

Características físico-químicas de las aguas superficiales afectadas por drenaje ácido de minas en el sector meridional de la cuenca del Guadiana (Suroeste de la Península Ibérica)

Physical-chemical characteristics of the superficial waters affected by acid mine drainage in the southern sector of the Guadiana basin (South-western of the Iberian Peninsula)

J. Delgado ⁽¹⁾, M.T. Condeso de Melo ⁽²⁾, J. Barrosinho ⁽²⁾ y el equipo UTPIA

⁽¹⁾ Departamento de Geología. Facultad de Ciencias Experimentales. Universidad de Huelva. Campus 'El Carmen' s/n. 21071-Huelva. joaquin.delgado@dgeo.uhu.es

⁽²⁾ Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro, Campus Universitário de Santiago, 3810-193 Aveiro, Portugal. tmelo@geo.ua.pt

ABSTRACT

The southern sector of the Guadiana basin drains the central-western part of the Iberian Pyrite Belt (FPI), an area with many polymetallic sulphide deposits and residues of the mining activity, generating an acidic leach with large quantities of sulphates, metals and metalloids in solution. These acidic leachates are incorporated into the river network causing the contamination of the superficial water of the basin. The object of this study is to identify the sources of contamination by acid mine drainage (AMD) in this sector, and to identify the seasonal variations. In this work, the results of the physical-chemical parameters are exposed (t^a , C.E, pH, Eh and O.D) together with the chemical analysis of the water from 79 points of observation. The data show a strong seasonal variation with a deterioration of the water quality in the dry season. It is also possible to observe a natural attenuation of the pollution with increasing distance from the pollution source (mining areas), and an important dilution of the contaminants in the estuary as a result of the mixing with marine water, increase of the pH, and the loss of the metals in solution.

Key words: Guadiana Basin, acid mine drainage, Iberian Pyrite Belt, metal pollution.

Geogaceta, 42 (2007), 55-58
ISSN: 0213683X

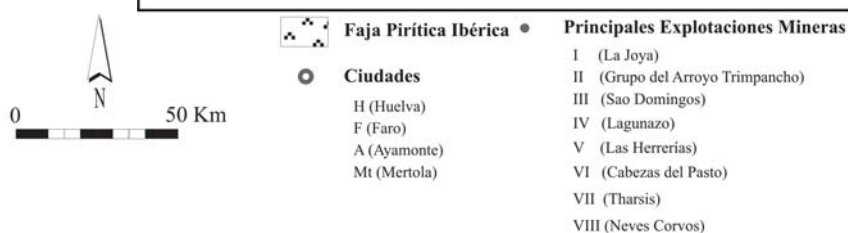
Introducción

El sector meridional de la cuenca del río Guadiana discurre por materiales de la Faja Pirítica Ibérica (FPI), una de las provincias metalogénicas más importantes del mundo (Fig. 1), con unas reservas originales de sulfuros masivos del orden de 1700 millones de toneladas (Sáez *et al.*, 1999). La actividad minera en la FPI se originó en el Tercer Milenio B.C., y aunque hoy en día las actividades de extracción minera prácticamente han cesado, la contaminación del medio ambiente continúa generándose, tanto por el lixiviado de las grandes masas de sulfuros polimetálicos existentes expuestos en superficie, como por el lixiviado de productos asociados a la explotación de estos yacimientos.

La pirita y otros sulfuros como galeña, esfalerita, arsenopirita o calcopirita expuestos en superficie son susceptibles de ser oxidados en presencia de agua y oxígeno, generando un lixiviado ácido con elevadas concentraciones de sulfato (SO_4^{2-}), metales y metaloides como son Fe, Cu, Zn, Pb, Cd, Mn, As, etc., denominado drenaje ácido de minas (AMD). Es-

Fig. 1.- Mapa de localización de la cuenca baja del Guadiana, mostrando los puntos de muestreo y las principales explotaciones mineras de la Faja Pirítica Ibérica en este sector.

Fig. 1.- Map of the lower Guadiana basin, showing the sampling points and the main mines of the Iberian Pyrite Belt in this sector.



