

Movilidad de contaminantes de drenajes ácidos de mina en un ambiente estuarino: El caso del vertido accidental de La Zarza (Huelva, España)

Rafael Pérez-López*, María Dolores Basallote, Carlos R. Cánovas, Francisco Macías, Manuel Olías, José Miguel Nieto

Departamento de Ciencias de la Tierra y Centro de Investigación en Recursos Naturales, Salud y Medio Ambiente (RENSMA). Universidad de Huelva. Campus 'El Carmen' s/n, 21071, Huelva (España)

* corresponding author: rafael.perez@dgeo.uhu.es

Palabras Clave: Minería, Descarga de metales, Estuario | **Key Words:** Mining, Metal discharge, Estuary

INTRODUCCIÓN

El drenaje ácido de mina (AMD), un proceso principalmente relacionado con minería de sulfuros metálicos y de carbón, es una de las principales causas de contaminación de aguas en todo el mundo. Los sulfuros son estables en condiciones reductoras; sin embargo, la oxidación de estos minerales en condiciones atmosféricas libera en solución acidez, sulfatos, hierro y otros metales y metaloides que afectan a la calidad de los cuerpos de agua circundantes. Los ríos Odiel y Tinto (SO de España) están localizados en la Faja Pirítica Ibérica (FPI), la cual contiene algunos de los depósitos de sulfuros más grandes del mundo. La actividad minera desarrollada en la FPI ha dejado un legado de más de un centenar de distritos mineros abandonados, incluyendo cortas mineras, labores de interior y enormes volúmenes de residuos productores de AMD. Como resultado, las cuencas fluviales de los ríos Odiel y Tinto están severamente afectadas por AMD. Ambos ríos confluyen en un estuario común conocido como Ría de Huelva, el cual sufre una exposición crónica a la contaminación procedente de la actividad minera (Nieto et al., 2013).

En mayo de 2017, aprox. 270000 m³ de aguas ácidas contenidas en la corta minera de La Zarza (FPI) fueron accidentalmente vertidos tras la rotura de un tapón de hormigón en una antigua galería conectada a dicha corta. Alrededor de 780 toneladas de Fe, 170 ton de Al, 2.15 ton de As y elevadas cantidades de otros contaminantes rápidamente alcanzaron el río Odiel y posteriormente el estuario de la Ría de Huelva (Olías et al., 2019). Los principales objetivos de este estudio son: (1) dilucidar el comportamiento de los contaminantes de origen minero durante la mezcla salina y la neutralización del AMD en el estuario, y (2) comprobar el efecto del vertido accidental de la Zarza en la concentración de los contaminantes en relación a los aportes crónicos que recibe el estuario.

METODOLOGÍA

Una vez que la pluma de contaminación procedente de La Zarza alcanzó el estuario de Huelva, se llevó a cabo una campaña de muestreo en barco (Fig. 1), desde el dominio fluvial del río Odiel (O14 a O1) al dominio marino (C8 a C1). Para evitar la posible contaminación por el barco, las muestras se tomaron a 10 m de profundidad usando una botella Van Dorn. Los parámetros físico-químicos se midieron in situ.



Fig 1. Mapa de localización de los puntos de muestreo.

Las muestras se tomaron por duplicado: filtradas a 0.45 µm (fase disuelta) y sin filtrar (fases disuelta + particulada). Posteriormente, se acidularon con 1% de HNO₃ ultrapuro y se refrigeraron hasta su análisis mediante iCAP TQ ICP-MS en el Laboratorio de HydroSciences de la Universidad de Montpellier. Además, las alícuotas filtradas fueron también usadas para analizar cloruro por cromatografía iónica (Dionex DX-120) en la Universidad de Huelva. A partir de los miembros extremos (fluvial y marino), se realizó un modelo de mezcla en el estuario mediante el código MIX (Carrera et al., 2004) usando elementos con un

comportamiento claramente conservativo (Cl, Na, Sr y Li). Dicho modelo permite calcular los porcentajes de mezcla entre los miembros extremos y las concentraciones teóricas de cada elemento de origen minero, para así compararlas con las concentraciones medidas y discernir el comportamiento conservativo o no conservativo durante la mezcla estuarina.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el estuario del Odiel, se observa un aumento progresivo del pH en el dominio fluvial desde valores de 3.1 (O14) a 7.3 (O1). El pH en el dominio marino presenta valores entre 7.6 (C8) y 8.0 (C1). El aumento de pH lleva asociado una disminución progresiva de la concentración disuelta de la mayoría de los contaminantes, tales como Fe, Pb, Cu, Zn, Co, Mn y Cd, como consecuencia principalmente de la dilución por mezcla con agua de mar. En el caso del Fe, cabe destacar un ligero aumento de las concentraciones disueltas a pH próximos a 8.0.

