

# ESTUDIO HIDROQUÍMICO DE LOS EMBALSES AFECTADOS POR PROCESOS DE DRENAJE ÁCIDO DE MINA EN LA FAJA PIRÍTICA IBÉRICA

Santisteban María<sup>a</sup>, Grande, Jose Antonio<sup>a</sup>, de la Torre, María Luisa<sup>a</sup>, Valente, Teresa<sup>b</sup>, Barrio-Parra, Fernando<sup>c</sup>, Izquierdo, Miguel<sup>c</sup>, González, María José<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Escuela Técnica Superior de Ingeniería. Universidad de Huelva. Campus La Rábida. Ctra. Palos de la Frontera s/n. 21819. Palos de la Frontera. Huelva. Email: maria.santisteban@dimme.uhu.es

<sup>b</sup> Institute of Earth Sciences, Pole of the University of Minho, Campus de Gualtar, 4710-057 Braga, Portugal.

<sup>c</sup> Laboratorio de Investigación e Ingeniería Geoquímica Ambiental (LI2GA). Universidad politécnica de Madrid. c/ Alenza 4. 28003. Madrid.

## RESUMEN

En Europa, los principales problemas de contaminación por metales pesados en las aguas de ríos y embalses están asociados al drenaje ácido de mina, que tiene lugar en la Faja Pirítica Ibérica (FPI), en el suroeste de Europa. La intensa actividad minera en esta zona metalogénica ha dejado en las cuencas de los ríos afectados un legado de 86 minas abandonadas, con sus pozos, socavones y cortas, sus innumerables kilómetros de túneles y sus 200 millones de m<sup>3</sup> de residuos dispersos en centenares de escombreras y balsas mineras, constituyendo todos ellos, focos contaminantes que afectan a las aguas y sedimentos de ríos y embalses. El problema adquiere una

especial importancia, cuando estas aguas contaminadas por drenaje ácido de mina llegan a los embalses, reduciendo sus usos. Este trabajo se centra en caracterizar las cargas contaminantes transportadas a los embalses presentes en la red fluvial de la Faja Pirítica Ibérica, que se encuentran afectados por procesos de Drenaje Ácido de Mina, así como la modelización del proceso. Este estudio permite obtener una visión real del estado hidroquímico de los embalses, con especial atención en los contaminantes menos deseables.

## ABSTRACT

In Europe, one of the main problems of metals pollution in rivers and reservoirs is promoted by acid mine drainage (AMD), occurring in the Iberian Pyrite Belt (IPB) in the SW of Europe. The intense mining activity in this metallogenic region left a legacy of 86 abandoned mines, with about 200 million m<sup>3</sup> of wastes dispersed by innumerable tailings, mining dams and waste dumps, which constitute nowadays sources of pollution, affecting the waters and sediments of the

receiving rivers. The problem becomes more important when these AMD polluted streams reach the water reservoirs, reducing their uses. The main objective of this thesis is to characterize the pollutant loads transported to the reservoirs by acid mine drainage and to model the global process. This study gives a real vision of the hydrochemical state of the reservoirs, with special attention to the less desirable contaminants.

## 1. INTRODUCCIÓN

La contaminación de las redes fluviales por drenaje ácido de mina constituye uno de los más graves tipos de contaminación hídrica, por su naturaleza, extensión y dificultad de resolución (Azcue, 1999), así como por los costes económicos de su remediación (Commonwealth of Pennsylvania, 1994).

El drenaje ácido es un proceso que tiene lugar cuando un mineral sulfurado entra en contacto con el oxígeno y la humedad atmosférica, produciéndose la oxidación de los sulfuros, un aumento de la acidez de las aguas, así como de su contenido en elementos trazas y sulfatos hasta valores extremos (USEPA, 1994;

Lyew and Sheppard, 2001; Grande et al., 2005). Este proceso de oxidación puede tener su origen de forma natural en los yacimientos de sulfuros, cuando éstos afloran en superficie, denominándose en este caso drenaje ácido de roca o ARD (iniciales anglosajonas de Acid Rock Drainage).

