

## **XVII. HIDROQUÍMICA DE LAS CORTAS INUNDADAS DE LA FPI: ESTUDIO PRELIMINAR**

La explotación a cielo abierto (mediante cortas) de las mineralizaciones de sulfuros masivos de la Faja Pirítica Ibérica (FPI), ha sido una práctica común y muy extendida durante la segunda mitad del siglo XX. Uno de los resultados más evidentes de este tipo de explotación (y con relación más directa con la generación de aguas ácidas) es la creación de grandes huecos mineros que, tras su abandono, se inundan progresivamente y forman lagos mineros de grandes dimensiones que pueden llegar a albergar enormes volúmenes de agua ácida con elevadas concentraciones de metales tóxicos. Dadas las dimensiones (hectométricas a kilométricas) de las corridas de sulfuros existentes en la provincia, las cortas desarrolladas en la FPI para el beneficio de los sulfuros son normalmente de enormes dimensiones. Claros ejemplos de esta magnitud son los casos de Corta Atalaya (minas de RíoTinto), Filón Norte (Tharsis), Santa Bárbara (San Telmo), o Aznalcóllar.

La posterior inundación de estas cortas (que dadas las características pluviométricas e hidrogeológicas de la zona, puede llevar varios años), se produce mediante la entrada de agua procedente tanto de lluvia directa y escorrentía sobre la cuenca de captación, como mediante aportes de agua subterránea. Este agua entra inevitablemente en contacto con los sulfuros y las rocas encajantes, acidificándose y cargándose de metales a medida que la pirita y otros sulfuros (arsenopirita, calcopirita, pirrotita) se van oxidando y disolviendo. Tras un periodo de progresiva oxidación/disolución de sulfuros y de otros minerales presentes en las rocas encajantes (incluyendo aluminosilicatos, carbonatos y/o sulfatos) durante la fase de llenado, el agua de las cortas llega a un equilibrio químico e hidrológico que, aunque puede llegar a modificarse eventualmente por episodios climáticos como lluvias torrenciales o sequías prolongadas, suele ser relativamente estable.

Dados tanto el número como las dimensiones de las cortas mineras inundadas de la FPI, y la relevancia que tiene esta provincia metalogenética a nivel mundial, el equipo de trabajo de aguas ácidas del IGME ha efectuado durante el año 2005, una campaña de muestreos de aguas de cortas mineras inundadas, para su posterior análisis en laboratorio. El estudio detallado de las características hidroquímicas de estas cortas proporciona el marco hidrogeoquímico necesario para una evaluación realista de la calidad del agua en la corta minera de Aznalcóllar. Además, puesto que estas cortas presentan similares características geológicas, hidrogeológicas, pluviométricas, litológicas y mineralógicas que la corta de Aznalcóllar, y considerando que algunas de ellas están inundadas desde hace décadas, su estudio constituye una valiosa herramienta de trabajo para la predicción de la evolución de la calidad y modelización geoquímica del agua de la corta minera de Aznalcóllar.

Con estas premisas en consideración, el presente capítulo pretende cubrir los siguientes objetivos:

1. Establecer las principales características hidrogeoquímicas (pH, Eh, composición química) del agua almacenada en las cortas mineras inundadas de la FPI.
2. Identificar los principales procesos geoquímicos que controlan la concentración del sulfato y de los metales disueltos en el agua.



Figura 17.1. Situación geográfica de los lagos mineros de la FPI.

3. Establecer un marco hidrogeoquímico adecuado para una evaluación ambiental objetiva de la calidad del agua en la corta minera de Aznalcóllar.
4. Confeccionar una base de datos químicos de lagos mineros de la FPI.
5. Finalmente, y llegado el caso, aplicar estos conocimientos para un hipotético diseño de posibles sistemas o técnicas de atenuación/corrección en Aznalcóllar o cualquier otra corta de la zona.

A la fecha de redacción de la presente Memoria, se han reconocido, muestreado y analizado las aguas de 16 cortas mineras inundadas (en adelante, lagos mineros) de la Faja Pirítica. Estos lagos incluyen cortas emblemáticas de enormes dimensiones como Corta Atalaya (1.200 m x 900 m x 335 m = 362 hm<sup>3</sup>), Santa Bárbara (San Telmo) o Filón Norte (Tharsis), y otras de menor tamaño como Concepción, Herrerías, Confesionarios, Angostura o Tinto-S<sup>ta</sup> Rosa. La mayoría de los lagos están situados en la provincia de Huelva, y tan sólo dos de ellos (Aznalcóllar y Los Frailes) se sitúan en la de Sevilla.



Confesionarios



Filón Centro (Tharsis)



Herrerías II



Lagunazo



Corta Atalaya



Filón Sur (Tharsis)

Figura 17.2. Vista panorámica de algunos lagos mineros de la Faja Pirítica Ibérica.

En la figura 17.1 se detalla la situación geográfica de los lagos mineros de la FPI, mientras que en las fotografías (Figuras 17.2 y 17.3) se muestran algunos de estos lagos mineros. Por otro lado, los resultados de los análisis químicos y de las mediciones de campo se proporcionan en la Tabla 17.1.



**Concepción**



**Cueva de la Mora**



**San Telmo**



**Herrerías I**



**La Zarza**



**Peña del Hierro**

Figura 17.3. Vista panorámica de algunos lagos mineros de la Faja Pirítica Ibérica.

## **XVII.1. BALANCE HÍDRICO Y ESTADO EVOLUTIVO DE LOS LAGOS MINEROS DE LA FAJA PIRÍTICA**

Es necesario hacer mención a la situación hidrológica de los lagos estudiados. La mayoría de las cortas mineras de la Faja Pirítica fueron abandonadas por las compañías mineras hace por lo menos una década. Al cesar toda actividad de explotación y mantenimiento de las instalaciones mineras, incluido el bombeo continuo para desagüe de los frentes de explotación, las cortas se inundaron progresivamente y presentan ahora un llenado completo y una cota de lámina de agua bastante estable. Esta situación de estabilidad hídrica de las cortas viene compensada por el sumatorio de entradas de agua (precipitación directa, escorrentía, entrada de aguas subterráneas), y salidas de agua (principalmente evaporación). Algunos de estos lagos (p.ej. San Telmo, Aznalcóllar, Los Frailes, Corta Atalaya, Filón Norte) presentan además entrada de aguas ácidas en forma de lixiviados procedentes de las escombreras circundantes. Por otro lado, la mayoría de los lagos mineros estudiados en la zona presentan alguna salida de agua a través de antiguas galerías selladas (p.ej. Angostura, Concepción, Peña del Hierro), o bases de taludes de escombreras circundantes (p.ej. Filón Norte en Tharsis, Confesionarios). De entre todos estos lagos, tan sólo el de Santa Bárbara (San Telmo) presenta, además de estas entradas y salidas de agua, rebose superficial por un aliviadero construido a tal efecto. El caso de San Telmo constituye el único ejemplo conocido en la FPI de lago minero que aporta directa y superficialmente agua ácida a la cuenca hidrológica circundante (en este caso, a la Ribera de la Panera, que desemboca finalmente en el río Oraque, y éste a su vez, en el río Odiel).

Sin embargo, hay dos cortas, Corta Atalaya (Río Tinto) y Corta de Los Frailes (Aznalcóllar), en las que las labores de bombeo cesaron hace tan sólo 4 y 6 años, respectivamente, y las cuales se encuentran aún en fase de llenado. La entrada de agua a estas dos cortas, además de la precipitación directa es (1) de agua ácida (con altísimos valores de acidez y metales disueltos, como se verá a continuación) procedente de galerías y túneles que drenan hacia el interior de la corta en el caso de Corta Atalaya, o (2) de agua subterránea (con alcalinidad moderada) en el caso de la corta de Los Frailes. Estas dos cortas no están en equilibrio químico ni hidrológico, estando por el contrario en proceso de evolución hidroquímica.

## **XVII.2. CARACTERÍSTICAS HIDROGEOQUÍMICAS DE LOS LAGOS MINEROS DE LA FAJA PIRÍTICA**

Tanto las mediciones de campo (Fe(II)/Fe(III), acidez, pH, Eh, OD, CE, etc.) como el muestreo de aguas de todos los lagos mineros se llevaron a cabo durante un periodo de tiempo relativamente corto y en condiciones hidrológicas similares (primavera-verano de 2005). Por lo tanto, los resultados analíticos de los diferentes lagos reflejados en las tablas 17.1 y 17.2 son directamente comparables. Estas tablas se han organizado usando el pH como criterio principal de ordenamiento, con pH creciente en la vertical, de manera que en la parte superior de las tablas figuran los lagos más ácidos y con mayor concentración metálica, y en la inferior, por el contrario, se muestran los lagos con pH más elevado y en general, con menor contenido en sólidos disueltos.

