



GOBIERNO  
DE ESPAÑA

MINISTERIO  
DE ECONOMÍA  
Y COMPETITIVIDAD



Instituto Geológico  
y Minero de España

# ESTUDIO PILOTO DE DESGASIFICACIÓN CONTROLADA DE UN LAGO ÁCIDO CON ALTA PRESIÓN DE CO<sub>2</sub> DISUELTO

## PROYECTO HERCO<sub>2</sub>







# ESTUDIO PILOTO DE DESGASIFICACIÓN CONTROLADA DE UN LAGO ÁCIDO CON ALTA PRESIÓN DE CO<sub>2</sub> DISUELTO

## PROYECTO HERCO<sub>2</sub>

# Memoria de Proyecto

### **Autores:**

Javier Sánchez España (*Instituto Geológico y Minero de España – IGME*)

Iñaki Yusta Arnal (*Universidad del País Vasco – UPV/EHU*)

Bertram Boehrer (*Helmholtz Center for Environmental Research – UFZ*)

### **Supervisión:**

Jose María Pernía Llera (*Instituto Geológico y Minero de España – IGME*)

---

La presente memoria contiene los siguientes apartados:

1. *Antecedentes y motivación del proyecto*
2. *Objetivos*
3. *Metodología y equipo de trabajo*
4. *Resultados y discusión*
5. *Conclusiones y recomendaciones*
6. *Referencias bibliográficas*
7. *Anexo 1: Publicación resultante de las investigaciones*





Instituto Geológico y Minero de España  
Ministerio de Economía y Competitividad  
Rios Rosas, 23, 28003, Madrid

El presente proyecto ha sido financiado en su totalidad por el Instituto Geológico y Minero de España, a través del Proyecto con número de referencia 2307 (Proyecto HERCO<sub>2</sub>), siendo gestionado y desarrollado desde el Departamento de Investigación en Recursos Geológicos (Área de Aguas Minerales y Drenaje Ácido de Mina).

Madrid, Mayo de 2015



## **Agradecimientos**

Los autores del presente informe expresan su gratitud a la dirección del IGME por haber concedido la financiación necesaria para desarrollar el presente proyecto. Asimismo, agradecemos a la Dirección General de Industria, Energía y Minas (Consejería de Economía, Innovación, Ciencia y Empleo) de la Junta de Andalucía, así como a la Consejería de Medioambiente y Ordenación del Territorio, por permitirnos y facilitarnos el acceso a la corta Guadiana y a otras cortas mineras de la Faja Pirítica para realizar nuestros trabajos de investigación. También agradecemos a Pepe Suárez su amabilidad y su apoyo brindado desde la Asociación Herrerías, que nos han resultado de gran ayuda tanto para el seguimiento de los dispositivos sobre el terreno como a la difusión de los resultados que íbamos obteniendo. Al personal técnico de los laboratorios del IGME (Jesús Reyes, Maite Andrés) por su amabilidad y asesoramiento durante los análisis químicos de aguas y durante los ensayos realizados en el laboratorio. Finalmente, al personal de Piscinas Macías (Valverde del Camino) por el trato recibido y por su asesoramiento en la compra de materiales necesarios para los ensayos que aquí se detallan.





# ÍNDICE

<b>1. Antecedentes y motivación del proyecto</b>	p. 1
<b>2. Objetivos</b>	p. 8
<b>3. Metodología y equipo de trabajo</b>	p. 9
<b>4. Resultados y discusión</b>	p. 15
<b>4.1. Evolución del volumen del lago</b>	p. 15
<b>4.2. Evolución del contenido en gas disuelto</b>	p. 20
<b>4.3. Composición isotópica del CO<sub>2</sub></b>	p. 25
<b>4.4. Evolución del quimismo y estructura física del lago</b>	p. 27
<b>4.5. Controles geoquímicos sobre la concentración de CO<sub>2</sub></b>	p. 35
<b>4.6. Ensayos de laboratorio</b>	p. 38
<b>4.7. Pruebas de desgasificación</b>	p. 44
4.7.1. Sistema de desgasificación 1	p. 46
4.7.2. Sistema de desgasificación 2	p. 49
4.7.3. Evaluación de los sistemas de desgasificación	p. 52
4.7.3.1. Cambios en la estructura física y quimismo del lago	p. 52
4.7.3.2. Cambios en la concentración y presión total de gas disuelto	p. 63
<b>5. Conclusiones y recomendaciones</b>	p. 68
<b>6. Referencias bibliográficas</b>	p. 74
<b>Anexo 1. Publicación resultante de las investigaciones</b>	p. 77



### 1. Antecedentes y motivación del proyecto

Los lagos mineros (o cortas mineras inundadas) constituyen un caso atípico de masa de agua, tanto por sus características geométricas como por la composición química de sus aguas. Morfológicamente, son lagos normalmente de reducidas dimensiones pero muy profundos, y con sus paredes en forma de grandes bancales de roca con pendientes muy fuertes. Químicamente, sus aguas presentan frecuentemente contenidos muy elevados de sulfatos y metales tóxicos debido a su interacción con sulfuros como piritita. Estos lagos se producen durante el abandono y consiguiente inundación (tanto natural, debido al cese de las actividades de bombeo, como artificial) de explotaciones mineras de carbón (lignitos, hullas, antracitas, etc...) y metálicas (Fe, Pb-Zn, S-Pb-Zn-Cu, Sn-W, etc...). Ejemplos clásicos a nivel mundial de este tipo de lagos son los de la región minera del carbón de Lusatia en Alemania (Geller et al., 1998, 2012), o las minas de sulfuros masivos de la Faja Pirítica Ibérica (FPI) en el SW de España (Sánchez-España et al., 2008, 2009; López-Pamo et al., 2009).

En España, tras la crisis y decadencia de la minería metálica en los años 70 a 90, o más recientemente de las explotaciones a cielo abierto del carbón en el NW (p.ej., minas de lignitos de Meirama o As Pontes en A Coruña), se han formado numerosos lagos repartidos por los distintos distritos mineros. Algunos de ellos, debido a sus grandes dimensiones y a unas concentraciones relativamente bajas en sulfato y metales disueltos, están siendo acondicionados para su uso como embalses y abastecimiento de agua potable para poblaciones importantes (p.ej., lago de Meirama en A Coruña, o lago de Reocín en Cantabria; Delgado et al., 2010; IGME, 2010). En otros casos, sin embargo, la extrema acidez y concentración en metales y metaloides tóxicos en el agua hacen inviable cualquier uso o aprovechamiento de sus aguas. El ejemplo más típico y conocido en España de este último caso es el de los lagos ácidos de la FPI (Sánchez-España et al., 2008, 2009, 2011; López-Pamo et al., 2009).

Estos lagos son casi siempre muy ácidos (suelen presentar valores de pH entre 2.0 y 3.5), contienen concentraciones muy elevadas en sulfato (de 2.000 hasta 20.000 mg/L) y metal(oid)es, muchos de ellos tóxicos (e.g., Fe, Al, Cu, Zn, Pb, Cd, Co, Ni, As, Sb, Cr, U). Este quimismo tan adverso, junto con el volumen de agua embalsada (algunos lagos presentan profundidades de hasta 130 m –San Telmo en Huelva, o Los Frailes en Sevilla– y contienen volúmenes de hasta 8

Hm<sup>3</sup> de agua ácida –San Telmo, Aznalcóllar–) hacen económicamente inviable cualquier tipo de proyecto de atenuación por parte de la Administración (todas las minas están abandonadas y no existen compañías mineras que cubran el coste de estos tratamientos).

Desde el Instituto Geológico y Minero de España (IGME), Organismo Público de Investigación adscrito al Ministerio de Economía y Competitividad a través de la Secretaría de Estado de Ciencia e Innovación, se vienen desarrollando en los últimos años diversos proyectos de investigación sobre la formación, evolución y características de los lagos mineros, muy especialmente en la FPI. Estas investigaciones, realizadas en colaboración con centros de investigación y universidades estatales y extranjeras (UPV/EHU, UAM, CSIC-INTA, UFZ), y financiadas por diversas convocatorias competitivas (p.ej., Plan Nacional de I+D) han incluido estudios sobre hidrogeoquímica, biogeoquímica, hidrología, ecología microbiana y limnología física de los lagos.

La gran mayoría de estudios realizados hasta la fecha, tanto a nivel mundial como en España, se han centrado en los controles bióticos y abióticos sobre la composición y evolución de estos lagos, y en el desarrollo de modelos de predicción y actuaciones de mejora de la calidad del agua (Castendyk and Eary, 2009; Geller et al., 2012). Pero existe un problema relacionado con estos lagos que hasta ahora no ha sido objeto de estudio, y que consiste en la posibilidad de acumulación de gas disuelto en su zona profunda como consecuencia de diversos procesos geoquímicos y/o microbiológicos. En algunos casos, como en la mina de Herrerías (Huelva), este contenido en gas disuelto llega a ser tan elevado que alcanza la concentración de saturación (la presión total de gas es igual a la presión absoluta) y por tanto supone un riesgo real para la seguridad de las personas en las inmediaciones de la mina. Tras repetidas visitas y estudios de campo efectuados en los últimos años (2005-2012) en los lagos ácidos de la provincia de Huelva, los investigadores del IGME y otros centros de investigación (Universidad del País Vasco, Helmholtz Center for Environmental Research – UFZ) detectaron este problema que, hasta ahora, había pasado totalmente desapercibido y del que no se tenía constancia en la zona.

El caso de Herrerías constituye un raro ejemplo, no descrito hasta ahora en la literatura científica, de acumulación de gas disuelto en la zona profunda de un lago minero hasta el nivel de suponer una amenaza o riesgo natural por la posibilidad de que se produzca un fenómeno conocido como *erupción límnic*. Este proceso se trata de una exolución repentina del gas disuelto

(CO<sub>2</sub> (ac.) → CO<sub>2</sub> (g)) y el consiguiente escape brusco de esta fase gaseosa por volteo de la masa de agua, de manera similar a como sucedió en los lagos volcánicos africanos de Nyos (1986) y Monoun (1984) en Camerún, donde éstas erupciones provocaron la muerte de cientos de personas y miles de cabezas de ganado (Kling et al., 1987, 2005; Fig. 1). En este tipo de erupciones, grandes cantidades de CO<sub>2</sub> se liberan a la atmósfera, y dado que este gas es más denso que el O<sub>2</sub> y el N<sub>2</sub> atmosférico, desplaza a éstos y hace irrespirable el aire en cientos de metros alrededor de los lagos (Kling et al., 1987).

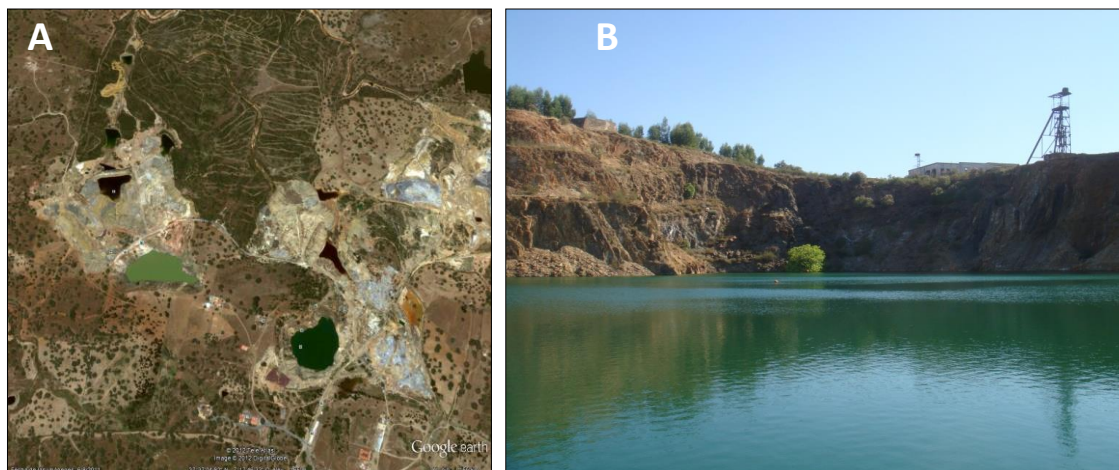


**Figura 1.** (A) Imagen de cabezas de ganado muertas tras la erupción límnic producida en el lago Nyos (Camerún) en 1986. (B) Imagen del lago tras la erupción, que causó la muerte de más de 1700 personas (tomado de <http://frimminjimbits.blogspot.com>).

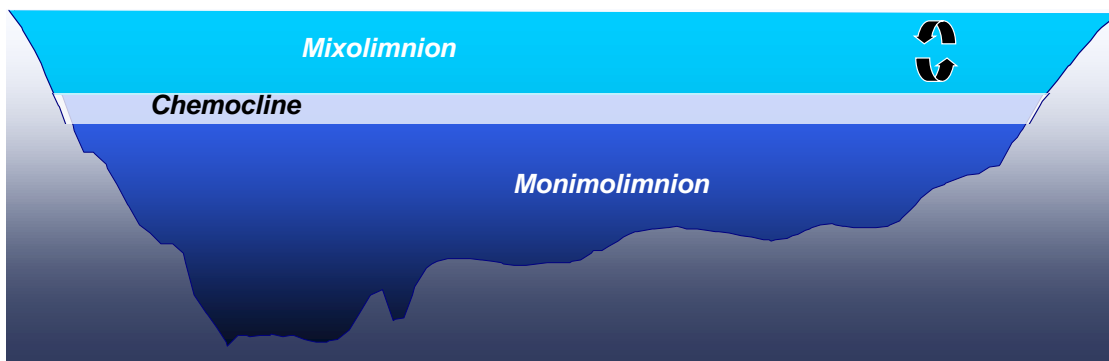
Es importante resaltar que ni el volumen ni las posibles consecuencias de una hipotética erupción límnic en el lago la corta Guadiana en Minas de Herrerías serían comparables a las de los lagos africanos. Sin embargo, el CO<sub>2</sub> acumulado como fase acuosa en el fondo de esta corta supone un riesgo potencial para las personas y animales de la zona circundante a la mina. Cálculos efectuados por el grupo de investigación del IGME indican la posible formación de una nube de CO<sub>2</sub> de unos 5 m de espesor sobre la lámina de agua en el caso de producirse tal erupción. Dicho espesor sería suficiente para provocar la muerte por asfixia de cualquier ser vivo que se encontrara en el interior o alrededores de la corta en el momento de la erupción.

El lago de la corta Guadiana en Minas de Herrerías está aún en fase de llenado (Fig. 2). La corta se abandonó definitivamente en 1991 y desde entonces se inunda a un ritmo sostenido (unos 12 m de subida de nivel entre 2005 y 2015). Actualmente, el lago tiene una superficie de 8.100 m<sup>2</sup> y una profundidad máxima de 66-68 m en su zona central.

Desde un punto de vista limnológico, el lago es meromítico y permanece estratificado durante todo el año (Fig. 3). Presenta una zona superior bien oxigenada y que se estratifica durante el verano (*mixolimnion*) y una zona inferior anóxica y reductora que permanece todo el año aislada (*monimolimnion*), donde se acumula el CO<sub>2</sub> procedente de la minería interior y de la propia corta.

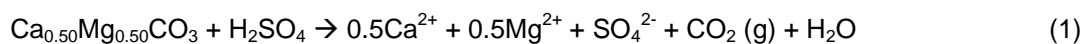


**Figura 2.** (A) Imagen aérea de la zona minera de Herrerías, con el lago de la corta Santa Bárbara (color verde) en el margen izquierdo, y el lago de la corta Guadiana (color oscuro) en el margen inferior derecho. (B) Foto actual (tomada en 2012) desde el interior de la corta Guadiana, con vista de los bancales y al malacate del pozo Guadiana al fondo.



**Figura 3.** Modelo esquemático de estructura física de un lago meromítico formado en una corta minera.

El origen y composición del gas acumulado en este lago ha sido objeto de estudio durante los últimos años por parte de este grupo de trabajo. Los datos químicos e isotópicos de los que se dispone indican que el gas está compuesto fundamentalmente por CO<sub>2</sub>, y parece provenir de la disolución de carbonatos. La reacción de disolución de estos carbonatos (1) libera CO<sub>2</sub> (g) al medio, el cuál se disuelve (CO<sub>2</sub> (g) → CO<sub>2</sub> (ac.)) y se transporta por difusión a la masa de agua circundante.



La compleja estructura geométrica de la mina Herrerías, que incluye galerías subterráneas horizontales y pozos verticales conectados con la corta (Fig. 4) parecen estar favoreciendo el transporte del CO<sub>2</sub> generado en los frentes de disolución y la consiguiente acumulación del mismo en la zona profunda del lago, donde la presión hidrostática (7-8 bares en la zona más profunda) mantiene este gas en estado disuelto.

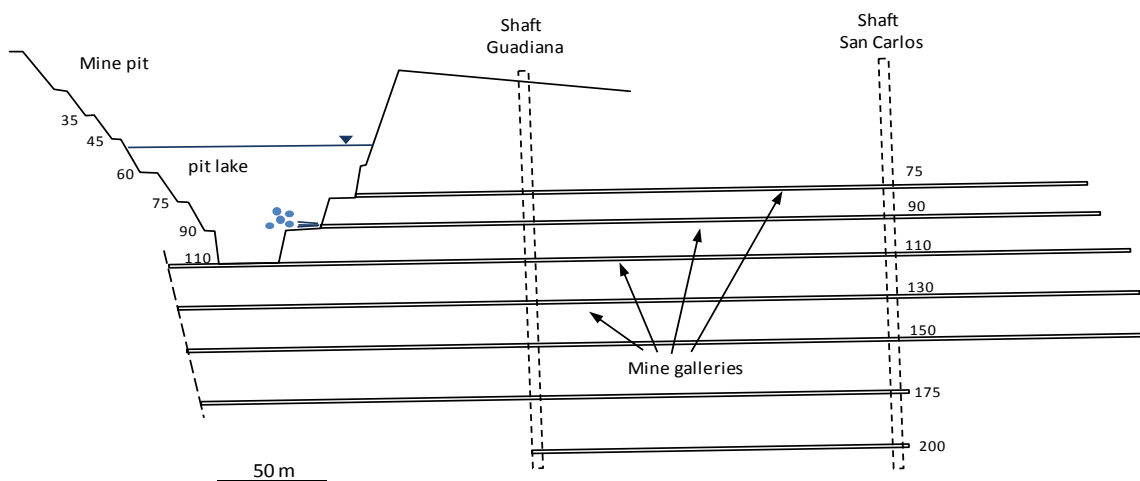


Figura 4. Sección transversal esquemática de la mina Guadiana, Herrerías (Pinedo Vara, 1963).