En Andalucía, los principales problemas de contaminación por metales pesados en general, en las aguas de los ríos, embalses y pozos están asociados con el drenaje ácido de mina, que se deben a la presencia en esta Comunidad de la Faja Pirítica Ibérica, la cual constituye uno de los mayores depósitos mundiales de sulfuros (Leistel et al., 1998). Esta formación geológica, con una

## SESIÓN 2. HIDROGEOQUÍMICA Y GEOQUÍMICA

Estudio hidroquímico de los embalses afectados por procesos de Drenaje Ácido de Mina en la Faja Pirítica Ibérica

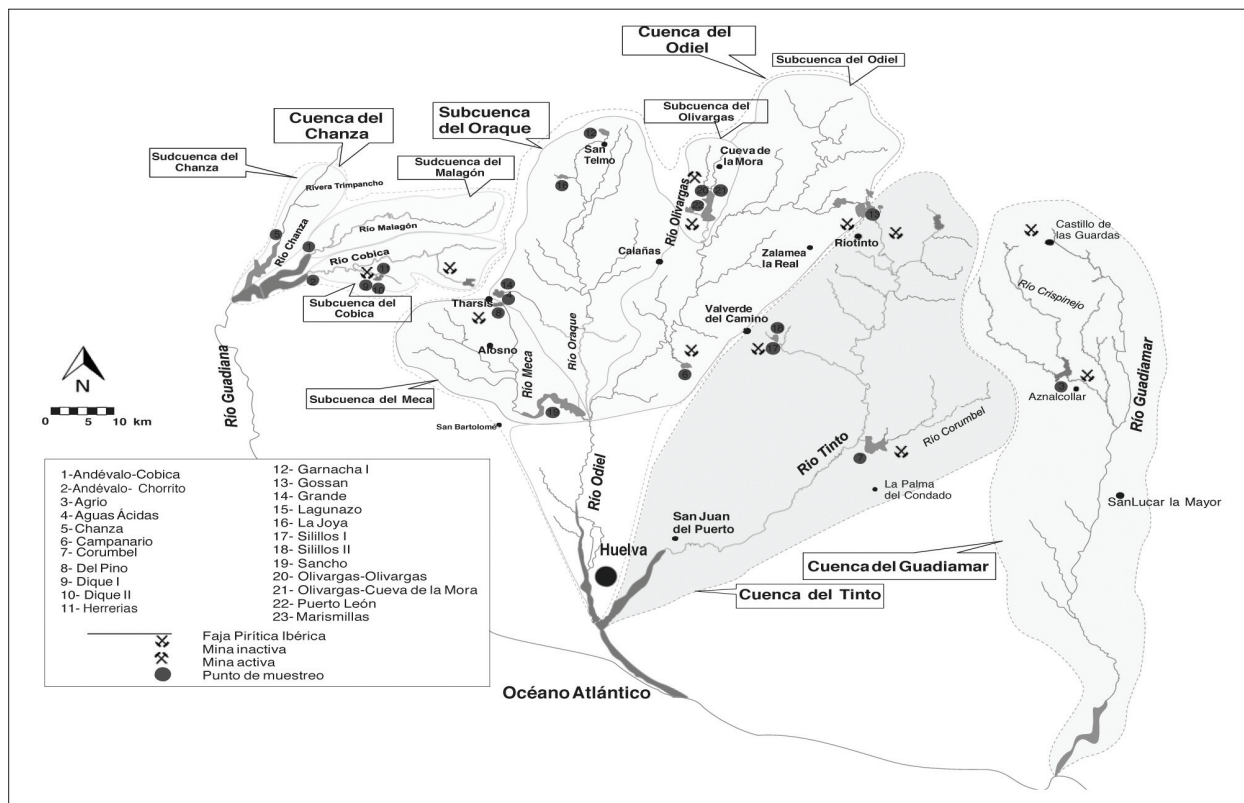


Figura 1. Mapa de localización de los embalses estudiados.

anchura media de 50 km y una longitud de 230 km se extiende desde el noroeste de la provincia de Sevilla, cruza la provincia de Huelva y penetra en Portugal por el Alentejo, hasta el sur de Lisboa. La intensa actividad minera en esta zona metalogénica, ha dejado, en las cuencas de los ríos afectados un legado de 86 minas abandonadas, con sus pozos, socavones y cortas, sus innumerables kilómetros de túneles y sus 200 millones de m<sup>3</sup> de residuos dispersos en centenares de escombreras y balsas mineras, constituyendo todos ellos, focos contaminantes que afectan a las aguas y sedimentos de ríos y embalses.