Del estudio de los datos expuestos en las tablas 17.1 y 17.2 pueden extraerse algunas conclusiones y consideraciones importantes sobre las características químicas e

Lagos mineros	pH	Eh	CE	OD	OD	T	SO <sub>4</sub>	Na	K	Mg	Ca	Fe	Al	Mn	Cu	Zn	Be	Ni	Se	As	Cd	Co	Cr	Pb	Sb	V	
Unidades		mV	μS/cm	mg/l	%	°C	g/l	mg/l								μg/l											
Corta Atalaya	1,2	384	55.600	0,0	0	24	41,9	78	12	1.957	286	36.675	1.919	128	1.350	6.670	107	5.214	0	158.730	18.020	18.689	1.295	5.402	673	3.378	
Cerro Colorado	2,2	650	13.300	4,6	56	18																					
Filón Sur (Tharsis)	2,4	531	10.200	2,2	29	27	16,1	24	2	430	240	4.620	308	94	103	567	38	2.475	0	16.430	1.419	8.879	452	604	46	186	
Filón Centro (Tharsis)	2,4	621	4.650	7,6	89	21	3,87	34	1	193	128	691	125	28	17	33	9	805	0	323	102	1.431	41	100	9	2	
Confesionarios	2,5	622	6.660	8,3	93	20	6,04	50	1	364	47	808	288	6	2	7	12	99	100	85	85	2.699	16	74	6	2	
Peña del Hierro	2,5	610	3.930	7,8	94	23	2,51	10	1	161	51	449	55	8	5	22	6	32	3	72	58	662	9	42	3	4	
Cueva de la Mora	2,6	585	3.850	7,5	98	24	2,42	26	0,4	155	240	105	87	20	8	17	11	506	15	120	20	1.063	38	31	3	3	
Herrerías Este	2,8	578	5.340	8,2	97	21	4,03	54	2	399	489	100	86	94	25	101	16	1.769	35	21	162	2.226	44	53	8	1	
San Telmo	2,9	577	5.180	8,3	97	22	3,84	20	3	502	201	161	121	41	21	89	29	468	17	81	212	949	17	60	2	1	
Concepción	3,0	573	2.580	8,3	96	22	1,34	16	1	97	70	49	61	11	10	28	8	131	11	23	60	889	18	51	7	2	
Angostura	3,0	594	2.630	8,5	97	21	1,47	22	1	119	19	86	96	3	25	11	3	208	17	41	52	647	41	68	0	5	
Tinto Santa Rosa	3,1	566	1.920	8,8	101	21	0,94	32	1	63	101	21	28	10	5	22	4	260	200	11	30	231	6	194	5	2	
El Lagunazo	3,5	528	1.159	8,2	97	22	3,14	31	5	33	65	4,7	13	3	0,5	6	3	111	9	6	38	76	2	131	9	3	
Aznalcóllar	3,6	439	8.960	6,4	81	26	8,15	56	13	1.097	488	2,5	92	187	35	834	24	2.559	761	97	1.913	6.715	15,8	816	1,3	6	
Herrerías Oeste	4,7	355	5.260	8,2	97	23	3,85	95	12	565	533	0,4	4	67	8	27	1	898	72	6	283	1.127	1	12	8	1	
Los Frailes	7,2	347	2.240	7,1	89	27	1,17	70	3	64	295	0,07	1	3,8	0,01	30	3	81	530	7	50,7	37,7	4,8	2,4	14,4	3,6	

Tabla 17.1. Parámetros físico-químicos y composición química del agua de los lagos mineros de la Faja Pirítica Ibérica. Eh, potencial redox (en mV); CE, Conductividad específica (en μS/cm); OD, Oxígeno Disuelto (en mg/l y %); T, Temperatura (°C).

hidrogeoquímicas de los lagos mineros de la FPI. La primera, quizá la más evidente e importante de ellas es que, en conjunto, los lagos mineros de la Faja Pirítica, lejos de ser químicamente similares, comprenden un amplio abanico de calidades de agua muy diferentes, desde aguas con pH neutro y contenidos metálicos relativamente bajos (p.ej. Los Frailes, pH 7,2, 0,07 mg/l Fe, 1 mg/l Al, 3,8 mg/l Mn, 0,01 mg/l Cu, 30 mg/l Zn), hasta aguas con valores de acidez y concentraciones metálicas extremas (p.ej. Corta Atalaya, pH 1,2, 36,6 g/l Fe, 1,9 g/l Al, 1,7 g/l Cu, 6,7 g/l Zn). Ambos casos extremos consisten, como ya se ha mencionado anteriormente, en lagos jóvenes de muy reciente formación (4-6 años) y que aún están en su fase inicial de llenado, con lo cual sus características químicas actuales son sólo representativas del momento actual, pudiendo variar considerablemente con el tiempo y en función de factores de diversa índole (hidrológicos, hidrogeológicos, climáticos, geológicos, mineralógicos, geoquímicos, etc.). Entre estos dos casos extremos, no obstante, se incluyen otros 14 lagos mineros que, por su mayor antigüedad (una o dos décadas), si pueden considerarse en una situación hidrogeoquímica más o menos estable, aunque ésta pueda también fluctuar estacionalmente como consecuencia de cambios climáticos (lluvias, sequías, cambios térmicos, etc.). Este punto se discute en un epígrafe posterior.

Lagos mineros	Especiación del hierro				Acidez		
	Fe(II)	Fe(III)	Fe <sub>t</sub>	Fe(II)/Fe <sub>t</sub>	pH=3.7	pH=5.0	pH=8.3
	Unidades	mg/l	mg/l	mg/l	(%)	mg/l CaCO <sub>3</sub> eq.	
Corta Atalaya	32.500	3.950	36.450	89	16.670	32.660	77.860
Filón Sur (Tharsis)	150	4.550	4.700	3	9.300	11.400	13.200
Filón Centro (Tharsis)	55	652	707	8	1.680	2.450	2.990
Confesionarios	10	812	822	1	2.080	4.040	4.810
Peña del Hierro	0	442	442	0	1090	1430	1720
Herrerías Este	27,5	102,5	130	21	320	755	1.330
Cueva de la Mora	3	103	106	3	320	880	1.160
San Telmo	15	170	185	8	460	1.120	1.600
Angostura	15	95	110	14	210	700	970
Concepción	7,5	47,5	55	14	140	610	830
Tinto Santa Rosa	9	10	19	47	80	250	350
El Lagunazo	n.d.			n.d.	10	86	124
Aznalcóllar	0,7	2,8	3,5	20		730	2.110
Herrerías Oeste	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	8	90
Los Frailes	n.d.	n.d.	n.d.	-	-	-	-

Tabla 17.2. Especiación del Fe disuelto y acidez medida a varios pHs de referencia (3,7, 5,0 y 8,3) para los lagos mineros de la FPI.

Otra observación interesante del estudio de la tabla 17.1 es la excelente correlación existente entre la concentración de sulfato disuelto y la conductividad del agua, lo cual permite fácilmente y mediante una sencilla medida de este parámetro en campo, tener una idea aproximada del sulfato disuelto en un lago determinado (Figura 17.4).

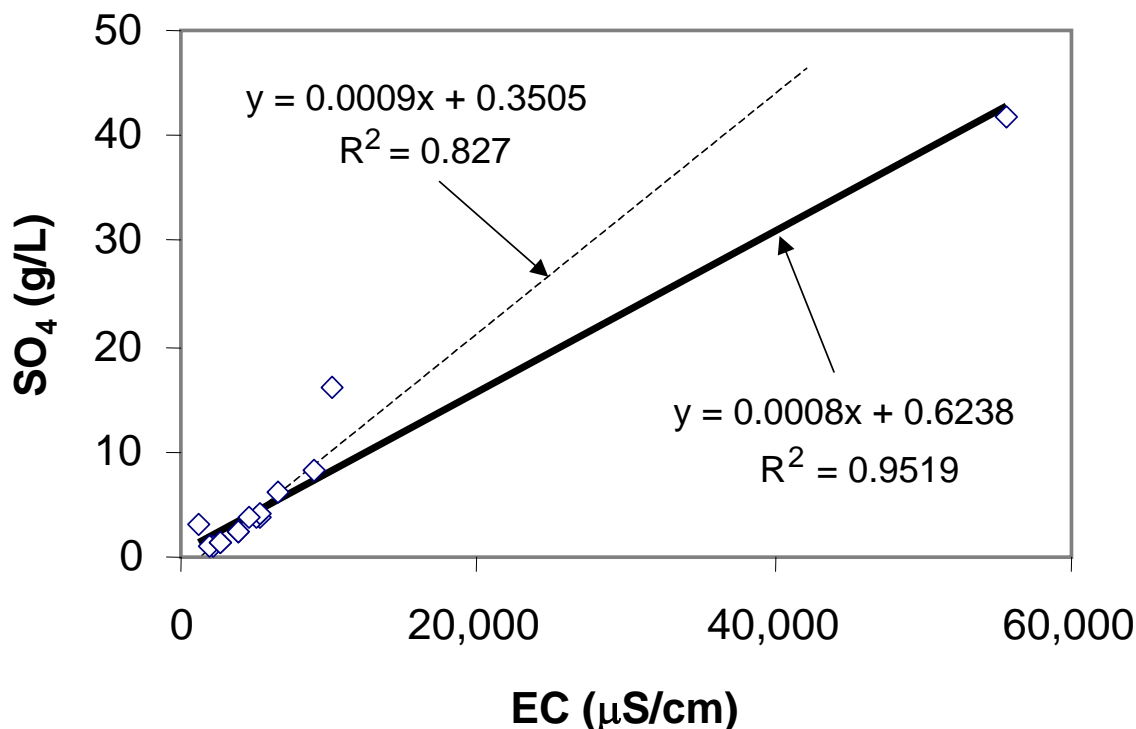


Figura 17.4. Correlación entre el sulfato disuelto ( $\text{SO}_4^-$ , en g/l) y la conductividad eléctrica (EC, en  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) de los lagos mineros de la FPI. Se dan dos diferentes rectas de regresión y sus dos correspondientes ecuaciones y valores de correlación. La recta inferior (en trazo sólido) aglutina a todos los puntos, incluyendo Corta Atalaya y Filón Norte (Tharsis). La recta superior (en trazo discontinuo fino) excluye a los casos con conductividades superiores a 10,000  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (Corta Atalaya y Filón Norte).

