



TÍTULO

PROSPECCIÓN GEOQUÍMICA DE EFLUENTES PROCEDENTES DE LA MINA LA LAPILLA

AUTOR

Fredy Arid Tovar Bernal

Esta edición electrónica ha sido realizada en 2019

Directores	Dr. José Antonio Grande Gil ; Dra. María Santisteban Fernández
Instituciones	Universidad Internacional de Andalucía ; Universidad de Huelva
Curso	<i>Máster Oficial en Tecnología Ambiental (2018)</i>
ISBN	978-84-7993-520-0
©	Fredy Arid Tovar Bernal
©	De esta edición: Universidad Internacional de Andalucía
Fecha documento	2018



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 licenciadore (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.*

Prospección geoquímica de efluentes procedentes de la Mina La Lapilla



Trabajo Final de Máster

MÁSTER EN TECNOLOGÍA AMBIENTAL

Directores: Dr. JOSÉ ANTONIO GRANDE GIL (Universidad de Huelva)

Dra. MARÍA SANTISTEBAN FERNÁNDEZ (Universidad de Huelva)

FREDY ARID TOVAR BERNAL

Universidad Internacional de Andalucía-UNIA

Universidad de Huelva-UHU

Huelva, España

Fecha defensa diciembre 19/2018

Universidad Internacional de Andalucía, 2019



Universidad
de Huelva



INDICE

1. INTRODUCCION	4
1.1 MECANISMOS DE FORMACIÓN DE DRENAJE ÁCIDO DE MINA	4
1.2 BREVE HISTORIA DE LA MINERÍA DE LA FPI	6
1.3. Mecanismos de formación de drenaje acido de mina	6
1.4. LOCALIZACION DE LA ZONA DE ESTUDIO	9
1.4.1 Localización geográfica	9
1.4.2 Localización geológica	12
1.4.3 Climatología	15
1.4.4 Antecedentes históricos y mineros	15
2 OBJETIVO	16
3 MATERIALES Y METODOS	17
3.1 Descripción de la red de muestreo	17
3.2 Metodología	21
4. TRATAMIENTO GRAFICO ESTADISTICO	23
5. RESULTADOS Y DISCUSION	23
6. CONCLUSIONES	42
Referencias	44

Dr. José Antonio Grande Gil, DNI: , Catedrático de Universidad del Departamento de Ingeniería Minera, Mecánica, Energética y de la Construcción de la Universidad de Huelva y **Dra. María Santisteban Fernández**, DNI: , Profesora Contratada Doctora del Departamento de Ingeniería Minera, Mecánica, Energética y de la Construcción de la Universidad de Huelva.

INFORMAN:

Que el trabajo titulado “PROSPECCIÓN GEOQUÍMICA DE EFLUENTES PROCEDENTES DE LA MINA LAPILLA” presentado por **D. Fredy Arid Tovar Bernal**, con **D.N.I.:** , ha sido realizado en el **Departamento de Ingeniería Minera, Mecánica, Energética y de la Construcción**, bajo mi dirección, y autorizo su presentación y defensa como **Trabajo Fin de Máster** (Modalidad: Trabajo Investigación) para el Máster Universitario en Tecnología Ambiental de la Universidad de Huelva-Universidad Internacional de Andalucía.

En Huelva, a 22 de noviembre de 2018

Agradecimientos

A mis directores de Trabajo Fin de Máster, Dr. José Antonio Grande Gil por permitirme trabajar en su grupo de investigación y a la Dra. María Santisteban Fernández por su decidido acompañamiento, apoyo, contribución, dedicación y supervisión brindado a lo largo de toda la elaboración del trabajo realizado.

Al director del Máster Dr., Juan Pedro Bolívar Raya, por estar al frente de tan excelente proyecto educativo y por los esfuerzos realizados para su continuación. De igual manera a todo el cuerpo de profesores que han dedicado su tiempo y compartido su experiencia en cada uno de los temas impartidos en el Máster.

Un agradecimiento especial a mi novia, a mis padres y mis hermanas por el permanente apoyo brindado en todo el proceso académico.

RESUMEN

El presente trabajo describe la generación del Drenaje Acido de Mina o AMD por sus siglas en inglés y sus problemas técnicos asociados. El AMD es reconocido como uno de los más grandes problemas ambientales de la minería industrial, por lo tanto, sus causas, predicción y tratamiento se han convertido en el centro de gran número de investigaciones contratadas por parte de los gobiernos, las grandes mineras, así como de instituciones de investigación y universidades, recibiendo también el patrocinio o colaboración de la comunidad en general y grupos ambientales. De manera natural se genera un proceso muy similar al AMD, pero mucho más lento denominado como Acid Rock Drainage o ARD. La actividad de minería industrial realizada por el hombre incrementa el proceso contaminante debido a que permite el afloramiento de sulfuros que se depositan generalmente en escombreras, el aumento de la superficie específica de los minerales aumentando su capacidad contaminante y el aumento de factores oxidantes extractivos en el interior de las minas. La Piritita siendo el mineral de sulfuro mas abundante y responsable de la acidificación de las aguas naturales, se tomará como ejemplo para describir el proceso de producción de Drenaje Ácido de Mina. La importancia de la contaminación por metales se basa en tres razones fundamentales; primero, que no son biodegradables, lo que les da una permanencia indefinida en el medio. Segundo, se bioacumulan en los tejidos orgánicos, y pueden ser transmitidos a través de la cadena trófica causando así biomagnificación. Tercero, algunos de los metales involucrados en procesos AMD, pueden ser letales en ciertos niveles de concentración.

España es atravesada por una de las regiones metalogénicas mas importantes del mundo denominada la Franja Piritica Ibérica (FPI), cuya extensión es de 230 Km de largo y 60 Km de ancho y se constituye en la primera provincia piritica a nivel mundial alcanzando reservas de sulfuros masivos de aproximadamente 1700 millones de toneladas.

La explotación de un gran numero de minas han dejado como consecuencia gran cantidad de residuos en escombreras, restos de fundición, cenizas, pilas de materiales de baja ley entre otros, todos estos focos contaminantes afectan el recurso hídrico de la región.

El área objeto de estudio de este trabajo es la Mina la Lapilla, actualmente abandonada y que esta ubicada en la provincia de Huelva, específicamente en el término municipal de Tharsis. Esta mina cuenta con aproximadamente 13 has e incluye en sus predios cortas, escombreras y balsas.

El AMD generado por esta mina se incorpora a la subcuenca del Río Meca, principal tributario del Embalse del Sancho, que a su vez es tributario del Río Odiel que desemboca finalmente en el Océano Atlántico formando un estuario conocido como la Ría de Huelva.

Se eligió un efluente proveniente de una escombrera de la mina en estudio, por presentar estas las mejores condiciones para la realización de la toma de muestras. Se recolectaron once (11) muestras de agua para evaluar las características hidroquímicas. Se tomaron muestras a lo largo del cauce del efluente contaminado por AMD, así como también muestras no contaminadas por AMD.

Los resultados obtenidos de los análisis hechos en campo como en laboratorio muestran la marcada diferencia entre las características de un cuerpo de agua no contaminado por AMD, Comparado con uno contaminado. También se observa como a medida que el efluente proveniente de la escombrera discurre por su cauce, el pH disminuye rápidamente y la concentración de la mayoría de los metales aumenta. Aunque en el caso del metaloide As se presenta el fenómeno contrario, ya que la concentración de este elemento disminuye a medida que disminuye el Ph.

Estas observaciones fueron agrupadas con ayuda del programa Statgraphics, para establecer las relaciones de proximidad que se dan entre los contaminantes analizados y su correspondiente correlación.

SUMMARY

This paper describes the generation of Acid Mine Drainage or AMD for its acronym in English and its associated technical problems. The AMD is recognized as one of the biggest environmental problems of industrial mining, therefore, its causes, prediction and treatment have become the center of a large number of investigations contracted by governments, the large mining companies, as well as research institutions and universities, also receiving the sponsorship or collaboration of the community in general and environmental groups. In a natural way, a process very similar to AMD is generated, but much slower, called Acid Rock Drainage or ARD. The industrial mining activity carried out by man increases the polluting process because it allows the outcrop of sulfides that are usually deposited in slag heaps, the increase in the specific surface area of the minerals, increasing their polluting capacity and the increase of extractive oxidizing factors inside the mines. Pyrite being the most abundant sulfide mineral and responsible for the acidification of natural waters, it will be taken as an example to describe the production process of Acid Mine Drainage. The importance of metal pollution is based on three fundamental reasons; first, they are not biodegradable, which gives them an indefinite permanence in the medium. Second, they bioaccumulate in the organic tissues, and can be transmitted through the trophic chain thus causing biomagnification. Third, some of the metals involved in AMD processes can be lethal at certain levels of concentration.

Spain is crossed by one of the most important metallogenic regions of the world called the Iberian Pyrite Strip (FPI), whose extension is 230 km long and 60 km wide and

constitutes the first pyrite province worldwide reaching sulfide reserves mass of approximately 1700 million tons.

The exploitation of a large number of mines have resulted in a large amount of waste in tailings, foundry remains, ashes, piles of low grade materials among others, all these polluting sources affect the region's water resource.

The area under study of this work is the La Lapilla mine, currently abandoned and located in the province of Huelva, specifically in the municipality of Tharsis. This mine has approximately 13 hectares and includes in its short lots, tailings and rafts.

The AMD generated by this mine is incorporated into the sub-basin of the Mecca River, the main tributary of the Sancho Reservoir, which in turn is a tributary of the Odiel River that eventually flows into the Atlantic Ocean forming an estuary known as the Ría de Huelva.

An effluent was selected from a dump in the mine under study, as it presented the best conditions for carrying out the sampling. Eleven (11) water samples were collected to evaluate the hydrochemical characteristics. Samples were taken along the channel of the effluent contaminated by AMD, as well as samples not contaminated by AMD.

The results obtained from the analyzes done in the field and in the laboratory show the marked difference between the characteristics of a body of water not contaminated by AMD, compared with a polluted one. It is also observed as the effluent coming from the dump runs through its channel, the pH decreases rapidly and the concentration of most metals increases. Although in the case of the metalloid As the opposite phenomenon occurs, since the concentration of this element decreases as pH decreases.

These observations were grouped with the help of the Statgraphics program, to establish the relations of proximity that exist between the analyzed pollutants and their corresponding correlation.

1. INTRODUCCION

1.1 MECANISMOS DE FORMACIÓN DE DRENAJE ÁCIDO DE MINA

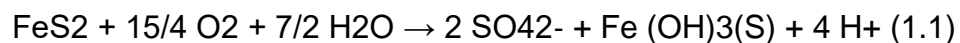
Dentro de los tipos de contaminación del agua, quizás el drenaje ácido de mina (Acid Mine Drainage o AMD, en la literatura sajona), sea una de las más graves, por su naturaleza, extensión y dificultad de resolución (Grande et al. 2003). Este tipo de contaminación de origen antrópico se diferencia del proceso natural geoquímico de oxidación de los sulfuros, de pautas temporales y mucho más lento denominado Acid Rock Drainage o ARD, principalmente porque la reacción de oxidación del AMD puede alcanzar velocidades que superan cien veces la reacción natural (EMCBC 1996). Este tipo de contaminación se origina cuando un mineral sulfuroso entra en contacto con el oxígeno y la humedad atmosférica (Sáinz 1999; Grande et al. 2000). En ese momento se produce en la superficie del mineral un complejo mecanismo que comienza con la oxidación del sulfuro, liberándose metales pesados (Fe, Cu, Zn...) y generando sulfatos e hidrogeniones, provocando la afección del medio hídrico, que es una de las razones por las que el AMD es considerado uno de los principales problemas medioambientales de contaminación inorgánica acuática (Bigham y Nordstrom 2000; Younger et al. 2002; Akcil y Koldas 2006).

El hombre, mediante la actividad minera, incrementa el proceso contaminante esencialmente por medio de tres fenómenos (Sáinz et al., 2000a):

1. Afloramiento de sulfuros, bien sea de minerales piríticos o de los millones de toneladas de rocas extraídas en las explotaciones mineras, tanto a cielo abierto como en minería subterránea, para acceder al mineral. Este material junto a minerales de baja ley, rechazos de las plantas de tratamiento y concentración, se depositan cerca de la explotación, siendo algunos de gran envergadura, conocidos como escombreras.
2. Aumento de la superficie específica de los minerales: por trituración del mineral arrancado, hasta alcanzar un diámetro entre 0 y 6 mm, y en algunos casos hasta reducirlos a granulometrías con un 80% de partículas menores de 20 micras. De esta forma, la superficie de oxidación aumenta millones de veces, incrementándose su capacidad contaminante.
3. Aumento de factores oxidantes y extractivos: en el interior de las minas, en las grandes extensiones de las paredes creadas en zonas de alta mineralización, las rocas sulfurosas procedentes del relleno o de los hundimientos, constituyen ambientes de fuerte reactividad, que se ve favorecida por la circulación forzada de aire y agua, provocada por la ventilación y por el drenaje subterráneo.

Para describir el proceso de producción de Drenaje Ácido de Mina se tomará como ejemplo la oxidación de la pirita, el mineral de sulfuro más abundante y responsable de la acidificación de las aguas naturales (Rimstidt y Vaughan 2003).

La oxidación de la pirita por oxígeno atmosférico libera hierro ferroso, sulfatos y protones que a su vez incrementan la concentración de sólidos disueltos totales y un descenso del pH. Finalmente, se tiene una reacción global 1.1 de la pirita, en donde por cada mol de pirita oxidada se liberan al medio 4 moles de hidrogeniones, lo que permite vislumbrar la magnitud de acidificación que se da en este proceso.



La velocidad de oxidación del Fe^{2+} a pH bajos puede verse incrementada más de cien veces (Starkey 1945; Singer y Stumm 1970; Murr 1980; Taylor et al. 1984) por bacterias acidófilas tales como la *Thiobacillus ferrooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans*, etc. que actúan como catalizadores de la oxidación del ion ferroso (Leduc et al. 2002). La actividad de estas bacterias produce ácido sulfúrico y hierro trivalente que son los responsables de acelerar la reacción.

La actividad bacteriana es óptima en medios ácidos, mientras la oxidación química es más rápida en ambientes neutros y alcalinos. El máximo rendimiento de la 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 (Sarmiento 2007), las cuales son las condiciones ideales para el desarrollo bacteriano.

Además de las descritas anteriormente otras características de las aguas contaminadas por AMD son altos valores de conductividad eléctrica y aparición de Yellow Boy; este último se reconoce por formar un recubrimiento sobre los cauces de corrientes ácidas, entre el color ocre amarillento al rojo intenso, coloración esta proveniente principalmente de productos compuestos por oxihidroxidos de hierro como la schwertmannita, jarosita, etc.

La importancia de la contaminación causada por metales se basa en tres razones fundamentales. Primero, estos no son biodegradables, en consecuencia, ellos permanecen en el ambiente indefinidamente, a no ser que sean transportados hacia otros reservorios geoquímicos. Segundo, estos pueden ser retenidos por tejidos orgánicos a través de la bioacumulación y luego transmitidos a otras especies en un nivel más alto de la cadena trófica, causando así biomagnificación (Nebel y Wright, 1999). Tercero, los metales trazas pueden ser esenciales o no para la vida. Algunos de ellos como el cobre, el zinc y manganeso son nutrientes necesarios para algunas plantas y animales, pero pueden llegar a ser letales por encima de ciertos niveles de concentración. (Begon et al., 1999 en Grande et al., 2018).

1.2 BREVE HISTORIA DE LA MINERÍA DE LA FPI

La Faja Pirítica Ibérica (FPI), de 230 Km de largo y 60 km de ancho se extiende desde la provincia de Sevilla hasta Portugal y constituye una de las regiones metalogénicas más importantes del mundo, habiendo sido explotadas sus minas desde el segundo milenio AC. Tartessos, Fenicios, Romanos, árabes y actualmente españoles, portugueses y compañías mineras inglesas han continuado la minería de cobre, plata hierro y oro (Sáinz et al. 2003).

La FPI es considerada la primera provincia pirítica a nivel mundial en reservas totales de sulfuros masivos (aproximadamente 1.700 millones de toneladas según Barriga y Carvalho (1997)), tanto por el tamaño y abundancia de depósitos, como por el tonelaje y la concentración de estos en relación a la superficie total de la provincia minera (Leistel *et al.*, 1998).

La Faja constituye así un marco excepcional de afección y referente mundial de los procesos de afección por AMD que provoca unas tasas de degradación hídrica de magnitud e intensidad descomunales asociadas a la presencia de casi un centenar de minas de sulfuros a lo largo de dos milenios de actividad extractiva (Pérez Ostalé, 2014).

Se han explotado más de 80 minas en diferentes épocas que han dejado como herencia gran cantidad de residuos: escombreras, restos de fundición, cenizas, pilas de materiales de baja ley, etc. (Galván et al, 2007), todos estos focos contaminantes que afectan el recurso hídrico de la región.