La Sociedad Española de Presas y Embalses (SEPREM) reconoce oficialmente la existencia de unas 30 presas y embalses en la Faja Pirítica Ibérica, de titularidad pública y privada, de uso agrícola, industrial o urbano. Muchos de estos embalses se ubican en cauces afectados por procesos de drenaje ácido de mina, lo que supone su contaminación por aguas con bajo pH y elevada carga metálica y de sulfatos. Esta problemática es de especial relevancia si tenemos en cuenta que actualmente existen embalses a los que descargan diferentes cauces contaminados por AMD y que se convierten por ello en potenciales causantes de problemas de salud pública, si estos contaminantes llegan a la red de distribución para el consumo.

Este trabajo se centra en caracterizar las cargas contaminantes transportadas a los embalses presentes en la red fluvial de la Faja Pirítica Ibérica, que se encuentran afectados por procesos de Drenaje Ácido de Mina, así como la modelización del proceso. Este estudio permite obtener una visión real del estado hidro-

químico de los embalses, con especial atención en los contaminantes menos deseables.

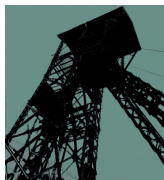
La zona de estudio en la que se centra este trabajo de investigación se sitúa en el suroeste de la Península Ibérica, entre la provincia de Huelva y Sevilla, abarcando una totalidad de 22 embalses repartidos a lo largo de toda la provincia entre las cuencas hidrográficas de los ríos Tinto y Odiel, mayormente afectadas, así como las cuencas del Chanza y Guadianar.

### 2. MATERIALES Y MÉTODOS

Tras definirse los objetivos, se realizó una exhaustiva revisión de antecedentes, tanto de los procesos relacionados con el drenaje ácido de mina, como de las técnicas y métodos de adquisición y tratamiento de datos, procediéndose a la actualización de las cartografías existentes con el fin de delimitar la zona de estudio. A continuación, se diseñó la red de muestreo.

Una vez delimitada la zona de estudio y conocidas las relaciones hídricas, referidas tanto a cauces naturales como a aportes de lixiviados mineros, se procedió a determinar los puntos en los que se tomarían las muestras de agua, seleccionándose en las colas de entrada de agua de los embalses afectados por AMD un punto de muestreo (Fig. 1). En cada punto de muestreo se tomaron dos muestras de agua, una para la determinación de sulfatos y otra para la determinación de metales pesados en el laboratorio.

La toma de muestras se desarrolló durante el año hidrológico 2011/2012, desde los meses de Octubre a Mayo, coincidiendo con el período de lluvias en estas latitudes y, en consecuencia,



## XII CONGRESO NACIONAL Y XI IBÉRICO DE GEOQUÍMICA

Investigar los recursos cuidando el ambiente

TABLA 1. SUMARIO ESTADÍSTICO DE LOS VALORES MEDIOS DE LOS PARÁMETROS OBTENIDOS EN EL PUNTO COLA DE LOS DIFERENTES EMBALSES MUESTREADOS

|                                  | Recuento | Media    | Varianza    | Mínimo | Máximo    |
|----------------------------------|----------|----------|-------------|--------|-----------|
| pH                               | 23       | 4,7      | 2,0         | 2,2    | 6,7       |
| Cond ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) | 23       | 945,2    | 1900000,0   | 141,7  | 6074,2    |
| $\text{SO}_4^{2-}$ (mg/L)        | 23       | 455      | 620265      | 2      | 3086      |
| TSD (mg/L)                       | 23       | 772,8    | 1900000,0   | 90,7   | 5849,3    |
| Fe (mg/L)                        | 23       | 117,0690 | 223704,0000 | 0,1300 | 2265,8700 |
| Cu (mg/L)                        | 23       | 10,2509  | 1845,2700   | 0,0400 | 207,0500  |
| Mn (mg/L)                        | 23       | 5,4422   | 101,5300    | 0,1700 | 35,2200   |
| As (mg/L)                        | 23       | 0,1252   | 0,1516      | 0,0012 | 1,8500    |
| Cd (mg/L)                        | 23       | 0,2200   | 0,0965      | 0,0700 | 1,4900    |
| Sb (mg/L)                        | 23       | 0,0150   | 0,0008      | 0,0007 | 0,1090    |
| Pb (mg/L)                        | 23       | 0,3440   | 0,0092      | 0,2452 | 0,5898    |
| Al (mg/L)                        | 23       | 0,3695   | 0,0251      | 0,0582 | 0,6994    |

con el periodo del año en el que fluye el agua por la mayor parte de la red fluvial