### XVII.2.1. Los casos extremos: Los Frailes (Aznalcóllar) y Corta Atalaya (Río Tinto)

Por su naturaleza singular, y precisamente por representar los casos extremos de calidad de agua de los lagos mineros de la FPI, merece la pena hacer unos breves comentarios sobre los casos de Los Frailes y Corta Atalaya en particular. El primer caso (Los Frailes) representa un escenario ideal, con entrada de aguas subterráneas alcalinas al interior de la corta y muy escasa entrada de aguas ácidas, y con una masa mineralizada con pirita de escaso desarrollo superficial, mientras que el segundo caso (corta Atalaya), muestra el peor de los escenarios posibles, con entrada constante de aguas muy ácidas procedentes de varias galerías y frentes de talud, una enorme masa de pirita en la base de la corta y en contacto con la masa de agua, y nulo aporte de aguas subterráneas con alcalinidad que pueda contrarrestar esta acidez. Como consecuencia de estos dos contextos geológicos e hidrogeológicos tan diferentes, se han desarrollado dos masas de agua de composición radicalmente distinta. El agua de Los Frailes presenta valores de



pH (7,2), sulfato (1 g/l) y de algunos metales tóxicos como As, Cr, Cd, o Pb (del orden de algunos  $\mu\text{g/l}$ ), que están dentro de los parámetros normales medidos en cursos de aguas superficiales limpias (no afectadas por drenajes ácidos de mina) de la Faja Pirítica (véase Sánchez-España et al., 2005, para una revisión de la composición química de arroyos y ríos naturales de la FPI), y tan sólo los valores de los metales más solubles como Al (1 mg/l), Mn (3,8 mg/l) o Zn (30 mg/l) suponen un riesgo medioambiental moderado. Por el contrario, en las aguas de Corta Atalaya se han detectado las condiciones más extremas y medioambientalmente más adversas de cuantas se han reconocido hasta la fecha en aguas ácidas de la Faja Pirítica.

### Corta de Los Frailes

La corta de Los Frailes ha sido objeto de estudio en un capítulo anterior de esta Memoria (Capítulo XVI), y por tanto aquí sólo se comentan algunos aspectos relevantes para el estudio del quimismo que presenta este lago.

Estudios de campo efectuados durante los años 2003 a 2005, demuestran que con anterioridad el agua de esta corta ha presentado valores de pH más bajos y concentraciones metálicas más elevadas que las actuales (Figura 17.5 y 17.6). En 2003, el agua de la corta presentaba un pH de 5,8, y valores de 3,8 mg/l de Al, 47 mg/l de Zn, 5 mg/l de Mn, y 0,4 mg/l de Cu (Figura 17.5).

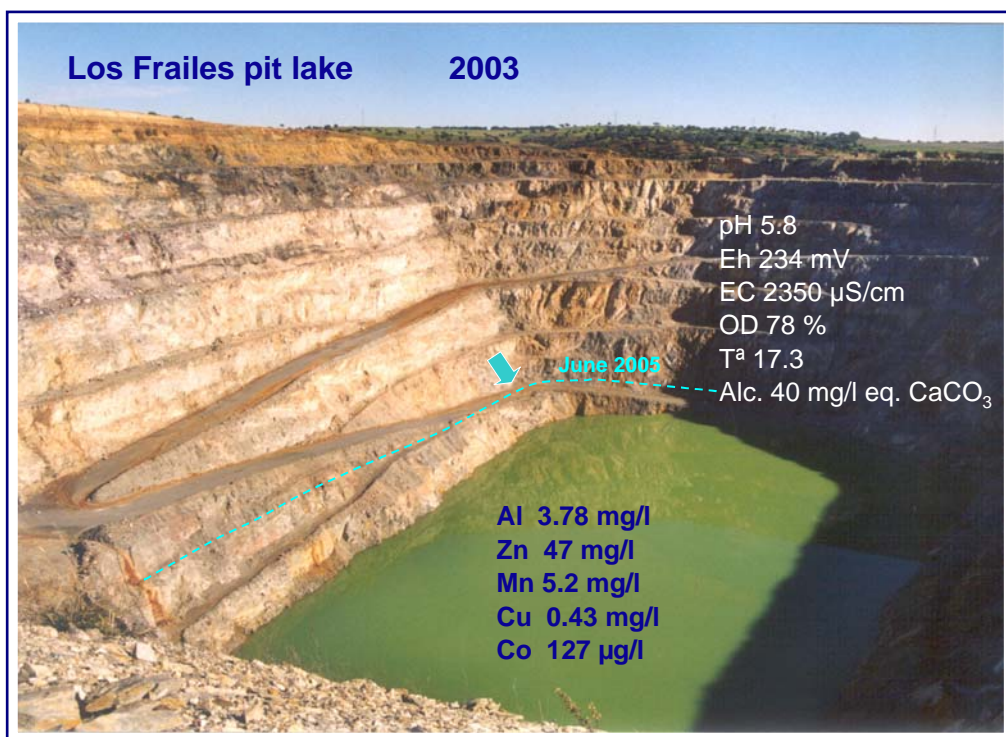


Foto 17.5. Aspecto y características químicas del lago minero de Los Frailes en 2003.

Posteriormente, el pH ha ido subiendo paulatinamente durante los dos últimos años y paralelamente al proceso de llenado. Como consecuencia de esta subida de pH (hasta 7,2), la precipitación de hidróxidos y/o hidroxisulfatos de Al ha provocado un notable descenso de la concentración de este elemento. De igual modo, la absorción de metales

sobre los minerales de baja cristalinidad, debe haber favorecido sin duda la retirada de metales más solubles como Cu, Mn y Zn, cuyas concentraciones también han descendido considerablemente (Figura 17.6).

### Los Frailes Junio 2005

Alcalinidad (superficie) = 28 mg/L eq. CaCO<sub>3</sub>  
 Alcalinidad (25 m) = 47 mg/L eq. CaCO<sub>3</sub>  
 SO<sub>4</sub> = 1,100 mg/L  
 Al < 1 mg/L  
 Fe = 0.07 mg/L  
 Cu = 0.01 mg/L  
 Zn = 30 mg/L  
 Mn = 3.5 mg/L

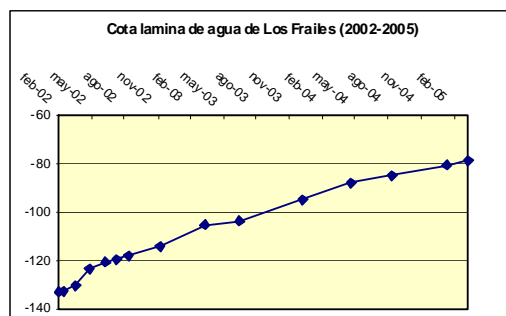


Figura 17.6. Aspecto y características químicas del lago minero de Los Frailes en Junio de 2005.

La principal causa de esta mejora de la calidad hay que buscarla en la naturaleza de las aguas subterráneas que circulan por los materiales permeables circundantes y descargan hacia el interior de la corta. Aunque la identificación y estudio de las aguas subterráneas de esta corta está fuera del alcance de esta Memoria, se han efectuado diversos estudios de campo para determinar su naturaleza. La principal característica de esta agua es que contienen una considerable alcalinidad en forma de iones bicarbonato (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>), la cual reacciona y neutraliza total o parcialmente la acidez que pudiera existir en el agua de la corta en forma de ácidos que, disociados, liberan hidrogeniones (H<sup>+</sup>) libres.

Además de neutralizar la acidez, la entrada de esta agua subterránea origina, por sí misma, una dilución de los contenidos metálicos y de sulfato, y por tanto, es una contribución adicional para la mejora de la calidad del agua de esta corta. Al ser esta entrada de agua la más importante de las observadas en Los Frailes, todo parece indicar que la evolución a medio plazo de este lago minero va a ser favorable y tendrá como consecuencia, un lago de pH neutro a alcalino, con concentraciones muy bajas de metales tóxicos y una calidad del agua de moderada a buena. Esta hipótesis es, no obstante, una mera conjetura basada en la información existente hoy en día y únicamente contempla la continuación de los procesos tal y como han sido identificados a la fecha actual, pudiendo verse modificada por cambios en el balance hídrico de la corta o en la gestión del agua que se haga en el recinto minero.

### Corta Atalaya

El pequeño lago existente en el fondo de la antigua Corta Atalaya simboliza el caso opuesto al visto para Los Frailes. Los valores de pH (1,2), acidez total (78 g/l), sulfato (42 g/l) y concentraciones de metales pesados (incluyendo 36,6 g/l de Fe, 1,9 g/l Al, 1,7 g/l Cu, 6,7 g/l Zn, además de 158 mg/l As, 18 mg/l Cd, 18,6 mg/l Co, 5 mg/l Pb y 5 mg/l Ni, Tabla 17.1), son los más extremos y desfavorables que se han publicado hasta la fecha en la Faja Pirítica. Además, con un volumen estimado de unos 70.000 m<sup>3</sup> (en junio-2005), esta pequeña masa de agua constituye probablemente el lago más ácido y de mayor concentración de metales disueltos de los conocidos en Europa y en el Mundo (Figura 17.7).



Figura 17.7. Aspecto y características químicas del pequeño lago que se está formando en Corta Atalaya.

Hay varios factores que pueden estar provocando el desarrollo de un agua con semejante composición química. Por un lado, las labores de bombeo para desagüe de la corta cesaron hace sólo un par de años, con lo que en estos momentos, la corta puede estar llenándose principalmente mediante aportes de agua ácida procedentes de las labores subterráneas de la corta (galerías y túneles situados a diferentes cotas). Durante la fase inicial de inundación de las labores subterráneas, esta agua se caracterizan por su elevada acidez y unas altísimas concentraciones de metales disueltos como Cu o Zn, debido a la disolución progresiva de sulfatos solubles acumulados durante décadas en los muros y rampas de galerías y sobre las propias mineralizaciones. Las elevadas concentraciones de Cu, Zn, SO<sub>4</sub><sup>-</sup> y el bajo pH de esta agua, indican que esta hipótesis es más que probable.

