-López et al., 2016).

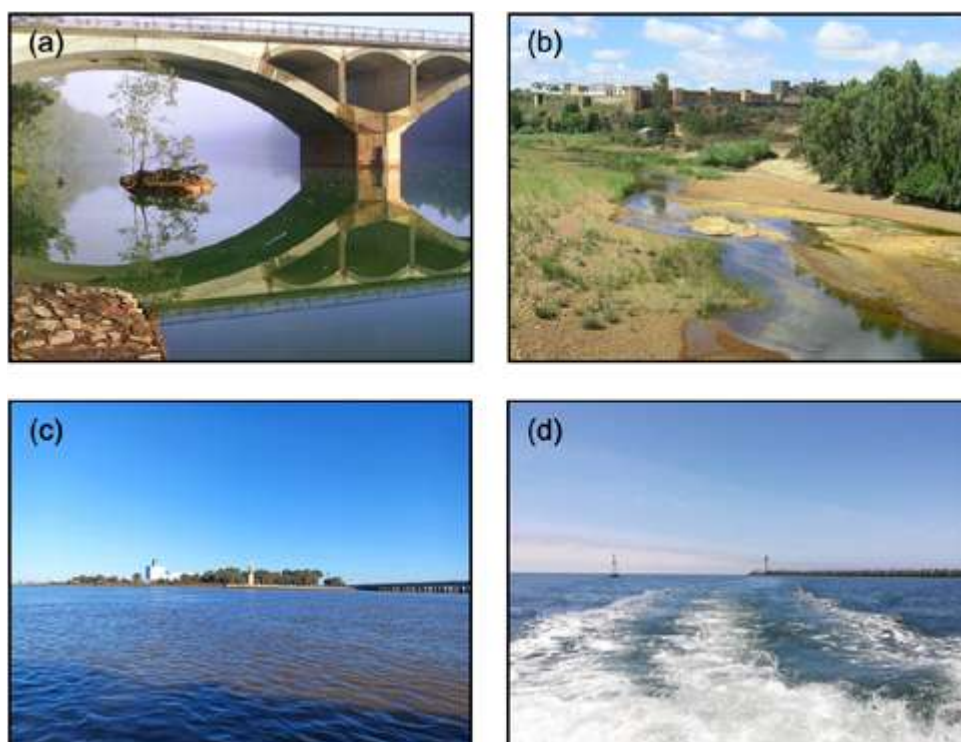


Figura 6.3: Fotografías del último tramo fluvial de los ríos (a) Odiel (pH ~3.5) y (b) Tinto (pH ~2.5) antes de la influencia marina, (c) del monumento a la Fe Descubridora, donde se unen los estuarios de ambos ríos dando lugar al canal del Padre Santo (pH ~7.5), y (d) de la salida del canal del Padre Santo al océano Atlántico (pH ~8.0).

6.2. CONTAMINACIÓN DEL AGUA

El comportamiento de los metales durante la mezcla entre los ríos Tinto y Odiel, afectados por drenaje ácido de mina, y el agua de mar en el estuario se ha evaluado mediante la recogida de muestras en barco a través de la ría de Huelva (Fig. 6.4). En el año 2018 se llevaron a cabo tres muestreos en diferentes condiciones hidrológicas: durante un evento de inundación por lluvias (marzo), antes del periodo estival (mayo) y después del periodo estival (noviembre). Para evitar una posible contaminación por el barco, las muestras se tomaron a 10 m de profundidad con una botella Van Dorn, excepto para zonas de aguas someras donde la profundidad del muestreo fue de 5 m. Los parámetros físico-químicos (pH, conductividad eléctrica, potencial redox y temperatura) se midieron in situ. A bordo, se dividió la muestra en dos alícuotas: una filtrada a $0,45\ \mu\text{m}$ para el estudio de los contaminantes disueltos y la otra sin filtrar para el estudio de los contaminantes totales después de una digestión ácida.

En la ría de Huelva se produce un aumento del pH del agua desde valores ácidos fluviales (aproximadamente 2.5 y 3.5 en los ríos Tinto y Odiel, respectivamente) a valores alcalinos propios del mar (aproximadamente 8). Asociado al aumento de pH que se produce en el estuario, el comportamiento de los principales metales de origen minero puede explicarse según el modelo conceptual de la figura 6.5.

Al lado izquierdo de la figura 6.5 se encuentra la descarga fluvial de contaminantes de origen minero, tanto mayoritarios (como hierro, aluminio, cobre y zinc) como algunos minoritarios (como arsénico, manganeso, níquel y cobalto). Durante el tránsito por el estuario hasta alcanzar el océano Atlántico, en el lado derecho del modelo conceptual, los contami-

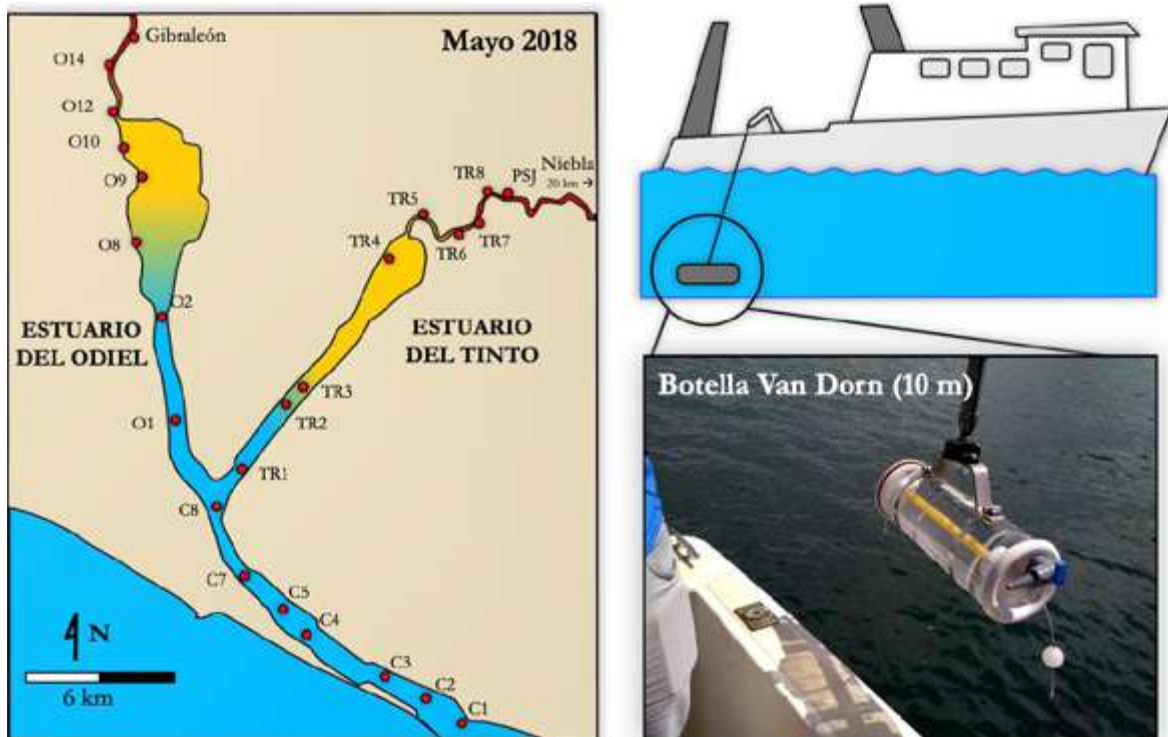


Figura 6.4: Localización de los puntos de muestreo en la ría de Huelva: O se refiere a los puntos en el estuario del río Odiel, TR a los puntos en el estuario del río Tinto, y C a los puntos en el estuario común (canal del Padre Santo) que llega hasta el océano Atlántico.

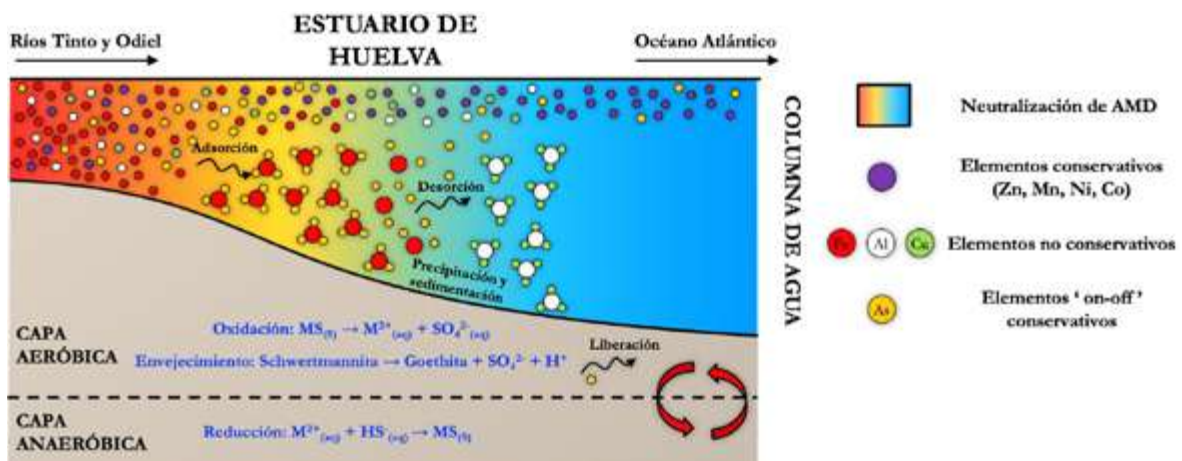


Figura 6.5: Modelo conceptual de los procesos que afectan al material particulado desde su floculación hasta su sedimentación en el estuario de Huelva.

nantes presentan un comportamiento que puede agruparse en tres grupos: elementos no conservativos, elementos conservativos y elementos con un comportamiento off-on. Los elementos no conservativos, principalmente hierro, aluminio y cobre, son aquellos que son eliminados del agua por precipitación mineral durante la neutralización del drenaje ácido; es decir, tienden a formar parte del material particulado que se deposita en los sedimentos del fondo. Por otra parte, los elementos conservativos, principalmente zinc, manganeso, níquel y cobalto, son aquellos que se mantienen principalmente en solución durante todo el tránsito a través del estuario, alcanzando por tanto el océano Atlántico. Finalmente, los ele-

mentos con un comportamiento on-off, principalmente el arsénico, primero se retienen por procesos de adsorción o coprecipitación mineral (OFF) y posteriormente pasan de nuevo a estar disueltos (ON), alcanzando también el océano junto a los elementos conservativos.

A continuación, se explicará con más detalle los procesos geoquímicos que condicionan los diferentes comportamientos observados en los metales de origen minero. En la zona de mezcla (franja naranja; Fig. 6.6), el aumento de pH va acompañado de una disminución drástica en la concentración de hierro disuelto en el agua por procesos de precipitación mineral. Es destacable el comportamiento del hierro ya que es uno de los principales metales de origen minero, aunque su concentración en el río Odiel es notablemente menor que en el Tinto (ver capítulo 4). El arsénico, un elemento minoritario, aunque potencialmente tóxico, primero se retiene debido a la precipitación de hierro; sin embargo, a valores de pH próximos a la neutralidad (línea discontinua roja vertical; Fig. 6.6) las concentraciones de arsénico vuelven a aumentar en solución sugiriendo una inestabilidad de los precipitados de hierro y una liberación del arsénico previamente retenido.

La retención total del hierro durante la mezcla de aguas se produce por precipitación de schwertmannita ($\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), cuyo color es ocre (anaranjado). De hecho, la concentración de hierro es tan elevada en el río Tinto que la zona de mezcla de su estuario se tiñe de colores ocres debido a la abundante presencia de este mineral en suspensión en el agua (Fig. 6.7).

Al microscopio, la schwertmannita se presenta con una morfología esférica de tipo “erizo” o “alfiletero” debido a la presencia de cristales aciculares en su superficie (Fig. 6.8a). La superficie de la schwertmannita durante su formación a pH ácidos está cargada positivamente, lo cual hace que tenga un elevado potencial de “atracción electrostática” sobre aniones con carga negativa como el arsénico, que se encuentra predominantemente como H_2AsO_4^- , causando su retención (Courtin-Nomade et al., 2003; Fukushi et al., 2003; Acero

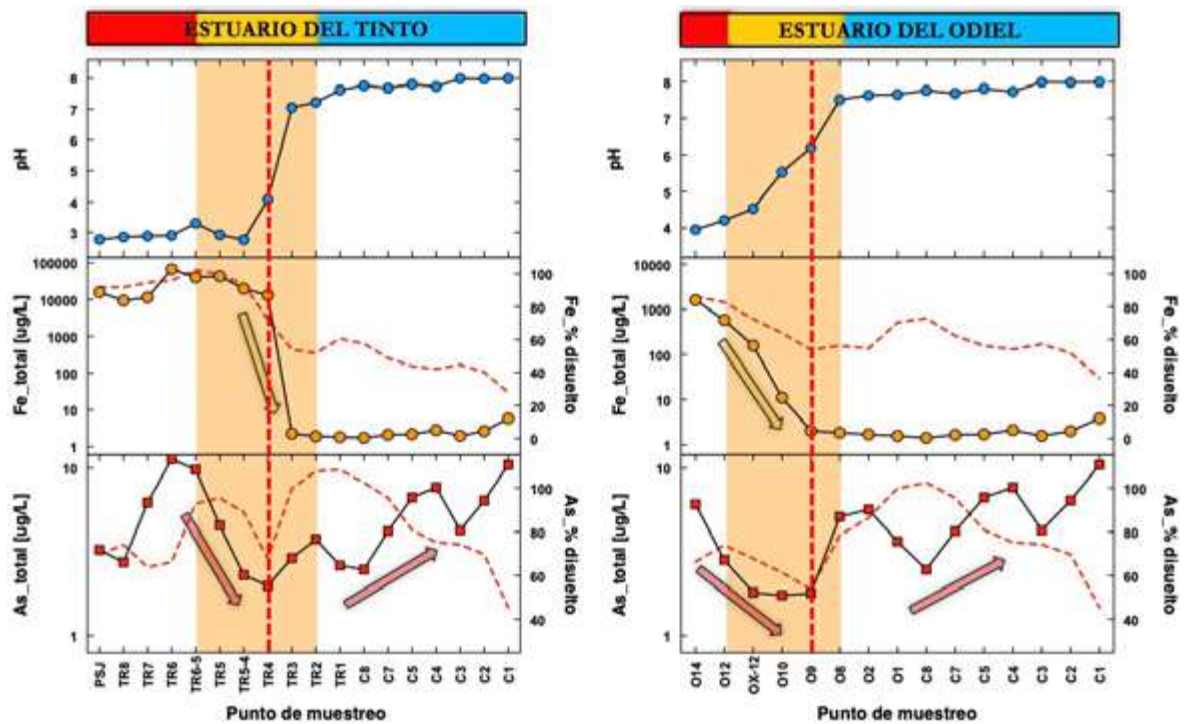


Figura 6.6: Evolución del pH y de las concentraciones totales (líneas discontinuas) y porcentaje disuelto de Fe y As (líneas con símbolos) a lo largo del estuario de la ría de Huelva en un muestreo de mayo 2018. La ubicación de los de los puntos se muestra en la figura 6.4.

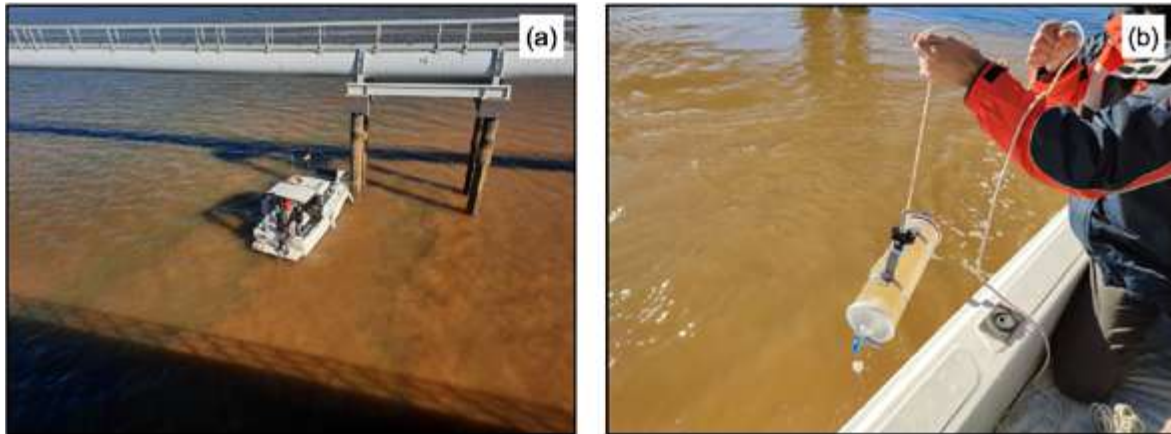


Figura 6.7: Fotografía (a) general y (b) de detalle de la zona de mezcla en el estuario del río Tinto donde se observan elevadas cantidades de material particulado en suspensión de colores ocres que corresponden con la precipitación de schwertmannita.

et al., 2006). Sin embargo, cuando el pH alcanza valores próximos a la neutralidad, la polaridad de la superficie de schwertmannita se invierte pasando a estar cargada negativamente, lo cual hace que se produzca una repulsión de los aniones previamente retenidos como el arsénico, causando su liberación (Fig. 6.8b). Entre ambas situaciones se alcanza el punto de carga cero de la superficie del mineral. Esto explica por qué el arsénico se retiene al comienzo de la precipitación de hierro y se libera a pH más altos. Este comportamiento de retención-liberación afecta al arsénico y también a otros elementos que se presentan como especies aniónicas tales como el cromo, vanadio, molibdeno o antimonio.

Estos resultados se observan en diferentes condiciones estacionales, por ejemplo, antes y después del periodo estival y, especialmente, en los eventos de avenidas. Durante una inundación fluvial por fuertes precipitaciones, la contribución de ambos ríos aumenta significativamente debido a las aguas de escorrentía superficial. En consecuencia, los valores de pH de ambos ríos a la llegada al estuario son relativamente más altos, causando que buena parte del hierro ya se encuentre precipitado como schwertmannita. A esos valores de pH, el arsénico también se encuentra retenido junto con la schwertmannita a la llegada al estuario; sin embargo, se observa un proceso de liberación gradual del arsénico

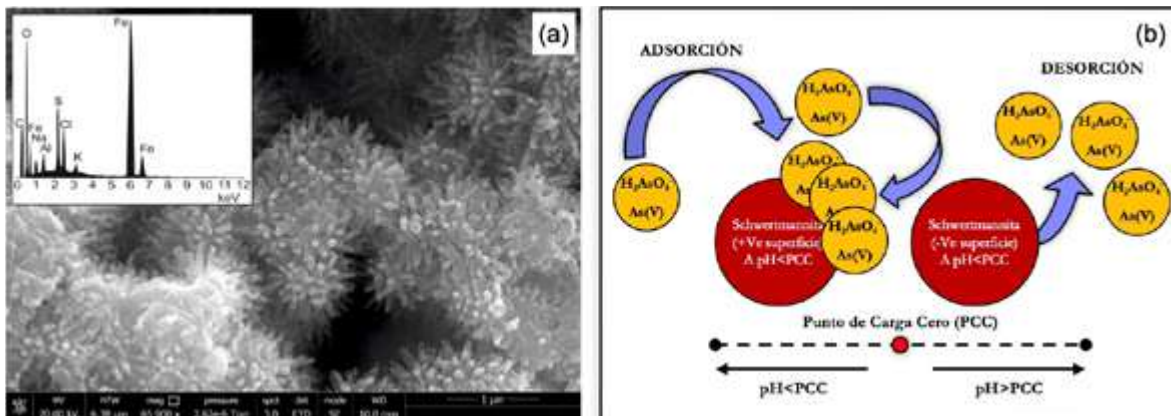


Figura 6.8: (a) Imagen de microscopio electrónico de barrido (SEM) y *análisis de dispersión de energía de rayos X (EDS)* de los precipitados de schwertmannita encontrada en el material particulado de la *ría de Huelva*. (b) Esquema que representa los procesos de adsorción-desorción asociados al punto de carga cero del mineral.

conforme las partículas de schwertmannita transitan a lo largo del estuario y sube progresivamente el pH a valores superiores a la neutralidad (Fig. 6.9).

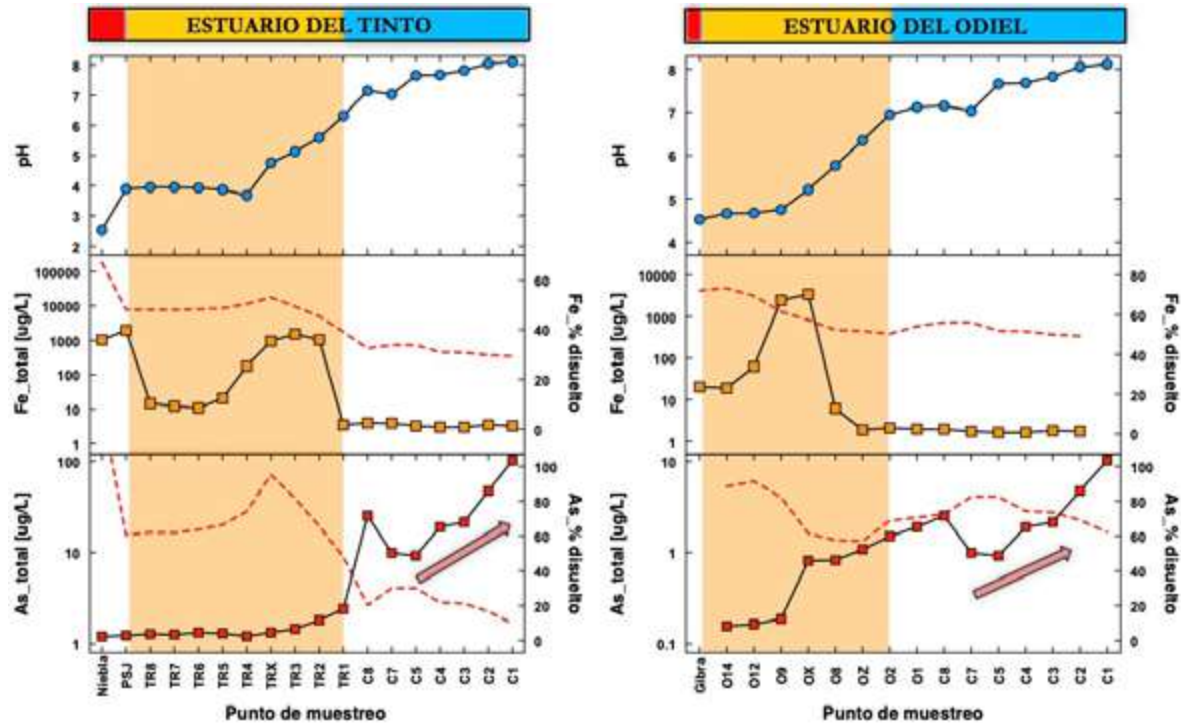


Figura 6.9: Evolución del pH y de las concentraciones totales (líneas discontinuas) y porcentaje disuelto de Fe y As (líneas con símbolos) a lo largo del estuario de la ría de Huelva en un muestreo de marzo 2018 coincidiendo con un evento de fuertes precipitaciones. La ubicación de los puntos se muestra en la figura 6.4.

Otros metales de origen minero tales como aluminio, cobre, zinc, cadmio, cobalto o níquel, se encuentran en solución como cationes con carga positiva y, por tanto, sufren un proceso de repulsión electrostática con la superficie de schwertmannita, también cargada positivamente, lo cual hace que la precipitación de este mineral no controle la movilidad de esos metales. De estos metales, algunos mayoritarios como aluminio y, en menor medida, cobre tienen un comportamiento no conservativo en el estuario, como sucede con el hierro. Es decir, sus concentraciones totales (líneas discontinuas; Fig. 6.10) tienen a disminuir en el agua del estuario, no solo debido a un efecto de dilución al mezclarse con agua de mar, sino también por procesos de precipitación mineral. Como consecuencia, el porcentaje asociado a la fracción disuelta con respecto al total (columnas grises; Fig. 6.10) disminuye durante la mezcla de aguas.

El aluminio suele precipitar como un mineral conocido como basaluminita ($Al_4SO_4OH_{10} \cdot 4-5H_2O$). Junto a este mineral también parece producirse la coprecipitación del cobre por mecanismos de retención estructural (Fig. 6.11; Lozano et al., 2020).