1.3. 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. 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. Aunque la velocidad de reacción depende de numerosos factores como temperatura, cantidad de sulfuros, granulometría, presencia de agua, aire y bacterias. Ciertas especies mineralógicas son más reactivas que otras; por ejemplo, la marcasita, que

tiene la misma fórmula química que la pirita, es muy inestable y puede generar rápidamente aguas ácidas. Los sulfuros de otros metales (plomo, cinc o cobre) son generalmente menos reactivos que los de hierro. En parte, debido a la mayor estabilidad de su estructura cristalina y también porque forman minerales menos solubles que recubren la superficie de los propios sulfuros impidiendo que progrese su oxidación.

La cantidad y el tamaño de los granos del mineral influyen en la velocidad de reacción. Las texturas finas con variedades mal cristalizadas se oxidan más rápidamente que los granos cristalinos gruesos. Por ejemplo, una forma de pirita desarrollada en condiciones de baja temperatura puede producir mucho más rápidamente acidez que una gran masa de sulfuros formada a alta temperatura, debido a la menor relación de superficie/volumen.

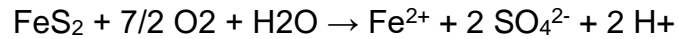
El agua y el oxígeno son componentes esenciales en la reacción, por lo tanto, la exclusión de cualquiera de ellos detendrá el proceso de formación de aguas ácidas. Sin embargo, se precisan grandes cantidades de oxígeno en relación con el volumen de agua necesario.

La producción de nuevos compuestos por la reacción de los sulfuros puede cambiar la velocidad del proceso de generación de aguas ácidas. En el caso del sulfuro de hierro meteorizado, los productos pueden reaccionar posteriormente con la pirita, acelerando el mecanismo de oxidación. Por otro lado, los productos de la reacción pueden recubrir los sulfuros, previniendo su alteración.

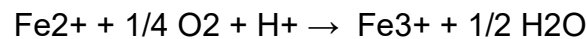
Las propiedades químicas de las aguas determinarán si los nuevos compuestos formados precipitarán o se mantendrán en disolución. Por otro lado, ciertas bacterias actúan como catalizadoras de las reacciones. Su importancia depende intensamente de las condiciones de pH y temperatura, así como de la existencia de concentraciones críticas de 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.

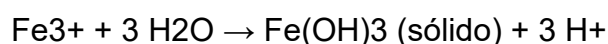
Nordstrom y Alpers 1998, Skousen et al. 1998 y la EPA (2000) explican las reacciones que se producen en la generación ácida a partir de la oxidación de la pirita (FeS₂), por ser uno de los sulfuros minerales más comunes que acompañan a las menas de interés económico. Estas reacciones son:



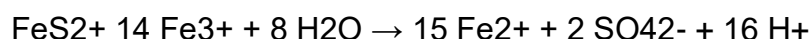
En ésta primera reacción debido a la oxidación del sulfuro mineral se forma hierro (ion ferroso), sulfato e hidrógeno. Los compuestos disueltos Fe²⁺, SO₄²⁻ e H⁺ representan un incremento en el total de sólidos disueltos y de la acidez del agua, a menos que sea neutralizado el incremento de la acidez estará asociado con una disminución del pH.



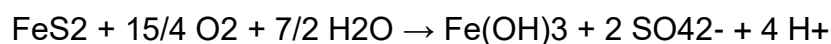
A valores de pH entre 3,5 a 4,5 el ion férrico es catalizado por la bacteria Metallogenium y a pH por debajo de 3,5 la reacción es catalizada por la bacteria acidithiobacillus ferrooxidans. Por lo general, a pH entre 2,3 a 3,5 el ion férrico por hidrólisis precipita como hidróxido Fe(OH)₃ (sólidos de color amarillo, naranja o rojo), lo que provoca un descenso del pH.



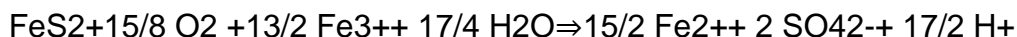
Algunos cationes férricos (Fe³⁺) que no precipitan en la solución, pueden seguir oxidando adicionalmente a la pirita (catálisis) y formar nuevamente iones ferrosos, sulfato e hidrógeno.



De acuerdo a estas reacciones básicas simplificadas, la generación ácida que produce el hierro de la pirita el cual puede precipitar como Fe(OH)₃ se puede expresar de la siguiente manera:



Por tal motivo, la reacción final para estabilizar el ion férrico formado a partir de la oxidación de la pirita, sería:



Otros minerales sulfurosos, tales como la calcosina (Cu_2S) que tiene diferente relación de oxidación, reacciona de forma diferente a la pirita, marcasita y pirrotina (sulfuros con cristalización framboidal) que son fáciles de oxidarse, por lo tanto, tienen diferentes caminos de reacción estequiométrica y velocidades de reacción. (Tavira 2016)

1.4. LOCALIZACION DE LA ZONA DE ESTUDIO

1.4.1 Localización geográfica

La Mina La Lapilla, actualmente abandonada, es de tipo cielo abierto y se encuentra ubicada en el suroeste de la Península Ibérica, en la provincia de Huelva, específicamente en el término municipal de Tharsis (Huelva, SW España) (Figura 1). Cuenta con un área total de aproximadamente 12,96 has, que incluyen cortas, escombreras y balsas (Figura 2).

El AMD generado en las diferentes partes de la mina se incorporan a la subcuenca del Río Meca, el cual es el principal tributario del Embalse del Sancho que a su vez es tributario del Río Odiel. El Río Odiel atraviesa de Norte a Sur la Franja Piritica Ibérica y desemboca en el Océano Atlántico formando un estuario conocido como La Ría de Huelva que la conforman los ríos Tinto y Odiel.

El río Odiel y el río Tinto, debido a los bajos valores de pH que presentan y a la alta carga metálica transportada, han llegado a ser considerados como “ríos industriales” por la agencia ambiental competente (Sáinz et al, 2003). Además, el río Odiel con una

descarga promedio anual de 28 m³/s es el principal receptor de tributarios contaminados por AMD en la Franja Pirítica Ibérica, así como el principal agente de transporte en el Atlántico. En un solo día, el Odiel arrastra más de 80 toneladas de sulfatos y más de 60 toneladas de metales en solución (Sainz et al. 2004). Este cuerpo de agua es único en el mundo dado su extraordinario nivel de contaminación minera. (Borrego et al. 2002; de la Torre et al. 2010; Grande et al. 2010).

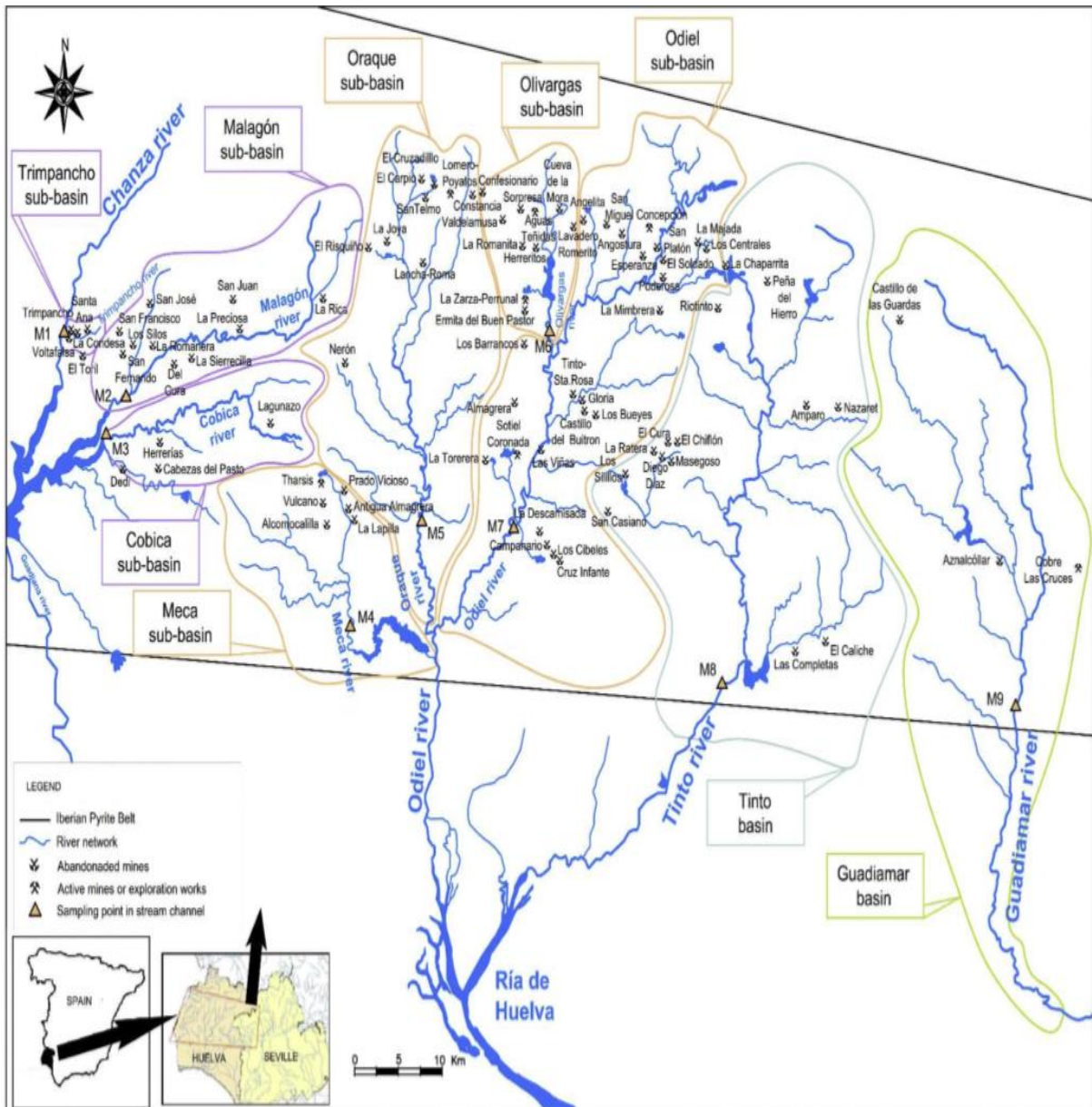


FIGURA 1. Mapa de localización Mina La Lapilla. (Grande et al, 2018)

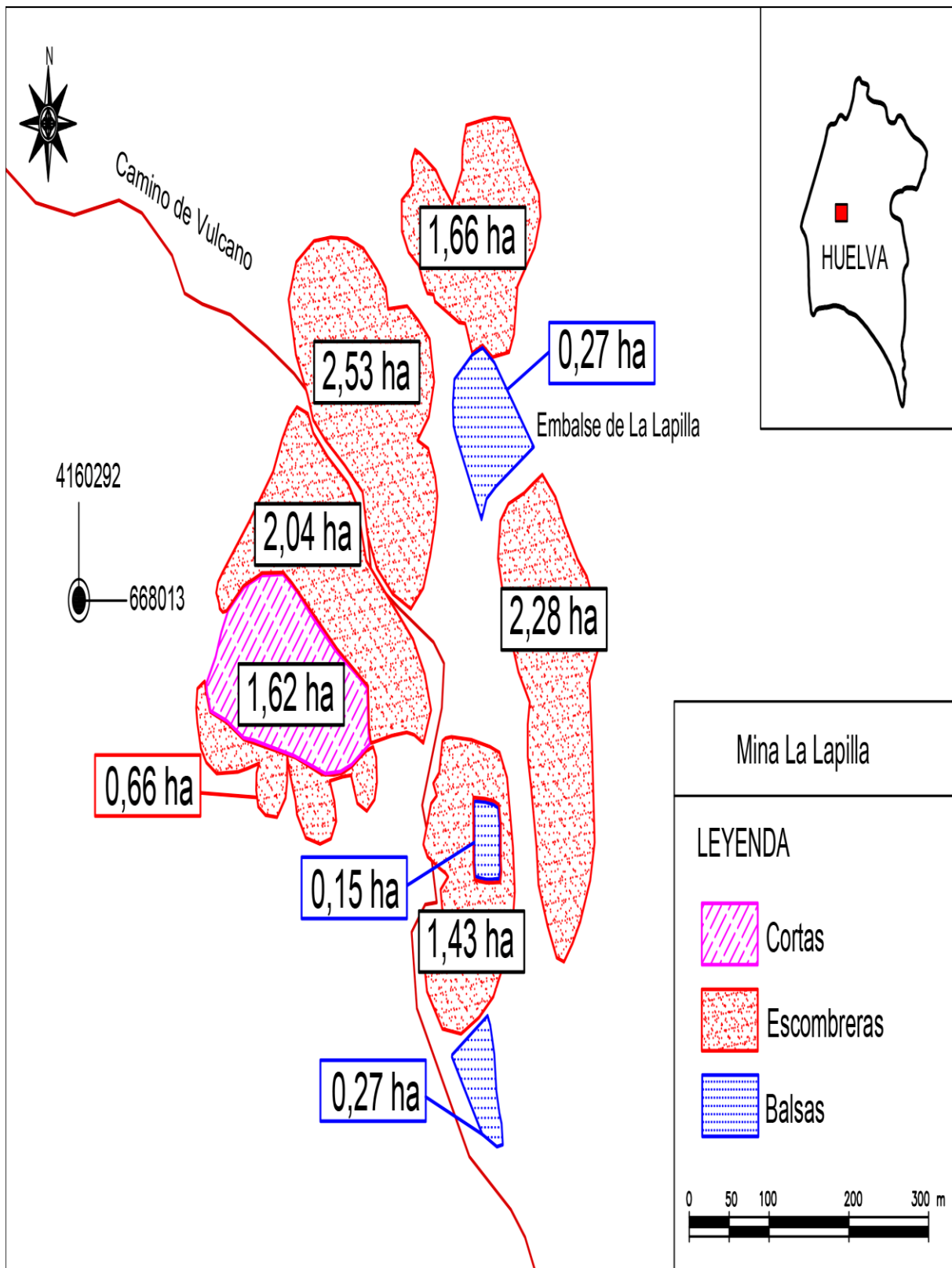


FIGURA 2: Cartografía de mina la lapilla (Pérez Ostalé, 2014)

1.4.2 Localización geológica

La Península Ibérica está formada por tres grandes grupos de afloramientos que reciben el nombre de dominios geológicos; a) Dominio Varisco: Conformado en su mayoría por rocas de la mitad occidental de la Península, desde la región de Galicia/Tras-os-Montes hasta Sierra Morena. Incluye afloramientos de la zona axial pirenaica, las Cordilleras Costeras Catalanas y partes de la Cordillera Ibérica. Cuenta con rocas de edad precámbrica y paleozoica y naturaleza ígnea, sedimentaria y metamórfica. b) Dominio alpino. Conformado por las Cordilleras Béticas y parte de los Pirineos y de la cordillera Ibérica. Originados durante la Orogenia Alpina en el Paleógeno. Son rocas ígneas, metamórficas y sedimentarias de edad paleozoica, mesozoica y cenozoica. C) Materiales mesozoicos, cenozoicos y cuaternarios de plataforma. Es el Dominio más reciente de la Península Ibérica. Son rocas sedimentarias, de composición diversa, que se depositaron rellenando las depresiones topográficas originadas en épocas anteriores. Sus principales afloramientos se extienden formando un gran triángulo que cubre parte de las cuencas del Ebro, Duero y Tajo. También ocupan la cuenca del Guadalquivir y su extensión en el Algarve portugués. (Figura 3).