Por otro lado, la masa de agua se encuentra sobre una gran masa de pirita *in situ* que puede estar oxidándose y disolviéndose rápidamente, proporcionando elevadas concentraciones de ácido ( $H_2SO_4$ ) y metales disueltos. A favor de este otro aporte hablan tanto el elevado contenido en Fe total (36 g/l), como la naturaleza eminentemente ferrosa de éste (89% Fe(II)) y la total anoxia del agua, que indican una gran demanda química de oxígeno (DQO) para la oxidación de semejante cantidad de Fe(II).

Pese a lo extremo de su composición química, estudios microbiológicos preliminares efectuados por el Grupo BART de la Universidad de Gales en Bangor han identificado importantes colonias de bacterias oxidantes de Fe(II) como *Acidithiobacillus ferrooxidans* o *Ferrimicrobium*, en concentraciones del orden de  $10^5$  células por mililitro (Dr. D.B. Johnsosn; comunicación personal; datos no publicados). Estos datos indican que los 4 g/l de Fe(III) disuelto en esta agua son producto de la oxidación bacteriana del Fe(II) que se está produciendo en el medio acuoso. Esta oxidación es relativamente lenta a un pH tan bajo (el pH ideal para la oxidación bacteriana normalmente está en torno a 3-3,5), por lo que se explica perfectamente el que la mayor parte del Fe(II) disuelto esté aún sin oxidar, pese a estar en condiciones atmosféricas y en contacto directo con el oxígeno del aire.

La acidez de cualquier agua ácida incluye tanto acidez libre (en forma de ácidos como  $H_2SO_4$  que se disocian fácilmente liberando iones  $H^+$  al medio acuoso) como acidez mineral (o potencial, generada por la hidrólisis de cationes disueltos como el Fe(III), Al, Cu o Mn, que se hidrolizan, liberando también hidrogeniones). También en este aspecto, el agua de Corta Atalaya representa un caso extremo de acidez, puesto que presenta tanto una gran cantidad de acidez libre (evidenciado por su bajo pH), como una enorme cantidad de acidez mineral dados sus altos contenidos en Fe(III), Al, Fe(II), Mn, Cu y Zn. La titración en el laboratorio de esta agua mediante la adición de una base fuerte (NaOH 1,6 N) ha proporcionado una valiosa información sobre la acidez de esta agua a diferentes pHs de referencia (Tabla 17.2). Estos estudios indican que la cantidad de alcalinidad necesaria para contrarrestar y neutralizar semejante concentración de acidez, y llevar el pH de esta agua hasta 8,3, está en torno a los 78 g/l (expresado como  $CaCO_3$  eq.). Este dato es importante a la hora de predecir la evolución a corto-medio plazo de la calidad de esta agua, ya que, dado el actual escenario hidroquímico y geológico de la zona, es altamente improbable el aporte de tal cantidad de alcalinidad al sistema acuoso del lago, con lo que, muy probablemente, esta situación de alta acidez y elevados contenidos metálicos del agua de Corta Atalaya se prolongue durante un largo periodo de tiempo.

#### **XVII.2.2. Factores geológicos y mineralógicos que determinan la composición de los lagos mineros en la FPI**

Entre los factores que determinan la composición química del agua de un lago, probablemente los dos más determinantes sean: (1) la litología de las rocas y sedimentos sobre los que se emplaza el lago y (2) el quimismo de las aguas que vierten a dicho lago. Además de estos dos principales factores, el clima también juega un papel importante (por ejemplo, en climas húmedos con lluvias abundantes se favorece la dilución de todos los sólidos disueltos, mientras que en climas áridos, la fuerte

evaporación favorece la re-concentración de los mismos) En el caso de los lagos mineros de la FPI, la composición de sus aguas refleja tanto la enorme cantidad de sulfuros (especialmente pirita) presentes en las cortas en el momento de su abandono y posterior inundación, como la naturaleza eminentemente siliciclástica de las rocas que componen el sustrato litológico, así como la ausencia de materiales alcalinos (p.ej. carbonatos) que neutralicen la acidez generada por la oxidación y disolución de la pirita.

Los sulfuros de la Faja Pirítica se caracterizan por estar fuertemente tectonizados y brechificados y por presentar un pequeño tamaño de grano. Estos factores favorecen y aceleran la percolación de agua a su través, así como su oxidación y disolución.

Además, los sulfuros de la FPI consisten casi en un 90% de pirita, que es el mineral predominante y que los yacimientos más importantes (como Tharsis, La Zarza, Aznalcóllar o Río Tinto) puede estar en cantidades superiores al centenar de millones de toneladas (Leistel *et al.*, 1998). Además de la pirita ( $\text{FeS}_2$ ), las mineralizaciones incluyen también otros sulfuros (“complejos” en el argot minero local) como esfalerita ( $\text{ZnS}$ ), galena ( $\text{PbS}$ ), calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ) y arsenopirita ( $\text{FeAsS}$ ). Además de estos sulfuros predominantes, los yacimientos contienen también trazas de pirrotita ( $\text{Fe}_{11}\text{S}_{12}$ ), bournonita ( $\text{CuPbSbS}_3$ ), sulfosales del grupo de la tetraedrita-tenantita ( $\text{Cu}_3\text{SbS}_3$ - $\text{Cu}_3\text{AsS}_3$ ), u óxidos como casiterita ( $\text{SnO}_2$ ) o rutilo ( $\text{TiO}_2$ ). Como minerales de ganga acompañantes de los sulfuros, los más abundantes son el cuarzo, los filosilicatos como clorita y moscovita, los feldespatos tipo plagioclasa sódica (albita) y escasos carbonatos (calcita, ankerita, rodocrosita). Finalmente, asociados a los sulfuros (tanto a techo de éstos como en zonas laterales o distales), existen abundantes minerales de Mn como silicatos (rodonita), carbonatos (rodocrosita) y óxidos (psilomelana, pirolusita).

Por otro lado, las rocas encajantes de las mineralizaciones son comúnmente rocas volcánicas de ácidas a básicas (riolitas, dacitas, riódacitas, andesitas), además de rocas epiclásticas y piroclásticas ácidas (tobas de lapilli, tufitas) y sedimentarias (pizarras grises, pizarras negras, grauvacas, filitas). La característica mineralógica y composicional de todas estas litologías es la abundancia de silicatos como cuarzo, feldespatos, micas (moscovita), clorita (tipo chamosita a clinocloro) como constituyentes principales. Por el contrario, la presencia de carbonatos es muy escasa y se restringe a las zonas de alteración hidrotermal que rodean los *stockworks* o las zonas de “feeder” de los sulfuros y que pueden contener calcita y más comúnmente, ankerita y dolomita (Sánchez-España, 2000).

Con este contexto geológico-mineralógico en consideración, es fácil deducir que la disolución oxidativa de la pirita y de los sulfuros y silicatos acompañantes durante la fase de formación (llenado) de los lagos mineros en las cortas abandonadas, provoque la formación de aguas con una elevada acidez y altos contenidos en sulfato, así como Fe, Al y Mg (los tres metales predominantes en todas las aguas ácidas de la FPI) y metales pesados como Pb, Zn, Mn, Cu, As, Sb, Cd, Co y Ni. El Ca puede también estar presente en concentraciones importantes, mientras que los elementos alcalinos (Na, K) son los más escasos de entre los elementos principales.

La fuente de los diferentes elementos disueltos es fácil de identificar. Así por ejemplo, el Fe (así como el  $\text{SO}_4^-$  y la mayor parte de la acidez presente en forma de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aq.) provendrían básicamente de la disolución de la pirita. Atendiendo a la información

disponible sobre química mineral de los sulfuros de la zona (Sánchez-España, 2000), el Zn (además del Cd) tendría su origen en la disolución de la esfalerita, el Pb en el de la galena, el Cu en el de la calcopirita, el As en el de la arsenopirita y otros minerales como la tenantita y la propia piritita (donde está presente como traza). La disolución de los minerales del grupo de la tetraedrita-tenantita deben haber proporcionado también importantes cantidades de Fe, Cu, Zn, As y Sb a la fase acuosa. El origen del Mn habría que buscarlo en los silicatos y carbonatos de este mineral presentes en las rocas. Por otro lado, la disolución de los feldespatos sería la principal responsable de los elevados contenidos en Al, mientras que la disolución de las cloritas habría incorporado mucho Mg (además de Fe, Al, Co y Ni) al agua circundante. Finalmente, las micas serían la principal fuente de Na y K. Algunas correlaciones inter-elementos deducidas de la Tabla 17.1 sugieren también la procedencia común para algunos pares de elementos (p.ej. Co y Ni en la clorita; Zn y Cd en la esfalerita o Mn y Ca en la rodocrosita, Figura 17.8).