Sorprendentemente, otros metales de origen minero como zinc, cadmio, cobalto y níquel tienen un comportamiento conservativo en el estuario. La disminución de las concentraciones totales de estos elementos (líneas discontinuas; Fig. 6.12) se debe exclusivamente a un efecto de dilución por agua de mar. No se produce precipitación durante la mezcla estuarina ya que la mayor parte de la concentración total de estos elementos se encuentra en la fracción disuelta a lo largo de todo el estuario (Fig. 6.12). Estos metales son los que alcanzarían sin obstáculos, junto con parte del arsénico, el golfo de Cádiz y entrarían a

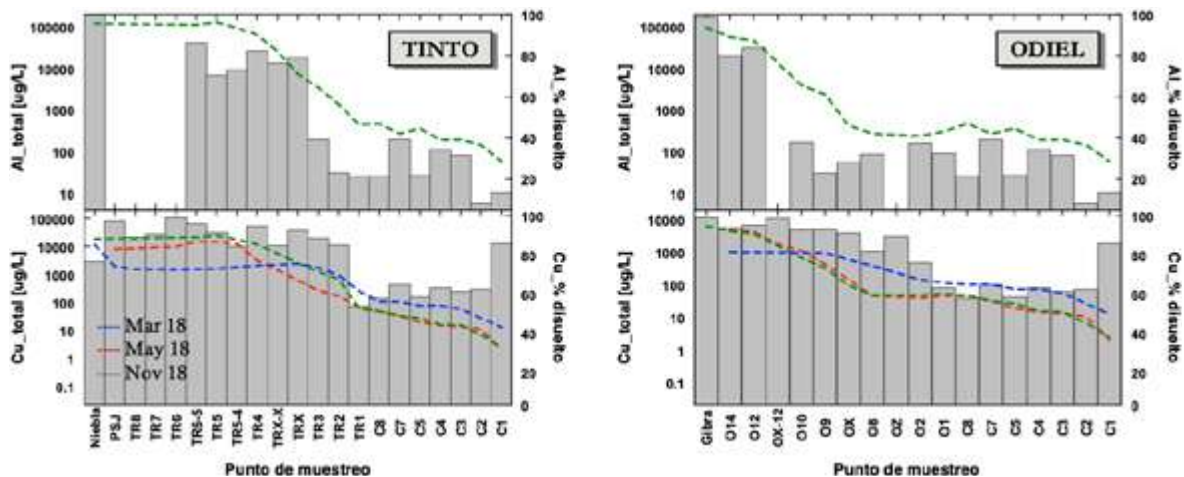


Figura 6.10: Evolución de las concentraciones totales (líneas discontinuas) y del porcentaje disuelto (barras) de Al y Cu a lo largo del estuario de la ría de Huelva en los tres muestreos. La información de Al solo está disponible para el muestro de noviembre de 2018.

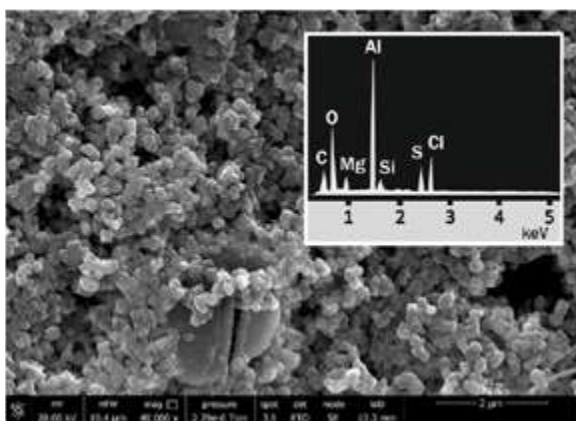


Figura 6.11: Imagen de SEM y análisis de EDS de los precipitados de basaluminita encontrada en el material particulado del estuario ría de Huelva.

formar parte de la dinámica de contaminantes controladas por las corrientes oceánicas comentadas en la introducción del presente capítulo.

Como consecuencia de todo ello, las concentraciones disueltas en la ría de Huelva de As, Cd, Cu, Zn y otros metales de origen minero superan las normas de calidad ambiental establecidas en la legislación para las aguas superficiales (Tabla 6.1).

6.3. CONTAMINACIÓN DE LOS SEDIMENTOS

Las muestras de sedimentos superficiales analizadas a lo largo del estuario, como cabe esperar a partir del comportamiento hidroquímico de los metales previamente explicado, muestran que hierro y aluminio son los metales de origen minero mayoritarios. La tendencia general observada es que a mayor influencia fluvial mayor es la concentración de estos metales; estando las concentraciones máximas en zonas del estuario donde se produce la precipitación y sedimentación de minerales neoformados durante la neutralización ácida. La concentración de la mayoría de los elementos trazas (e.g., Co, Cu, Cr, Ni, Cd, o Pb) presenta una correlación positiva tanto con el grado de influencia fluvial como con el incremento del porcentaje de limo y arcilla en los sedimentos, debido a que los granos finos, probablemente minerales de neoformación, presentan un tamaño muy pequeño y una elevada área superficial. Recíprocamente, al aumentar el contenido de arenas disminuye el contenido de contaminantes y aumenta la presencia de Ca debido a la influencia del ambiente marino en los sedimentos, probablemente asociado a la presencia de carbonatos. Las concentraciones observadas de estos elementos en sedimentos superficiales (Fig. 6.13) superan los valores de referencia de calidad de sedimentos que reflejan concentraciones de efecto probable (Tabla 6.1), es decir, concentraciones a las que se esperaría que se produzca un efecto negativo sobre los organismos expuestos como, por ejemplo, mortalidad, afección a la diversidad de especies, daños hepáticos o histopatológicos, disminución de procesos de enterramiento, reducción en ratios de respiración, etc. (Long et al., 1995). Por ejemplo, en los sedimentos

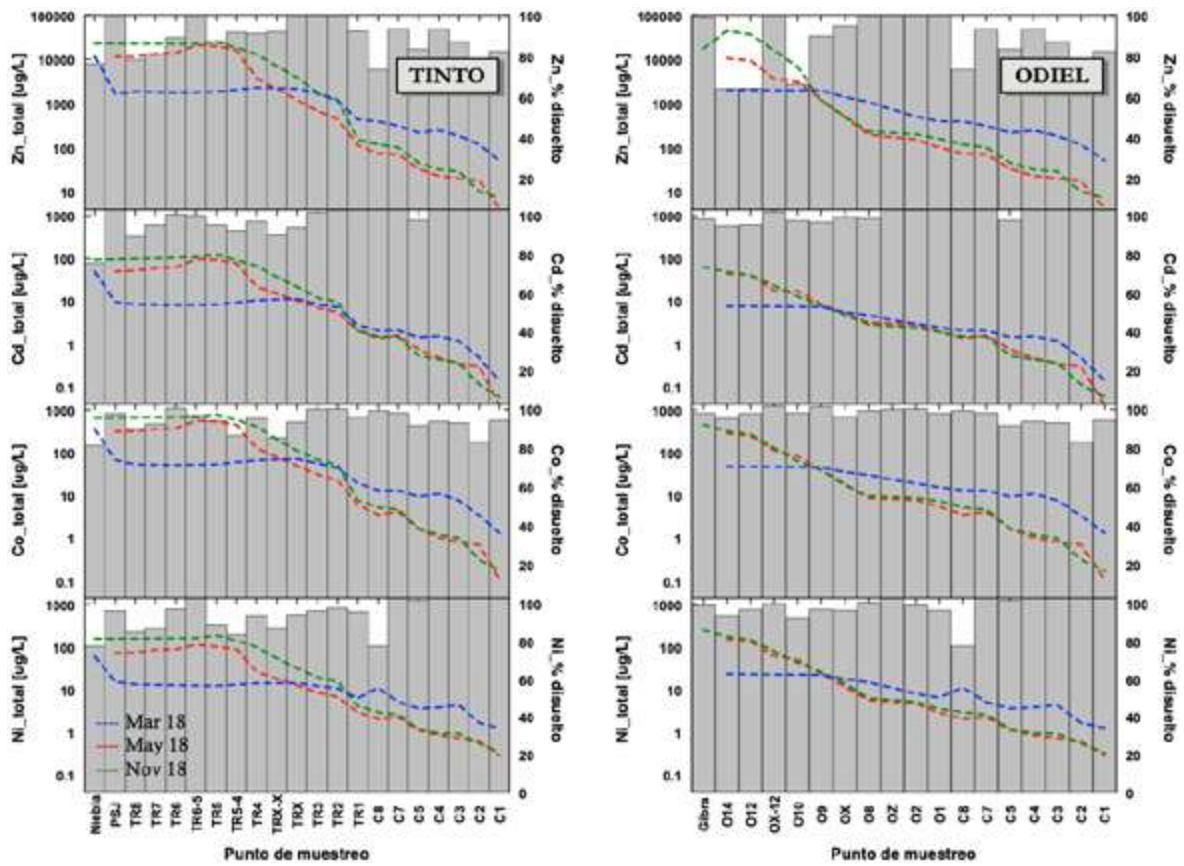


Figura 6.12: Evolución de las concentraciones totales (líneas discontinuas) y del porcentaje disuelto (barras) de Zn, Cd, Co y Ni a lo largo del estuario de la ría de Huelva en los tres muestreos.

del estuario se han encontrado concentraciones de Cu de hasta 3000 mg/kg, superando significativamente los valores para los que se esperaría un efecto tóxico en la biota expuesta. Estas concentraciones, además, estarían por encima del umbral para la consideración de un sedimento como no peligroso de acuerdo a las directrices para la caracterización de material dragado (CEDEX, 2021).

En cuanto a las condiciones de los sedimentos algo más profundos, se han realizado pequeñas perforaciones manuales para la toma de testigos cortos en los canales estuáricos de los ríos Odiel y Tinto. En profundidad, las concentraciones de Fe en los sedimentos parecen no mostrar un patrón claramente definido. En puntos más próximos al dominio fluvial, dichas concentraciones decrecen con la profundidad del sedimento, pero esta situación incluso se invierte en el resto de los puntos de muestreo. En el caso del Al, las concentraciones en todos los puntos decrecen con la profundidad. En los primeros centímetros de sedimentos (< 5 cm) es donde además se observa la mayor concentración del resto de metales asociados a oxihidroxisulfatos de Fe y Al, como se indicó anteriormente. Sin embargo, en profundidad, especialmente en zonas de marismas, se observa una correlación positiva entre Cu, Zn, Cd y S lo que puede indicar la precipitación de estos elementos como sulfuros metálicos en zonas más anóxicas (Fig. 6.5). Los procesos de disolución reductiva de oxihidróxidos a sulfuros parecen conducir a un aumento en la movilidad y biodisponibilidad de oxianiones en solución como el As.

La precipitación de los metales disueltos y posterior sedimentación del material particulado dentro del estuario, a su vez, se ve afectada por procesos naturales como los ciclos de marea y las variaciones de las descargas fluviales. Los ciclos mareales aproximadamente

(*) Aguas Superficiales (µg/L)		Sedimentos (mg/kg)			
		ERL ^a	ERM ^b	Concentración natural **	Sedimento no peligroso***
As	25	8.2	70	10	1000
Cd	0.2	1.2	9.6	0.18	72
Cr	5 (Cr(V))	81	370	30	1000 (Cr(VI))
Cu	25	34	270	14	2500
Ni	20	20.9	51.6	19	1000
Pb	7.2	46.7	218	23	1000
Zn	60	150	410	60	2500

*Normas de calidad ambiental expresados como valor medio anual (NCA-MA) publicados en España Legislación nacional (Real Decreto 60/2011)

(**) Rangos de concentración de metales pesados en sedimentos marinos del litoral libres de influencia antropogénica (CEDEX 2021)

(***) Umbrales para la consideración de sedimento no peligros de acuerdo a las directrices para la caracterización del material dragado y su reubicación del dominio público marítimo-terrestre (CEDEX 2021)

^aERL (effects range-low): representa valores por debajo de los cuales se espera que los efectos biológicos sean raros (Long et al. (1995))

^bERM (effects range-median): representa valores por encima de los cuales se esperan efectos

Tabla 6.1: Concentraciones de referencia de metales y metaloides en aguas y sedimentos

cada 6 horas someten el sistema a fuertes variaciones diarias de pH (de 4 a 7 en algunas zonas), mientras que la variación de las descargas fluviales provoca el desplazamiento de las zonas de mezcla a lo largo del estuario, y, por ende, de las zonas de precipitación y sedimentación (Fig. 6.5). En condiciones de avenida, los caudales fluviales son tan elevados que los procesos de floculación y decantación de contaminantes se desplazan hacia mar abierto. Por esta razón, resulta extremadamente complicado relacionar la concentración metálica en la columna de agua y en el sedimento en un ambiente tan cambiante como el estuario de la ría de Huelva.

Por otro lado, las actividades antropogénicas también provocan cambios en los patrones de concentración metálica en el estuario. Por ejemplo, las actividades periódicas de dragado para el mantenimiento del calado del canal de navegación del Puerto de Huelva provocan la retirada de alrededor de 280.000 m³ anuales de sedimentos en el denominado canal interior del estuario. Esta actividad provoca la alteración de los sedimentos, con la consecuente incorporación de sólidos en suspensión y contaminantes a la columna de agua, aumentando la movilidad y biodisponibilidad de metales, así como su redistribución a lo largo del estuario y en las aguas litorales. Potenciales vertidos mineros, acontecidos accidentalmente con relativa frecuencia en la FPI (Olías et al., 2019), también pueden provocar cambios en la distribución de metales en los sedimentos estuarinos.

Todos los factores explicados anteriormente muestran que los sedimentos estuarinos actúan como sumideros (temporales o permanentes) o fuente de metales en el estuario bajo condiciones ambientales cambiantes. En este sentido, los sedimentos de la ría de Huelva han sido clasificados como altamente tóxicos según las directrices para la caracterización de material de dragado, elaborado por el Centro de Estudios y Experimentación de Obras Públicas (CEDEX; Tabla 6.1) por su alta concentración de metales.

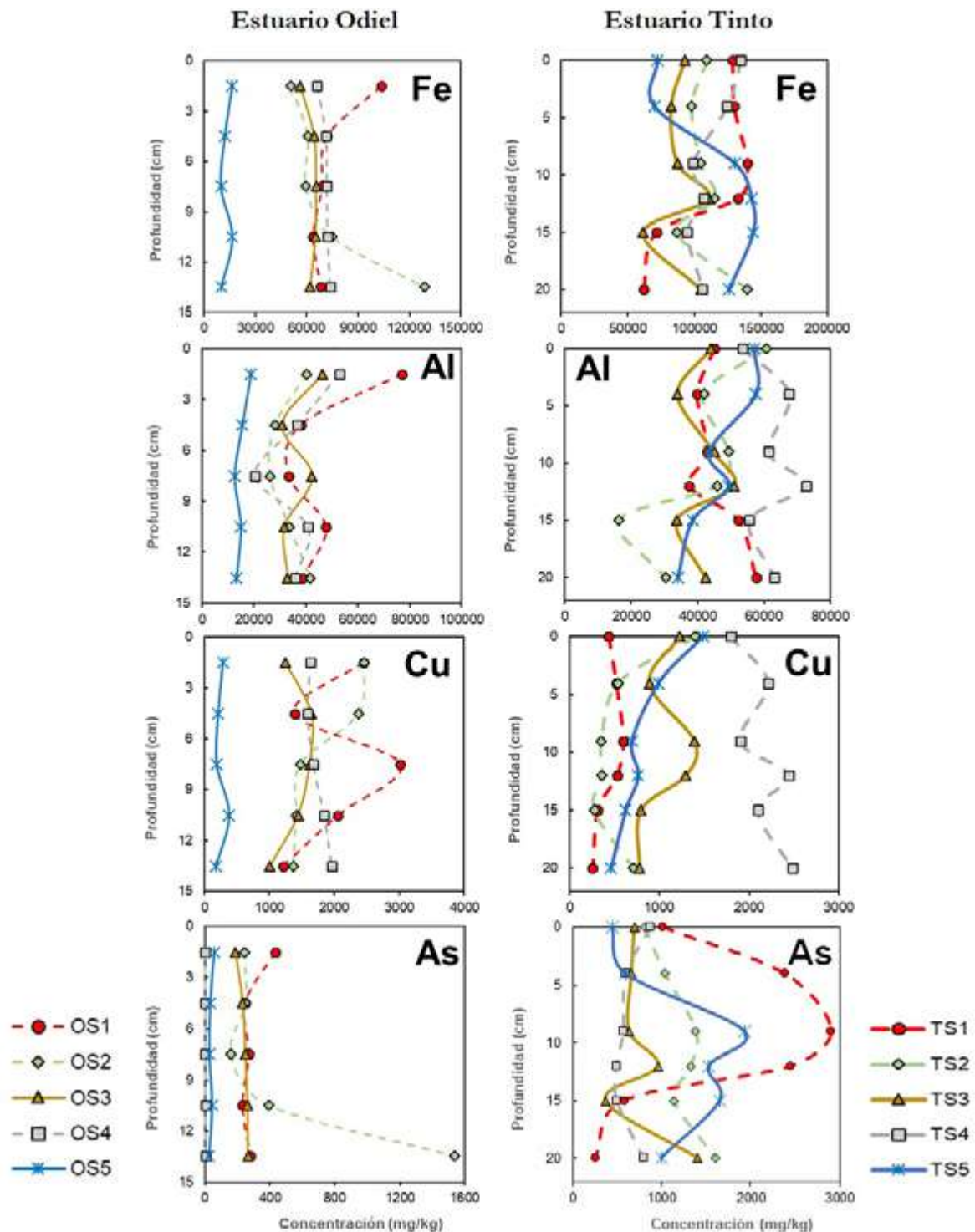


Figura 6.13: Concentración de Fe, Al, Cu y As en sedimentos superficiales (0-15 cm) de los estuarios de los ríos Odiel y Tinto.

6.4. AFECCIÓN A LA BIOTA

En la ría de Huelva existen varias zonas protegidas. Por un lado, en el estuario del Odiel (Fig. 6.14) encontramos el espacio de las Marismas del Odiel, declarado Paraje Natural en 1984, que se incluye en la Red Natura 2000. Estas marismas costeras naturales, conocidas porque acogen a una enorme cantidad de aves migratorias, además están catalogadas



Figura 6.14: Foto aérea de la zona de Marismas del Odiel, al norte del puente que conecta la ciudad de Huelva con Corrales.

como Reserva de la Biosfera por la UNESCO desde 1983 y desde 1989 están incluidas en el convenio RAMSAR de Humedales de Importancia Internacional. Comprende una superficie de más de 7400 ha, con una gran riqueza de hábitats y posibilitan una riqueza ecológica de gran relevancia (Castellanos y Luque, 2022).

En el margen oriental del estuario de la Ría de Huelva encontramos el estuario del río Tinto (Fig. 6.15) que se extiende desde San Juan del Puerto hasta su confluencia con el río Odiel en el Canal del Padre Santo. Aquí se ubican las Marismas y Riberas del Tinto (3017 ha) y el estuario del río Tinto (1167 ha), ambos espacios declarados como Zonas de



Figura 6.15: Foto aérea del estuario del Tinto entre el puente de San Juan y el embarcadero de Moguer, los colores ocres/anaranjados se deben a la gran cantidad de precipitados de hierro en los sedimentos.

Especial Conservación y protegidos desde 2015 dentro de la Red Natura 2000. Tanto el estuario del río Odiel como el del Tinto están incluidos en esta red como Zonas de Especial Protección (ZEPA), Lugares de Importancia Comunitaria (LIC) y Zonas de Especial Conservación (ZEC).

Además, en el margen izquierdo de la confluencia del río Tinto con el Odiel se encuentra el Paraje Natural del Estero Domingo Rubio, que se alimenta de las aguas provenientes del Océano Atlántico y de la confluencia de diversos arroyos. Debido a estas características especiales se considera un importante humedal de agua continental en su cabecera y tramo medio, de elevado valor ambiental por contener una importante biodiversidad y ser un lugar de acogida para las aves. Finalmente, parte de la ría de Huelva pertenece a la zona ZEPA Espacio Marino del Tinto y del Odiel (2014).

Gran parte de estas zonas protegidas presentan sedimentos con altas concentraciones de elementos potencialmente tóxicos que, como se ha explicado previamente, son transportados por los ríos Tinto y Odiel en disolución y precipitan en la ría de Huelva (Fig. 6.15).

6.4.1 Afección a la vegetación

En las zonas mareales del estuario, tanto de la zona noroeste (estuario del Odiel, desde Gibraleón a Huelva) como en las marismas del noreste (estuario del Tinto, desde Niebla a la confluencia con el Odiel) son frecuentes las plantas halófilas como *Salicornia*, *Sarcocornia*, *Anthrocnemun* y las gramíneas como la espartina (Fig. 6.16). Estudios realizados hace más de 20 años han demostrado que estas plantas toman elementos potencialmente tóxicos (p. ej., As, Cu, Cd, Pb, Zn) acumulados en los sedimentos sin presentar efectos tóxicos



Figura 6.16: Paisajes mostrando la vegetación halófila típica del paisaje de la ría de Huelva

agudos (Luque et al., 1999). Por ejemplo, *Spartina maritima* presentó concentraciones de 61 mg/kg (peso seco) de As, 128 mg/kg de Cu, 45.9 mg/kg de Pb y 297 mg/kg de Zn, en hojas jóvenes. Así mismo, *Zostera noltii*, planta acuática en régimen de protección especial que habita los fondos de los caños, quedando al descubierto en las bajamareas más intensas (Muñoz-Rodríguez et al., 2022), presentó las concentraciones más elevadas, con 109 mg/kg de As, 878 mg/kg de Cu, 190 mg/kg de Pb y 2440 mg/kg de Zn.

También se han analizado las concentraciones de As, Cu, Pb y Zn en tejidos de *Spartina densiflora* (especie invasora) y *Spartina maritima* presentes en las marismas del Odiel y del Tinto (Cambrollé et al., 2008). Se observaron concentraciones promedio elevadas para ambas especies, con niveles más altos en las raíces que en los tejidos aéreos. El contenido de As osciló entre 1.5 y 450 mg/kg y de 1.5 a 364 mg/kg para *S. densiflora* y *S. maritima*, respectivamente. A pesar de las elevadas concentraciones de As no se observaron síntomas de toxicidad porque, aunque el As es conocido como un potente inhibidor metabólico, este elemento es menos tóxico cuando la planta está bien abastecida con fósforo, elemento que se detecta en las marismas del Odiel y del Tinto en niveles elevados (Martin et al., 1997; Rufo et al., 2007). La concentración de Cu varió entre 22 y 2546 mg/kg y 27 a 4933 mg/kg para *S. densiflora* y *S. maritima*, respectivamente, con valores medios de 2027 ± 183 y 4405 ± 276 mg/kg, respectivamente. En cuanto al Pb, su contenido osciló entre 0.1 y 217 mg/kg para *S. densiflora* y de 0.1 a 292 mg/kg para *S. maritima* (valores medios de 148 ± 8 y 168 ± 41 mg/kg, respectivamente). Se sabe que valores de pH bajos promueven la translocación (transporte de sustancias desde las raíces a las zonas aéreas de las plantas) de Pb en plantas (Kabata-Pendias y Pendias, 2001), lo que puede explicar los elevados niveles de Pb observados en este estudio, ya que los ambientes sedimentarios de la ría de Huelva se caracterizan por valores de pH bajos. El contenido de Zn en los tejidos osciló entre 27 y 1249 mg/kg y de 42 a 2326 mg/kg para *S. densiflora* y *S. maritima*, respectivamente, con valores medios de 975 ± 83 y 1258 ± 262 mg/kg, respectivamente. Se observó además que, a niveles elevados de Zn en los sedimentos, estas especies son capaces de transportarlo desde las raíces y acumularlo en las partes superiores de la planta (Cambrollé et al., 2008; Mateos-Naranjo et al., 2008)

Existe un reciente interés por consumir productos de origen vegetal procedente del mar, lo que ha dado lugar al establecimiento de empresas que comercializan estos productos. Por ejemplo, la salicornia ya se comercializa en la provincia de Cádiz, Portugal, Huelva y en otros países del norte de Europa. Esto ha dado lugar a la necesidad de desarrollar nuevos estudios para evaluar el potencial de especies presentes en la ría de Huelva (Sanjosé et al., 2022) para su comercialización. Un reciente estudio realizado sobre la especie *Salicornia ramosissima* en Marismas del Odiel demuestra una alta capacidad de estas halófitas para absorber metales, observándose concentraciones que superan los límites establecidos por la normativa para consumo. En este sentido, se desaconseja la comercialización y consumo de las especies que crecen en la Ría de Huelva.

En resumen, todos los estudios llevados a cabo ponen de manifiesto que la vegetación presente en los estuarios del Tinto y Odiel se han adaptado a condiciones de exposición a elevadas concentraciones de metales, y actúan en muchos casos, bioacumulando estos metales. Aunque no se detectan efectos tóxicos para las plantas, esta bioacumulación promueve la transferencia de estos contaminantes desde los sedimentos y el agua a la cadena trófica.

6.4.2. Afección al macrobentos y peces

En la ría de Huelva, la macrobiota invertebrada en las marismas mareales y salinas es muy relevante, con poblaciones de microcrustáceos como los copépodos y artemias. También son muy abundantes los poliquetos, como *Hediste diversicolor* (lombriz de río, albiño-

ca), y los crustáceos, con poblaciones muy grandes de cangrejos violinistas (*Uca tangerii*) y cangrejo verde (*Carcinus maenas*), que suelen ser capturados de manera artesanal y empleados como cebo para pesca deportiva y consumo local, respectivamente (Castellanos y Luque, 2022). Abundan también especies de moluscos bivalvos como la almeja fina (*Venerupis decussata*) y las coquinas (*Donax trunculus*).

Estudios sobre la estructura macrobentónica han demostrado que existe un menor número de familias en zonas con mayor perturbación como la desembocadura de los ríos Tinto y Odiel, asociado a mayores niveles de contaminación, lo que afecta el normal desarrollo de la comunidad bentónica. Estos efectos también se observan en términos de diversidad y de uniformidad de las poblaciones (Usero et al., 2008). Otros trabajos han demostrado que las zonas bajas de la ría (más próximas a la desembocadura) presentan una mayor diversidad de macrobentos, en comparación con las zonas de mayor influencia fluvial. Estos resultados pueden explicarse porque las aguas en las zonas altas, al tener un pH más bajo, contienen alta concentración de metales biodisponibles (e.g., disueltos o en su forma libre) y una salinidad inferior a los niveles marinos, de forma que sólo se pueden desarrollar especies adaptadas a estas condiciones extremas (Rosado et al., 2015).