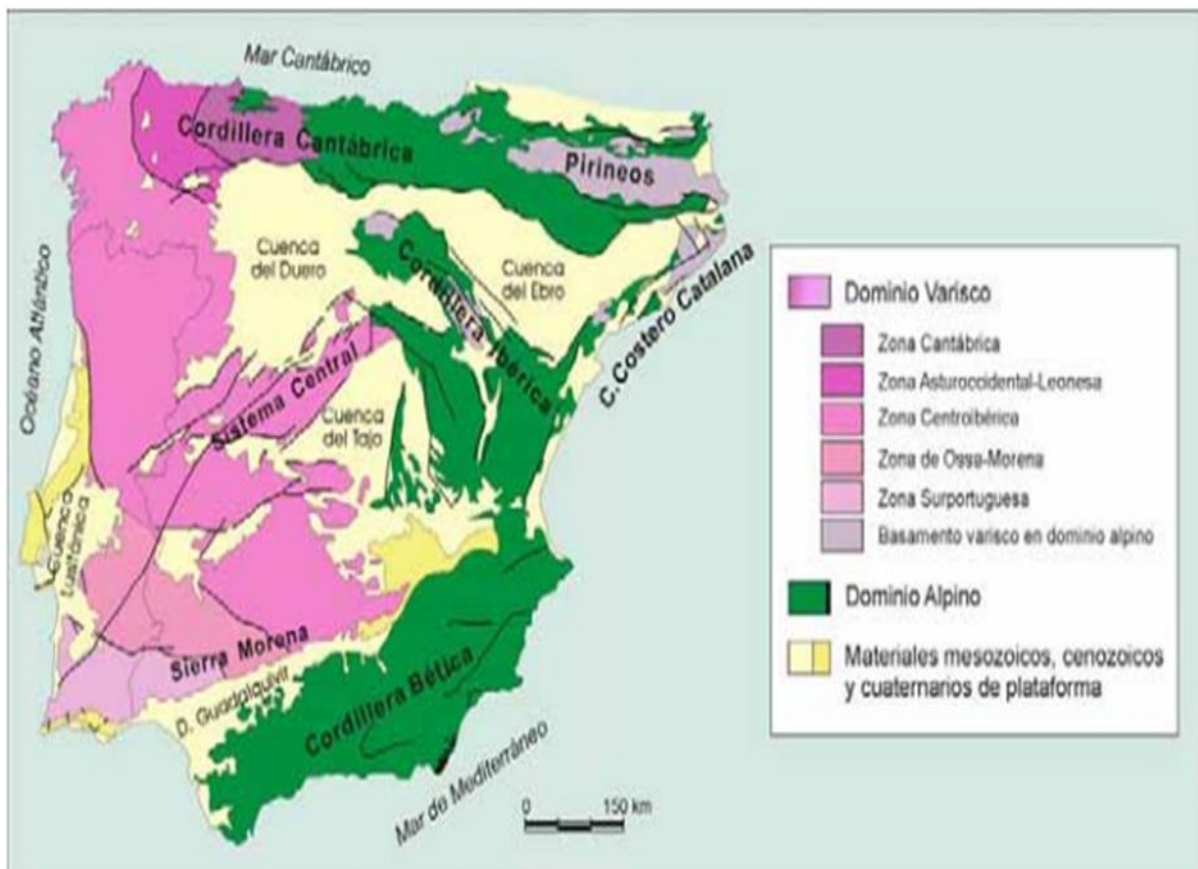


Figura 3. Mapa de unidades geológicas de la península ibérica y Baleares propuesto por Vera et al (2004).

Fuente: García-Cortés et al 2008

La provincia de Huelva está dividida en tres bloques geológicos principales (Lotze, 1945; Julivert et al., 1972; Vera, 2004). En la parte norte, la zona Ossa Morena (ZOM) con afloraciones en el área de la Sierra de Huelva, caracterizada por las unidades Precámbricas y Paleozoicas. Hacia el sur, la Zona Sur Portuguesa (ZSP) con afloraciones del Paleozoico Superior (Crespo-Blanc and Orozco, 1988; Simancas, 2004). Mas al sur, la cuenca del Guadalquivir compuesta por rocas Cenozoicas sedimentarias se superpone a la zona ZSP y está cubierta en parte por sedimentos desde el Holoceno hasta el presente (Civiset al., 2004 en Zuluaga et al, 2017).

En la Zona surportuguesa ZSP se distinguen usualmente tres dominios con características litológicas, estructurales y paleogeograficas diferentes. De norte a sur son: Grupo Pulo do Lobo, Faja Piritica Ibérica (FPI) y Dominio del Suroeste Portugués (SP) (Vera, 2004 en Santisteban 2015). (Figura 4).

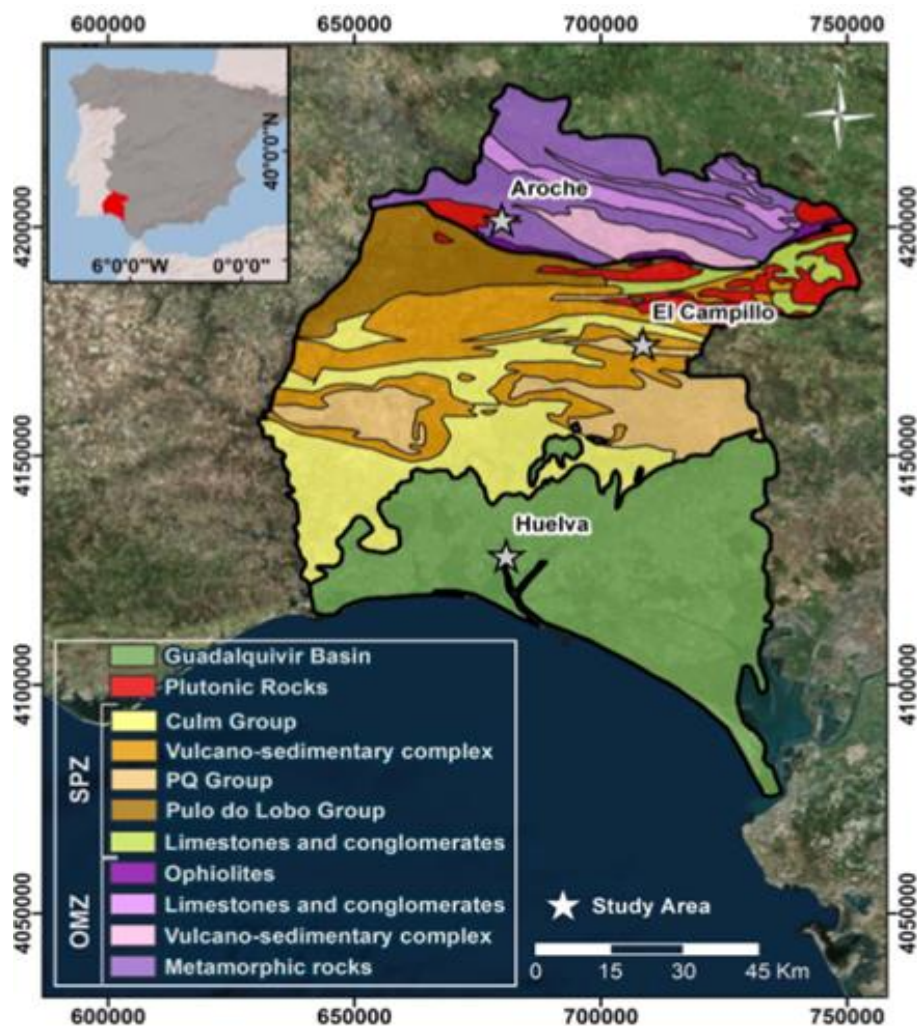


Figura 4. Mapa con localización geológica esquemática. Zona Ossa Morena ZOM y Zona Sur-Portuguesa ZSP en el área de Huelva

Fuente: Zuluaga et al, 2017

La Faja Piritica Iberica (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; 1) pizarra con intercalaciones de niveles de quarzita del Devoniano Medio al Devoniano Superior grupo (P-Q) ; 2) Un complejo vulcano-sedimentario CVS del periodo Devoniano Superior; 3) El grupo Culm sucesión flysch (Moreno, 1987 en Zuluaga et al, 2017). (Figura 5).

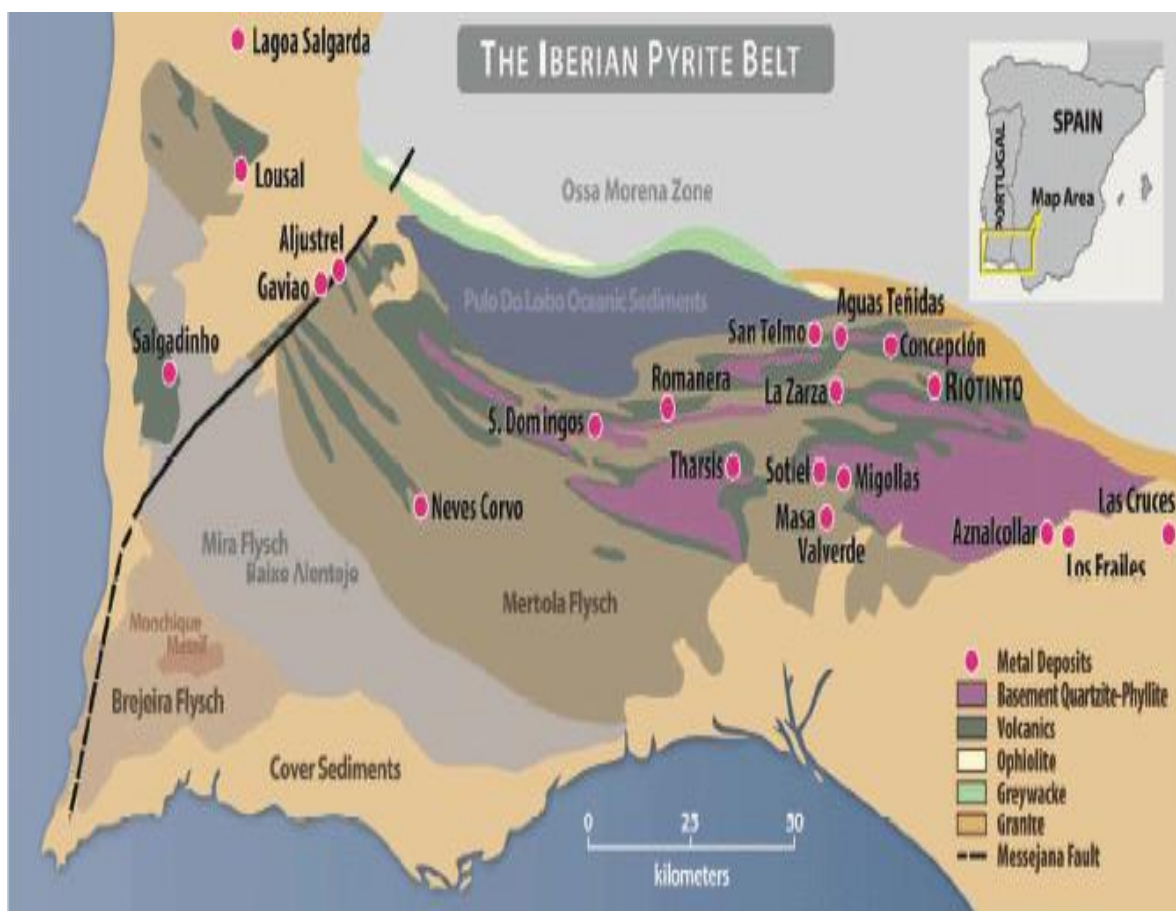


Figura 5. La Faja Piritica Ibérica
 Fuente: <http://ayterra.com/mapa-geologico-faja/>

El grupo basal (P-Q) consiste en una potente y monótona formación de pizarras con niveles y cantos de cuarcitas impuras. Hacia el techo contiene lentejones de rocas carbonatadas que han sido datadas por conodontos como Fameniense Superior (Van den Boogaard y Schermerh6rn, 1975, en Fernández-Caliani 1991).

El CVS es una unidad litológicamente heterogénea, presenta un conjunto de rocas volcánicas (lavas, piroclastos, epiclastos) ácidas y básicas, con materiales pizarrosos interestratificados. Esta unidad tiene un espesor variable, con bruscos cambios laterales de facies, y contiene a los yacimientos de sulfuros y de manganeso. Su edad ha sido estimada por Van den Boogaard (1967 en Fernández-Caliani 1991) y Oliveira (1983 en Fernández-Caliani 1991) como Tournaisiense-Viseense Inferior.

El Grupo Culm está constituido por una serie basal pizarrosa y una secuencia turbidítica de pizarras y grauvacas que se ha depositado concordantemente sobre el CVS, marcando el final de la sedimentación carbonífera (Viseense Superior). (Fernández-Caliani 1991).

1.4.3 Climatología

La región cuenta con un clima semiárido (régimen de humedad xerico-arido con 564 mm de lluvia y temperaturas de suelos térmico-hipertermico entre 14 y 26 °C. – Instituto Nacional de Meteorología de España). La lluvia ocurre durante otoño e invierno (media de 70 mm por mes). La primavera con un promedio de lluvias de 25 mm por mes y el verano un promedio de 8 mm por mes, se caracterizan por un gran déficit de humedad del suelo (Instituto Nacional de Meteorología de España). Por lo tanto, poca agua estaría disponible de abril a octubre para los procesos de traslocación de los elementos traza (Chopin et al., 2007).

La dirección prevalente del viento es desde el Océano Atlántico Oeste-SurOeste, así como la mayoría de las tormentas (Instituto Nacional de Meteorología de España).

1.4.4 Antecedentes históricos y mineros

Las principales explotaciones mineras identificadas datan del milenio III a.C. y se centraron sobre abundantes y débiles impregnaciones de Malaquita en rocas volcánicas ácidas, procedentes de la meteorización de vetas y finas capas de sulfuros (Blanco y Rothenberg, 1981). Posteriormente se debió iniciar la explotación de los afloramientos de Gossan para obtener Plata (con Oro) y de forma continua se pasó a explotar las zonas de Cementación con altos contenidos en Cobre, Plata y Oro,

generándose abundantes escorias que se concentraron en áreas como Tharsis, Rio Tinto y otros. Estas explotaciones fueron muy intensas en época romana, siglos II a.C y II d.C, llegando a generarse en el área de Rio Tinto acumulaciones de escorias del orden de 6-8 MM (Rothenberg y García 1986 en Romero 2016). Estas escorias con sus contenidos de metales, distribuidas por la F.P.I., constituyen cronológicamente el primer problema medioambiental ligado a la explotación de estas mineralizaciones. (Romero 2016).

La siguiente etapa de explotación intensiva tuvo lugar en la segunda mitad del siglo XIX, y se centro en las altas concentraciones de Cobre de las Zonas de Cementación de las masas de sulfuros. Los minerales con contenidos de Cu del 2%-6% se acumulaban en grandes extensiones, directamente o con calcinación previa (teleras), para su lixiviación y posterior recuperación del Cu. (Pinedo, Vara, 1963 en Romero 2016). Estos materiales, parcialmente lixiviados, produjeron fuertes contaminaciones en la atmosfera durante su calcinación, al tiempo que en los cauces fluviales debieron producir un aumento considerable de los niveles de Fe y metales, así como una fuerte bajada del pH (ríos Tinto y Odiel).

Desde comienzos del siglo XX, y hasta los años 70-75, se producen las grandes explotaciones a cielo abierto de las masas de sulfuros (piritas), para obtener S como elemento principal y Cu, Pb, Zn, Au, Ag como aprovechamiento residual (de las piritas calcinadas). De forma aislada, en Riotinto se extraía Cu por flotación a partir de zonas de stockwork con contenidos del 1%-2% de Cu (García Palomero, 1990 en Romero 2016).

En el periodo 1970-2000, las explotaciones se han centrado en la recuperación de metales mediante la floración de sulfuros a partir de las zonas mas ricas en Cu (0,6%-3% en stockwork y 3%-7% en sulfuros masivos). Paralelamente y por procesos de lixiviación de masas de Gossan con contenidos de 1-2 ppm de Au y 40-50 ppm de Ag, se viene recuperando estos metales preciosos. Las explotaciones de esta época generan los mismos problemas medioambientales que las precedentes, pero añaden un nuevo riesgo asociado a la acumulación de los residuos de la flotación en balsas de varios millones de toneladas de lodos con abundantes sulfuros metálicos. (Romero 2016).

2 OBJETIVO

El objetivo principal de este trabajo se centra en establecer las posibles relaciones de interdependencia entre los parámetros físicos medidos "in situ", las concentraciones de sulfatos y la carga metálica de los lixiviados ácidos aportados por las escombreras

de Mina La Lapilla a la red hídrica de la Cuenca del Odiel. 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 lixiviado estudiado y el comportamiento de estos parámetros una vez que ha interceptado las aguas limpias del río Odiel.

3 MATERIALES Y METODOS

Inicialmente, se revisó la cartografía del área para establecer la ubicación, extensión y distribución de la mina, posteriormente se consultaron antecedentes relacionados con los procesos de Drenaje Ácido de Mina (AMD), así como las técnicas y métodos para recolección de información. Finalmente, en época lluviosa se realizó visita de campo para identificar los sitios de la mina que presentaban AMD, y de esa manera efectuar la ubicación de los puntos de muestreo.

3.1 Descripción de la red de muestreo

Con el fin de evaluar las características hidroquímicas del efluente ácido, se proyectó una recogida de 11 muestras de agua el día 16 de abril de 2018.

Una primera muestra fue tomada en el embalse La Lapilla (muestra 1) y otra muestra en un cauce procedente del embalse (muestra 2). Otras 8 muestras fueron tomadas cada 10 metros (muestras 3 a la 10) en un lixiviado ácido procedente de una escombrera. También se tomó una muestra en una balsa de aguas ácida que recogía los lixiviados de diferentes escombreras de la mina (muestra 11). La muestra número ocho (8), corresponde a un cauce proveniente del embalse y se trata de agua no contaminada con AMD. En la figura 6 se observa la distribución de los puntos de muestreo en el área de estudio. En la fotografía 2 se muestran dos estaciones de monitoreo en la mina La Lapilla (Izquierda Punto 7, derecha Punto 11).