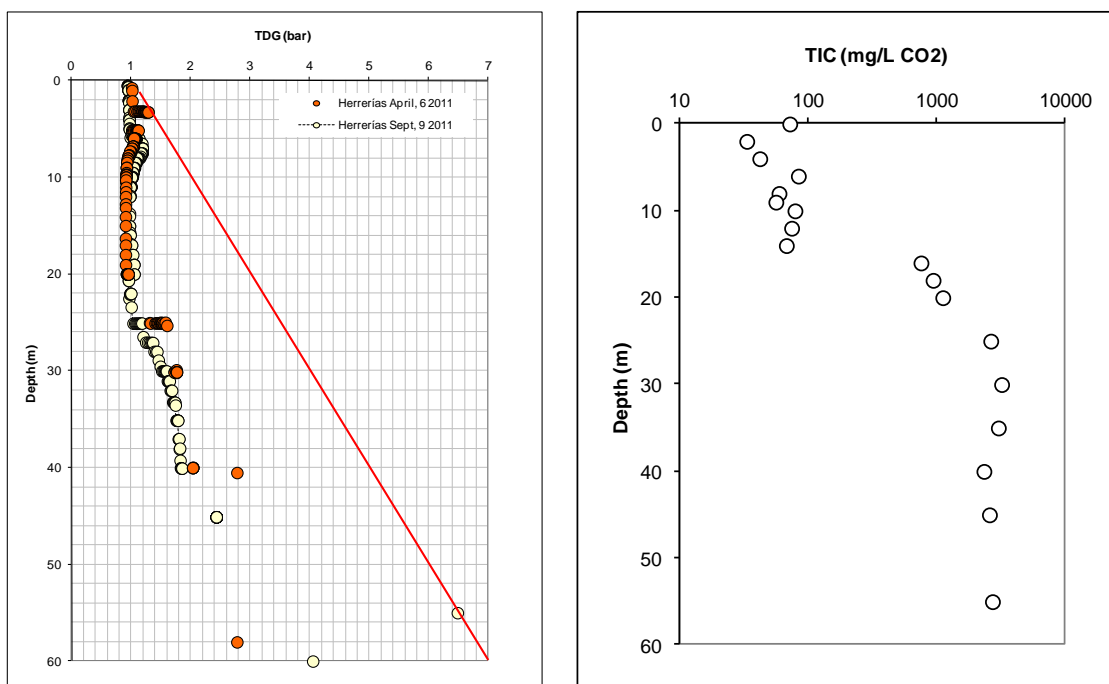


Figura 5. Perfil vertical de presión total de gases en el lago Guadiana (izda.) y concentración de carbono total inorgánico (medido como CO<sub>2</sub>) (Junio de 2010) (dcha.). La línea roja representa la presión de saturación.

Este estado podría llegar a ser inestable, ya que la concentración observada en la zona profunda del lago se sitúa sobre la línea de saturación (Fig. 5), que representa la presión absoluta (presión atmosférica + presión hidrostática).

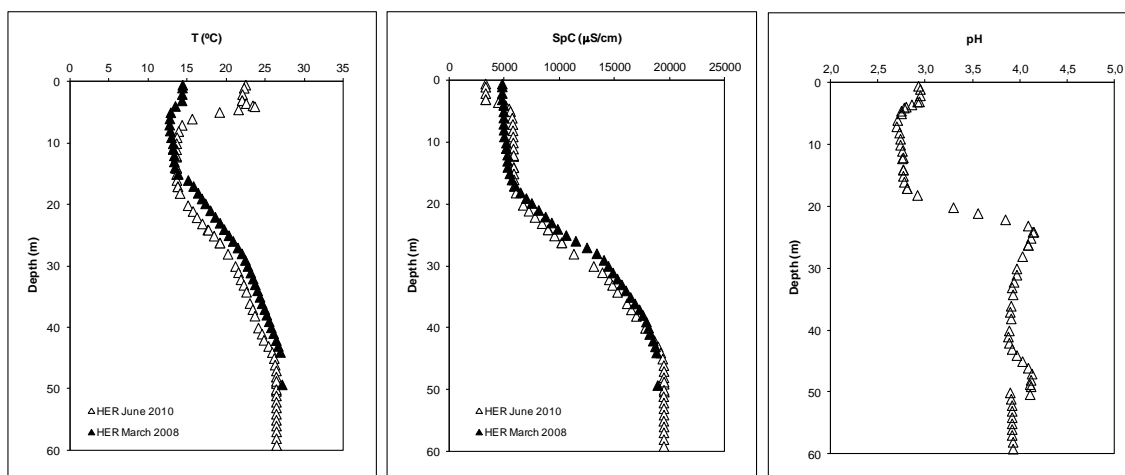
Una vez rebasada la presión absoluta (dada por el espesor de la columna de agua situada por encima de un punto dado), el CO<sub>2</sub> disuelto comienza a formar burbujas (ebullición) que ascienden hasta la superficie (Thiéry & Mercury, 2009; Halbwegs et al., 2004; Halbwegs, 2009). Esta situación de equilibrio puede verse alterada por fenómenos externos tales como un deslizamiento de tierras, desprendimientos, o incluso seísmos de baja intensidad, en cuyo caso el riesgo de una erupción límnic con liberación masiva de CO<sub>2</sub> aumenta.

La concentración de CO<sub>2</sub> en el lago Guadiana es tan elevada que llega a dificultar o incluso imposibilitar la normal ejecución de trabajos rutinarios como el levantamiento de batimetrías o el muestreo de sedimentos. La propia concentración de CO<sub>2</sub> ha tenido que ser estimada mediante métodos de extrapolación y medidas en laboratorio, al estar muy por encima de los umbrales máximos de medida de los sensores e instrumentos comerciales disponibles.

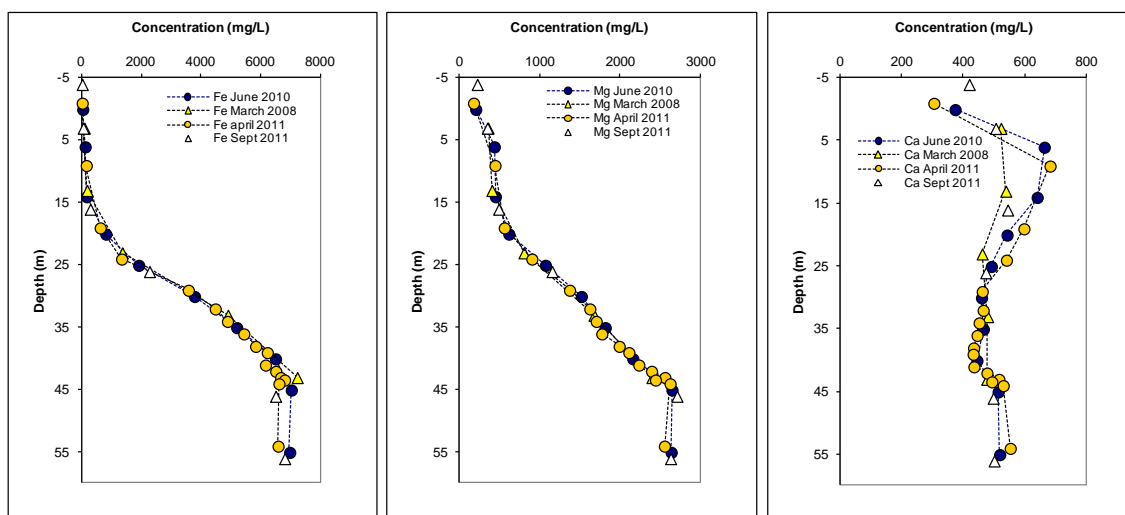
Los perfiles de temperatura (que aumenta notablemente en profundidad), así como de conductividad y de pH (Fig. 6) refuerzan la hipótesis de una entrada de agua subterránea a la corta en profundidad (preferentemente, por el nivel 90, correspondiente a una profundidad de 40-45 m en el lago; Fig. 4). La hipótesis actual con la que se trabaja es que el CO<sub>2</sub> se transporta con el agua subterránea que está inundando el lago, y que una vez en éste queda atrapado en profundidad.

Los perfiles químicos de evolución vertical de concentración de elementos como Fe, Mg y Ca obtenidos durante los últimos años (Fig. 7), sugieren no sólo la disolución de piritita en profundidad (proceso descrito), sino también de carbonatos ricos en Mg. La falta de correlación entre los contenidos en Mg y Ca sugieren la disolución de un carbonato tipo dolomita, y la posible precipitación de yeso en el interior del lago o mina.





**Figura 6.** Perfiles verticales de temperatura (*izda.*), conductividad específica (*centro*) y pH (*dcha.*) tomados en el lago de Herrerías en diversos momentos (Marzo 2008 y Junio 2010).



**Figura 7.** Perfiles verticales donde se muestra la evolución del contenido en hierro (*izda.*), Mg (*centro*) y Ca (*dcha.*) disueltos en profundidad, según análisis efectuados en diversas campañas (2008-2011).

En las actuales circunstancias, no se tiene seguridad sobre el estado del sistema  $\text{CO}_2$  (aq)  $\leftrightarrow$   $\text{CO}_2$  (g) (equilibrio o no equilibrio), ni de la evolución que pueda tener esta trampa artificial de  $\text{CO}_2$  a corto-medio plazo. En vista de las posibles consecuencias que pudiera tener un desprendimiento de terreno o deslizamiento de ladera en esta mina, se pretende proponer a la Administración competente (Junta de Andalucía) una actuación de desgasificación controlada, similar a como se ha hecho en los lagos africanos, y que tan buenos resultados ha dado en estos sistemas volcánicos (Kling et al., 2005; Halbwachs, 2009).

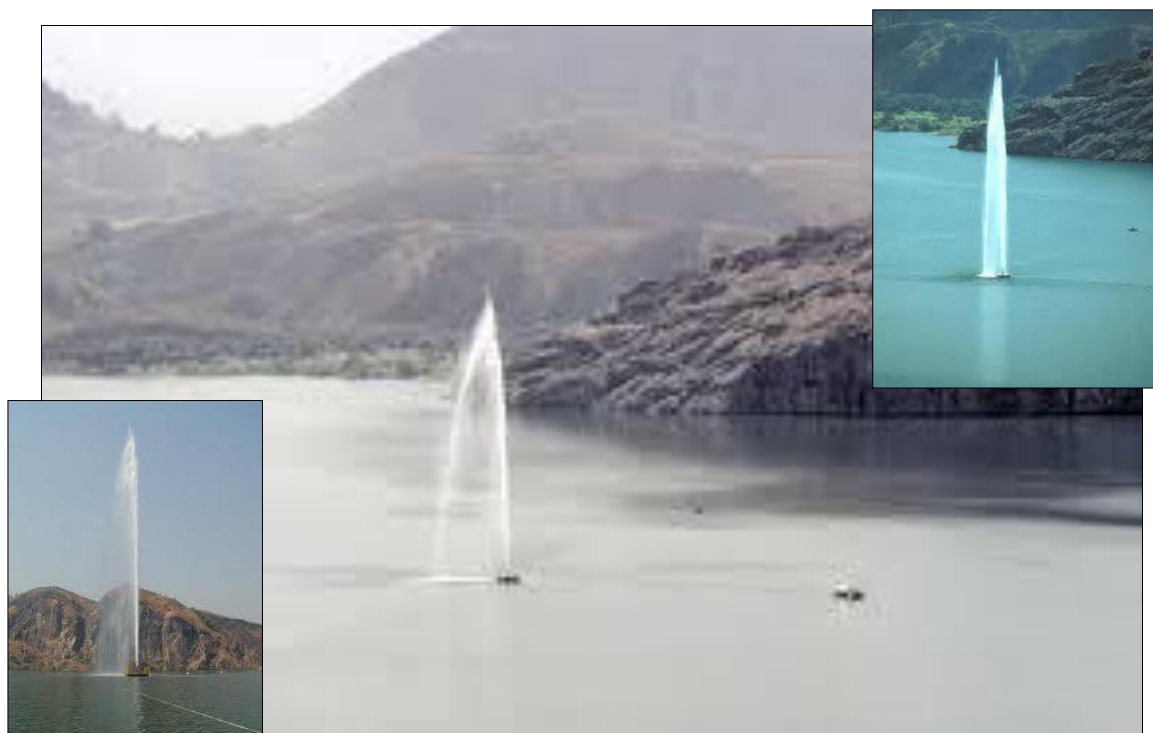
Previamente a esta recomendación, se ha considerado necesario realizar un estudio piloto donde se prueben las actuales hipótesis de trabajo y se ensayen los procedimientos, materiales y

protocolos a emplear en el plan de actuación a mayor escala, así como sus posibles consecuencias (p.ej., posibles cambios en el quimismo, estratificación o estabilidad de la masa de agua). Con este objetivo se propuso el presente proyecto, que ha sido desarrollado en el periodo de tiempo comprendido entre Octubre de 2013 y Abril de 2015.

Esta memoria presenta los principales resultados y conclusiones del estudio, así como recomendaciones para la futura gestión de esta corta minera.

### 2. Objetivos

El objetivo del presente proyecto ha sido el de confirmar, mediante un estudio piloto, la viabilidad de un hipotético proyecto de desgasificación controlada mediante la instalación de una tubería de desgasificación (“*degassing pipe*”), siguiendo la metodología llevada a cabo en los lagos Nyos y Monoun en el año 2001 (Halbwachs et al., 2004; Fig. 8).



**Figura 8.** Imágenes del sistema de desgasificación instalado en el lago Nyos (Halbwachs et al., 2004).

La instalación de un sistema más o menos robusto (y que quede fijo en el lago mediante el empleo de varias líneas de fondeo y sistemas de flotación, tuberías de un grosor y tipo de material adecuados, etc.), requiere de cálculos precisos y de un estudio técnico detallado. Por este motivo, han realizado una serie de ensayos de escala piloto en campo con el fin de evaluar la conveniencia o no de proponer esta actuación.

Además de evaluar las distintas posibilidades de desgasificación, se han efectuado todos los cálculos necesarios para dimensionar la futura instalación (p.ej., gradiente de presión en la columna de agua, elección de la profundidad adecuada para la instalación del sistema, caudal de trabajo deseable, prueba de diferentes materiales para valorar su resistencia).

Asimismo, se han establecido los protocolos y metodología más convenientes para el proyecto a gran escala, y se han valorado sus posibles costes de ejecución. Se ha pretendido, por tanto, establecer las bases para un futuro proyecto técnico-científico en el lago de la corta Guadiana en Minas de Herrerías. De ejecutarse finalmente, este proyecto podría llegar a tener cierta repercusión internacional en la comunidad científica, al ser éste el primer caso de desgasificación controlada de un lago en Europa. Además de las evidentes ventajas para la seguridad en la zona (al disminuir la presión total de gases hasta niveles alejados del umbral de saturación), constituiría un excelente laboratorio de pruebas para posibles actuaciones del mismo tipo en otros lagos de la Faja Pirítica u otros distritos mineros del mundo con problemática similar.

Otro de los puntos de interés del presente proyecto es de índole científica, ya que se ha estudiado y definido con precisión la procedencia y mecanismos de transporte del CO<sub>2</sub> desde la zona interior de la mina (galerías, pozos) hasta el interior del lago (naturaleza del área fuente, etc.). Finalmente, se ha probado instrumental científico de reciente desarrollo o adquisición (tanto del UFZ como del IGME) y que supondrá una mejora sensible en la precisión de futuros estudios.

### **3. Metodología y equipo de trabajo**

Durante el periodo 2010-2012, y en el contexto de un proyecto de investigación financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación (Plan Nacional de I+D, Proyecto BACCHUS, Ref. CGL2009-09070) y centrado en el estudio de varios lagos ácidos de la FPI, se incluyó al lago de Guadiana en Minas de Herrerías dentro de un programa de monitorización y muestreo periódicos, con lo cual se tenía un grado de conocimiento aceptable sobre el quimismo del lago y su estacionalidad. Durante el presente proyecto, se han efectuado cuatro campañas de campo (diciembre 2013-abril 2015) para efectuar los trabajos necesarios (Fig. 9). Los trabajos han incluido las siguientes tareas:

**3.1. Perfiles verticales de parámetros físico-químicos.** Se han levantado perfiles verticales de temperatura (T), pH, potencial redox (ORP), oxígeno disuelto (OD), conductividad específica (CE) y

salinidad (Sal), con el objetivo de seguir la evolución estacional de la estratificación y quimismo del lago. También se han comparado estos perfiles tomados en distintas campañas para evaluar la influencia de los pequeños ensayos de desgasificación realizados sobre la estabilidad del lago. Para esta tarea se ha utilizado una sonda multiparamétrica MS5 de Hydrolab© (Hach Lange®) en modo manual, conectada a un cable de 100 m de longitud y controlada mediante un dispositivo PDA (Fig. 13). Los trabajos se efectuaron siempre desde un bote neumático tipo Zodiac, desplazado hasta la orilla del lago mediante un vehículo todo-terreno (Figs. 9, 11 y 14).

**3.2. Batimetría de detalle.** Se ha efectuado una batimetría detallada para perfilar con precisión la morfología actual de la corta y dimensionar las cubetas más profundas del lago, así como la posible presencia de escombros, sedimentos o desprendimientos depositados en el fondo. Para este fin, se han utilizado eco-sondas tipo *fish-finder* de Garmin y Hammingbird. En los casos en los que la capa profunda de gas apantallaba el eco de las eco-sondas, imposibilitando la lectura de profundidad mediante estos instrumentos, las medidas se han efectuado manualmente mediante sonda multiparamétrica y/o nivel acoplado a un peso.

**3.3. Perfiles verticales de presión total de gas (TDG).** Estos perfiles se han realizado con un sensor de Hach instalado en la sonda MS5. Se ha trabajado en tiempo real y en modo automático para detectar posibles cambios diurnos/nocturnos debido a variaciones de temperatura. También se han hecho barridos laterales para identificar puntos de entrada del gas y gradientes de presión. Las lecturas obtenidas se han usado para efectuar cálculos de presión y concentración de gas.

**3.4. Muestreo de agua y sólidos de la zona profunda.** Estos muestreos han permitido el posterior análisis de gases (mediante cromatografía) y químico-mineralógico de sólidos (mediante microscopía electrónica de barrido –SEM–). Esta tarea ha permitido determinar cualitativamente qué gases, además del CO<sub>2</sub> (fase predominante) están presentes en el lago y qué sólidos se están formando como consecuencia de diversos procesos. Estos otros gases que *a priori* podrían existir en el lago incluían H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S o CH<sub>4</sub> (que han sido detectados a muy baja concentración en otros lagos). Para estos trabajos se ha empleado una botella limnológica tipo *Van Dorn* (KC-Denmark; Fig. 14b), además de trampas de sedimentos. El carbono inorgánico disuelto (DIC) se midió mediante un espectrofotómetro portátil DR2800 de Hach (Fig. 14c).

