



TÍTULO

**CARACTERIZACIÓN HIDROQUÍMICA DEL PRIMER
LIXIVIADO AMD QUE INTERCEPTA Y CONTAMINA LAS
AGUAS DEL RÍO ODIEL A SU PASO POR MINA
CONCEPCIÓN**

**HYDROCHEMICAL CHARACTERIZATION OF THE FIRST
AMD LEACHATE INTERCEPTING AND POLLUTING THE
ODIEL RIVER WATERS PASSING BY MINA CONCEPCION**

AUTOR

Miguel Tavira Robles

	Esta edición electrónica ha sido realizada en 2016
Directores	Dr. José Antonio Grande Gil ; Dra. María Santisteban Fernández
Tutor	Dr. Juan Luis Aguado Casas
Instituciones	Universidad Internacional de Andalucía ; Universidad de Huelva
Curso	<i>Máster Oficial en Tecnología Ambiental (2014/15)</i>
ISBN	978-84-7993-705-8
©	Miguel Tavira Robles
©	De esta edición: Universidad Internacional de Andalucía
Fecha documento	2016



Reconocimiento-No comercial-Sin obras derivadas

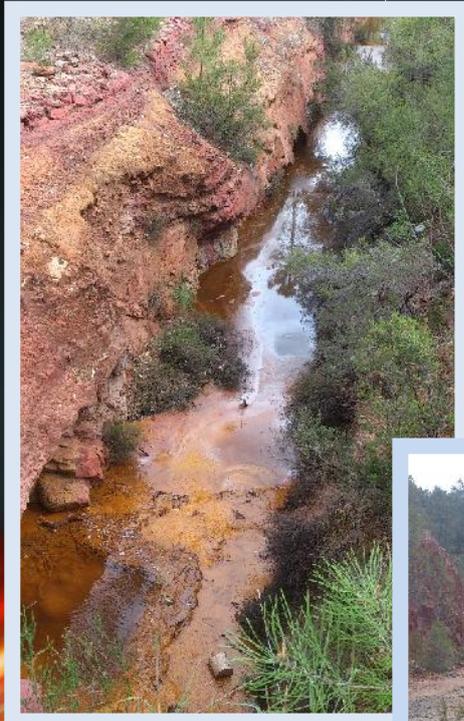
Usted es libre de:

- Copiar, distribuir y comunicar públicamente la obra.

Bajo las condiciones siguientes:

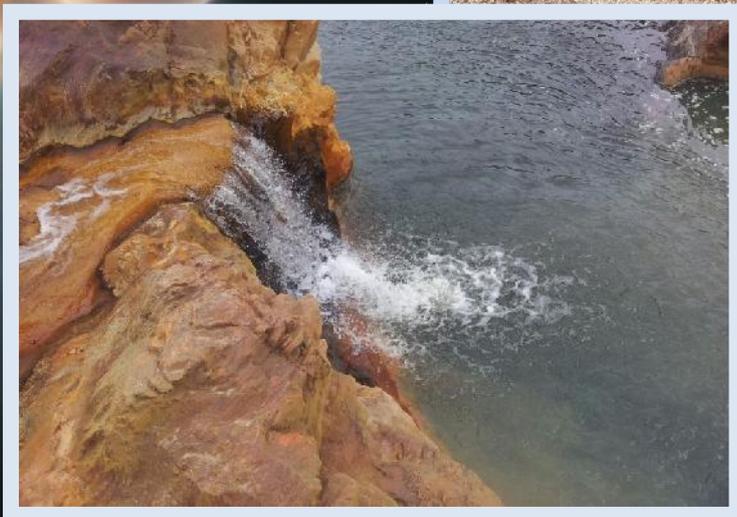
- **Reconocimiento.** Debe reconocer los créditos de la obra de la manera especificada por el autor o el licenciadador (pero no de una manera que sugiera que tiene su apoyo o apoyan el uso que hace de su obra).
 - **No comercial.** No puede utilizar esta obra para fines comerciales.
 - **Sin obras derivadas.** No se puede alterar, transformar o generar una obra derivada a partir de esta obra.
-
- *Al reutilizar o distribuir la obra, tiene que dejar bien claro los términos de la licencia de esta obra.*
 - *Alguna de estas condiciones puede no aplicarse si se obtiene el permiso del titular de los derechos de autor.*
 - *Nada en esta licencia menoscaba o restringe los derechos morales del autor.*

Centro de Investigación para la Ingeniería en Minería Sostenible (CIPIMS)



**Caracterización hidroquímica del primer
lixiviado AMD que intercepta y contamina
las aguas del Río Odiel a su paso por
Mina Concepción**

*“Hydrochemical characterization of the first AMD
leachate intercepting and polluting the Odiel River
waters passing by Mina Concepción”*



Alumno:

Miguel Tavira Robles

Directores:

Dr. José Antonio Grande Gil

Dra. María Santisteban Fernández



AGRADECIMIENTOS.

A mis tutores del Proyecto Fin de Máster, Dr. José Antonio Grande Gil, director del Centro de Investigación para la Ingeniería en Minería Sostenible (CIPIMS) y Dra. María Santisteban Fernández, por su apoyo y supervisión del trabajo realizado y por brindarme la oportunidad de colaborar en este proyecto con el que he tenido la oportunidad de ampliar mis conocimientos sobre la compleja hidroquímica del drenaje ácido de mina.

A los Directores del Máster, Dr. Juan Luis Aguado Casas y Dr. Benito A. de la Morena Carretero por hacer posible cada año que este programa educativo siga adelante. Agradecimientos que se hacen extensivos a todos los profesores que han compartido generosamente su dilatada experiencia en cada una de las disciplinas que han impartido.

A mis compañeros de Máster, por la complicidad que nos ha unido y por hacer de cada jornada una experiencia única que siempre recordaré gratamente.

Por último, y muy especialmente, quisiera agradecer a mi esposa y a mi hijo, el gran esfuerzo que les ha supuesto mis numerosas “retiradas” del entorno familiar para cumplir con los objetivos académicos de mis estudios.

ÍNDICE

1	INTRODUCCIÓN.....	3
1.1	MECANISMOS DE FORMACIÓN DE DRENAJE ÁCIDO DE MINA.	6
1.2	BREVE HISTORIA DE LA MINERÍA DE LA FPI.....	12
1.3	LOCALIZACIÓN DE LA ZONA DE ESTUDIO.	13
1.3.1	Localización geográfica.	13
1.3.2	Localización geológica.	15
1.3.3	Climatología.....	20
1.3.4	Antecedentes históricos y mineros.....	21
2	OBJETIVO.....	22
3	MATERIALES Y MÉTODOS.	23
3.1	Descripción de la red de muestreo.....	23
3.2	Metodología.	28
4	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	31
4.1	Resultados de parámetros físicos.....	31
4.2	Resultados de análisis químicos.	32
4.3	Discusión sobre los resultados obtenidos.	37
5	CONCLUSIONES.....	45
6	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.	46

1 INTRODUCCIÓN.

La ausencia de controles ambientales y “buenas prácticas” de explotación, a lo largo de la historia de la minería, han dado lugar a una gran acumulación de residuos mineros en las zonas adyacentes a esta actividad y al abandono de las instalaciones, una vez que la explotación no era rentable, sin tomar ninguna medida de cara a posibles futuros problemas de contaminación. Como consecuencia pozos, túneles, galerías, cortas, escombreras, balsas de lodos, residuos de fundición y un largo etcétera se encuentran hoy en día en estado de abandono. En este contexto, enormes cantidades de sulfuros se encuentran expuestos a condiciones atmosféricas, bajo las cuales se oxidan liberando al medio receptor grandes cantidades de metales y generando acidez. Este fenómeno se conoce como drenaje ácido de mina (AMD, siglas de la nomenclatura inglesa “*Acid Mine Drainage*”) y es considerado uno de los principales problemas medioambientales de contaminación inorgánica acuática (Bigham y Nordstrom, 2000; Younger *et al.*, 2002; Akcil y Koldas, 2006).

Los drenajes ácidos de antiguos minados de carbón y minería metálica son una de las principales fuentes de contaminación de las aguas superficiales y subterráneas en el mundo. Debido a que este problema puede persistir durante décadas e incluso cientos de años una vez finalizado el ciclo productivo, existe la necesidad de prevenir su formación y aplicar el tratamiento más adecuado cuando se ha formado (Aduvire, 2006).

Estos drenajes son tóxicos en diversos grados para los seres vivos, ya que contienen metales disueltos y compuestos orgánicos solubles e insolubles, que generalmente proceden de labores mineras, procesos de concentración de minerales, presas de residuos y escombreras de mina. Existen informes de la muerte de miles de peces y crustáceos de ríos, afecciones sobre el ganado y destrucción de cultivos y riveras, así como la introducción de una coloración y turbiedad en aguas de ríos y lagos (Aduvire, 2006).

El drenaje ácido de mina además de un bajo pH, contienen una gran cantidad de sólidos en suspensión con un alto contenido en sulfato y metales (Fe, Al, Mn,

Zn, Cu, Pb, As, Cd, Ni...), del orden de varios cientos de miligramos por litro (Aduvire, 2006). Estos elementos en concentraciones elevadas son nocivos para la actividad biológica, contaminan los cursos de aguas, empeorando su calidad, y pueden llegar a causar daños a estructuras construidas por el hombre. Debido al elevado coste de los tratamientos alternativos convencionales, es necesario buscar otras soluciones a este gran problema.

La Faja Pirítica Ibérica (FPI) es una de las regiones con mayor historia minera desde la antigüedad a consecuencia del interés despertado por sus depósitos de sulfuros masivos. Esta intensa actividad minera ha provocado que cientos de explotaciones, y sus estructuras, sean la causa principal de la generación de lixiviados ácidos que llegan hasta los cauces de los ríos que discurren por la Faja dando lugar a un importante impacto ambiental, lo que ha originado que en la actualidad nos encontremos con una gran cantidad de focos contaminados, disgregados por toda la región, en situación de abandono. Existen multitud de labores mineras que constituyen fuentes de contaminación fluvial y que aportan al agua de sus efluentes grandes cantidades de ácido, sulfatos y metales pesados. Las escombreras provocan la principal afección que se verifica en esta provincia metalogénica, suponiendo aproximadamente el 60% del terreno degradado, seguidas de balsas y cortas, respectivamente, y en menor medida, de las instalaciones mineras (Pérez Oсталé, 2012).

El sector español de la Faja Pirítica Ibérica queda limitado por dos grandes cursos fluviales, el río Guadiana hacia el oeste y el río Guadalquivir hacia el este. Entre ambos ríos, se encuentran la cuenca del río Tinto y la del Odiel, donde se encuadra este proyecto. El río Odiel presenta la mayor longitud entre los que recorren la FPI. Nace en la Sierra de Aracena, y recorre 140 km antes de perder su carácter fluvial en Gibraleón, a partir de donde se crea un complejo estuario donde se ubica el Paraje Natural Marismas del Odiel. Finalmente, se une al río Tinto junto a la ciudad de Huelva, formando un alargado estuario que constituye un subsistema de la Ría de Huelva.

La cuenca del Odiel tiene una superficie de 2333 km², y está compuesta a su vez por cuatro subcuencas pertenecientes a los ríos Meca, Oraque, Olivargas y al propio Odiel, (figura 1), que en conjunto, desarrollan una red hidrográfica total de

1.1 MECANISMOS DE FORMACIÓN DE DRENAJE ÁCIDO DE MINA.

La formación de aguas ácidas tiene lugar a partir de la oxidación química de los sulfuros, acelerada en muchos casos por la acción bacteriana. Los principales elementos que intervienen son: los sulfuros reactivos, el oxígeno y el agua (vapor o líquida), y como elemento catalizador las bacterias. El más común de los sulfuros metálicos que se encuentran en la naturaleza es la pirita (FeS_2). Se pueden encontrar en rocas ígneas, depósitos sedimentarios, hidrotermales, etc... (Holmes y Crundwell, 2000).

La velocidad de reacción es una variable muy importante, pues si el proceso ocurre muy lentamente el efecto sobre el medio puede ser despreciable. Sin embargo, si la generación de aguas ácidas es rápida el problema se agrava, ya que se producirá la contaminación del entorno. La velocidad de estas reacciones van a depender de numerosos factores, de los cuales, los más importantes son la temperatura, cantidad de sulfuros disponibles, su granulometría, presencia de agua, aire y bacterias.

La cantidad y tamaño de los granos del mineral influyen en la velocidad de reacción. Las texturas finas, generalmente mal cristalizadas, se oxidan más rápidamente que las texturas cristalinas gruesas.

Como el agua y el oxígeno son dos componentes esenciales en la reacción, la exclusión de cualquiera de ellos paralizará el proceso de formación de aguas ácidas. Sin embargo, se precisan grandes cantidades de oxígeno en relación con el volumen de agua necesario. Por ejemplo, sumergiendo los sulfuros en agua se suele parar la reacción, debido a la baja difusión del oxígeno en el agua. Sin embargo, la presencia de aire conteniendo una pequeña cantidad de humedad induce la oxidación.

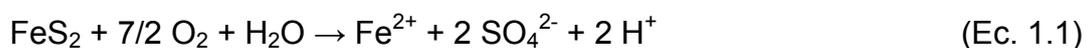
La temperatura también es un parámetro de control importante, ya que en ambientes fríos la velocidad de reacción disminuye.

Ciertas bacterias actúan como catalizadoras de las reacciones. Sus funciones y desarrollo dependen intensamente de las condiciones de pH y temperatura, así

como de la existencia de concentraciones críticas de otros elementos como el molibdeno que puede ser tóxico para las bacterias.

También, hay que tener presente que muchas rocas contienen minerales que consumen de forma natural los ácidos producidos en la oxidación de los sulfuros. Este proceso de neutralización natural es intenso cuando existe carbonato cálcico (principal constituyente de las calizas), pero también son neutralizantes los carbonatos de hierro y magnesio, y los hidróxidos de hierro y aluminio, que pueden ayudar a elevar el pH hasta niveles aceptables. La cantidad relativa de esas rocas, respecto a la cantidad de sulfuros, determina la acidificación de las aguas. Si existe bastante caliza y dolomía, los productos de reacción como el yeso o las sales de hierro podrán revestir las partículas de sulfuros y disminuir la velocidad de reacción. Si, por el contrario, la cantidad de sulfuros es grande, una vez consumidos los materiales neutralizantes los drenajes volverán a ser ácidos.

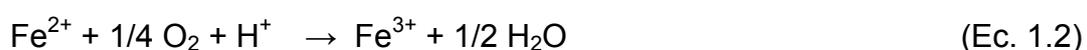
Las reacciones que se producen en la generación ácida a partir de la oxidación de la pirita, FeS_2 (figura 2), por ser uno de los sulfuros minerales más comunes, fueron explicadas por Singer y Stumm, 1970. Estas reacciones son:



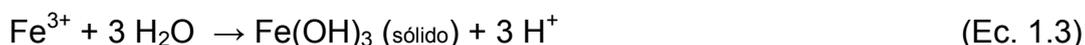
En ésta primera reacción, debido a la oxidación de un mol de pirita, se forma un mol de hierro (ion ferroso), dos moles de sulfatos y dos moles de hidrogeniones (Ec. 1.1).

Los compuestos disueltos Fe^{2+} , SO_4^{2-} e H^+ representan un incremento en el total de sólidos disueltos y de la acidez del agua, a menos que sea neutralizado el incremento de la acidez estará asociado con una disminución del pH.

Si el ambiente circundante es suficientemente oxidante, mucho de los iones ferrosos se oxidarán a iones férricos, consumiendo acidez en el proceso (Ec. 1.2).

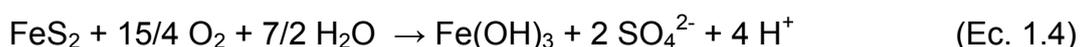


En medios con valores de pH inferiores a 3.5, puede existir cantidades significativas de ión férrico (Fe^{3+}) en solución, pero si el pH aumenta, este ión férrico se hidroliza y precipita como hidróxido férrico (Ec. 1.3) con lo que el pH desciende aún más, debido a la generación de protones (H^+).

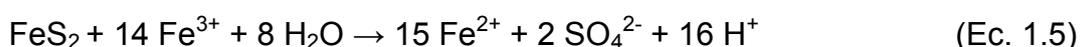


Este hidróxido es el precursor de una serie de minerales típicos de la oxidación de sulfuros, siendo el más común la goethita, $\text{FeO}(\text{OH})_3$. En estos medios ácidos, se producen otra serie de reacciones asociadas con la hidrólisis del Fe^{3+} que dan lugar a la formación de oxihidroxisulfatos tales como la jarosita y la schwertmannita, que tapizan el lecho de los cauces con colores desde el ocre amarillento, hasta el rojo intenso.

Sumando estas tres reacciones básicas y simplificadas (Ec. 1.4), se obtiene una reacción global que determina que por cada mol de pirita oxidada se liberan al medio 4 moles de protones (H^+). Por cada gramo de pirita, se generan aproximadamente tres gramos de ácido sulfúrico, lo que da una idea del poder de acidificación que tiene este proceso hacia su medio receptor.