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se ha estudiado el sumario estadístico de los valores medios de los parámetros analizados para todos los embalses (Tabla 1). En general, se observa un elevado valor de la varianza, tanto en los parámetros físico-químicos, como en las concentraciones de los metales y sulfatos. Destacan los valores de la conductividad eléctrica > TSD > sulfatos > Fe > Cu > Zn > Mn, por sus altos valores. El resto de parámetros presentan valores de varianza mucho menores, no siendo tan significativas: pH > As > Cd > Al > Pb > Sb. Para el estudio mediante análisis gráfico de los datos de aguas tomados en los puntos cola de los embalses, se ha tomado como base la propuesta metodológica de Grande (2011) donde se realiza una comparativa con los límites establecido por la Directiva 75/440/CEE para la calidad del agua de abastecimiento público. Se observa como todos los embalses estudiados superan la normativa para el Mn, Cd y Pb; un 96% de los embalses están por encima del límite establecido para el Fe; para el Sb el 48% de los embalses superan dicho límite; el 35% superan la norma para los sulfatos; un 30% lo hace para el As mientras que para el Cu y la conductividad eléctrica sólo el 26% y 13%, respectivamente, están por encima del límite máximo permitido.

Para un estudio más detallado del sumario estadístico se han agrupado los embalses de acuerdo con sus valores medios de pH, considerando que éste es el principal indicador de su grado de afectación por AMD. De este modo se han definido tres grupos de embalses y se ha estudiado de forma mas detallada el sumario estadístico para cada uno de los grupos definidos (Tabla 2).

El grupo 1 lo integran aquellos embalses con valores de pH <3 (Aguas ácidas, Gossan, Marsimillas y Cueva de la Mora); el grupo 2 está formado por los embalses que presentan valores de pH entre 3 y 5 (Andévalo-Cobica, Andévalo-Chorrito, del Pino, Grande, El Sancho y Olivargas); mientras que el grupo 3 lo conforman el resto de embalses que presentan valores de pH >5.

En relación con el rango para cada grupo, el contraste entre valores extremos se puede deber por un lado, a la llegada de aguas contaminadas al embalse, consecuencia DE la proximidad al foco emisor de AMD, y por otro lado, al efecto tampón que se origina por la mezcla de aguas contaminadas con aguas sin contaminar, con el resultado final de una mezcla de pH intermedio.

De esta forma, los valores más extremos de pH observados en el Grupo 1, podrían deberse al aporte a estos embalses de aguas afectadas por los efluentes de las minas situadas en sus proximidades. En el caso de los Grupos 2 y 3, los aportes de aguas podrían proceder de cauces donde tiene lugar la mezcla de aguas no contaminadas con aguas ácidas procedentes de las minas que están en su cuenca. Así, en este contexto, tiene lugar un efecto tampón que ejerce la cuenca receptora con el resultado final de una mezcla de pH intermedio más elevado.

En los tres grupos definidos, además de las diferencias observadas en relación con el grado de influencia de los procesos AMD, también hay que considerar en éstas la incidencia de factores relacionados con la paragénesis mineral, cuenca vertiente y distancia al foco emisor, y también con la superficie afectada, tipo, intensidad y duración del proceso de tratamiento minero desarrollado en el área productora, así como la influencia del clima como principal agente de control.

También se ha realizado un análisis cluster para cada uno de los 3 grupos de embalses clasificados en base al valor de pH (Fig 2-4). La aplicación del análisis clúster de variables para la caracterización de los embalses se muestra como una herramienta muy útil para determinar la asociación existente entre los parámetros físico-químicos en cada uno de los embalses estudiados, así como la relación hidroquímica existente en cada grupo definido.

En el clúster de variables del Grupo 1 (Figura 2), la proximidad de los iones al grupo formado por conductividad, TSD y pH, se puede explicar por el control que ejerce el pH en la disolución de muchos de los metales. Por otra parte, y ante la ausencia de cloruros, son los sulfatos quienes más directamente controlan el valor que toma la conductividad. La separación de la precipitación del grupo principal de variables indica que ésta no es la que ejerce el control principal de la disolución de iones.