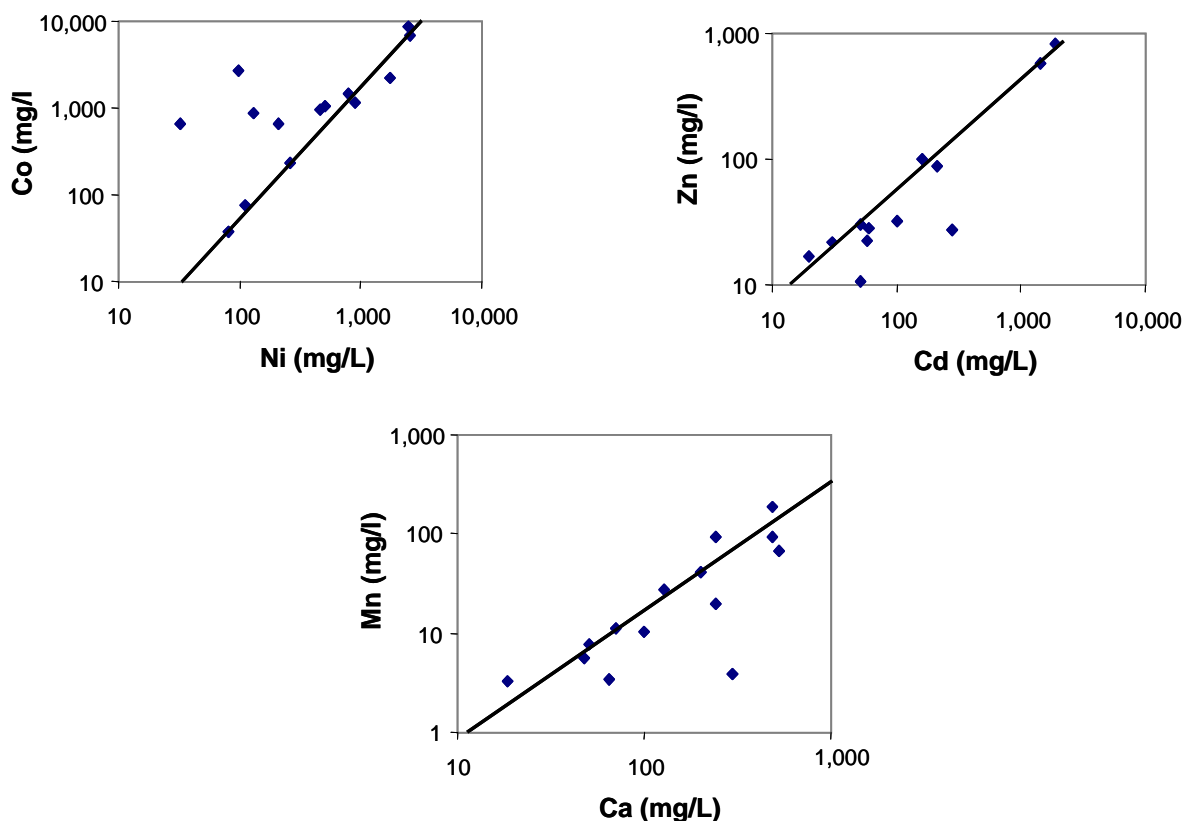


Figura 17.8. Relaciones entre diferentes metales disueltos en los lagos mineros de la FPI: (A) Co-Ni, (B) Zn-Cd, (C) Mn-Ca.

Posteriormente a la fase de llenado de las cortas y debido al bajo pH del agua y al carácter altamente reactivo de los sulfuros y de los silicatos que están en contacto directo con la masa de agua, el quimismo de las aguas puede ir variando al cargarse progresivamente de sólidos disueltos. De esta manera, el agua almacenada en las cortas tenderá a estar cada vez más cargada en elementos solubles como  $\text{SO}_4^-$ , Mg, Ca, Al, Zn, Mn o Cd. La composición de las aguas que se detalla en la Tabla 17.1. confirma esta idea y refleja la paulatina disolución de los minerales mencionados anteriormente. Esta continua evolución química se ralentizaría o incluso podría llegar a estabilizarse, en el

caso de que las zonas reactivas (paredes y base de las cortas) quedaran aisladas de la masa de agua debido a la acumulación de importantes espesores de sedimentos y/o a la formación de finas capas de óxidos/hidróxido/hidroxisulfatos de Fe sobre las rocas.

No obstante, la evolución a medio y largo plazo del quimismo de los lagos mineros está fuertemente condicionada por una serie de procesos geoquímicos que controlan la solubilidad de los elementos disueltos y que determinan el equilibrio químico entre la fase acuosa y la fase sólida de los lagos. A continuación se detallan estos controles y su influencia en el quimismo de los lagos mineros.

### **XVII.2.3. Controles geoquímicos de la composición acuosa de los lagos mineros de la FPI**

Entre los diferentes tipos de procesos que se dan de forma natural en los lagos mineros de la FPI y que pueden tener una relación directa o indirecta sobre el quimismo de agua, figuran los siguientes:

- Climáticos (evapoconcentración, dilución, estratificación)
- Biológicos (eutrofización)
- Físicos (difusión, convección, advección)
- Geoquímicos (precipitación/disolución, absorción/desorción, oxidación/reducción)

Si bien los tres primeros grupos de procesos no van a ser objeto de estudio en esta sección, que se centrará únicamente en los procesos geoquímicos, todos ellos tienen una notable influencia sobre la composición química del agua en las cortas. Así por ejemplo, los procesos de evapoconcentración y dilución imprimen una variación estacional al quimismo de los lagos (mayor cantidad de sólidos disueltos en verano que en invierno), la estratificación térmica provocada en verano por el calentamiento de la parte superficial de la masa de agua puede inducir también una notable estratificación química, la eutrofización (enriquecimiento de los lagos en nutrientes orgánicos) puede provocar la colonización de éstos por colonias de microorganismos (como bacterias u hongos), o de organismos macroscópicos como algas o plantas, todos ellos con influencia directa o indirecta en la calidad química del agua y los procesos físicos como la difusión o la convección tienden a homogenizar térmica y composicionalmente la masa de agua. Sin embargo, todos estos procesos tienen una componente estacional y su repercusión pueden tardar meses en reflejarse en cambios químicos en el agua de los lagos, mientras que los procesos geoquímicos tienen una incidencia directa e inmediata sobre el quimismo del agua y por ello son tratados algo más en detalle en esta sección.

#### ***El pH como variable maestra de las reacciones químicas***

Tanto las reacciones de precipitación/disolución como las de absorción/desorción tienen una relación directa con el pH del agua y un efecto directo sobre el fraccionamiento entre la fase acuosa y fase sólida de un gran número de elementos disueltos. Por otro lado, las reacciones de oxidación/reducción, además del pH, también dependen de otros factores como el potencial redox (Eh), la temperatura o la disponibilidad de oxígeno en

el sistema. Así, puede decirse que el pH es una variable determinante para el desarrollo de unos u otros procesos, de la misma manera que ella misma está fuertemente influenciada por los citados procesos geoquímicos. Así, un pH muy bajo (como el de Corta Atalaya), favorece la disolución de cualquier sólido soluble que entre en contacto con el agua y retarda considerablemente la oxidación bacteriana, impidiendo la precipitación y absorción de metales y la consiguiente atenuación natural de los mismos. Por el contrario, un pH cercano a la neutralidad (caso de los Frailes), favorece la precipitación y absorción de los metales y aceleran la oxidación abiótica del Fe(II) disuelto. De la misma manera, las reacciones de hidrólisis (como la del Fe(III) o Al) liberan hidrogeniones que provocan un descenso del pH, mientras que la oxidación del Fe(II) consume iones  $H^+$  que inducen un consiguiente aumento del pH.

La diferente solubilidad de los metales, que juega un papel fundamental en su distribución en el medio acuoso, también depende directamente del pH. Así por ejemplo, algunos de los metales muy solubles, como es el caso del Mn, Zn y Cd, pueden permanecer disueltos en el agua en concentraciones importantes incluso a elevados pHs (>7). Por el contrario, los elementos menos solubles como Fe, Pb y As, a bajos pH (<3-3,5) presentan una gran tendencia a retirarse de la fase acuosa, bien por precipitación directa (caso del Fe), bien por absorción sobre las fases de Fe(III) formadas en la columna de agua (caso de Pb y el As).

### ***Precipitación/Disolución***

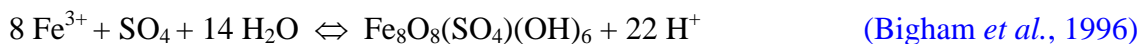
De los procesos y reacciones geoquímicas que pueden tener lugar en la fase acuosa de los lagos mineros en general y de los de la FPI en particular, el ciclo del Fe tiene una especial relevancia. Como se observa en la Tabla 17.2, a excepción de Corta Atalaya, cuyo Fe disuelto es eminentemente Fe(II), la mayor parte del Fe disuelto en los lagos mineros es Fe(III) producido por la oxidación bacteriana del Fe(II). Estas bacterias oxidantes del tipo *Acidithiobacillus ferrooxidans* o *Leptospirillum ferrooxidans* están presentes en más o menos cantidad en todos los lagos y cursos de aguas ácidas de la provincia, cuyas condiciones de acidez, temperatura y oxigenación son idóneas para el desarrollo y funcionamiento metabólico de este tipo de microorganismos. Por tanto, en las condiciones de pH típicas de los lagos mineros de la FPI (2,5-3,5), la cinética de oxidación bacteriana se produce con cierta rapidez y tiende a transformar todo el Fe(II) disuelto a Fe(III). Este proceso, no obstante, es reversible y puede darse en la dirección contraria ocasionalmente por procesos tanto microbiológicos (bacterianos) como fotoquímicos que se explican en la siguiente sección.

Este diferente estado de oxidación del Fe disuelto determina la evolución posterior de este elemento en la disolución, ya que el Fe disuelto presenta muy diferente solubilidad en función de que se encuentre en estado reducido u oxidado. El Fe(II) es mucho más soluble, pudiendo permanecer disuelto a pH cercanos a 7, mientras que el Fe(III) se hidroliza a partir de pH 2,2 y típicamente entre 2,5 y 3,5. Esto quiere decir, por ejemplo, que a un pH de 3,6, la oxidación del Fe(II) disuelto en un lago provocará su hidrólisis/precipitación casi inmediata, y por tanto su paso de la fase acuosa a la fase sólida.