Los puntos de muestreo fueron georreferenciados (Tabla 1) mediante GPS marca GARMIN GPS MAP 76 CSx, (Fotografía 1).



Figura 6. Mapa de localización de los puntos muestreados en la Mina La Lapilla
Fuente: Google Earth, modificado por el Autor.

Tabla 1. Georreferenciación puntos muestreados mina La Lapilla

Nº de muestra	Lugar	Coordenadas
P1	Embalse La Lapilla	37° 34' 23.35" N 7° 05' 35.88" O
P2	Afluente limpio	37° 34' 20.45" N 7° 05' 30.93" O
P3	Salida agua de una escombrera	37° 34' 18.47" N 7° 05' 39.60" O
P4	10 m aprox abajo del punto anterior	37° 34' 18.05" N 7° 05' 39.23" O
P5	8 m aprox abajo del punto anterior	37° 34' 17.78" N 7° 05' 38.49" O
P6	10 m aprox abajo del punto anterior	37° 34' 17.39" N 7° 05' 37.57" O
P7	Union de lixiviados muestreados con nuevos aportes de lixiviados de las escombreras del oeste	37° 34' 16.34" N 7° 5' 36.17" O
P8	Cauce agua limpia no proveniente de escombrera	37° 34' 15.09" N 7° 5' 35.37" O
P9	Union aguas àcidas con agua no proveniente de escombrera	37° 34' 14.66" N 7° 5' 35.38" O
P10	Aguas debajo de la union agua àcida con agua no proveniente de escombrera	37° 34' 13.44" N 7° 5' 35.16" O
P11	Balsa de aguas acidas	37° 34' 14.31" N 7° 5' 36.51" O



Fotografía 1. GPS GARMIN GPS MAP 76 CSx.



Fotografía 2. Toma de muestras en las estaciones de monitoreo de la mina La Lapilla

3.2 Metodología

In situ” se llevó a cabo la determinación de pH, Conductividad eléctrica (CE), Sólidos Disueltos Totales (TSD), Temperatura (T^a) y Potencial Redox (Eh), mediante el uso de dos equipos multiparamétricos portátiles de la marca Crison (Fotografía 3).



Fotografía 3. Equipo multiparamétrico Crison MM40.

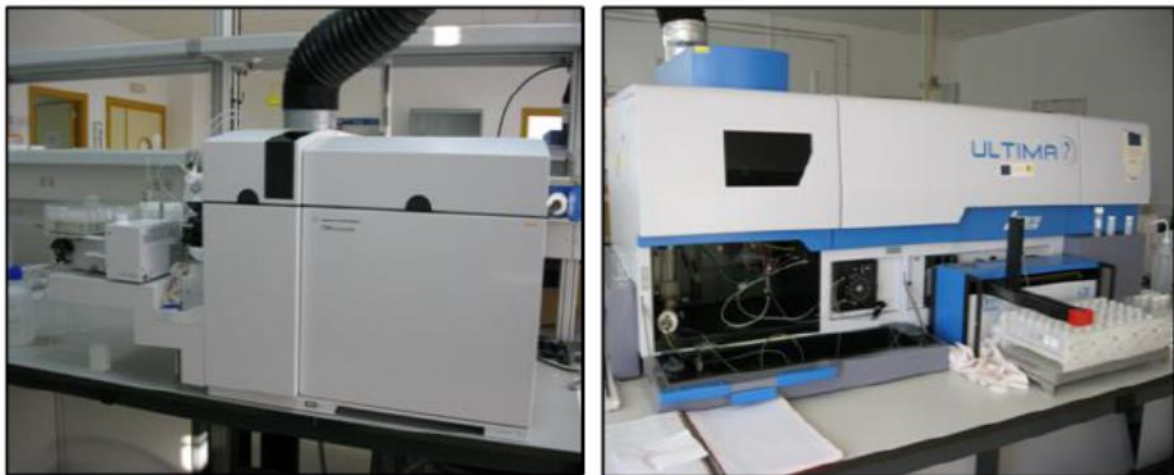
En cada uno de los puntos de muestreo definidos, se recogieron dos muestras de agua en botes de polietileno esterilizados, una para la determinación de sulfatos y otra para el análisis de metales pesados. Estas muestras fueron filtradas en campo y una de ellas fue acidulada con HNO₃ al 1% con fin de evitar la precipitación de la carga metálica durante el transporte.

Para la determinación de la concentración de sulfatos, se empleó un fotómetro modelo FP-11, de la marca Macherey-Nagel, (Fotografía 4). La determinación se basa en el método turbidimétrico, según el cual el sulfato contenido en una muestra reacciona con cloruro bario 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 4. Fotómetro FP-11, Macherey-Nagel y material utilizado para la 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 Óptica con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-OES) de la marca Jobin Yvon Ultima 2, (fotografía 5), pertenecientes a las instalaciones del C.I.D.E.R.T.A.



Fotografía 5. Izquierda: ICP-MS Agilent 7700. Derecha: ICP-OES Jobin Yvon U-2.

4. TRATAMIENTO GRAFICO ESTADISTICO

Los datos resultantes de los procedimientos analíticos fueron sometidos a distintos tratamientos gráfico-estadísticos, mediante el empleo de los programas informáticos Excel y STATGRAPHICS Centurión XVI.I. Esto permitió obtener tanto gráficas de los parámetros de campo y concentración de metales para determinar su evolución espacial, a lo largo del drenaje de lixiviados, 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, Cerón et al, 2013, 2014, Grande et al., 2003, 2010a, 2010b, 2011, 2013, 2015, 2016, 2017, de la Torre et al, 2011, 2016, 2017, Santisteban 2015, Santisteban et al, 2015a, 2015b, 2016, Tavira 2016, Valente et al, 2016).

5. RESULTADOS Y DISCUSION

En esta sección se presentan los resultados obtenidos y su respectiva discusión.

En la Tabla 2. Se representan los datos de los parámetros físicos obtenidos de las mediciones en campo para cada una de las muestras:

Tabla 2. Parámetros físicos obtenidos del análisis de las diferentes muestras tomadas.

Toma de muestras mina La Lapilla							
Fecha: Abril 16 de 2018							
Nº de muestra	Lugar	pH	Temperatura (°C)	Conductividad (µS/cm)	TDS (mg/L)	Redox (mV)	Sulfatos (mg/L)
P1	Embalse La Lapilla	6,85	17,6	434	278	342	190,2
P2	Afluente limpio	6,94	17,6	75,8	48,5	260	6,06
P3	Salida agua de una escombrera	3,93	15,5	386	247	400	177,6
P4	10 m aprox abajo del punto anterior	3,54	20,3	831	532	422	339
P5	8 m aprox abajo del punto anterior	3,5	15,4	1023	655	494	475,8
P6	10 m aprox abajo del punto anterior	3,19	19	1019	645	486	325,8
P7	Union de lixiviados muestreados con nuevos aportes de lixiviados de las escombreras del oeste	2,57	23,8	224000	1435	585	1000,2
P8	Cauce agua limpia no proveniente de escombrera	6,99	16,2	724	465	330	294
P9	Union aguas ácidas con agua no proveniente de escombrera	4,81	19,5	792	507	319	396,6
P10	Aguas debajo de la union agua ácida con agua no proveniente de escombrera	5,09	21	782	501	308	341,4
P11	Balsa de aguas acidas	2,23	19	646000	4140	548	4807,989

Todos los puntos muestreados se encuentran en las inmediaciones de la mina la Lapilla. De estos, los puntos P1, P2 y P8 corresponden a afluentes no contaminados por AMD. El punto P1 fue tomado en el embalse la Lapilla y los puntos P2 y P8 corresponden a afluentes de este embalse. Podemos observar, como estas muestras toman valores de pH cercanos a la neutralidad, a diferencia que los valores tomados por las demás muestras.

Los puntos P1, P2 y P8, arrojaron valores de pH muy similares y que se mueven en un estrecho rango que oscila entre 6,85 y 6,99, lo que denota que los puntos en donde se tomaron estas muestras no presentan contaminación por AMD.

El punto P3 corresponde al efluente ácido a la salida de una escombrera y en esta muestra encontramos un valor de pH de 3,93. Este punto ya ha experimentado cambios debido a procesos AMD, teniendo en cuenta que este efluente se genera por las lluvias acaecidas sobre las inmediaciones de la mina La Lapilla. Los valores de pH continúan descendiendo hasta el punto de muestreo P7 en donde encontramos un valor de pH de 2,57 unidades, en este punto se recibe el aporte de otra escombrera

de la misma mina. Es precisamente el punto de muestreo P7 el que arroja el valor de pH más bajo de los puntos muestreados de afluentes contaminados por AMD, con excepción del punto de muestreo P11, que corresponde a una balsa de AMD. El punto P9 corresponde a la unión de un afluente no contaminado por AMD, el valor de pH en este punto asciende hasta 4,81 unidades debido a la influencia de un afluente con pH cercano a la neutralidad, que logra interrumpir el proceso de acidificación propio de un efluente contaminado por AMD. El punto P10 presenta un valor de pH de 5,09 unidades. En este punto se observa un leve incremento de los valores de pH, lo que se atribuye a que aguas arriba el efluente ha recibido aportes no contaminados por AMD en cantidad tal que permiten que el efluente se “recupere” y aumente sus valores de pH rápidamente.

En el punto P11, encontramos el pH más bajo con un valor de 2,23 unidades. Este punto corresponde a una balsa de AMD. En esta balsa se presenta un ciclo sin fin que se retroalimenta así mismo y es el aumento de oxidación del Fe^{2+} a Fe^{3+} . Al aumentar la concentración de Fe^{3+} se produce un incremento de la oxidación indirecta de la pirita, que genera más Fe^{2+} y de nuevo se oxida a Fe^{3+} (Starkey 1945; Singer y Stumm 1970; Murr 1980; Taylor et al. 1984) lo anterior sucede por la acción de bacterias acidófilas tales como la *Thiobacillus ferrooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans*, etc. que actúan como catalizadores de la oxidación del ion ferroso (Leduc et al. 2002).

Los valores de conductividad eléctrica oscilan entre $75\mu S/cm$ y $724\mu S/cm$ para los puntos no contaminados por AMD, mientras que, para los puntos contaminados por AMD, la conductividad eléctrica aumenta a medida que disminuye el pH., encontrando un valor de conductividad de $386\mu S/cm$ en el punto P3, y siendo el valor más alto de conductividad el del punto P11 con un valor de $646000\mu S/cm$. Se observa como los valores de conductividad van aumentando a medida que el efluente contaminado por AMD avanza por su cauce, siendo la principal causa el aumento de hidrogeniones y su consecuente disminución en los valores de pH. Es así como la conductividad va en aumento en el punto P4 con valores de $831\mu S/cm$ hasta el punto P7 con un valor de $224000\mu S/cm$, pasando por los puntos P5 y P6, con valores de $1023\mu S/cm$ y $1019\mu S/cm$ respectivamente. En los puntos P9 y P10 se observa una disminución drástica en los valores de conductividad debidos principalmente a la incorporación de una corriente de agua no contaminada por AMD, descendiendo la conductividad hasta valores $792\mu S/cm$ y $782\mu S/cm$ respectivamente.

El comportamiento del parámetro TDS, es muy similar al de la conductividad eléctrica encontrando el valor mínimo en el punto P2 no contaminado por AMD con $48,5\text{ mg/l}$, y obteniendo el valor máximo en el punto P11 con una concentración de 4140 mg/l . La concentración de TDS en las muestras va aumentando a medida que disminuye el pH y aumenta la conductividad, es así como se observa que el efluente al salir de la escombrera presenta valores 247 mg/l en el punto P3 y aumenta gradualmente hasta

el punto P7 en donde se une con otro efluente proveniente de otra escombrera de la misma mina con un valor de TDS de 1435 mg/l. Previamente en los puntos P4, P5 y P6 se han obtenido valores de TDS del orden de 532 mg/l, 655 mg/l y 645 mg/l respectivamente.

De manera general, los valores del parámetro Redox bajan a medida que los valores de pH se incrementan, y de manera consecuente a medida que el valor de pH disminuye, los valores de Redox aumentan, ayudando en este comportamiento la disponibilidad de oxígeno al estar el efluente en contacto directo con el aire atmosférico (Sarmiento, A.M., 2007). Es así como a medida que discurre el efluente contaminado por AMD, los valores del potencial Redox aumentan gradualmente con valores en el punto de salida de la escombrera del orden de 400 mV en el punto P3, hasta valores de 585 mV en el punto P7, en donde se presenta la mezcla con un efluente proveniente de otra escombrera. En los puntos P9 y P10, disminuyen los valores Redox, ocasionado esto por el aporte de un afluente no contaminado por AMD que regula las reacciones, agotando el Fe^{3+} disuelto y aumentando el pH (Sarmiento, A.M., 2007).

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

Tabla 3. Parámetros físicos obtenidos en laboratorio.

Concentración de sulfatos y carga metálica (mg/L)											
Muestra	Al	As	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	Co	Cd	Sb
P1	0,080	0,006	0,030	0,160	0,890	0,015	0,070	0,990	0,034	0,001	0,003
P2	0,540	0,005	0,013	0,520	<ld	0,002	0,018	0,021	0,001	0,001	0,001
P3	7,690	0,021	0,240	4,310	0,780	0,014	0,100	0,380	0,031	0,001	0,012
P4	20,190	0,041	0,600	14,300	1,440	0,031	0,310	1,010	0,050	0,002	0,006
P5	32,680	0,050	0,890	17,750	2,060	0,046	0,430	1,540	0,080	0,003	0,004
P6	17,390	0,050	0,760	3,540	2,110	0,060	0,350	2,160	0,110	0,003	0,006
P7	63,300	0,011	2,500	58,480	3,280	0,124	0,170	5,480	0,130	0,007	0,001
P8	0,670	0,003	0,049	0,300	0,180	0,011	0,022	0,240	0,013	0,001	0,002
P9	7,970	0,070	0,300	12,360	0,510	0,030	0,150	0,770	0,040	0,001	0,002
P10	5,320	0,003	0,180	1,510	0,440	0,023	0,080	0,560	0,027	0,001	0,002
P11	129,100	5,050	3,700	1171,600	3,880	0,080	2,000	8,400	0,220	0,005	0,029

En los puntos muestreados se distinguen grupos claramente diferenciados en función de sus características en donde el primer grupo lo conforman las muestras no contaminadas por AMD y que a su vez son las menos ácidas, un segundo grupo conformado por el punto P11 que corresponde al de la balsa de recolección de lixiviados y finalmente un tercer grupo en el cual se ubican los puntos contaminados por AMD que son las muestras más ácidas.

En los puntos muestreados no contaminados por AMD, encontramos las menores cargas de sulfatos y las menores cargas metálicas respecto a los afluentes contaminados por AMD. Respecto a los valores de carga metálica y sulfatos obtenidos en el análisis de las muestras se puede observar que los menores valores los presentan aquellos puntos no contaminados por procesos AMD, gracias a que no han recibido aportes de sulfatos ni carga metálica propios de los efluentes provenientes de escombreras de minería metálica principalmente. De este modo, podemos ver que en el punto P1, se encuentran las menores concentraciones para el Al (0,080 mg/L), Fe (0,160 mg/L) y Cd (0,001).

El punto P2 presenta las menores concentraciones de sulfatos, Cu (0,013mg/L), Ni (0,002 mg/L), Pb (0,018) mg/L, Zn (0,021 mg/L), Co (0,001 mg/L) y Sb (0,001 mg/L) y presenta los mismos valores de Cd que los puntos P1, P3, P8, P9 y P10.

En cuanto al punto P8, se evidencian las menores concentraciones para el As (0,003 mg/L), Mn (0,180 mg/L) y Cd (0,001 mg/L).

Como se observa en los párrafos anteriores, la menor concentración para carga metálica y sulfatos corresponde a los puntos P1, P2 y P8, que no presentan contaminación por AMD.

Los parámetros que presentan las concentraciones máximas para los puntos no contaminados por AMD son las siguientes: para el punto P1, el As (0,006 mg/L), Mn (0,890 mg/L), Ni (0,015 mg/L), Pb (0,070 mg/L), Zn (0,990 mg/L), Co (0,034 mg/L) y Sb (0,003) mg/L). Para el punto P2, se observa la máxima concentración en el Fe (0,520) y para el punto P8 tenemos las máximas concentraciones para los sulfatos con 294 mg/L, Al (0,670 mg/L), Cu (0,049 mg/L) y Co 0,013 mg/L).

Por otra parte, debemos hacer otra distinción en referencia al punto P11, que corresponde a una balsa de recogida de lixiviados de AMD, y es precisamente en este punto como era de esperarse, en donde se encuentran las mayores concentraciones de sulfatos y de carga metálica. En este punto se observan las mayores cargas de sulfatos (4807,989 mg/L), Al (129,100 mg/L), As 5,050 mg/L), Cu (3,700 mg/L), Fe (1171,600 mg/L), Mn (3,880 mg/L), Pb (2,000 mg/L), Zn (8,400 mg/L), Co (0,220 mg/L) y Sb (0,029 mg/L).