Los bivalvos moluscos (por ejemplo, almejas, mejillones y ostras), son de los organismos más utilizados para el biomonitoreo de la contaminación por metales (Morillo et al., 2005). La chirla (*Chamelea gallina*), un molusco bivalvo comestible muy común de la costa atlántica del sur de España, ha sido empleada como organismo modelo para establecer la concentración de contaminantes en la costa onubense (Usero et al., 2005 y 2008). En un estudio llevado a cabo en todo el litoral más occidental del Golfo de Cádiz, donde se muestrearon individuos de dicha almeja, se observó que la concentración de Pb en la chirla, en puntos de la desembocadura del estuario de la Ría de Huelva, presentaba valores que exceden los límites máximos establecidos por la Unión Europea en moluscos bivalvos destinados al consumo humano (Pb 1.5 mg/kg masa húmeda) (EEC, 2001; 2002), lo que se traduce en que las especies capturadas en esta zona no son aptas para su consumo. Por otro lado, estudios realizados en la desembocadura del Tinto y Odiel y Canal del Padre Santo confirman que el contenido de metales de la especie *Balanus amphitrite* (organismo filtrador), que suelen estar presentes en zonas relativamente alteradas donde no aparecen otras especies y viven adheridos a las superficies como rocas, pilotes, malecones de la zona intermareal, claramente muestra una correlación con elevadas concentraciones de elementos potencialmente tóxicos en las aguas del estuario, especialmente Cu, Zn y Mn (Morillo y Usero, 2008). Los resultados se han comparado con otras zonas del Golfo de Cádiz, observándose que el estuario de la ría de Huelva contiene niveles mucho más altos de metales en el agua y en *Balanus amphitrite* que las encontradas en la Bahía de Algeciras.

Otros organismos conocidos como buenos biomonitores de contaminación metálica son los poliquetos, crustáceos, micro- y macroalgas (Rainbow y White, 1989), por lo que también han sido estudiados en la ría de Huelva. Por ejemplo, un estudio donde se caracterizó la calidad ambiental del sistema Odiel-Tinto en función de la relación espacial y temporal de variación en comunidades de crustáceos demostró que existe una evidente relación entre el menor número de especies y la abundancia y concentración de metales y metaloides en las zonas más internas de ambos estuarios (Sánchez-Moyano y García-Asencio, 2010).

Los peces forman una parte importante de la dieta humana, y, por tanto, muchos estudios se centran en los efectos de contaminantes como los metales, muy persistentes, no biodegradables y potencialmente tóxicos, en especies comestibles (Usero et al. 2004). Un análisis de bioacumulación de metales en lenguado común (*Solea vulgaris*), anguila (*Anguilla anguilla*) y lisa (*Liza aurata*) de lagunas de marismas del estuario del Odiel mostró concentraciones superiores de metales en comparación con los peces de lagunas de las mismas características en la costa de Cádiz. Desde el punto de vista legal, el músculo de

todos los peces capturados era apto para el consumo humano, si bien, las concentraciones en el hígado superaron en algunos metales, como Cu, los límites máximos legales permitidos. No obstante, estos órganos suelen considerarse vísceras sin interés para consumo. Otro trabajo estudió el efecto de la contaminación por metales en lenguados (*Solea senegalensis*), que son peces bentónicos que están en contacto directo con los sedimentos y además se alimentan de invertebrados que pueden a su vez acumular metales (Oliva et al., 2012). Esta especie tiene un importante interés económico y comercial y además es una de las especies más abundantes y representativas del Atlántico y costas mediterráneas. La concentración de metales en el hígado de especies capturadas en la desembocadura de los estuarios del Tinto y Odiel y en las proximidades de la zona industrial de Palos llegó hasta 1148 mg/kg de Cu (peso seco) y 143 mg/kg de Zn. Los niveles más elevados se observaron en las zonas con mayores concentraciones de metales, tanto en agua como en el sedimento.

Trabajos donde se han expuesto diferentes organismos a sedimentos de la Ría de Huelva han mostrado efectos de toxicidad negativos, agudos (mortalidad) y/o subagudos (por ejemplo, daños histopatológicos). Así, Riba et al. (2004) a partir de ensayos con diferentes organismos (anfípodos, bivalvos, peces y rotíferos) concluyen que la Ría de Huelva sufre una degradación ambiental significativa relacionada con altas concentraciones de metales (e hidrocarburos) en sus sedimentos. En este sentido, la zona de la confluencia de los ríos Tinto y Odiel presentó una degradación ambiental severa, mientras que, en la zona del Canal del Padre Santo junto a la desembocadura, existía una afección menor.

Otro estudio donde se evaluó la toxicidad de sedimentos de estuario, basados en datos de bioacumulación y daños histopatológicos en bivalvos (*Ruditapes philippinarum*) y cangrejos (*Carcinus maenas*), demostró que las concentraciones de metales y metaloides (As, Zn, Cd, Ni, Hg, Cu y Cr) es muy preocupante en la zona del Puerto de Huelva (Martín-Díaz et al., 2008). Estos sedimentos se caracterizan por producir efectos adversos (en muchos casos mortalidad) en los organismos expuestos debido a la alta concentración de elementos potencialmente tóxicos. Resultados similares se han observados en otros organismos marinos, por ejemplo en anfípodos (*Ampelisca brevicornis*, *Corophium voluntator*; Basallote et al., 2014; Cesar et al., 2007), copépodos (*Tisbe battagliai*), microalgas (*Cylindrotheca closterium* (Araújo et al., 2010), la almeja japónica *R. philippinarum* (Rodríguez-Romero et al., 2014; Basallote et al., 2015), ostras (*Crassostrea angulata*; Riba et al., 2005) y hasta en larvas de erizo de mar (*Paracentrotus lividus*; Basallote et al., 2018).

6.4.3. Afección a las aves

El estuario de la ría de Huelva está considerado como uno de los humedales costeros más importantes de la Península Ibérica, especialmente por la multitud de aves acuáticas que acoge, entre las que destacan las limícolas como el correlimos tridáctilo (*Calidris alba*) o el chorlito patinegro (*Charadrius alexandrinus*) (Castellanos y Luque, 2022). Esta importancia queda constatada mediante la declaración de Zonas de Especial Protección para las Aves (ZEPA). Estas aves se alimentan de invertebrados y microcrustáceos que viven expuestos a la contaminación por metales característica de estas marismas. Existen por tanto procesos de bioacumulación y transferencia de metales a través de las cadenas tróficas, que a su vez podrían suponer un riesgo de toxicidad sobre las poblaciones silvestres. No obstante, existen pocos estudios que evalúen la toxicidad de metales en aves en la Ría de Huelva. Una excepción es el estudio de Rodríguez-Estival et al. (2019) para evaluar el riesgo de exposición de metales del ave acuática zampullín cuellinegro (*Podiceps nigricollis*), catalogada como “casi amenazada” por la Unión Internacional para la Conservación de la Naturaleza. Los resultados mostraron que los zampullines cuellinegros presentaban concentraciones elevadas de As y Zn en sangre en comparación

con los umbrales de toxicidad determinados para aves. Estas elevadas concentraciones de metales en los zampullines se asociaron a la transferencia por la cadena alimentaria a través del componente dietético más importante que son las artemias (*Artemia parthenogenetica*), que habitan las marismas del Odiel. Se observó que las artemias acumulan concentraciones de As, Pb, Cu y Zn entre 3 y 12 veces mayores que artemias que habitan aguas no contaminadas. En este contexto, las artemias son la principal fuente de alimento de muchas aves que habitan estas marismas, por lo que se puede afirmar que tanto los zampullines como otras especies están expuestas a altas concentraciones de metales y existe un elevado potencial de transferencia trófica de contaminantes.

6.5. CONCLUSIONES PRINCIPALES

La Ría de Huelva supone un medio de transición entre las descargas fluviales y las condiciones marinas. La mezcla de aguas en los estuarios produce la existencia de una cuña de agua salina y una disminución progresiva de la salinidad tierra adentro. Además, en la Ría de Huelva se produce un gradiente de pH del agua desde valores ácidos fluviales (aproximadamente 2.5 y 3.5 en los ríos Tinto y Odiel) a valores alcalinos propios del mar (aproximadamente 8).

Los contaminantes transportados desde las cuencas mineras presentan comportamientos diferentes en el estuario: los elementos no conservativos, principalmente hierro, aluminio y cobre, son eliminados del agua por precipitación mineral durante la neutralización del drenaje ácido; es decir, tienden a formar parte del material particulado que se deposita en los sedimentos del fondo. Por otra parte, los elementos conservativos como zinc, manganeso, níquel y cobalto, se mantienen en solución a través del estuario, alcanzando por tanto el Océano Atlántico. Finalmente, los elementos con un comportamiento off-on, principalmente el arsénico, primero se retienen por procesos de adsorción o coprecipitación mineral (OFF) y posteriormente pasan de nuevo a estar disueltos (ON), alcanzando también el océano junto a los elementos conservativos.

La precipitación de los metales disueltos y posterior sedimentación del material particulado dentro del estuario, a su vez, se ve afectada por procesos naturales como los ciclos de mareas y las variaciones de las descargas fluviales. Así, en condiciones de fuertes avenidas, los caudales fluviales son tan elevados que los procesos de floculación y decantación de contaminantes se desplazan hacia mar abierto.

Además, las actividades antropogénicas (dragados para mantenimiento del calado en el canal de navegación del Puerto de Huelva) también provocan cambios en los patrones de concentración metálica en el estuario. Esta actividad provoca la alteración de los sedimentos, con la consecuente incorporación de sólidos en suspensión y contaminantes a la columna de agua, aumentando la movilidad y biodisponibilidad de metales, así como su redistribución a lo largo del estuario y en las aguas litorales. Por todos estos factores, resulta extremadamente complicado relacionar la concentración metálica en la columna de agua y en el sedimento en un ambiente tan cambiante como el estuario de la ría de Huelva.

Todos los factores comentados anteriormente explican que los sedimentos estuarinos actúen como sumideros temporales o permanentes bajo condiciones ambientales cambiantes. En este contexto, los sedimentos de la ría de Huelva han sido clasificados como altamente tóxicos según numerosos estudios científicos que evalúan las concentraciones de ciertos metales y metaloides y sus efectos sobre los organismos expuestos (plantas, crustáceos, bivalvos, peces e incluso aves). Así mismo, de acuerdo a las directrices para la caracterización de material de dragado, elaborado por el Centro de Estudios y Experimentación de Obras Públicas (CEDEX), se clasifican frecuentemente como sedimentos contaminados.

En la actualidad, la contaminación minera sigue transportando anualmente grandes cantidades de contaminantes hasta la ría, además de existir aportes de lixiviados ácidos, de menor magnitud, procedentes de las balsas de fosfoyesos situadas en las marismas saladas de la margen derecha del estuario del río Tinto.

A pesar de las medidas de restauración que se han llevado a cabo en el estuario, especialmente desde el cambio de la estrategia de gestión de las descargas industriales a partir de 1997, son numerosos los estudios que confirman que el nivel de contaminación por metales y metaloides en el estuario de la ría de Huelva es muy elevado en comparación con otros estuarios, como el del Guadiana, el Piedras o incluso el del río Guadalquivir y, e incluso a nivel mundial.

Los elevados niveles de metales en las aguas y sedimentos en el estuario se transfieren a la vegetación, penetrando en la cadena trófica y afectando a muchos otros organismos que habitan en este entorno, como crustáceos, peces e incluso aves, suponiendo un gravísimo problema ambiental.



7

MEDIDAS DE PREVENCIÓN Y TRATAMIENTO DE AGUAS ÁCIDAS DE MINA

7.1 INTRODUCCIÓN

La contaminación del agua por drenajes ácidos en la minería de sulfuros y del carbón es un grave problema para la industria minera (Öhlander et al. 2012, Hudson-Edwards, 2016). Los costes de las medidas de tratamiento en minas donde se generen aguas ácidas con altas concentraciones de contaminantes pueden ser muy elevados a largo plazo, de forma que pueden reducir el beneficio económico y, en algunos casos, la viabilidad de un proyecto minero (Öhlander et al., 2012; Pozo et al., 2017). Por ello, la 'International Network for Acid Prevention' (INAP), un consorcio formado por las principales empresas mineras a nivel mundial, ha desarrollado una guía con las mejores prácticas para prevenir y mitigar la formación de drenajes ácidos (INAP, 2014).

La estrategia principal para prevenir y mitigar la formación de lixiviados ácidos es minimizar la disponibilidad de los reactivos primarios que provocan la oxidación de los sulfuros, es decir, reducir la disponibilidad de oxígeno y agua, así como añadir reactivos neutralizantes que impidan la formación de estas aguas. Por otro lado, minimizar la generación de materiales residuales ricos en sulfuros durante el proceso minero es otra importante estrategia de prevención. En minas actuales, la prevención de la formación de AMD se planifica principalmente en las fases de elaboración del proyecto minero y, posteriormente, se implementa durante la fase de actividad de la mina. El proceso de prevención tiene como objetivo cuantificar los impactos a largo plazo de las diferentes alternativas existentes para seleccionar la opción que tenga el menor impacto (Öhlander et al., 2012). Las medidas de mitigación implementadas como parte de una estrategia de control efectiva deben requerir una mínima intervención y una gestión activa.

En general, antes del inicio de la actividad extractiva existen numerosas opciones efectivas y a un coste relativamente bajo para evitar la generación de AMD, posteriormente durante la explotación de la mina estas opciones de prevención irán disminuyendo y al mismo tiempo se incrementarán sus costes (Fig. 7.1). Para una predicción fiable de la formación de AMD y la eficacia de las posibles medidas de mitigación se debe realizar un estudio específico de cada proyecto minero basado en la caracterización exhaustiva de la geología, la geoquímica, la mineralogía, las propiedades físicas del mineral (tamaño de grano, porosidad, etc.), la hidrología e hidrogeología locales y las características de los diferentes tipos de residuos que se puedan generar. Existen diferentes ensayos, como por ejemplo los test ABA (balance ácido-base) o las pruebas de lixiviación cinética que son muy importantes en este sentido.

Las mejores prácticas siempre deben centrarse en medidas preventivas que mitiguen o minimicen la inevitable formación de AMD. En la figura 7.2 se representan las principales

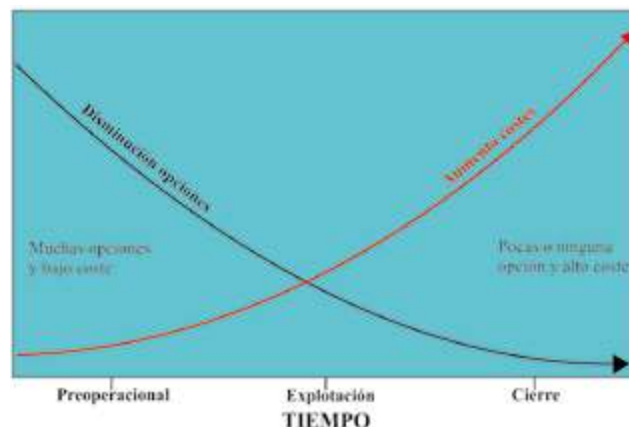


Figura 7.1: Opciones y costes de medidas de prevención de formación de AMD a lo largo de las fases de un proyecto minero (adaptada de INAP, 2014).

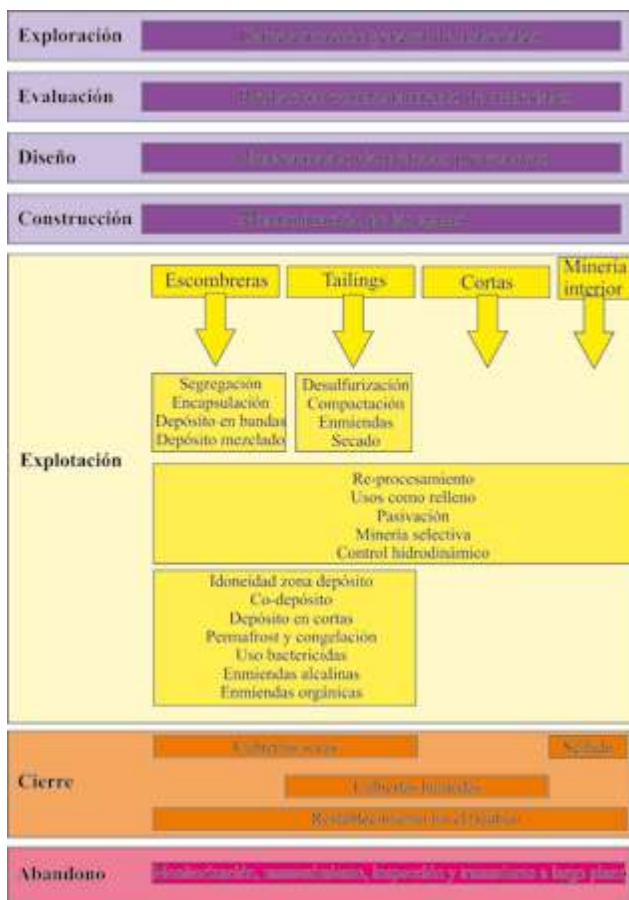


Figura 7.2: Perspectiva general de los métodos preventivos de formación de AMD durante las diferentes etapas del ciclo de vida de un proyecto minero (adaptado de INAP, 2014).

medidas preventivas y los aspectos generales a tener en cuenta durante las diferentes etapas del ciclo de vida de un proyecto minero.

Por último, se debe tener en cuenta que para que un plan de prevención o mitigación de generación de lixiviados ácidos tenga éxito, todas las partes interesadas (reguladores, líderes comunitarios, grupos ecologistas, ONGs, agencias gubernamentales, así como los gestores de las minas) deben involucrarse en el proceso de decisión consensuando los objetivos y la estrategia a seguir (Ohlander et al., 2012).

Desafortunadamente en la Faja Pirítica Ibérica, particularmente en las cuencas de los ríos Odiel y Tinto, el problema se debe a los lixiviados generados en decenas de minas abandonadas, en las que hay una enorme variedad de residuos generados durante casi 200 años de intensa actividad minera (la explotación romana y prerromana es de mucha menor entidad). Por tanto, las posibles actuaciones son técnicamente difíciles y económicamente muy costosas ya que no se utilizaron métodos preventivos (Fig. 7.1). En cada caso particular habrá que decidir las mejores técnicas a emplear en base a una detallada caracterización de la zona. En los siguientes apartados se presentarán las medidas preventivas más empleadas habitualmente para reducir la producción de lixiviados ácidos y los métodos o tecnologías para tratar las aguas afectadas.

7.2 MÉTODOS PARA PREVENIR LA FORMACIÓN DE AGUAS ÁCIDAS

La selección del método o métodos preventivos para evitar la formación de AMD se suele realizar en la fase de diseño del proyecto minero (Fig. 7.2). En los siguientes apartados se resumen estas medidas preventivas utilizando ejemplos aplicados o investigados en la FPI.

7.2.1 Desviación de aguas superficiales

El objetivo de esta medida es reducir el volumen de lixiviados ácidos y, también, la carga contaminante que genera una explotación minera. Generalmente, es mucho más efectivo tratar un volumen menor de agua con altas concentraciones de metales y acidez que un volumen mayor de agua con bajas concentraciones.

Normalmente esta medida consiste en la construcción de canales impermeables alrededor de la zona de actuación (canales perimetrales), que impidan el acceso de aguas de escorrentía no contaminadas y el contacto con materiales que contengan sulfuros. Las dimensiones de los canales deben diseñarse en función de las precipitaciones esperables y la hidrología de la zona. Normalmente requieren un mantenimiento para evitar la acumulación de sedimentos u otros materiales, y así asegurar su efectividad. En algunas ocasiones, también puede ser conveniente desviar el flujo de aguas subterráneas para impedir su contacto con los sulfuros.

Esta medida es relativamente económica aun siendo aplicada en la etapa de cierre del proyecto o incluso en zonas mineras ya abandonadas, mientras el beneficio de su utilización puede ser muy elevado. Un claro ejemplo es descrito por Cánovas et al. (2018b) en las instalaciones abandonadas de Mina Poderosa situada en la parte alta de la subcuenca del río Odiel (Fig. 4.14). En esta mina existe un vertido principal con caudales máximos de hasta 11 L/s y muy elevadas concentraciones de metales. Los lixiviados ácidos surgen de una antigua galería de transporte del mineral extraído en la fase de explotación subterránea de la mina; previamente la actividad se realizó a cielo abierto mediante dos cortas (Fig. 7.3). Actualmente la recarga del acuífero antrópico generado por la actividad minera es la precipitación directa sobre las dos cortas abandonadas y la escorrentía superficial generada hacia ellas (Fig. 7.3). La construcción de canales perimetrales en el perímetro de ambas cortas impediría la entrada de la escorrentía superficial en las cortas, lo cual, implicaría la reducción del volumen de vertido y carga contaminante en aproximadamente un 50% (Cánovas et al., 2018b).

Otro ejemplo de utilización de canales perimetrales para desviar aguas superficiales, en este caso como método de mitigación de la contaminación heredada, lo encontramos en la reapertura de la Mina de Riotinto por Atalaya Mining. Tras el reinicio de la explotación se rehabilitaron los canales previos y se construyeron nuevos con el objetivo de minimizar



Figura 7.3: Imágenes aéreas y fotografía del vertido de Mina Poderosa, indicando la cuenca vertiente a las cortas y la posible ubicación de los canales perimetrales para reducir los lixiviados ácidos generado (imágenes aéreas obtenidas de Google Earth).

EL PROBLEMA DEL DRENAJE ÁCIDO DE MINAS EN LA FAJA PIRÍTICA IBÉRICA

el acceso del agua superficial a los materiales susceptibles de generar acidez (Fig. 7.4). Como resultado de tales actuaciones gran parte de la escorrentía superficial ya no llega a las escombreras no operativas lo que se ha traducido en una disminución del caudal y la carga contaminante de los lixiviados que se generaban en estas escombreras (Fig. 7.5).



Figura 7.4: Fotografía de un canal perimetral en el entorno de la Mina de Riotinto.

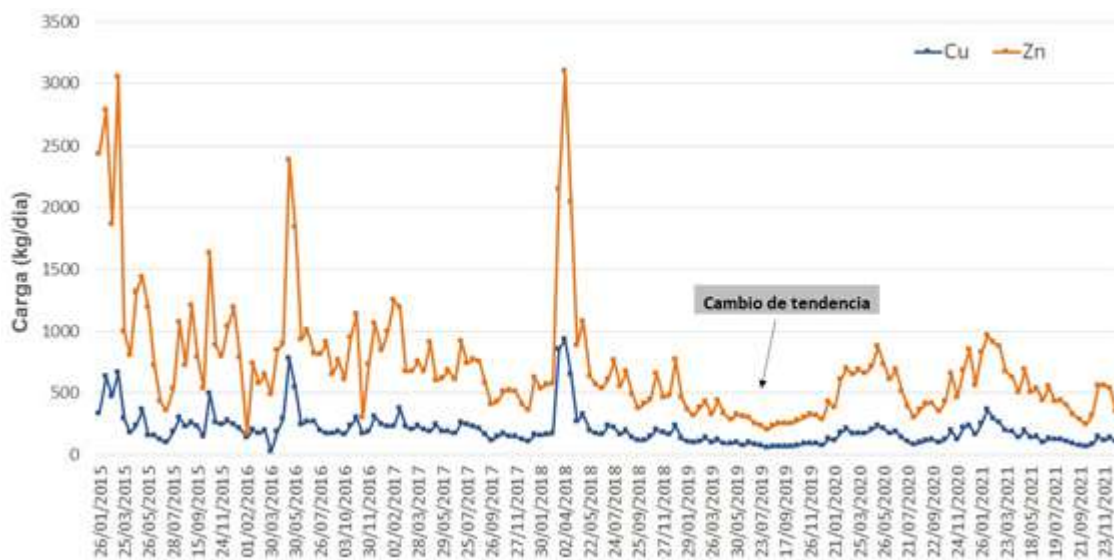


Figura 7.5: evolución de la carga contaminante de Cu y Zn en un punto del entorno de la mina de Riotinto. Se observa un cambio de tendencia tras los trabajos de desviación de aguas superficiales (León et al., 2023).

7.2.2 Sellado de galerías y pozos mineros

En minas subterráneas se pueden utilizar tapones de hormigón para sellar galerías y/o pozos con dos objetivos fundamentales: 1) evitar o limitar la entrada de agua y oxígeno al sistema y 2) prevenir la salida de lixiviados a través de esos puntos. Para una mayor seguridad es conveniente la inyección de cementos en las zonas alrededor del tapón, incrementar la longitud de la zona sellada y la instalación de tapones secundarios (INAP, 2014).

El sellado de galerías también puede hacer que se inunden las zonas con minerales reactivos, de forma que puede limitarse la cantidad de oxígeno disponible para la oxidación. Sin embargo, la inundación también puede producir un lavado de los productos de oxidación acumulados en la zona no saturada, empeorando los niveles de concentración de contaminantes del agua acumulada. Por ello, esta medida debe acompañarse de un estudio hidrogeológico detallado y de un buen conocimiento de los trabajos mineros antiguos, pues habitualmente cuando se sella una salida el nivel del agua subterránea subirá hasta producirse la salida por otros puntos.

Otros aspectos a considerar son los posibles efectos catastróficos ante un posible fallo del sellado, por lo que es necesaria la monitorización de la estabilidad del sello con el paso del tiempo, lo que no suele hacerse en zonas con minas abandonadas. Desafortunadamente estas descargas accidentales son comunes en este contexto de minería abandonada a nivel mundial (e.g., Bureau of Reclamation, 2015; Mayes and Jarvis, 2016; Walton-Day and Mills, 2015; Younger, 2002). Esto ocurrió el 17 de mayo de 2017 en la FPI, cuando cedió el sellado de hormigón de la galería de Los Cepos en la Mina de la Zarza (Fig. 7.6), provocando el vertido súbito de aproximadamente 270.000 m³ de aguas ácidas extremadamente contaminantes, las cuales alcanzaron rápidamente el río Odiel y el estuario de la ría de Huelva (Olías et al., 2019). La descripción de las consecuencias y causas de este vertido se expone en los apartados 4.2.3 y 5.2.3.