La hidrólisis y posterior precipitación del Fe(III) es probablemente la más importante y la de mayor repercusión en el quimismo del agua y puede provocar la formación de



diferentes minerales en función de las condiciones redox y de pH del agua. Dadas las condiciones Eh(pE)-pH de los lagos mineros de la FPI, la solubilidad del Fe(III) está controlada esencialmente por la schwertmanita, un hidroxisulfato de Fe(III) que se forma a partir del Fe(III) y el sulfato disuelto en el medio acuoso mediante la ecuación:



Esta reacción constituye un fuerte efecto tamponador del pH en los lagos mineros de la FPI y explica el hecho de que el pH de más del 80% de todos ellos esté comprendido en el intervalo 2,0-4,0, que es el intervalo de estabilidad de la schwertmanita (Figura 17.9 y 17.10). Como se aprecia en la anterior ecuación, por cada mol de schwertmanita formada se libera 22 hidrogeniones al medio acuoso del cual está precipitado. Por tanto, a cada subida de pH dentro de este intervalo, producida por ejemplo como consecuencia de la entrada de aguas con cierta alcalinidad, o por reacción con carbonatos, le seguirá una precipitación de cierta cantidad de Fe(III) en forma de schwertmanita con la consiguiente liberación de acidez y nueva bajada o ajuste del pH. Se constituye así un tampón químico capaz de mantener el pH del agua entre 2 y 4 (más típicamente entre 2,5 y 3,5) mientras haya Fe(III) disuelto en el agua.

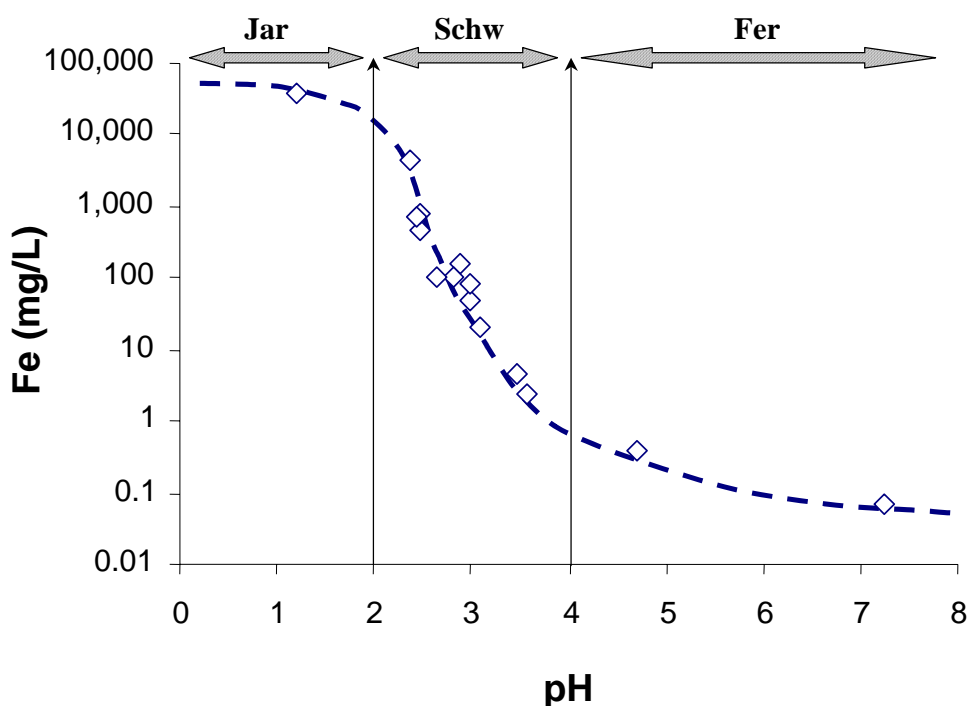


Figura 17.9. Variación de la concentración de Fe total disuelto (en mg/L) con el pH en los lagos mineros de la FPI. Se muestran los campos de estabilidad de las fases sólidas de Fe(III) predominantes: Jarosita (Jar), Schwertmanita (Schw), y Ferrihidrita (Fer).

Los dos mencionados casos extremos de Los Frailes y Corta Atalaya escapan de este patrón general de tampón de schwertmanita (Figuras 17.9 y 17.10). En el primer caso, el elevado pH ha provocado la casi total precipitación del Fe(III), que de estar presente, sólo es a nivel de trazas ( $\mu\text{g/l}$ ) y su solubilidad estaría controlada por la ferrihidrita y no por la schwertmanita. En el segundo caso, por el contrario, los valores tan bajos de pH y Eh sitúan al agua de Corta Atalaya en el campo de las especies disueltas, lo cual significa que no existe tampoco ningún tampón por formación de ninguna fase sólida. Únicamente la jarosita sería estable a tan bajo pH, pero las bajas condiciones redox de esta agua impiden su formación y por tanto, todas las especies químicas se encuentran en forma disuelta.

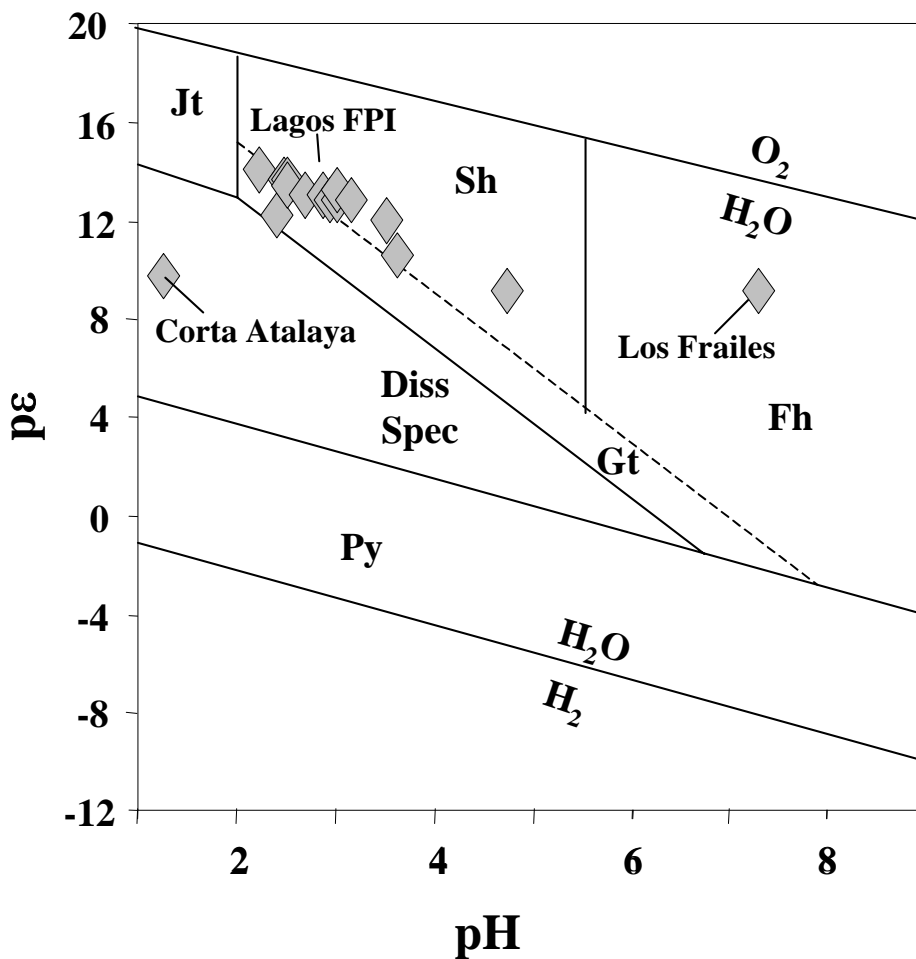


Figura 17.10. Diagrama pE-pH para los lagos mineros de la Faja Pirítica. Se observa que prácticamente todas las aguas, excepto dos casos, se sitúan dentro del campo de estabilidad de la schwertmanita (Sh), mientras que tan sólo un caso (Los Frailes) se sitúa en el de la ferrihidrita (Fhr), y otro único caso (Corta Atalaya) se ubica claramente en el campo de especies disueltas. También se muestran en este diagrama los campos de estabilidad de la jarosita (Jt), goetita (Gt) y pirita (Py). Los campos de estabilidad de los distintos minerales están tomados de [Bigham et al. \(1996\)](#). Nota:  $pE = Eh/59.2$ .

Además de Corta Atalaya y Los Frailes, se dan otros tres casos que, bien por encontrarse en el límite inferior de la hidrólisis del Fe(III) (pH 2,2, caso Filón Norte en Tharsis), o bien por estar justo por encima del límite superior y estar prácticamente todo

el Fe(III) ya precipitado (casos Aznalcóllar, pH 3,6 o Herrerías Oeste, pH 4,7), tampoco muestran evidencia alguna del mencionado tampón de hidrólisis de Fe(III) y precipitación de schwertmanita), tiene no sólo efecto directo sobre la variación de la concentración del Fe disuelto y la acidez, sino también sobre la variación de las concentraciones de otros metales que, por absorción y/o coprecipitación, quedan fijados y retenidos en estos minerales (Figuras 17.11 y 17.12). La mayoría de los lagos mineros de la FPI presentan una variación de la acidez en función de la concentración del Fe que se corresponde a la formación de schwertmanita y que queda muy bien definida por una ecuación de tipo logarítmico de la que sólo se escapa Corta Atalaya (Figura 17.11, A). Así mismo, si se observa la variación del contenido en As con la concentración de Fe, la cual define la absorción de este elemento sobre las superficies de los coloides de schwertmanita formados en la columna de agua, se observa también un ajuste razonablemente bueno para todos los casos con la excepción de Aznalcóllar, donde tampoco se observa la formación de este mineral (Figura 17.11, B).