Los sulfuros metálicos que intervienen en la generación de aguas ácidas presentan distintos grados de reactividad. Inicialmente, la oxidación de la pirita está basada en la adsorción del O_2 y el H_2O por el Fe^{2+} de la superficie del mineral. Como resultado se forman en su superficie oxihidróxidos intermedios, dependiendo del pH. En condiciones ácidas, el mayor oxidante de la pirita es el Fe^{3+} según la ecuación 1.5 (Singer y Stumm, 1970), mientras que en condiciones cercanas a la neutralidad, lo es el oxígeno.



Por lo tanto, la formación de oxihidróxidos en la superficie del mineral procedente de la oxidación de pirita por O_2 , favorece que el sulfuro siga oxidándose por la acción del Fe^{3+} (Ec. 1.5).

El Fe^{2+} procedente de la ecuación 1.5 puede ser nuevamente oxidado por el oxígeno disuelto disponible, perpetuando el ciclo representado. En el caso de que el oxígeno disuelto se agote, la reacción de la ecuación 1.5 puede continuar porque la ecuación 1.3 está en equilibrio, de manera que en la solución puede resultar la especie Fe^{2+} como predominante (Younger *et al.*, 2002).

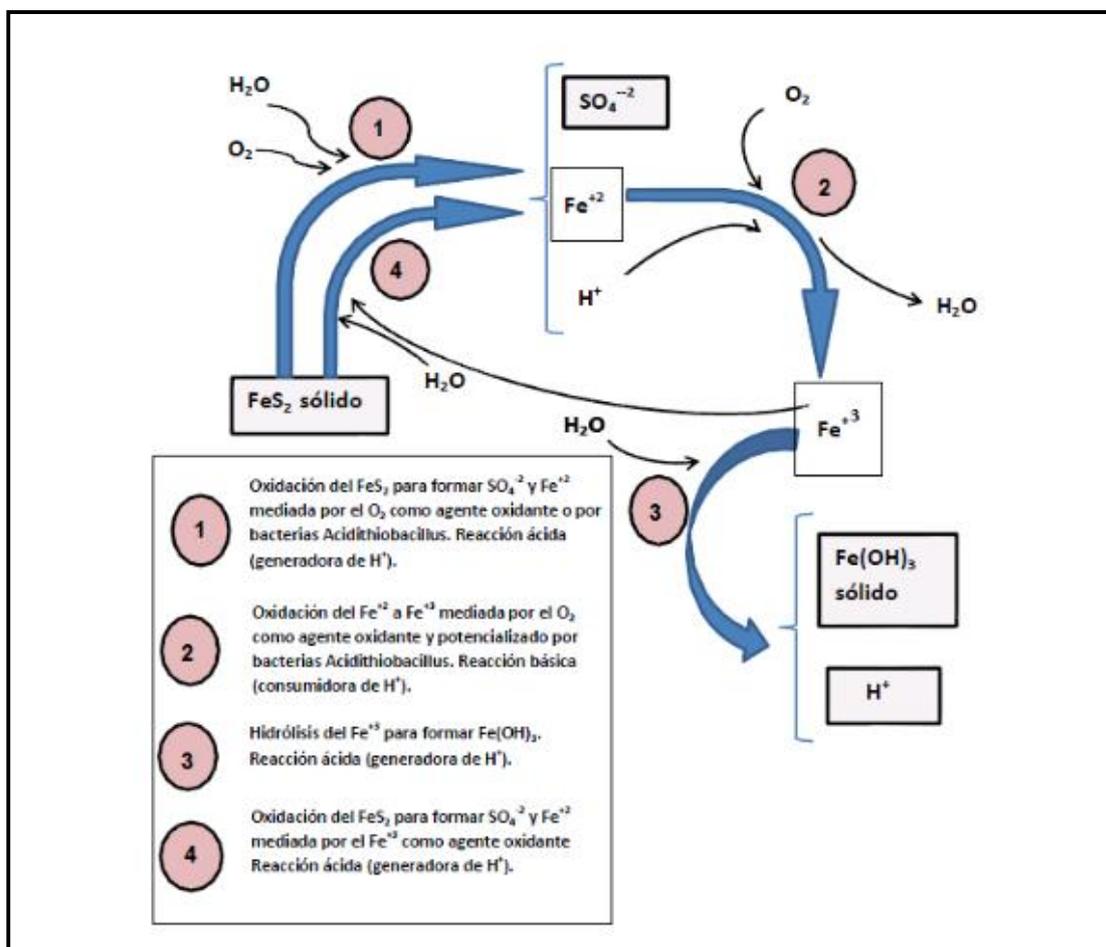


Figura 2. Esquema simplificado de la química del drenaje ácido de mina. (Guevara, 2012).

Mecanismos catalizadores.

Que la velocidad de oxidación del Fe^{2+} a pH bajos sea muy lenta, no concuerda con lo que se observa en condiciones naturales en las que se produce muy rápidamente la oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} . Esto se debe a que en aguas muy

ácidas, la oxidación del hierro ferroso (Fe^{2+}) puede verse incrementada desde 10^4 a 10^6 veces (Starkey, 1945; Singer y Stumm, 1970; Murr, 1980; Taylor *et al.*, 1984) por bacterias acidófilas tales como la *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans*, etc, que actúan como catalizadores de la oxidación del ión ferroso (Leduc *et al.*, 2002).

El óptimo de la actividad de estas bacterias se desarrolla en ambientes ácidos, mientras que la oxidación química es más rápida en ambientes neutros y alcalinos. Una vez desencadenado el proceso, como en las distintas reacciones que lo componen, se producen protones (H^+) que acidifican progresivamente el ambiente, la oxidación biológica se acelera mientras que la química se ralentiza (figura 3). El pH y la temperatura son dos factores de control de la velocidad de reacción muy relacionados con la actividad bacteriana. En general, el óptimo de reacción se produce a temperaturas medias y altas, entre 15 y 35 °C (Blowes *et al.*, 2004) y en un rango de pH de entre 2.5 y 3.5.

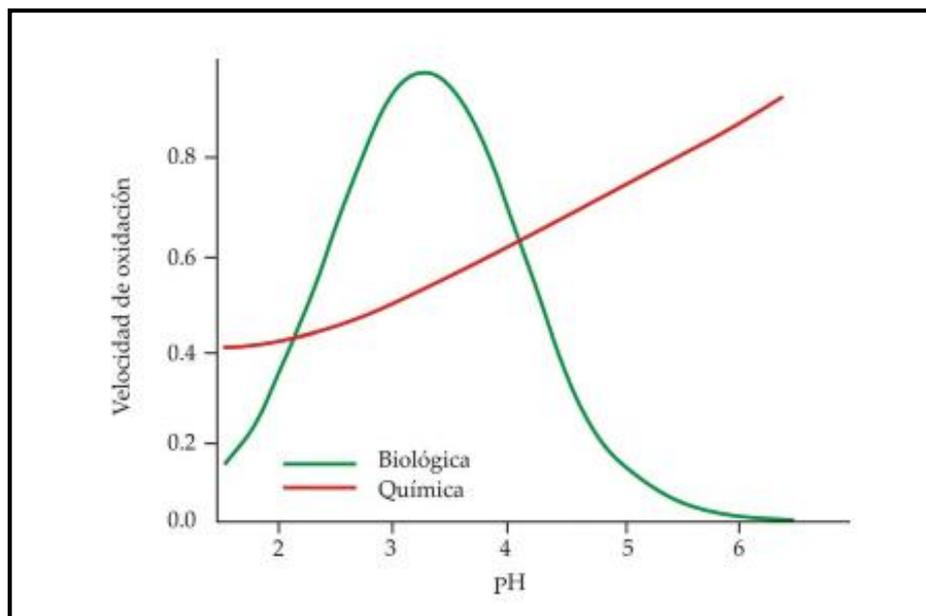


Figura 3. Ritmo de oxidación de la pirita.(Singer y Stumm, 1970).

El proceso de formación de aguas ácidas, en su conjunto, también se puede explicar en tres etapas:



1ª etapa. La oxidación de minerales sulfurosos libera hierro ferroso que bajo condiciones neutras se oxida químicamente y se transforma a hierro férrico que precipita como hidróxido y aporta acidez al medio. En esta etapa del proceso la velocidad de oxidación es baja en los dos mecanismos de generación ácida (directa e indirecta) y la formación de aguas ácidas por oxidación debida al aire y a las bacterias (fundamentalmente *acidithiobacillus ferrooxidans*) se producen a un ritmo semejante. Por lo general, la alcalinidad disponible en el medio es suficiente para neutralizar parcialmente la acidez que se ha producido lentamente.

2ª etapa. La acidez acumulada supera la capacidad de neutralización del medio y el pH desciende y predomina la oxidación de la pirita por la acción bacteriana. En la reacción se produce el sulfato ferroso que al ser oxidado nuevamente se transforma en sulfato férrico, y éste a su vez en contacto con el agua da lugar al ácido sulfúrico y al hidróxido férrico, que es insoluble y es el que provoca la coloración amarilla de las aguas. En esta etapa disminuye la eficacia del mecanismo directo (oxidación por el aire) y aumenta mucho la del indirecto.

3ª etapa. Cuando el pH desciende por debajo de 3 en la proximidad de los granos de pirita (aproximadamente 4,5 en el agua), el ion férrico se ve afectado por las reacciones de oxidación-reducción y la acción bacteriana puede lixiviar el sulfuro de hierro directamente a sulfato. En esta etapa varía la generación de ácido al aumentar la solubilidad del hierro y disminuye la precipitación de hidróxido férrico. En resumen el *acidithiobacillus ferrooxidans* oxida el ion ferroso a férrico que a su vez oxida a los sulfuros (pirita) produciendo más ácido. En este momento se producen grandes cantidades de ácido y se deben tener en cuenta los siguientes puntos:

- El mecanismo más importante es el indirecto, ya que es el que se autocataliza (si se inhibe la bacteria *acidithiobacillus ferrooxidans* la producción de ácido se reduce al menos en un 75%). Si el pH desciende por debajo de 2,5 se establece un equilibrio en el que la actividad bacteriana se estabiliza, ya que habrá alcanzado su óptimo de desarrollo (la velocidad de reacción se habrá incrementado entre 105 y 106 veces respecto al mecanismo directo).

1.2 BREVE HISTORIA DE LA MINERÍA DE LA FPI.

La Faja Pirítica Ibérica es, hoy en día, una de las regiones más explorada y explotada por el hombre desde tiempos remotos. Existen evidencias arqueológicas de la existencia de actividad metalúrgica sobre el tercer milenio antes de nuestra era, que se traducen en casi 5000 años de historia minera (Sarmiento, 2007).

Las primeras actividades minero-metálicas especializadas en la extracción del cobre a partir de minerales carbonatados (azurita y malaquita), óxidos (cuprita y tenorita) e incluso sulfuros (calcosina y covellina), se remontan al periodo Calcolítico (Nocete y Linares, 1999).

En la Edad de Bronce se empleaban metales tales como el cobre, plata y plomo para la fabricación de utensilios, desarrollándose una minería basada en mineralizaciones de origen supergénico y sulfosales. En el Bronce final (1200-900 a.C.) hubo un gran incremento de las actividades minero-metalúrgicas con la implantación de un fuerte comercio entre los habitantes autóctonos (Tartessos), que basaron su economía en la manufacturación de metales, y mercaderes fenicios.

Posteriormente, la civilización Cartaginesa, que se estableció en el sureste de la Península Ibérica, desarrolló una gran industria minero-metalúrgica que perjudicó seriamente a los intereses comerciales de los Tartesios, sometiéndolos a un gran bloqueo económico. Finalmente éstos se hicieron con las propiedades de las minas, convirtiéndose en la primera potencia del Mediterráneo Occidental (Pinedo Vara, 1963).

La fructífera minería de la Península Ibérica atrajo al Imperio Romano, otra gran potencia emergente, y que tras largos periodos de luchas que dificultaron las labores mineras de la región, se hicieron con las propiedades mineras aportando un gran desarrollo tecnológico que hizo posible las explotaciones de los yacimientos a una escala desconocida hasta entonces, algunas de las cuales han subsistido hasta nuestros días (Davis *et al.*, 2000).

La metalurgia del cobre volvió a recuperar su impulso a partir del siglo I d.C. con las minas en manos del Imperio Romano. Tras la decadencia de esta gran

potencia, la actividad minera disminuyó, aunque continuó de manera intermitente durante la dominación visigoda, árabe y la Edad Media.

A partir del siglo XIX, con la llegada de la revolución industrial, la actividad minera volvió a resurgir a gran escala, y tras la utilización de maquinaria y explotaciones a cielo abierto mediante cortas, hace que la minería adquiera un carácter mucho más agresivo con el medio.

Durante los siglos XIX y XX han estado activas casi un centenar de minas en la Faja Pirítica Ibérica, en ellas se han extraído piritas, para la producción de ácido sulfúrico, cobre y otros metales básicos tales como zinc y plomo. Como resultado de la intensa actividad minera en esta región metalogénica, se han generado numerosos residuos que produjeron y siguen produciendo lixiviados ácidos que llegan hasta la red fluvial de los principales ríos de la provincia, el Tinto y el Odiel. La hidroquímica de estos lixiviados han sido objeto de numerosas tesis doctorales y artículos de índole científico (Cerón *et al.*, 2013b; Olías *et al.*, 2004 y 2006, Nieto *et al.*, 2007; Grande *et al.*, 2010 y 2014; Cánovas *et al.*, 2008; Sánchez España *et al.*, 2005; Santisteban, 2015; Sarmiento, 2007, etc...).

1.3 LOCALIZACIÓN DE LA ZONA DE ESTUDIO.

1.3.1 Localización geográfica.

La provincia de Huelva está situada en el extremo suroeste de España, quedando limitada por el norte con la provincia extremeña de Badajoz, hacia el este con las provincias de Sevilla y Cádiz, al oeste con Portugal y hacia el sur con el océano Atlántico.

El municipio de Mina Concepción se encuentra situado al norte de la capital onubense, en el término municipal de Almonaster la Real, a 23 km de Zalamea la Real a través de la carretera nacional N-435. Al núcleo urbano se accede adentrándose unos 4 km por una vía perteneciente a la Diputación de Huelva (HU-6103) que enlaza con la N-435 en su punto kilométrico 155.

Mina Concepción se encuadra dentro de la Faja Pirítica Ibérica (FPI), parte central de la provincia de Huelva, y más concretamente dentro del registro estratigráfico del Complejo Vulcano-Sedimentario (figura 4).

El río más cercano que discurre por la zona es el Odiel. Nace en la Sierra de Aracena, al norte de la provincia de Huelva, recorriéndola de Norte a Sur hasta que desemboca en el Atlántico. Este río tiene una longitud de 140 km y sus aguas tienen una excelente índice de calidad, en sus primeros 24 km de recorrido, hasta que intercepta, aguas abajo, con los aportes de aguas ácidas procedentes de la mina Concepción, objeto de este proyecto.

El paraje de la mina es conocido por La Herrumbre, a causa del color férrico de las aguas que brotan en las inmediaciones, siendo la primera infraestructura minera que vierte sus aguas ácidas al cauce de la subcuenca del río Odiel.

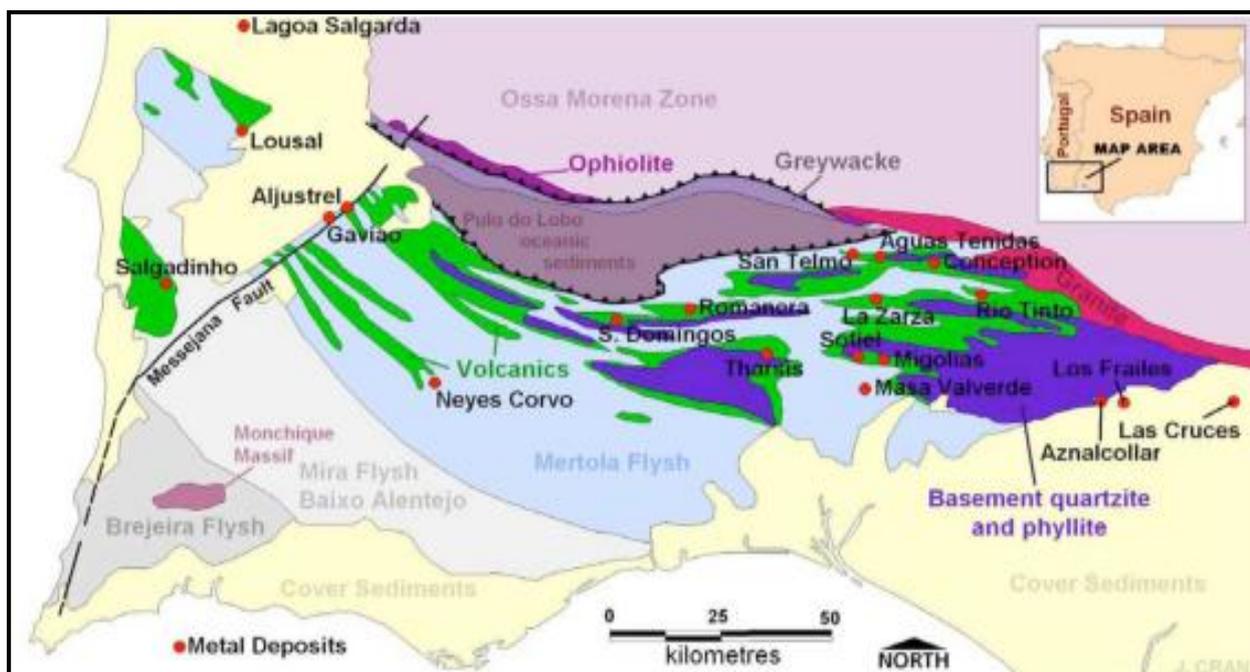


Figura 4. Mapa de situación de las principales minas de la Faja Pirítica Ibérica. (Espí *et al.*, 2008).