Para evitar el efecto de la dilución y clasificar la naturaleza conservativa (si se mantienen en solución) o no conservativa (si se transfieren al o desde el material particulado) de estos metales durante la mezcla estuarina, es necesario comparar las concentraciones medidas con aquellas calculadas con el código MIX. Elementos como Fe, Pb y Cu presentan concentraciones estimadas por encima de las medidas y, por tanto, son metales que precipitan durante la mezcla estuarina (Fig. 2a). Dada su abundancia, destacar que la mayor parte del Fe precipita a valores de pH entre 3.5 y 5.4, debido a la formación de schwertmannita, un oxihidroxisulfato de Fe de baja cristalinidad. Sin embargo, otros elementos como Zn, Co, Mn y Cd tienen concentraciones estimadas próximas a las medidas indicando un comportamiento conservativo, es decir, estos metales se mantienen en solución durante la mezcla estuarina (Fig. 2b).

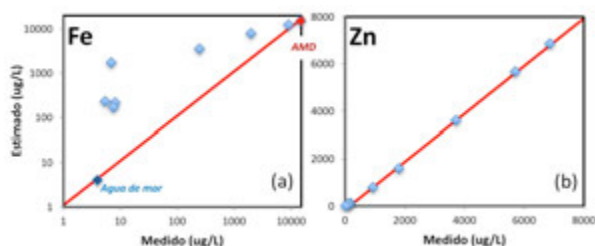


Fig 2. Concentración estimada con MIX vs. medida para (a) Fe como ejemplo de elemento no conservativo que precipita y (b) Zn como ejemplo de elemento conservativo que se mantiene en solución.

Las concentraciones disueltas de otros elementos, tales como As y Sb, descienden en el dominio más fluvial (de pH 3.1 en O14 a 6.6 en O9) asociado a adsorción y/o coprecipitación con schwertmannita. Sin embargo, las concentraciones disueltas posteriormente aumentan hasta valores superiores incluso al miembro extremo fluvial debido probablemente a desorción desde el material particulado o incluso a su redisolución a altos valores de pH, lo que explicaría también el aumento de

las concentraciones de Fe indicado anteriormente. El comportamiento de As y Sb es, por tanto, claramente no conservativo, mostrando concentraciones medidas muy por encima de las estimadas a altos valores de pH.

En definitiva, la mayor parte de los contaminantes transportados por los ríos, como Zn, Co, Mn, Cd, y parte del As y Sb, escapan a los procesos de mezcla estuarina y alcanzan el Océano Atlántico, proceso que se produce de forma crónica. Además, la comparación de las concentraciones obtenidas en estudios previos con los datos de este estudio demuestra que el vertido de La Zarza supuso un aumento significativo de la cantidad de contaminantes que alcanzó el estuario de Huelva (Fig. 3).

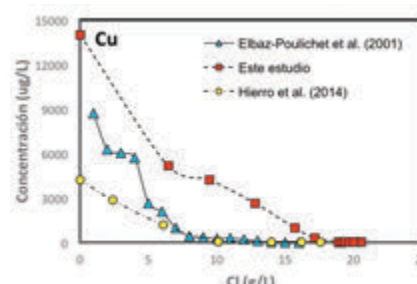


Fig 3. Comparación de los datos obtenidos en este estudio con estudios anteriores para Cu como ejemplo representativo del resto de metales.

AGRADECIMIENTOS

Este estudio ha sido financiado por el proyecto CAPOTE (CGL2017-86050-R).

REFERENCIAS

- Carrera, J., Vázquez-Suñé, E., Castillo, O., Sánchez-Vila, X. (2004): A methodology to compute mixing ratios with uncertain end-members. *Water Resour. Res.*, **40**, W12101.
- Nieto, J.M., Sarmiento, A.M., Canovas, C.R., Olías, M., Ayora, C. (2013): Acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt: 1. Hydrochemical characteristics and pollutant load of the Tinto and Odiel rivers. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **20**, 7509-7519.
- Olías, M., Canovas, 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). *Environ. Pollut.*, doi.org/10.1016/j.envpol.2019.04.011.