Los datos recopilados durante la primera y segunda campañas de campo se emplearon para el diseño de las pruebas de desgasificación efectuadas en las siguientes visitas. En estas pruebas se han considerado distintos materiales entre los comercialmente disponibles, siendo finalmente el polietileno de alta densidad el escogido para la canalización del agua cargada de gas disuelto desde zonas profundas hasta la superficie del lago, dado que este material proporcionaba una alta resistencia a la presión interna y una alta durabilidad, a la vez que una baja densidad que lo hacían fácilmente manejable durante las operaciones de transporte e instalación. Por motivos de seguridad, el personal involucrado en estas pruebas estuvo equipado en todo momento con equipos de respiración autónomos (*MSA AirXpress*), así como de chalecos salvavidas y otros sistemas de seguridad, incluyendo motor eléctrico y detector de CO<sub>2</sub> en aire (Figs. 10-12).

Los datos recogidos durante las campañas de campo se han analizado posteriormente en la oficina, y han sido utilizados para el diseño de un sistema definitivo que pudiera ser construido e instalado en el futuro.

Los trabajos enumerados han sido ejecutados por los siguientes investigadores:

Investigador	Centro	Tareas principales
Javier Sánchez España (JSE)	IGME	<i>Investigador principal, Coordinación, Cálculos geoquímicos, diseño y ejecución de los ensayos. Monitorización.</i>
Iñaki Yusta Arnal (IYA)	UPV/EHU	<i>Estudios mineralógicos y petrológicos, diseño y ejecución de los ensayos.</i>
Bertram Boehrer (BB)	UFZ	<i>Cálculos físicos, análisis de la estabilidad limnológica, Diseño y ejecución de los ensayos.</i>

Los tres componentes del equipo de investigación poseen el grado de Doctor. JSE es científico titular en el IGME, especializado en hidrogeoquímica, y ha actuado de coordinador e Investigador Principal. IYA es profesor titular de la Universidad del País Vasco y ha realizado los estudios mineralógicos. BB es físico en el UFZ (Magdeburgo, Alemania) y la Universidad de Heidelberg, y está especializado en el estudio de la estabilidad y estratificación de lagos.

Asimismo, el trabajo ha contado con la supervisión de Jose María Pernía, Ingeniero de Minas y Jefe del Área de Aguas Minerales y Drenaje Ácido de Mina del IGME.



**Figura 9.** Vista panorámica de la corta inundada de Guadiana en Minas de Herrerías. Trabajos de monitorización en el centro del lago desde una Zodiak (Diciembre de 2013).



**Figura 10.** Equipos autónomos de respiración y chalecos salvavidas empleados durante los trabajos de monitorización y muestreo en el lago de la corta Guadiana.



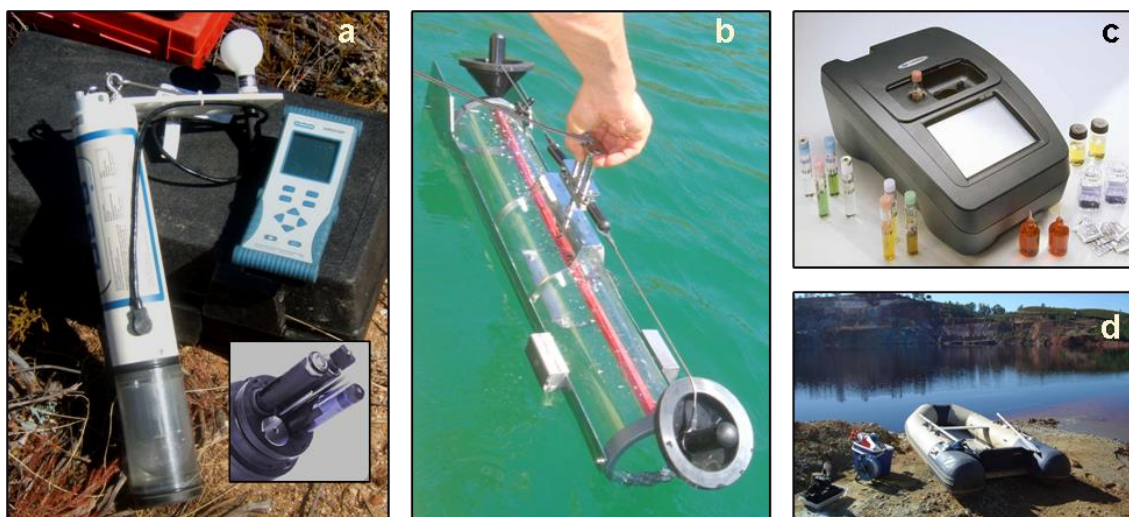
**Figura 11.** Trabajos rutinarios de monitorización en la zona profunda del lago (70 m).



**Figura 12.** Medidor de concentración de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub> (g)) en aire, utilizado en algunas de las campañas de campo realizadas en la corta Guadiana.



**Figura 13.** Material científico utilizado durante los trabajos de campo. De arriba hacia abajo y de izquierda a derecha: cable de suministro eléctrico para bomba sumergible para toma de muestras de agua profunda para medida de concentración de gases, cable de sonda multiparamétrica (100 m), PDA de control de la sonda, imagen de la sonda MS5 sumergida y equipada con sensor TDG para medida de gases disueltos.



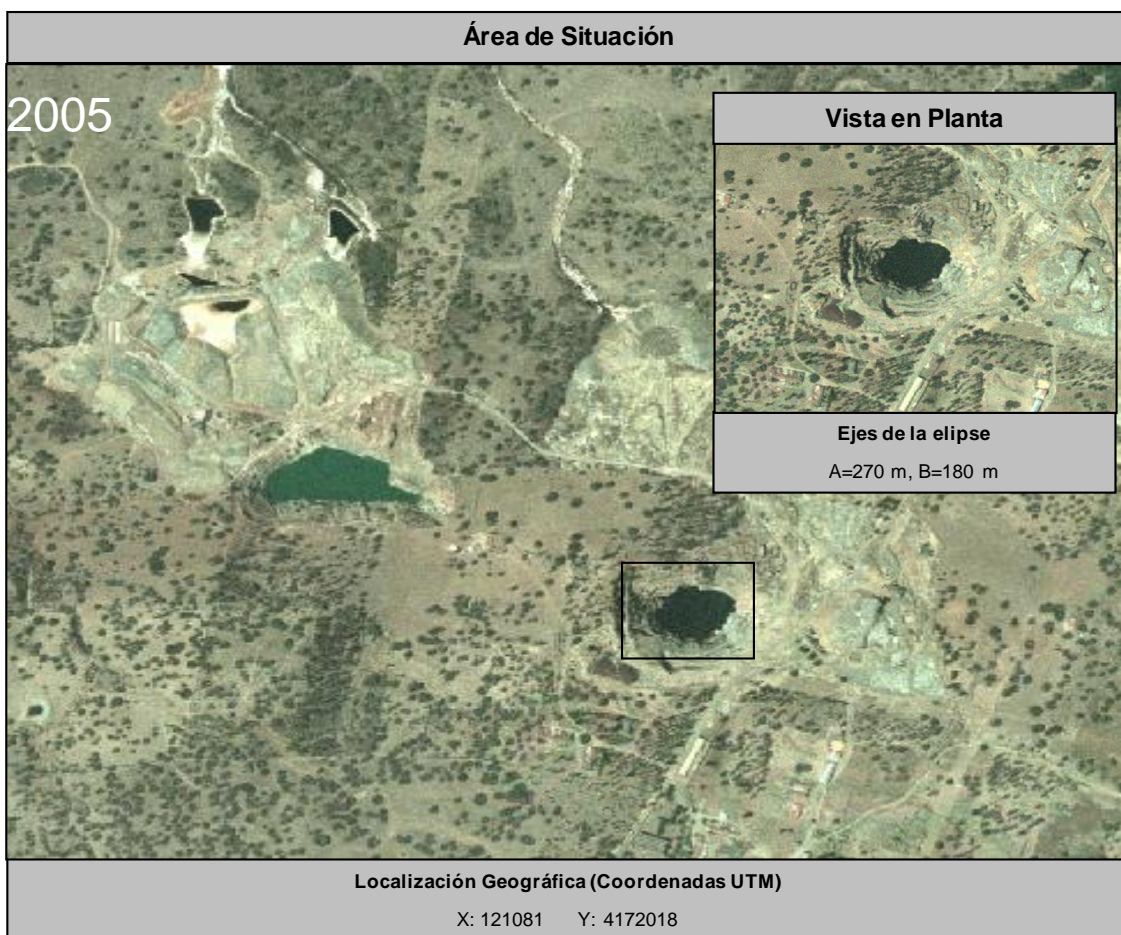
**Figura 14.** Equipos utilizados habitualmente en estudios hidrogeoquímicos en los lagos ácidos de mina de la Faja Pirítica: (a) Sonda multiparamétrica DS5 de Hydrolab (Hach) para medida en continuo de parámetros físico-químicos (pH, Eh, T, CE, OD); (b) Botella limnológica Van Dorn (KC Denmark) con capacidad de 5 L para muestreo de aguas en profundidad; (c) Espectrofotómetro portátil DR2800 (Hach) para medida en campo de concentración de diversos solutos, incluyendo carbono inorgánico total (como  $\text{CO}_2$ ); (d) Bote neumático Zodiac.



#### 4. Resultados y Discusión

##### 4.1. Evolución del volumen del lago

Un aspecto importante a considerar en la evolución del lago es que la corta Guadiana está aún en fase de llenado, y no presenta por tanto un equilibrio hidrológico. El seguimiento del nivel del agua del lago mediante medidas directas y mediante la comparación de fotografías aéreas y panorámicas del lago efectuadas en diferentes fechas ha permitido cuantificar el ritmo de llenado (Figs. 15-17). En el período comprendido entre 2005 y 2012, el nivel del lago aumentó unos 10 m, lo cual ha provocado un notable cambio en la geometría de la superficie del lago visto en planta (Figs. 15 y 16). Este aumento del nivel del lago corresponde aproximadamente a un bancal completo (Fig. 17).



**Figura 15.** Imagen de la zona minera de Las Herrerías tomada en 2005, con vista aérea de sus dos cortas, Guadiana (recuadro) y Santa Bárbara. Nótese la diferente coloración del agua en ambas cortas, como consecuencia de su diferente composición química (pH~3.0 y Fe(III) como catión disuelto predominante en Guadiana y pH~5.0 y Al disuelto predominante en Santa Bárbara). Compárese con imagen más actual de 2012 en Figura 16.

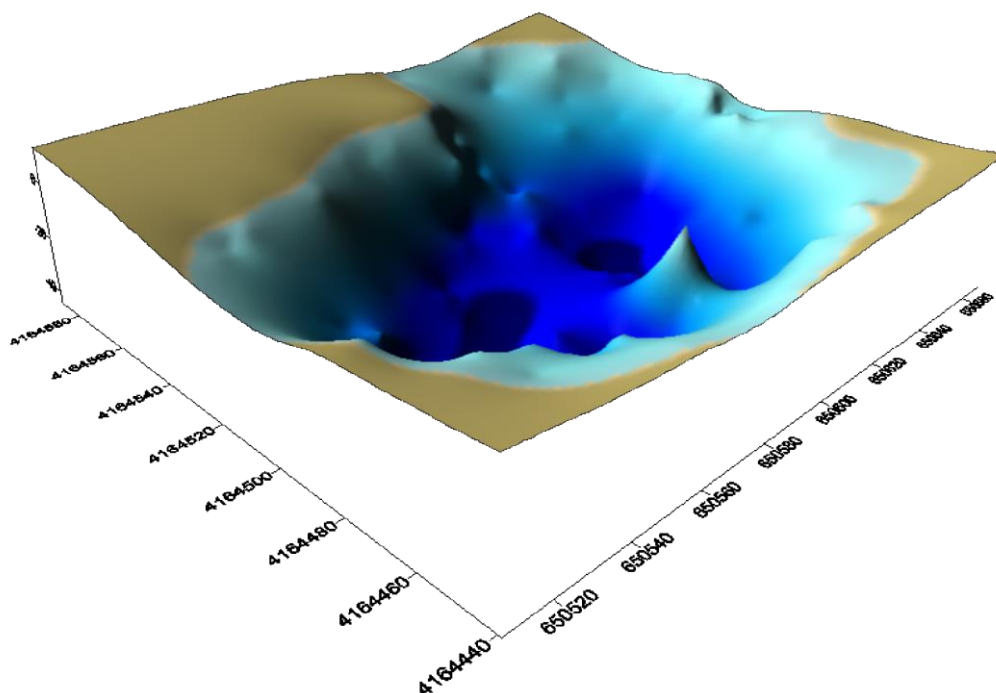


**Figura 16.** Imagen de la zona minera de Las Herrerías tomada en 2012, donde se aprecia el aumento del área superficial y volumen del lago formado en Corta Guadiana, así como su distinta morfología en vista aérea (compárese con imagen de la Figura 15).

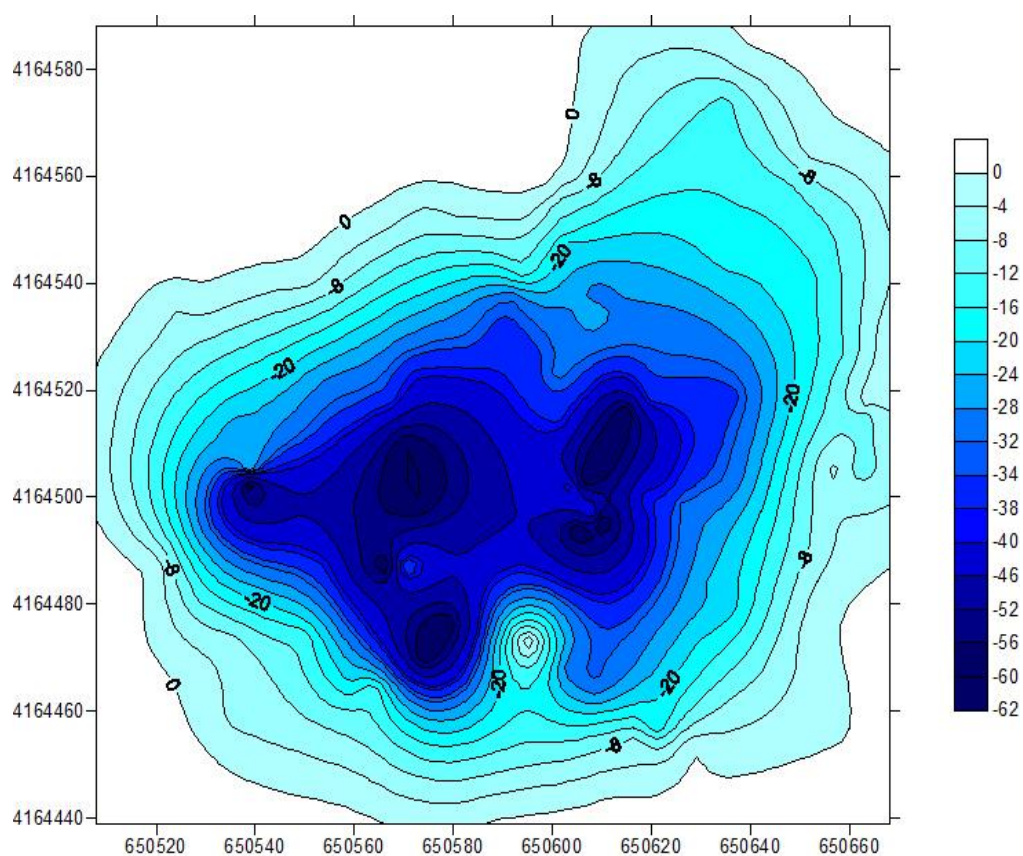


**Figura 17.** Vista panorámica de la corta Guadiana tomada en 2005, donde se ha indicado el nivel del agua en 2012. La subida de nivel en este periodo representa aproximadamente un bancal (alrededor de 10 m).

Un objetivo inicial del proyecto fue el de terminar de definir la geometría de la corta Guadiana y la batimetría del lago. El aspecto de la corta en 3-D, tal como se definió en 2012, se muestra en el bloque de la Fig. 18, y el mapa batimétrico correspondiente a 2013 se proporciona en la Fig. 19.



**Figura 18.** Boque 3-D con la geometría de la corta Guadiana, donde se recrea la morfología actual de la cubeta del lago, incluyendo las dos sub-cubetas y el cono de escombros que existe en el fondo de la corta. Bloque realizado con Surfer 8.0 (Golden Software) a partir de los perfiles batimétricos.



**Figura 19.** Mapa batimétrico del lago de la corta Guadiana correspondiente al año 2012 (profundidades en metros). Mapa proyectado con Surfer 8.0 (Golden Software).

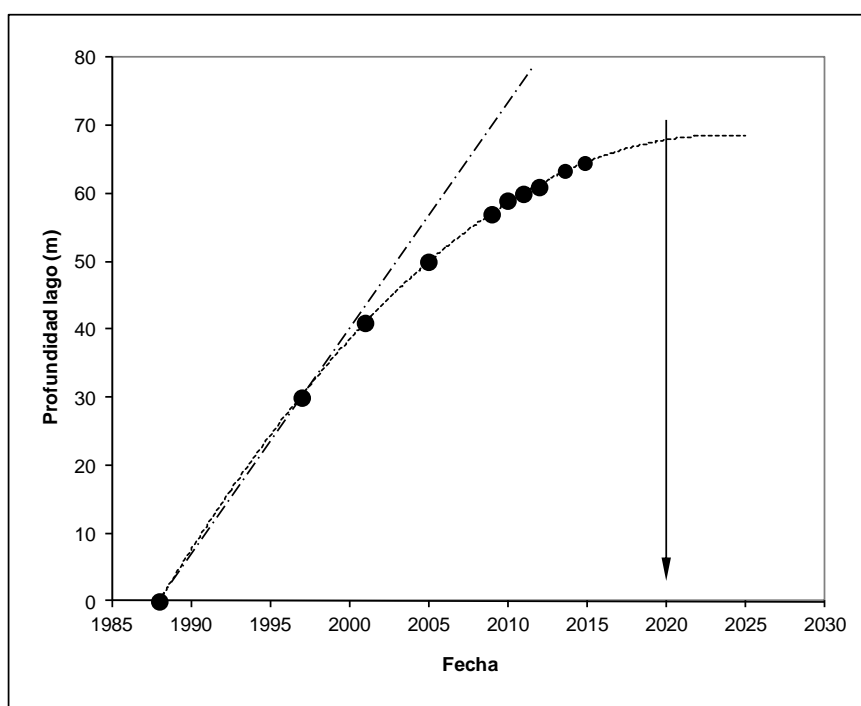
Las Figuras 18 y 19 muestran que la corta presenta dos cubetas en su parte central, separadas por un pequeño resalte intermedio. La profundidad máxima registrada en esas dos cubetas es de 66 a 68 m. Es precisamente en la parte profunda de estas dos cubetas donde se concentra el CO<sub>2</sub> disuelto. Una de ellas está conectada con la minería de interior y con el pozo Guadiana a través de una galería horizontal situada en los pisos 75, 90 y 110 (Fig. 4).