Otro ejemplo en la Faja Pirítica Ibérica es el tapón de hormigón de la mina Tinto Santa Rosa, situada junto al río Villar. Este sellado está parcialmente perforado permitiendo el vertido de agua ácida en dos puntos (Fig. 7.7).



Figura 7.6: Fotografía de la galería de Los Cepos antes (izquierda) y durante (derecha) el vertido accidental.



Figura 7.7: Fotografía del tapón de hormigón de la galería en Tinto Santa Rosa mostrando la fuga a presión de aguas ácidas. General (derecha) y detalle (izquierda).

7.2.3 Cubiertas secas (“dry covers”)

El recubrimiento de residuos mineros susceptibles de generar AMD con materiales se denomina en inglés “dry covers” para diferenciarlo de las estrategias de inundación (“wet covers”), que se describen en el siguiente apartado. Estas cubiertas secas consisten en el recubrimiento de escombreras, lodos piríticos u otro tipo de material rico en sulfuros con distintos tipos de materiales con el objetivo de restringir el desarrollo de las condiciones requeridas para las reacciones de oxidación de sulfuros (es decir, el acceso de oxígeno y/o agua) y limitar el transporte de los productos de estas reacciones (acidez y metales tóxicos) al medio ambiente. Además, se pueden diseñar estos recubrimientos para conseguir al mismo tiempo la revegetación de la zona y reducir problemas de movilización de partículas finas por el viento, con lo que se pueden realizar simultáneamente junto con una restauración paisajística.

Existen distintas posibilidades, los recubrimientos pueden ser simples o complejos, desde una simple capa de tierra disponible en la zona a varias capas de diferentes tipos de material incluyendo suelos de la zona, estériles de la explotación minera, materiales geosintéticos, arcillas, materiales drenantes para facilitar el flujo lateral del agua, y materiales ricos en materia orgánica para la reducción de las concentraciones de oxígeno.

La reducción de la infiltración de agua se puede conseguir por dos métodos: 1) La cubierta puede construirse con materiales de baja conductividad hidráulica formando una pantalla que limite la percolación del agua de lluvia y 2) El agua de infiltración se almacena en la cubierta cerca de la superficie para que sea posteriormente eliminada por la evapotranspiración de la vegetación. Obviamente, el clima local juega un papel fundamental en el tipo de estrategia utilizada (MEND, 2004), con lo que su diseño estará directamente relacionado con las características hidro-climáticas de la zona en cuestión.

El primer paso para el diseño de la cubierta comprende la caracterización detallada de la zona y de los residuos a cubrir (tamaño y geometría de las escombreras y sus características hidrológicas, mineralogía de los residuos, condiciones climáticas, etc.). En una segunda etapa se debe realizar el diseño preliminar con el tipo más apropiado de cubierta

en función de la disponibilidad de materiales, el clima y los resultados esperados del recubrimiento. Habitualmente se realiza una modelización numérica para explorar diferentes posibilidades y seleccionar los parámetros de la cubierta que alcancen la mayor eficiencia. La etapa de diseño final involucra ensayos de campo para comprobar el rendimiento. Por último, es necesario un control de la eficiencia de la cubierta a largo plazo (MEND, 2004; 2007).

Las cubiertas secas son habitualmente aplicadas en las etapas de cierre de las explotaciones mineras (Fig. 7.2), aunque también son utilizadas en zonas mineras abandonadas. Como ejemplo en la FPI de esta última situación podemos ver en la figura 7.8 imágenes de las balsas de lodos pirífticos de la mina Monte Romero antes y después de la instalación de la cubierta. También se han adoptado este tipo de medidas en las minas Concepción (Martín Crespo et al., 2010), en el complejo minero-industrial de Almagrera o sobre los residuos acumulados en la zona de Las Viñas, al norte de Sotiel.



Figura 7.8: Imágenes aéreas de las balsas de lodos pirífticos (“tailings”) en la mina de Monte Romero. Previamente a la instalación (arriba, junio 2009) y tras la instalación de la cubierta (abajo, julio 2013).

7.2.4 Recubrimientos con agua (“wet covers”)

La ubicación de los materiales generadores de acidez bajo una capa de agua limita la generación de AMD, ya que la concentración de oxígeno disuelto en el agua es 30 veces menor que en la atmósfera, además su transporte en el agua por advección y difusión es mucho menor que en el aire (INAP, 2014). Otros procesos que se pueden dar en estas condiciones de saturación son: reducción de sulfatos y precipitación de metales en forma de sulfuros, formación de capas por sedimentación que inhiben la interacción entre los materiales reactivos y el agua, etc. La inundación debe ser permanente, pues si existe una oscilación estacional del nivel del agua y los materiales son expuestos al oxígeno atmosférico se pueden liberar acidez y metales.

Estos métodos se emplean habitualmente para el recubrimiento de los materiales finos, lodos pirífticos o tailings, procedentes de las operaciones mineralúrgicas. Existen diferentes disposiciones para la instalación de cubiertas húmedas (INAP, 2014), por ejemplo, mediante la construcción de diques que cierren un espacio interior donde depositar los lodos, un solo dique lineal que aproveche el desnivel del terreno, etc. En las cuencas de los ríos Odiel y Tinto una opción interesante que es necesario investigar sería el vertido de residuos muy reactivos en cortas inundadas.

Sin embargo, un aspecto fundamental y desafortunadamente no siempre atendido es la estabilidad física de los diques de contención con el paso del tiempo. Desde el correcto diseño hasta la monitorización de la estabilidad son aspectos cruciales que deben ser tenidos en cuenta para evitar catástrofes ambientales. Un claro ejemplo a nivel mundial fue el vertido de Aznalcollar ocurrido el 25 de abril de 1998, donde se vertieron unos 2 hm³ de lodos pirífticos y 4 hm³ de aguas ácidas y causó un desastre ambiental enorme, afectando a 60 km del cauce del Guadiamar, hasta alcanzar los límites del Parque Nacional de Doñana. En la

actualidad, 25 años después del vertido, sigue existiendo una contaminación remanente en los suelos y aguas subterráneas del entorno de la balsa de Aznalcóllar (Ollas et al., 2021).

7.2.5 Microencapsulación

La microencapsulación consiste en el tratamiento de las superficies reactivas de los minerales para limitar la liberación de contaminantes mediante la creación de una capa químicamente inerte que los encapsule, limitando así el acceso de oxígeno y agua a la superficie del mineral. Este método de prevención ha sido investigado a nivel micrométrico en ensayos de laboratorio (experimentos batch), y se han utilizado varios tipos de reactivos para conseguir este efecto: permanganato potásico (Kang et al., 2015), fosfatos o fosfatos combinados con tiocianatos (Evangelou, 2001), hidróxido de aluminio (Zhou et al., 2018), etc. Trabajos recientes han mostrado resultados prometedores en el encapsulamiento de pirita mediante la adición de una solución rica en sílice, junto con otras sustancias (Fan et al., 2017).

Todos estos trabajos muestran prometedores resultados, sin embargo, los resultados de Cuenca (2019) a escala de laboratorio (Fig. 7.9) utilizando muestras de escombreras de pirita del complejo minero de Tharsis, muestran que la viabilidad temporal de la encapsulación parece limitada. Se necesitan experimentos a escala real en el campo para comprobar la eficacia a largo plazo de esta tecnología.



Figura 7.9: Experimentos de microencapsulación de pirita a escala de laboratorio.

En general se ha visto que el tratamiento de los materiales que se han extraído recientemente es más fácil y efectivo que el de los materiales que llevan expuestos mucho tiempo a condiciones oxidantes. Por otro lado, esta tecnología es más fácil aplicarla antes de depositar los materiales en escombreras y balsas de lodos. Su aplicación a escombreras ya formadas es más complicada debido a la dificultad de que el agente que se emplee se ponga en contacto con todas las superficies de los materiales reactivos por la existencia de flujos preferentes.

7.2.6 Adición de materiales alcalinos

Una forma habitual de reducir la generación del AMD es el control del pH en los materiales mediante la adición de sustancias alcalinas. Existen varias posibilidades de aplicación, mezclando el reactivo alcalino con los materiales a tratar o disponiéndolo en capas por encima o debajo de los residuos.

En cuanto a la aplicación mezclada del reactivo con los residuos, en el caso de escombreras ya existentes sólo sería utilizable para una capa superficial y con concentraciones de sulfuros limitadas, lo que favorecería la revegetación. Cuando la concentración de sulfuros es elevada se necesitaría una adición periódica de material alcalino, por lo que esta medida no parece viable. Es pues necesario realizar un balance entre el potencial de acidificación de los sulfuros y el efecto de neutralización de la sustancia alcalina. Por otro lado, es importante conseguir una mezcla homogénea para que no existan zonas con mayor concentración de sulfuros donde se puedan generar condiciones ácidas.

Otro ejemplo de esta metodología es la experiencia realizada en la mina Monte Romero, en la cuenca del embalse del Olivargas. Se utilizó una capa de cenizas volantes, un residuo alcalino obtenido en centrales térmicas de carbón, para recubrir una parcela experimental sobre una balsa de lodos piríticos (Fig. 7.10). Cuando el agua de lluvia se infiltra a través de las cenizas y luego entra en contacto los sulfuros, debido a la precipitación intensa de Fe y otros elementos, se produce una capa endurecida (hardpan) que impide la entrada de agua y oxígeno en el interior de los residuos, de forma que disminuye la generación de lixiviados ácidos (Pérez-López et al., 2007a y b). Este método tiene la ventaja en su funcionamiento a largo plazo, debido a que si se produce una grieta en esta capa se repararía por sí misma por la formación de nuevos precipitados.

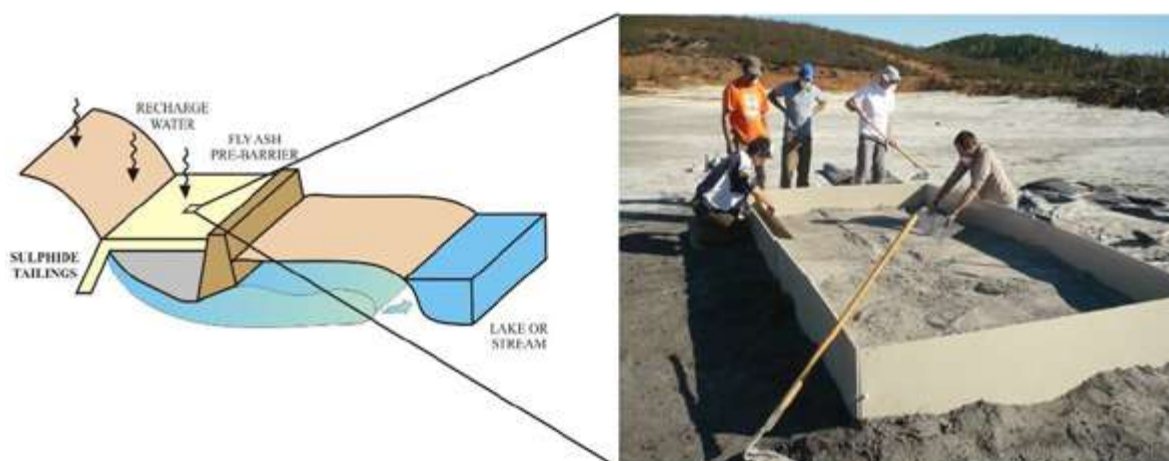


Figura 7.10: Parcela experimental con cenizas volantes realizada sobre una balsa de lodos piríticos en la mina de Monte Romero.

7.3 MÉTODOS DE TRATAMIENTO DE LOS LIXIVIADOS ÁCIDOS

En las fases de diseño y desarrollo de un proyecto minero los métodos de tratamiento deben considerarse siempre como una opción posterior a los métodos de prevención. En la figura 7.11 se muestra esquemáticamente los métodos y controles preventivos que se deben efectuar antes de contemplar el tratamiento de las aguas ácidas. Evitar y minimizar la formación de AMD debe ser objetivo primordial; cuando estos enfoques fallan, no son suficientes o no han sido tenidos en cuenta, el tratamiento será la única opción. Esta última situación es la habitual en zonas con minería abandonada como en la FPI.

En líneas generales, el tratamiento de las aguas ácidas de mina dependerá de las características del agua a tratar, de la calidad final requerida y de aspectos económicos. Los factores clave que condicionan este tratamiento pueden ser resumidos en:

- Los componentes químicos, la carga de contaminantes y el caudal de agua a tratar.

EL PROBLEMA DEL DRENAJE ÁCIDO DE MINAS EN LA FAJA PIRÍTICA IBÉRICA

- El origen del agua a tratar, es decir, su procedencia (superficial, subterránea, de escombreras, de balsas de lodos, etc.).
- La duración prevista del tratamiento.
- El régimen hidrológico y climático.
- El área necesaria para la construcción de la infraestructura de tratamiento.
- Los límites de concentración de la autorización de vertido.

Los objetivos del tratamiento de las aguas de mina (independientemente del cumplimiento de las normativas legales) pueden ser varios y no excluyentes entre sí:

- 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 interaccionan con el medio ambiente. El tratamiento de estas aguas tiene por objeto eliminar estos contaminantes para evitar o mitigar sus impactos ambientales.
- La recuperación de productos potencialmente comercializables de los drenajes ácidos de mina. Aunque es 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.

Por otro lado, existen dos modelos básicos de tratamiento de drenajes ácidos de mina: los denominados tratamientos activos y los 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.



Figura 7.11: Esquema de la prioridad de métodos y controles preventivos antes de realizar el tratamiento de los lixiviados ácidos (adaptada de INAP, 2014).

7.3.1 Tratamiento activo

Las tecnologías de tratamiento activo son métodos que incluyen, entre otros, procesos de oxidación (bien por aireación o química), neutralización y precipitación de metales, sedimentación, concentración de los lodos obtenidos, procesos de membrana e intercambio iónico, evaporación, eliminación biológica o química de sulfato, etc. Los métodos de tratamiento activo tienen un elevado coste debido a la inversión necesaria para su construcción (CAPEX), los consumos de energía y reactivos (OPEX), y la necesidad de un personal de mantenimiento. Se utilizan frecuentemente en minas activas, donde estos costes ya se contemplan en el plan de explotación. Existe una gran variedad de esquemas de tratamiento activo que pueden incluir varias de las etapas de tratamiento mencionadas previamente; de forma general la utilización o no de estas etapas dependerá de las características particulares de cada explotación minera.

Sin embargo, los procesos de formación de drenaje ácido de minas pueden durar centenares o miles de años una vez que cesa la actividad minera (Younger et al., 2002). En este contexto, los costes de los tratamientos activos son difícilmente asumibles por lo que una vez que cesa la actividad minera se deben contemplar otros tipos de tratamientos. No obstante, en algunas minas abandonadas donde se producen lixiviados ácidos con altos caudales y altas concentraciones de contaminantes donde los métodos pasivos no pueden aplicarse también se está utilizando este tipo de tratamiento, por ejemplo en Iron Mountain (California), Wheal Jane (SW de Inglaterra), Britannia Mine (Vancouver, Canadá), etc. En la FPI durante muchos años se ha utilizado una planta de tratamiento activo convencional (oxidación, neutralización y sedimentación) en los vertidos del complejo minero-industrial de Almagrera (Fig. 7.12).

A continuación, se describen brevemente los procesos básicos habitualmente utilizados en las plantas de tratamiento activo: oxidación, neutralización y sedimentación.



Figura 7.12: Planta de tratamiento activo de Almagrera (actualmente no operativa). Fotografía de Francisco Javier Rodríguez Gallardo.

Oxidación

El Fe disuelto en las aguas ácidas de mina (que generalmente es el metal mayoritario) puede presentarse en su forma oxidada (como hierro férrico, Fe(III)) o en su forma reducida (hierro ferroso, Fe(II)). El Fe(III) sólo es soluble a pH ácidos, de forma que precipita a valores de pH superiores aproximadamente a 3. Por el contrario, el Fe(II) es soluble en el agua incluso a pH neutros. Un aspecto clave del tratamiento activo es la oxidación para conseguir que todo el Fe esté en forma férrica y que de esta forma precipite durante el tratamiento posterior de neutralización. Aunque en menor medida, esto también le ocurre al Mn.

La oxidación se suele realizar por dos mecanismos diferentes: (1) por aireación mecánica, aumentando la cantidad de oxígeno disuelto y promoviendo por lo tanto la oxidación de hierro y manganeso y/o (2) por adición de reactivos químicos fuertemente oxidantes, por ejemplo, peróxido de hidrogeno, hipoclorito o similares. Con la aireación también se favorece la eliminación del CO₂ disuelto, que está comúnmente presente en las aguas procedentes de minas subterráneas, lo que favorece el aumento del pH y puede reducir significativamente el uso de reactivos.

Neutralización

Consiste en la adición controlada de sustancias alcalinas para la neutralización de la acidez del agua (ascenso del pH) y para forzar la hidrólisis y precipitación de los metales disueltos. Como consecuencia del aumento del pH de la solución se produce la precipitación de los metales trivalentes disueltos. Esta precipitación suele ser en forma de hidróxidos metálicos y va a depender del valor de pH alcanzado. 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. Los compuestos que usualmente se utilizan para la neutralización del drenaje ácido de mina son óxido de calcio (CaO), hidróxido de calcio (Ca(OH)₂) e hidróxido de sodio (NaOH; sosa cáustica). También se utilizan en ocasiones hidróxido de magnesio (Mg(OH)₂), caliza (CaCO₃) y carbonato de sodio (NaCO₃), entre otros (INAP, 2014; Skousen, 2014). La elección del reactivo alcalino a utilizar suele responder a criterios económicos, ya que existe una gran diferencia de costes entre ellos, pero también depende del rendimiento esperado de la planta de tratamiento para alcanzar los límites de vertido.

El hidróxido cálcico o cal hidratada (Ca(OH)₂), suele añadirse como una dispersión controlada de polvo en el agua o como una lechada de cal. La neutralización con hidróxido cálcico en forma de lodo de alta densidad es el proceso más comúnmente utilizado en la actualidad por las empresas mineras para el tratamiento activo de los drenajes ácidos, dada su relativamente bajo coste, alta eficiencia y bajo volumen de residuos generados.

El carbonato cálcico (CaCO₃), generalmente en forma de caliza, 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 pueden utilizar ambos reactivos en el mismo sistema de tratamiento para mejorar la eficiencia y abaratar los costes.

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 densa de flóculos 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. Otra parte importante de estos sistemas es la gestión y tratamiento de los lodos producidos.

Las etapas previamente descritas pueden considerarse “convencionales” dentro de las tecnologías activas. Sin embargo, existen varias tecnologías denominadas “emergentes” que bien se utilizan como etapas independientes para la eliminación de determinados contaminantes, o bien son tratamientos activos integrales. Algunas de estas tecnologías ya se están utilizando por compañías mineras a escala industrial y otras están aún en la etapa de desarrollo tecnológico. Caben destacar las tecnologías basadas en la precipitación de ettringita ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$) o los tratamientos biológicos para la eliminación de sulfato, la electrocoagulación, la osmosis inversa de circuito cerrado o de alta presión, entre otras (INAP, 2014).

7.3.2 Tratamiento pasivo

Estos tratamientos consisten en la mejora de la calidad del agua utilizando procedimientos naturales que no requieren una intervención humana regular ni consumo de energía, tan sólo es necesario un mantenimiento infrecuente para la retirada de precipitados y la sustitución puntual de reactivos. 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 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 artificial pero que reproduce sistemas naturales, como los humedales.

En este tipo de tratamientos es común la utilización de distintos tipos de residuos orgánicos (restos de plantas, estiércol, etc.) e inorgánicos (escorias, residuos alcalinos, suelos, etc.) para favorecer el crecimiento de vegetación o bacterias. De las reacciones que se producen son especialmente importantes la reducción de Fe y de sulfatos, que favorecen la precipitación de sulfuros metálicos y la eliminación de la acidez. Por otro lado, también se suele utilizar un material que consuma la acidez y aporte alcalinidad al medio; el más habitual es la roca caliza.

La eficacia de estos sistemas está restringida al tratamiento de drenajes con caudales moderados, normalmente no más de algunos litros por segundo y concentraciones de metales relativamente bajas (decenas de mg/L). A menudo se aplica más de una tecnología para un vertido ácido, pudiéndose utilizar varias de ellas en serie. En la tabla 7.1 y figura 7.13 se resumen los diferentes tratamientos pasivos convencionales y el tipo de agua de mina que podrían tratar. Las siglas de las diferentes tecnologías proceden de sus definiciones en inglés, y son las siguientes: AeW (Aerobic Wetlands), AnW (Anaerobic Wetlands), BCR (Biochemical Reactors), SRB (Sulfate Reducing Bioreactors), RAPS (Reducing and Alkalinity-producing Systems), VFW (Vertical Flow Wetlands), ALD (Anoxic Limestone Drains), OLD (Open/Oxic Limestone Drains), OLC (Open/Oxic Limestone Channels), MOB (Manganese Oxidation Beds), MRB (Manganese Removal Beds). A continuación se describen las metodologías más utilizadas en todo el mundo y, finalmente, la desarrollada en la Universidad de Huelva para aguas ácidas con elevadas concentraciones de metales típicas de la FPI (DAS, Dispersed Alkaline Substrate).

EL PROBLEMA DEL DRENAJE ÁCIDO DE MINAS EN LA FAJA PIRÍTICA IBÉRICA

Sistema de tratamiento pasivo	Tipo de agua
Humedal aerobio (AeW)	Netamente alcalinas; contaminación por nitrógeno
Humedal anaerobio (AnW)	Netamente ácidas; alto contenido metálico
Reactores Bioquímicos (BCR) o Bioreactores sulfato reductores (SRB)	Netamente ácidas o neutras; elevado contenido de metales, selenio, nitrato y/o sulfato
Sistema Reductor y Productor de Alcalinidad (RAPS) o Humedal de Flujo Vertical (VFW)	Netamente ácidas; alto contenido metálico
Drenes Anóxico Calizo (ALD)	Netamente ácidas; bajo contenido en aluminio, hierro y oxígeno disuelto
Canales Calizos Óxico/Abierto (OLD, OLC)	Netamente ácidas; alto contenido metálico, bajo contenido en sulfatos
Balsas de oxidación de hierro	Netamente ácidas; alta concentración de hierro
Balsas de oxidación/retención de manganeso (MOB o MRB)	Neutras; alta concentración de manganeso

Tabla 7.1: Tipos de tratamientos pasivos convencionales y características del agua que pueden tratar.

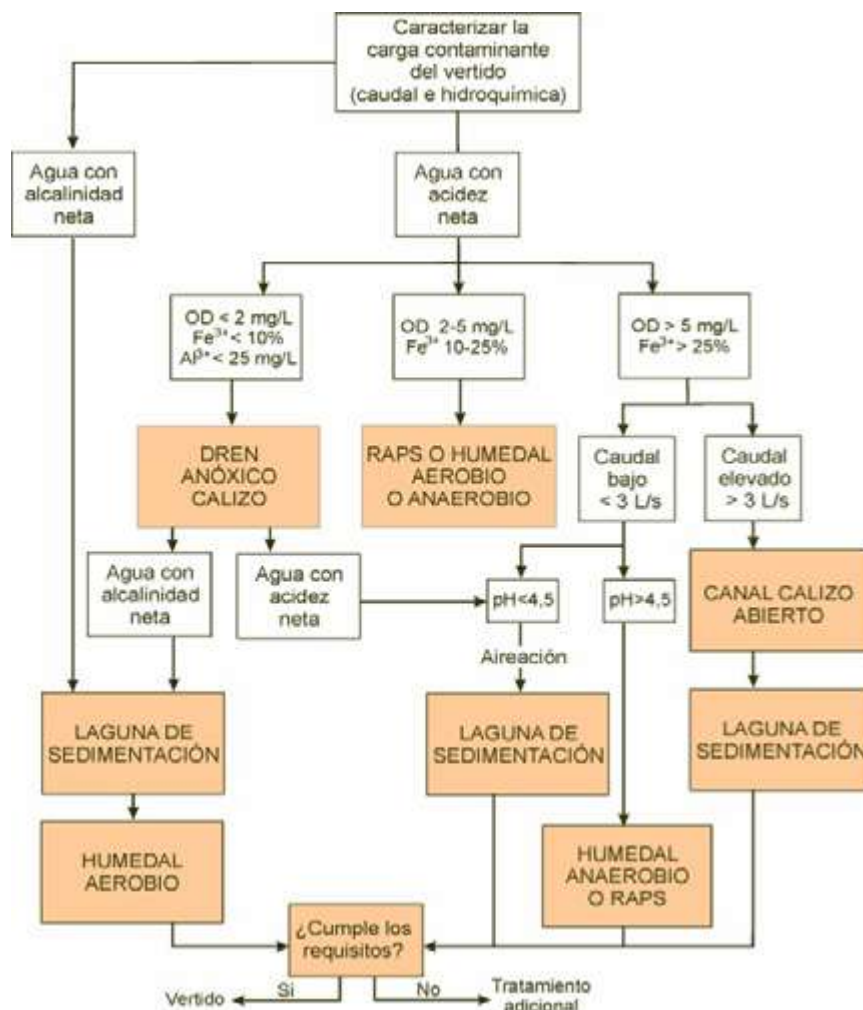


Figura 7.13: Diagrama de flujo para la elección del sistema de tratamiento pasivo (adaptada de Ford, 2003).