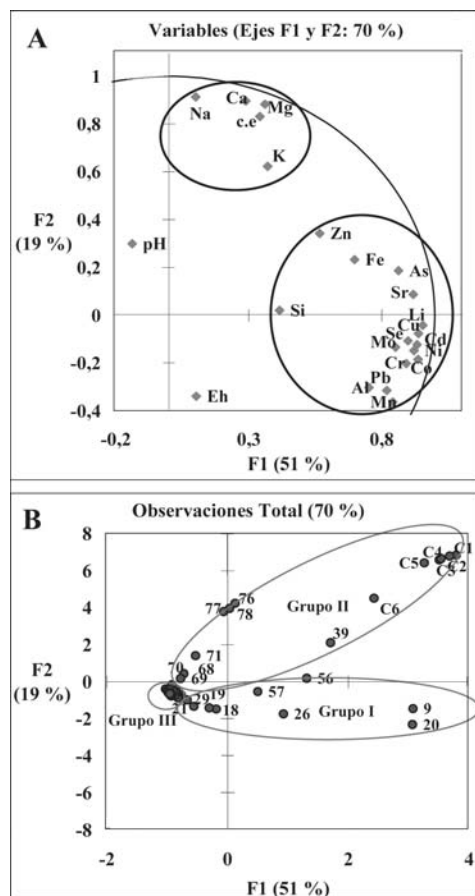


Fig. 2.- (A) Representación mediante ACP de las variables analizadas y (B) de los puntos de observación, distinguiéndose tres grupos en función de las características físico-químicas del agua.

Fig. 2.- (A) ACP plot of the variables analyzed and (B) of the sampling points, allowing to distinguish three groups according to the physical-chemical characteristics of the water.

tos lixiviados son responsables de la degradación de la calidad de las aguas del extremo sur de la Cuenca del río Guadiana, y por ende de las zonas de marisma existentes en su desembocadura.

Existen numerosas investigaciones relacionadas con la contaminación minera en el área (Borrego *et al.*, 2002; Elbaz-Poullichez *et al.*, 2001, Sainz *et al.*, 2002, etc.), centradas en los estuarios de los ríos Tinto y Odiel. Recientemente se han desarrollado trabajos donde se realizan estudios hidroquímicos completos de la cuenca del Odiel (Sarmiento y Nieto, 2003; Olías *et al.*, 2004; Sarmiento *et al.*, 2004; Sarmiento *et al.*, 2006). Por tanto, la problemática ambiental que supone el drenaje ácido de minas en los cursos fluviales de las provincias de Huelva y Alentejo (SW de la Península Ibérica) es bien conocida para las cuencas de los ríos Tinto y Odiel en España y la ribera de Sao Domingos en Portugal (Bryan *et al.*, 2006). Sin embargo, existen pocos estudios sobre la contaminación por AMD en las aguas de la cuenca del río Guadiana, integrando los aportes contaminantes procedentes de las cuencas española y portuguesa conjuntamente, por lo que se plantea la necesidad de realizar este estudio con objeto de identificar las fuentes de conta-

minación por AMD en el sector meridional de la cuenca del río Guadiana, y estimar las variaciones estacionales de la calidad de las aguas.

Metodología

Para el desarrollo del trabajo se realizó un muestreo de 79 puntos de observación distribuidos de manera representativa en la cuenca baja del río Guadiana y 6 puntos localizados en zonas costeras limítrofes (Fig. 1). A fin de caracterizar las variaciones estacionales de la calidad de las aguas en la cuenca fueron recogidas 2 muestras de cada punto correspondientes a la vertiente española, una en la estación seca (mayo 2005) y otra en la estación húmeda (noviembre 2005).

Los parámetros físico-químicos más importantes fueron medidos *in situ*. Temperatura, conductividad eléctrica (CE) y pH fueron determinados con un medidor portátil MX300 (Mettler Toledo), y el potencial redox (Eh) y oxígeno disuelto (OD) fueron determinados con medidores HANNA, utilizándose para el caso del Eh un electrodo de Pt y Ag/AgCl marca Crison. Tanto Eh como pH fueron calibrados *in situ* mediante estándares de calibración Hamna standard solutions pH 4.01 y pH 7.01 para el pH, y 240mV y 470mV para el caso del Eh. Los valores de poten-