La medición de profundidad mediante ecosondas convencionales es sólo posible cuando la embarcación está situada sobre los bancales periféricos, obteniéndose lecturas de hasta 40 m de profundidad. Cuando las mediciones se realizan en la zona central del lago, la elevada concentración de CO<sub>2</sub> apantalla la señal acústica del transductor acoplado a las sondas y esto produce una lectura anómala que corresponde más o menos con el límite superior de la capa saturada en gas. En estas condiciones, la medida de profundidad hubo de realizarse manualmente mediante sonda multiparamétrica (que incorpora sensor de profundidad *in situ* con calibración barométrica) y/o mediante nivel acoplado a una plomada.

Las Figuras 18 y 19 también muestran con claridad el carácter abrupto, casi vertical, de las paredes de la corta, y la práctica ausencia de ninguna plataforma más o menos plana. Esta forma de cono que presenta la corta le confiere al lago un valor muy elevado de profundidad relativa. Este parámetro, definido como  $Z_r = [50Z_m\sqrt{\pi}] / [\sqrt{A_o}]$  (donde  $Z_r$  es la profundidad relativa (en %),  $Z_m$  es la profundidad máxima en m, y  $A_o$  el área superficial en m<sup>2</sup>). En el caso de la corta Guadiana, este parámetro  $Z_m$  presenta un valor en torno a 45, que es de los más altos de los observados entre los más de veinte lagos mineros estudiados hasta la fecha en la Faja Pirítica (Sánchez-España et al., 2008, 2013; López-Pamo et al., 2009). Una implicación importante de esta alta profundidad relativa es que dificulta los procesos de mezcla y homegenización física (volteo) del lago, y por tanto favorece el carácter meromítico del mismo (Anderson et al., 1985; Doyle y Runnells, 1997; Wetzel, 2001). Las células de convección generadas por el viento no llegan a penetrar hasta niveles tan profundos, y el agua de la zona inferior permanece estratificada y por tanto, aislada permanentemente de la atmósfera oxidante (Fig. 3). La capa superior que se mezcla y sí está influenciada por las variaciones meteorológicas estacionales (el mixolimnion) presenta un espesor de unos 20 m, siendo el resto del lago (20 a 67 m de profundidad), la capa anóxica permanente o *monimolimnion*.

Por otro lado, también se aprecia un cono de derrubios o escombros en el fondo de la corta (Figs. 18-19), que estaría probablemente ya en la corta en el momento de su abandono y comienzo de su inundación.

La proyección de profundidades registradas en el lago durante los últimos cinco años (2010-2015) junto con estimaciones de épocas anteriores basadas en la comparación de fotografías, permite establecer una curva de llenado que sugiere que el lago no se estabilizará hidrológicamente hasta el año 2020, aproximadamente (Fig. 20). Las últimas mediciones efectuadas en abril de 2015, las cuales han permitido verificar una nueva subida del nivel de aproximadamente un metro desde la anterior visita al lago en Octubre de 2014, parecen confirmar esta tendencia, si bien el nivel del lago se encuentra en estos momento a la misma cota que la de una antigua galería horizontal existente en uno de los bancales, lo que podría ralentizar ligeramente el ritmo de llenado observado hasta ahora.



**Figura 20.** Evolución temporal de la profundidad del lago de la corta Guadiana desde el comienzo de su inundación hasta Abril de 2015 (fecha de la última campaña). Los puntos representan medidas directas y/o estimaciones a partir de fotos históricas. La extrapolación de la curva sugiere el año 2020 como posible fecha de estabilización hidrológica del lago.

Debido al continuo aumento de profundidad del lago durante el periodo de tiempo de este estudio, los perfiles verticales se representan a menudo con valores negativos que representan el desfase de profundidad existente con respecto a Junio de 2010 (fecha utilizada como referencia).

#### **4.2. Evolución del contenido en gas disuelto**

El objetivo principal que se persiguió en la primera campaña de campo (Octubre de 2013) fue el de confirmar, mediante métodos de muestreo y análisis más precisos que los utilizados hasta esa fecha, los valores de presión total y concentración de CO<sub>2</sub> disuelto en la zona profunda del lago Guadiana. Para ello, se utilizó una bomba sumergible en profundidad conectada a una batería en superficie, que bombeaba agua profunda a diferentes profundidades (a intervalos de 5 m) y la introducía directamente en bolsas herméticas específicamente diseñadas para el muestreo de gases. De este modo, se evitaba la desgasificación espontánea de las muestras recogidas por métodos estándar y se introducía esta agua directamente en bolsas herméticas específicas para el muestreo de gases. Aunque en el interior de las bolsas se seguía produciendo esta desgasificación (provocada por la diferencia de presión absoluta entre la zona profunda del lago -7-8 bares- y la atmosférica -1 bar-), este gas quedaba almacenado en el interior de las bolsas, que podían ser transportadas, y posteriormente pesadas en el laboratorio. Las bolsas se pesaron vacías, después de su total desgasificación, y finalmente tras vaciarse de agua, se utilizaron las diferencias de peso y volumen determinadas, junto con los valores conocidos de densidad de las fases acuosa y gaseosa y los correspondientes coeficientes de Bunsen, para calcular la presión parcial y concentración total de CO<sub>2</sub> en cada una de las muestras. Además, y simultáneamente a las mediciones anteriores, se recuperaba en su totalidad el gas de las bolsas y se medía en un cromatógrafo para obtener la composición de los gases allí presentes.

En la Tabla 1 se dan los resultados de las mediciones efectuadas en Diciembre de 2013, junto con las concentraciones de CO<sub>2</sub> y otros gases (O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S) obtenidas en campañas previas. También se incluye la composición isotópica del carbono inorgánico ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ ) analizada en Marzo de 2012. Para los primeros 30 metros de columna de agua ya se disponía de medidas de concentración de CO<sub>2</sub> previas mediante mediciones espectrofométricas UV-VIS realizadas in situ. Éstas medidas dieron en su momento concentraciones de 71-83 mg/L CO<sub>2</sub> en los primeros 10 metros del lago (Tabla 1), valores bastante habituales en otros lagos mineros de la zona como San Telmo o Cueva de la Mora (Sánchez-España et al., 2013, 2014). Entre los 15 y los 35 m, las medidas espectrofotométricas dieron valores mucho más altos y que indicaban un claro aumento de la concentración de CO<sub>2</sub> con la profundidad (de 924 a 2980 mg/L CO<sub>2</sub>; Tabla 1).

**TABLA 1. Concentración de varios gases disueltos (O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub>) –medida y/o calculada- y composición isotópica del carbono inorgánico disuelto ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ ) en el lago de la Corta Guadiana en Minas de Herrerías, Huelva (adaptado de Sánchez-España et al., 2014).**

Depth (m)	O <sub>2</sub> <sup>(1)</sup> (mg/L)	H <sub>2</sub> S <sup>(2)</sup> (mg/L)	CO <sub>2</sub> <sup>(3)</sup> (mg/L)	CO <sub>2</sub> <sup>(4)</sup> (mg/L)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ <sup>(5)</sup> (‰)
0	9.3	l.d.	71	l.d.	-6.9
5	10.4	l.d.	83	n.c.	n.a.
10	0.5	0.3	78	n.c.	-10.0
15	0.1	0.2	924	n.c.	-11.0
20	0.1	l.d.	1100	n.c.	-11.1
30	0.0	l.d.	2300	n.c.	-10.6
35	0.0	l.d.	2980	2659	n.a.
40	0.0	l.d.	n.a.	2589	n.a.
45	0.0	l.d.	>3160	3289	n.a.
50	0.0	l.d.	n.a.	4924	-12.3
55	0.0	l.d.	n.a.	4962	n.a.
60	0.0	l.d.	n.a.	n.c.	-18.1

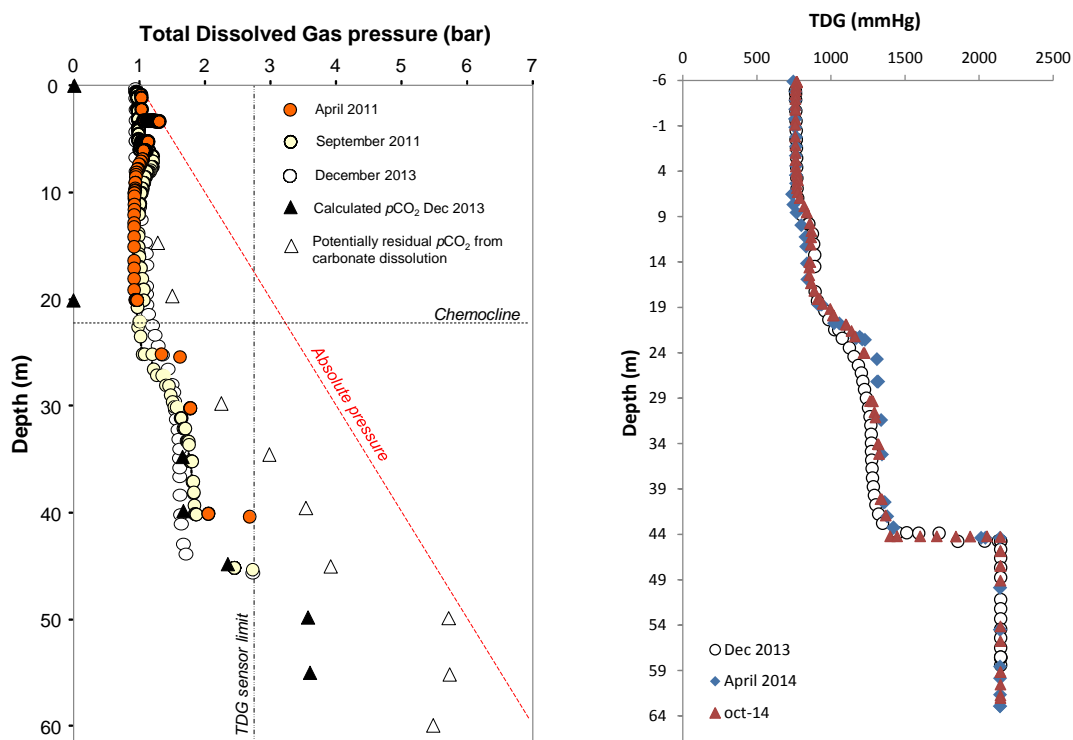
(1) Medido con un sensor de oxígeno disuelto por luminiscencia (LDO) en Septiembre de 2011. (2) Medido in situ con un microsensar en Septiembre de 2011. (3) Concentración de dióxido de carbono medido en Junio de 2010 por espectrofotometría UV-VIS. (4) Concentración de dióxido de carbono obtenido a partir del volumen de gas en bolsas para medida de gases (Diciembre de 2013). (5) Datos isotópicos de carbono inorgánico disuelto ( $\delta^{13}\text{C}$ ) relativos al PDB, medido en Marzo de 2012. *Abreviaturas:* l.d., por debajo del límite de detección; n.c., no calculado; n.a., no analizado (muestra desgasificada).

Por otro lado, las medidas obtenidas por el método de la medida de volumen de gas en muestras tomadas mediante bolsas para gases han permitido cuantificar la concentración de CO<sub>2</sub> en la zona más profunda, lo cuál no había sido posible hasta entonces debido a la mencionada desgasificación de las muestras por los métodos convencionales. La coincidencia de las medidas para las muestras tomadas a 35 y 45 m de profundidad entre los dos métodos (en torno a los 2700-2900 mg/L y los 3100-3200 mg/L CO<sub>2</sub> respectivamente; Tabla 1) indican que el segundo método tiene una buena precisión y proporciona medidas fiables.

La concentración obtenida para la zona profunda (50-55 m) roza los 5000 mg/L CO<sub>2</sub> (Tabla 1), lo cuál representa la concentración de CO<sub>2</sub> disuelto más alta medida en un lago fuera del continente africano, y únicamente es comparable a las medidas en el lago volcánico Monoun de Camerún (Kling et al., 1987, 2005).

Como se puede apreciar en la Tabla, a esas profundidades, la concentración de otros gases presentes en el lago, como O<sub>2</sub> o H<sub>2</sub>S, es prácticamente nula y por tanto despreciable a efectos de su efecto en la presión total de gas disuelto que se discute más abajo. Por tanto, cabe suponer que la presión total de gas disuelto en el lago Guadiana está básicamente determinada por su concentración en CO<sub>2</sub> (es decir,  $p\text{CO}_2 \approx$  presión total de gases disueltos), al ser ésta la fase gaseosa dominante.

La traducción de la concentración de CO<sub>2</sub> a valores de presión total de gas disuelto (TDG) se ilustra en la Figura 21. El valor de TDG se ha medido mediante un sensor específico que incorpora una membrana helicoidal permeable a los gases. Este sensor presenta la gran ventaja de proporcionar una medida fiable y real de la presión total de gas disuelto, y por tanto permite conocer el estado de saturación de un agua con respecto a la solubilidad de los gases. El valor de la presión total de gas disuelto no puede ser nunca superior a la presión absoluta (=presión hidrostática, ocasionada por la columna de agua situada por encima de un punto dado, más la presión atmosférica), ya que por encima de este valor umbral, se produce la exolución del gas, que pasa a fase gaseosa formando burbujas que ascienden por la lámina de agua hasta la superficie.



**Figura 21. (Izda.)** Presión total de gases disueltos (en bares) medida y/o calculada en el lago de la corta Guadiana (datos de Diciembre de 2013; tomado de Sánchez-España et al., 2014). **(Dcha.)** Presión total de gases disueltos (en mmHg) medida en varias campañas durante el presente proyecto (periodo 2013-2014).

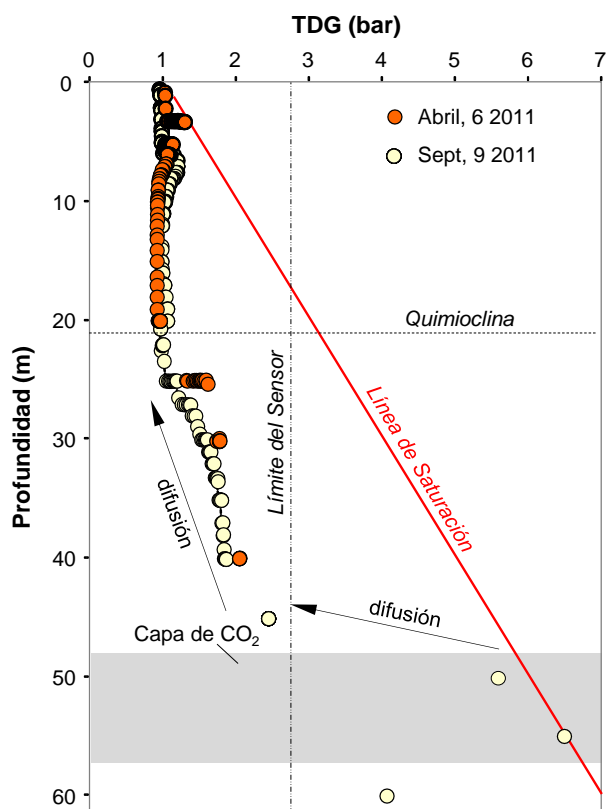


Por el contrario, el sensor TDG presenta la desventaja de tener un límite máximo de medida (en este caso, 2100 mmHg, equivalente a 2.7 bares) a partir del cual no puede efectuarse medida alguna. Este intervalo de medida (0-2100 mmHg) es suficientemente amplio para la medida de TDG en la mayoría de sistemas acuosos, pero resulta insuficiente en el caso del lago Guadiana, como se explica más adelante. Actualmente se mantienen conversaciones con algunas casas comerciales para la fabricación de un sensor que tenga un intervalo de medida más amplio y que permita la medida de valores mucho más altos de presión de gas disuelto, aunque aún no se sabe con certeza cuándo estarán disponibles.

Otra desventaja que presenta el sensor TDG de Hach con el que se ha trabajado es el tiempo de respuesta en condiciones de aumento brusco del contenido en gas disuelto, ya que se requiere un tiempo mínimo en torno a los 20 minutos para asegurar una difusión completa y un equilibrio de la concentración de gas disuelto entre el interior de la membrana y el agua circundante en el que se sumerge el sensor. Este hecho hace que el levantamiento de un solo perfil de presión total de gas disuelto, en el caso del lago Guadiana, sea una tarea lenta y tediosa que implica una inversión considerable de tiempo (varias horas, en función del número de puntos que se elija para el perfil).

Como se observa en la parte derecha de la Figura 21, el perfil TDG indica una presión de gas disuelto constante y en torno a los 760 mmHg (=1 bar=1 atm) en todo el mixolimnion, lo cual es lógico e implica homogenización con respecto a las condiciones atmosféricas, tal y como se ha comentado anteriormente. Una vez en el monimolimnion (a partir de los 20 metros de profundidad), la presión total de gas disuelto aumenta progresivamente hasta alcanzar un valor de unos 1200-1300 mmHg (1.8-1.9 atm) que se mantiene estable en el intervalo de profundidad de los 30 a los 50 metros (Fig. 21). A partir de este nivel, la presión total de gas disuelto se dispara hasta valores muy por encima del límite de medida del sensor (2100 mmHg), y la presión total de gas disuelto debe ser calculada o estimada indirectamente mediante otros métodos, como por ejemplo, la medida de volumen y concentración de gases en bolsas herméticas tomadas a distintas profundidades, o bien usando el método de extrapolación, que utiliza el tiempo de recuperación transcurrido entre medida y medida utilizando una profundidad fija y de presión conocida como referencia intermedia (ver Anexo 1). Mediante estos métodos, se ha podido estimar la presión total de gas disuelto en la zona profunda del lago. Utilizando la Ley de Henry y la correspondiente constante de Henry ( $H=0.034$

mol/(l\*bar) a 25°C), la concentración de CO<sub>2</sub> en torno a los 5000 mg/L (Tabla 1) equivale aproximadamente a una presión parcial de CO<sub>2</sub> de unos 3.6 bares, lo cual representa un bar más que el límite de medida del sensor (Fig. 21). Sin embargo, la presencia de pequeñas concentraciones de otros gases, tales como N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> o CH<sub>4</sub>, podría elevar notablemente este valor de TDG hasta valores cercanos al de saturación. De hecho, las medidas efectuadas por el método de extrapolación (ver Anexo 1), dieron valores TDG de 5.7 bares a 50 m y de 6.5 bares a 55 m (Fig. 22). Estos valores se situaban muy próximos a la línea de saturación que marca la presión absoluta y que indica el posible inicio de la exolución del gas disuelto, y por tanto suponían la confirmación de la existencia de un riesgo real de erupción límnica en el lago Guadiana.