7.3.2.1 Humedales artificiales ('constructed wetlands')

En los humedales naturales se producen una serie de procesos de retención de metales que favorecen su eliminación del agua (Fig. 7.14). Estos procesos incluyen, entre otros, la oxidación de Fe y precipitación de hidroxisulfatos de Fe y Al en la zona óxica, la reducción de Fe y sulfatos en zonas más profundas, 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. Los humedales artificiales basados en estos procesos se diseñan para imitar reacciones biogeoquímicas y mecanismos físicos que ocurren de forma natural en estos ambientes. Constituyen la opción de tratamiento pasivo más ampliamente utilizada en diferentes tipos de climas (Wu et al., 2023).

Estos humedales se dividen en dos grupos, en función de que los procesos de retención de los contaminantes se realicen fundamentalmente en condiciones oxidantes (**humedales aerobios**), o bien bajo condiciones reductoras (**humedales anaerobios**). La utilización de uno u otro dependerá de las características del agua a tratar (Tabla 7.1).

Los **humedales aerobios (AeW)** se utilizan para el tratamiento de aguas que presenten una alcalinidad neta que sea capaz de neutralizar la acidez generada en la hidrólisis de los metales disueltos. Por tanto, para que sean efectivos, el agua a tratar tiene que presentar 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 estas condiciones se produce la precipitación de hidróxidos de Fe y Al, la filtración y depósito de los coloides y precipitados formados, la adsorción de metales e intercambio iónico con los materiales del sustrato.

Estos humedales son muy utilizados en los vertidos generados en la minería del carbón, donde las concentraciones de metales son pequeñas. Sin embargo, cuando esta tecnología se utiliza en aguas netamente ácidas y con altas concentraciones de metales, como son las típicas aguas de la minería metálica de la FPI, dejan de ser efectivos los procesos de retención de metales. Este es el caso del humedal aerobio de la mina de Lousal, en la parte portuguesa de la FPI (Fig. 7.15)

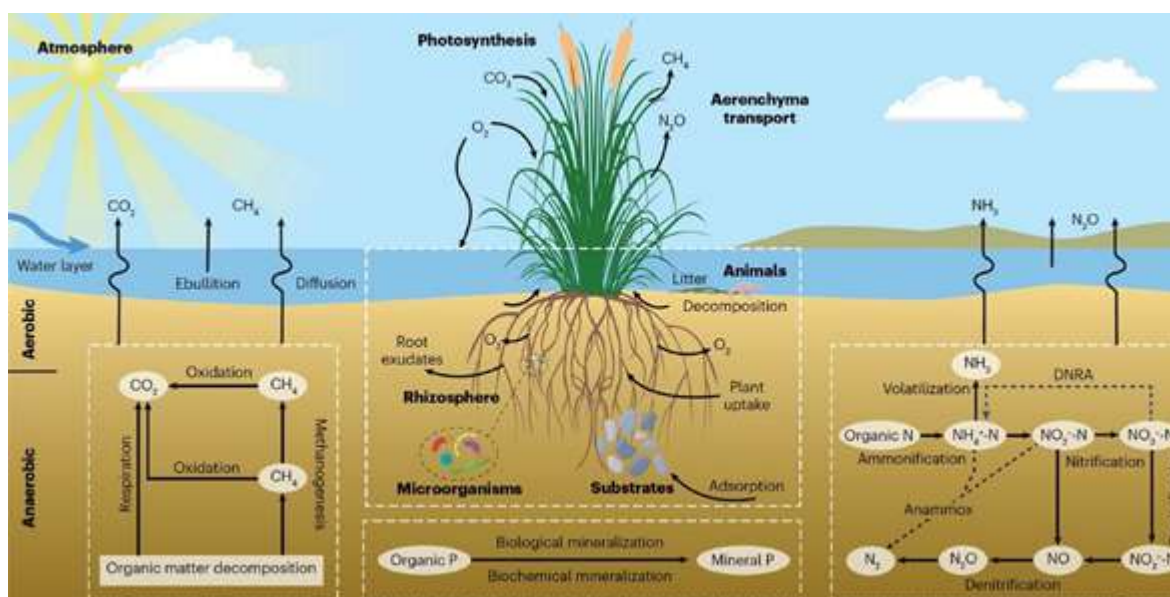


Figura 7.14: Procesos naturales de retención de metales en humedales (Wu et al., 2023)

EL PROBLEMA DEL DRENAJE ÁCIDO DE MINAS EN LA FAJA PIRÍTICA IBÉRICA

Los **humedales anaerobios (AnW)** presentan una lámina de agua mayor (normalmente entre 30-60 cm), para favorecer las condiciones anóxicas que requieren. El sustrato está constituido por una capa de materia orgánica y caliza. La finalidad del sustrato orgánico es eliminar el oxígeno disuelto, reducir el Fe(III) a Fe(II) y generar alcalinidad mediante la reducción de sulfatos. El rendimiento depende fuertemente de la temperatura, ya que la actividad de las bacterias sulfato-reductoras disminuye cuando la temperatura desciende. Además, estos sistemas necesitan grandes tiempos de residencia del agua en el sustrato reactivo para la óptima actividad de las bacterias; esto implica que se necesitan grandes extensiones de terreno para alcanzar dichos tiempos de residencia.



Figura 7.15: Fotografía e imagen aérea del humedal construido en la mina de Lousal, que tiene problemas de funcionamiento por la alta carga de metales (Portugal).

7.3.2.2 Drenes anóxicos calizos (ALD)

Persiguen el aumento del pH mediante la disolución de minerales carbonatados, fundamentalmente calcita. El ambiente debe ser anóxico pues si el hierro está en forma férrica precipita sobre la superficie de los minerales carbonatados, produciéndose una costra que inhibe la posterior disolución del mineral (proceso de pasivación). Además, la solubilidad de los carbonatos depende de la presión parcial de CO_2 que es mayor en los ambientes anóxicos, favoreciendo de esta forma la disolución de los carbonatos.

Normalmente consisten en una zanja rellena de fragmentos calizos sobre la que se deposita una cubierta impermeable, para aislarla de la atmósfera (Fig. 7.16). A la salida del drenaje se dispone una balsa para la oxidación del Fe y decantación de los precipitados producidos. No son sistemas de tratamiento que se suelen 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(III), Al y oxígeno disuelto, pues en caso contrario el dren se colmata con hidróxidos de Fe y Al.

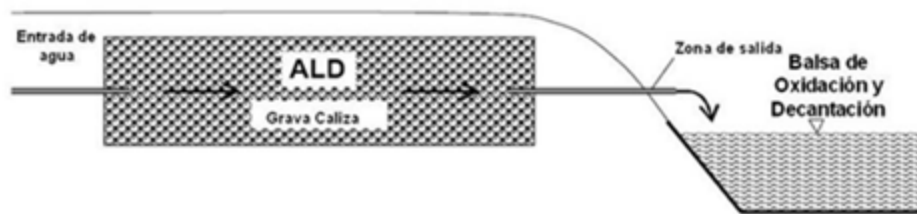


Figura 7.16: Esquema de un dren anóxico calizo (Rotting, 2007)

En la FPI se ha realizado un ensayo piloto con este sistema de tratamiento para comprobar su aplicabilidad en aguas con altas concentraciones metálicas (Rotting et, 2007). Se utilizó en la mina de Monte Romero (Cueva de la Mora, Almonaster la Real) para tratar un vertido con una acidez de 2300 mg/L de CaCO_3 , 400 mg/L de Zn, 350 mg/L de Fe y 130 mg/L de Al. Durante su funcionamiento no se superaron valores de pH de 5 y presentó un irregular funcionamiento atascándose a los pocos meses.

7.3.2.3 Sistemas reductores y productores de alcalinidad (RAPS)

También llamados sistemas sucesivos productores de alcalinidad (SAPS) o humedales de flujo vertical (VFW). Se basan en los mismos procesos que intervienen en un humedal anaerobio, pero se necesita una superficie mucho menor. Consiste en un depósito o balsa en cuyo interior se depositan dos sustratos: una capa orgánica y debajo un dren anóxico calizo (ALD) (Fig. 7.17). El flujo se realiza en sentido descendente. En la capa orgánica el Fe(III) se reduce a Fe(II) 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. A la salida se sitúa una balsa para la oxidación del Fe y la decantación de los precipitados producidos.

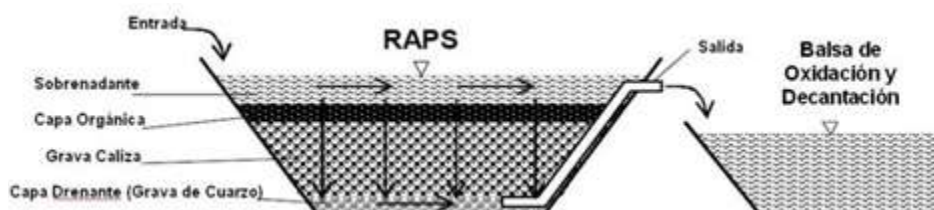


Figura 7.17: Esquema de un sistema reductor y productor de alcalinidad (Rotting, 2007)

Este método ha sido probado en la FPI, concretamente para tratar las aguas de Mina Esperanza con unos 600 mg/L de Fe y 125 mg/L de Al. El sistema consistió en un depósito rectangular con una superficie de 120 m². El material reactivo estaba compuesto por calcarenita y estiércol de caballo. El caudal tratado fue de 0.2 L/s pero tras dos meses funcionando se atascó mostrando las dificultades de su aplicación en aguas con elevadas concentraciones metálicas.

7.3.2.4 Bioreactores sulfato reductores (SRB)

Estos tratamientos tienen cierta similitud con los sistemas RAPS ya que en ellos se utiliza un sustrato orgánico, pero a diferencia de los RAPS en ellos la retirada metálica se debe exclusivamente a la sulfato-reducción llevada a cabo por las bacterias y no a la disolución de la caliza (Gusek, 2002). La carga metálica total que estos sistemas pueden soportar es muy baja, pues no puede exceder la ratio de reducción de sulfato provocado por las bacterias, con lo cual para tratar aguas con alta concentración metálica la superficie a ocupar por este sistema es muy elevada. Además, las elevadas concentraciones de Zn, Cu, Ni y otros metales son tóxicas para la mayoría de las bacterias (Cabrera et al., 2006; Utgikar et al., 2003), por lo que estos sistemas pasivos no son generalmente aplicables en la FPI.

7.3.2.5 Canales calizos abiertos (OLC)

También llamados drenes calizos óxicos (OLD), consisten en canales con fragmentos calizos gruesos situados en tramos de cauces con altas pendientes (preferentemente >20%) que tienen buenos rendimientos en aguas con valores de pH < 3 y acidez neta elevada (500-2600 mg/L de CaCO₃ equivalentes, Skousen et al. 2017). Los lixiviados son neutralizados y oxidados lo que causa la precipitación de hidróxidos metálicos (Cravotta y Trahan, 1999). Los precipitados recubren la superficie de los cantos calizos pero se ha comprobado que, aunque a menor velocidad, continúa su disolución. Además, muchos de los precipitados generados son erosionados y arrastrados durante las crecidas (Skousen et al., 2017). Sin embargo, si las concentraciones de Fe son muy elevadas no son aplicables, pues los espacios entre los fragmentos calizos quedan totalmente cementados. Este es el caso de la utilización de esta tecnología en la FPI, quedando demostrado en el OLC construido de urgencia tras el vertido de la Zarza el 17 de mayo de 2017 (Fig. 7.18). En ningún momento durante su funcionamiento los valores de pH superaron un valor de 3.

7.3.2.6 Sustrato Alcalino Disperso (DAS)

Los métodos pasivos expuestos anteriormente no son adecuados para tratar lixiviados con una alta acidez y concentración de contaminantes, como los que se tienen en la mayoría de los vertidos de la FPI. La razón de esta ineficacia es debida a dos problemas fundamentales: (1) **pasivación**: la concentración Fe y Al es tan alta que rápidamente se generan capas de precipitados minerales alrededor de los granos reactivos, impidiendo así el contacto del AMD con ellos, con lo que dejan de ser solubles y por lo tanto no generan alcalinidad para retener la contaminación; y (2) **atasco o colmatación**: la concentración Fe y Al es tan alta que al precipitar masivamente en el interior de los reactores atasca rápidamente los poros del sustrato, impidiendo el flujo de agua.

Para tratar de solucionar estos problemas en el seno del grupo de investigación en Geoquímica y Mineralogía Ambiental perteneciente al Departamento de Ciencias de la Tierra y al Centro de Investigación en Recursos Naturales, Salud y Medioambiente (RENSMA) de la Facultad de Ciencias Experimentales de la Universidad de Huelva, en colaboración con investigadores del Consejo Superior de Investigaciones Científicas CSIC (IDAEA-CSIC), se ha desarrollado la tecnología denominada Sustrato Alcalino Disperso (DAS por sus



Figura 7.18: Construcción de un canal calizo abierto (OLC) tras el vertido accidental por la rotura del sello de la galería de Los Cepos en la mina de la Zarza (junio de 2017). Esta medida resultó ineficaz debido a la encapsulación de la caliza por la intensa precipitación de hierro, en la parte derecha se muestra el canal pasivado y detalle de un bloque mostrando la intensa precipitación de hierro rodeando totalmente a los granos de caliza.

iniciales en inglés *Dispersed Alkaline Substrate*). Esta tecnología fue desarrollada durante la ejecución de tres tesis doctorales (Rötting, 2007; Caraballo, 2011; y Macías, 2012 a,b,c); y está protegida bajo patente (Patente nº: ES2534806) de la Universidad de Huelva.

Ensayos de laboratorio

Para el diseño de esta tecnología se realizaron en primer lugar ensayos en el laboratorio mediante columnas rellenas con arena y grava caliza, para aportar alcalinidad, y un material inerte para obtener una elevada porosidad y permeabilidad del sistema (Fig. 7.19). El agua ácida se hacía circular en sentido descendente, produciéndose en primer lugar la precipitación de Fe y, más abajo con mayores valores de pH la precipitación de Al. En estas dos zonas se produce la coprecipitación de muchos otros elementos tóxicos (Ayora et al., 2013).

Ensayos pilotos a escala de campo

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), en el año 2005 se procedió a la construcción de una planta piloto para tratar los lixiviados de la mina Monte Romero (Fig. 7.20), con valores de pH medio de 3.4, 370 mg/L de Zn, 300 mg/L de Fe y 90 mg/L de Al, etc. El material inerte utilizado fueron virutas de madera mezclado con arena caliza. Las virutas de madera proporcionan una ele-



Figura 7.19: 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.

vada permeabilidad gracias al gran tamaño de poro generado, 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 pasivación del material e incrementándose la capacidad de reacción. La planta piloto de tratamiento constaba de un tanque reactivo con una capacidad de 3 m³ seguido de varias balsas de decantación conectadas entre sí por cascadas de aireación. El caudal tratado fue del orden de 1 L/min (Rotting et al., 2008). Aunque se retenía gran parte del Fe y todo el Al disuelto, no se conseguían eliminar totalmente las altas concentraciones de Zn y otros metales divalentes, por lo que posteriormente se añadió al final del sistema un tanque relleno de magnesia cáustica (MgO) y virutas de madera, con lo que se consiguió un pH de salida superior a 10 y una retirada total de los contaminantes. El alto pH de salida, por reequilibrio con el CO₂ atmosférico, rápidamente se estabilizaba a valores en torno a 8, dentro del rango de pH de las aguas naturales (6.5-8.5).

Finalmente, con todo lo aprendido tanto a escala de laboratorio como a escala piloto en la planta de Monte Romero, se construyó una planta de tratamiento piloto a mayor escala en Mina Esperanza, en la parte alta de la cuenca del río Odiel. Mina Esperanza es una

antigua mina ubicada en el término municipal de Almonaster la Real que estuvo en operación desde 1906 hasta 1931, encontrándose abandonada en la actualidad. Sin embargo, las aguas ácidas continúan saliendo de la boca de mina con un caudal bastante constante con una media de 0.8 ± 0.2 L/s, con picos de hasta 4 L/s después de eventos de lluvia intensa muy ocasionales. La figura 7.21 muestra el esquema del sistema de tratamiento pasivo piloto construido en Mina Esperanza.

Durante los casi 20 meses de funcionamiento continuo del tratamiento pasivo piloto de Mina Esperanza (del 24/03/2007 al 15/10/2008), se realizaron muestreos quincenales en distintas partes del sistema, donde se tomaron más de 400 muestras, lo que permitió un estudio muy detallado de su funcionamiento y eficacia. La figura 7.22 muestra la efectividad en la eliminación de acidez de las plantas de tratamiento piloto instaladas en Monte Romero y Mina Esperanza en comparación con otros sistemas de tratamiento pasivo convencionales (Ziemkiewicz et al., 2003). En ambos casos, más de la mitad del sustrato reactivo inicial se consumió sin ningún problema significativo de encapsulamiento de los granos de carbonato, lo que llevó a una eliminación de la acidez total del agua de entrada mucho más alta que en los otros sistemas pasivos de tratamiento recogidos en la literatura.

Una vez demostrada a escala piloto la eficacia del sistema DAS para el tratamiento de AMD con alta carga metálica, se han construido en la parte alta de la cuenca del río Odiel dos plantas de tratamiento a escala real (Mina Esperanza y Mina Concepción) que en la actualidad siguen en funcionamiento.



Figura 7.20: Planta piloto de tratamiento DAS de aguas ácidas instalada en la mina Monte Romero.

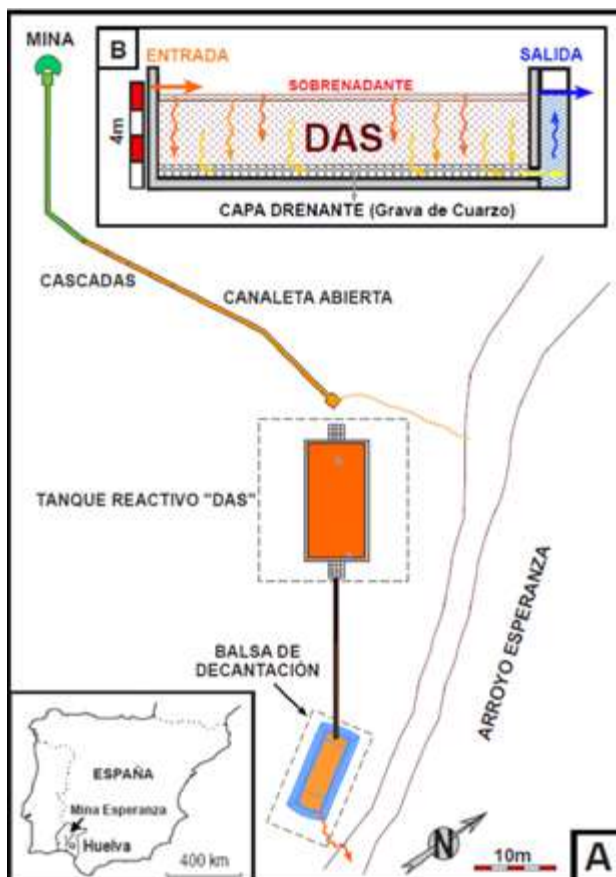


Figura 7.21: A) Distribución y dimensiones de los distintos elementos del sistema de tratamiento piloto de Mina Esperanza. B) Perfil esquemático del tanque reactivo.

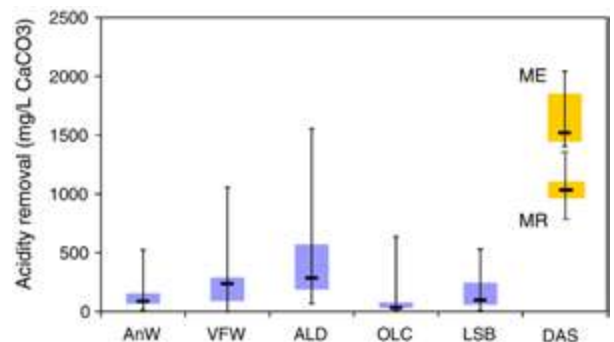


Figura 7.22: Comparación entre la eliminación de acidez (mediana, percentiles 25% y 75%) del AMD tratado con sistemas de tratamiento convencionales (80 muestras) y en dos plantas piloto en la cuenca del río Odiel (ME: Mina Esperanza, MR: Monte Romero). AnW: Humedales anaeróbicos, VFW: Humedales de flujo vertical (RAPS), ALD: Drenajes anóxicos calizos, OLC: Canales óxicos calizos, LSB: lechos de lixiviación de caliza, DAS: sistema alcalino disperso (Ziemkiewicz et al., 2003).

Planta de tratamiento a escala real de Mina Esperanza

A finales de 2014 se construyó una planta para tratar de forma integral el AMD de la galería de salida de Mina Esperanza con el proyecto TAAM (Investigación y desarrollo de nuevos tratamientos para la mejora de la calidad de aguas ácidas de minería, Ref. ITC-20111083), financiado por el Centro de Desarrollo Tecnológico e Industrial (CDTI) en el marco del programa FEDER-INNTERCONECTA. En este caso fue diseñada no como una planta piloto, sino que fue dimensionada para su funcionamiento a medio-largo plazo con el objetivo de eliminar este vertido de forma permanente. El sistema de tratamiento está compuesto por un pretratamiento (PN) de 100 m² de superficie que se conecta con el vertido de AMD de la antigua galería de Mina Esperanza mediante un canal abierto y escalonado con el objetivo de conseguir una completa oxidación del Fe(II) de salida de la galería a Fe(III) antes de la entrada al sistema. El drenaje de salida de este pretratamiento se conduce a un primer tanque reactivo (TR-1) con un volumen de 960 m³ (dividido en 2 vasos) relleno con material reactivo tipo DAS-calizo. Este tanque reactivo se encuentra conectado en serie con decantadores (D-1 y D-2) de 100 m² de superficie, con un segundo tanque reactivo (TR-2) intermedio de 720 m³ con el mismo relleno reactivo que el primero. Una imagen panorámica de la configuración final de la planta se muestra en la figura 7.23.

El AMD de salida de la galería de Mina Esperanza presenta un valor promedio de pH de 2.7, entre 2.03 y 3.13 mS/cm de conductividad eléctrica y alrededor de un 10% de oxígeno disuelto. Tiene una acidez neta promedio de 2003 mg/L de CaCO₃ equivalente y contiene valores medios de 683 mg/L de Fe, 117 mg/L de Al, 16 mg/L de Cu, 15 mg/L de Zn, entre 0.1-3 mg/L de As, Cr, Cd, Co, Ni, y un promedio de 726 µg/L de REY (contenido de tierras raras e itrio). El vertido presenta un caudal promedio de 0.8 ± 0.2 L/s con mínimos y máximos registrados en el periodo de monitorización de 0.48 y 2.01 L/s respectivamente.

La puesta en marcha de la planta de tratamiento se realizó en diciembre de 2014 y en la actualidad sigue funcionando, aunque la alcalinidad del primer tanque ya se ha agotado y necesita la reposición del relleno de los tanques reactivos y actuaciones de mantenimiento. Durante los primeros 4 años de funcionamiento no se detectó pérdida de permeabilidad en el interior de los tanques, aunque si se observó un descenso paulatino en la reactividad del material de relleno, con valores promedio de generación de alcalinidad de 300 mg/L durante el primer año de funcionamiento y de 190 mg/L durante el último.



Figura 7.23: Panorámica del sistema de tratamiento pasivo de Mina Esperanza, el agua entra por la parte superior izquierda y sale por la inferior izquierda.

En la figura 7.24 se muestra la evolución de pH y la concentración de los principales metales a lo largo de la planta de tratamiento durante los primeros 30 meses de funcionamiento. Tras el paso del AMD por el primer tanque reactivo se produce una intensa disolución de caliza que provoca la generación de alcalinidad y la subida del pH. A partir de este punto los valores de pH se mantienen por encima de 6 hasta el vertido final. Estos bruscos cambios hidroquímicos implican una fuerte retención de metales en las diferentes etapas del proceso. De hecho, en su conjunto, la planta DAS de Mina Esperanza es capaz de retener el 100% de Al, Cu, Zn, REY, As, Co, Ni, Cr y Cd; así como el 90% del Fe. En la primera etapa del proceso (PN), solo Fe, As y Cr son parcialmente retenidos, con valores medios de retención del 17%, 60% y 12% respectivamente.