1.3.2 Localización geológica.

La Península Ibérica se divide en varias unidades geológicas (Vera, 2004): Macizo Ibérico, Cordillera Pirenaica; Cordillera Bética, Cordilleras Ibérica y Costero-Catalana y Cuencas Cenozoicas (figura 5).

Dentro del Macizo Ibérico podemos distinguir la Zona Cantábrica, Zona Asturoccidental-Leonesa, Zona de Galicia Tras-os-Montes, Zona Centro Ibérica, Zona de Ossa Morena y la Zona Sudportuguesa.

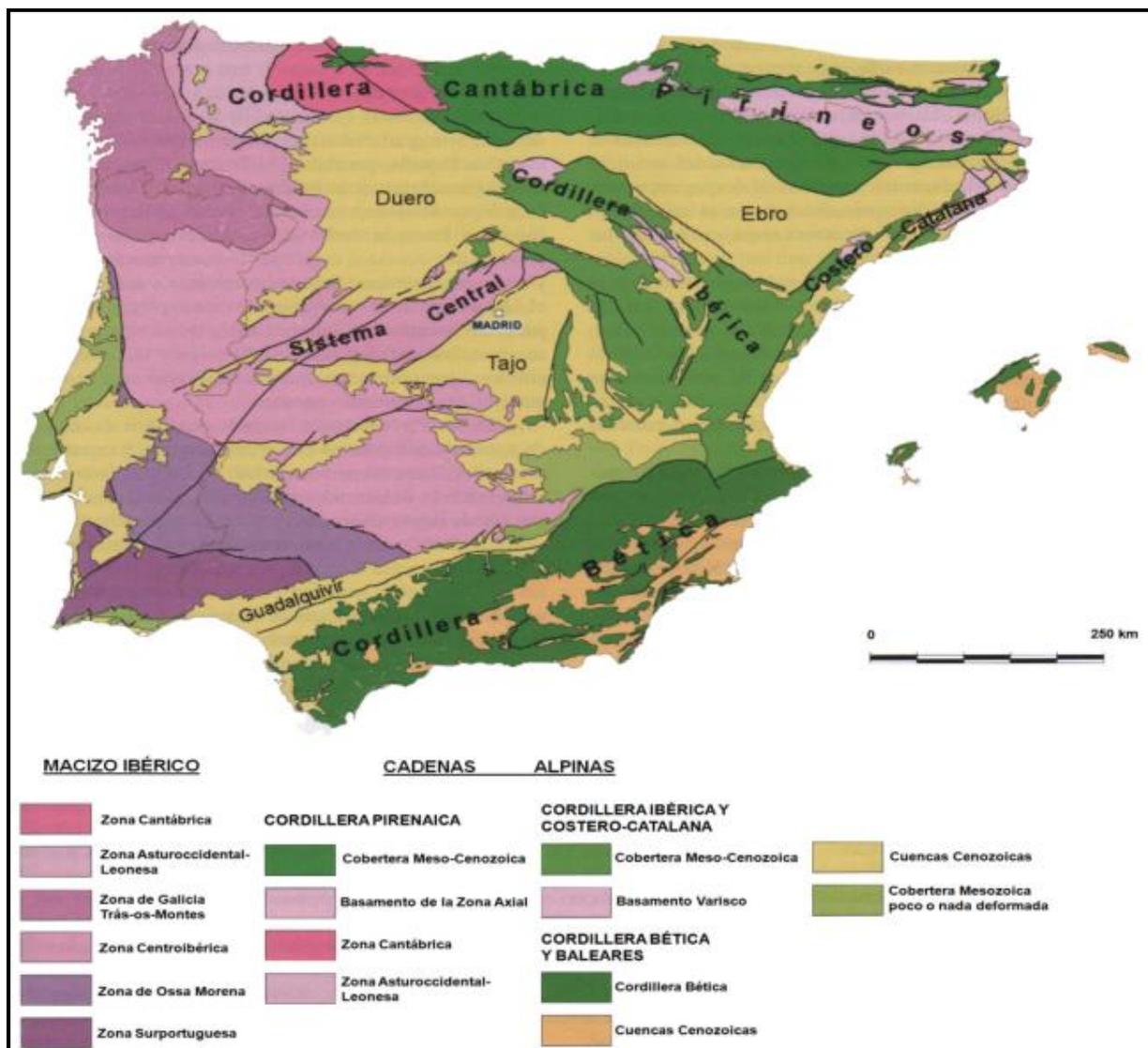


Figura 5. Principales unidades geológicas de la Península Ibérica y Baleares (Vera, 2004).

En la Zona Sudportuguesa se distinguen usualmente tres dominios con características litológicas, estructurales y paleogeográficas diferentes. De Norte a Sur son, (figura 5):

- 1) Dominio septentrional o Pulo do Lobo.
- 2) Dominio central o Faja Pirítica Ibérica.
- 3) Dominio meridional o SO Portugués.

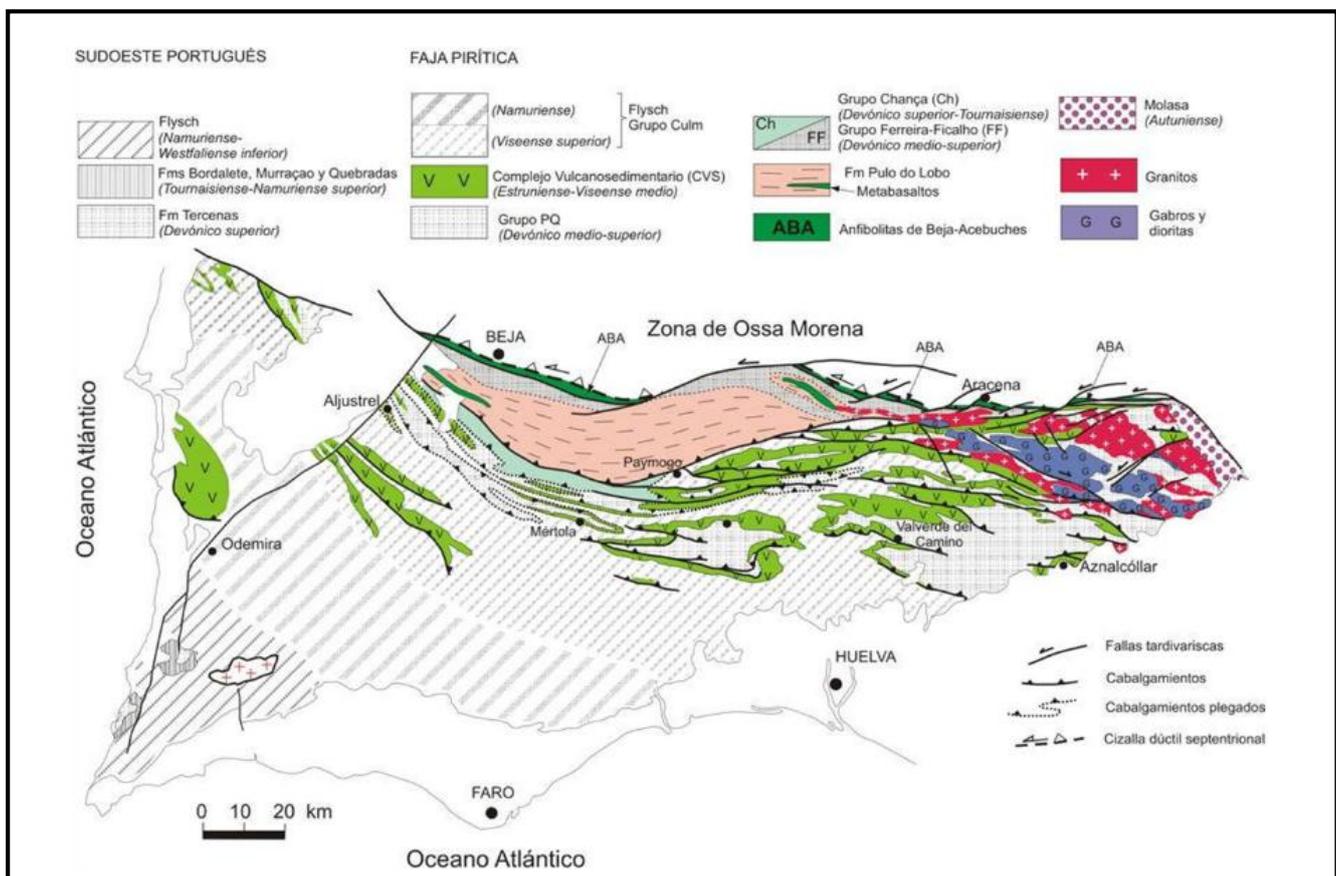


Figura 6: Mapa esquemático general de la Zona Sudportuguesa. (Vera, 2004).

La Faja Pirítica Ibérica (FPI) constituye una banda de 200 km de largo por 40 km de ancho que se extiende desde el Atlántico, al sur de Lisboa, hasta las inmediaciones de Sevilla (Moreno *et al.*, 2003). Está formada por materiales devónicos y carboníferos y está caracterizada por una secuencia geológica relativamente sencilla, con una potencia que se ha evaluado entre 1000 y 5000 m

de rocas del Paleozoico Superior (Schermerhorn, 1971). El registro estratigráfico incluye tres unidades principales que, de muro a techo son, (figura 6):

- **Grupo Pizarroso - Cuarcítico (P-Q):**

Las rocas más antiguas se agrupan en el Grupo PQ de edad Givetiense a Famenniense superior, la potencia mínima es de unos 2000 m y consiste en una monótona secuencia detrítica con una alternancia de pizarra y arenisca con características de haberse depositado en una plataforma epicontinental estable. (Moreno y González, 2004)

El límite entre el Grupo PQ y el Complejo Volcano-Sedimentario (CVS) suprayacente se define por la presencia de las últimas capas ricas en arenisca o las primeras rocas de derivación volcánica. Sin embargo, en algunas áreas, la transición queda marcada por la presencia de lentejones de carbonatos arrecifales, barreras arena fluvial, o flujos de gravedad sedimentarios, todos ellos indicativos de un hundimiento irregular y el desarrollo de semi-graben ligados a la fragmentación de la cuenca que constituye la FPI (Moreno *et al.*, 1996)

- **Complejo Volcano – Sedimentario:**

El Complejo Volcano-Sedimentario (CVS) incluye una compleja secuencia volcánica máfica-félsica intercalada con pizarras y algunos sedimentos químicos, (figura 6) y que ha sido datada de edad Estruniense (Moreno *et al.*, 2003) a Viseense superior (Oliveira *et al.*, 1979; Oliveira y Wagner-Gentis, 1983) y fue definido como Serie Pizarrosa Basal por Moreno y Sequeiros (1989).

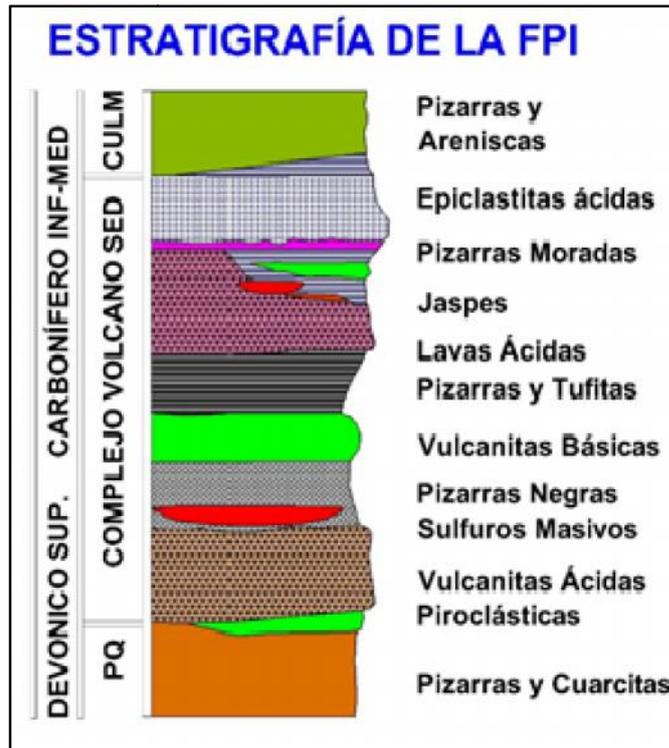


Figura 7: Estratigrafía de la FPI. (Modificado de Almodóvar & Sáez 1992).

El CVS no muestra una exposición continua y está confinado a áreas independientes (figura 6); de hecho, solo ocupa el 25% de la superficie total de la Faja Pirítica. La ausencia de un afloramiento continuo, la variable pero localmente intensa alteración hidrotermal y la deformación tectónica impiden conocer en detalle las relaciones y distribución de las facies volcánicas.

A escala regional, parece haber solamente un solo nivel marcador, un nivel de la pizarra púrpura con jaspe y rico en manganeso situado en la parte más superior del CVS. Este horizonte marcador es continuo a lo largo de todo el sector meridional de la FPI (IGME, 1982; Oliveira, 1990).

La distribución espacial de las rocas del CVS sugiere que éste está dominado por rocas félsicas (60%), con proporciones similares pero menores de pizarra y rocas máficas (20%).

- **Grupo Culm:**

El Grupo Culm comprende todas las rocas sedimentarias postvolcánicas de la Faja Pirítica Ibérica. Incluye tres unidades estratigráficas volumétricamente muy diferentes (Moreno, 1987, 1993). (Figura 6):

- Serie Pizarrosa Basal (Moreno y Sequeiros, 1989):

Es una secuencia mixta volcanodetrítica y pizarrosa que incluye epiclastitas en el techo y pizarras con *Posidonia becherii* a muro. Su potencia media es de unos 50 metros, aunque este valor puede aumentar y disminuir localmente, pudiendo incluso estar ausente.

El significado sedimentológico de la secuencia es fundamental para entender la evolución de la cuenca, pues marca:

- 1) El final del vulcanismo en la Faja Pirítica Ibérica.

- 2) El retrabajo de los productos volcánicos en medios marino someros.

- 3) La formación de surcos subsidentes según direcciones que coinciden con las de las grandes estructuras de deformación contractiva desarrolladas posteriormente.

- 4) El inicio de la sedimentación pelágica autóctona en plataformas en rampa que se desarrollaron en los bordes de los surcos, en periodos de relativa tranquilidad de la cuenca (Moreno, 1987, 1993).

- Formación turbidítica de facies Culm.

La formación turbidítica de facies Culm s.s. es una secuencia turbidítica de pizarras, litarenitas y escasos conglomerados, de varios miles de metros de potencia, que representa el flysch de la Orogenia Varisca en la región.

- Unidad arenosa de plataforma somera

Formada por una alternancia de pizarras y areniscas cuarzosas que se disponen en una secuencia grano y estrato-creciente hacia el techo.

Representa la redistribución y el depósito de los detritus procedentes de la erosión de los relieves volcánicos emergidos del Complejo Vulcano-Sedimentario en medios marinos de plataforma somera y litorales (Moreno, 1987, 1993).

La masa mineralizada de Mina Concepción se encuentra alineada según la dirección Este-Oeste. Su buzamiento es casi vertical (80°), apuntando hacia el Norte (Pinedo Vara, 1963).

En el extremo sur de la mineralización, se localiza una extensa mancha de pórfidos, que se prolongan hacia los Taramales y San Platón, mientras que por el extremo norte, se localiza una estrecha franja de pórfidos que han sufrido un intenso proceso de metamorfismo e inmediatamente después una extensa superficie de rocas porfiroides clasificadas como sienitas (Pinedo Vara, 1963).

1.3.3 Climatología.

Para desarrollar este apartado, la información sobre los datos climáticos de la zona se han extraído del proyecto LIFE ETAD de la Agencia de Medio Ambiente y Agua, (AMAyA).

Según los datos que aporta la estación meteorológica más cercana, sita en el término municipal de Almonaster la Real, la precipitación media es de 849,1 mm/año. Los meses de Julio y Agosto presentan los mínimos de precipitación, con una media próxima a los 2,65 mm. La temperatura media anual de la zona es de $16,1^\circ\text{C}$, alcanzando el máximo durante los meses de Julio y Agosto, con valores que oscilan en torno a los 24°C de media. Por otra parte las temperaturas mínimas corresponden a los meses de Diciembre y Enero, con valores en torno a los 9°C de media.