**Figura 22.** Valores de presión total de gases disueltos (en bares) estimados por el método de extrapolación (ver Anexo 1) en la zona profunda del lago de la corta Guadiana (adaptado de Sánchez-España et al., 2014).

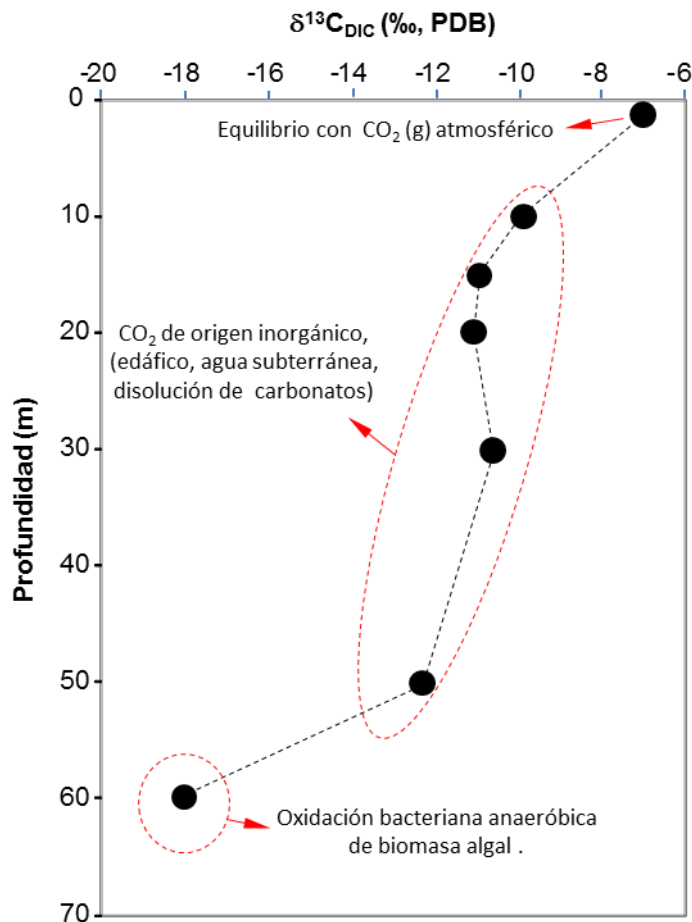
Los datos representados en la Figura 22 sugieren la existencia de una capa saturada en gas disuelto (CO<sub>2</sub>) de unos 10 m de espesor, que coincidiría con la conexión de la corta con una galería subterránea, y a partir de la cuál este gas disuelto se transportaría, por difusión, hacia zonas superiores e inferiores del monimolimnion del lago.

### **4.3. Composición isotópica del CO<sub>2</sub>**

La composición isotópica del carbono inorgánico disuelto que se indica en la Tabla 1 proporciona una valiosa información sobre el origen del CO<sub>2</sub> en el lago Guadiana. El valor de -6.9‰ es característico del CO<sub>2</sub> atmosférico (Fig. 23) y por tanto indica cierto grado de equilibrio y homogenización isotópica de la zona superficial del lago (capa superior del mixolimnion) con los gases de la atmósfera, como cabía esperar.

Por el contrario, los análisis del  $\delta^{13}\text{C}$  obtenidos para niveles más profundos del lago (monimolimnion y zona inferior del mixolimnion) dan valores de -10 a -12‰ que parecen sugerir un origen diferente del CO<sub>2</sub> disuelto (Fig. 23), también inorgánico, pero muy posiblemente por disolución de los carbonatos que puedan contener las rocas, mineralizaciones y residuos presentes tanto en la propia corta como en las galerías y pozos conectados a ésta, así como en las rocas circundantes de la zona y que pudieran atravesar las aguas ácidas en su flujo hacia la corta. Esta posibilidad se discute en más detalle en una sección posterior. Estos valores coinciden con los que habitualmente se dan en el carbono inorgánico disuelto de aguas subterráneas y también en carbonatos (calcitas, dolomitas, ankeritas) de las rocas de la zona (ver Anexo 1).

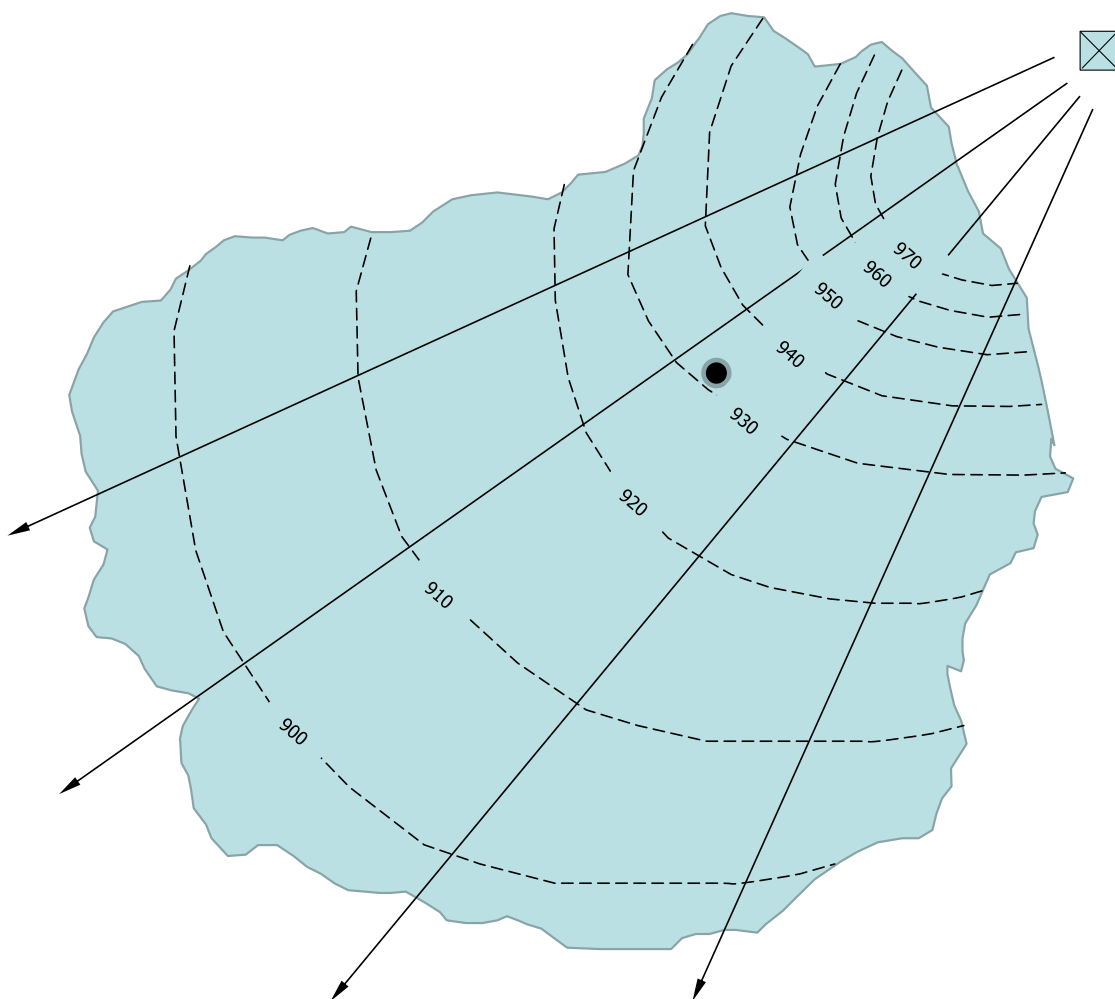
Finalmente, la muestra más profunda (60 m) dio un valor sensiblemente más negativo (-18‰) que parece indicar una mayor influencia de la actividad bacteriana en el contenido de CO<sub>2</sub> disuelto (Fig. 23), probablemente como resultado de la fermentación anaerobia de materia orgánica por bacterias reductoras de Fe(III) y/o bacterias sulfato-reductoras presentes en los sedimentos depositados en el fondo de la corta. Este valor isotópico más ligero de la zona profunda es coherente con los datos mencionados en el apartado anterior, que indican la entrada del CO<sub>2</sub> a la corta desde un nivel por encima del fondo de la misma (Fig. 22). Esto indicaría que el valor de -18‰ podría ser el resultado de la mezcla del CO<sub>2</sub> de origen predominantemente inorgánico y procedente de la disolución de carbonatos en medio ácido y bajo condiciones confinadas, con otro procedente de los sedimentos del lago y de naturaleza biogénica (degradación de materia orgánica) con valores típicamente negativos y del orden de -20 a -25‰.



**Figura 23.** Composición isotópica del carbono inorgánico disuelto en el lago de la corta Guadiana, donde se indica el posible origen del CO<sub>2</sub> a diferentes profundidades. Adaptado de Sánchez-España et al. (2014).

Para corroborar la posibilidad de un origen puntual (y no difuso) del CO<sub>2</sub> disuelto existente en el lago, en alguna ocasión se han realizado barridos laterales para comprobar la existencia de algún gradiente horizontal de presión de gas disuelto en el lago. Un ejemplo de estos barridos se muestra en la Figura 24. Durante estas medidas, el sensor TDG se bajaba a una profundidad determinada y permanecía fijo en ésta mientras la embarcación se desplazaba horizontalmente. Se iban registrando las medidas de TDG en modo automático a razón de una medida cada 30 segundos.

En el mapa de líneas isobáricas de la Fig. 24 se aprecia un ligero gradiente desde zonas periféricas del lago hacia el punto de intersección de la corta con una de las galerías mineras que conecta ésta con el pozo Guadiana, anexo a la misma. Si bien esta medida hay que tomarla con precaución al haber podido estar afectada por procesos tales como corrientes laterales provocadas por el viento, puede constituir una evidencia indirecta del origen subterráneo del CO<sub>2</sub> de este lago.

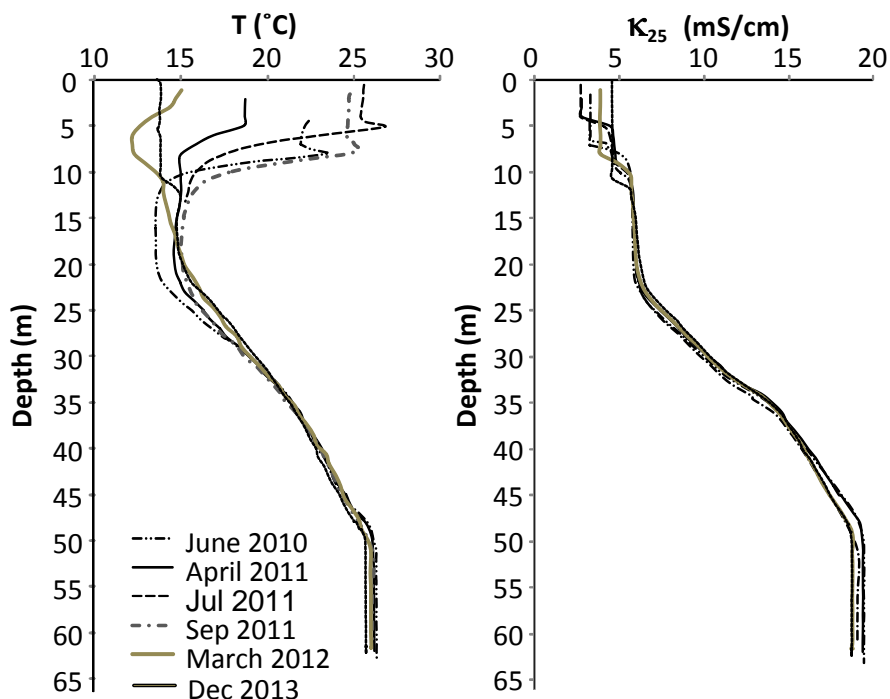


**Figura 24.** Gradiente horizontal de la presión total de gases disueltos medida a 20 m de profundidad (valores en mmHg). Estos valores han sido proyectados sobre la superficie del lago, y muestran un ligero y progresivo aumento de la presión total de gases disueltos desde zonas periféricas del lago hacia la intersección de la corta con la galería que conecta ésta con el pozo Guadiana (tomado de Sánchez-España et al., 2014).

#### 4.4. Evolución del quimismo y estructura física del lago

Otro objetivo importante a cubrir durante la primera campaña efectuada a la corta en Diciembre de 2013 fue el de comprobar si, desde la última visita efectuada a la corta en Marzo de 2012 (con motivo de otro proyecto anterior), se había producido algún cambio significativo en la estructura física (estratificación) o en el quimismo del lago.

Como se puede apreciar en la Figura 25, los perfiles verticales de temperatura y conductividad específica ( $\kappa_{25}$ ) muestran una gran homogeneidad temporal en el monimolimnion, sin apenas variaciones reconocibles entre las sucesivas campañas, y cierta variabilidad estacional en los primeros 10 m de la lámina de agua como consecuencia de la típica estacionalidad climática.



**Figura 25.** Variación vertical de temperatura (Izda.) y conductividad específica ( $\kappa_{25}$ ; dcha.) registrada en diferentes momentos en el periodo 2010-2013. Tomado de Sánchez-España et al. (2014).

Las oscilaciones térmicas del mixolimnion (calentamiento hasta valores de 25-26 °C en la capa superficial del lago durante el verano y enfriamiento hasta temperaturas de 12-13 °C en invierno; Fig. 25) generan un ciclo anual de la estructura física de esta capa del lago, la cual está homogeneizada en invierno y presenta una clara estratificación en la época estival. En este último caso, el mixolimnion se estratifica temporalmente y muestra un *epilimnion* (capa superficial, más cálida y de menor densidad, correspondiente a los primeros 10 m), un *metalimnion* (zona de transición) y un *hipolimnion* (capa inferior, más fría y de mayor densidad).

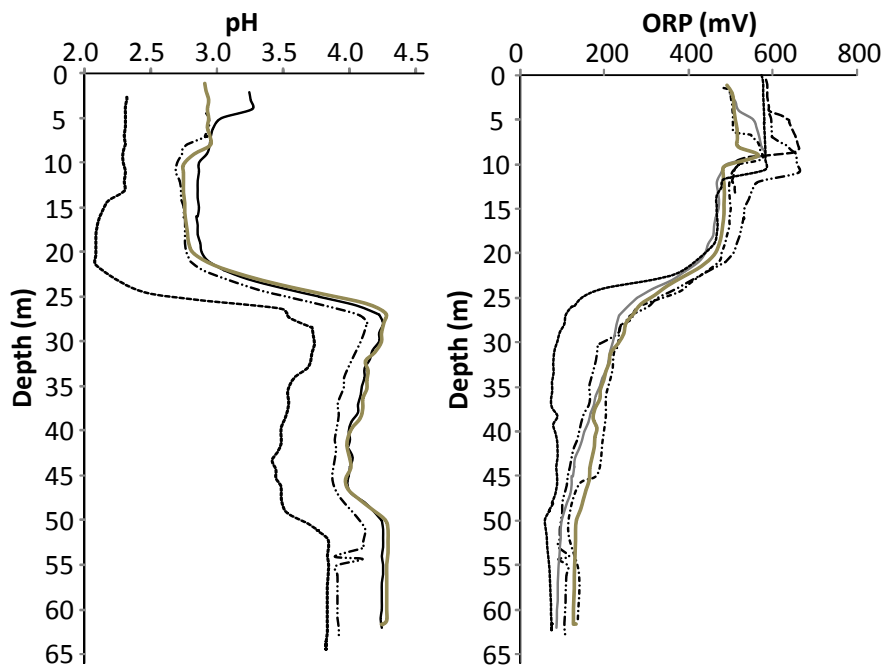
La zona inferior del mixolimnion (zona comprendida entre los 15 y los 20 m de profundidad) no está térmicamente aislada de la zona superior del monimolimnion, tal como se deduce de los perfiles térmicos de la Fig. 25. Por el contrario, existe cierta conducción de calor de manera que el volteo que experimenta el mixolimnion del lago durante el verano, y que provoca su homogeneización térmica, induce un ligero calentamiento en la zona superior del monimolimnion en contacto con este último. Esta leve oscilación térmica es perceptible únicamente en la franja comprendida entre los 20 y los 30 m de profundidad, ya que a partir de esta cota se observa una gran homogeneidad y estabilidad térmica temporal (ausencia de oscilaciones).

Otro rasgo importante de los perfiles de temperatura es el continuo incremento vertical con la profundidad desde los 20 °C a 20 m hasta los 27 °C a 50 m. La capa profunda del fondo del lago, situada entre los 50 y los 65-67 m, presenta un valor constante en torno a esos 27 °C. Esta capa coincide con el intervalo saturado en gas, de manera que este gradiente térmico parece reflejar, en primer lugar, la influencia de la entrada de agua subterránea (agua de mina) a la corta en algún punto de la zona profunda, muy probablemente en la intersección de la corta con alguna antigua galería minera, y en segundo lugar, el carácter exotérmico de algunas reacciones químicas y biogeoquímicas que parecen estar dándose en las labores mineras de interior. En concreto, tanto la oxidación de la pirita, como la disolución de carbonatos, son procesos exotérmicos (generan calor) y pueden inducir un calentamiento significativo en el agua circundante durante la interacción agua/roca (Nordstrom y Alpers, 1999; Sánchez-España et al., 2014). Este hecho podría explicar la elevada temperatura del agua profunda de este lago, anómala en comparación con la de la gran mayoría de lagos mineros de la zona (cuyas aguas basales suelen presentar temperaturas en torno a 12-13 °C).

En cuanto a la conductividad específica, la Figura 25 muestra unos perfiles verticales que se asemejan mucho a los de la temperatura. Oscilación estacional en los primeros diez metros del mixolimnion, homogeneidad en la zona profunda del mismo, gradiente continuo hasta los 50 metros, y de nuevo homogeneidad hasta el fondo del lago. Los valores de conductividad de la zona profunda (en torno a los 19 mS/cm) son muy elevados e indican una concentración muy alta en sólidos disueltos, que como se verá más adelante están fundamentalmente compuestos por ión sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) y cationes metálicos (principalmente Fe(II), además de Mg, Ca, Mn, Al y otros muchos resultado de la disolución ácida de pirita y otros muchos minerales (sulfuros, silicatos, carbonatos) presentes en la mineralización y rocas encajantes.