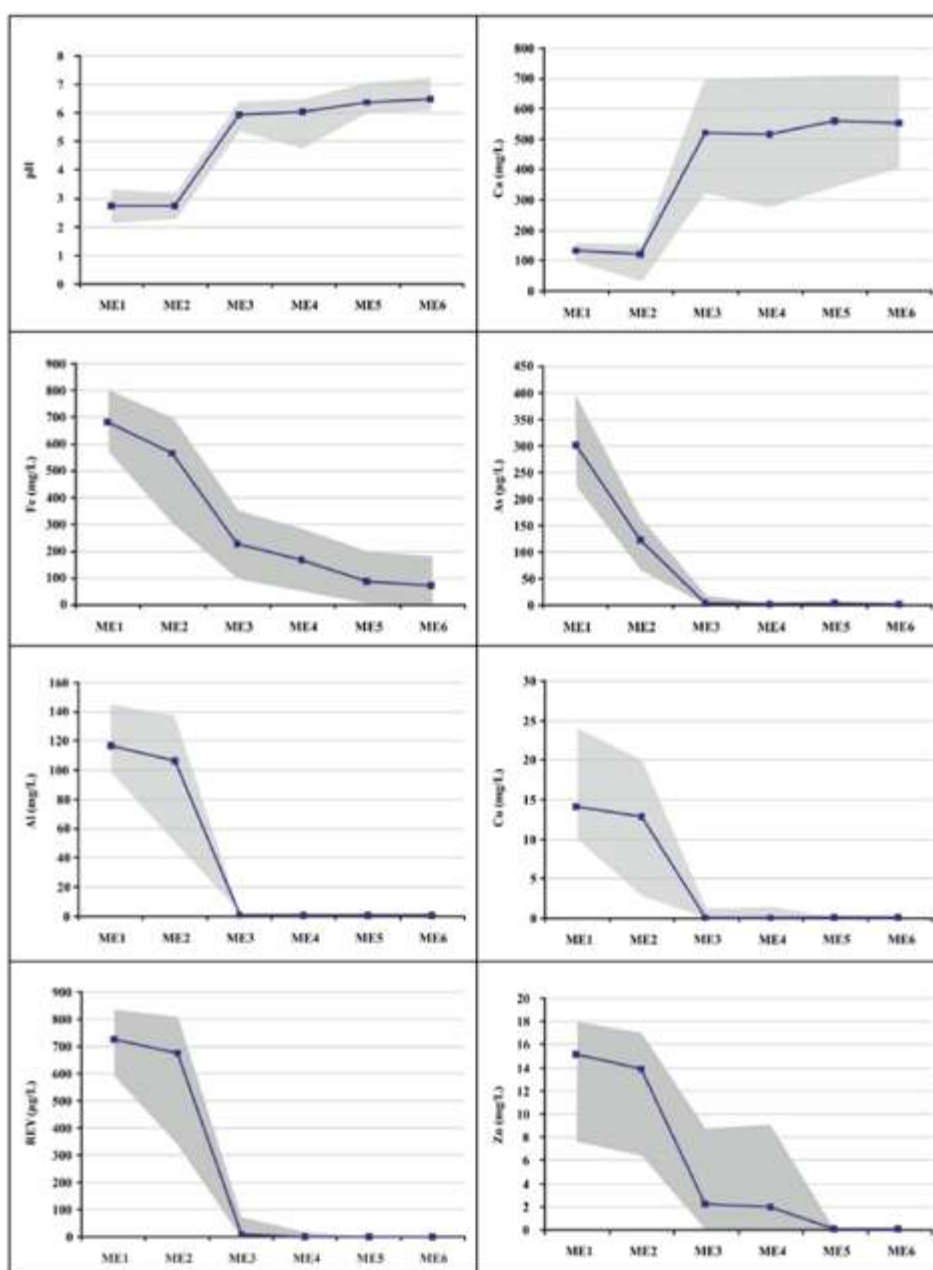


Figura 7.24: Evolución del pH y la concentración de algunos elementos representativos a lo largo de la planta de Mina Esperanza. La línea azul representa la media de los valores y el campo sombreado los valores extremos durante los primeros 30 meses funcionamiento de la planta.

EL PROBLEMA DEL DRENAJE ÁCIDO DE MINAS EN LA FAJA PIRÍTICA IBÉRICA

En el interior del tanque TR-1 es donde se produce la principal retención de metales, alcanzándose valores de eliminación superiores al 99% de Al, Cu, Zn, REY y Cd. La cantidad de As y Cr no retenidos en el PN son completamente eliminados en este TR-1. La retención de Fe tras este tanque alcanza el 67%. En cuanto a Co y Ni, aunque su principal eliminación ocurre en TR-1, son retenidos gradualmente en los decantadores y TR-2, con valores superiores al 99% de retención en la salida de D-2. En este mismo punto el Fe ya ha sido eliminado al 90%.

La gran eficacia en cuanto a eliminación de metales alcanzada en las diferentes partes de la planta, puede traducirse en valores cuantificados de metales acumulados, lo cual nos da una idea muy clara de la magnitud en cuanto a retención metálica que el sistema es capaz de alcanzar. En la tabla 7.2 se presentan las cantidades de metales acumulados en PN y TR-1 después de los primeros 30 meses de funcionamiento del sistema.

	Al	Cu	Fe	Zn	REY	Co	As
	kg						
PN	0	0	6191	0	0	0	10
TR-1	5148	655	16018	563	33	11	6

Tabla 7.2: Cantidad de metales acumulados (kg) en el pretratamiento (PN) y primer tanque reactivo (TR-1) tras 30 meses de funcionamiento de la planta DAS de Mina Esperanza (REY: tierras raras e itrio)

Durante este periodo de tiempo, se han tratado 54.381 m³ de AMD, con una media de 0.8 L/s, aunque con algunas oscilaciones en función de la pluviometría. Las tasas de retención de metales por superficie obtenidas han sido muy altas (Orden et al., 2021). Solo el pre-tratamiento ha retenido en este periodo de tiempo 6.2 toneladas de Fe y 10.5 kg de As, lo que supone un promedio de 7 kg/día de Fe y 12 g/día de As retenidos. De acuerdo con los datos hidroquímicos comentados previamente, las cantidades de metales acumulados en TR-1 son órdenes de magnitud superior a los acumulados en PN (Tabla 7.2). Cabe destacar la acumulación de Al (5 ton), Fe (16 ton), Cu (655 kg), Zn (563 kg) y REY (33 kg).

La evolución de la acidez neta a lo largo de las diferentes etapas de la planta (Fig. 7.25) corrobora la mejora sustancial de las condiciones del vertido. Este parámetro, no

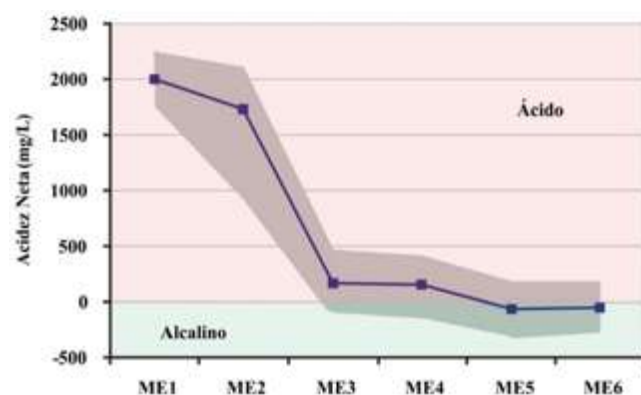


Figura 7.25: Evolución de la acidez neta a lo largo de las diferentes etapas de la planta de tratamiento de Mina Esperanza. La línea azul representa el valor medio y el campo sombreado los valores extremos durante los primeros 30 meses de funcionamiento de la planta.

solo tiene en cuenta el pH de la solución, sino que además incluye la alcalinidad y las concentraciones de los principales metales contenidos en el vertido susceptibles de generar acidez tras su precipitación. Los 2003 mg/L de acidez neta promedio en el AMD de entrada al sistema son reducidos a 165 mg/L a la salida de TR-1 (Fig. 7.25), lo cual implica una eliminación de acidez del 92%. A la salida de D-2 la acidez neta promedio es de -50 mg/L, indicando este valor negativo que el resultado final del tratamiento es un agua netamente alcalina.

Planta de tratamiento a escala real de Mina Concepción

La planta de tratamiento construida en Mina Concepción (Almonaster la Real, Huelva) es algo más compleja que la planta de Mina Esperanza comentada en el apartado anterior. En este caso el objetivo de la planta es el tratamiento del AMD procedente de la corta minera de Mina Concepción, junto con un vertido procedente de una antigua escombrera situada junto a la planta. Ambos vertidos son recogidos en sendas balsas de pretratamiento con el objetivo de oxidar el Fe(II) y que una fracción importante de este precipite antes de su entrada en el primer tanque reactivo (Fig. 7.26). La planta se construyó en 2016 con el proyecto “Ecological Treatment of Acid Drainage” (LIFE-ETAD, Ref. LIFE12 ENV/ES/000250), financiado por la UE dentro del programa LIFE+ Environment & Climate.

Desde las balsas de pretratamiento el agua ácida fluye a través de un sistema de tanques reactivos y balsas decantadoras conectadas en serie (Fig. 7.26). Los reactores TR-1 y TR-2 se basan en la tecnología DAS, y utilizan arena caliza para reaccionar con el agua ácida. Uno de los reactores TR-3 se basa en un DAS magnésico, en el que se sustituye la caliza por MgO, mientras que el otro se rellenó con witherita (BaCO_3). La disolución de la caliza eleva el pH de la solución hasta valores en torno a 6 generando alcalinidad. Bajo estas condiciones los metales trivalentes dejan de ser solubles y precipitan. En el caso del MgO, su disolución eleva el pH a valores cercanos a 9, provocando la precipitación de metales divalentes. El objetivo de utilizar la witherita fue analizar su efectividad para eliminar sulfato, además de iones

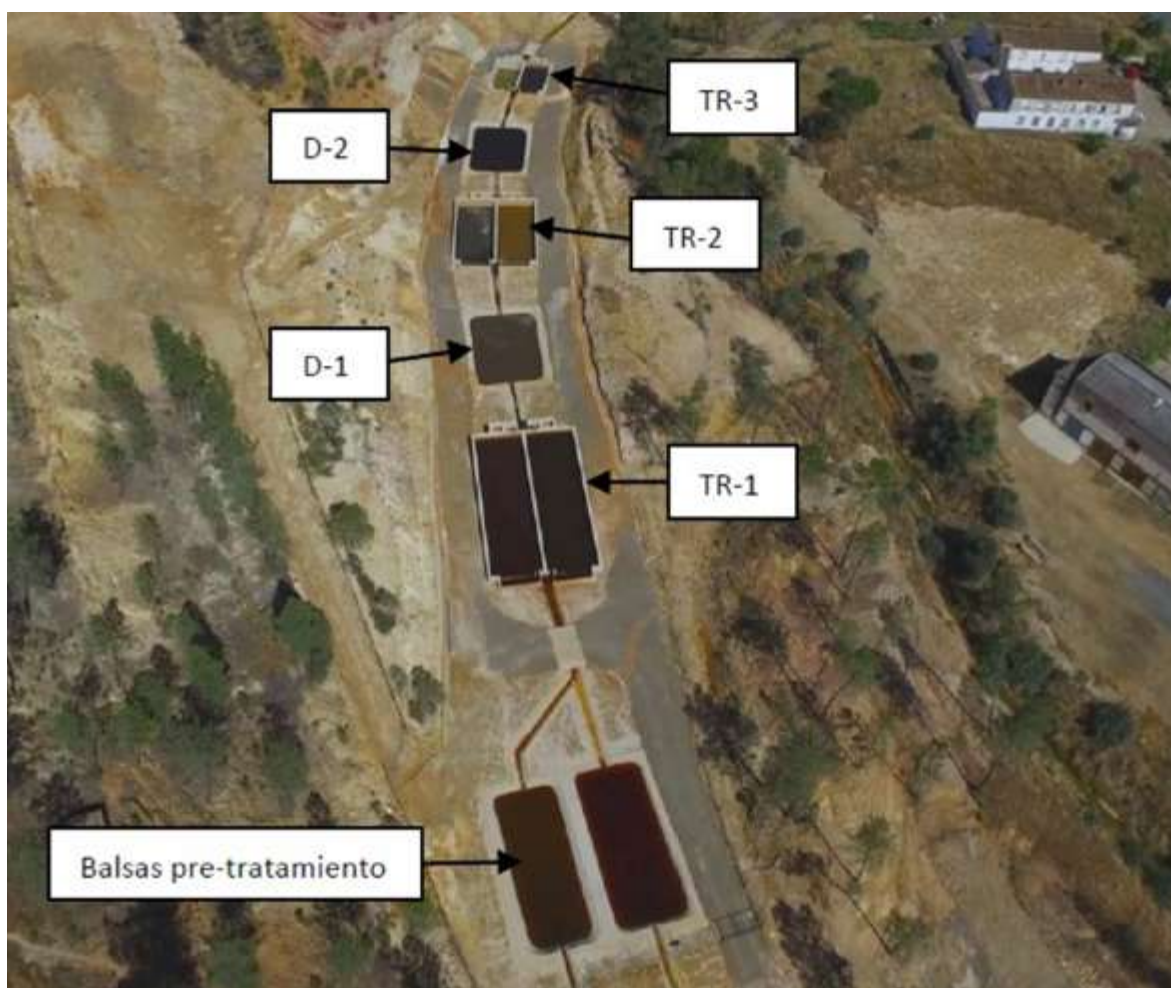


Figura 7.26: Panorámica de la configuración de la planta DAS de Mina Concepción.

divalentes. En los decantadores intermedios (D-1 y D-2) se aumenta el tiempo de residencia del agua para que la alcalinidad generada en los tanques reactivos sea consumida mediante la precipitación de los metales que no fueron retenidos en los reactores previos.

La planta de tratamiento de aguas ácidas de Mina Concepción fue inaugurada en abril de 2016 y en la actualidad sigue operativa. En el caso de esta planta, debido al carácter estacional de los vertidos que trata, su funcionamiento queda interrumpido durante los meses de verano pues se secan los vertidos de AMD (Fig. 7.27). Durante el primer año de funcionamiento fueron tratadas 20.225 m³ de aguas ácidas, con una media de 1.1 L/s sin tener en cuenta los meses de verano. No obstante, la planta está diseñada para tratar un caudal de hasta 5 L/s.

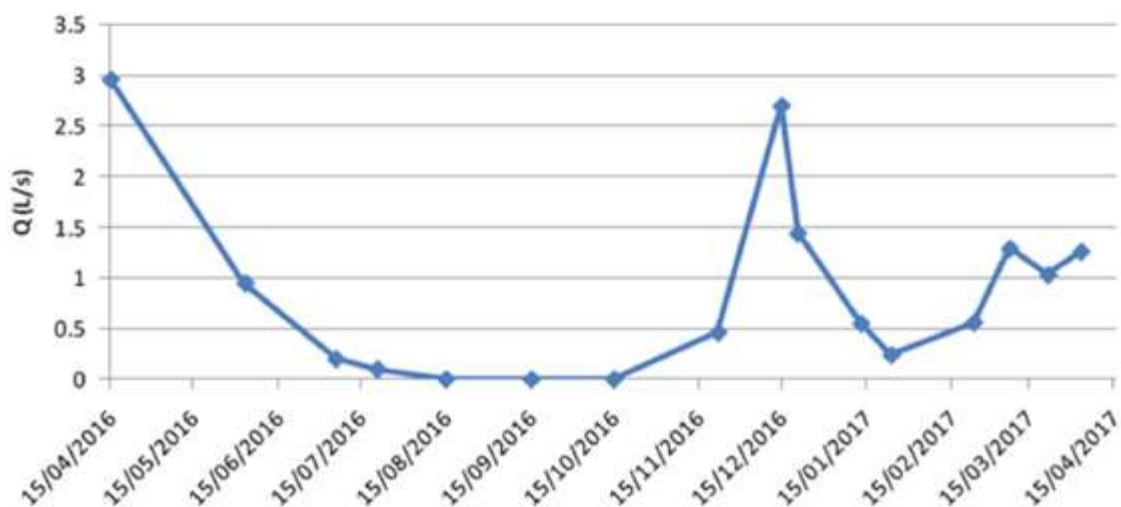


Figura 7.27: Variaciones estacionales en el caudal de entrada en la planta DAS de Mina Concepción durante su primer año de funcionamiento.

Los dos vertidos tratados en la planta de Mina Concepción, uno procedente de la corta minera (MC1) y el otro de una escombrera próxima (MC2), presentan una elevada acidez neta. El vertido MC1 presenta un promedio de 1451 mg/L de CaCO₃ equivalente, mientras que el MC2 tiene 1283 mg/L. En la tabla 7.3 se muestra la composición química (valor medio, máximo y mínimo) para los elementos más representativos de ambos vertidos para el primer año de funcionamiento de la planta.

	pH	CE mS/cm	Al mg/L	Ca mg/L	Cu mg/L	Fe mg/L	Mg mg/L	Mn mg/L	SO ₄ mg/L	Zn mg/L
MC1										
Media	2.66	2.21	85	72	11	446	103	16	2177	26
Mínimo	2.47	2.04	84	64	8	308	97	11	1815	19
Máximo	2.83	2.39	86	79	14	584	109	21	2538	32
MC2										
Media	2.76	1.45	198	72	7	48	117	3	2097	2
Mínimo	2.17	0.61	193	65	7	35	115	3	1974	2
Máximo	3.18	2.36	204	85	7	60	120	3	2175	3

Tabla 7.3: Valores de pH y conductividad eléctrica (CE, mS/cm), y concentración de elementos ayo-ritarios (mg/L) de los vertidos MC1 y MC2.

El vertido procedente de la corta (MC1) se caracteriza por tener altas concentraciones de Fe (promedio de 446 mg/L), y concentraciones medias de Cu, Mn y Zn; 11, 16 y 26 mg/L respectivamente. En cuanto a elementos minoritarios cabe destacar las elevadas concentraciones de REY (sumatorio de itrio y tierras raras) y Co, con 1200 y 1426 $\mu\text{g/L}$ de media, respectivamente. Respecto al vertido MC2, puede considerarse un drenaje ácido atípico, comparado con otros vertidos de la FPI. Tiene muy bajas concentraciones de Fe (promedio de 48 mg/L); y muy elevadas concentraciones de Al, con valores máximos superiores a los 200 mg/L. También es destacable la elevada concentración de Co (815 $\mu\text{g/L}$ de media). Los resultados y la efectividad del funcionamiento de la planta de mina Concepción (Fig. 7.28) son similares a los presentados previamente para Mina Esperanza.

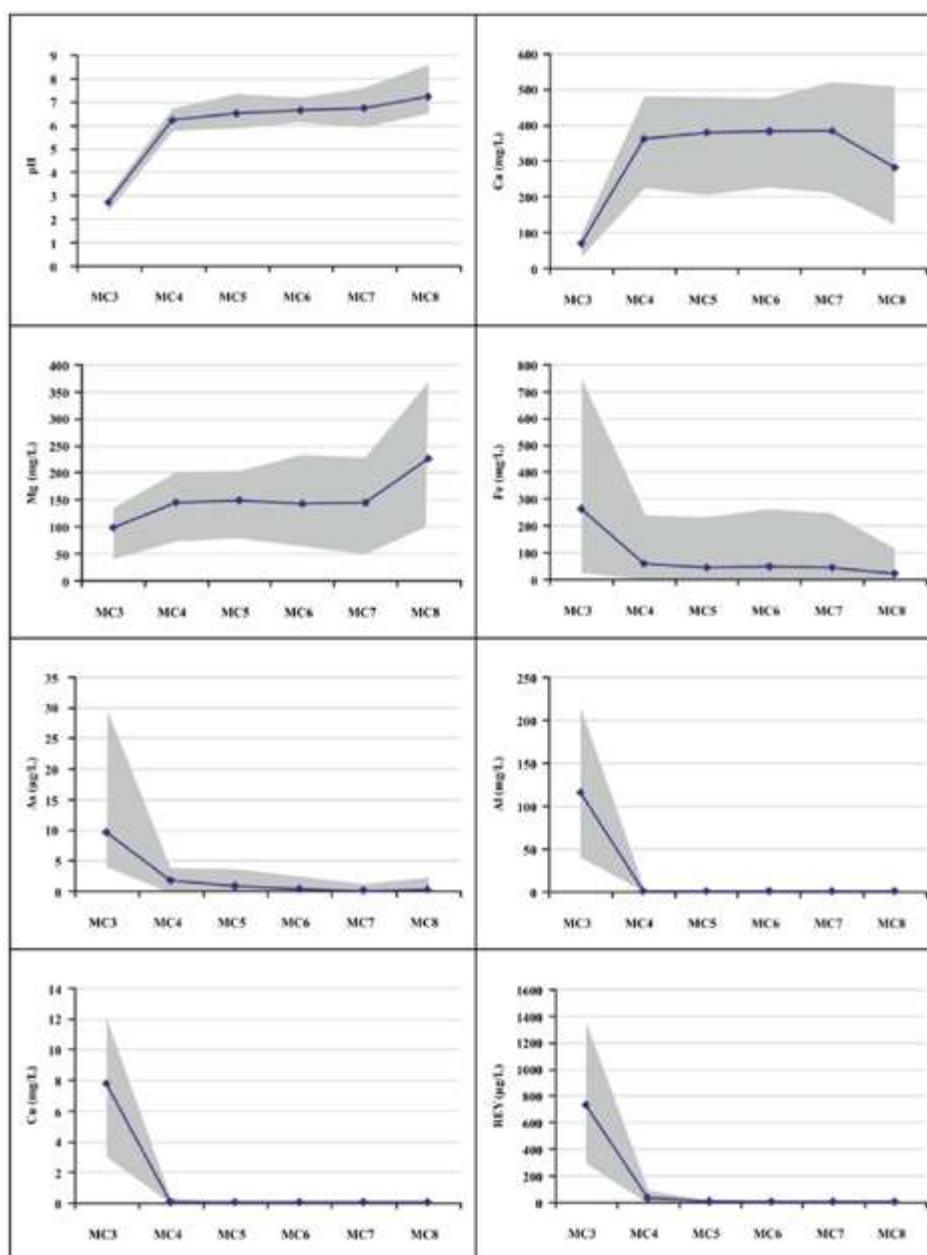


Figura 7.28: Evolución de pH y la concentración de algunos elementos representativos a lo largo de la planta DAS de Mina Concepción. La línea azul representa la media de los valores y el campo sombreado los valores extremos durante los primeros 12 meses funcionamiento de la planta. MC3 a MC8 son puntos de muestreo situados antes y después de cada tanque reactivo o decantador, ver figura 7.24.

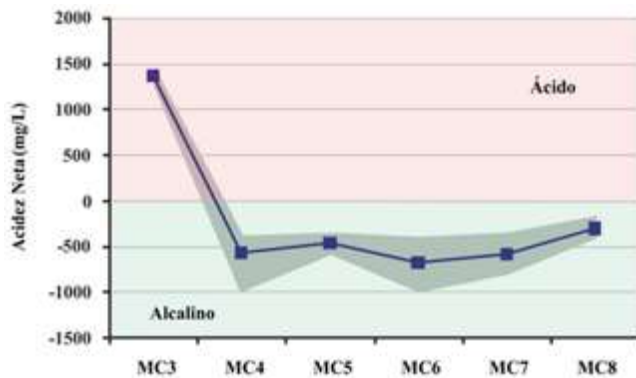


Figura 7.29: Evolución de la acidez neta a lo largo de las diferentes etapas de la planta de tratamiento Concepción. La línea azul representa el valor medio y el campo sombreado los valores extremos durante los primeros 12 meses de funcionamiento de la planta.

Durante su primer año de funcionamiento, la planta de Mina Concepción consiguió eliminar el 100% de Fe, As, Cr, Al, Cu, REY, Pb, Zn, Cd y Mn de los lixiviados de entrada; más del 95% de Co y Ni, y hasta un 68% de sulfato. Durante este periodo de tiempo el vertido final resultante ha tenido un pH superior a 7, y ha generado un agua netamente alcalina (Fig. 7.29), valores similares a los mostrados para Mina Esperanza. La mejora de la calidad del agua también queda reflejada en la aparición natural y espontánea de *Typha domingensis* (enea) en las balsas de decantación (Fig. 7.30).

Aunque en los tanques reactivos 1 y 2 con DAS-calizo se retienen la mayor parte de los contaminantes, existen algunos metales divalentes que no se eliminan completamente. Por ello, en los tanques reactivos 3 se utiliza magnesia cáustica (MgO) y witherita (BaCO₃), que consiguen elevar el pH por encima de 7-9 y producen la eliminación total de los metales divalentes y Fe(II). En el caso de la witherita se persigue, además, la reducción de la concentración de sulfatos que, aunque menos nocivo que el Fe, Al y otros metales, puede generar problemas al elevar la salinidad del medio receptor por sus altas



Figura 7.30: Aparición espontánea de *Typha domingensis* (enea) en la balsa de decantación 1, mostrando la notable mejora de la calidad del agua de entrada.

concentraciones en las aguas ácidas de mina. En la figura 7.31 se muestra como el tanque reactivo con witherita eleva el pH y reduce las concentraciones de Fe y Co hasta valores por debajo del límite de detección. A la vez se produce una importante reducción de la concentración de sulfatos (un 76% en el conjunto del sistema) debido a la precipitación de BaSO_4 (Guerrero et al., in press).

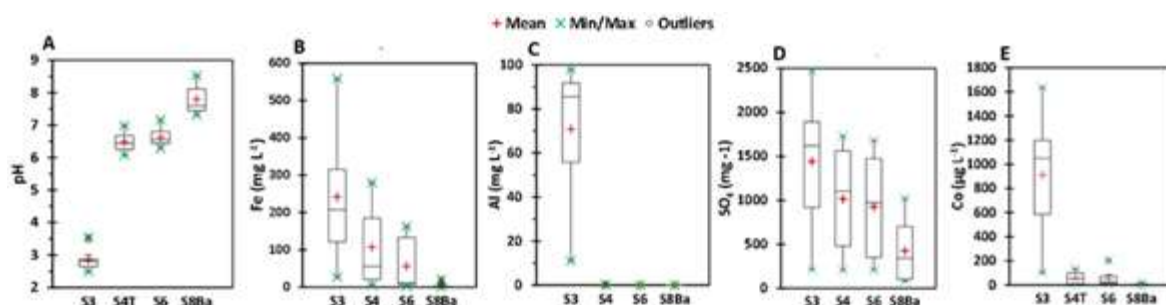


Figura 7.31: Box plot de los valores de pH y algunos elementos a lo largo de distintos puntos de la planta de Mina Concepción. S3: muestra de entrada (mezcla de los vertidos MC1 y MC2), S4: después de TR1, S6: después de TR2 con calcita, S88a: después del TR3 que contiene witherita (Guerrero et al., in press).