El invierno es moderado, ya que la temperatura media se corresponde con unas condiciones suaves, en torno a los 10°C . De igual forma la temperatura media en verano presenta valores elevados $23,8^\circ\text{C}$. No obstante, en cuanto a las temperaturas extremas se refiere, los valores máximos son muy elevados y se presentan, principalmente, en los meses de Julio y Agosto, con valores superiores a los 35°C . La temperatura media de máximas del mes más cálido es de $40,4^\circ\text{C}$. Los valores mínimos de temperatura tienen lugar entre Diciembre y Enero, con valores que oscilan entre $3,6^\circ\text{C}$ y $2,4^\circ\text{C}$. La temperatura media de mínimas del mes más frío es de $1,8^\circ\text{C}$. La oscilación máxima de las temperaturas medias mensuales es de $16,7^\circ\text{C}$.

El clima del área de estudio puede clasificarse como Clima Mediterráneo Continental.

1.3.4 Antecedentes históricos y mineros.

Esta mina, como la mayoría de la Faja Pirítica Ibérica, fue explotada desde antiguo por tartesios y romanos.

En 1575 se concedió una mina en el paraje donde se encuentra Mina Concepción. No hay nuevas noticias hasta la fiebre minera de mediados del siglo XIX, coincidiendo con la revolución industrial, en que Mina Concepción fue una de las primeras minas en explotarse. Las primeras producciones datan del periodo 1853 – 1856 en que la mina es explotada por D. Juan García Castañeda, natural de Riotinto. El mineral se extraía por huecos y pilares y se transportaba a superficie por un antiguo socavón romano que se ensanchó y al que se le dio el nombre de “galería del Carmen”.

En 1856, adquirió la mina la sociedad Ibarra y Cía. de Sevilla que, tras un nuevo hallazgo de mineral, abrió otro nivel de galerías y continuó con el laboreo subterráneo por el mismo método. La falta de organización de las labores motiva que en 1867 se decida abandonarlas por el alto riesgo de hundimiento y centrar los trabajos en la cementación de las aguas cobrizas, obteniendo estas por inundaciones y desagües cíclicos de la mina.

En 1874 vendieron las minas a F.C. Hills & Co., propietaria de Poderosa, que continuó la explotación por huecos y pilares e inició la corta. Toda la producción se benefició por cementación artificial (teleras) en la localidad, transportando la cáscara a lomo hasta embarcarla en el tranvía de Poderosa.

En 1904, The United Alkali Co., Ltd. adquirió Mina Concepción y potenció la extracción en esta mina. Sustituyó el tranvía de Poderosa por un nuevo ramal de FC, ampliando el ancho de vía a 1067 mm y modificando su trazado para llevarlo hasta Mina Concepción. Se realizan intensas investigaciones y desde 1906 se explota por corta gran parte de las zonas hundidas. El mineral se extrae por el Socavón de la Parra Gorda (Piso 9º), donde se encontraban las piqueras que permitían arrastrar los vagones hacia el exterior para llevarlos a la planta de trituración.

En el primer trimestre de 1930 se paralizan los trabajos en Concepción debido a la recesión mundial y la bajada del consumo de pirita. En 1932 todos los bienes de United Alkali, entre ellos Mina Concepción, pasan a manos de su filial la Compañía Anónima de Buitrón, S.A. (C.A.B.) que se dedicó a exportar las piritas lavadas de los terreros y no volvió a ponerla en actividad. En 1945, D. Joaquín Ribera Barnola de Barcelona, adquirió las minas Concepción y Poderosa y todas las fincas forestales a la C.A.B. y años después las arrendó a Electrólisis del Cobre, S.A. Esta compañía inició un importante programa de modernización, modificó el método al de corte y relleno y construyó una nueva planta de trituración y clasificación.

Hoy día el afloramiento ha desaparecido casi en su totalidad con la corta. Éste estaba formado por una serie de crestas discontinuas de origen ferruginoso y de escaso espesor.

Los minerales extraídos en esta mina poseen varias calidades en cuanto a sus componentes, dando menas con escasas leyes en azufre y altos en cobre y otras con leyes de cobre bajas y altas en azufre, de hecho, la franja norte de la mina es más rica en cobre que la franja sur.

El cierre de la galería, años atrás, para evitar vertidos al río, ha provocado la salida de las aguas ácidas de la corta a través de la antigua galería del Carmen, zona desde la cual comienza el muestreo de este proyecto.

2 OBJETIVO.

El objetivo principal de este trabajo es establecer posibles relaciones de interdependencia entre los parámetros físicos medidos “in situ”, las concentraciones de sulfatos y las cargas metálicas analizadas mediante ICP-MS e ICP-OES en laboratorio. Estas relaciones interdependientes podrían utilizarse para proponer un modelo que sea capaz de describir la evolución de los contaminantes como respuesta a los procesos y reacciones que tienen lugar dentro del propio cauce estudiado y el comportamiento de estos parámetros una vez que ha interceptado las aguas limpias del río Odiel.

3 MATERIALES Y MÉTODOS.

3.1 Descripción de la red de muestreo.

Con el fin de evaluar las características hidroquímica del efluente ácido y del río afectado, se proyectó una recogida de 11 muestras de agua sobre el cauce contaminado y 4 muestras sobre la zona afectada, aguas abajo, y zona no afectada, aguas arriba, del río Odiel. Dicho muestreo se llevó a cabo en los días 21 y 24 de abril de 2015. Los puntos de muestreo fueron georeferenciados mediante GPS marca GARMIN GPS MAP 76 CSx, (fotografía 1).



Fotografía 1. GPS GARMIN GPS MAP 76 CSx.

La tabla 1 recoge las coordenadas UTM (uso 29S) de los puntos de muestreo:

Muestra nº	Fecha de toma	Coord. X	Coord. Y
MC01	21/04/2015	706403	4183242
MC02	21/04/2015	706252	4183122
MC03	21/04/2015	705067	4183611
MC04	21/04/2015	704659	4183586
MC05	21/04/2015	705269	4183498
MC06	21/04/2015	705352	4183338
MC07	21/04/2015	705452	4183217
MC08	21/04/2015	705539	4183056
MC09	21/04/2015	706075	4182899
MC10	24/04/2015	705992	4182834
MC11	24/04/2015	704555	4183459
MC12	24/04/2015	704575	4183486
MC13	24/04/2015	704598	4183511
MC14	24/04/2015	705968	4183145
MC15	24/04/2015	706124	4182952

Tabla 1. Listado de coordenadas UTM de los puntos de muestreo.

Estos puntos quedan representados en el mapa topográfico, obtenido del software del GPS utilizado, con la localización con los puntos de muestro del agua (figura 8).

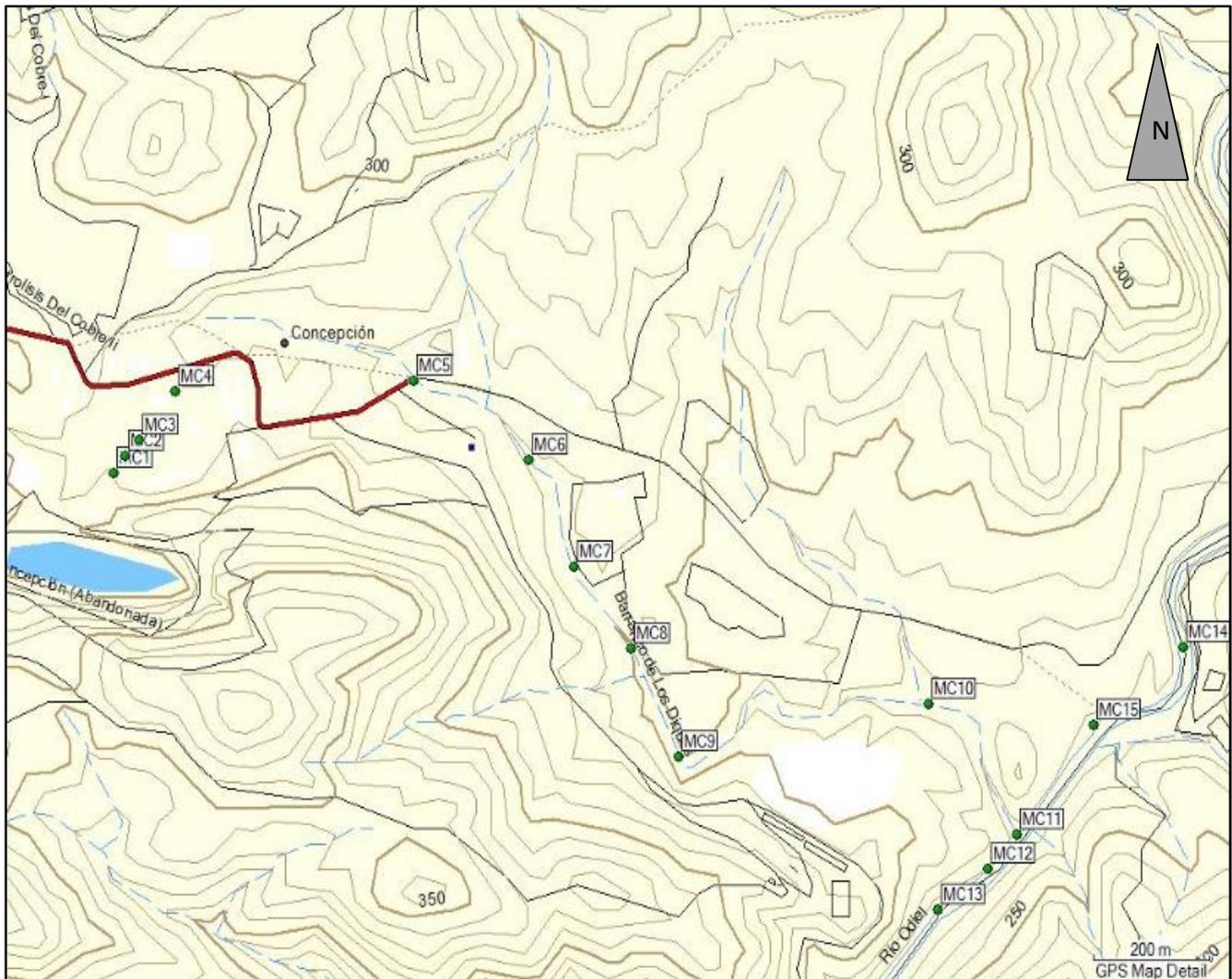


Figura 8. Representación en mapa topográfico de los puntos de muestro.

Las muestras comprendidas entre la MC1 y la MC11, corresponden con el cauce que porta el lixiviado ácido de la mina Concepción, que comprende 2350 metros. Simultáneamente, se han tomado 2 muestras, correspondientes a la MC12 y MC13, en el cauce del río Odiel afectado por éste lixiviado, y otras dos muestras, correspondientes a los puntos MC14 y MC15, en la zona no afectada del mismo.

La corta minera de Concepción se presenta inundada. El drenaje ácido de esta corta fluye al exterior a través de una trinchera, realizada en anteriores trabajos

de restauración de EGMASA, sobre una antigua galería denominada “del Carmen”, (fotografía 2). A unos 90 metros de recorrido del flujo ácido, y en la misma trinchera, brota a través de un pozo otro drenaje ácido que se mezcla con el anterior, (fotografía 3). Anexo a éste canal, discurre otro que recoge los drenajes procedentes de la escorrentía superficial del entorno, y que en el momento de la toma de muestras llevaba poco caudal (fotografía 4). Por tanto, ambos drenajes son recogidos separadamente en sendos canales excavados en la roca y delimitados con muros de mampostería y valla de madera hasta la carretera HU-6103, perteneciente a la Diputación Provincial de Huelva, punto a partir del cual discurren conjuntamente (fotografía 5).



Fotografía 2, (izquierda): primer punto de salida al exterior del efluente ácido.

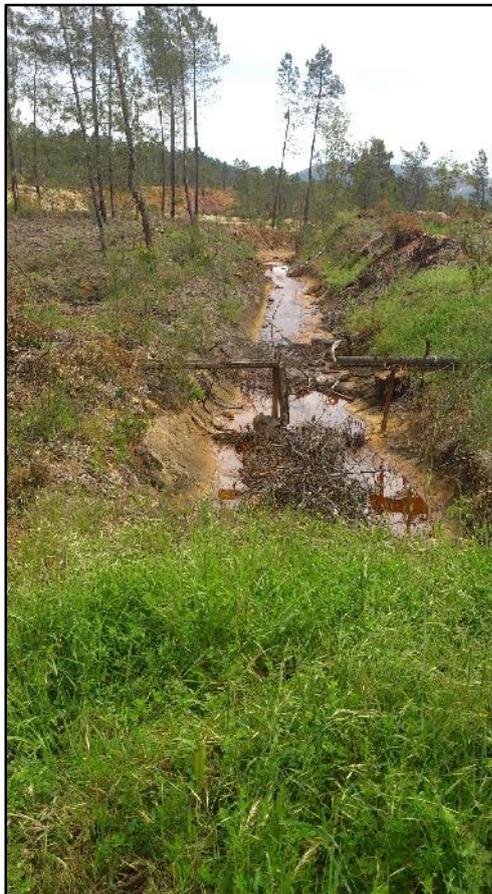
Fotografía 3, (derecha): segundo punto de salida de las aguas ácidas hacia el exterior.



Fotografía 4, (izquierda): unión entre efluente ácido y aguas de escorrentía superficial.

Fotografía 5 (derecha): cauce por donde fluyen conjuntamente los dos drenajes.

Ambos drenajes confluyen en un punto del canal de mampostería, a partir del cual pasan por debajo de la carretera HU-6103 mediante un puente. A continuación, aproximadamente a unos 30 metros del puente, el efluente ácido discurre de forma subterránea, volviendo a salir en superficie, tras 5 m de túnel, a un canal hormigonado, realizado en anteriores actuaciones de restauración, que discurre por detrás del poblado, (fotografía 6).



Fotografía 6: canal hormigonado por el que discurren las aguas ácidas antes de llegar al arroyo natural.

Este canal hormigonado desemboca aguas abajo en un pequeño arroyo natural a través del denominado “Barranco de los diques”, con caudales más o menos importantes según la estación, el cual desemboca en el río Odiel y representa el primer aporte ácido procedente de las minas en la cuenca de éste, (fotografía 7). La intercepción del este drenaje ácido rebaja hasta 6,2 el pH de las aguas del río Odiel, a unos metros de su confluencia, observándose una nítida pluma de precipitados coloidales que tiñen de un color ocre el lecho del río y son arrastrados aguas abajo por la corriente. A partir de este punto, se puede verificar la ausencia de algunas especies no tolerantes a las nuevas condiciones ácidas de las agua del río. Por tanto, puede considerarse a este punto como el primer cambio importante tanto en la calidad química como en los índices ambientales y de biodiversidad del río.

El efluente ácido presenta un recorrido de 2350 metros, interceptando al río Odiel tras un salto de aguas de unos 2 metros de altura aproximadamente, (fotografía 8). Se trata pues, de un cauce no estacional que nace con características ácidas desde su nacimiento hasta su desembocadura.



Fotografía 7, (izquierda): arroyo natural por el que fluye el AMD. Fotografía 8, (derecha) salto de agua donde intercepta el efluente ácido al río Odiel.

A fin de evaluar las características generales de las aguas contaminadas por procesos AMD, las mediciones realizadas “in situ” fueron:

- pH, Conductividad eléctrica (CE), Sólidos disueltos totales (TSD), Temperatura (T^a) y Potencial redox (Eh), como indicadores de las características físicas de las aguas. Son de gran valor para dar una idea general de la afección que el drenaje ácido de mina produce en cada punto.

Con el fin de evaluar la carga metálica de las aguas contaminadas por procesos AMD, las mediciones realizadas en laboratorio fueron:

- Concentraciones de Al, Fe, Cu, Zn, Mn, Pb, Cd, Ni, Co, As, Sr, por tratarse de elementos de gran toxicidad a partir de ciertos límites y que se encuentran asociados a la contaminación por AMD, ya que son elementos que conforman la mayor parte de las formas minerales presentes en los sulfuros masivos de la Faja Pirítica Ibérica.

- Sulfatos (SO_4^-), como uno de los principales productos generados en los procesos AMD. Se trata en estos casos del anión predominante, y su concentración

puede ejercer gran influencia sobre las reacciones químicas y respectivos productos que se generan.

3.2 Metodología.

- Ensayos de Campo.

“In situ” se llevó a cabo la determinación de pH, Conductividad eléctrica (CE) y Sólidos disueltos totales (TSD), Temperatura (T^a) y Potencial redox (Eh), mediante el uso de dos equipos multiparamétricos portátiles de la marca Crison (fotografía 9).



Fotografía 9. Equipo multiparamétrico utilizado, marca Crison MM-40.

En cada uno de los puntos de muestreo definidos, se recogieron muestras de agua en botes de polietileno debidamente esterilizados, para la determinación de sulfatos y otra para el análisis de metales pesados. A ésta última, a fin de evitar la precipitación de la carga metálica disuelta durante el transporte, se le añadió ácido nítrico hasta conseguir que el pH fuese inferior a 2.

- Ensayos de laboratorio.

Una vez transportadas al laboratorio, las muestras de agua se filtraron con filtros de Nitrato de Celulosa de 0,45 micras (Sartorius 11406-47-ACN), con la ayuda de un Kitasatos de vidrio conectado a una bomba de vacío para acelerar el flujo, (fotografía 10).