	Mínimo	Máximo	Media	Mediana	D.E.
pH	0.85	9.78	7.20	7.71	1.76
C.E. (mS/cm)	0.10	50.6	8.09	0.54	16.6
Eh (mV)	152	841	433	415	136
Al (mg/L)	<l.d.	717	17.6	<l.d.	85.8
As (µg/L)	<l.d.	18000	234	<l.d.	1955
Ca (mg/L)	2.70	500210	31757	31.1	115837
Cd (µg/L)	<l.d.	657	11.0	<l.d.	71.6
Co (µg/L)	<l.d.	3618	57.4	1.38	398
Cr (µg/L)	<l.d.	598	12.8	<l.d.	65.9
Cu (mg/L)	<l.d.	23181	373	2.00	2546
Fe (mg/L)	<l.d.	9741	126	0.14	1056
K (mg/L)	<l.d.	410	51.1	5.35	114
Li (µg/L)	<l.d.	1121	35.6	5.24	130
Mg (mg/L)	3.10	1503	187	19.4	410
Mn (mg/L)	<l.d.	19592	507	6.98	2374
Mo (µg/L)	<l.d.	5120	63.9	1.40	555
Na (mg/L)	11.0	12757	1324	45.4	3340
Ni (µg/L)	<l.d.	2063	40.9	2.24	232
Pb (µg/L)	<l.d.	2866	53.2	7.06	318
Se (µg/L)	<l.d.	408	36.0	8.82	97.6
Si (mg/L)	<l.d.	211	16.0	3.70	40.3
Sr (µg/L)	<l.d.	9189	694	38.5	2196
Zn (mg/L)	<l.d.	62.2	2.40	0.01	9.60

D.E.: desviación estándar; <l.d.: por debajo del límite de detección

Tabla I.- Resultados del análisis estadístico del total de muestras analizadas.

Table I.- Results of the statistical analysis of the analyzed samples.

cial redox obtenidos en campo fueron corregidos para obtener los valores de Eh que se obtendrían con un electrodo de referencia (Nordstrom y Wilde, 1998).

Las muestras fueron filtradas en campo con filtros de 0.2 mm, acidificadas a pH<2 con HNO₃ (2%) suprapur y refrigeradas a temperatura de 4° C hasta el análisis. Las muestras recogidas para la determinación de aniones y de alcalinidad fueron igualmente filtradas pero no aciduladas.

Cationes mayoritarios, S, F y elementos traza se analizaron mediante ICP-AES, mientras que la determinación de aniones se realizó mediante cromatografía iónica en los Servicios Centrales de I+D de la Universidad de Huelva.

Para el estudio de los datos se aplicó el método estadístico de análisis de componentes principales (ACP) sobre el total de los puntos de muestreo para establecer posibles focos de contaminación y posibles relaciones entre elementos contaminantes, así como sobre los datos de carácter estacional para poner de manifiesto las variaciones de la calidad de las aguas.

Resultados y discusión

Estadística descriptiva

Los resultados del análisis estadístico han sido representados en la tabla I. Son significativos los elevados valores de desviación estándar que se han obtenido, lo que revela las importantes variaciones

espaciales de la concentración de elementos potencialmente tóxicos. El pH oscila en un rango de 0.9 – 9.8, correspondiendo los valores más bajos (0.9 – 3.2) a los puntos 9, 18-21, 23, 26, 56 y 57, que en general corresponden con zonas internas que presentan valores de C.E muy superiores a los esperados en aguas continentales (0.4 - 40.9 mS/cm). Del mismo modo los datos de conductividad eléctrica muestran importantes variaciones oscilando en un rango de 0.1 – 50.6 mS/cm. Es importante destacar que en muestras como la 39 (C.E = 50.6 mS/cm) al igual que las recogidas en la costa y en zonas estuarinas presentan elevados valores para este parámetro debido a la salinidad de las aguas oceánicas.

En relación al análisis químico de los principales elementos, se han obtenido concentraciones máximas de elementos asociados con la oxidación de sulfuros de hasta 9.7 g/L de Fe, 23 g/L de Cu, 3.6 mg/L de Co, 18 mg/L de As, 2.8 mg/L de Pb, 62 mg/L de Zn, etc., siendo los valores más extremos los pertenecientes a las muestras 23, 20 y 9.

Análisis de componentes principales

Con objeto de encontrar posibles relaciones entre los diferentes parámetros determinados en este estudio, se ha realizado un análisis de componentes principales (ACP) mediante el estudio de 23 variables (Tabla I).