Por otro lado, como se ha comentado previamente, las aguas ácidas de mina de la FPI tienen elevadas concentraciones de REY (tierras raras e itrio). Estos elementos son materias primas de creciente importancia para las tecnologías modernas, y actualmente se necesitan nuevas fuentes de suministro, de forma que se consideras materia primas críticas en la Unión Europea, con una gran importancia estratégica, además de económica. Estos elementos precipitan en una zona concreta de los tanques reactivos, concentrándose y facilitando su extracción posterior. De esta forma, los primeros estudios realizados en la Faja Pirítica Ibérica muestran que los precipitados de los sistemas DAS puede representar una fuente de REY modesta, pero significativa. En este sentido, la IPB podría funcionar como un gigantesco proceso de lixiviación a escala regional en el que la lluvia y el oxígeno actúan como motores naturales sin inversión energética. Además de los beneficios ambientales de su tratamiento, se espera que la formación de AMD dure cientos de años y, por lo tanto, las reservas son prácticamente ilimitadas (Ayora et al., 2016; León et al., 2021).

7.4. CONCLUSIONES PRINCIPALES

Los costes asociados a los problemas generados por las aguas ácidas en minas de sulfuros y carbón pueden ser muy elevados y comprometer la viabilidad económica de las explotaciones. Dichos costes son muy inferiores si se planifican de manera adecuada las medidas de mitigación antes de comenzar la explotación. Por el contrario, en minas abandonadas se necesitan inversiones muy elevadas.

Los principales métodos para prevenir la generación de aguas ácidas de mina son:

- La desviación de aguas superficiales (y/o subterráneas) para evitar que entren en contacto con los materiales que contienen sulfuros.
- El sellado de galería y pozos mineros para impedir la entrada de agua a la zona minada y/o la salida de aguas ácidas. Esta medida debe estudiarse en cada caso con mucho detalle para garantizar su efectividad, así como evitar posibles liberaciones catastróficas de aguas ácidas.
- El recubrimiento de residuos mineros con distintos tipos de materiales impermeables para impedir que se pongan en contacto con el agua de las precipitaciones y el oxígeno atmosférico ('dry covers'). En balsas de finos (tailings) también se pueden

cubrir con agua ('wet covers') para limitar la cantidad de oxígeno y las reacciones de oxidación.

- La adición de materiales alcalinos para controlar el pH y, fundamentalmente, impedir el desarrollo de las bacterias acidófilas que catalizan las reacciones de oxidación.
- Otra técnica que se está ensayando en la actualidad es la microencapsulación de los granos de sulfuros para que se forme una capa químicamente inerte rodeándolos, de forma que se impida su oxidación.

El tratamiento de los lixiviados ácidos debe ser una opción posterior a los métodos preventivos en la planificación de una explotación minera. No obstante, una vez que se forman aguas ácidas, existen dos grandes grupos de opciones: tratamiento activo y tratamiento pasivo. El tratamiento activo requiere un consumo continuo de energía y reactivos, y un control exhaustivo del proceso, mientras que en el tratamiento pasivo se aprovechan procesos naturales, no requieren un consumo de energía y sólo se necesita un mantenimiento infrecuente. La metodología elegida dependerá del caudal, de las características del agua a tratar, de la calidad final requerida y de aspectos económicos. En el tratamiento activo el coste unitario por m³ suele ser mucho más elevado, pero es la única opción cuando los caudales a tratar son altos. En general, el tratamiento activo se utiliza durante la fase de explotación de las minas mientras que los pasivos se utilizan tras la clausura de la mina, cuando se pueden generar caudales pequeños de aguas ácidas durante muchos años.

El tratamiento activo incluye normalmente tres etapas: oxidación (bien por aireación mecánica o química), neutralización y precipitación de metales y sedimentación. También se pueden emplear procesos de membrana e intercambio iónico, evaporación, eliminación biológica o química de sulfato, etc.

Para el tratamiento pasivo se utilizan distintos tipos de residuos orgánicos (restos de plantas, estiércol, etc.) e inorgánicos (escorias, residuos alcalinos, suelos, etc.) para favorecer el crecimiento de vegetación o bacterias.

Existen distintos tipos de sistemas pasivos aplicables en función de la concentración de metales en el agua de entrada (especialmente importantes son las de Fe y Al), concentración de oxígeno disuelto y caudal: humedales (aerobios y anaerobios), drenes anóxicos calizos, canales óxicos calizos, balsas o cascadas de oxidación, reactores sulfatoreductores, sistemas reductores y productores de alcalinidad, etc.

En general, los métodos pasivos anteriores no son adecuados para tratar lixiviados con una alta acidez y concentración de contaminantes, como los que se tienen en la mayoría de los vertidos de la FPI, debido a que 1) las altas concentraciones de Fe y Al precipitan alrededor del material alcalino y lo pasivan (sólo se disuelve la capa más superficial), y 2) los precipitados producen problemas de atascos y colmatación. El sistema de tratamiento pasivo DAS (Substrato Alcalino Disperso), desarrollado en la Universidad de Huelva, soluciona estos problemas utilizando un material alcalino de grano fino como reactivo mezclado con virutas de madera para darle una elevada porosidad al sistema. En la actualidad existen dos plantas a escala real que utilizan esta tecnología en las minas abandonadas Esperanza y Concepción, con una gran eficacia en la eliminación de metales y acidez.

8

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.
- ACUAES (2010). Modificación nº 1 del proyecto de ejecución de las obras de la presa de Alcolea. Anejo nº 18. Calidad de Aguas. Informe Técnico, Aguas de las Cuencas de España, Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino, 149 p + Anexos.
- Achterberg, E.P., Herzl, 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.
- Adánez Sanjuán, P., Llamas Borrajo, J.F., Locutura Rupérez, J., y Garcia Cortes, A. (2014). Estudio geoquímico de los sedimentos de llanura de inundación en la cuenca de los ríos Tinto y Odiel (Huelva). *Boletín Geológico y Minero*, 125(4), 585–599.
- Allman, C.J., Gómez-Ortiz, D., Burke, A., Amils, R., Rodríguez, N., Fernández-Remolar, D. (2021). Hydrogeochemical variability of the acidic springs in the Rio Tinto headwaters (2021). *Water* 13: 2861.
- Almodóvar, G.R., Yesares, L., Sáez, R., Toscano, M., González, F., y Pons, J.M. (2019). Massive Sulfide Ores in the Iberian Pyrite Belt: Mineralogical and Textural Evolution. *Minerals* 9: 653.
- 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.
- Alvarez-Campana JM, Ramos Martínez A (2009). Impacto ambiental del drenaje ácido en obras de ingeniería: el caso de la autovía del Cantábrico y el río Eume (N Galicia). V *Congreso Nacional de Evaluación de Impacto Ambiental, Cooperación, Desarrollo y Sostenibilidad*, Córdoba, 6 p.
- Alvarez Valero, A., Sáez, R., Pérez-López, R., Delgado, J., Nieto, J.M. (2009). Evaluation of heavy metal bio-availability from Almagrera pyrite-rich tailings dam (Iberian Pyrite Belt, SW Spain) based on a sequential extraction procedure. *Journal of Geochemical Exploration* 102:87-94.
- 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., y Sanz, J.L. (2007).

- Extreme environments as Mars terrestrial analogs: The Río Tinto case. *Planetary and Space Science* 55: 370-381.
- Amils, R., Fernández-Remolar, D., et al. (2014). Río Tinto: A geochemical and mineralogical terrestrial analogue of Mars. *Life*: 4, 511–534.
- Anciola, A.L y Cossio, E. (1856). Memoria sobre las minas de Río-Tinto. Madrid, 166 p.
- Araújo, C.V., Diz, F.R., Tornero, V., Lubián, L.M., Blasco, J., y Moreno-Garrido, I. (2010). Ranking sediment samples from three Spanish estuaries in relation to its toxicity for two benthic species: The microalga *Cylindrotheca closterium* and the copepod *Tisbe battagliai*. *Environmental Toxicology and Chemistry* 29(2): 393-400.
- Arenas Posadas, C. (2017). Riotinto: el declive de un mito minero (1954-2003). *Revista de Historia Industrial* 69: 109-141
- Arroyo, M., Ruiz, F., González-Regalado, M.L., Rodríguez-Vidal, J., Cáceres, L., Olías, M., Campos, J.M. et al. (2021). Late Holocene evolution of the Tinto River estuary (SW Spain). *Scientia Marina* 85: 113-123.
- AYESA (2012). Informe sobre la calidad del agua prevista en el embalse de Alcolea. Informe Técnico, 71 p.
- Ayora, C., Caraballo M.A., Macías F., Rötting T., Carrera J., Nieto J.M. (2013). Acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt: 2. Lessons learned from recent passive remediation experiences. *Environmental Science and Pollution Research* 20: 7837-7853.
- Ayora, C., Macías, F., Torres, E., Lozano, A., Carrero, S., Nieto, J.M., Pérez-López, R., Fernández-Martínez, A., y Castillo-Michel, H. (2016). Recovery of Rare Earth Elements and Yttrium from Passive-Remediation Systems of Acid Mine Drainage. *Environmental Science & Technology* 50: 8255-8262.
- 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.
- Basallote, M.D., De Orte, M.R., DelValls, T.Á., y Riba, I. (2014). Studying the Effect of CO₂-Induced Acidification on Sediment Toxicity Using Acute Amphipod Toxicity Test. *Environmental Science & Technology*, 48(15): 8864-8872.
- Basallote, M.D., Rodríguez-Romero, A., De Orte, M.R., Del Valls, T.Á., y Riba, I. (2015). Evaluation of the threat of marine CO₂ leakage-associated acidification on the toxicity of sediment metals to juvenile bivalves. *Aquatic Toxicology*, 166: 63-71.
- Basallote, M.D., Rodríguez-Romero, A., De Orte, M.R., DelValls, T.Á., y Riba, I. (2018). CO₂ leakage simulation: effects of the pH decrease on fertilisation and larval development of *Paracentrotus lividus* and sediment metals toxicity. *Chemistry and Ecology*, 34(1): 1-21.
- 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.
- Besada, V., Bellas J., Sánchez-Marín, P., Bernardez, P., y Schultze F. (2021). Metal and metalloid pollution in shelf sediments 1 from the Gulf of Cádiz (Southwest Spain): long-lasting effects of a historical mining area. *Environmental Pollution* 295: 118675.

- Bigham J.M., Schwertmann U., Traina S. J., Winland R. L. y Wolf M. (1996). 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.
- Blodau, C. (2006). A review of acidity generation and consumption in acidic coal mine lakes and their watersheds. *Science of the Total Environment* 369, 307-332
- 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.
- Boehrer, B., Yusta, I., Magin, K., y Sánchez España, J., (2016). Quantifying, assessing and removing the extreme gas load from meromictic Guadiana pit lake, Southwest Spain. *Science of the Total Environment* 563–564: 468–477.
- Bono, J., y Olías, M., (2018). Análisis de la evolución del volumen de agua en corta Atalaya, Minas de Riotinto (Huelva). En: X Simposio del Agua en Andalucía, Club del Agua Subterránea, vol. II: 1171-1179.
- 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.
- Boyle, E.A., Chapnick, S.D., Bai, X.X., y Spivack, A., (1985). Trace metal enrichments in the Mediterranean Sea. *Earth and Planetary Science Letters*, 74(4): 405-419.
- 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.
- Bureau of Reclamation (2015). Technical evaluation of the Gold King mine incident. Denver, CO, U.S. Department of the Interior, Bureau of Reclamation, Technical Service Center.
- Cabrera, G., Pérez, R., Gómez, J.M., Ábalos, A., y Cantero, D. (2006). Toxic effects of dissolved heavy metals on *Desulfovibrio vulgaris* and *Desulfovibrio* sp. strains. *Journal of Hazardous Materials* 135(1-3): 40-46.
- Cambrollé, J., Redondo-Gómez, S., Mateos-Naranjo, E., y Figueroa, M.E., (2008). Comparison of the role of two *Spartina* species in terms of phytostabilization and bioaccumulation of metals in the estuarine sediment. *Marine Pollution Bulletin*, 56(12): 2037-2042.
- Cánovas C.R., Olias 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. (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., Olias, 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.

- Cánovas, C.R., Olías, M., Sarmiento, A.M., Nieto, J.M., Galván, L., (2012). Pollutant transport processes in the Odiel River (SW Spain) during rain events. *Water Resources Research* 48, W06508.
- Cánovas, C.R., Peiffer, S., Macías, F., Olías, M., y Nieto, J.M. (2015). Geochemical processes in a highly acidic pit lake of the Iberian Pyrite Belt (SW Spain). *Chemical Geology* 395, 144–153..
- Cánovas C.R., Olías M., Macías F., Torres E., San Miguel E.G., Galván L., Ayora C. y Nieto J.M. (2016). Water acidification trends in a reservoir of the Iberian Pyrite Belt (SW Spain). *Science of the Total Environment* 541: 400-411.
- Cánovas, C.R., Macías, F., Olías, M., Pérez López, R., y Nieto, J.M., (2017). Metal-fluxes characterization at a catchment scale: study of mixing processes and end-member analysis in the Meca River watershed (SW Spain). *Journal of Hydrology* 550, 590–602.
- Cánovas, C.R., Macías, F., y Olías, M. (2018a). Hydrogeochemical behavior of an anthropogenic mine aquifer: Implications for potential remediation measures. *Science of the Total Environment* 636: 85-93.
- Cánovas, C.R., Riera, J., Carrero, S. y Olías, M (2018b). Dissolved and particulate metal fluxes in an AMD affected stream under different hydrological conditions: The Odiel River (SW Spain). *Catena* 165: 414-424.
- Caraballo, M.A., Macías, F., Rötting, T.S., Nieto, J.M., y Ayora, C. (2011). Long term remediation of highly polluted acid mine drainage: A sustainable approach to restore the environmental quality of the Odiel river basin. *Environmental Pollution* 159: 3613-3619.
- Caro, R. (1634). Antigüedades y Principado de la ilustrísima ciudad de Sevilla y Chorographia de su Convento Jurídico, o antigua Chancillería”.
- Carro, B., Borrego, J., Morales, J.A., (2018). Estuaries of the Huelva Coast: Odiel and Tinto Estuaries (SW Spain). En: Morales, J. (Ed.), *The Spanish Coastal Systems*. Springer, Cham. Springer Nature Switzerland.
- 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.
- Castellanos, E.M., y Luque, C.J., (2022). Ecología del litoral onubense (I): marismas marales, En: *Biología de Huelva: Naturaleza, Biodiversidad, Bioindicadores y Biomarcadores* (Ed. R.Torrónteras). Servicio de Publicaciones de la Universidad de Huelva, pp. 379-416.
- CEDEX (2011). Estudio preliminar sobre el proyecto del embalse de Alcolea en el río Odiel: Calidad del agua y medidas para su utilización. Informe Técnico, Centro de Estudios y Experimentación de Obras Públicas, Madrid, 72 p + 2 Anejos.
- CEDEX (2021). Directrices para la caracterización del material dragado y su reubicación en aguas del dominio público marítimo-terrestre. Comisión Interministerial de Estrategias Marinas, 2021.
- CEDEX (2022). Estudio sobre la calidad del agua de la cuenca del Odiel en relación con el proyecto del embalse de Alcolea. Informe Técnico, Centro de Estudios y Experimentación de Obras Públicas, Madrid, 92 p + 2 Anejos

- Cesar, A., Choueri, R., Riba, I., Morales-Caselles, C., Pereira, C., Santos, A., Abessa, D., y DelValls, T.A (2007). Comparative sediment quality assessment in different littoral ecosystems from Spain (Gulf of Cadiz) and Brazil (Santos and São Vicente estuarine system). *Environment International*, 33(4): 429-435.
- Checkland S.G. (1967). *The mines of Tharsis: Roman, French and British enterprise in Spain*. George Allen & Unwin Ltd. 288 pp.
- Córdoba, F. (2022). Las bacterias extremófilas de los ríos ácidos de Huelva. En: *Biología de Huelva. Naturaleza, Biodiversidad, Bioindicadores y Biomarcadores* (Ed. Rafael Torronteras Santiago). Servicio de Publicaciones de la Universidad de Huelva, 17-50.
- 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.
- Corzo, A., Jiménez-Arias, J.L., Torres, E., García-Robledo, E., Lara, M., Papaspyrou, S., (2018). Biogeochemical changes at the sediment- water interface during redox transitions in an acidic reservoir: exchange of protons, acidity and electron donors and acceptors. *Biogeochemistry* 139 (3): 241–260.
- Courtin-Nomade, A., Bril, H., Neel, C., y Lenain, J.F., (2003). Arsenic in iron cements developed within tailings of a former metalliferous mine—Enguialès, Aveyron, France. *Applied Geochemistry*, 18(3): 395-408.
- 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.
- Cravotta, C.A., y Trahan, M. (1999). Limestone drains to increase pH and remove dissolved metals from acidic mine drainage. *Applied Geochemistry* 14, 581-606
- Cuenca C. (2019). Encapsulación in situ de sulfuros en residuos mineros para la remediación del drenaje ácido de minas. Trabajo Fin de Máster Geología y Gestión Ambiental de los Recursos Minerales. Universidad de Huelva, 61 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.
- Delgado, J., Boski, T., Nieto, J.M., Pereira, L., Moura, D., Gomes, A., Sousa, C. y García-Tenorio, R. (2012). Sea-level rise and anthropogenic activities recorded in the late Pleistocene/Holocene sedimentary infill of the Guadiana Estuary (SW Iberia). *Quaternary Science Reviews*, 33: 121-141.
- De Prado C. (1851). Minas de Riotinto. De sus circunstancias e importancia. De su enagenacion. *Revista Minera* II: 97-112.
- DGOHCA (1996). Estudio de la calidad del agua almacenada en la presa de Alcolea. Anexo nº 5 del Proyecto de la Presa de Alcolea, Dirección General de Obras Hidráulicas y Calidad del Agua, 91 p
- Dionisio Pires, M. (2021a). Síntesis sobre los posibles impactos en la calidad del agua de la futura presa de Alcolea. Informe Técnico, Deltares, Países Bajos, 42 p.
- Dionisio Pires, M. (2021b). Addendum synthesis report possible impacts on water quality by future Alcolea dam. Informe Técnico, Deltares, Países Bajos, 4 p..
- Dzombak, D.A. y Morel, F.M. (1990). *Surface Complexation Modelling: Hydrous Ferric Oxide*. John Wiley, New York.

- EEC (2001). Commission regulation (EC) No. 466/2001 of 8 March 2001 setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs. Official Journal of the European Communities. L77, pp 1–13.
- EEC (2002). Commission regulation (EC) No. 221/2002 of 6 February 2002 amending regulation n 466/2001 setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs. Official Journal of the European Communities. L37, pp 4–6.
- Elbaz-Poulichet, F., y Leblanc, M., (1996). Transfert de métaux d'une province minière à l'océan par des fleuves acides (Rio Tinto, Espagne). *C.R. Acad. Sci. Paris*, 322, 1047-1052.
- 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., Braungardt, C., Achterberg, E., Morley, N., Cossa, D., Beckers, J., Nomérange, P., Cruzado, A., y Leblanc, M., (2001). 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(18): 1961-1973.
- Elbaz-Poulichet F., Morley N. H., Beckers J. M. y Nomerange P. (2001). Metal fluxes through the Strait of Gibraltar: the influence of the Tinto and Odiel rivers (SW Spain). *Marine Chemistry* 73: 193-213.
- Essalhi, M., Sizaret, S., Barbanson, L., Chen, Y., Lagroix, F., Demory, F., Nieto, J.M., Sáez, R. y Capitán, M.A. (2011): A case study of the internal structures of gossans and weathering processes in the Iberian Pyrite Belt using magnetic fabrics and paleomagnetic dating. *Mineralium Deposita*, 46: 981-999.
- Evangelou, V.P. (1995). Pirite 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.
- Evangelou V.P. (2001). Pyrite microencapsulation technologies: Principles and potential field application. *Ecological Engineering* 17,165–178.
- Fan, R., Short, M.D., Zeng, S.J., Qian, G., Li, J., Schumann, R.C., Kawashima, N., Smart, R.S.C., y Gerson, A.R. (2017). The formation of silicate-stabilized passivating layers on pyrite for reduced acid rock drainage. *Environmental Science and Technology* 51: 11317-11325.
- Fernandez-Caliani, J.C. (2008). Una aproximación al conocimiento del impacto ambiental de la minería en la Faja Pirítica Ibérica. *Macla*, 10: 24-28.
- 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.
- 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.
- Ferrero Blanco, M.D. (1999). Capitalismo minero y resistencia rural en el suroeste andaluz. Rio Tinto, 1873-1900. Servicio de Publicaciones de la Universidad de Huelva, 240 p.

- Flores Caballero M. (1983). La rehabilitación Borbónica de las minas de Riotinto (1725-1810). *Instituto de Estudios Onubenses "Padre Marchena"*.
- Ford, K.L. (2003). Passive treatment systems for acid mine drainage. Technical Note 409, Bureau of Land Management, National Science and Technology Center, 13 p.
- Fortes-Garrido, J.C., Rodríguez-Pérez, A.M., Hernández-Torres, J.A., Caparrós-Mancera, J.J., Dávila-Martí, J.M., y Castilla-Gutiérrez, J. (2023). Comparative analysis of water extraction mechanism in Roman mines. *Foundations of Science*,
- Fuentes-López, J.M., Olías, M., León, R., Basallote, M.D., Macías, F., Moreno-González, R., y Cánovas, C.R., (2022). Stream-pit lake interactions in an abandoned mining area affected by acid drainage (Iberian Pyrite Belt). *Science of the Total Environment* 833: 155224.
- Fukushi, K., Sasaki, M., Sato, T., Yanase, N., Amano, H., y Ikeda, H., (2003). A natural attenuation of arsenic in drainage from an abandoned arsenic mine dump. *Applied Geochemistry*, 18(8): 1267-1278.
- 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.
- Galván, L. (2011). Modelización hidrológica del río Odiel: aplicación al estudio de la contaminación por drenaje ácido de minas. Tesis Doctoral. Universidad de Huelva. 394 p.
- Galván, L., Olías, M., Cánovas, C.R., Sarmiento, A.M., Nieto, J.M. (2016): Hydrological modeling of a watershed affected by acid mine drainage (Odiel River, SW Spain). Assessment of the pollutant contributing areas. *Journal of Hydrology* 540: 196-206.
- Galván, L., Olías, M., Cerón, J.C., Fernández de Villarán, R. (2021). Inputs and fate of contaminants in a reservoir with circumneutral water affected by acid mine drainage. *Science of the Total Environment* 762: 143614.
- García del Hoyo, J.J. (2010). El impacto económico de la expansión minera del siglo XIX: efectos inducidos en el tejido productivo de la provincia de Huelva. En: Patrimonio Geológico y Minero. Una apuesta por el desarrollo local sostenible. (Coord. E.M. Romero Macías). Servicio de Publicaciones Universidad de Huelva, 57-70.
- García Palomero, F. (2004). Yacimientos de la Faja Pirítica Ibérica. En: Metallum. La minería suribérica (E. Romero y J.A. Pérez Macías, Eds.), 13-29.
- 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-Ortiz, D., Fernández-Remolar, D.C., Granda, A., Quesada, C., Granda, T., Prieto-Ballesteros, O., Molina, A., Amils, R. (2014). Identification of the subsurface sulfide bodies responsible for acidity in Río Tinto source water, Spain. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 391, 36–41.
- Gómez Ruiz R. (2003). Molinos en el Río Odiel. Un estudio de arqueología Industrial en los límites del Andévalo. Junta de Andalucía. Consejería de Medio Ambiente. 138 pp.
- Gonzalo y Tarín, J. (1888). Descripción física, geológica y minera de la provincia de Huelva. Primera parte: Descripción física. Memorias de la Comisión del Mapa Geológico de España, Madrid, 274 p.

- 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.
- Grande, J.A. (ed.) (2016). Drenaje ácido de mina en la Faja Pirítica Ibérica. Técnicas de estudio e inventario de explotaciones. Servicio de Publicaciones de la Universidad de Huelva, 345 p.
- Gray, N.F (1998) Acid mine drainage composition and the implications for its impact on lotic systems. *Water Research* 32: 2122–2134.
- Guerrero, J.L., Macías, F., León, R., Pérez-López, R., Nieto, J.M. (2023). First time full-scale of BaCO₃-DAS to remove sulphate from acid mine drainage. *Macla* 27, 67-68.
- Gusek, J.J. (2002). Sulfate-Reducing Bioreactor Design and Operating Issues: Is this the Passive Treatment Technology for your Mine Drainage? 2002 NAAML 24th Annual Conference Proceedings, Park City, Utah.
- 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.
- Herzprung, P., Friese, K., Packroff, G., Schimmele, M., Wendt-Potthoff, K., y Winkler, M. (1998). Vertical and annual distribution of ferric and ferrous iron in acidic mining lakes. *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica* 26(5): 253–62.
- Hierro, A., Bolívar, J.P., Vaca, F., Borrego, J., (2012). Behavior of natural radionuclides in surficial sediments from an estuary impacted by acid mine discharge and industrial effluents in Southwest Spain. *Journal of Environmental Radioactivity*, 110: 13-23.
- Hierro, A., Olías, M., Ketterer, M.E., Vaca, F., Borrego, J., Cánovas, C.R., Bolívar, J.P., (2014). Geochemical behavior of metals and metalloids in an estuary affected by acid mine drainage (AMD). *Environmental Science and Pollution Research* 21 (4): 2611–2627.
- Hong, S., Candelone, J.P., Patterson, C.C. y Boutron, C.F. (1996). History of ancient copper smelting pollution during roman and medieval times recorded in Greenland ice. *Science* 272: 246-249.
- Hudson-Edwards, K.A. (2016). Tackling mine wastes. *Science* 352: 288-290.
- Hubbard, C.G. (2007). *Acid mine drainage generation and transport processes in the Tinto River, SW Spain*. Tesis Doctoral. Universidad de Reading.
- Igarashi, T. y Oyama, T. (1999). Deterioration of water quality in a reservoir receiving pyrite bearing rock drainage and its geochemical modeling. *Engineering Geology* 55: 45–55.
- INAP (2014). The Global Acid Rock Drainage Guide. International Network for Acid Prevention.
- 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.