Fotografía 10. Equipo de filtrado empleado: Kitasatos y bomba de vacío.

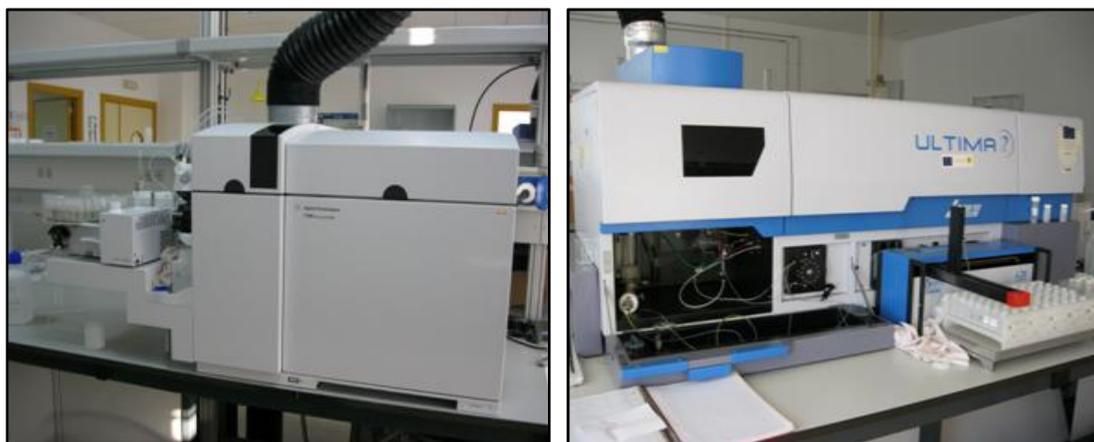
Las muestras de aguas ya filtradas fueron almacenadas en nuevos botes de polietileno con cierre hermético y conservándolos en refrigeración, en un rango de temperatura entre 1 y 4 °C, hasta su análisis.

Para la determinación de la concentración de sulfatos, se empleó un fotómetro modelo FP-11, de la marca Macherey-Nagel, (fotografía 11). La determinación se basa en el método turbidimétrico, según el cual el sulfato contenido en una muestra reacciona con cloruro bórico en medio ácido. La precipitación, en forma de cristales de sulfato de bario, es susceptible de ser medida por la absorbancia lumínica que produce. Para este proceso se utilizó un Test Kit de Sulfatos de la marca HANNA Instruments.



Fotografía 11. Fotómetro FP-11, Macherey-Nagel y material utilizado para preparación de muestras.

Para la determinación de la concentración de metales, se emplearon un Espectrómetro de Masas con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-MS) de la marca Agilent 7700 y un Espectrofotómetro de Emisión Óptico con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-OES) de la marca Jobin Yvon Ultima 2, (fotografía. 12 y 13), pertenecientes a las instalaciones del C.I.D.E.R.T.A.



Fotografía 12, izquierda: ICP-MS Agilent 7700. Fotografía 13, derecha: ICP-OES Jobin Yvon U-2.

- Tratamiento gráfico-estadístico.

Los datos resultantes de los procedimientos analíticos fueron sometidos a distintos tratamientos gráfico-estadísticos, mediante el empleo de los programas informáticos Excel y Statgraphic Centurion XV. Esto permitió obtener tanto gráficas de los parámetros de campo y concentración de metales para determinar su evolución espacial, a lo largo del cauce, como análisis de conglomerados (Bisquerra, 1989). Tal procedimiento se aplicó para encontrar las relaciones de proximidad entre las variables. El análisis de conglomerado, (clúster), se realizó mediante la aplicación del método de Ward o "momento central de segundo orden". Este es un método jerárquico que, en primer lugar, calcula la media de todas las variables para cada clúster. A continuación, se calcula la distancia euclidiana entre cada factor y la media de su grupo. Por último, se añade las distancias desde cada caso. En cada etapa, los grupos que se forman son aquellos que proporcionan el incremento más pequeño de la suma total de las distancias entre clústeres. Esta herramienta estadística ha sido ampliamente aplicada en sistemas afectados por AMD (Borrego *et al.*, 2002, Grande *et al.*, 2003, 2003a, 2003b, 2010, 2011). A través de la aplicación de esta técnica, las variables estudiadas se pueden clasificar en diferentes "categorías".

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

4.1 Resultados de parámetros físicos.

En la tabla 2 se relacionan los valores obtenidos de las mediciones de campo descritas en el apartado de materiales y métodos:

	MUESTRA Nº	DISTANCIA (km)	PARÁMETROS FÍSICO-QUÍMICOS				
			pH	Conductividad (µS/cm)	TSD (mg/L)	T ^a (°C)	Eh (mV)
EFLUENTE AMD. MINA CONCEPCIÓN	MC1	0,00	3,56	2800	1804	18,8	362
	MC2	0,04	3,53	2820	1806	19,2	360
	MC3	0,09	3,26	3150	2020	19,6	412
	MC4	0,20	3,21	3340	2140	21,1	422
	MC5	0,73	3,15	1600	1027	21,5	473
	MC6	0,99	3,13	1565	1013	21,8	499
	MC7	1,21	3,10	1551	987	21,8	507
	MC8	1,38	3,09	1532	992	21,9	508
	MC9	1,58	3,09	1585	1008	21,9	502
	MC10	2,18	3,11	1555	995	21,8	486
	MC11	2,35	3,12	1611	1031	21,9	468
ODIEL DESPUÉS	MC12	2,43	6,18	342	219	22,8	262
	MC13	2,55	6,42	302	193,1	22,9	211
ODIEL ANTES	MC14	--	7,38	300	191,9	21,8	120
	MC15	--	7,12	301	192,5	22,0	112

Tabla 2. Relación de parámetros físicos tomados en campo.

El cauce que transporta los lixiviados ácidos de la mina tiene una longitud de 2350 metros. Dentro de los parámetros físicos de este cauce cabe destacar que las muestras MC1 y MC2 son las que menor acidez presentan, aumentando progresivamente en los muestreos posteriores. La conductividad eléctrica (CE) tiende a subir progresivamente desde la MC1 hasta la MC4, siendo esta última la más alta, a partir de este punto, disminuye hasta casi la mitad, mostrando valores más estables, llegando al mínimo en la muestra MC8. En cuanto a los sólidos disueltos totales (TSD) siguen la misma trayectoria que la conductividad eléctrica, obteniendo la muestra MC4 el máximo valor y la muestra MC7 el mínimo. La temperatura (T^a) se mantiene más o menos estable a lo largo del cauce, y el potencial redox (Eh) aumenta desde la muestra MC1, con el valor mínimo, hasta la

MC8 donde alcanza el máximo valor, volviendo a disminuir progresivamente hasta la MC11.

Los parámetros de las muestras tomadas en el Odiel antes de la confluencia con el lixiviado ácido muestran valores similares en todos los parámetros físicos, caso contrario a lo acontecido en el Odiel justo después de interceptar con el drenaje ácido de mina, ya que dichos parámetros tienden a acercarse a los muestreados en el Odiel antes del lixiviado a medida que nos alejamos de la confluencia del cauce AMD.

4.2 Resultados de análisis químicos.

En la tabla 3 se relacionan los resultados obtenidos de carga metálica mediante ICP-MS e ICP-OES realizados en C.I.D.E.R.T.A., así como los resultados de sulfatos obtenidos en laboratorio:

	MUESTRA N°	DISTANCIA (km)	CONCENTRACIÓN DE SULFATOS Y CARGA METÁLICA (mg/L)											
			SO ₄ ²⁻	Al	Cu	Fe	Mn	Sr	Zn	Co	Pb	Cd	Ni	As
EFLUENTE AMD MINA CONCEPCIÓN	MC1	0,00	1584	95,036	10,533	256,556	20,007	0,118	36,308	1,387	0,032	0,138	0,152	0,006
	MC2	0,04	1606	99,498	10,095	248,219	20,761	0,116	35,844	1,383	0,035	0,134	0,156	0,007
	MC3	0,09	1749	108,038	11,902	298,078	21,720	0,123	37,228	1,550	0,036	0,142	0,162	0,007
	MC4	0,20	1881	118,677	12,072	343,374	23,792	0,131	41,343	1,588	0,064	0,152	0,166	0,013
	MC5	0,73	785	48,332	3,623	31,362	4,383	0,090	6,466	0,451	0,016	0,022	0,038	0,002
	MC6	0,99	615	46,113	3,499	40,675	4,238	0,086	6,109	0,409	0,015	0,019	0,033	0,003
	MC7	1,21	610	45,787	3,567	32,951	4,313	0,082	5,947	0,400	0,015	0,019	0,033	0,003
	MC8	1,38	645	44,704	3,389	35,692	4,211	0,087	5,904	0,400	0,015	0,019	0,033	0,003
	MC9	1,58	675	45,033	3,170	34,811	4,018	0,083	5,878	0,407	0,015	0,019	0,034	0,003
	MC10	2,18	725	40,781	2,865	54,061	4,556	0,088	5,309	0,364	0,013	0,015	0,030	0,004
	MC11	2,35	700	40,305	2,812	60,695	4,512	0,088	5,308	0,341	0,013	0,014	0,027	0,004
ODIEL DESPUÉS	MC12	2,43	97	1,077	0,084	1,118	0,458	0,057	0,513	0,040	<0,000	0,002	0,004	0,001
	MC13	2,55	56	0,930	<ld	1,236	0,170	0,059	0,111	0,011	<0,000	0,001	0,001	0,001
ODIEL ANTES	MC14	--	< 20	0,849	<ld	1,107	<ld	0,054	<ld	0,002	0,002	0,003	0,002	0,005
	MC15	--	< 20	0,853	<ld	1,106	<ld	0,057	<ld	0,000	<0,000	0,000	0,000	0,003

Tabla 3. Relación de parámetros químicos medidos en laboratorio.

Cabe destacar que de todos los puntos de muestreo tomados a lo largo del cauce ácido, desde la MC1 a la MC11, es la muestra MC4 la que presenta los valores más altos tanto en contenido en sulfatos como en la carga metálica. Estos valores se incrementan desde la muestra MC1 a la MC4 y desde ésta, hay una

disminución brusca que se mantiene más o menos estable hasta la parte más distal. La muestra MC8 posee el valor mínimo de sulfatos mientras que la MC7 ostenta los valores mínimos de concentración de Fe y Sr. La muestra MC11 contiene los mínimos valores de Al, Cu, Zn, Co, Pb, Cd y Ni mientras que la MC5 presenta el mínimo en As.

A continuación se representa gráficamente la evolución espacial de los parámetros medidos en campo, junto con las concentraciones de sulfatos medida en laboratorio con el fotómetro PF-11, del efluente ácido (figura 9). Las gráficas de conductividad eléctrica (CE), sólidos disueltos totales (TSD) y concentración de sulfatos ($\text{SO}_4^{=}$) muestran las mismas tendencias, presentando un pronunciado aumento desde el punto de muestreo MC1 al MC4 donde alcanzan los máximos valores. Esta tendencia al alza cae bruscamente en el punto de muestreo MC5 manteniéndose estabilizada en los posteriores puntos de muestreo, del MC6 al MC11, en el caso de la conductividad eléctrica y los sólidos disueltos totales. En el caso de la concentración de sulfatos, la disposición gráfica a partir de este punto tiende a disminuir hasta la muestra MC7 donde alcanza su mínimo, y a partir de ella comienza un leve ascenso en las concentraciones de este parámetro hasta llegar al final del trayecto justo antes de interceptar con el río Odiel.

A diferencia de lo acontecido con los anteriores parámetros, el pH muestra su valor más alto en el punto de muestreo MC1 cayendo moderadamente hasta el punto MC4 donde la tendencia a disminuir se hace más suavizada, alcanzando el mínimo valor en los puntos MC8 - MC9 donde a partir de éste comienza a aumentar levemente hasta el último punto de medida del efluente ácido (MC11).

Contrariamente a lo ocurrido con el pH, los valores obtenidos del potencial redox (Eh) comienzan con valores mínimos en los puntos de muestreo MC1 y MC2, alcanzando valores más elevados en los demás puntos de muestreo hasta llegar a su máximo en el punto MC8. A partir de éste, la tendencia es a disminuir muy levemente hasta llegar a final del trayecto (MC11).

Los valores de temperatura en el efluente ácido tienen su valor mínimo a su salida al exterior (en el punto MC1), a partir de ahí la tendencia es a aumentar su valor levemente hasta que alcanza su valor máximo en el punto MC8 y a partir de ahí se mantiene constante hasta su desembocadura en el río Odiel.

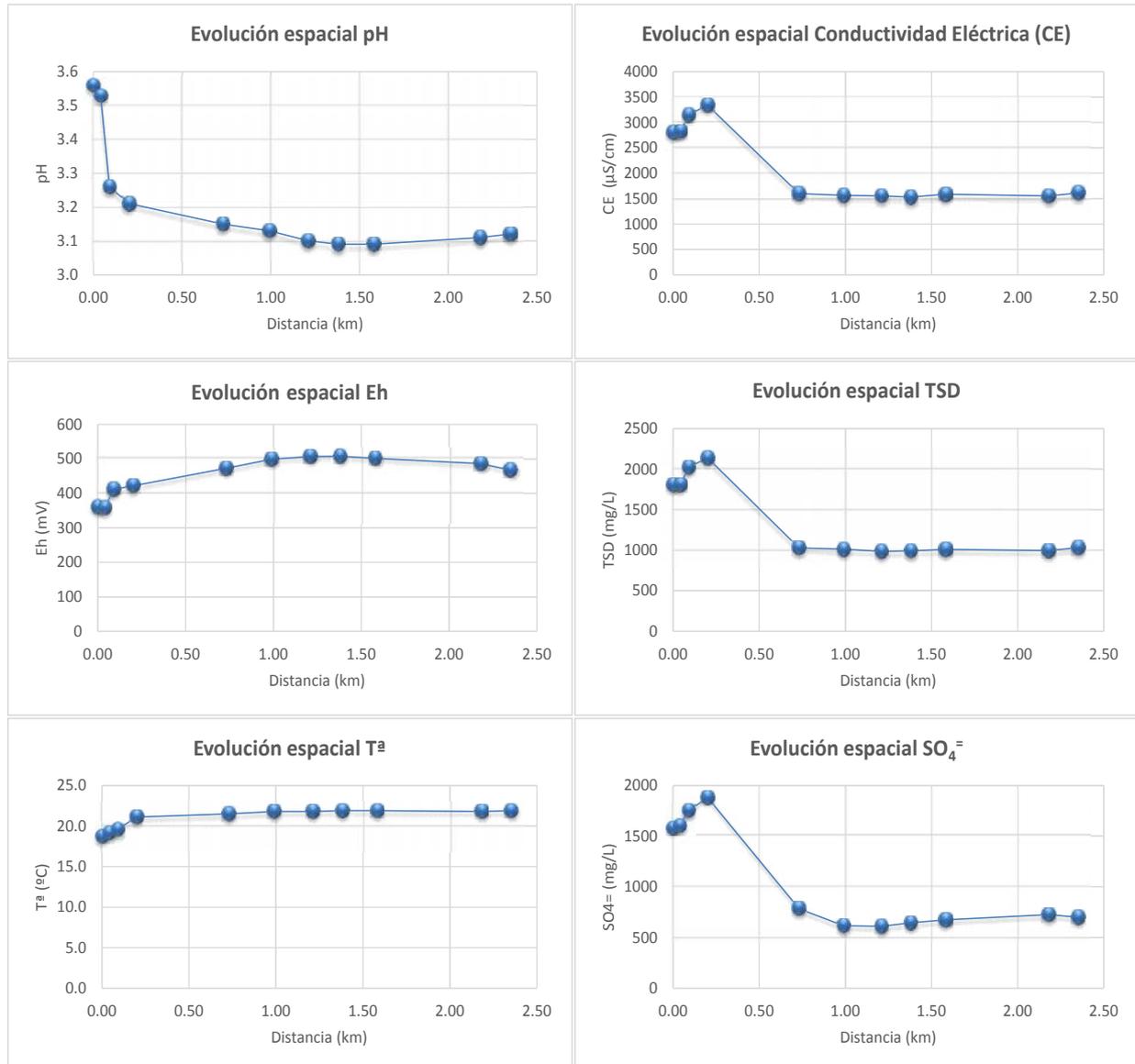


Figura 9. Representación gráfica de la evolución espacial de los parámetros físico-químicos del efluente ácido.

En cuanto a las concentraciones de todos los elementos metálicos analizados (figura 10 y continuación), presentan por lo general un aumento progresivo de las concentraciones desde el punto MC1 al MC4 donde alcanzan su máximo. Algunos de estos elementos, tales como el Cu, Fe, Zn, Co, Cd y Sr, rompen esta tendencia al alza presentando un leve descenso en el punto de muestreo MC2, resultando que a partir de éste, la tendencia vuelve a ser al alza hasta el punto de muestreo MC4.

Todos los elementos ensayados muestran una disminución brusca de las concentraciones entre los puntos MC4 y MC5, y a partir de éste último, la tónica general es que las concentraciones muestren una reducción progresiva bastante suavizada hasta llegar su desembocadura excepto el Fe, Mn, As y Sr que a partir del punto de muestreo MC9 la tendencia de las concentraciones aumentan levemente. Lo mismo pasa con la concentración de $\text{SO}_4^{=}$ desde el punto MC7.