Los perfiles obtenidos de pH y potencial redox (ORP) también revelan una valiosa información. El pH oscila entre 2,3-3,2 en el mixolimnion y 3,5-4,5 en el monimolimnion (Fig. 26). Estos valores de pH más altos en la zona inferior resultan de la interacción agua/roca (neutralización parcial de la acidez, por disolución de carbonatos y, en mucha menor medida, de silicatos). A su vez, esta ventana de pH muestra dos tamponamientos claramente diferenciados, el del Fe(III) en el mixolimnion, y el del Al en el monimolimnion. La hidrólisis y precipitación de estos dos cationes

liberan protones a la disolución, y por tanto suponen una resistencia química a la subida de pH (sistema tampón) provocada por el consumo de estos protones debido a procesos generadores de alcalinidad tales como la propia disolución de los carbonatos o la reducción bacteriana de Fe(III) (Sánchez-España et al., 2005, 2013).



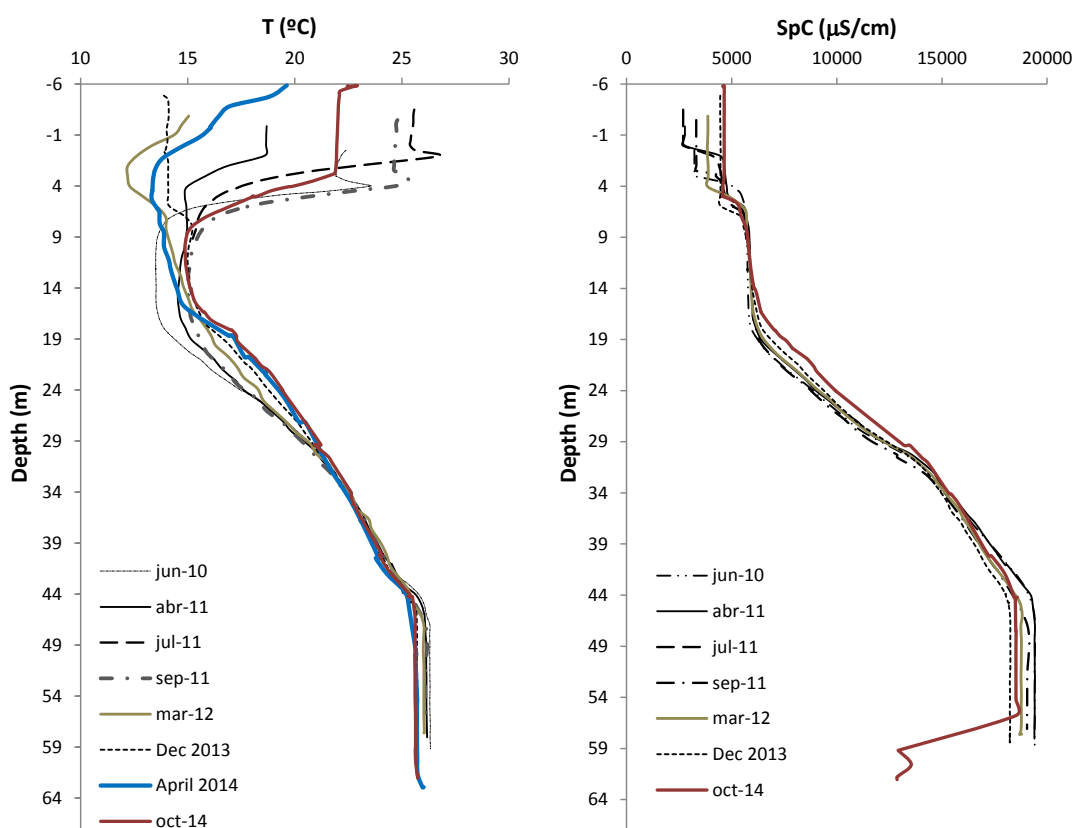
**Figura 26.** Variación vertical de pH (Izda.) y potencial de oxido-reducción (ORP; dcha.) registrada en diferentes momentos en el periodo 2010-2013. Tomado de Sánchez-España et al. (2014).

Con respecto al ORP, los valores son típicos de ambientes oxidantes en el mixolimnion (500-600 mV), y propios de ambientes más reductores en el monimolimnion (100-200 mV; Fig. 26). No obstante, los valores no son tan bajos como los registrados en la zona profunda de otros lagos (p.ej., valores cercanos a cero o negativos en Cueva de la Mora; Díez-Ercilla et al., 2014), e indica un ambiente menos reductor, donde procesos como la sulfato-reducción o la metanogénesis no suelen darse, de manera que es razonable pensar que la biogeoquímica del lago estará fundamentalmente controlada por el ciclo del Fe (oxidación del Fe(II) en la zona superior oxigenada, y reducción del Fe(III) en la zona inferior anóxica).

En el transcurso de las campañas posteriores (Abril y Octubre de 2014), los perfiles verticales de parámetros físico-químicos obtenidos han permitido confirmar las tendencias descritas anteriormente, confirmando la variabilidad estacional de la temperatura y conductividad en el



mixolimnion y la estabilidad y homogeneidad de la misma en el monimolimnion (Fig. 27). No obstante, y aunque la diferencia es apenas perceptible en la Fig. 27 debido a su escala de representación, se observó un ligero enfriamiento del monimolimnion de alrededor de 0.5 °C. Este ligero enfriamiento estuvo acompañado de una ligera disminución de la conductividad, lo cual parece sugerir cierto grado de dilución o mezcla del agua del lago con agua subterránea procedente de la minería de interior. Esta entrada de agua habría sido la causante del aumento del nivel del lago durante el periodo en el que se ha realizado el presente estudio, y el cuál se ha cuantificado en unos 2 metros.

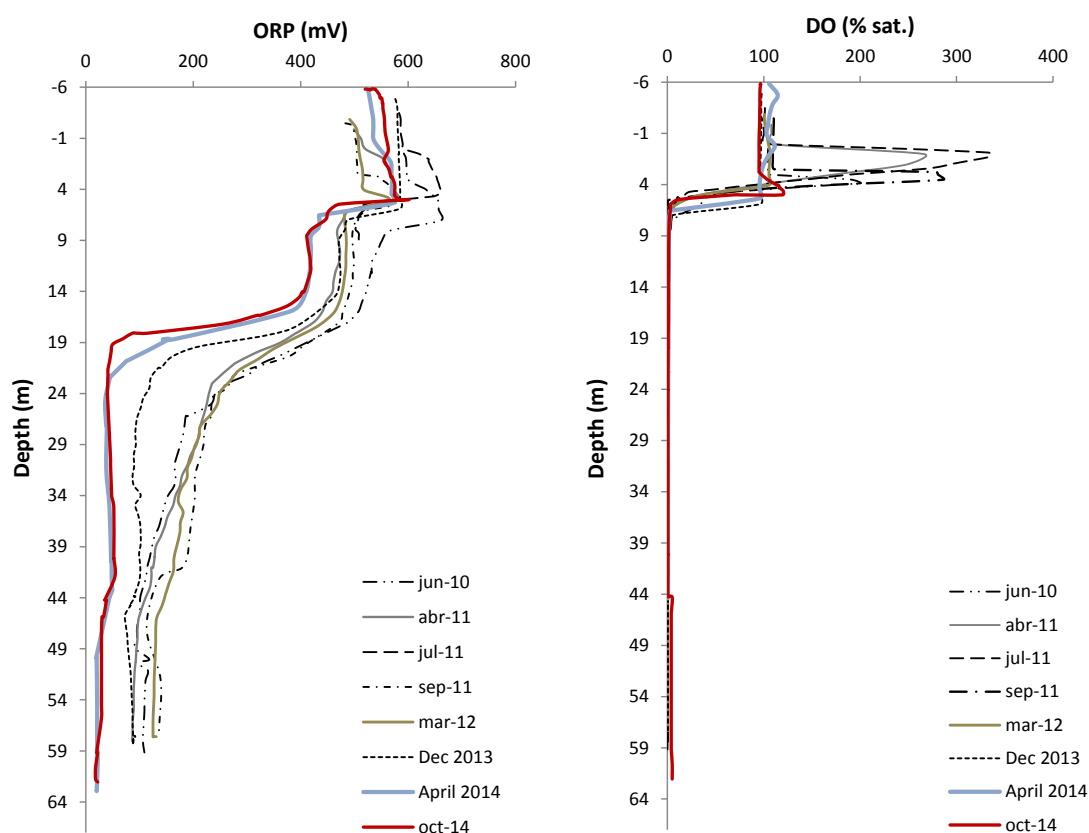


**Figura 27.** Variación vertical de temperatura (Izda.) y conductividad específica (SpC; dcha.) registrada en diferentes momentos en el periodo 2010-2014, y que incluye las últimas medidas efectuadas durante el presente proyecto. Los valores de profundidad negativos del eje vertical denotan la subida del nivel del lago tomando como referencia el nivel del lago medido en Junio de 2010.

Un rasgo a destacar del perfil de conductividad de la Fig. 27 es el brusco descenso de este parámetro cerca del fondo del lago en Octubre de 2014. Este hecho se consideró como una medida anómala debido a un fallo del sensor; sin embargo, este fenómeno se ha observado en ocasiones anteriores (datos no mostrados), y podría indicar la existencia temporal de ciertas parcelas aisladas de agua de menor conductividad en su proceso de mezcla y homogenización con

el resto del monimolimnion. En cualquier caso, de existir, estas diferencias de conductividad detectadas tenderían a desaparecer de forma casi inmediata, por lo que su detección sería en todo caso accidental, y de cualquier modo debe ser tomado con precaución.

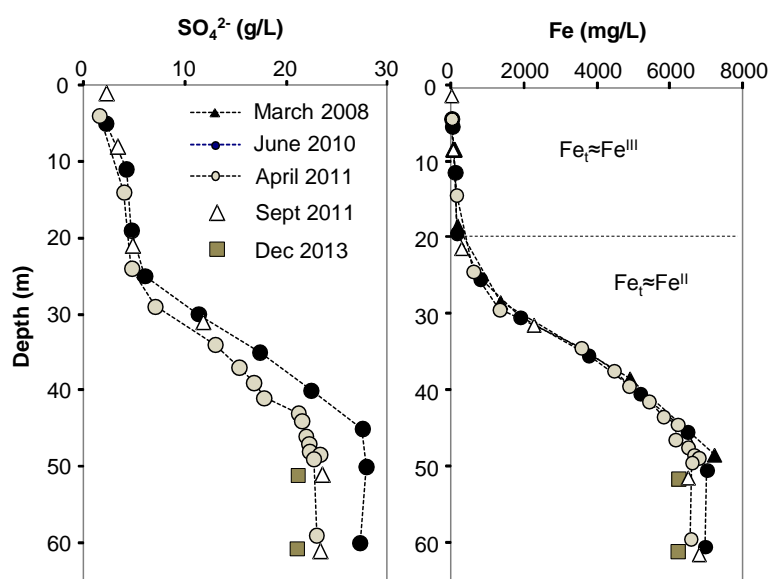
La evolución del ORP durante el año 2014 parece indicar cierta tendencia hacia valores más bajos y cercanos a cero (Fig. 28), lo que implicaría una evolución del conjunto de procesos redox del lago hacia un ambiente ligeramente más reductor que el observado hasta ahora. Por otro lado, los perfiles de oxígeno disuelto (DO) muestran una capa superior (primeros diez metros) bien oxigenada y una anoxia completa en el resto de la columna de agua (Fig. 28).



**Figura 28.** Variación vertical de ORP (Izda.) y oxígeno disuelto (DO; dcha.) registrada en diferentes momentos en el periodo 2010-2014, y que incluye las últimas medidas efectuadas durante el presente proyecto.

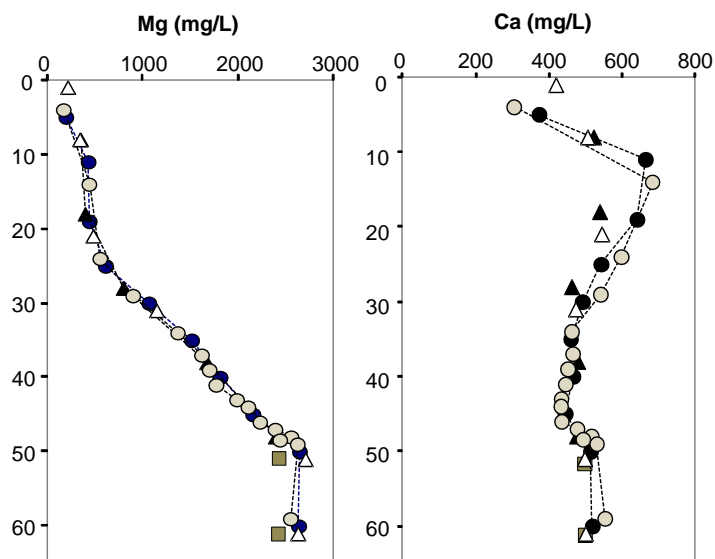
Los picos de OD situados a unos 6-7 m de profundidad, y que llegan a alcanzar y superar porcentajes del 300% (equivalentes a unos 26 mg/L O<sub>2</sub> a 25 °C) están originados por la actividad fotosintética de micro-algas fitoplanctónicas que han colonizado esos niveles y que contribuyen, de esta manera, a la oxigenación del mixolimnion.

Desde el punto de vista químico, aunque en la campaña de Diciembre de 2013 no se realizó un muestreo detallado de la columna de agua, se tomaron dos muestras de la zona profunda del lago para comparar con la información con la que se contaba de estudios previos realizados en 2010 y 2011. Esta comparación permite deducir un ligero descenso del contenido en los dos iones mayoritarios ( $\text{SO}_4^{2-}$  y Fe; Fig. 29), lo que parece estar de acuerdo con el ligero descenso de la conductividad y la temperatura mencionados anteriormente, y que en conjunto indican cierto grado de mezcla y dilución en el monimolimnion del lago durante el periodo de estudio como consecuencia de la entrada de agua subterránea a la corta.



**Figura 29.** Variación vertical de la concentración de sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ; Izda.) y hierro total (Fe; dcha.) medida en diferentes momentos en el periodo 2010-2014, y que incluye las últimas medidas efectuadas durante el presente proyecto.

Este descenso también se observa para otros cationes mayoritarios, tales como el Mg y el Ca (Fig. 30). Un rasgo que tienen en común todos estos iones es su carácter conservativo (no están afectados por reacciones de disolución-precipitación o de absorción-desorción que provoque variaciones en su contenido) por lo que su ligero descenso puede ser tomado como indicativo del grado de dilución de un agua con cierta fiabilidad. En el caso que nos ocupa, esta dilución se ha estimado en alrededor de un 5%, que considerando un volumen de 240.000  $\text{m}^3$  para el monimolimnion, implicaría la entrada de unos 12.000  $\text{m}^3$  de agua a la corta.



**Figura 30.** Variación vertical de la concentración de Mg (Izda.) y Ca (dcha.) medida en diferentes momentos en el periodo 2010-2014, y que incluye las últimas medidas efectuadas durante el presente proyecto.

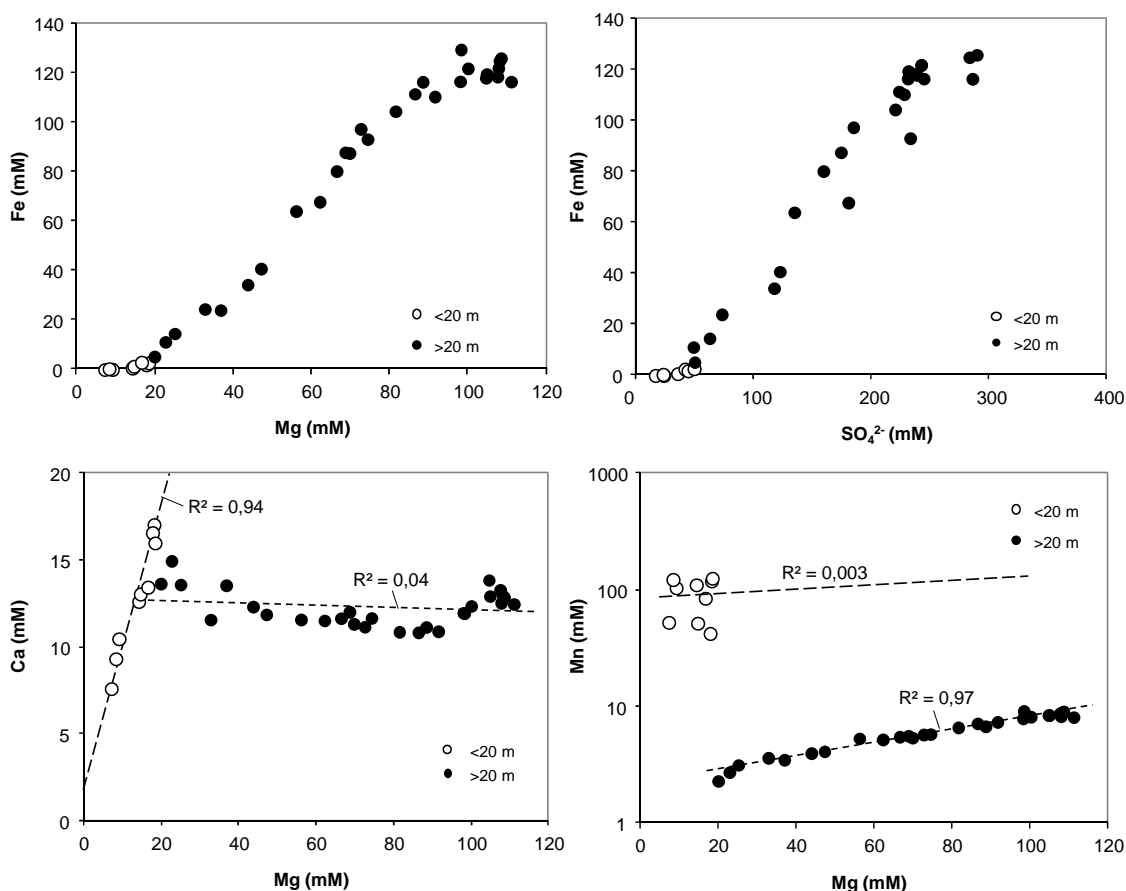
El caso del Ca es distinto al estar este elemento afectado por la solubilidad del yeso. En contraste con la mayoría de sulfatos, habitualmente muy solubles en agua ácida, el yeso sí puede precipitar a los valores de pH que presenta el lago Guadiana siempre y cuando se alcance cierto valor límite de la concentración de Ca (Nordstrom, 2008). Los resultados de investigaciones mineralógicas efectuadas en el transcurso del presente proyecto, y que han incluido estudios de microscopía electrónica (SEM) de filtros saturados con sedimentos suspendidos y de trampas de sedimentos instaladas a diferentes profundidades, han permitido comprobar la existencia de cristalitas de yeso en varias ocasiones y permiten corroborar la precipitación de este mineral (Sánchez-España et al., 2014; véase también Anexo 1). La propia forma del perfil vertical de Ca de la Fig. 30, notablemente diferente a los del resto de iones ( $\text{SO}_4$ , Fe, Mg) denota un descenso de su concentración en el monimolimnion por precipitación de yeso, el cual también se ha detectado mediante difracción de rayos-X (DRX) en muestras de sedimentos del fondo de la corta.