El factor más importante del ACP para explicar el comportamiento de las muestras es F1 (51% de la varianza). Las variaciones en este eje indican un mayor contenido en elementos tóxicos tales como As, Cu, Pb, Zn, etc., y por tanto será determinante para el establecimiento del origen natural o antropogénico de elementos de elevada toxicidad. F2 tan sólo explica el 19% de la varianza, no obstante, también refleja una importante información ya que sobre este eje se distribuyen las muestras en función de la salinidad, por lo que determinará la ubicación de las muestras en la cuenca (Fig. 2A).

Los principales parámetros físico-químicos determinados presentan grandes variaciones en función de la distribución espacial de las muestras, aunque pueden distinguirse 3 grupos de muestras en función del análisis químico, pH y potencial redox (Fig. 2B). El *Grupo I* incluye las muestras 9, 18-21, 23, 26, 56 y 57 que ya habían sido citadas anteriormente como las de valores extremos de pH y C.E; las cuales proceden de los arroyos afectados por AMD que han sido identificados en la cuenca. Este grupo de muestras no sólo se caracteriza por poseer valores medios de pH

(2.51), CE (11 mS/cm) y Eh (698 mV), indicativos de la mala calidad de sus aguas, sino también por presentar elevadas concentraciones en elementos tóxicos. El *Grupo II*, corresponde a las muestras tomadas en zonas de influencia mareal (estuario del río Guadiana) y zonas costeras por lo que presentan valores medios de pH (8.10), CE (39 mS/cm) y Eh (280 mV) típicos de este tipo de ambientes. El *Grupo III*, al que pertenecen la mayor parte de los puntos de muestreo, está caracterizado por valores medios de pH (7.6), CE (651 µS/cm) y Eh (399 mV) que permiten clasificar a este conjunto como aguas naturales no afectadas por AMD.

Variaciones estacionales

La representación de los datos químicos de los periodos húmedo y seco mediante ACP (Fig. 3) ha permitido mostrar la existencia de una importante variación estacional de estos parámetros. Este hecho queda claramente reflejado para algunas muestras (9, 18-21, 26 y 29) como se aprecia en la figura 3. Así para en el punto 29 se produce un cambio brusco en las condiciones físico-químicas, pasando de condiciones ácidas (pH 3.1 y CE 1mS) en época de estiaje a condiciones neutras-alcalinas (pH 7.6 y CE 460 mS) en la estación húmeda, produciéndose además en dicha estación húmeda una importante

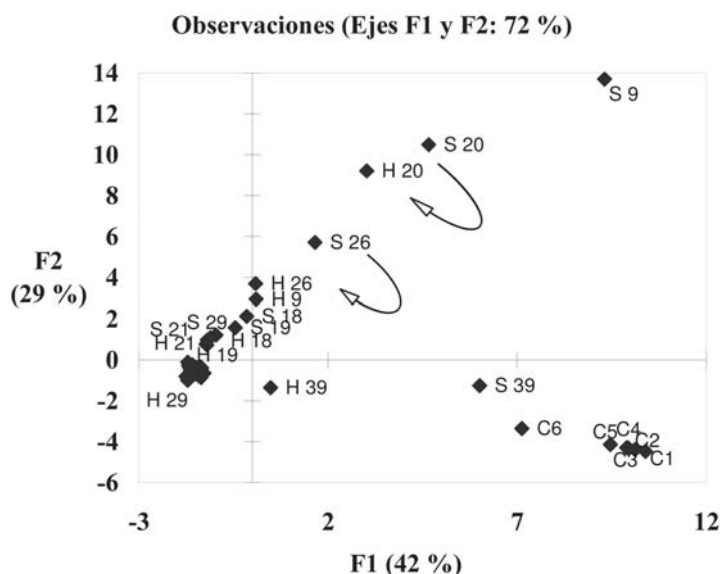


Fig. 3.- Análisis de componentes principales sobre las muestras tomadas en los periodos seco y húmedo.

Fig. 3.- Principal component analysis of the samples collected in the humid and dry seasons.