- Jofre-Meléndez, R., Torres, E., Ramos-Arroyo, Y.R., Galván, L., Ruiz-Cánovas, C., Ayora, C. (2017). Reconstruction of an acid water spill in a mountain reservoir. *Water* 9: 613.
- Kabata-Pendias, A., y Pendias, H. (2001). Trace elements in soils and plants CRC Press Inc. Boca Raton, FL, USA.
- Kang C.U., Jeon B.H., Park S.S., Kang J.S., Kim K.O., Kim D.K., Choi U.K. y Kim S.J. (2015). Inhibition of pyrite oxidation by surface coating: a long-term field study. *Environmental Geochemistry & Health* 38: 1137–1146
- 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, Val-sami-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.
- Kling, G.W., Kusakabe, M., Maley, J., Tchoua, F.M., y Tietze, K., (1990). Conclusions from Lake Nyos disaster. *Nature* 348, 201.
- 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 Duck-town Mining District, Tennessee. *Applied Geochemistry* 17: 569-581.
- León R., Macías F., Cánovas C.R., Pérez-López R., Ayora C., Nieto J.M. y Olias M. (2021). Mine waters as a secondary source of rare earth elements worldwide: The case of the Iberian Pyrite Belt. *Journal of Geochemical Exploration* 224: 106742.
- León R., Romero-Matos J., Macías F., Sanjuan E. y Nieto J.M. (2023). Actuaciones encaminadas a la reducción de los aportes difusos de Drenaje Ácido de Mina de la Mina de Riotinto a las cuencas de los ríos Odiel y Tinto (Huelva). *Geogaceta*, 73, 63–66.
- Long, E.R., MacDonald, D.D., Smith, S.L., Calder, F.D., (1995). Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. *Environmental Management* 19: 81-97.
- 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-González N., Borrego J., Morales J. A., Carro B. y Lozano-Soria O. (2006). Metal fractionation in oxic sediments of an estuary affected by acid mine drainage (SW Spain). *Estuarine Coastal and Shelf Science* 68: 297-304.

- 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.
- Lozano, A., Ayora, C., Macías, F., León, R., Gimeno, M.J., Auqué, L., (2020). Geochemical behavior of rare earth elements in acid drainages: Modeling achievements and limitations. *Journal of Geochemical Exploration*, 216: 106577.
- Luque, C.J., Castellanos, E.M., Castillo, J.M., Gonzalez, M., Gonzalez-Vilches, M.C., Figueroa, M.E, (1999). Metals in halophytes of a contaminated estuary (Odiel Saltmarshes, SW Spain). *Marine Pollution Bulletin*, 38(1): 49-51.
- Macías F., Caraballo M.A., Rötting T., Pérez-López R., Nieto J.M., y Ayora C. (2012a). From highly polluted Zn-rich acid mine drainage to non-metallic waters: Implementation of a multi-step alkaline passive treatment system to remediate metal pollution. *Science of the Total Environment* 433: 323-330.
- Macías F., Caraballo M.A., Nieto J.M., Rötting T., y Ayora C. (2012b). Natural pretreatment and passive remediation of highly polluted acid mine drainage. *Journal of Environmental Management* 104: 93-100.
- Macías F., Caraballo M.A., Nieto J.M. (2012c). Environmental assessment and management of metal-rich wastes generated in acid mine drainage passive remediation systems. *Journal of Hazardous Materials* 229-230: 107-114.
- 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
- Madoz, P. (1845 a 1850): Diccionario Geográfico-Estadístico-Histórico de España y sus posesiones de ultramar. Madrid, 16 tomos.
- Martin, J., Martínez-Aguirre, A., Respaldiza, M., y Da Silva, M., (1997). Anthropogenic contamination analyzed by TPIXE in samples from the Odiel salt marsh at the SW Spain. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 223: 33-40.
- Martín Crespo, T., De Ignacio-San José, C., Gómez-Ortiz, D., Martín-Velázquez, S., y Lillo-Ramos, J. (2010). Monitoring study of the mine pond reclamation of Mina Concepción, Iberian Pyrite Belt (Spain). *Environmental Earth Science* 59: 1275-1284.
- Martín-Díaz, M.L., Jiménez-Tenorio, N., Sales, D., y DeValls, T.A. (2008). Accumulation and histopathological damage in the clam *Ruditapes philippinarum* and the crab *Carcinus maenas* to assess sediment toxicity in Spanish ports. *Chemosphere* 71(10): 1916-1927.
- Mateos-Naranjo, E., Redondo-Gómez, S., Cambrollé, J., Luque, T., y Figueroa, M. (2008). Growth and photosynthetic responses to zinc stress of an invasive cordgrass, *Spartina densiflora*. *Plant Biology* 10(6): 754-762.
- Mayes W.M, y Jarvis A.P (2016). Mine water outbreak and stability risks: examples and challenges from England and Wales. En: Proceedings IMWA 2016, Freiberg, Germany, 1078-1083.

- 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.
- MEND (2004). Design, construction and performance monitoring of cover systems for waste rock and tailings. Mine Environment Neutral Drainage program, Report 2.21.4 vol. 1, Canadá.
- MEND (2007). Macro-scale cover design and performance monitoring manual. Mine Environment Neutral Drainage program, Report 2.21.5, Canadá.
- Moreno, C., Capitán, M.A., Doyle, M., Nieto, J.M., Ruiz, F. y Sáez, R. (2003): Edad mínima del gossan de las Cruces: implicaciones sobre la edad del inicio de los ecosistemas extremos en la Faja Pirítica Ibérica. *Geogaceta*, 33: 67-70.
- Moreno, C. y González F. (2004): Estratigrafía, capítulo: Zona Sudportuguesa. En: Vera, J. A. (Ed.). *Geología de España*. SGE-IGME, Madrid. 199-222.
- Moreno Bolaños, A. (2011). Mineral extraído en minas de Riotinto (1725-2002). En: Río Tinto. Historia, Patrimonio Minero y Turismo Cultural (Eds: Pérez Macías, J.A., Delgado Domínguez, A., Pérez López, J.M., García Delgado, F.J.). Servicio de Publicaciones: Universidad de Huelva, 761-770.
- Moreno-González, R., Olías, M., Macías, F., Cánovas, C.R., y Fernández de Villarán, R. (2018). Hydrological characterization and prediction of flood levels of acidic pit lakes in the Tharsis mines, Iberian Pyrite Belt. *Journal of Hydrology* 566: 807-817.
- Moreno González, R., Cánovas, C.R., Olías, M., Macías, F. (2020). Seasonal variability of extremely metal rich acid mine drainages from the Tharsis mines (SW Spain). *Environmental Pollution* 259: 113829.
- Moreno-González, R., Olías, M., Cánovas, C.R., Basallote, M.D., Rodrigo García, A., (2023). Evolución del nivel del agua en una corta inundada de la Faja Pirítica Ibérica: Implicaciones ambientales. *Geogaceta*, 73, 55-58.
- 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.
- Muñoz-Rodríguez, A.F., Izquierdo-Infante, M.D., y Gullón, E.S. (2022). Síntesis de la flora de la provincia de Huelva, Biología de Huelva: Naturaleza, Biodiversidad, Bioindicadores y Biomarcadores. Universidad de Huelva, pp. 77-114.
- Nieto J.M., Sarmiento A.M., Olías M., Cánovas C.R., Riba I., Kalman J. y Delvals 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.
- Nieto, J.M., Sarmiento, A.M., Canovas, C.R., Olias, M., y Ayora, C., (2013). Acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt: 1. Hydrochemical characteristics and pollutant load of the Tinto and Odiel rivers. *Environmental Science and Pollution Research*, 20(11): 7509-7519.
- Nocete, F. (2004). Odiel: Proyecto de investigación arqueológica para el análisis del origen de la desigualdad social en el suroeste de la Península Ibérica. Monografías Arqueología nº 19. Consejería de Cultura de la Junta de Andalucía, 409 pp.

- 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.
- Nocete, F. (2006). The first specialised copper industry in the Iberian Peninsula: Cabezo Juré (2900-2200 BC). *Antiquity*, 80: 646-654.
- Nocete, F., Queipo, G., Sáez, R., Nieto, J.M., Inacio, N., Bayona, M.R., Peramo, A. y Cruz-Auñón, R. (2008). Specialised copper industry in the political centres of the Guadalquivir Valley during the Third Millennium BC: The smelting quarter of Valencina de la Concepción, Sevilla, Spain (2750-2500 BC). *Journal of Archaeological Sciences*, 35: 717-732.
- 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.
- Nordstrom, D.K. (2015). Baseline and premining geochemical characterization of mined sites. *Applied Geochemistry* 57: 17-34.
- Öhlander, B., Chatwin, T., y Alakangas, L. (2012). Management of Sulfide-Bearing Waste, a Challenge for the Mining Industry. *Minerals* 2: 1-10.
- Olías M., Nieto J. M., Sarmiento A. M., Cerón J. C. y Cánovas C. R. (2004). Seasonal water quality variations in a river affected by acid mine drainage: The Odiel river (south west Spain). *Science of the Total Environment* 333: 267-281.
- Olías M., Cánovas C., Nieto J. M. y Sarmiento A. M. (2006). Evaluation of the dissolved contaminant load transported by the Tinto and Odiel rivers (South West Spain). *Applied Geochemistry* 21: 1733-1749.
- Olías M., Nieto J.M, Galvan L., Sarmiento A.M. y Cánovas, C.R. (2007). Sobre la calidad del agua del futuro embalse de Alcolea (Cuenca del río Odiel, Huelva) *Geogaceta* 42: 59-62
- Olías, M., Nieto, J.M., Sarmiento, A.M., Cánovas, C.R. (2010). La contaminación minera de los ríos Tinto y Odiel. Informe Técnico. Facultad de Ciencias Experimentales de la Universidad de Huelva. 166 p.
- Olías, M., Nieto, J.M., Sarmiento, A.M., Cánovas, C.R., y Galván, L., (2011). Water Quality in the Future Alcolea Reservoir (Odiel River, SW Spain): A Clear Example of the Inappropriate Management of Water Resources in Spain. *Water Resources Management* 25, 201–215.

- Olías, M. y Nieto J.M. (2012). El impacto de la minería en los ríos Tinto y Odiel a lo largo de la Historia. *Revista de la Sociedad Geológica de España* 25: 177-192.
- Olías, M. y Nieto J.M. (2015). Background Conditions and Mining Pollution throughout History in the Río Tinto (SW Spain). *Environments* 2: 295-316.
- Olías, M., Nieto, J.M, Macías, F. (2018). Propuesta para el plan de restauración de la contaminación minera de la cuenca del río Odiel. Informe Técnico. 118 p.
- Olías, M., Cánovas, C.R., Basallote, M.D., Macías, F., Pérez-López, R., Moreno-González, R., Millán-Becerro, R., Nieto, J.M. (2019). Causes and impacts of a mine water spill from an acidic pit lake (Iberian Pyrite Belt). *Environmental Pollution* 250: 127-136.
- Olías, M., Cánovas, C.R., Macías, F., Basallote, M.D., y Nieto, J.M. (2020). The Evolution of Pollutant Concentrations in a River Severely Affected by Acid Mine Drainage: Río Tinto (SW Spain). *Minerals* 10: 598.
- Olías, M., Cánovas, C.R., Basallote, M.D. (2021). Surface and Groundwater Quality Evolution in the Agrio and Guadiamar Rivers After the Aznalcollar Mine Spill (SW Spain): Lessons Learned. *Mine Water and the Environment* 40: 235-249.
- Olías, M., Cánovas, C.R, Moreno González, R., Macías, F., y Nieto, J.M. (2022). Factores condicionantes de la acidificación de embalses por lixiviados mineros en la Faja Pirítica Ibérica. *Revista De La Sociedad Geológica De España*, 35(2), 28–40.
- Oliva, M., José Vicente, J., Gravato, C., Guilhermino, L., y Galindo-Riaño, M.D (2012). Oxidative stress biomarkers in Senegal sole, *Solea senegalensis*, to assess the impact of heavy metal pollution in a Huelva estuary (SW Spain): Seasonal and spatial variation. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 75: 151-162.
- Orden S., Macías F., Cánovas, C.R., Nieto, J.M. Pérez-López, R. y Ayora C. (2021). Eco-sustainable passive treatment for mine waters: Full-scale and long-term demonstration. *Journal of Environmental Management* 280: 111699.
- Ortiz Mateo, M. (2004). Las escorias de Riotinto. *De Re Metallica* 2: 9–22.
- Ortiz Mateo, M. y Romero Macías, E. (2004). La metalurgia de las minas de Riotinto, desde su rehabilitación hasta su alquiler al Marqués de Remisa (1725-1849) y obtención de indicadores ambientales del consumo de combustible en los procesos metalúrgicos. *Boletín Geológico y Minero*, 115: 103-114.
- 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.
- 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., Macías, F., Cánovas, C.R., Sarmiento, A.M., y Pérez-Moreno, S.M., (2016). Pollutant flows from a phosphogypsum disposal area to an estuarine environment: An insight from geochemical signatures. *Science of the Total Environment*, 553: 42-51.

- Pérez Macías J.A. (1996). Metalurgia extractiva prerromana en Huelva. Servicio de publicaciones de la Universidad de Huelva.
- Pérez Macías, J.A. y Delgado Domínguez, A. (2011). Ingeniería minera antigua y medieval en el suroeste ibérico. *Boletín Geológico Ibérico* 122: 3-16
- Pinedo Vara I. (1963). *Piritas de Huelva. Su historia, minería y aprovechamiento*. Summa. Madrid, Spain. 1003 pp.
- Pozo, G., Pongy, S., Keller, J., Ledezma, P., y Freguia, S., (2017). A novel bioelectrochemical system for chemical-free permanent treatment of acid mine drainage. *Water Research* 126: 411–420.
- Prenda, J. (2022). Ictiofauna continental onubense. En: *Biología de Huelva* (Ed. Torronteras Santiago, R.), Servicio de Publicaciones de la Universidad de Huelva, 295-334.
- Preston, S.D, Bierman, V.J, y Silliman, S.E (1989). An evaluation of methods for the estimation of tributary mass loads. *Water Resources Research* 25:1379–89.
- Quilbé, R., Rosseau, A.N., Duchemin, M., Pouling, A., Gangbazo, G., y Villeneuve, J.P. (2006). Selecting a calculation method to estimate sediment and nutrient loads in streams: application to the Beaurivage River (Québec, Canada). *Journal of Hydrology* 326, 295–310.
- Rainbow, P.S. y White, S.L. (1989). Comparative strategies of heavy metal accumulation by crustaceans: zinc, copper and cadmium in a decapod, an amphipod and a barnacle. *Hydrobiologia* 174: 245-262.
- Raiswell, R.R y Canfield, D.E., (2012). The iron biogeochemical cycle, past and present. *Geochemical Perspectives* 1: 1–220.
- Regenspurg S. y Pfeiffer S. (2005). Arsenate and chromate incorporation in schwertmannite. *Applied Geochemistry* 20: 1226–1239.
- Riba, I., Casado-Martínez, C., Forja, J.M., y DelValls, A. (2004). Sediment quality in the Atlantic coast of Spain. *Environmental Toxicology Chemistry* 23(2): 271-82.
- Riba, I., Blasco, J., Jiménez-Tenorio, N., DelValls, T.Á., (2005). Heavy metal bioavailability and effects: I. Bioaccumulation caused by mining activities in the Gulf of Cádiz (SW, Spain). *Chemosphere* 58(5): 659-669.
- 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).
- Rodríguez-Estival, J., Sánchez, M.I., Ramo, C., Varo, N., Amat, J.A., Garrido-Fernández, J., Hornero-Méndez, D., Ortiz-Santaliestra, M.E., Taggart, M.A., Martínez-Haro, M., Green, A.J., y Mateo, R., (2019). Exposure of black-necked grebes (*Podiceps nigricollis*) to metal pollution during the moulting period in the Odiel Marshes, Southwest Spain. *Chemosphere* 216: 774-784.
- Rodríguez-Romero, A., Jiménez-Tenorio, N., Basallote, M.D., De Orte, M., Blasco, J., y Riba, I. (2014). Predicting the Impacts of CO₂ Leakage from Subseabed Storage: Effects of Metal Accumulation and Toxicity on the Model Benthic Organism *Ruditapes philippinarum*. *Environmental Science & Technology*, 48(20): 12292-12301.

- 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.
- Romero, V., Ruiz, F., Prudencio, M.I., Muñoz, J.M., Rodríguez-Vidal, J., Gómez, P. et al. (2023). Rare earth elements as statistical sentinels of pollution and paleoenvironments?: Application to a highly polluted estuary in southwestern Spain. *Marine Pollution Bulletin* 186: 114419.
- Rosado, D., Usero, J., y Morillo, J., (2015). Application of a new integrated sediment quality assessment method to Huelva estuary and its littoral of influence (Southwestern Spain). *Marine Pollution Bulletin*, 98(1): 106-114.
- 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.
- Rothenberg, B., y García Palomero, F. (1986). The Rio Tinto enigma-no more. Institute for Archaeo-Metallurgical Studies Newsletter 8: 3–5.
- Rötting, T.S. (2007). Dispersed Alkaline Substrate (DAS): A novel option for the passive treatment of waters with high metal concentrations. Tesis Doctoral, Instituto de Ciencias de la Tierra “Jaume Almera”, CSIC, pp. 136.
- 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.
- Rufo, L., Rodríguez, N., Amils, R., de la Fuente, V., y Jiménez-Ballesta, R., (2007). Surface geochemistry of soils associated to the Tinto River (Huelva, Spain). *Science of the Total Environment* 378(1-2): 223-227.
- 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., (2001). Trace Metals in Estuarine Sediments from the Southwestern Spanish *Coastal Marine Pollution Bulletin* 42: 481-489.
- 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.
- Ruiz, F, Rodríguez Vidal, J., Cáceres, L.M., Olías, M., González-Regalado M.L., Campos, J.M. et al. (2020). Silver and copper as pollution tracers in Neogene to Holocene estuarine sediments from southwestern Spain. *Marine Pollution Bulletin* 150: 110704.
- Sainz, A., Grande, J.A., y de la Torre, M.L. (2003). Odiel River, acid mine drainage and current characterisation by means of univariate analysis. *Environment International* 29: 51-59.
- Sainz, A. y Ruiz, F. (2006). Influence of the very polluted inputs of the Tinto-Odiel system on the adjacent litoral 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.
- Sánchez España J., Lopez Pamo E., Santofimia E., Aduvire O., Reyes J. y Baretino, D. (2005). 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., 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., López Pamo, E., Santofimia Pastor, E. y Diez Ercilla, M. (2008a). The acidic pit lakes of the Iberian Pyrite Belt: An approach to their physical limnology and hydrogeochemistry. *Applied Geochemistry* 23: 1260-1287.
- Sánchez España, J., González-Toril, E.G., Lopez Pamo, E., Amils, R., Diez Ercilla, M., Santofimia Pastor, E. y San Martín_Úriz, P. (2008b). 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., Pamo, E.L., Diez, M., y Santofimia, E., (2009). Physico-chemical gradients and meromictic stratification in Cueva de la Mora and other acidic pit lakes of the Iberian Pyrite Belt. *Mine Water and the Environment* 28, 15–29.
- Sánchez España, J., Yusta Arnal, I., y Bohrer, B., (2021). Monitorización y análisis de la desgasificación del lago de la Corta Guadiana (minas de Herrerías, Huelva). Informe Final. Instituto Geológico y Minero de España, Madrid, Informes Técnicos, nº 13, 104 p.
- Sánchez-Moyano, J.E., y García-Asencio, I. (2010). Crustacean assemblages in a polluted estuary from South-Western Spain. *Marine Pollution Bulletin* 60(10): 1890-1897.
- Sanjosé, I., Navarro-Roldán, F., Montero, Y., Ramírez-Acosta, S., Jiménez-Nieva, F., Infante-Izquierdo, M.D., Polo-Ávila, A., y Muñoz-Rodríguez, A. (2022). The Bioconcentration and the Translocation of Heavy Metals in Recently Consumed *Salicornia ramosissima* J. Woods in Highly Contaminated Estuary Marshes and Its Food Risk. *Diversity* 14(6): 452.
- 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, Olias, 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., Olías, M. y Cánovas, C.R. (2009b). 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 Boyle, E.A. (1988). Zinc, chromium, vanadium and iron in the Mediterranean Sea. Deep Sea Research Part A. *Oceanographic Research Papers*, 35(8): 1319-1334.

- Singer P.C., y Stumm W. (1970). Acid mine drainage: the rate limiting step. *Science* 167: 1121-1123.
- Skousen, J. (2014). Overview of acid mine drainage treatment with chemicals. In: James et al. (eds), *Acid mine drainage, rock drainage, and acid sulfate soils. Causes, Assessment, Prediction, Prevention and Remediation*. Ed. John Wiley & Sons, USA, 486 p.
- Skousen, J., Zipper, C.E., Rose, A., Ziemkiewicz, P.F., Nairn, R., McDonald, M.L., y Kleinmann, R.L. (2017). Review of Passive Systems for Acid Mine Drainage Treatment. *Mine Water and the Environment* 36: 133-153
- Skousen, J.G., Ziemkiewicz, P.F., y McDonald, L.M. (2019). Acid mine drainage formation, control and treatment: Approaches and strategies. *The Extractive Industries and Society* 6: 241–249.
- 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.
- Spivack, A., Husted, S., y Boyle, E., (1983). Copper, nickel and cadmium in the surface waters of the Mediterranean. En: *Trace metals in sea water* (Ed. C.S. Wong), Springer, New York, pp: 505-512.
- Stumm W. y Morgan J. (1996). *Aquatic Chemistry. Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*. Environmental Science and Technology. New York. 1022 pp.
- Torres, E., Ayora, C., Cánovas, C.R., García-Robledo, E., Galván, L., y Sarmiento, A.M., (2013). Metal cycling during sediment early diagenesis in a water reservoir affected by acid mine drainage. *Science of the Total Environment* 461 (462): 416–429.
- Torres, E., Ayora, C., Jiménez-Arias, J.L., García-Robledo, E., Papaspyrou, S., y Corzo, A. (2014). Benthic metal fluxes and sediment diagenesis in a water reservoir affected by acid mine drainage: a laboratory experiment and reactive transport modelling. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 139, 344–361.
- Torres, E., Couture, R.M., Shafei, B., Nardi, A., Ayora, C., Van Cappellen, P., (2015). Reactive transport modelling of early diagenesis in a reservoir lake affected by acid mine drainage: trace metals, lake overturn, benthic fluxes and remediation. *Chemical Geology* 419, 75–91.
- Torres, E., Galván, L., Cánovas, C.R., Soria-Piriz, S., Arbat-Bofill, M., Nardi, A., Papaspyrou, S., y Ayora, C., (2016). Oxycline formation induced by Fe (II) oxidation in a water reservoir affected by acid mine drainage modeled using a 2D hydrodynamic and water quality model - CE-QUAL-W2. *Science of the Total Environment* 562: 1–12.
- 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(7): 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.
- Usero, J., Morillo, J., y El Bakouri, H., (2008). A general integrated ecotoxicological method for marine sediment quality assessment: Application to sediments from littoral ecosystems on Southern Spain's Atlantic coast. *Marine Pollution Bulletin*, 56(12): 2027-2036.

- Utgikar, V.P., Tabak, H.H., Haines, J.R., y Govind, R. (2003). Quantification of toxic and inhibitory impact of copper and zinc on mixed cultures of sulfate-reducing bacteria. *Biotechnology Bioengineering*. 82: 306-312.
- Valente, T., Grande, J.A., de la Torre, M.L., Gomes, P., Santisteban, M., Borrego, J., y Sequeira Braga, M.A. (2015). Mineralogy and geochemistry of a clogged mining reservoir affected by historical acid mine drainage in an abandoned mining area. *Journal of Geochemical Exploration* 157: 66-76.
- 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., 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., y 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.
- Walton-Day, K., y Mills, T.J (2015). Hydrogeochemical effects of a bulkhead in the Dinero mine tunnel, Sugar Loaf mining district, near Leadville, Colorado. *Applied Geochemistry* 62: 61-74.
- 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.
- Wetzel, D.B., (2001). Limnology, 3rd ed., Lake and river ecosystems. Academic Press, San Diego, California.
- Wu, H., Wang, R., Yan, P. et al. (2023). Constructed wetlands for pollution control. *Nature Reviews Earth & Environment* 4: 218–234.
- 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. Hidrology, Pollution, Remediation. Environmental Pollution*. Kluwer Academic Publishers. Dordrecht. Vol. 5, 442 pp.
- Zänker 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.
- Zhou Y., Fan R., Short M.D., Li J., Schuman R.C., Xu H., Smart R., Gerson A.R y Qian G. (2018). Formation of Aluminum Hydroxide-Doped Surface Passivating Layers on Pyrite for Acid Rock Drainage Control. *Environmental Science and Technology* 52, 11786–11795
- 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.