Ahora bien, un tercer grupo lo conforman los puntos P3, P4, P5, P6, P7, P9 y P10, que presentan contaminación por AMD. En este grupo observamos que el punto P3 tiene las menores concentraciones para sulfatos (177,600 mg/L), Ni (0,014 mg/L), Zn (0,380 mg/L). Aunque presenta también el valor más bajo para la concentración de Cd (0,001 mg/L), este parámetro presenta concentraciones muy similares en todos los puntos monitoreados.

Aunque el punto P7 es el que evidencia menor concentración de Sb (0,001 mg/L), también es cierto que los valores de las concentraciones obtenidas en todos los puntos muestreados para este metal son muy similares.

En el punto P10, encontramos las menores concentraciones para los metales Al (5,320 mg/L), As (0,003 mg/L), Cu (0,180 mg/L), Fe (1,510 mg/L), Mn (0,440 mg/L), Pb (0,080 mg/L), Co (0,027 mg/L) y Cd (0,001 mg/L).

El comportamiento de la concentración de los diferentes metales y los sulfatos a lo largo de los puntos muestreados y contaminados por AMD se expresa como sigue; En el punto P3, se presenta un valor bajo, puesto que es el punto de surgencia del AMD de una escombrera, la concentración aumenta en los puntos P4 y P5, debido principalmente al contacto del drenaje con el oxígeno atmosférico, que facilita la oxidación del Fe^{2+} a Fe^{3+} , liberando hidrogeniones al medio, disminuyendo el pH y aumentando la concentración de sulfatos a la vez que se disuelven los metales. En el punto P6 se evidencia una pequeña disminución en la concentración de los sulfatos y metales, pero el punto P7 presenta un incremento importante y esperado en los valores de estos parámetros, puesto que es aquí en donde se incorpora un nuevo afluente AMD, en los puntos P9 y P10 se genera una disminución en las concentraciones de sulfatos y carga metálica, debido principalmente a que en el punto P8 el AMD, es interceptado por un afluente no contaminado por AMD, lo que origina un incremento en el pH y la consecuente precipitación de la carga metálica. (Sarmiento, A.M., 2007).

En resumen y de acuerdo con lo expresado por (Plumlee et al 1999 en Sarmiento, A.M., 2007), en donde el Autor agrupa las aguas de la cuenca del Odiel en cuatro (4) tipos fundamentales que son: A) de acidez alta y contenido metálico extremo, B) de acidez alta y contenido metálico medio C) de acidez media y contenido metálico medio, y D) de acidez cercana a la neutralidad y contenido metálico bajo. Podemos agrupar las muestras recolectadas en la mina La Lapilla de la siguiente manera:

Según la clasificación establecida por Plumlee, ninguna de las muestras tomadas en la mina La Lapilla se ubica en el Tipo A) pH entre 2 y 3 y una sumatoria de carga metálica mayor a 100 mg/L. En el Tipo B) entrarían las muestras P7 y P11 que obtuvieron valores de pH entre 2 y 3 y una suma de concentración de la carga metálica para cada una (Zn, Cu, Cd, Pb, Co y Ni) entre 1 y 100 mg/L. En el Tipo C) se incluyen las muestras P3, P4, P5 y P6 que arrojaron valores de pH entre 3 y 4 y una suma de concentración de carga metálica entre 0,1mg/L y 100 mg/L. Finalmente de acuerdo con Plumlee, en el Tipo D) se ubican las muestras P1, P2, P8, P9 y P10 las cuales exhiben valores de pH mayores a 4 y una sumatoria de carga metálica entre 0,01mg/L y 10 mg/L.

A continuación, se representa gráficamente la evolución espacial de los parámetros medidos en campo, junto con las concentraciones de sulfatos medidas en laboratorio.

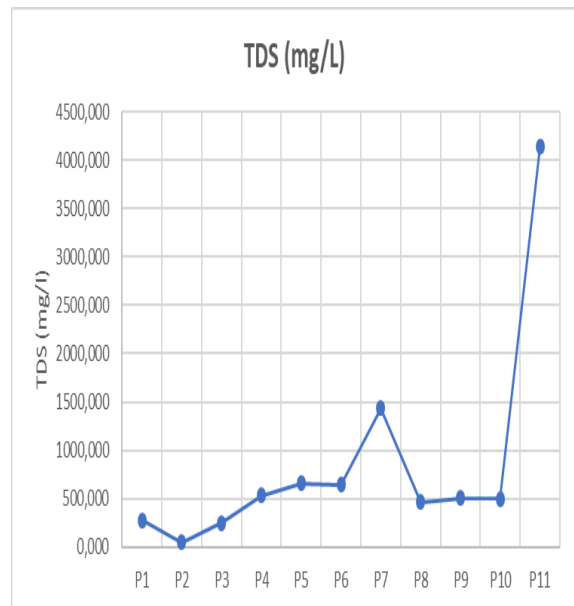
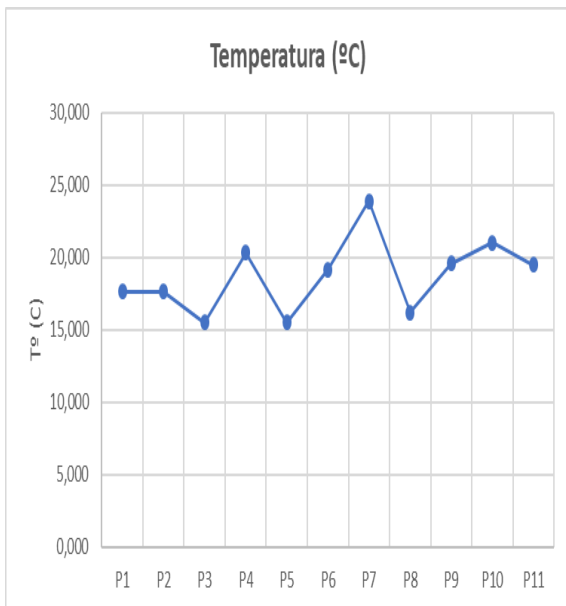
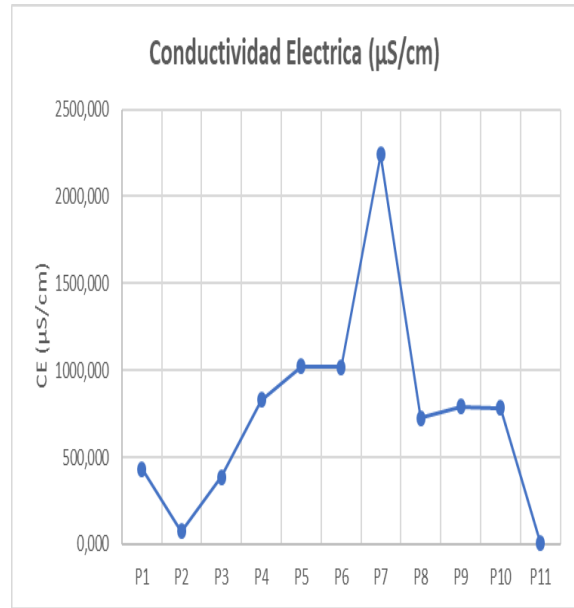
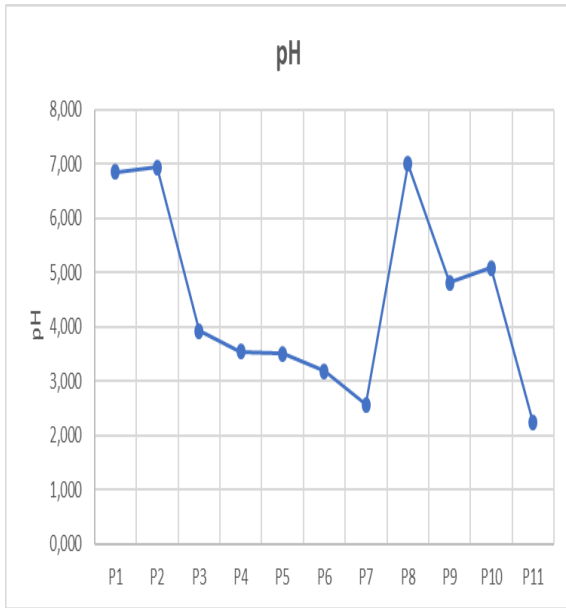


Figura 7. Representación gráfica de la evolución espacial de los parámetros fisicoquímicos del efluente ácido

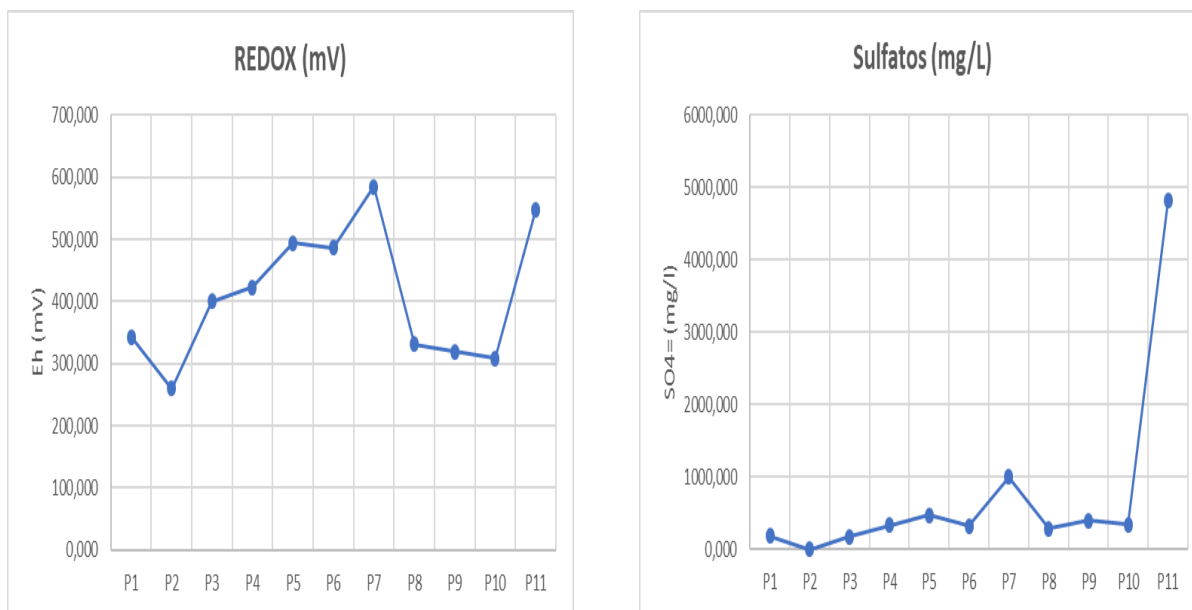


Figura 7. (Continuación). Representación gráfica de la evolución espacial de los parámetros fisicoquímicos del efluente ácido

En los puntos P1 y P2 correspondientes a agua no contaminada por AMD, el pH es neutro, la conductividad eléctrica es baja al igual que la concentración de TDS y de los sulfatos, a partir de los puntos P3 al P7 contaminados por AMD, el pH desciende drásticamente hasta alcanzar valores de pH inferiores a 3 unidades, elevando la conductividad eléctrica y la concentración de sulfatos y TDS. El punto P8 corresponde a agua no contaminada por AMD. En los puntos P9 y P10 una vez han recibido un afluente no contaminado por AMD, se incrementa nuevamente el pH hasta valores que no sobrepasan las 5 unidades. El punto P11 que corresponde a una balsa de almacenamiento de lixiviados AMD, presenta los valores más bajos de todos los puntos muestreados para los parámetros pH y Conductividad Eléctrica y a su vez presenta los valores más altos obtenidos para los parámetros sulfatos y TDS.

El potencial redox mantiene valores bajos en los puntos P1 y P2, sin embargo, en los puntos P3 al P7, se incrementa la reacción debido principalmente a la interacción de la carga metálica y sulfatos con la atmosfera y al constante suministro y aceptación de electrones entre estos. (Sarmiento, A.M., 2007).

Las gráficas de las concentraciones de los elementos metálicos se presentan a continuación.

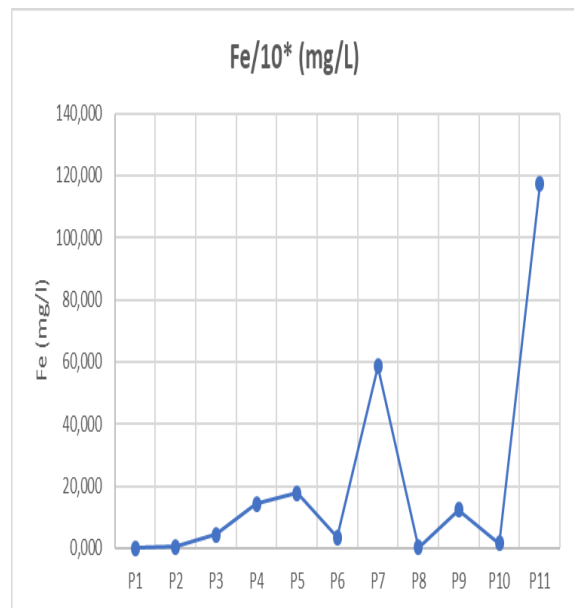
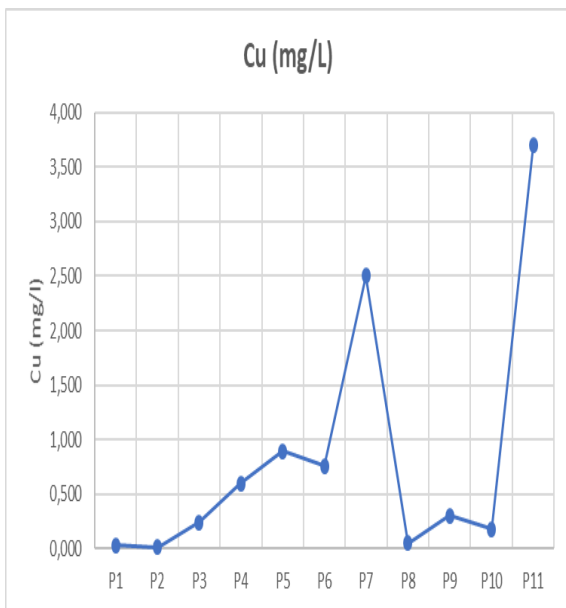
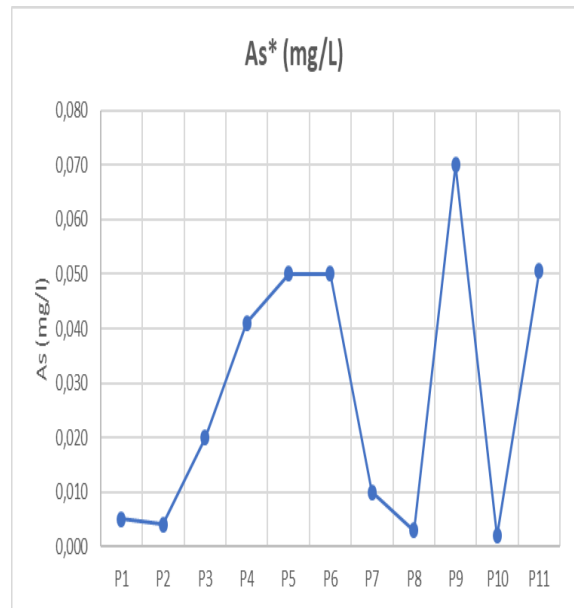
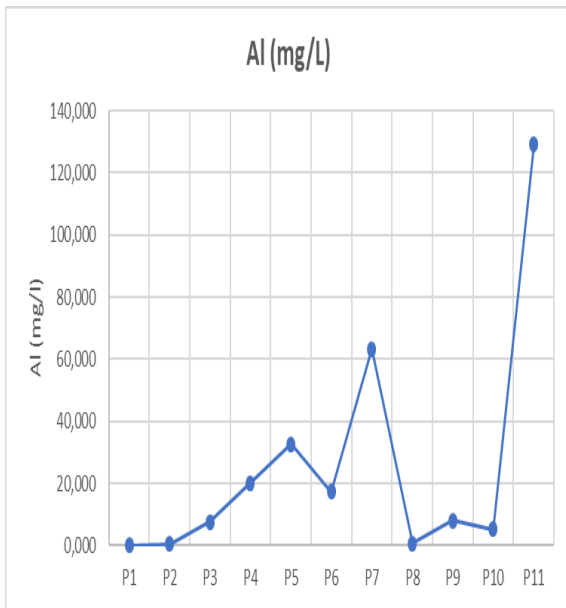


Figura 8. Representación gráfica de la evolución espacial de los parámetros metálicos del efluente ácido