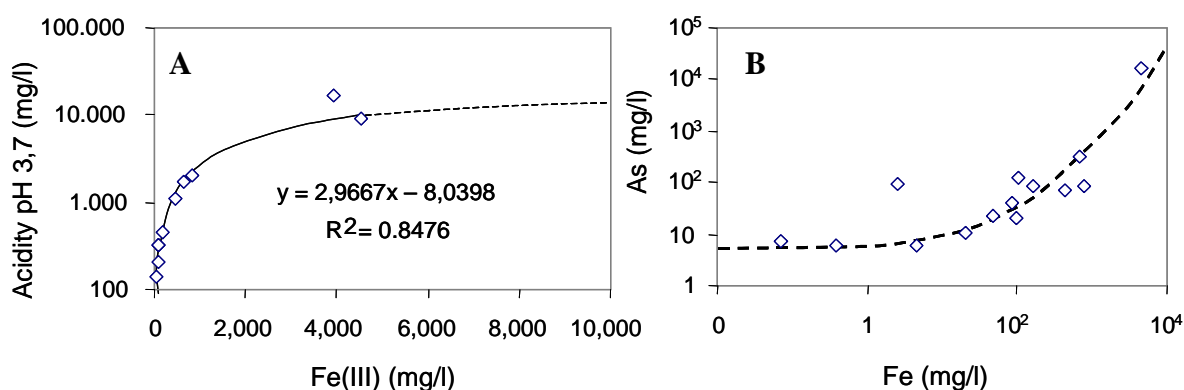


Figura 17.11. (A) Variación de la acidez medida a pH 3,7 en función de la concentración de Fe(III) en los lagos mineros de la FPI; (B) Relación entre el contenido en As y la concentración de Fe total disuelto.

### **Absorción/Desorción**

Debido a sus características mineralógicas (pequeño tamaño de grano, alta superficie específica, muy baja cristalinidad), la schwertmanita actúa como un excelente absorbente para los metales disueltos. Algunos de estos elementos presentan mayor afinidad que otros a ser absorbidos, en función de su respectiva solubilidad. Así por ejemplo, As y Pb son elementos que normalmente se absorben y fijan a este mineral (y otros similares) con gran facilidad, mientras que otros más solubles como el Zn o el Mn, lo hacen en muy pocas cantidades a menos que el pH esté entorno a valores neutros. De nuevo, el pH es una variable maestra para este proceso, que puede llegar a ser reversible en función de variaciones de este parámetros. De este modo, los altos pH (cercanos a 7) favorecen una absorción elevada (total en el caso de elementos como As, Pb o Cu), mientras que a pHs bajos la absorción es normalmente muy baja.

En caso de un fuerte descenso de pH en un medio acuoso donde haya precipitado con anterioridad minerales de Fe(III) y se hubiera producido una absorción de metales asociada a éstos, puede darse la desorción de estos elementos y su vuelta a la fase acuosa. En este sentido, también la presencia o no de schwertmanita en la columna de

agua juega un papel importante, ya que su precipitación o re-disolución implica la absorción o desorción de ciertos elementos como As, Pb, Mn, Cu o Zn (Figuras 17.12, A y B). Los lagos mineros tamponados por schwertmanita presentan tendencia concentración-pH claramente diferenciada de los que no la tienen. En el primer caso, una subida de pH representa una precipitación de schwertmanita y una absorción asociada de elementos tóxicos como metales pesados, mientras que en el segundo caso (lagos de Aznacóllar, Los Frailes, Herrerías Oeste, Filón Norte y Corta Atalaya), dicha subida de pH tendría un efecto notablemente menor en la reducción de sólidos disueltos.

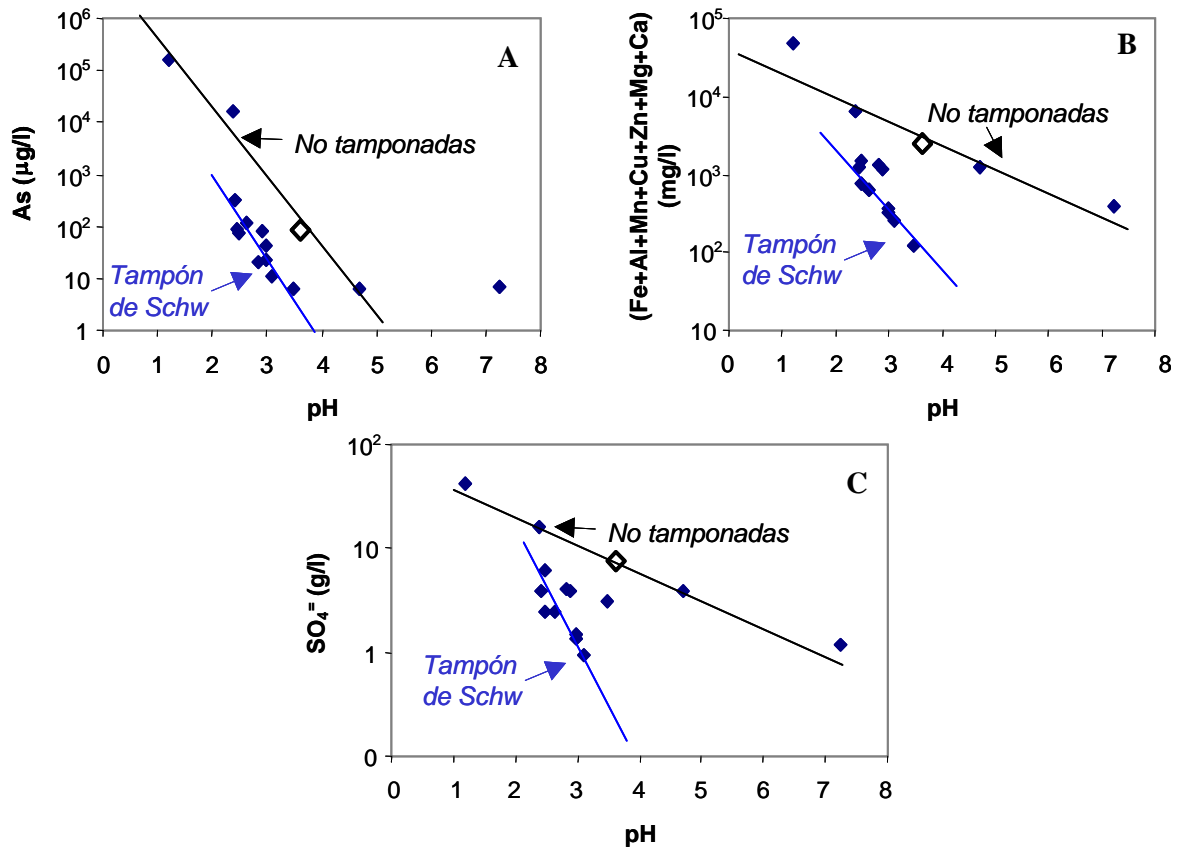


Figura 17.12. Variación de la concentración de As (A), (Fe+Al+Mn+Cu+Zn+Mg+Ca) (B) y SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (C) con el pH en los lagos mineros de la FPI. Se distinguen dos tendencias diferentes en función de que haya o no una fase mineral (schwertmanita, schw) en equilibrio químico con el agua y que provoque un tamponamiento de la misma. El rombo grande representa a Aznalcóllar.

### Oxidación/Reducción

Como se ha mencionado anteriormente, la oxidación del Fe(II) es un proceso reversible que está sujeto a las condiciones ambientales de pH, temperatura, oxígeno disuelto, potencial redox, o intensidad de radiación solar. Esta reversibilidad provoca un “ciclo del Fe” a nivel tanto espacial (en la vertical de los lagos mineros), como temporal (ciclos diarios). Este ciclo depende fundamentalmente de factores biológicos y químicos. En el primer caso, las mismas bacterias (u otras diferentes) que oxidan el Fe(II) pueden, en ausencia de oxígeno disuelto, reducir el Fe(III) disuelto a Fe(II) para

obtener la energía necesaria para su metabolismo. Esta reducción es típica de ambientes anóxicos y de bajas condiciones redox, características éstas de las zonas más profundas de los lagos. En la FPI aún no se ha reconocido este fenómeno, pero no se descarta que pueda darse en el fondo de algunos de los lagos, especialmente en aquellos más profundos y en época invernal. En cualquier caso, y debido a la presencia de oxígeno, no parece que en superficie esta reducción bacteriana pueda tener relevancia.

Por otro lado, en condiciones superficiales, la interacción de los iones  $Fe^{3+}$  acuosos con la radiación solar (UV y PAR) provoca la foto-reducción de estos cationes. Este fenómeno ha sido observado en ríos (Kimbal *et al.*, 1992, McKnight *et al.*, 1998) y en lagos mineros (Herzprung *et al.*, 1998) de otras partes del mundo, y es especialmente intenso en las horas centrales del día, cuando la radiación UV (la principal responsable de la foto-reducción) es más intensa. Los iones  $Fe(II)$  así formados, son de nuevo oxidados durante la tarde-noche debido a la acción oxidante de las bacterias, con lo cual se da un ciclo diurno de  $Fe(II)$ . Este ciclo solamente es observable en los primeros centímetros de la lámina de agua, ya que la radiación UV es rápidamente atenuada en profundidad en este tipo de aguas debido a su alta concentración de sólidos disueltos (Figura 17.13).