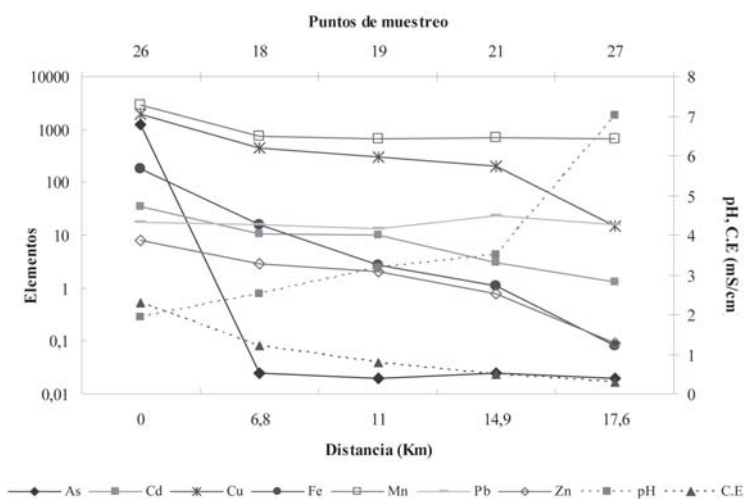


Fig. 4.- Evolución espacial de los parámetros físico-químicos de las aguas superficiales en el río Cobica.

Fig. 4.- Spatial evolution of the physical-chemical parameters of the water samples in the Cobica river.

dilución de las concentraciones de elementos como As, Co, Ni, Pb y otros asociados a la oxidación de sulfuros polimetálicos y a la contaminación por AMD (Tabla II).

Distribución espacial de contaminantes en la cuenca

En general se aprecia que los focos de contaminación por AMD se sitúan preferentemente en zonas internas de la cuenca donde se localizan las explotaciones mineras, entre las que destacan las minas de Grupo del Arroyo Trimpancho, Sao Domingos, Las Herreñas, Cabezas del Pasto, El Lagunazo y Tarsis (Fig. 1). Estos puntos son los principales focos de afección para los arroyos, donde se han detectado elevadas concentraciones de elementos asociados al lixiviado de sulfuros polimetálicos, cuyas muestras han sido clasificadas en el apartado 3.2 como pertenecientes al grupo I. Se verifica sin embargo en todos los casos una clara capacidad de atenuación natural del medio con el aumento de la distancia a los focos de contaminación, no sólo por un simple efecto de dilución (Fig. 4), sino también a escala de cuenca por la intrusión salina con la proximidad al mar, que contribuye a un aumento gradual del pH de las aguas y, en consecuencia, a la pérdida de movilidad de los metales en solución.

Conclusiones

Las aguas superficiales de la cuenca baja del río Guadiana muestran amplios rangos de variación en los parámetros físico-químicos. Se han diferenciado tres tipos de aguas en la cuenca baja del Guadiana según sus propiedades físico-químicas: *Grupo I*, que se caracteriza por ser muestras de zonas interiores de la cuenca con aportes de AMD; *Grupo II*, correspondiente a zonas de influencia mareal (estuario del río Guadiana) y zonas costeras; y *Grupo III*, al que pertenecen la mayor parte de los puntos de muestreo y clasificadas como aguas naturales no contaminadas.

Las concentraciones más importantes de elementos potencialmente contaminantes asociados al AMD se han registrado en las muestras pertenecientes al grupo I y en especial concentraciones muy elevadas de elementos como As, Cd, Co, Cu, Ni y Pb han sido detectadas en los puntos 20 y 23, correspondientes al ba-

Clave	pH	C.E mS/cm	Al mg/L	As µg/L	Cd µg/L	Cu mg/L	Fe mg/L	Ni µg/L	Pb µg/L	Zn mg/L
9S	1.79	5190	342	120	140	22.1	45.1	522	78.3	78.1
9H	2.70	1395	48.0	0.02	12.0	2897	2.08	94.0	47.0	5.80
18S	2.20	1603	31.7	0.03	15.6	1.55	2.41	92.4	6.93	4.38
18H	2.85	754	5.30	0.02	5.00	878	2.41	23.0	23.9	1.40
19S	3.05	940	20.4	0.03	15.2	0.90	0.51	75.9	14.1	3.08
19H	3.28	631	4.50	0.01	5.20	585	2.41	20.0	13.0	1.10
20S	2.20	3850	79.6	7.55	62.8	9.64	99.4	614	169	14.7
20H	2.48	2740	75.0	0.44	27.0	7162	53.8	466	128	11.0
21S	3.58	480	2.28	0.03	2.79	0.19	0.03	28.0	25.5	0.91
21H	3.46	476	2.53	0.02	3.40	402	2.41	21.0	21.0	0.70
23S	0.61	49500	727	35964	1247	74.3	5352	2199	2861	35.6
23H	1.08	32300	707	36.0	66.0	46287	4887	1927	2872	21.0
26S	1.33	2800	57.2	2441	45.1	4.47	2.41	159	11.6	10.1
26H	2.51	1855	19.0	0.96	25.0	3824	2.41	82.0	23.9	6.10
29S	3.10	1067	15.4	0.03	0.73	0.55	2.41	63.3	6.06	0.05
29H	7.57	460	0.24	0.02	1.28	21.0	2.41	3.07	20.7	0.01