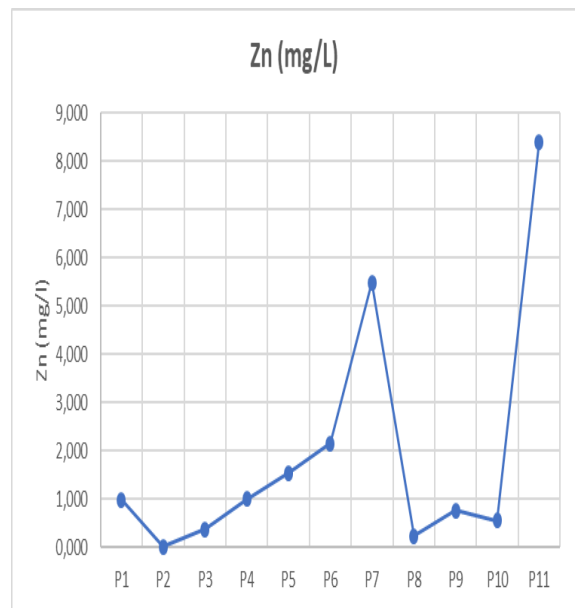
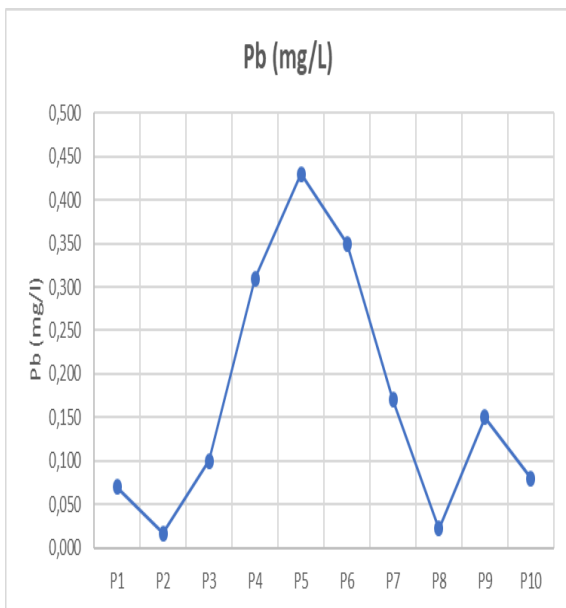
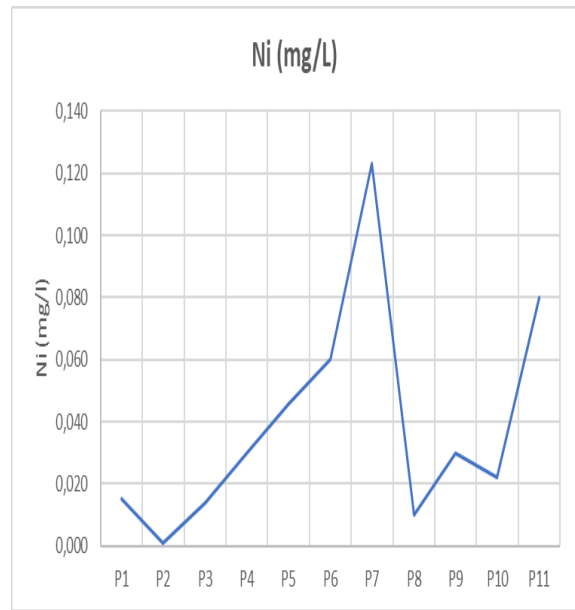
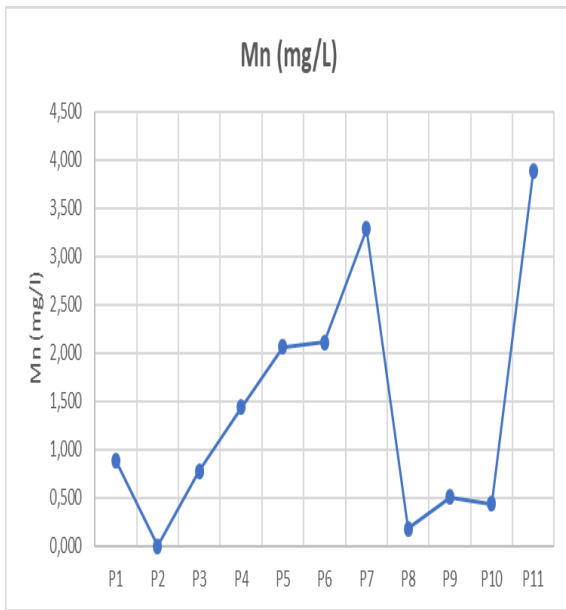


Figura 8. (Continuación) Representación gráfica de la evolución espacial de los parámetros metálicos del efluente ácido

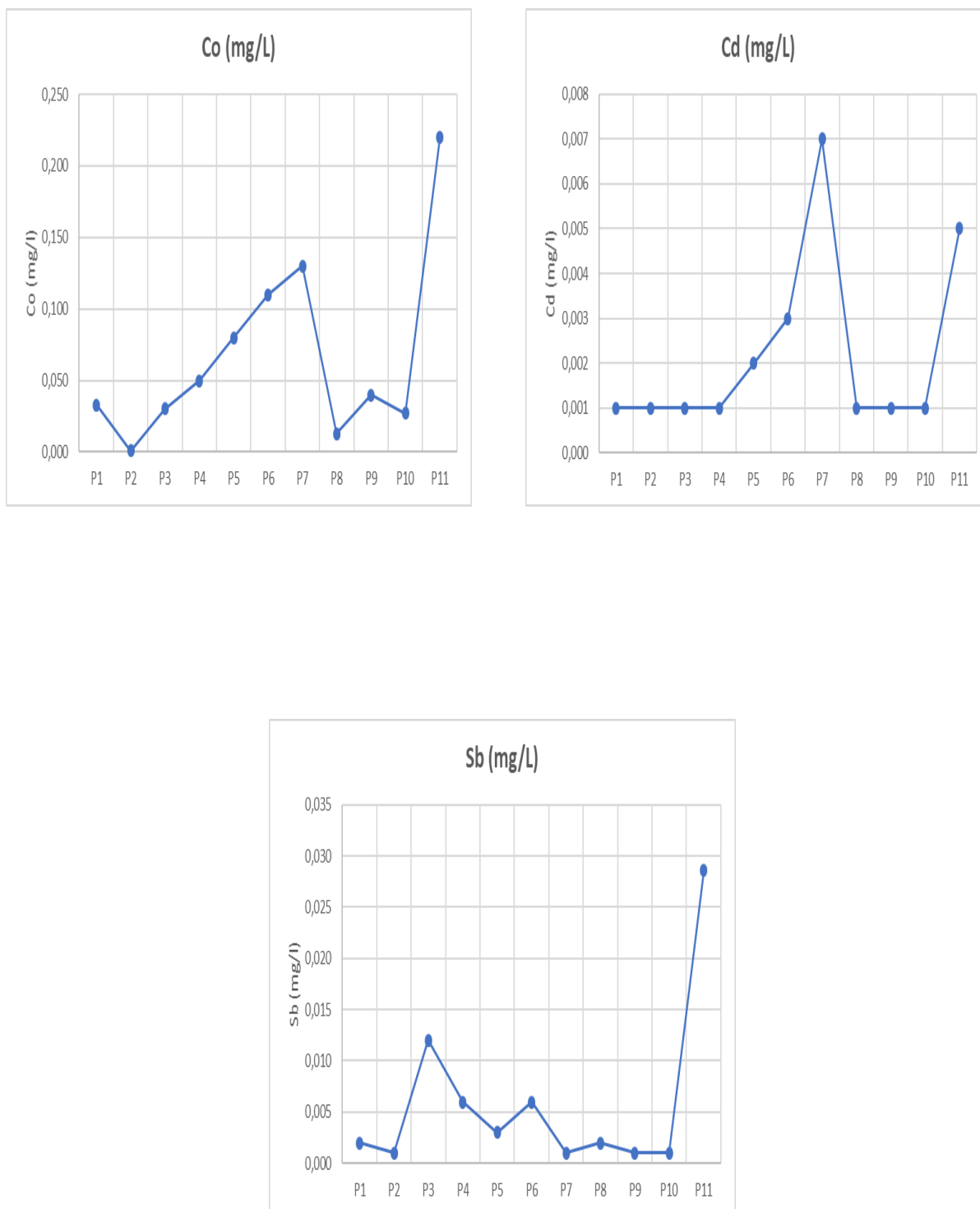


Figura 8. (Continuación) Representación gráfica de la evolución espacial de los parámetros metálicos del efluente ácido

El comportamiento de la carga metálica observado en las gráficas anteriores para los metales Al, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn, Co y Cd es muy similar y se describe de forma general, como sigue; en las aguas del embalse y en el afluente limpio proveniente de este su concentración es muy baja con valores de 0,001 mg/L. En el punto P3 en donde se origina la surgencia de AMD, encontramos una concentración cercana a 10

mg/l, concentración que va aumentando gradualmente a medida que disminuye el pH del cauce, tendencia que se mantiene hasta el punto P6. En el punto P7, se evidencia un aumento brusco en la concentración de estos metales, fenómeno atribuible a que en este punto se reciben nuevos aportes ácidos, provenientes de otra surgencia de AMD, lo que ocasiona una mayor disolución de los metales y por ende mayor aporte metálico en la fase líquida. En el punto P8, correspondiente a un afluente limpio que intercepta el cauce AMD en estudio, se observa una disminución drástica en la concentración de los metales en mención, llegando a valores cercanos a cero. En los puntos P9 y P10 la concentración de los metales en observación aumenta levemente, debido principalmente a los fenómenos de acidificación del cauce, que continúan operando a lo largo de este.

En cuanto al comportamiento del metaloide Arsénico (As), se observan algunas diferencias fundamentales respecto al anterior grupo de metales y la principal de ellas es que, al contrario de los metales descritos en el párrafo anterior, el As aumenta su concentración a mayor pH y es precisamente en el punto P8, el cual presenta un pH cercano a 7, en donde encontramos la mayor concentración de As en el cauce AMD, es preciso anotar que esta alta presencia de las concentraciones de Arsénico se debe a que este metaloide se mantiene en disolución hasta valores de pH 12 (Smedley y Kinniburgh, 2002 en Sarmiento. A.M. 2007). Aunque en los puntos P1 y P2, también se encontraron valores de pH cercanos a 7, se debe considerar que estos puntos corresponden a cuerpos de agua no contaminados por AMD y por lo tanto la concentración de As es muy baja.

El Sb, mantuvo concentraciones en los puntos P1 a P10 con valores cercanos a cero.

A fin de comprobar el comportamiento de interdependencia entre los parámetros estudiados, se realizó un análisis clúster mediante el método Ward Euclídeana

Dendograma Método de Ward, Euclídeana Cuadrada

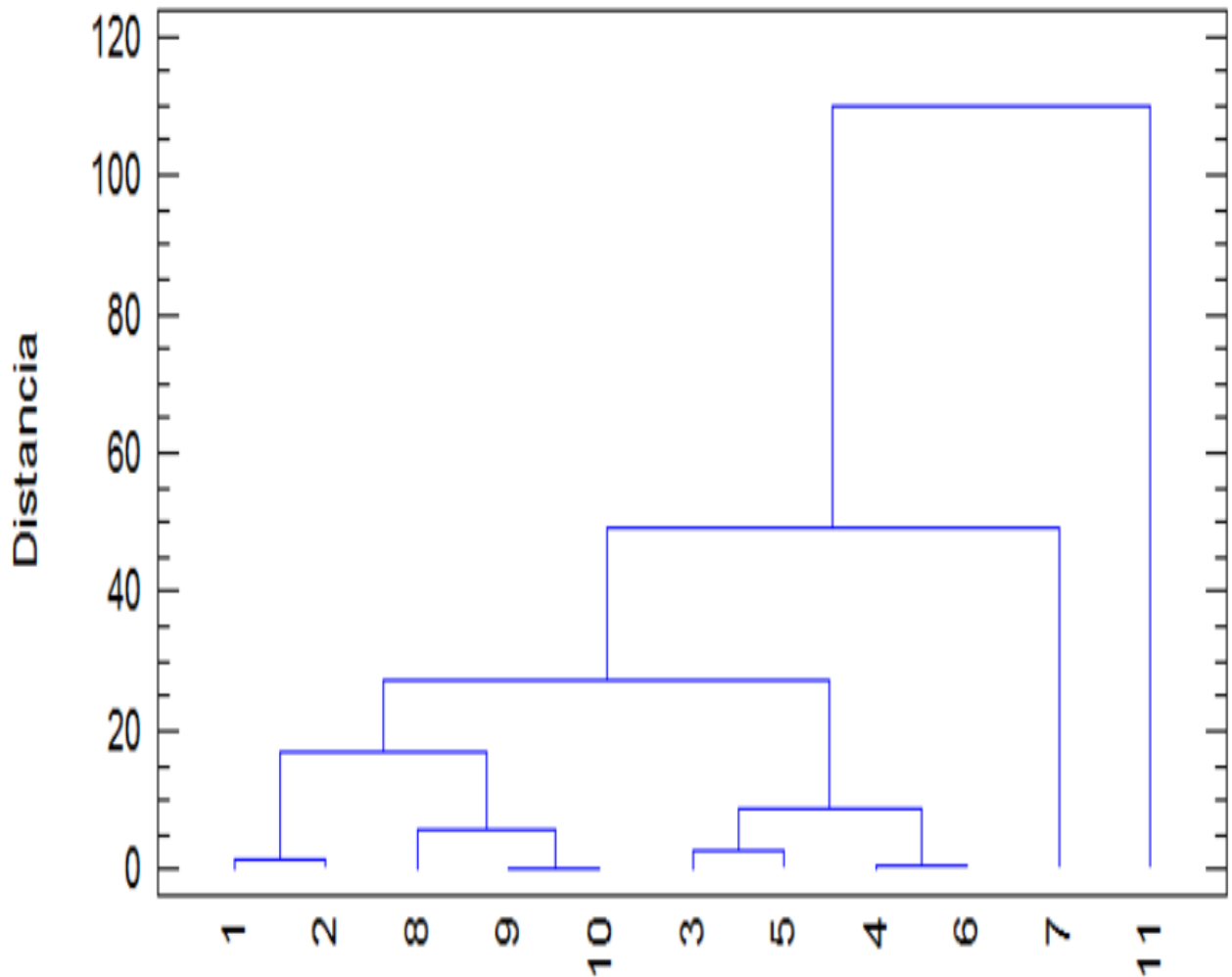


Figura 9. Dendograma de observaciones

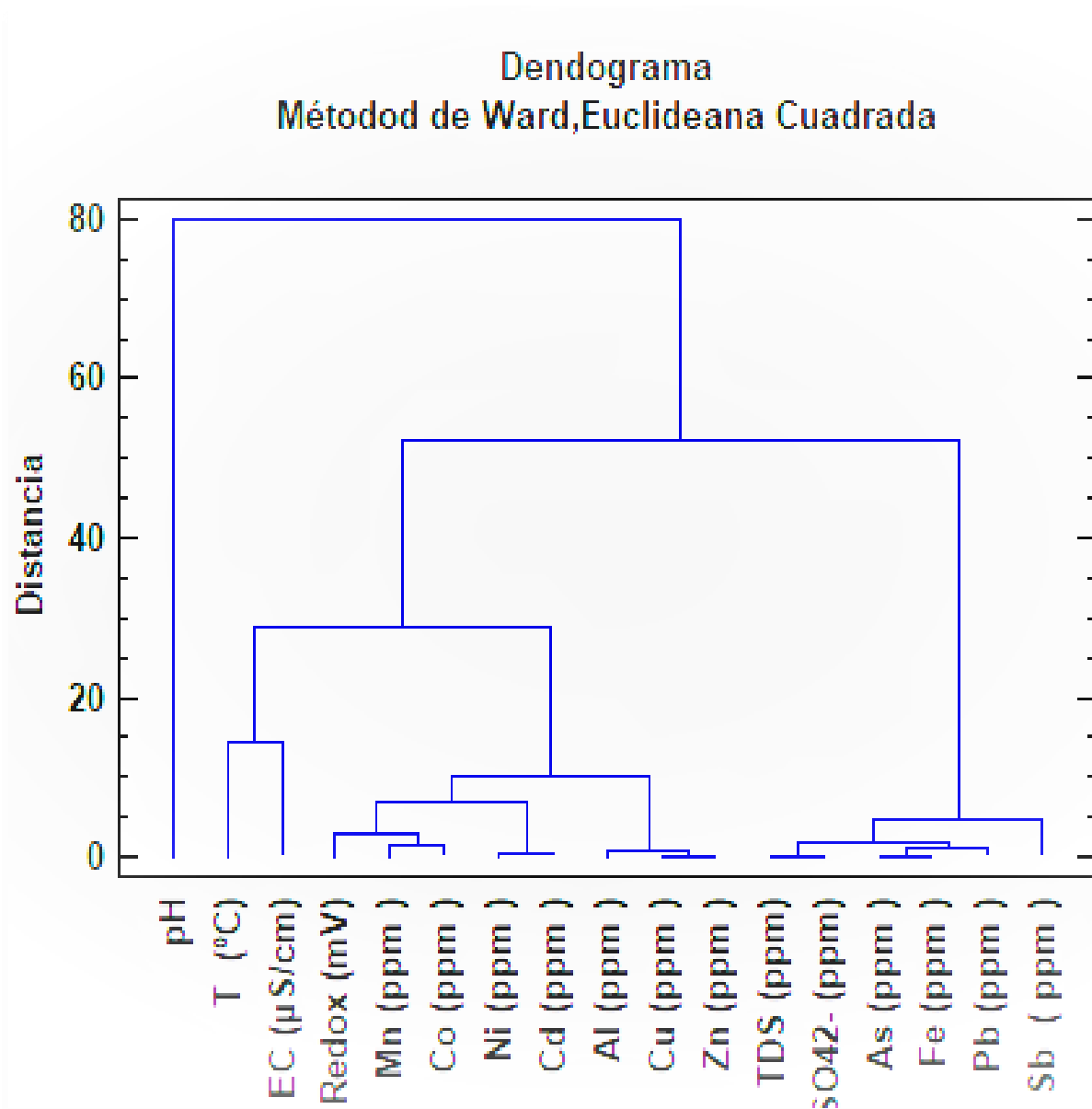


Figura 10. Dendrograma de variables de los parámetros fisicoquímicos y carga metálica

En la figura 9, se presenta la agrupación de los puntos de muestreo en relación con su proximidad, definida por el coeficiente de correlación de Pearson. (Bisquerra, 1989). Se observan tres agrupaciones claramente definidas. El primer subcluster incluye los puntos P1, P2, P8, P9 y P10 que corresponden a agua con valores de pH cercanos a la neutralidad.