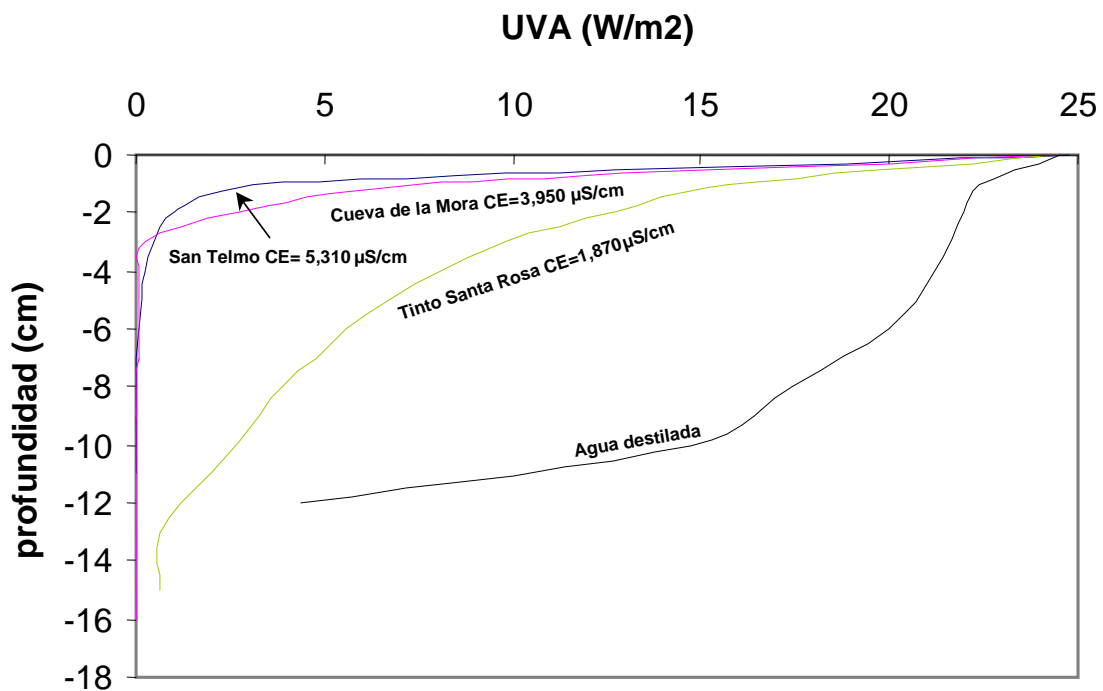


Figura 17.13. Curvas de atenuación natural de la radiación UV con la profundidad en lagos mineros de la FPI con diferentes conductividades y en agua destilada. Se ha observado que a medida que aumenta la cantidad de sólidos disueltos, desde el agua destilada hasta el lago de San Telmo, la atenuación de la radiación UV, es cada vez más fuerte. En los casos de San Telmo y Cueva de la Mora, la radiación UV tan sólo penetra unos 4 cm en la columna de agua, y a 2 cm de profundidad la absorción de radiación es del 95%.

En la FPI este fenómeno se ha detectado y monitorizado en varios lagos mineros, y una evidencia clara de este fenómeno se observa en la Tabla 17.2, donde se observan valores muy distintos del porcentaje de  $Fe(II)$  frente al  $Fe$  total en función de la hora del día a la

que se haya analizado la muestra. Las monitorizaciones más completas se han efectuado en el lago de Santa Bárbara (San Telmo), donde se ha llegado a identificar un ciclo completo de Fe(II) desde el alba hasta el anochecer (Figura 17.14). En este ciclo, los valores máximos corresponden a las horas centrales del día donde la radiación es más intensa, y los valores cercanos a cero se dan al amanecer y anochecer, lo cual indica que durante la tarde-noche la acción oxidante de las bacterias vuelven a transformar en Fe(III) el Fe(II) foto-reducido durante el día.

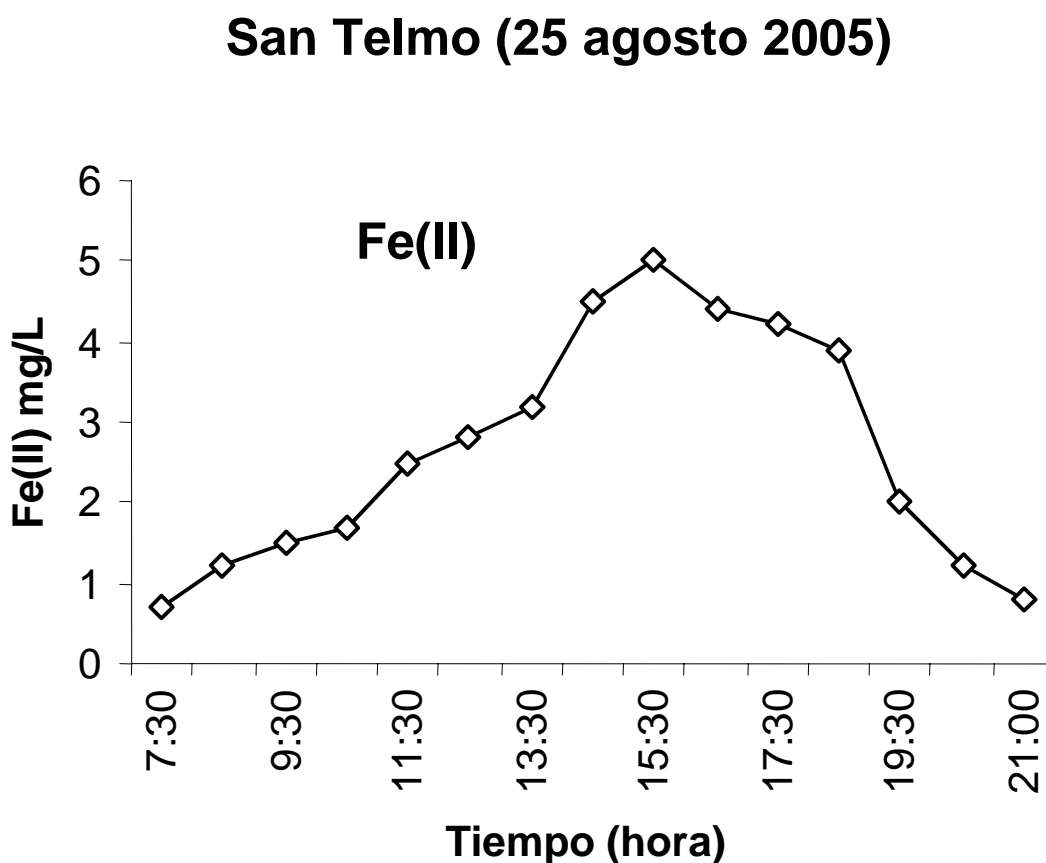


Figura 17.14. Ciclo diario de variación del Fe(II) disuelto en el lago minero de Santa Bárbara (San Telmo) en agosto de 2005. Monitorización efectuada en superficie.

### XVII.3. AZNALCÓLLAR EN EL CONTEXTO HIDROGEOQUÍMICO DE LOS LAGOS MINEROS DE LA FPI

Los datos proporcionados en la Tabla 17.1 indican que, con la citadas excepciones de Corta Atalaya y Los Frailes, el caso típico de lago minero en la FPI es un lago con un pH de 2,8 (2,2-3,5), con alto potencial redox y subsaturación en oxígeno disuelto que indican oxidación casi total del Fe disuelto, valores de sulfato disuelto en torno a los 4,5 g/l y concentraciones metálicas del orden de los 100 mg/l de Fe y Al, 13 mg/l de Cu, 15 mg/l de Mn, 25 mg/l de Zn y 70-80  $\mu\text{g/l}$  de As y Pb.

El conjunto de datos indican un patrón general de aumento de sólidos disueltos a pH decreciente. Sin embargo, estudiando con detalle la Tabla 17.1, es evidente que existe

una excepción a esta regla general: el lago minero de Aznalcóllar. En esta tabla con datos del año 2005, donde los lagos mineros están ordenados de menor a mayor pH (y de mayor a menor concentración de sólidos disueltos), se evidencia que el de Aznalcóllar es un caso atípico, donde la gran concentración de sólidos disueltos y la alta conductividad que presenta no se corresponde en teoría con su pH (véase Figura 17.12). De hecho, a pesar de presentar un pH de 3,6 que es el tercero más alto de los medidos entre los lagos mineros de la FPI, Aznalcóllar presenta el valor más alto de Mn de toda la FPI, y los segundos y terceros valores más altos de Cu, Zn, Ni, Cd, Co y Pb, además de Mg y Ca. Este hecho tan inusual refleja las condiciones especiales que se han venido dando en los últimos años (y que se siguen dando actualmente) en el emplazamiento minero de Aznalcóllar (véase Capítulos VII y IX). La gestión del agua de esta corta, así como el tratamiento químico de los lixiviados de aguas ácidas recogidos en el recinto minero en la planta de tratamiento para su posterior vertido al río una vez depurada y que a su vez genera unos fangos que vuelven a ser vertidos directamente al lago (Capítulo IX), y que introducen importantes modificaciones en el equilibrio químico del lago. De hecho, de todos los lagos de la FPI que no están en fase de llenado (es decir todas excepto Los Frailes y Corta Atalaya), Aznalcóllar es el único que no está en equilibrio hídrico (se efectúa un bombeo que mantiene artificialmente la cota de lámina de agua a un nivel dado) ni químico (su composición hidroquímica ha variado durante los últimos años como consecuencia del vertido de diferentes tipos de materiales).

Los materiales vertidos a la corta de Aznalcóllar durante los últimos años son de diferente naturaleza (suelos ricos en materia orgánica, residuos de cenizas de piritas, lodos procedentes de la planta depuradora, etc.), pero todos ellos comparten una característica común que es su alta reactividad con el agua a pHs bajos. La disolución de las cenizas o de los lodos de la planta depuradora que se puede estar dando en el lago minero de Aznalcóllar (cuyo pH de 3,6 favorece la disolución), sería la principal responsable de los altos contenidos metálicos medidos en sus aguas. De hecho, los principales constituyentes de los lodos (Ca con un 20% como CaO, Mg con un 10% como MgO, Al (como Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Mn (como MnO) y Zn con un 1,5% y Cu con un 0,2%) son precisamente los metales disueltos más abundantes en el agua de la corta, lo cual es una evidencia directa de la disolución de estos minerales.

Por tanto, y a modo de conclusión, comparando la calidad química del agua del lago minero de Aznalcóllar con el conjunto de los demás lagos de la FPI, se deduce que la gestión del agua que se está efectuando actualmente en este emplazamiento minero, y que incluye el vertido de residuos mineros y de lodos de depuradoras a la corta, si bien garantiza un vertido de aguas de calidad aceptable al cauce público, supone como efecto secundario un considerable deterioro de la calidad del agua de la corta, la cual presenta elevadas concentraciones de metales pesados (Mn, Cu, Zn, Co, Ni), e incluyendo elementos altamente tóxicos como As, Pb, Cr o Cd.