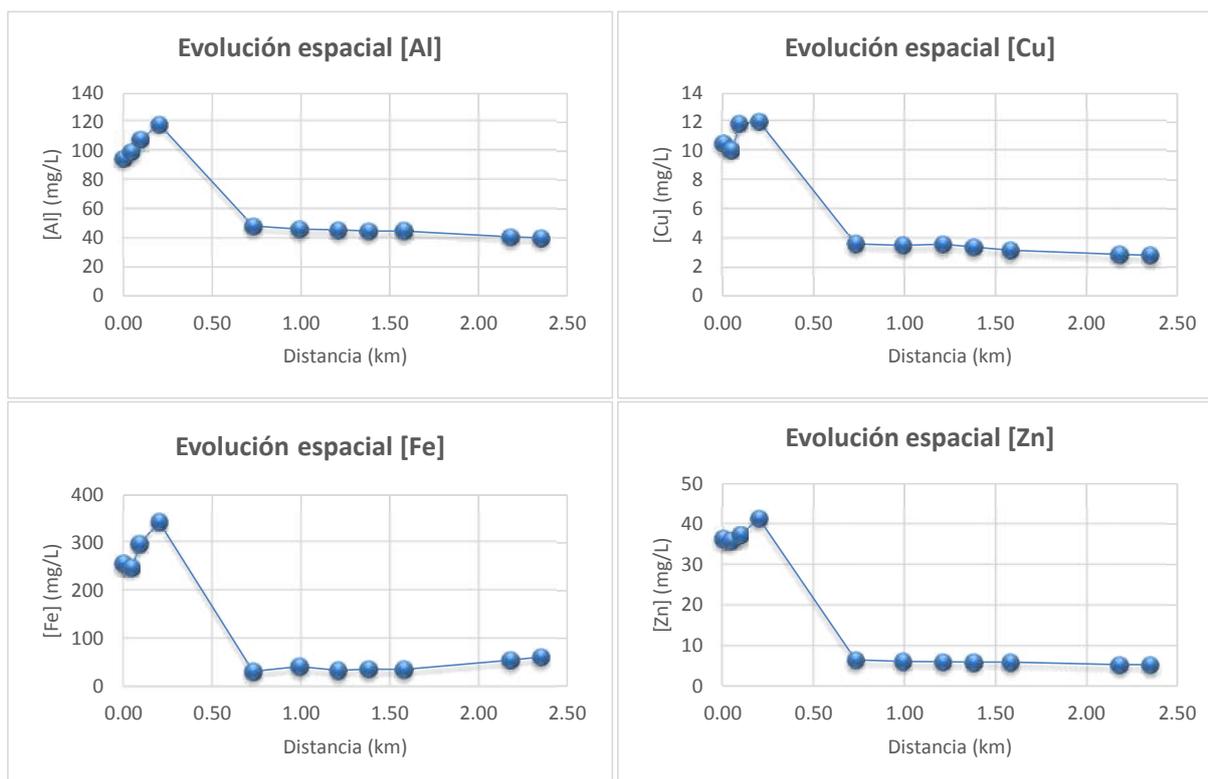


Figura 10. Representación gráfica de la evolución espacial de la carga metálica.

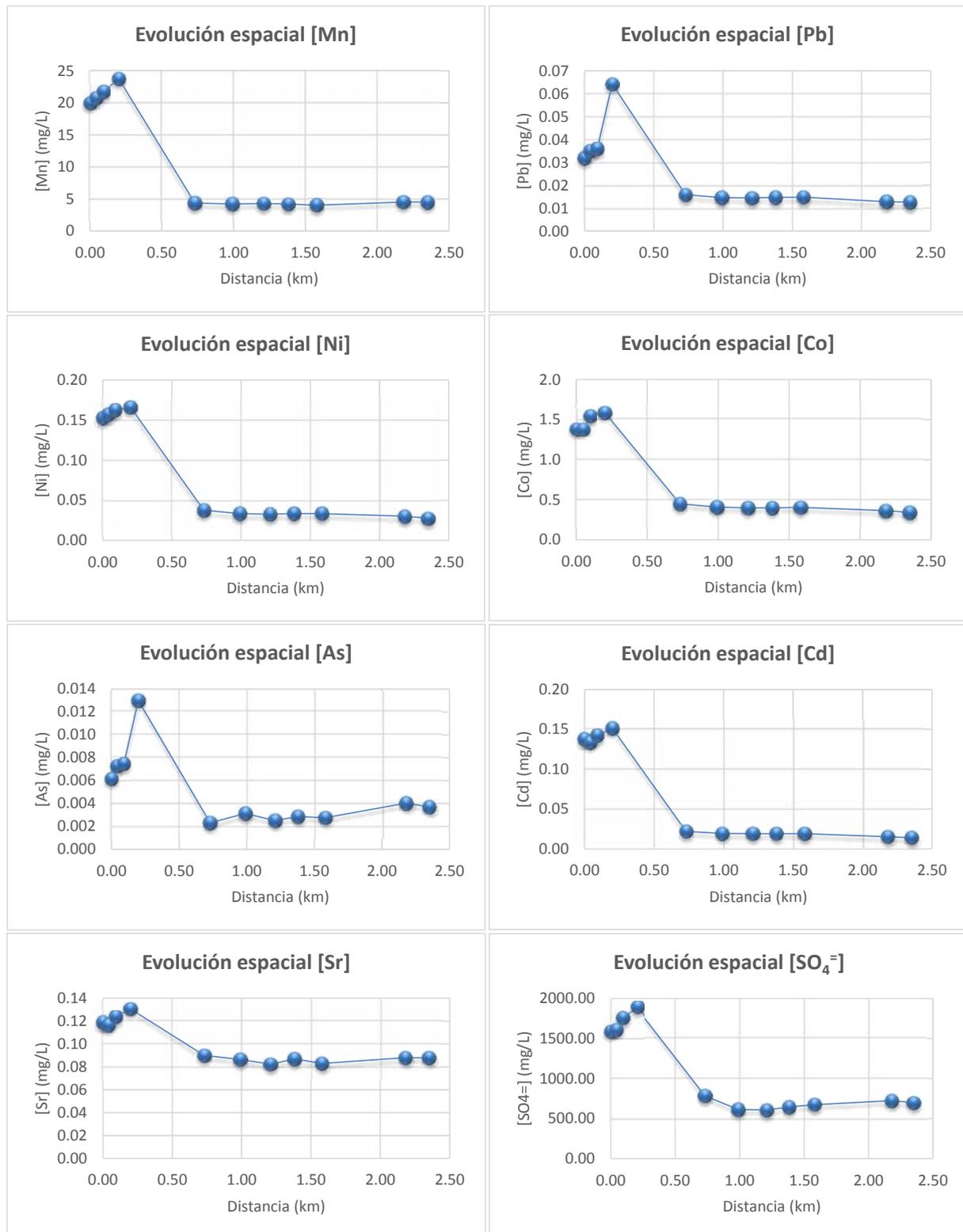


Figura 10, (continuación). Representación gráfica de la evolución espacial de la carga metálica.

4.3 Discusión sobre los resultados obtenidos.

A lo largo del efluente ácido de Mina Concepción, que brota hacia el exterior a través de la trinchera abierta en la galería del Carmen, los parámetros medidos en campo, excepto el pH, junto con la concentración de sulfatos y carga metálica muestran una tendencia creciente en los primeros 200 metros de recorrido (figura 7-8 y tablas 1-2). Este comportamiento puede ser explicado por una mayor capacidad oxidante del agua al salir al exterior y ponerse en contacto con la atmósfera. Al enriquecerse el medio en oxígeno, el Fe^{2+} se oxida a Fe^{3+} liberando hidrogeniones al medio, disminuyendo el pH y aumentando la concentración de sulfatos, los sólidos disueltos totales y por lo tanto la conductividad eléctrica. En este tramo, a unos 90 metros de la salida del AMD, existe otra surgencia de la que emana otro lixiviado ácido que se mezcla con el anterior y dando como resultado que las gráficas de TSD, CE, SO_4^{2-} , pH y Eh tengan un ligero quiebro. Pasados estos primeros 200 metros, el cauce es reconducido por un canal hormigonado de uno 500 metros de longitud, en el cual se observa depósitos de material ocre fruto de la precipitación de los hidróxidos de hierro. Por tanto, en los primeros metros tras la salida al exterior de efluente ácido, se producen los fenómenos de oxidación e hidrólisis del hierro, precipitando y tapizando posteriormente sobre canal los primeros productos ocre. También jugaría un papel importante la mezcla de aguas producida al finalizar la trinchera en la que confluye otro canal que recoge los pluviales de la zona que aportan aguas con características diferentes a las analizadas. En este tendríamos fenómenos de dilución y precipitación.

Tras la hidrólisis, al precipitar los hidróxidos de hierro, se produce un fenómeno de atenuación natural, precipitando parte de la carga metálica, que se mantiene más o menos estable hasta la desembocadura del cauce al río Odiel.

Se observa que existe una ligera tendencia al alza en los valores de TSD, CE, SO_4^{2-} , pH, Fe, Mn, As y Sr localizadas entre los 1580 y los 2180 metros del cauce AMD hasta justo antes de su desembocadura en el río Odiel, al contrario que el Eh, Al, Cu, Zn, Ni, Co, Pb y Cd disminuyen. Esto puede ser explicado por la confluencia de algún pequeño drenaje que intercepte al cauce AMD y que le aporte aguas con otras características físico-químicas. Estos 600 metros de cauce no fueron

explorados debido a la cercanía de varias explotaciones de apicultura presentes en la zona.

Una vez que el drenaje ácido intercepta con las aguas limpias del río Odiel (a partir de los 2350 metros), se produce un aumento drástico del pH (6.18 - 6.42) y por tanto la precipitación de gran parte de la carga metálica junto con la disminución de casi la totalidad de sulfatos, sólidos totales disueltos y conductividad eléctrica, (figuras 11, 12 y continuación).

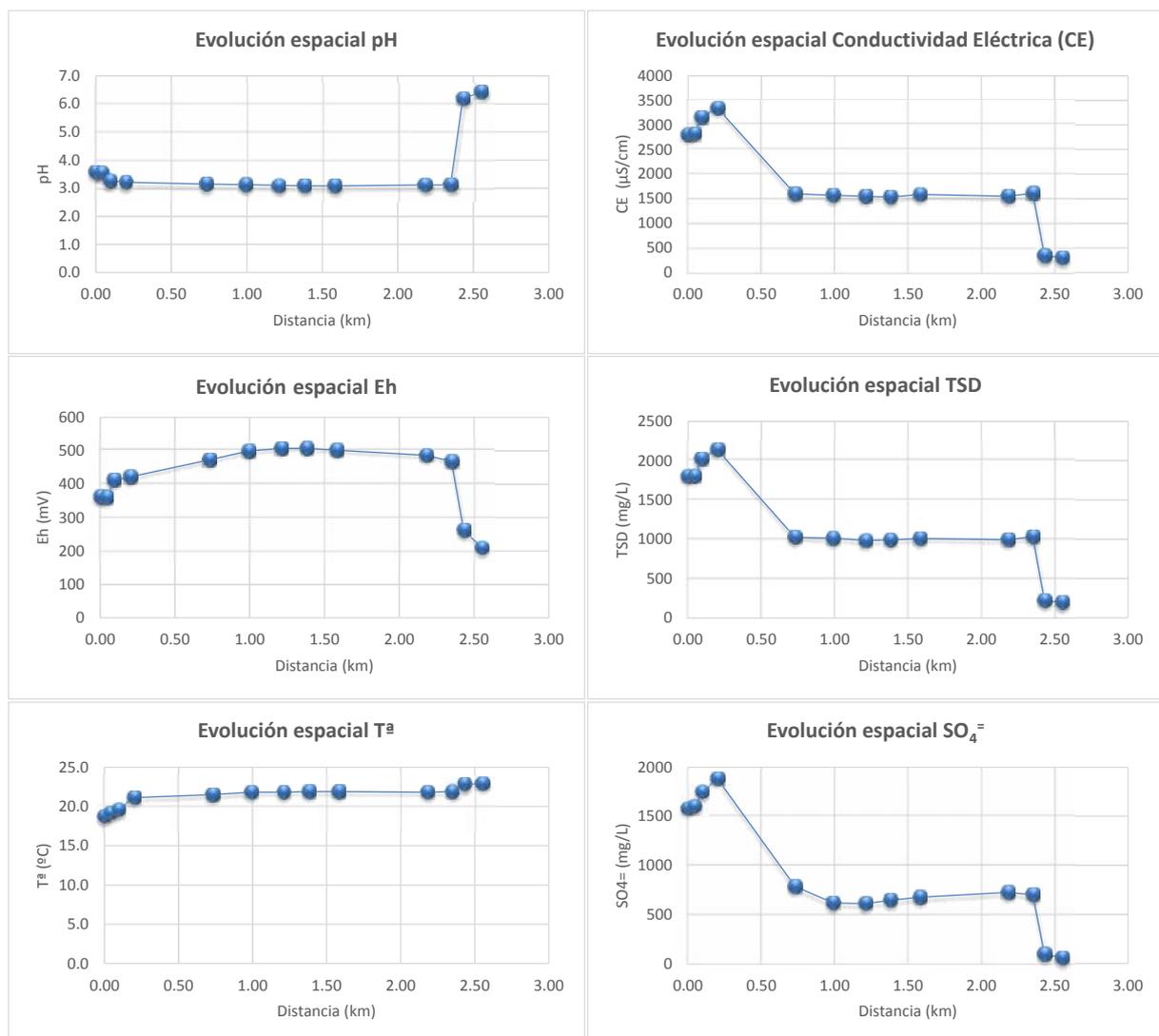


Figura 11. Representación de la evolución espacial de parámetros físico-químicos incluida la mezcla de aguas con río Odiel.

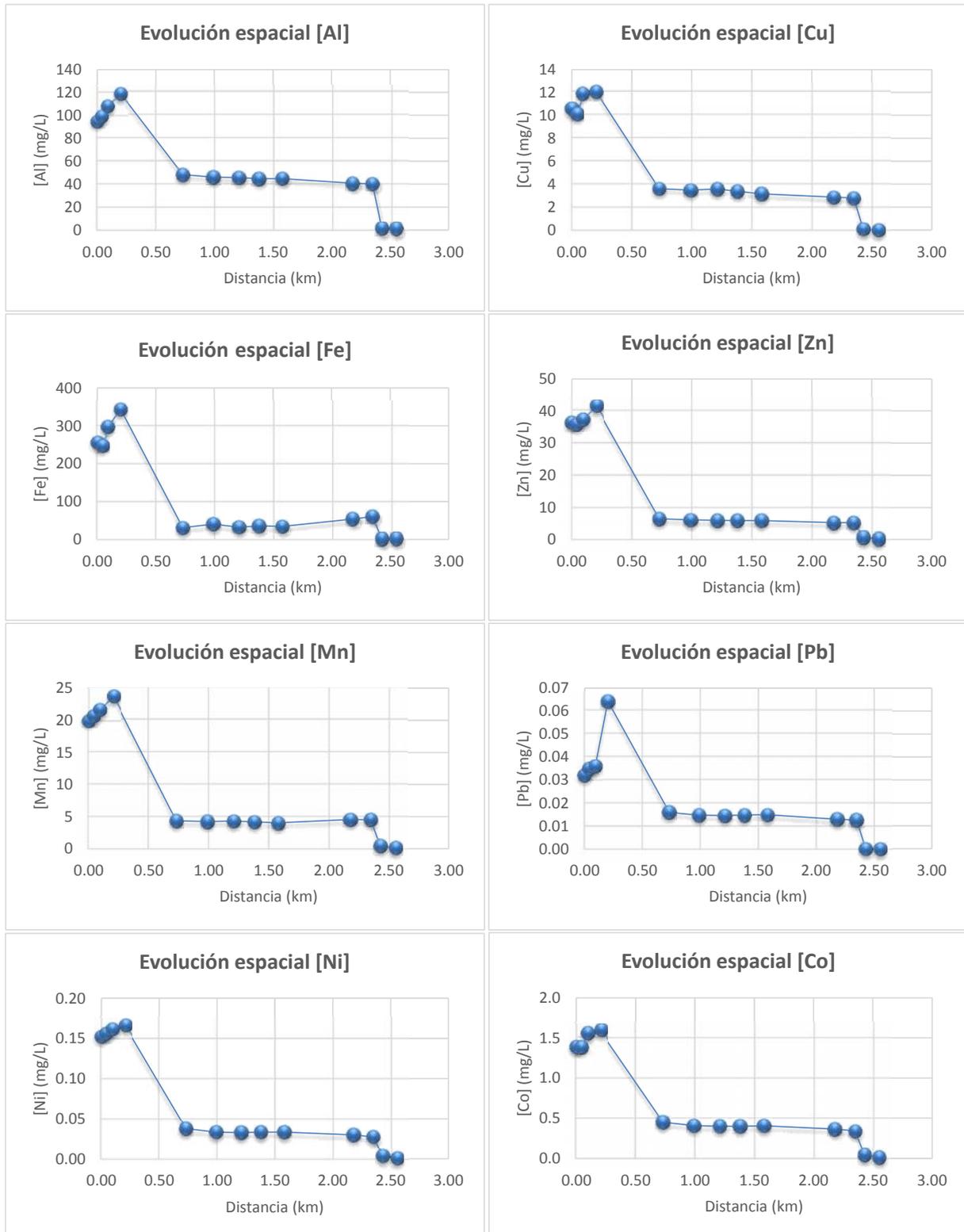


Figura 12. Representación de la evolución espacial de la carga metálica incluida la mezcla de aguas con el río Odiel.