## SESIÓN 2. HIDROGEOQUÍMICA Y GEOQUÍMICA

Estudio hidroquímico de los embalses afectados por procesos de Drenaje Ácido de Mina en la Faja Pirítica Ibérica

TABLA 2. SUMARIO ESTADÍSTICO DESGLOSADO POR GRUPOS DE PH.

| Grupo 1 (pH<3)                       | Recuento        | Promedio        | Varianza        | Mínimo        | Máximo        |
|--------------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|---------------|---------------|
| pH                                   | 4               | 2,5             | 0,1             | 2,2           | 2,7           |
| Tª (°C)                              | 4               | 16,0            | 2,1             | 14,2          | 17,5          |
| Cond (µS/cm)                         | 4               | 3479,0          | 3171130,0       | 2088,1        | 6074,2        |
| TDS (mg/L)                           | 4               | 3176,5          | 4482730,0       | 1308,9        | 5849,3        |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L) | 4               | 1959            | 745586          | 1167          | 3086          |
| Fe (mg/L)                            | 4               | 657,9340        | 1167950,0000    | 15,7991       | 2265,8700     |
| Cu (mg/L)                            | 4               | 56,1820         | 10123,7000      | 2,3109        | 207,0500      |
| Zn (mg/L)                            | 4               | 55,5717         | 2388,5200       | 9,5027        | 111,5220      |
| Mn (mg/L)                            | 4               | 24,4026         | 147,5830        | 10,7061       | 35,2180       |
| Cd (mg/L)                            | 4               | 0,3099          | 0,0965          | 0,1101        | 0,7692        |
| Ni (mg/L)                            | 4               | 0,7492          | 0,1589          | 0,3908        | 1,2179        |
| Co (mg/L)                            | 4               | 3,2912          | 9,9142          | 0,6960        | 7,6425        |
| As (mg/L)                            | 4               | 0,5567          | 0,7712          | 0,0147        | 1,8533        |
| Sb (mg/L)                            | 4               | 0,0303          | 0,0028          | 0,0020        | 0,1096        |
| Pb (mg/L)                            | 4               | 0,5205          | 0,0082          | 0,3873        | 0,5898        |
| Al (mg/L)                            | 4               | 0,2807          | 0,0440          | 0,0582        | 0,4683        |
| <b>Grupo 2 (pH 3-5)</b>              | <b>Recuento</b> | <b>Promedio</b> | <b>Varianza</b> | <b>Mínimo</b> | <b>Máximo</b> |
| pH                                   | 6               | 3,7             | 0,3             | 3,1           | 4,7           |
| Tª (°C)                              | 6               | 16,6            | 1,2             | 15,0          | 17,7          |
| Cond (µS/cm)                         | 6               | 714,4           | 88363,1         | 300,6         | 1099,6        |
| TDS (mg/L)                           | 6               | 456,2           | 36539,4         | 189,4         | 704,2         |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L) | 6               | 332             | 19765           | 127           | 495           |
| Fe (mg/L)                            | 6               | 9,1273          | 175,7840        | 0,3968        | 34,8288       |
| Cu (mg/L)                            | 6               | 1,2553          | 0,8952          | 0,1204        | 2,3220        |
| Zn (mg/L)                            | 6               | 1,9112          | 1,6822          | 0,4753        | 3,8871        |
| Mn (mg/L)                            | 6               | 3,1870          | 3,6830          | 0,6525        | 6,4107        |
| Cd (mg/L)                            | 6               | 0,3877          | 0,2968          | 0,1094        | 1,4949        |
| Ni (mg/L)                            | 6               | 0,1034          | 0,0026          | 0,0457        | 0,1739        |
| Co (mg/L)                            | 6               | 0,1518          | 0,0164          | 0,0580        | 0,3847        |
| As (mg/L)                            | 6               | 0,0858          | 0,0206          | 0,0014        | 0,3696        |
| Sb (mg/L)                            | 6               | 0,0101          | 0,0002          | 0,0009        | 0,0367        |
| Pb (mg/L)                            | 6               | 0,3284          | 0,0006          | 0,2988        | 0,3636        |
| Al (mg/L)                            | 6               | 0,5280          | 0,0094          | 0,4300        | 0,6994        |
| <b>Grupo 2 (pH &gt;5)</b>            | <b>Recuento</b> | <b>Promedio</b> | <b>Varianza</b> | <b>Mínimo</b> | <b>Máximo</b> |
| pH                                   | 13              | 5,8             | 0,1             | 5,0           | 6,7           |
| Tª (°C)                              | 13              | 17,0            | 3,8             | 13,1          | 19,6          |
| Cond (µS/cm)                         | 13              | 272,2           | 13072,9         | 141,7         | 559,5         |
| TDS (mg/L)                           | 13              | 179,4           | 5115,2          | 90,7          | 362,3         |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L) | 13              | 49              | 1879            | 2             | 137           |
| Fe (mg/L)                            | 13              | 0,4661          | 0,1316          | 0,1275        | 1,4436        |
| Cu (mg/L)                            | 13              | 0,2713          | 0,0958          | 0,0367        | 0,9405        |
| Zn (mg/L)                            | 13              | 0,1962          | 0,0059          | 0,0852        | 0,3814        |
| Mn (mg/L)                            | 13              | 0,6500          | 0,4120          | 0,1739        | 2,3555        |
| Cd (mg/L)                            | 13              | 0,1163          | 0,0014          | 0,0679        | 0,1792        |
| Ni (mg/L)                            | 13              | 0,0367          | 0,0003          | 0,0191        | 0,0774        |
| Co (mg/L)                            | 13              | 0,0384          | 0,0002          | 0,0120        | 0,0754        |
| As (mg/L)                            | 13              | 0,0133          | 0,0006          | 0,0012        | 0,0878        |
| Sb (mg/L)                            | 13              | 0,0138          | 0,0005          | 0,0007        | 0,0827        |
| Pb (mg/L)                            | 13              | 0,2976          | 0,0017          | 0,2452        | 0,3984        |
| Al (mg/L)                            | 13              | 0,3237          | 0,0136          | 0,1720        | 0,5600        |