Tabla II.- Concentración de los principales elementos derivados del AMD para los arroyos afectados en la cuenca baja del río Guadiana, en función de la estación climática. S y H representan las estaciones seca y húmeda respectivamente.

Table II.- Concentration of the elements associated to the AMD for the streams affected in the lower basin of the river Guadiana as a function of the climatic season. S and H represent the humid and dry seasons respectively.

rranco del Chorrito ubicados en las cercanías de la mina abandonada de *Las Herreñas*. Igualmente se han medido importantes concentraciones de estos elementos en los puntos 26, 18, 19 y 21 distribuidos a lo largo de la ribera del *Cobica*. Las concentraciones más significativas para el Zn se localizan en los puntos 9, 56 y 57 en las inmediaciones de las minas del Grupo del Arroyo Trimpancho, para el primero de ellos, y a arroyos igualmente afectados por AMD consecuencia del drenaje de grandes acopios de materiales con altas concentraciones de metales en la mina de *Sao Domingos* (Portugal).

El análisis de los datos estacionales mediante ACP refleja la existencia de una importante variación estacional de estos parámetros, indicando un empeoramiento de la calidad de las aguas en época de estiaje, y produciéndose en la estación húmeda una dilución de las concentraciones de elementos como As, Co, Cu, Ni o Pb. Esta dilución se produce con el aumento de la distancia a los focos de contaminación por la mezcla con aguas naturales, unida a la mezcla con aguas marinas en el sector estuarino, favoreciendo que la concentración de elementos contaminantes que llega al estuario del río Guadiana no sea muy importante.

Agradecimientos

Este estudio se ha realizado en el marco del proyecto INTERREG IIIA UTPIA («The use of the lead isotopes as an indicator of environmental vulnerability in the Iberian Pyrite Belt»).

Referencias

- Borrego, J., Morales, J.A., de la Torre, M.L. y Grande, J.A. (2002). *Environmental Geology*, 41, 785-796.
- Bryan, C.G., Hallberg, K.B. y Johnson, D.B. (2006). *Hydrometallurgy*, 83, 184-194.
- Elbaz-Poulichet, F., Braungardt, C., Achterberg, E., Morley, N., Cossa, D., Beckers, J.M., Nomerange, P., Cruzado, A. y Leblanc, M. (2001). *Continental Shelf Research*, 21, 1961-1973.
- Nordstrom, D.K. y Wilde, F.D. (1998). *Geological Survey Techniques of Water-Resources Investigations*, book 9, chap. A6., section 6.5, 20 p.
- Olías, M., Nieto, J.M., Sarmiento, A.M., Cerón, J.C., y Canovas, C.R. (2004). *Science of the Total Environment*, 333, 267-281.
- Saez, R., Pascual, E., Toscano, M. y Almodovar, G.R. (1999). *Mineralium Deposita*, 34, 549-570.
- Sainz, A., Grande, J.A., de la Torre, M.L. y Sanchez-Rodas, D. (2002). *Journal of Environmental Management*, 64, 345-353.
- Sarmiento, A.M. y Nieto, J.M. (2003). *Geogaceta*, 34, 207-210.
- Sarmiento, A.M., Nieto, J.M. y Olías, M. (2004). *Applied Earth Science*, 113, 117-122.
- Sarmiento, A.M., Nieto, J.M., Olías, M. y Cánovas, C.R. (2006). En: *Proceedings of the seventh ICARD-International Conference on Acid Rock Drainage*, (R.I. Barnhisel, Ed.). St. Louis, USA, 1850-1862.