En la sección siguiente se explican con mayor detalle los principales mecanismos de control geoquímico sobre la concentración de  $\text{CO}_2$  en el lago de la corta Guadiana.

#### 4.5. Controles geoquímicos sobre la concentración de CO<sub>2</sub>

Utilizando datos de diversos estudios previos, se han establecido correlaciones inter-elemento entre los principales iones presentes el lago Guadiana utilizando diagramas binarios (Fig. 31).

La excelente correlación entre el ión Fe y el ión SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> era previsible e indica un origen común que es la disolución de la pirita, mineral predominante en la mina, y cuyo tamaño de grano fino y naturaleza fracturada y brechificada la hacen, al igual que en el resto de minas de la Faja Pirítica, sumamente reactiva al contacto con el agua y el O<sub>2</sub> (Sánchez-España et al., 2005).

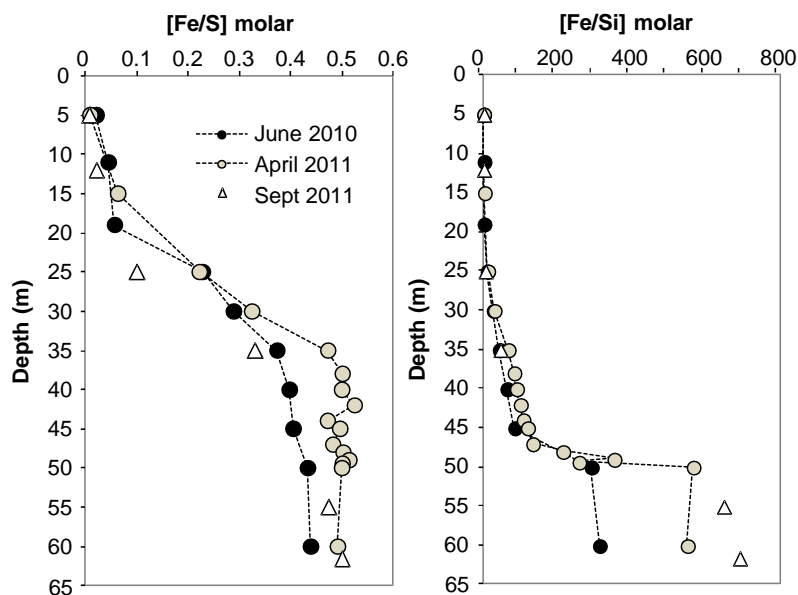


**Figura 31.** Diagramas binarios y correlación existente entre los contenidos de diversos elementos. Se distinguen las muestras de profundidad inferior o superior a 20 m. Tomado de Sánchez-España et al. (2014).

Esta huella química de la disolución de la pirita en medio ácido es también evidente en los valores del ratio Fe/S molar del agua del lago, y el cual en el monimolimnion se aproxima a un valor de 0.5 (Fig. 32) que es exactamente el teórico de la estequiometría de la pirita (FeS<sub>2</sub>).

La buena correlación existente entre Fe y Mg (Fig. 31) también sugiere una fuente mineral común. Dado que la pirita no contiene Mg, la fuente de este catión hay que buscarla en minerales

de ganga acompañantes de este sulfuro en las mineralizaciones, tales como silicatos (p.ej., clorita) y/o carbonatos (dolomita, calcita magnésiana). La buena correlación existente entre Mg y Mn (catión este último abundante a nivel de trazas en los carbonatos, pero relativamente escaso entre los silicatos) sugieren que buena parte del Mg provendría de la disolución de los carbonatos, lo cual es coherente con la cinética de disolución de estos minerales, mucho más rápida en medio ácido que la de los silicatos, que presentan unas tasas de disolución mucho más lentas.

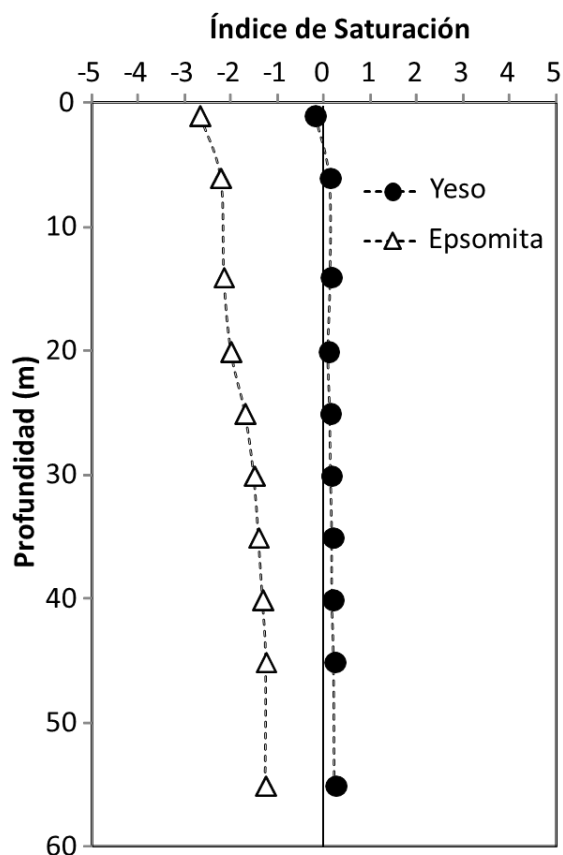


**Figura 32.** Variación vertical del ratio Fe/S molar (Izda.) y Fe/Si molar (dcha.) calculado para diferentes momentos en el periodo 2010-2011.

En este punto, cabe destacar que el contenido en Mg (en torno a 2.500 mg/L Mg; Fig. 30) es el más alto de todos los medidos hasta la fecha en lagos mineros de la Faja Pirítica, y figura entre los más altos de los medidos en un agua ácida de cualquier parte del mundo (Sánchez-España et al., 2005, 2008, 2013, 2014). Considerando el origen antes mencionado para este catión, las implicaciones de esta concentración tan elevada de Mg son importantes, ya que suponen la disolución de una gran cantidad de carbonato magnésico (calcita-Mg, dolomita), lo que conlleva necesariamente la liberación de cantidades igualmente importantes de CO<sub>2</sub> al medio ácido circundante (en proporciones molares de 1:1 a 1:2, dependiendo de la naturaleza del carbonato en cuestión). Si esta liberación de CO<sub>2</sub> se produce en sistema abierto a presión atmosférica, el gas se escapa a la atmósfera y no tiene repercusión ninguna sobre el medio acuoso en el que se produce la disolución. Por el contrario, cuando esta disolución se produce en un sistema cerrado

(=confinado) y sometido a una alta presión absoluta, el CO<sub>2</sub> liberado permanece disuelto y queda atrapado en el medio circundante. A tenor de los datos de los que se dispone en estos momentos, este último caso es el que parece estar ocurriendo en la corta Guadiana, donde los frentes de reacción (disolución) se estarían dando preferentemente en bancales inferiores de la corta y/o en paredes de galerías y pozos mineros conectados a ésta. Habría que incluir en la roca reactiva el material estéril de relleno utilizado en las actividades extractivas de interior, que intentaban el aprovechamiento máximo de la masa mineral, dejando escasos pilares (Pinedo Vara, 1963).

La correlación entre Mg y Ca en el monimolimnion no es buena debido a la diferente reactividad de estos cationes (Mg conservativo y Ca afectado por precipitación de yeso). El control de la solubilidad de este último mineral sobre la concentración de Ca disuelto se ilustra bien en la Figura 33, que muestra la evolución del índice de saturación del yeso (CaSO<sub>4</sub>•2H<sub>2</sub>O) y de la epsomita (MgSO<sub>4</sub>•7H<sub>2</sub>O). Este índice se define como  $IS = \log [IAP / K_{sp}]$ , donde IAP es el producto de actividad iónico y K<sub>sp</sub> es el producto de solubilidad de una fase mineral dada (Nordstrom, 2008).



**Figura 33.** Variación del índice de saturación (SI) de yeso y epsomita con la profundidad en el lago Guadiana (tomado de Sánchez-España et al., 2014).

El IS de la epsomita, sulfato muy soluble, permanece en todo momento en valores negativos que indican subsaturación (=tendencia termodinámica a la disolución de esta fase). Por el contrario, el IS del yeso permanece en valores muy ligeramente positivos y cercanos a cero que sugieren equilibrio de solubilidad y un claro control de este mineral sobre la concentración de Ca.

El efecto de una precipitación continuada de yeso en las aguas del lago Guadiana explicaría la aparente falta de calcio con respecto al magnesio, ya que en principio, y dado su más que probable origen común a partir de un carbonato magnésico, cabría esperar una concentración igualmente elevada de Ca en el lago que, evidentemente, no se observa. Aunque la concentración inicial de Ca en las aguas profundas del lago podría haber estado también en similares proporciones molares a las del Mg, la precipitación de yeso durante más de dos décadas (las que lleva la corta inundada), explicarían el fuerte descenso de este catión y su aparente déficit con respecto al Mg.

#### **4.6. Ensayos de laboratorio**

Además de los trabajos mencionados anteriormente, la campaña de Diciembre de 2013 también sirvió para recoger algunas muestras de rocas volcánicas y sedimentarias de los alrededores de la corta minera Guadiana y del pozo anexo en Minas de Herrerías. El objetivo de este muestreo de rocas fue el de comprobar si en el entorno de la mina existen materiales geológicos de alta reactividad en contacto con agua ácida. En concreto, se quería constatar la presencia y abundancia de carbonatos en las rocas que conforman los bancales de la corta y que predominan en la zona. Para ello, se tomaron fragmentos grandes de diversas tipologías de rocas (desde lavas espilíticas básicas y rocas piroclásticas ácidas hasta pizarras). Parte de estos fragmentos se llevaron a la Universidad del País Vasco (Dpto. Mineralogía y Petrología) para confeccionar láminas delgadas que permitieran estudiar la paragénesis mineral mediante un microscopio petrográfico de luz polarizada. Este estudio petrográfico se complementó con análisis de difracción de rayos X (XRD) para identificar las fases minerales predominantes en las rocas.

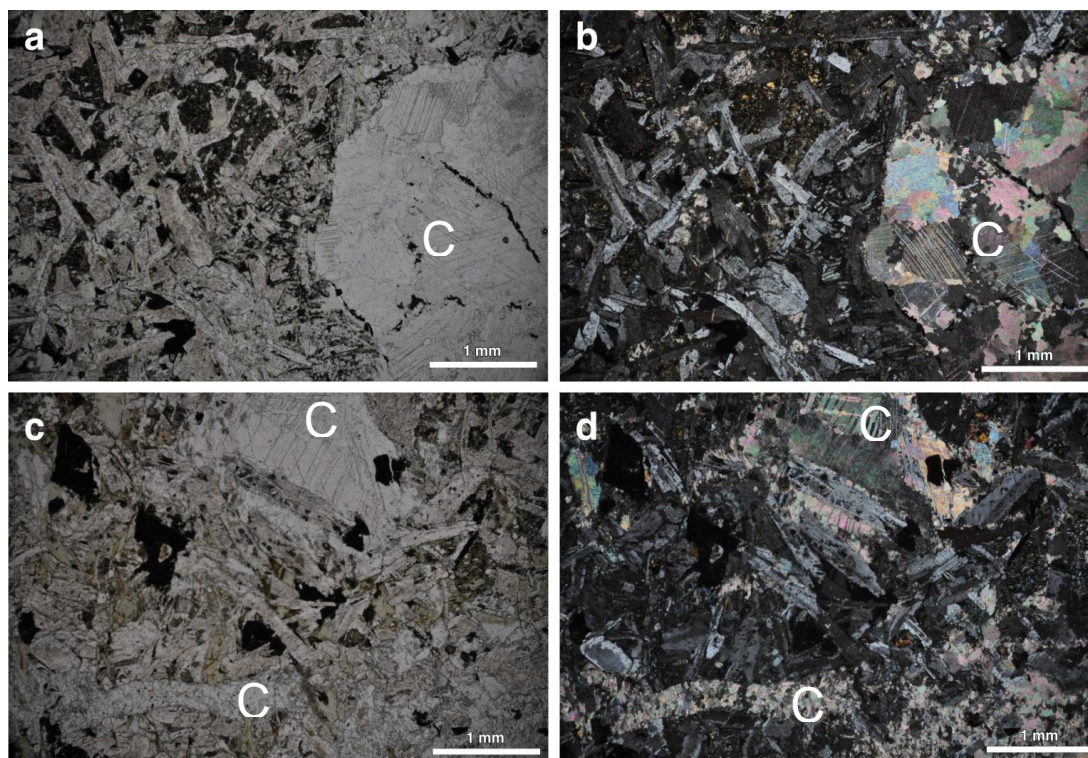
Otra parte de las muestras se trasladó a los laboratorios del IGME en Tres Cantos, donde se clasificaron y fragmentaron con ayuda de una maza para obtener fragmentos más pequeños que utilizar en experimentos de ataque ácido. A continuación, se resumen los resultados de estos dos trabajos complementarios.



### 4.6.1. Estudio petrográfico

La mineralización de Herrerías y sus rocas encajantes apenas han sido objeto de estudio, y son muy pocos los trabajos que se han podido encontrar en la bibliografía sobre la mineralogía de sus menas. Entre los trabajos que hemos podido encontrar con alguna reseña sobre la mineralogía de este yacimiento, tanto Doestch (1957) como Leguey et al. (1977) mencionan la presencia de carbonatos (calcita, dolomita) como minerales de ganga relativamente frecuentes y también asociados a fracturas, aunque no llegan a cuantificar de forma precisa la abundancia de estos minerales a escala de mina. Sin embargo, la vecina corta de Santa Bárbara (situada a escasos metros de la de Guadiana), también inundada, fue una explotación a cielo abierto de una mineralización de cobre cuya mena explotada eran fundamentalmente carbonatos secundarios de este metal, además de Cu nativo (Pérez Macías, 2008). Por tanto, los carbonatos (que suelen ser proporcionalmente escasos en comparación con sulfuros y silicatos en la mayor parte de yacimientos de la Faja Pirítica) son relativamente frecuentes en el entorno más próximo de la mina Herrerías, lo cual podría considerarse de algún modo como una anomalía mineralógica en el contexto geológico y metalogenético de la Faja Pirítica (Sáez et al., 1996; Almodóvar et al., 1998; Tornos 2006, 2008; Tornos et al., 1998; Sánchez-España, 2000). Las pruebas efectuadas con ácido clorhídrico (HCl) sobre muestras de rocas escogidas al azar durante inspecciones rutinarias realizadas en la corta confirmaban este hecho, ya que muchas de ellas mostraban efervescencia, síntoma de la presencia de carbonatos como calcita y/o dolomita.

El estudio petrográfico ha permitido corroborar la abundancia de carbonatos. Estos minerales son muy raros en litologías volcánicas ácidas como riolitas y dacitas y en rocas sedimentarias como pizarras, pero son especialmente abundantes en *espilitas* (lavas básicas alteradas), que son frecuentes en la corta Guadiana. Las muestras de estas rocas estudiadas al microscopio muestran que los carbonatos pueden estar presentes tanto como matriz de grano fino entre cristales más grandes de silicatos (plagioclasa, clorita, piroxeno) como rellenando huecos (vacuolas, fisuras) (Fig. 34). El carbonato predominante en las rocas muestreadas es la calcita, la cuál ha sido también identificada mediante XRD. Los datos difractométricos sugieren que se trata de calcitas magnésicas (ver Anexo I), aunque no se puede precisar con exactitud el contenido magnésico de estas calcitas.



**Figura 34.** Fomicrografías tomadas con microscopio petrográfico con luz polarizada en láminas delgadas de rocas espiliticas procedentes de la corta Guadiana (a,c – nícoles paralelos; b,d – nícoles cruzados). Se aprecia la presencia abundante de calcita (C) rellenando huecos y como cemento. Tomado de Sánchez-España et al. (2014).

Espilitas similares con carbonatos abundantes fueron también descritas en la vecina mina de Tharsis, aunque en este caso los carbonatos dominantes eran ankerita y siderita (Tornos, 1998).

#### 4.6.2. Ensayos de ataque ácido

Para los experimentos de ataque ácido, los fragmentos de roca se lavaron con agua destilada para eliminar el polvo e impurezas superficiales que pudieran contener y se introdujeron en botes de polietileno de 250 mL de volumen (Fig. 35). Los botes se rellenaron posteriormente con agua destilada (MilliQ) y previamente acidulada hasta pH 1.5 mediante la adición de HCl 1M. Los botes se enrasaron con agua acidulada hasta el borde superior, permanecieron cerrados y se abrían periódicamente para medir el pH de la solución y monitorizar así, con periodicidad semanal, la evolución del pH durante la interacción agua-roca. El ratio agua/roca fue aproximadamente de 1:1, y se utilizaron rocas de diversa naturaleza, incluyendo pizarras, rocas volcánicas ácidas y rocas volcánicas básicas (fundamentalmente espilitas). Como cabía esperar, las espilitas resultaron ser la litología más reactiva, como indicaba la masiva formación de burbujas de CO<sub>2</sub> en los botes que contenían fragmentos de estas rocas (Fig. 36).



**Figura 35.** Ensayos de laboratorio realizados en el presente proyecto para evaluar el potencial neutralizador de diferentes tipos de roca encontrados en la corta Guadiana y su potencial emisor de CO<sub>2</sub>.



**Figura 36.** Ensayos de laboratorio realizados en el presente proyecto para evaluar el potencial neutralizador de diferentes tipos de roca encontrados en la corta Guadiana y su potencial emisor de CO<sub>2</sub>. Se aprecia el contenido gaseoso acumulado en la fase acuosa del interior de los botes, como consecuencia de la disolución en medio ácido (pH 1.5) de carbonatos presentes en estas rocas.

La reacción de la abundante calcita contenida en estas rocas con el ácido produjo de forma inmediata una intensa efervescencia y a menudo hubo que abrir estos botes para evitar su hinchamiento debido a la elevada presión de gas en su interior.