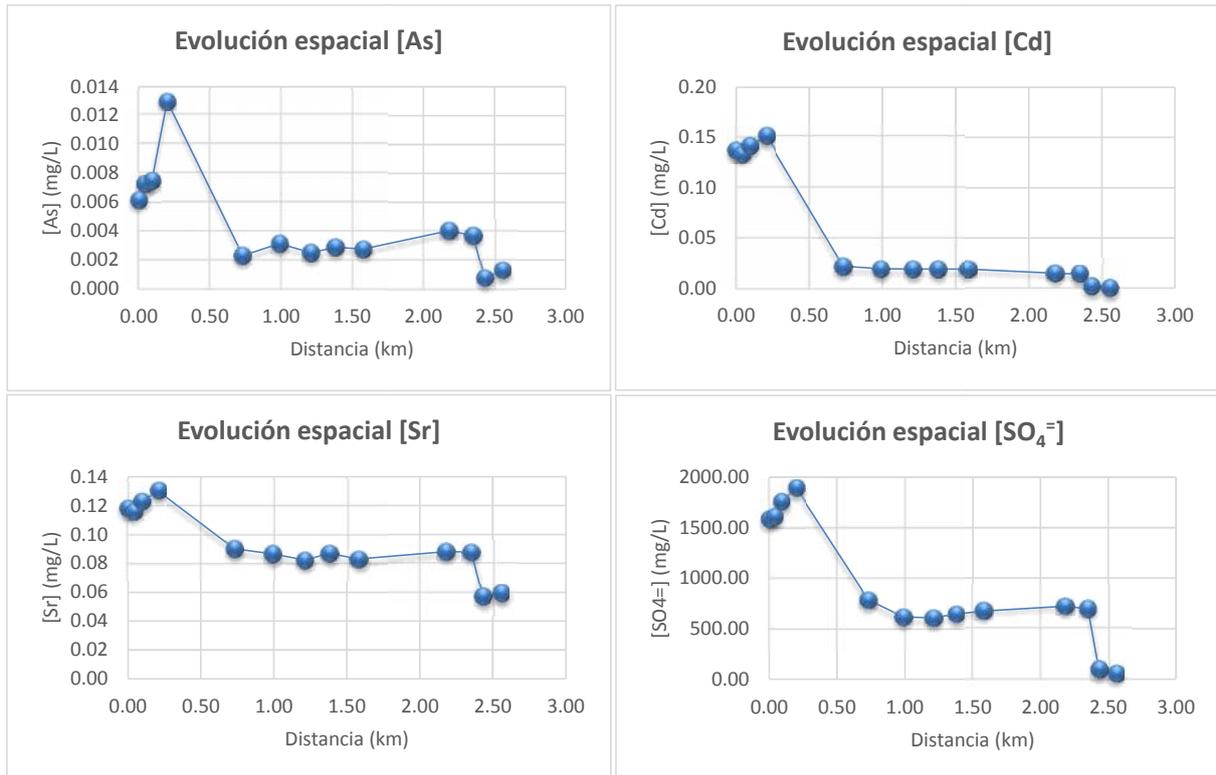


Figura 12, (continuación). Representación de la evolución espacial de la carga metálica incluida la mezcla de aguas con el río Odiel.

A fin de comprobar el comportamiento de interdependencia entre los parámetros estudiados, se realizó un análisis clúster mediante el método de Ward Euclídeana, (figuras 13, 14 y 15):

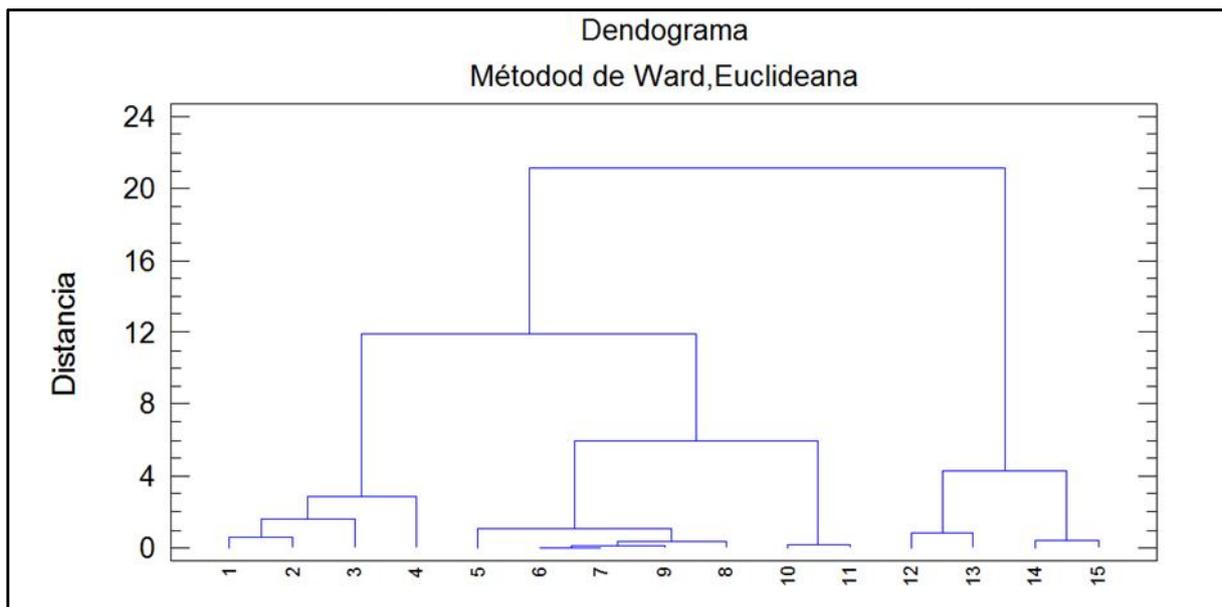


Figura 13. Dendrograma de observaciones.

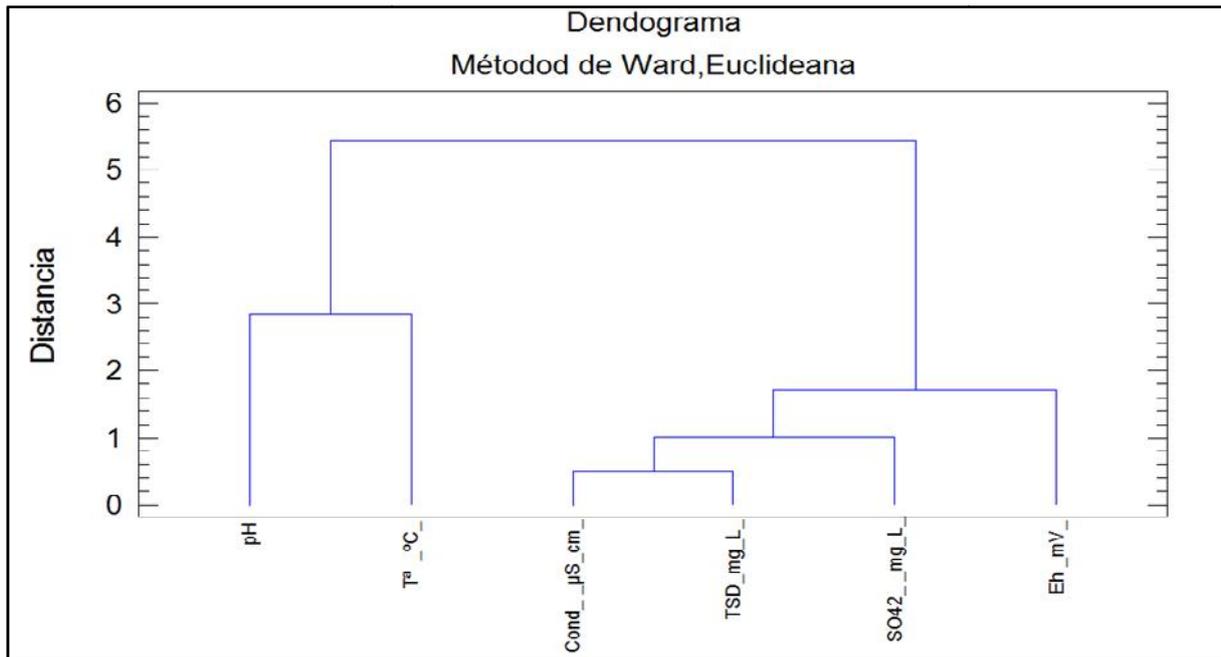


Figura 14. Dendrograma de variables de los parámetros físico-químicos.

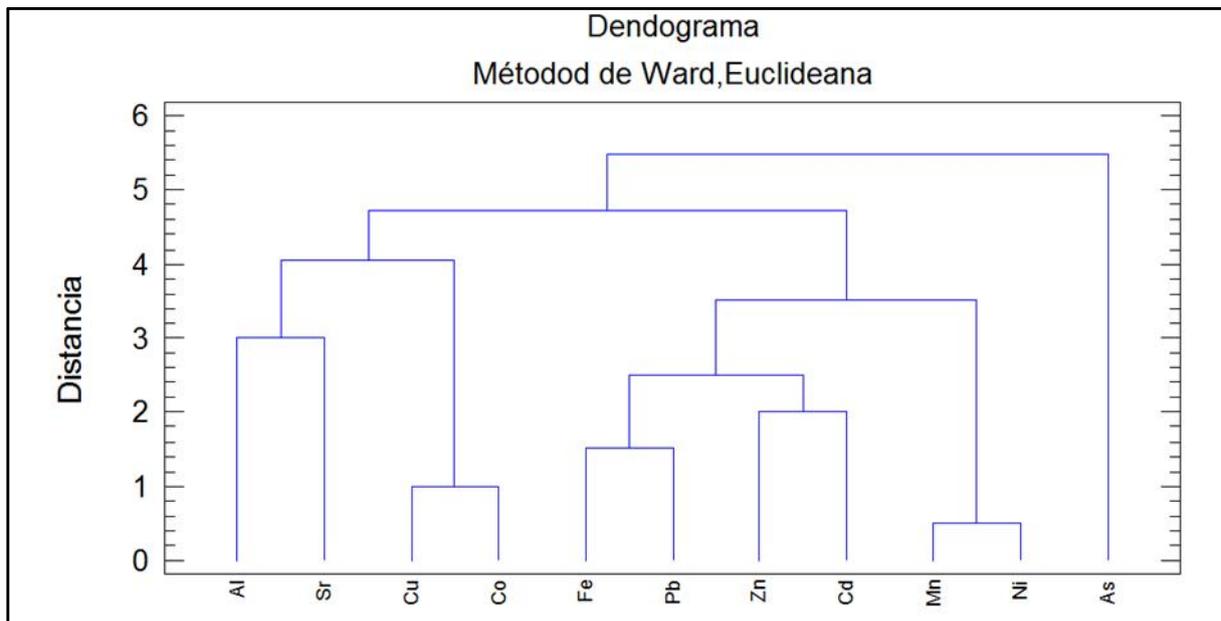


Figura 15. Dendrograma de variables de la carga metálica.

El Dendrograma de la figura 13 muestra la agrupación de los puntos de muestreo de acuerdo con su proximidad definida por el coeficiente de correlación de Pearson. (Bisquerra, 1989). Se observan principalmente dos grupos formados por las muestras de la MC1 a la MC11 que pertenecen a las tomadas en el cauce AMD y otro grupo formado por las muestras MC12 a la MC15 que pertenecen a las aguas

del río Odiel. Dentro del primer grupo, existe un subgrupo que presenta una gran afinidad entre sus componentes, que son los que se corresponden con las muestras desde la MC5 a la MC9. También se observa la existencia de otros subgrupos con gran afinidad formado por las muestras MC10 y MC11 y el otro grupo que sería los formados por las muestras desde la MC1 a la MC4. Por otro lado, del segundo grupo formado por las muestras MC12 a MC15, se distinguen dos subgrupos, ya que uno pertenece a las aguas limpias del río Odiel (muestras MC14 y MC15) y el otro grupo pertenece a las aguas del mismo río una vez han sido afectadas por el efluente ácido de mina Concepción (MC12 y MC13). Estos resultados apoyan a los grupos observados en las gráficas de evolución temporal. Es posible que la relación entre las muestras desde la MC5 a la MC9 difieran de las muestras MC10 y MC11 porque haya alguna descarga de agua procedente de otra escorrentía que modifica, suavemente, las condiciones del efluente ácido estudiado. Por otro lado existe otra diferencia de correlación entre las muestras MC1 a MC4 con las del MC5 a MC11, debido a los procesos de hidrólisis que han actuado en el primer tramo, a consecuencia de la intercepción del efluente ácido con el colector de escorrentía superficial, haciendo que la concentración de sulfatos, carga metálica y otros parámetros físico-químicos caigan bruscamente en pocos metros.

El Dendograma de variables de la figura 14 muestra la agrupación de los parámetros físico-químicos. Dentro del mismo grupo de parámetros existen dos subgrupos claramente diferenciados, un primer subgrupo lo formarían el pH y la temperatura, claramente relacionados, mientras que el otro grupo lo formarían los demás parámetros tales como CE, TSP, Eh y SO_4^- . De todos estos los que presentan mayor afinidad son los parámetros de conductividad eléctrica y sólidos totales disueltos, tal y como se ha explicado anteriormente.

Por último, el Dendograma de variables de la figura 15 muestra la agrupación de la carga metálica analizada. En él se observa que los elementos tales como el Al, Sr, Cu, Co, Fe, Pb, Zn, Cd, Mn y Ni presentan una cierta correlación mientras que el As queda aislado. Dentro de este primer grupo, se pueden diferenciar dos subgrupos, uno formado por Al, Sr, Cu y Co y el otro subgrupo formado por Fe, Pb, Zn, Cd, Mn y Ni, teniendo éstos dos últimos elementos (Mn y Ni) una mayor afinidad entre ellos que con todos los demás.

Finalmente, como complemento a todo lo comentado en este apartado de discusión, se aportan unas representaciones gráficas de los valores de pH frente al resto de variables estudiadas.

Se observan principalmente tres grupos, uno de ellos queda formado por el efluente ácido (AMD), que además se puede subdividir en dos subgrupos (parte proximal con concentraciones más altas y parte distal con concentraciones más bajas). Otro grupo quedaría definido por las aguas del río Odiel antes de recibir este aporte contaminante ácido (OA) y por último, el tercer grupo lo formarían las aguas del río Odiel (OD), después de ser interceptado por el drenaje ácido de mina (figura 16 y continuación).

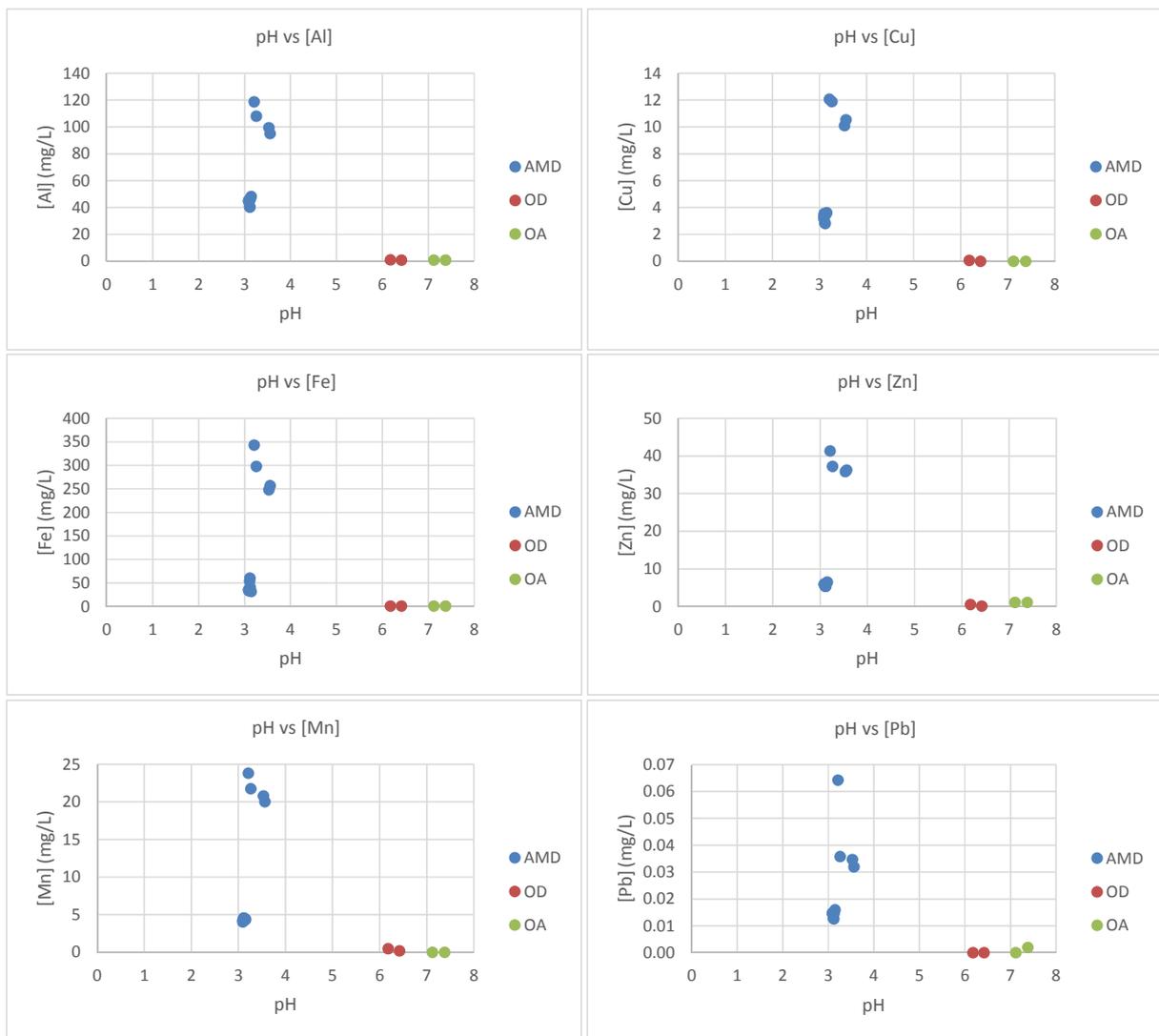


Figura 16. Representación gráfica de los valores de pH frente al resto de variables estudiadas.