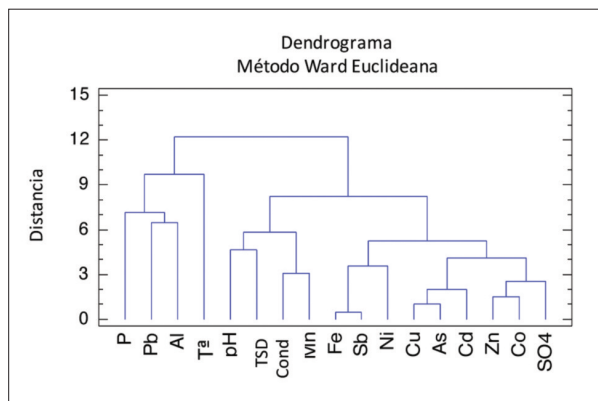
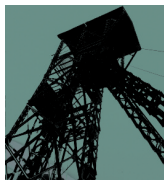


Figura 2. Dendrograma de variables del Grupo 1.

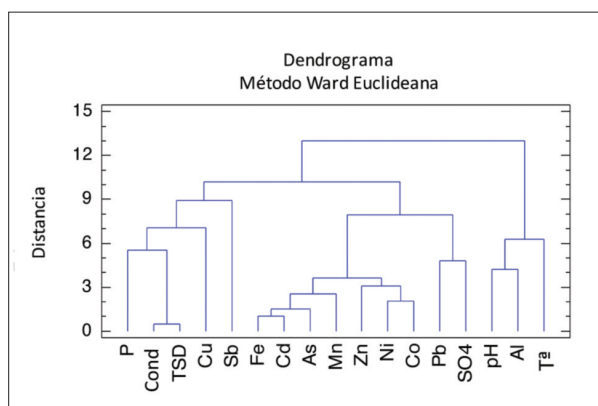


Figura 3. Dendrograma de variables del Grupo 2.

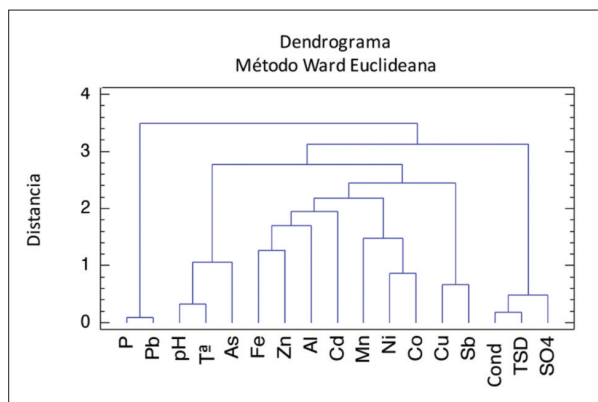


Figura 4. Dendrograma de variables del Grupo 3.

Con respecto al clúster de variables del Grupo 2 (Figura 3), la proximidad del grupo de iones al grupo formado por la precipitación, conductividad y TSD, indica que es la precipitación quien controla principalmente su disolución. En este caso, la separación del pH de los dos grupos anteriores de variables señala una menor influencia en la disolución de iones.