El segundo grupo está conformado por las muestras que presentan valores de pH más ácidos (<4) correspondiéndose con las muestras tomadas a lo largo del lixiviado ácido antes de su neutralización (muestras P3, P4, P5, P6 y P7).

En la figura 10, se presenta el dendograma de variables, agrupado por parámetros fisicoquímicos y carga metálica. En un grupo se tiene el pH, el cual se relaciona uniformemente con los demás parámetros, que se encuentran reunidos en un segundo clúster. Este segundo grupo tiene a su vez dos subclúster. En el primero encontramos metales como Al, Cu, Zn, Mn, Co, Ni y Cd, que como ya se ha visto presentan un comportamiento muy similar en relación con su concentración y un estrecho vínculo con los valores de Electro Conductividad y Redox.

En el segundo subclúster encontramos la afinidad entre los TDS y los sulfatos, parámetros estos que a su vez muestran una relación con Sb, Pb, Fe y As. Entre estos es posible inferir que el comportamiento mostrado por el Sb, Pb y As, es que a medida que el pH disminuye sus concentraciones en la fase acuosa también disminuyen.

Para complementar la discusión de los resultados, se presentan los gráficos de la relación de los valores de pH, frente a las variables estudiadas. Figura 12.

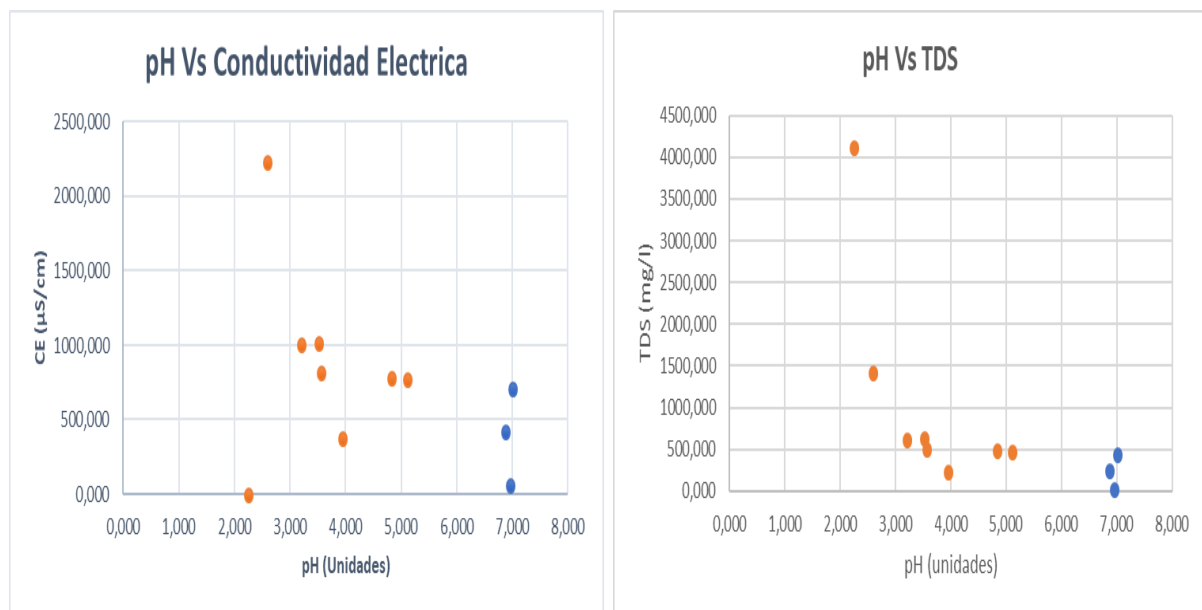


Figura 12. Representación gráfica de los valores de pH frente al resto de las variables estudiadas

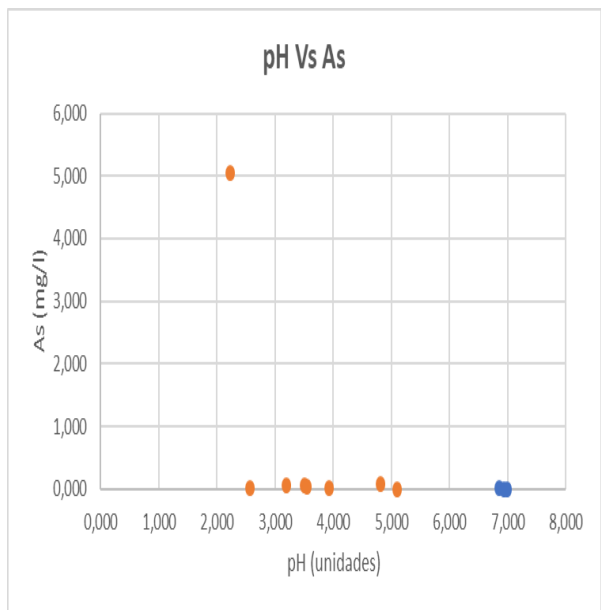
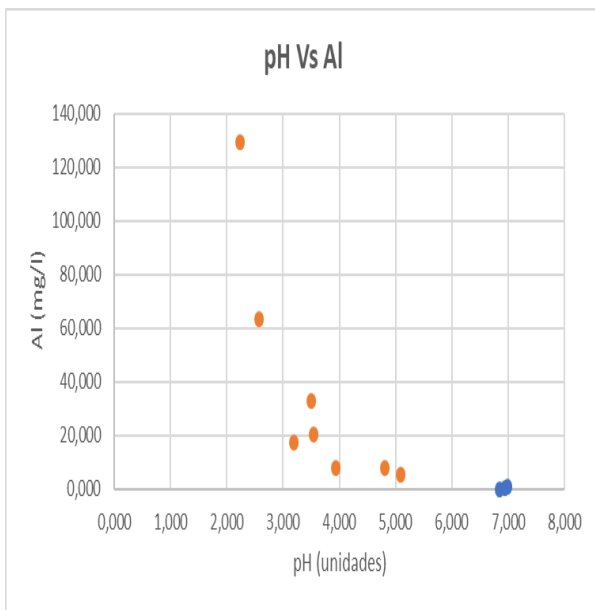
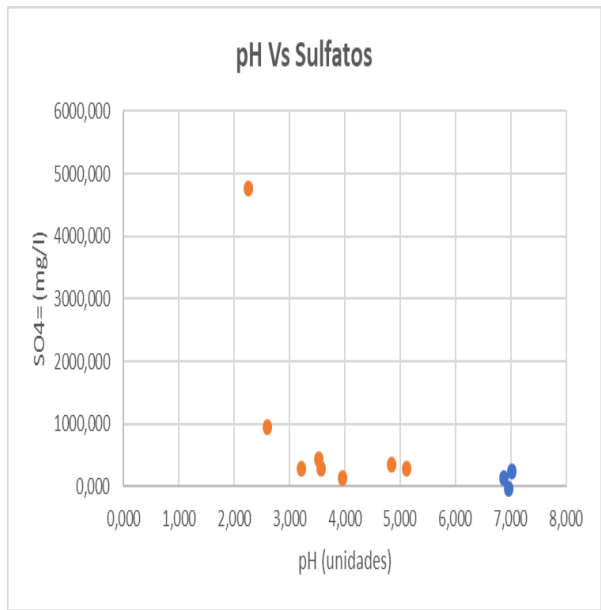
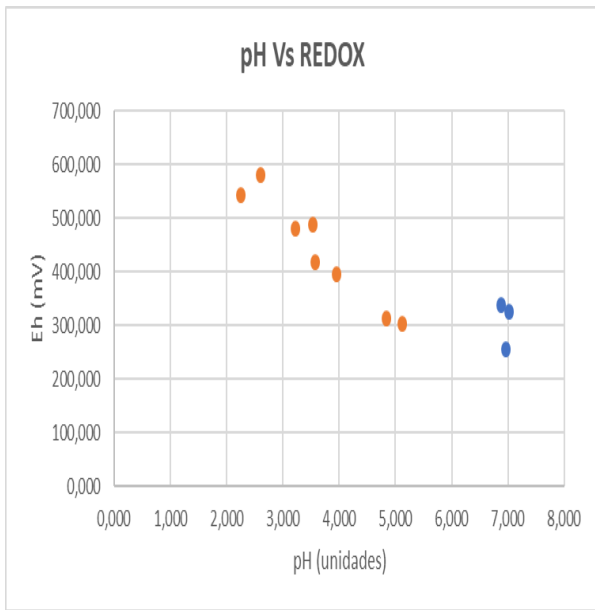


Figura 12. Representación gráfica de los valores de pH frente al resto de las variables estudiadas

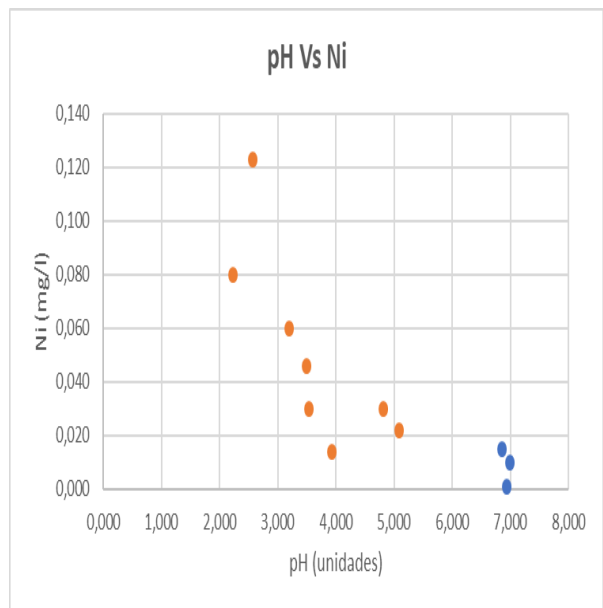
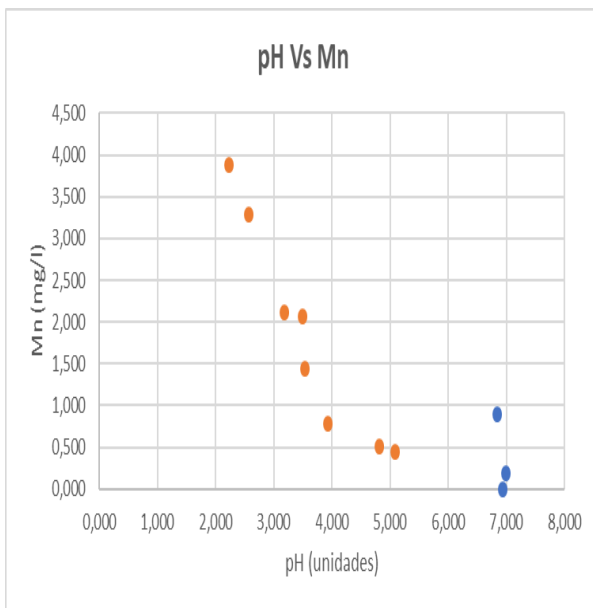
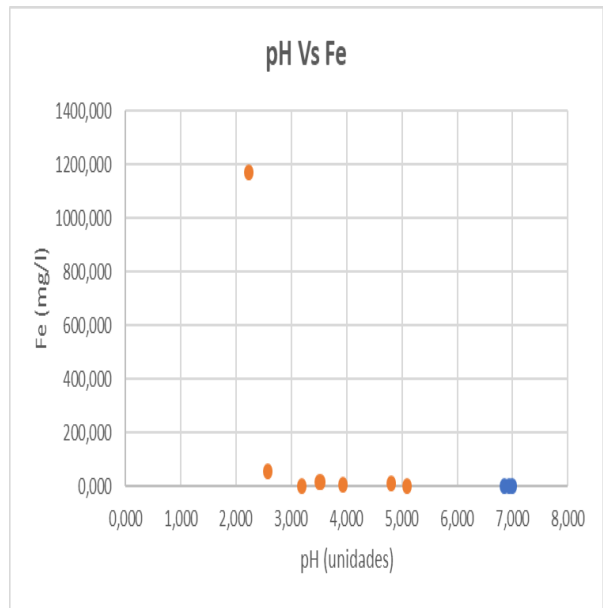
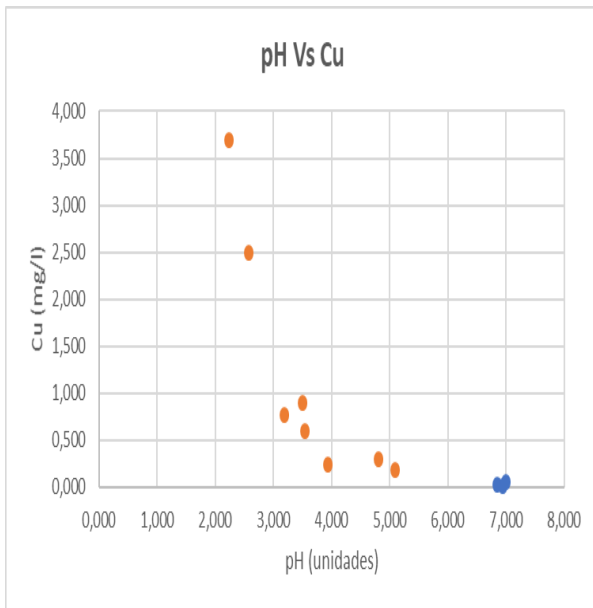


Figura 12 (Continuación). Representación gráfica de los valores de pH frente al resto de las variables estudiadas