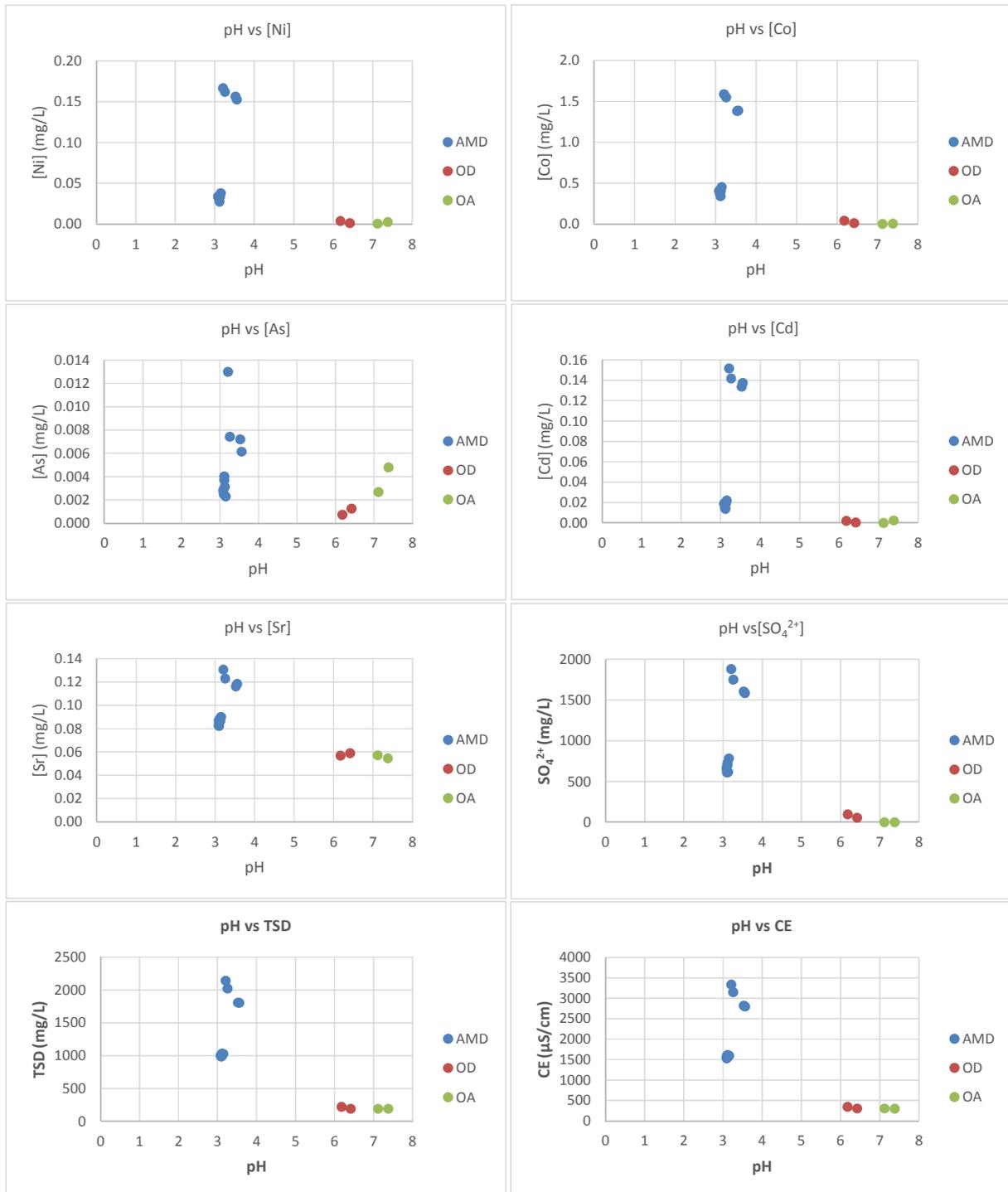


Figura 16, (continuación). Representación gráfica de los valores de pH frente al resto de variables estudiadas.

5 CONCLUSIONES.

La oxidación de sulfuros en AMD es un proceso complejo, que incluye reacciones tales como la oxidación-reducción, hidrólisis, y la precipitación-disolución, (Grande *et al.*, 2014). A partir de este conjunto de reacciones da como resultado la acidez, sulfatos, y las especies de hierro oxidadas. En el sistema estudiado, todos los parámetros analizados, excepto el pH, muestran una tendencia creciente desde la salida de la trinchera abierta sobre la galería del Carmen hasta los primeros 200 metros, a partir del cual, tras una mezcla de aguas, las concentraciones metálicas, los sólidos disueltos totales (TSD) y la conductividad eléctrica (CE) bajan moderadamente sus valores hasta llegar al tramo final del cauce donde es recibe el aporte de otra escorrentía que ocasiona un suave aumento de estos parámetros. Las entradas de otros drenajes en el mismo cauce con características hidroquímicas diferentes, imponen modificaciones pertinentes en las aguas del efluente estudiado. Esto indica una baja inercia hidroquímica y, en consecuencia, una alta vulnerabilidad a los estímulos externos (Grande *et al.*, 2014).

El análisis espacial combinado con herramientas estadísticas aplicadas a este efluente pone en evidencia los procesos típicos del drenaje ácido de mina y las respectivas implicaciones físico-químicas. Además, el análisis de conglomerados reveló ser una herramienta útil para identificar e interpretar las relaciones interdependientes entre las variables en este sistema afectado AMD.

Por otro lado, se observa que las aguas del río Odiel a su paso por Mina Concepción aún tienen la suficiente capacidad de neutralización como para amortiguar, moderadamente, los aportes metálicos y las nuevas condiciones físico-químicas que le aporta el efluente ácido estudiado.

6 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- Adurive, E. (2006). Drenaje ácido de mina, generación y tratamiento. IGME, Dirección de Recursos Minerales y Geoambiente. Madrid.
- Agencia de Medio Ambiente y Agua. (2014). Proyecto de planta de tratamiento pasivo para drenajes ácidos de mina. LIFE ETAD. Mina Concepción, Almonaster la Real, Huelva.
- Akcil, A., Koldas, S. (2006). Acid Mine Drainage (AMD): Causes, treatment and case studies. *Journal of Cleaner Production*. 14: 1139-1145.
- 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.
- Bisquerra, R. (1989). Introducción conceptual al análisis multivariable. Promociones y Publicaciones Universitarias, S.A., Barcelona, Spain.
- Blowes D. W., Ptacek C. J., Jambor J. L. y Weisener C. G. (2004). The geochemistry of acid mine drainage. En: *Treatise on geochemistry. Environmental geochemistry*, 9, Elsevier. Ed. Lollar, B. S., 149-204.
- Borrego J., Morales J. A., de la Torre M. L. y Grande J. A. (2002). Geochemical characteristics of heavy metal pollution in surface sediments of the Tinto and Odiel river estuary (southwestern Spain). *Environmental Geology* 41: 785-796.
- Cánovas, C., 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.
- Cerón, J.C, Grande, J.A., de la Torre, M.L., Santisteban, M, Valente, T. (2013b). Impact of AMD Processes on the Water Dams of the Iberian Pyrite Belt: Overall Hydrochemical Characterization (Huelva, SW Spain). *Water, Air and Soil Pollution*, 224(8),1-11. DOI 10.1007/s11270-013-1642-x.
- 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.

- Espí, J. A., Rodríguez-Avello, A., Bonilla, A., Castroviejo, R., Vázquez, F., Bel, A., Barrio, S., Martín-Rubí, J.A., Sánchez, A., Coullaut, J. L., y Elorza, F. J., (2008). El tratamiento integral de los sulfuros masivos: un reto para la mineralogía y para la geometalurgia, analizado a partir de la Faja Pirítica Ibérica (FPI). En: "XIII Congreso Latinoamericano de Geología - XIV Congreso Peruano de Geología", 29/09/2008-03/10/2008, Lima, Perú. pp. 1-8.
- Grande, J. A., Aroba, J., Andujar, J. M., Gómez, T., De la Torre, M. L., Borrego, J., Romero, S., Barranco, C., Santisteban, M. (2011). Tinto versus Odiel: two AMD polluted rivers and an unresolved issue. An artificial intelligence approach. *Water resources management*, 25(14): 3575-3594.
- Grande, J. A., Borrego, J., de La Torre, M. L., & Sáinz, A. (2003a). 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. Promociones y Publicaciones Universitarias, S. A. Barcelona. Spain.
- Grande, J.A., Borrego, J., Morales, J. A., de la Torre, M.L. (2003b) A description of how metal pollution occurs in the Tinto–Odiel rias (Huelva-Spain) through the application of cluster analysis. *Marine Pollution Bulletin*, 46 (4), 475-480.
- Grande, J.A., de la Torre, M.L., Santisteban, M., Valente, T., Paulino, J., Pérez-Ostalé, E. (2014). Spatial evolution of an AMD stream in the Iberian Pyrite Belt: process characterization and control factor son the hydrochemistry. *Hydrological Science Journal*.
- Grande, J. A., Jiménez, A., Romero, S., de la Torre, M. L., Gómez-Olivera, T. (2010). Quantification of heavy metals from AMD discharged into a public water supply dam in the Iberian Pyrite Belt (SW Spain) using centered moving average. *Water, Air, & Soil Pollution*, 212(1-4): 299-307.
- Guevara, A. (2012). Utilización de los humedales construidos en el tratamiento del drenaje ácido de mina. Universidad Industrial de Santander.
- Holmes, P.R. y Crundwell, F.K. (2000) The kinetics of the oxidation of pyrite by ferric ions and dissolved oxygen: An electrochemical study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64 (2), 263-274.
- IGME (1982). Síntesis Geológica de la Faja Pirítica del SO de España. Instituto Geológico y Minero de España, Madrid. 106.

- Leduc D., Leduc L.G., Ferroni G.D. (2002). Quantification of bacterial populations indigenous to acid mine drainage streams. *Water, Air, and Soil Pollution*, 135, 1-21.
- Moreno, C, (1987). Las facies Culm del anticlinorio de la Puebla de Guzmán (Huelva, España). Tesis Doctoral, Universidad de Granada, pp, 375.
- Moreno, C, (1993): Postvolcanic paleozoic of the Iberian Pyrite Belt: An example of basin morphologic control on sediment distribution in a turbidite basin. *Journal Sedimentary Petrology*, 63, 1118-1128.
- Moreno, C., González, F., Sáez, R., Sierra, S, (2003). Inicio del vulcanismo en el sector de Calañas (Faja Pirítica Ibérica). Caracterización y datación. *Geogaceta* 33, 59-62.
- Moreno, C. y González F. (2004): Estratigrafía, capítulo: Zona Sudportuguesa. En: Vera, J. A. (Ed.). *Geología de España*. SGE-IGME, Madrid. 199-222.
- Moreno, C. y Sequeiros, L. (1989). The basal shaly formation of the Iberian Pyrite Belt(South Portuguese Zone): Early Carboniferous bituminous deposits. *Paleogeograph, Paleoclimatology, Paleoecology*. 73 (3/4): 233-241.
- Moreno, C., Sierra, S., Sáez, R. (1996) Catastrophism evidence in the Famennian-Dinantian limit of the Iberian Pyrite Belt. En: Strogon, P., Sommerville, I.D., Jones, G.L. (eds.), *European Dinantian Environments*. Geological Society, London, Special Publications, 107, 153-162.
- Murr L. E. (1980). Theory and practice of copper sulphide leaching in dumps and in-situ. *Minerals Science Engineering*, 12(3), 121-189.
- Nieto J. M., Sarmiento A, M., Olías M., Cánovas C, R., Riba I., Kalman J, y Delvalls T, A, (2007). Acid mine drainage pollution in the Tinto and Odiel rivers (Iberian Pyrite Belt, SW Spain) and bioavailability of the transported metals to the Huelva estuary. *Environmental International*, 33(4): 445-455.
- Nocete, F., Linares, J.A. (1999). Las primeras sociedades mineras en Huelva. Alosno. *Historia de la Provincia de Huelva* . Huelva, Editorial Mediterráneo, 49-64.
- Olías, M., Cánovas, C. R., Nieto, J. M., & Sarmiento, A. M. (2006). Evaluation of the dissolved contaminant load transported by the Tinto and Odiel rivers (South West Spain). *Applied Geochemistry*, 21(10): 1733-1749.

- 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.
- Oliveira, J.T. (1990). The South Portuguese Zone. Stratigraphy and synsedimentary tectonism. En: Dallmeyer, R.D. y Martínez-García, E. (eds.) *Pre-Mesozoic Geology of Iberia*. Springer-Verlag, Berlín. 334-347.
- Oliveira, J.T., Horn, M. & Paproth, E. (1979). Preliminary note on the stratigraphy of the Baixo Alentejo Flysch Gp. Carboniferous of southern Portugal and on the palaeogeographic developments, compared to corresponding units in northwest Germany. *Comunicações dos Servicos Geológicos do Portugal*, Lisboa, 65, 151-168.
- Oliveira, J.T. & Wagner Gentis, C.H.T. (1983). The Mértola and Mira Fm boundary between Dugueno and Almada de Ouro, marine Carboniferous of south Portugal. In: Lemos de Sousa, M.J. (ed). *Contributions to the Carboniferous Geology and Palaeontology of the Iberian Peninsula*. Universidad do Porto, 1-39.
- Pérez Ostalé, E. (2014). Caracterización ambiental de estructuras mineras en la Faja Pirítica Ibérica como soporte metodológico de gestión territorial. Phd Tesis doctoral, Universidad de Huelva.
- Pinedo Vara, I (1963) *Piritas de Huelva. Su historia, minería y aprovechamiento*. Summa. Madrid. 1003p.
- Sáinz, A, Grande, J,A., de la Torre, M,L, (2000a). El Tinto y el Odiel: dos ríos para una reflexión. *Tecnología del agua*, 207, 28-35.
- Sánchez España, J., López Pamo, E., Santofimia Pastor, E., Reyes Andrés, J., Martín Rubí, J.A. (2005). The impact of acid mine drainage on the water quality of the Odiel river (Huelva, Spain): Evolution of precipitate mineralogy and aqueous geochemistry along the Concepción-Tintillo segment. IGME.
- Santisteban, M. (2015). Incidencia de procesos AMD en la hidroquímica de embalses afectados en la Faja Pirítica Ibérica. Phd Tesis doctoral, Universidad de Huelva.
- Sarmiento, A.M. (2007). Estudio de la contaminación por drenajes ácidos de mina de las aguas superficiales en la cuenca del río Odiel (SO España). Phd Tesis doctoral, Universidad de Huelva.

- Schermerhorn, L.J.G. (1971). An outline of the stratigraphy of the Iberian Pyrite Belt. Boletín Geológico Minero, 82, 239-268.
- Singer P.C., Stumm W. (1970). Acid mine drainage: the rate limiting step. Science 167: 1121-1123.
- Starkey R. L. (1945). Transformations of iron by bacterial in water. Journal of the American Water Works Association, 37(10), 963-984.
- Taylor, B.E., Wheeler, M.C. y Nordstrom, D.K., (1984). Stable isotope geochemistry of acid mine drainage: Experimental oxidation of pyrite. Geochimica et Cosmochimica Acta, 48, 2669-2678.
- Vera, J.A. (2004). Geología de España, pp. 890, Serv. Geol. de España. Instituto Geológico y Minero de España (SGE/IGME), Madrid.
- 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.