Finalmente, en el clúster de variables del Grupo 3 (Figura 4) el pH aparece unido al grupo formado por los metales, mostrando el

control que ejerce sobre éstos. Sin embargo, separados de este grupo se encuentran la conductividad, TSD y sulfatos, indicando que son éstos quienes más directamente controlan el valor que toma la conductividad. Los valores de conductividad del Grupo 3, muchos más bajos que los del Grupo 1 y 2 (Tabla 5.46), se interpretan por el hecho de que a medida que nos alejamos del foco emisor, el pH irá aumentando y con ello disminuirá la capacidad de disolución del agua en cada punto. La unión de la precipitación a los dos grupos anteriores, muestra el control que ejerce ésta en la disolución y/o redisolución de iones previamente precipitados.

#### 4. CONCLUSIONES

El estudio de los parámetros obtenidos en las muestras de agua tomadas en los embalses, ha revelado que todos ellos presentan afección, en mayor o menor medida, por procesos AMD, superando todos ellos los límites de calidad de agua establecidos por la Directiva 75/440/CEE, destacando el Mn, Cd, Pb, Fe y Al por presentar los porcentajes más altos de superación. De forma particular, cada embalse presenta un rango de afección distinto, no existiendo ningún patrón de comportamiento global, a excepción del impuesto por los valores de pH sobre las concentraciones de sulfatos y metales, lo que es interpretado como consecuencia de la gran heterogeneidad y dispersión geográfica de los embalses estudiados, perteneciendo cada uno de ellos a cuencas hidrográficas diferentes, cada una de ellas con características particulares, estando sometidos por consiguiente a la llegada de aportes contaminados por diferentes paragénesis minerales y con muy distintos niveles de afección controlados esencialmente por los aportes limpios que provocan dilución.

La inexistencia de un patrón de comportamiento global para todos los embalses analizados puede ser interpretada como consecuencia de la coexistencia de paragénesis minerales muy diferentes a lo largo de la Faja Pirítica Ibérica, en contraposición a la litología homogénea del encajante en el dominio de referencia. Estas grandes diferencias paragenéticas y con ello mineralógicas, unidas a la diversidad de tamaños y naturaleza ecológica de las cuencas vertientes y a otros factores como pueden ser la superficie afectada, tipo, intensidad y duración del proceso de tratamiento minero desarrollado en el área productora en estudio, podrían provocar la falta de homogeneidad en las condiciones físico-químicas del medio, lo que conduciría al desarrollo de reacciones que provocarían la presencia en disolución de los diferentes elementos analizados y por consiguiente, la llegada de aportes contaminados por diferentes paragénesis minerales con muy distintos niveles de afección y controlados esencialmente por los aportes limpios que provocan dilución.

#### 5. AGRADECIMIENTOS

Este estudio ha sido financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación con el proyecto CGL2010-21268-C02-01.

#### 6. BIBLIOGRAFÍA

- Azcue, J.M. (1999) Environmental Impacts of Mining Activities. Springer. Germany.

## SESIÓN 2. HIDROGEOQUÍMICA Y GEOQUÍMICA

Estudio hidroquímico de los embalses afectados por procesos de Drenaje Ácido de Mina en la Faja Pirítica Ibérica

- Commonwealth of Pennsylvania. (1994). Water Quality Assessment in Western Pennsylvania Watershed. Department of Environmental Protection. Pennsylvania. USA. Conference, Durango, CO.
- Grande, J.A. (2011) Impact of AMD processes on the public water supply: Hydrochemical variations and application of a classification model to a river in the Iberian Pyritic Belt. S.W. Spain. *Hydrology Research*, 42(6), 472-478.
- Grande, J.A., Andújar, J.M., Aroba, J., de la Torre, M.L., Beltrán, R, (2005). Precipitation, pH and metal load in AMD river basins: An application of fuzzy clustering algorithms to the process characterization. *Journal of Environmental Monitoring*, 7 (4), 325-334.
- Lyew D, Sheppard J (2001) Use of conductivity to monitor the treatment of acid mine drainage by sulphate reducing bacteria. *Water Res*, 358, 2081-2086.
- USEPA (1994). Acid Mine Drainage Prediction. U.S. Environmental Protection Agency. Office of Solid Waste. EPA530-R-94-036.