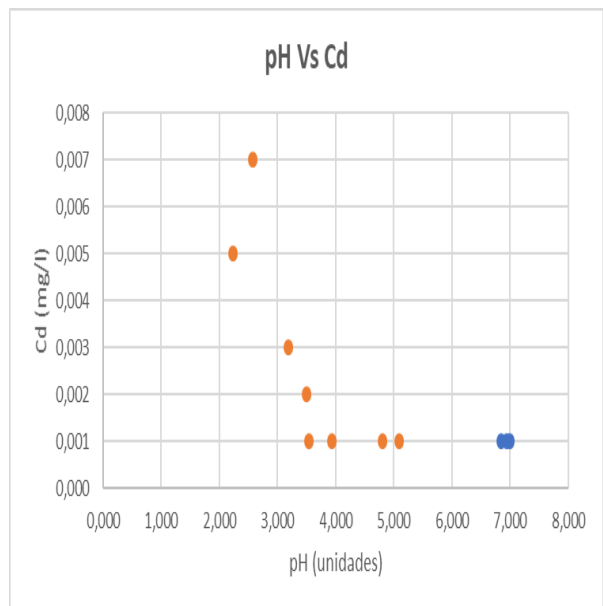
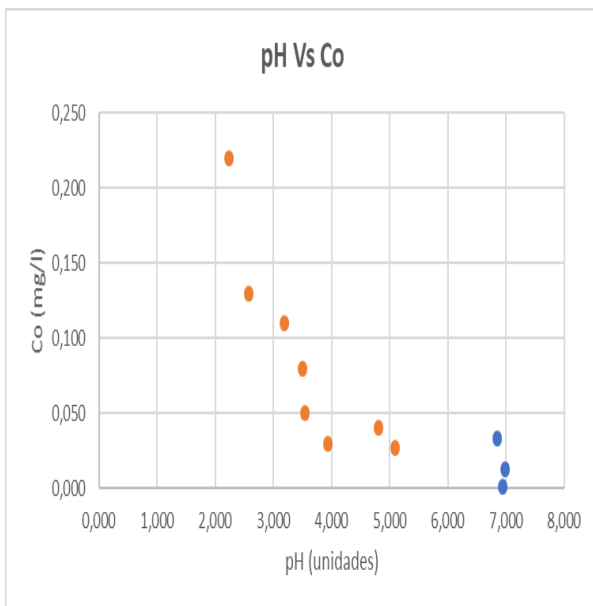
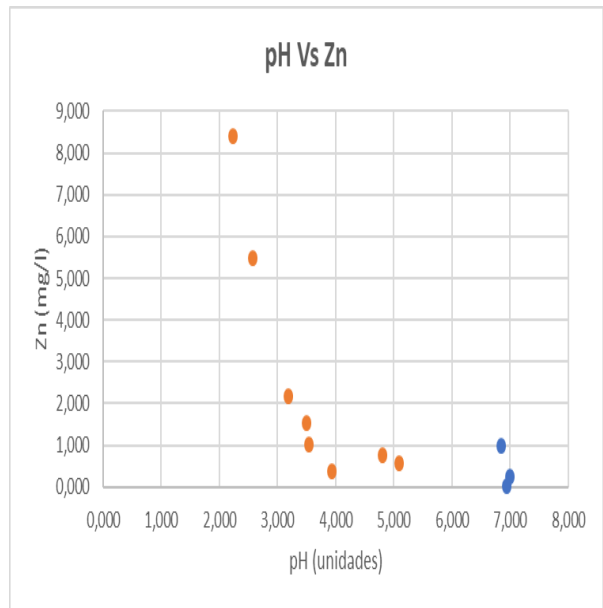
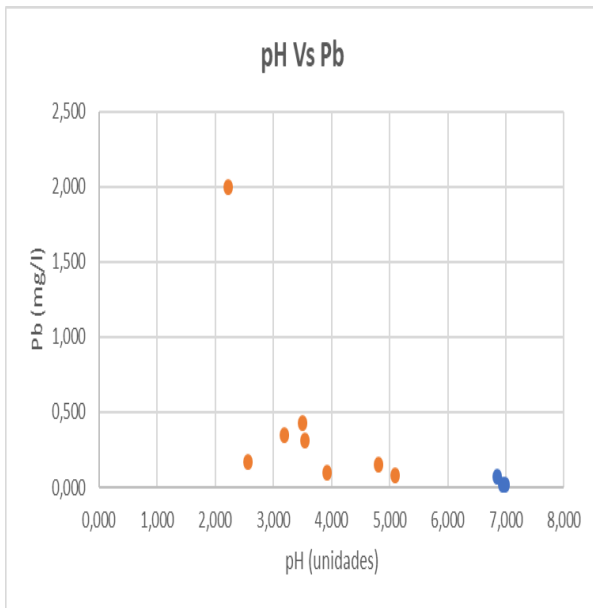


Figura 12 (Continuación). Representación gráfica de los valores de pH frente al resto de las variables estudiadas

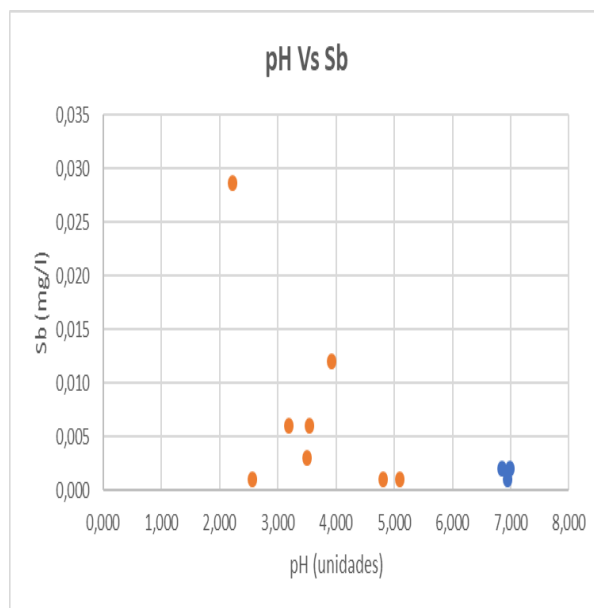


Figura 12 (Continuación). Representación gráfica de los valores de pH frente al resto de las variables estudiadas

En las gráficas anteriores observamos en cada una de ellas que existen dos grupos claramente definidos. El primero corresponde a un efluente no contaminado por AMD en donde los puntos se ubican muy cerca entre sí, debido a la cercanía en los valores de las unidades de pH y las generalmente bajas concentraciones de los demás parámetros. El segundo grupo corresponde al efluente contaminado por AMD, en donde se observa mayor dispersión entre puntos, debido a la gran variación de pH y al incremento a veces brusco de las concentraciones de los demás parámetros.

6. CONCLUSIONES

Los procesos AMD son un complejo mecanismo que inicia con la transformación de sulfuros en sulfatos por oxidación. Tal proceso libera protones, generando una extrema acidez en los canales de agua. Esto permite la disolución de los metales y metaloides que están presentes en el ambiente, (Grande et al., 2017). Tales procesos de liberación de sulfatos, acidificación y disolución de metales en el medio acuoso se dan de manera muy rápida. Por tal motivo una vez el AMD ha entrado en contacto con el oxígeno de la atmosfera se desencadena este proceso. En las muestras analizadas se observa como el valor de pH obtenido en el punto de drenaje de la surgencia de una escombrera de la mina la Lapilla disminuye desde un valor de 4 unidades hasta un pH de 2,57 unidades tan solo unos metros más abajo del punto de generación del AMD. En este mismo trayecto se observó un incremento de los parámetros TDS, Conductividad eléctrica, Redox y Sulfatos, así como también un incremento en la concentración de la mayoría de los metales muestreados. Una excepción se presentó con el As, metal que en condiciones de pH bajo no presenta concentraciones muy

altas en el medio acuoso, pero a medida que el pH incrementa, va incrementando la cantidad de As en el efluente en estudio.

El análisis estadístico utilizado, así como el análisis de conglomerados permiten observar como en la distribución espacial del flujo de agua contaminado por AMD se va desarrollando el proceso de acidificación del medio, pero también permite establecer la relación de interdependencia entre los parámetros muestreados.

Es importante mencionar que en los puntos estudiados se incluyeron aportes de cauces no contaminados por AMD, los cuales realizaron aportes a los efluentes contaminados por AMD, incidiendo en el retroceso de las reacciones que allí se daban. Es así como en el punto de unión de estos efluentes se observa un aumento del pH, pero también una disminución brusca en parámetros como TDS, Conductividad eléctrica, Redox y Sulfatos, así como también un descenso en la concentración de la mayoría de los metales muestreados.

Referencias

Akcil, A., y Koldas, S. (2006). Acid Mine Drainage (AMD): causes, treatment and case studies. *Journal of Cleaner Production*, 14(12-13), 1139-1145.

Begon, M, Harper, J.L., Townsend, C.R., (1999). *Ecología, individuos, poblaciones y comunidades*. Omega. Barcelona.

Bigham, J.M ; Nordstrom, D.K. (2000). Iron and Aluminum Hydroxysulfates from Acid Sulfate Waters. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*; 40 (1): 351–403. doi: <https://doi.org/10.2138/rmg.2000.40.7>

Bisquerra, R., (1989). *Introducción conceptual al análisis multivariable*. Barcelona: PPU, S.A.

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*, Vol, 9, Elsevier, Ed, Lollar, B, S.; 149-204. *Boletín Geológico y Minero* 82, pp, 239-268.

Borrego J, Morales JA, de la Torre ML, Grande JA (2002) Geochemical characteristics of heavy metal pollution in surface sediments of the Tinto and Odiel river estuary (Southwestern Spain). *Environ Geol* 41:785–796.

Cerón, J. C., Grande, J. A., De la Torre, M. L., Borrego, J., Santisteban, M., y Valente, T. (2014). Hydrochemical characterization of an acid mine drainage-affected reservoir: The Sancho Reservoir, Huelva, southwest Spain. *Hydrological Sciences Journal*, 59(6), 1213-1224.

Cerón, J. C., Grande, J. A., De la Torre, M. L., Santisteban, M., y Valente, T. (2013). Impact of AMD processes on the water dams of the Iberian Pyrite Belt: overall hydrochemical characterization (Huelva, SW Spain). *Water, Air, y Soil Pollution*, 224(8), 1642.

Chopin, E.I.B. y Alloway, B.J. *Water Air Soil Pollut* (2007) 182: 245. <https://doi.org/10.1007/s11270-007-9336-x>.

de la Torre, M. L., Grande, J. A., Graiño, J., Gómez, T., y Cerón, J. C. (2011). Characterization of AMD pollution in the river Tinto (SW Spain). *Geochemical*

comparison between generating source and receiving environment. *Water, Air, y Soil Pollution*, 216(1-4), 3-19.

de la Torre, M. L., Grande, J. A., Valente, T., Perez-Ostalé, E., Santisteban, M., Aroba, J., y Ramos, I. (2016). Definition of redox and pH influence in the AMD mine system using a fuzzy qualitative tool (Iberian Pyrite Belt, SW Spain). *Environmental Science and Pollution Research*, 23(6), 5451-5458.

de la Torre, M. L., Grande, J. A., Valente, T., Santisteban, M., Pérez-Ostalé, E., y Sánchez-Rodas, D. (2017). A Statistical Determination of the Transit Speed of Pollutants in a Water Reservoir Affected by Acid Mine Drainage from the Iberian Pyrite Belt. *Mine Water and the Environment*, 36(1), 34-38.

de la Torre ML, Sánchez-Rodas D, Grande JA, Gómez T (2010) Relationships between pH, colour and heavy metal concentrations in the Tinto and Odiel rivers (Southwest Spain). *Hydrol Res* 41(5):406–413.

Fernández Caliani, J. C., y Galán Huertos, E. (1991). *Las pizarras de la faja piritica Ibérica (zona sur-portuguesa): geología, mineralogía y aplicaciones industriales.*

García-Cortés, J. P. S. V., González, C. I. S., y Villar, J. A. Á. (2008). *Contextos geológicos españoles.* IGME.

Grande, J. A., Andujar, J. M., Aroba, J., y de la Torre, M. L. (2010). Presence of As in the fluvial network due to AMD processes in the Riotinto mining area (SW Spain): A fuzzy logic qualitative model. *Journal of Hazardous Materials*, 176(1-3), 395-401.

Grande, J.A., Borrego, J.; de la Torre, M.L.; Sáinz, A. (2003). Application of cluster analysis to the geochemistry zonation of the estuary waters in the Tinto and Odiel rivers (Huelva, Spain). *Environmental Geochemistry and Health*, 25: 233-246.

Grande, J. A., Carro, B., Borrego, J., De la Torre, M. L., Valente, T., y Santisteban, M. (2013). Hydrogeochemical variables regionalization—applying cluster analysis for a seasonal evolution model from an estuarine system affected by AMD. *Marine pollution bulletin*, 69(1-2), 150-156.

Grande, J. A., De La Torre, M. L., Santisteban, M., Valente, T., Fernandez, J. P., y Pérez-Ostalé, E. (2016). Spatial evolution of an AMD stream in the Iberian Pyrite Belt: process characterization and control factors on the hydrochemistry. *Hydrological Sciences Journal*, 61(8), 1503-1511.

Grande, J.A. et al., (2018). Map of impact by acid mine drainage in the river network of the Iberian Pyrite Belt (SW Spain). *Chemosphere* 199: 269-277.

Grande, J.A., Jiménez, A., Borrego, J., de la Torre, M.L., Gómez, T., 2010. Relationships between conductivity and pH in Channels exposed to acid mine drainage processes: study of a large mass of data using classical statistics. *Water Resour. Manag.* 24, 4579-4587.

Grande, J.A.; Sáinz, A., de la Torre, M.L.; López, N. (2000). Caracterización de procesos AMD y ARD en la cuenca del río Odiel mediante aplicación de análisis univariante. *Ingeopres*, 88, 52-60.

Grande, J. A., Santisteban, M., Valente, T., de la Torre, M. L., y Gomes, P. (2017). Hydrochemical characterization of a river affected by acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt. *Water Science and Technology*, 75(11), 2499-2507.

Grande, J.A., Valente, T., de la Torre, M.L. et al. *Environ Earth Sci* (2014). Characterization of acid mine drainage sources in the Iberian Pyrite Belt: base methodology for quantifying affected areas and for environmental management 71: 2729. <https://doi.org/10.1007/s12665-013-2652-0>

Grande, J. A., de la Torre, M. L., Valente, T., Fernández, J. P., Borrego, J., Santisteban, M., ... y Sánchez-Rodas, D. (2015). Stratification of Metal and Sulphate Loads in Acid Mine Drainage Receiving Water Dams-Variables Regionalization by Cluster Analysis. *Water Environment Research*, 87(7), 626-634.

Grande, J. A. (2011). Impact of AMD processes on the public water supply: hydrochemical variations and application of a classification model to a river in the Iberian Pyritic Belt SW Spain. *Hydrology Research*, 42(6), 472-478.

Leduc, D; Leduc, L.G; Ferroni, G.D (2002). Quantification of Bacterial Populations Indigenous to Acidic Drainage Streams Water, Air, and Soil Pollution, Volume 135, Number 1-4, Page 1

Murr L, E, (1980). Theory and practice of copper sulphide leaching in dumps and in-situ, *Minerals Science Engineering*, 12(3). 121-189.

Nebel, B.J., Wright, R.T., (1999). Ciencias ambientales. Ecología y desarrollo. Prentice Hall, México.

Pérez-Ostale (2014). Caracterización ambiental de estructuras mineras en la Faja Pirítica Ibérica como soporte metodológico de gestión territorial. PhD Thesis, University of Huelva.

Rimstidt, J. D., y Vaughan, D. J. (2003). Pyrite oxidation: a state-of-the-art assessment of the reaction mechanism. *Geochimica et Cosmochimica acta*, 67(5), 873-880.

Romero Macías, E., y Pérez Macías, J. A. (2016). *Metallum: la minería suribérica* (Vol. 78). Servicio de Publicaciones de la Universidad de Huelva.

Sáinz, A, (1999). Estudio de la Contaminación Química de Origen Minero en El Río Odiel, PhD Thesis, University of Huelva.

Sainz, A.; Grande, J,A.; de la Torre, M,L.:(2003). Odiel River, acid mine drainage and current characterisation by means of univariate analysis, *Environ, Int*, 29, 51– 59.

Sáinz A, Grande JA, de la Torre ML (2004). Characterization of heavy metal discharge into the ria of Huelva. *Environ Int* 30:557–566

Santisteban, M., Grande, J. A., de la Torre, M. L., Valente, T., Perez-Ostale, E., Cerón, J. C., y Aroba, J. (2015). Fuzzy Intelligence Approach for Modeling the Migration of Contaminants in a Reservoir Affected by AMD. *Mine Water and the Environment*, 34(3), 352-360.

Santisteban, M., Grande, J. A., De La Torre, M. L., Valente, T., Perez-Ostale, E., y Garcia-Pérez, M. (2016). Study of the transit and attenuation of pollutants in a water reservoir receiving acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt (SW Spain). *Water Science and Technology: Water Supply*, 16(1), 128-134.

Santisteban, M., Grande, J. A., De la Torre, M. L., Valente, T., y Cerón, J. C. (2015). Acid mine drainage in semi-arid regions: the extent of the problem in the waters of reservoirs in the Iberian Pyrite Belt (SW Spain). *Hydrology Research*, 46(1), 156-167.

Santisteban Fernández, M. (2015). Incidencia de procesos AMD en la hidroquímica de embalses afectados en la Faja Pirítica Ibérica.

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). Ph, Thesis, Universidad de Huelva.

Singer P.C. y Stumm W., (1970). Acidic mine drainage: the rate determining 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.

Tavira Robles, M. (2016). 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 (Doctoral dissertation, Universidad Internacional de Andalucía).

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.

Valente, T., Rivera, M. J., Almeida, S. F. P., Delgado, C., Gomes, P., Grande, J. A., ... y Santisteban, M. (2016). Characterization of water reservoirs affected by acid mine drainage: geochemical, mineralogical, and biological (diatoms) properties of the water. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(7), 6002-6011.

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, Hydrology, Pollution, Remediation, Environmental Pollution*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Vol,5, pp, 442.

Zuluaga, M. C., Norini, G., Ayuso, R., Nieto, J. M., Lima, A., Albanese, S., y De Vivo, B. (2017). Geochemical mapping, environmental assessment and Pb isotopic signatures of geogenic and anthropogenic sources in three localities in SW Spain with different land use and geology. *Journal of Geochemical Exploration*, 181, 172-190.