Los resultados de la monitorización del pH en los distintos ensayos realizados se muestra en la Figura 37. Estos gráficos ilustran la evolución del pH del medio acuoso reaccionando con las rocas en el intervalo de los ensayos, y se incluyen ejemplos de las diferentes litologías estudiadas.

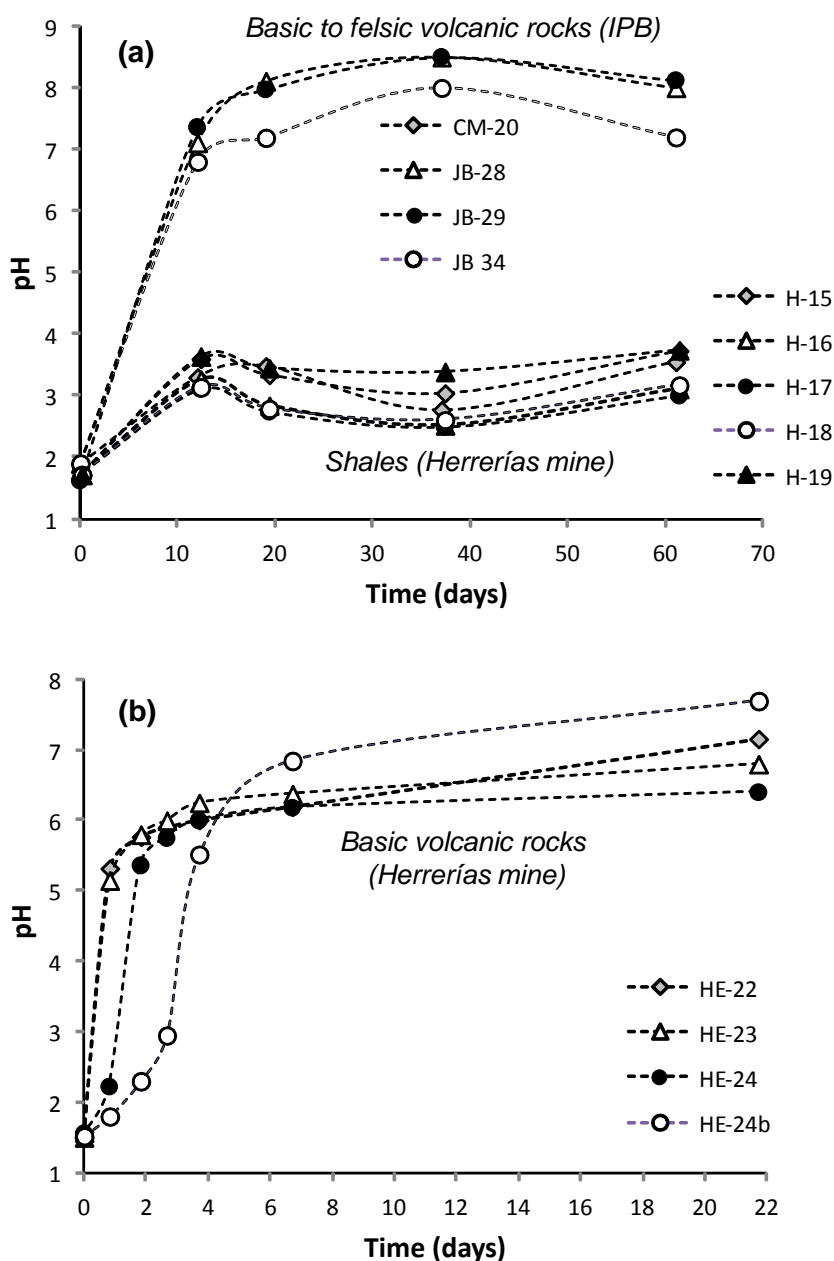


Figura 37. Evolución del pH de una solución ácida ( $pH_0=1.5$ ) en contacto con fragmentos de roca de distinta naturaleza existentes en la corta Guadiana. Tomado de Sánchez-España et al. (2014).

Como se aprecia en la Figura 37a, hay una clara diferencia de la cinética del proceso de neutralización entre las rocas volcánicas según su naturaleza y procedencia (aunque con la característica común de contener carbonatos a escala de trazas o mineral accesorio) y las pizarras de Herrerías (prácticamente carentes de este mineral). En este último caso, el proceso de neutralización se estabilizó en aproximadamente 10-12 días, y el pH de la solución resultante se situó en torno a 3,0-3,5. Por el contrario, en este mismo intervalo de tiempo el pH de las soluciones en contacto con rocas volcánicas subió hasta valores de 7,0-7,5, pero continuó subiendo de forma más moderada durante los siguientes 30 días, hasta estabilizarse en un pH en torno a 8,0, lo que da idea de su potencial neutralizador. Cabe mencionar que el elevado ratio agua/roca utilizado en estos ensayos no es extrapolable a las condiciones reales de campo, pero muestra de forma clara la tendencia y el diferente comportamiento de una y otra litologías frente al ataque ácido. Las rocas volcánicas contienen fundamentalmente silicatos de bajo potencial neutralizador, motivo por el cual suelen ser consideradas como no favorecedoras en entornos mineros afectados por drenaje ácido de mina. Sin embargo, nuestros ensayos demuestran que estas litologías sí pueden contener cierta cantidad de carbonato reactivo que posibilita cierto grado de neutralización, que lógicamente dependerá de la abundancia y tamaño de grano de dichos carbonatos, del pH inicial del agua a neutralizar, y de otros factores ambientales tales como el ratio agua/roca, tiempo de residencia, etc.

Sin embargo, la Figura 37b muestra que, en comparación con las rocas volcánicas ácidas, las espilitas son aún más reactivas y muestran una capacidad neutralizadora aún mayor. El tiempo transcurrido hasta que la solución reactiva alcanzó valores de pH cercanos a la neutralidad fue de tan sólo 2-3 días, y en el plazo de una semana se había producido ya la estabilización en torno a valores de 6,0-7,0.

Estos sencillos ensayos ponen de manifiesto no sólo la capacidad neutralizadora sino también emisora de CO<sub>2</sub> que tienen algunas de las rocas encajantes de la mineralización de sulfuros masivos que se explotó en la mina de la corta Guadiana, e indica que el desarrollo de este proceso de interacción entre carbonatos (presentes tanto en rocas encajantes como en la propia mineralización) y el agua ácida de mina que forma el lago existente hoy en día en la corta, ha podido, por sí solo, generar la gran cantidad de CO<sub>2</sub> disuelto que se ha detectado en la zona profunda del lago.

Posteriormente a estos ensayos, se tomaron muestras del agua neutralizada resultante de éstos, y se enviaron al laboratorio de isótopos estables de la Universidad Autónoma de Madrid (UAM), para analizar la composición isotópica del carbono inorgánico disuelto ( $\delta^{13}\text{C}$ ). Estos análisis han dado resultados muy similares y en torno a  $-14\text{‰}$  (Sánchez-España et al., 2014; véase Anexo 1). La similitud entre estos valores y los medidos en arroyos de la zona ( $-10$  a  $-14,6\text{‰}$ ), así como con los medidos en el lago ( $-10$  a  $-12\text{‰}$ ; Fig. 23), y su notable discrepancia con los medidos en materia orgánica (vegetal) del entorno ( $\delta^{13}\text{C} = -24$  a  $-30\text{‰}$ ) parece confirmar la hipótesis comentada anteriormente de que la interacción agua/roca es la principal responsable de la acumulación de  $\text{CO}_2$  disuelto en el fondo del lago de la corta Guadiana.

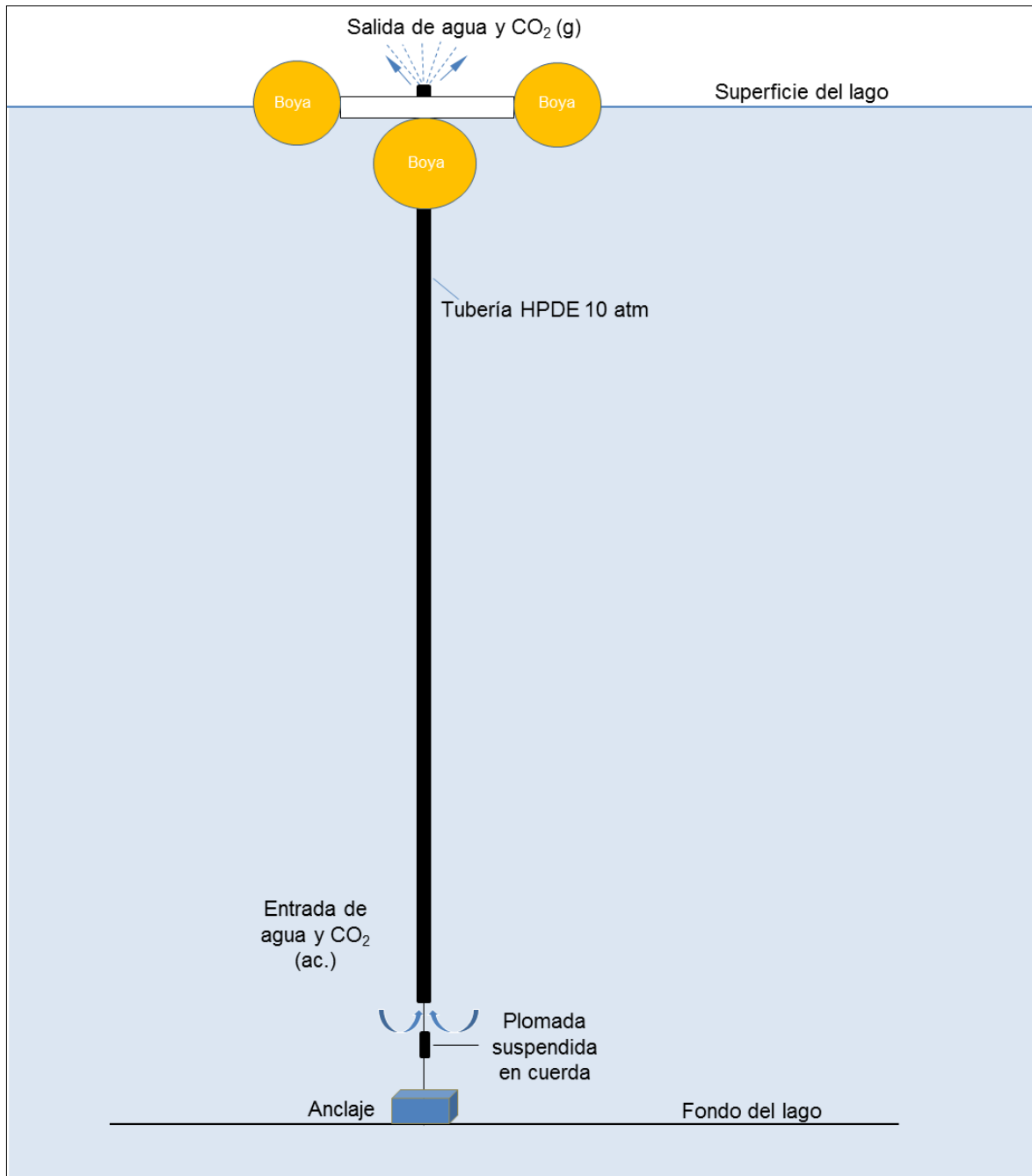
### **4.7. Pruebas de desgasificación**

Una vez clarificadas las principales cuestiones que se habían planteado sobre el origen y naturaleza del gas disuelto en el fondo del lago con los datos recabados en los primeros meses, la segunda campaña de campo efectuada en Abril de 2014 sirvió ya para construir e instalar el primero de los dos sistemas de desgasificación que se han instalado en el lago (Fig. 38). Inicialmente, se pensó en utilizar un sistema rígido, pero posteriormente se decidió utilizar un sistema flexible con tubería de polietileno de alta densidad (HPDE) de uso común en conducciones de agua y obra civil, por su buena maniobrabilidad y manejabilidad en el lago, dado que debía ser transportada e instalada desde un bote neumático (Fig. 39-41).

El diseño del sistema es sencillo y consiste en una tubería vertical para conducir el agua profunda del lago hacia la superficie, un sistema de anclaje al fondo de la corta mediante diversos pesos (chatarra metálica y sacos con piedras) y una plataforma plana estabilizada mediante boyas sobre la superficie del lago (Fig. 38). En la base de la tubería se colocó una especie de embudo de plástico para guiar el flujo de entrada en la tubería y evitar, en la medida de lo posible, la formación de burbujas alrededor del dispositivo. En la boca se acopló una llave de paso de fontanería estándar para regular y controlar el flujo de agua y de gas en superficie. A esta llave se le acoplaron diversos reductores para conseguir un grosor y altura del chorro de agua adecuados.

Los principios del mecanismo son sencillos. La presión de gas disuelto en la zona profunda del lago, tal como se ha visto en una sección anterior ( $p\text{CO}_2 > 3.6$  bar) es muy superior a la atmosférica

(760 mmHg $\approx$ 1 bar $\approx$ 1 atm). Por tanto, se trata de proporcionar una vía de escape al agua profunda cargada en CO<sub>2</sub> disuelto, actualmente confinada en el fondo del lago debido a la propia presión hidrostática (de unos 7 bar a 60 m de profundidad), sometiéndola de ese modo a condiciones atmosféricas. El gradiente tan acusado de presión actúa por tanto de catalizador del proceso, y se produce una ebullición violenta del gas disuelto. El propio empuje de las burbujas de gas formadas genera un flujo bifásico (agua + gas) ascendente a través de la canalización (Fig. 38).



**Figura 38.** Representación esquemática del diseño de los dispositivos de desgasificación instalados en el lago de la corta Guadiana en 2014.

Mientras este gradiente de presión se mantenga entre ambos extremos de la conducción, el flujo generado de manera espontánea se mantiene constante y proporciona un mecanismo de desgasificación cuyo ritmo depende básicamente de la longitud de la conducción (=profundidad de entrada al sistema, que determina el gradiente de presión) y del diámetro de la conducción (que controla el caudal de salida). Previamente al inicio de la surgencia de agua profunda en la parte superior del sistema es necesario el purgado y vaciado del interior de la conducción mediante una electro-bomba de succión para evacuar el agua superficial almacenada en el interior de la manguera durante el transporte e instalación del sistema en el centro del lago.

A continuación se detallan las características e incidencias de los dos sistemas piloto ensayados en el presente proyecto.

### 4.7.1. Sistema de desgasificación 1.

Como primer ensayo se eligió, por precaución, una manguera de 19 mm de diámetro interno y 55 m de longitud. La manguera se adquirió en un solo fragmento para evitar la pérdida de presión en las uniones de segmentos empalmados in situ, y fue transportado como una sola bobina enrollada a la que se le acoplaron posteriormente el resto de componentes del sistema (boyas de estabilización, anclajes de sujeción, etc.; Figs. 38-39).



**Figura 39.** Dispositivo de desgasificación instalado en el lago de la corta Guadiana en Abril de 2014.



Como se aprecia en la Fig. 39, la conducción se hizo pasar por el interior de una boya sobre la que se situó una plataforma de corcho para dar mayor estabilidad al sistema. La manguera utilizada fue de polietileno de alta densidad (HPDE) con presión nominal de 10 atm, de manera que garantizaba la resistencia a la elevada presión interior que tenía que soportar y se evitaba de este modo el riesgo de un aplastamiento o estrangulamiento de la misma que hubiese podido inutilizar el sistema. Una vez se hubo montado y desplazado el sistema a la zona central del lago (Fig. 40), se procedió al purgado de la manguera mediante una bomba sumergible.



**Figura 40.** Maniobras de preparación e instalación del primer dispositivo de desgasificación en el lago de la corta Guadiana (Abril de 2014).

No obstante, tras diversos intentos efectuados con la bomba, cada uno de ellos de unos 10-15 minutos de duración, no se consiguió establecer un flujo autónomo de agua en la boca de la canalización, y se dio el ensayo por concluido. A este resultado negativo del ensayo no se le supo dar, en aquel momento, una explicación lógica, por lo que se decidió dejar instalado el sistema en el lago (Fig. 41) a la espera de efectuar más cálculos que pudieran determinar el motivo de la no obtención del esperado flujo ascendente de agua saturada en CO<sub>2</sub> a través de la manguera. Posteriormente, en la siguiente visita efectuada en Octubre de 2014, se volvió a repetir el ensayo utilizando una bomba de succión, obteniéndose entonces un resultado satisfactorio y acorde a lo calculado con los parámetros medidos hasta esa fecha (Fig. 42).



**Figura 41.** Aspecto de los dos dispositivos de desgasificación instalados en la zona central del lago de la corta Guadiana en Abril de 2014 (segundo plano) y en Octubre de 2014 (primer término).

En aquel momento se llegó a la conclusión de que la bomba utilizada en Abril de 2014 no era lo suficientemente potente para vencer la diferencia de cota (de unos 40 cm) que existía entre la lámina de agua en el interior de la manguera y la superficie del lago, hecho que se solventó con la segunda bomba utilizada, la cual se alimentó mediante una batería de 12 V y 100 mA (Fig. 42).



**Figura 42.** Bomba de succión y batería utilizadas para el purgado del primer dispositivo de desgasificación en Octubre de 2014.

La fuente resultante del funcionamiento de este primer sistema instalado en Abril de 2014 fue de 35 cm de altura (estabilizado tras varios minutos de flujo) y el caudal resultante fue del orden de 2 L/min (Fig. 43). Este sistema permanece en funcionamiento desde esa fecha, y bombea continuamente agua situada a 55 metros de profundidad.



**Figura 43.** Funcionamiento del primer dispositivo de desgasificación instalado en el lago de la corta Guadiana en Abril de 2014, una vez purgado mediante una bomba de succión más potente en Octubre de 2014.

#### 4.7.2. Sistema de desgasificación 2.

Una vez comprobó la eficacia del dispositivo diseñado, durante la campaña de Octubre de 2014 se procedió al montaje e instalación de un segundo sistema, éste con una longitud mayor (61 m) y un mayor diámetro interno (32 mm) para conseguir mayor caudal de salida y mayor gradiente de presión. El material escogido fue el mismo que en el primer caso (HPDE de 10 atm de presión nominal) y se transportó al lago de la misma forma (mediante una sola bobina enrollada que se extendió y preparó en la orilla del lago; Fig. 44). Al tratarse de una manguera más ancha capaz de almacenar un volumen mayor de agua, hubo que recalcular y redimensionar tanto el sistema de flotabilidad (número y tamaño de las boyas) como el de anclaje (peso total y tipología del material a utilizar; Fig. 44). Para el anclaje de este sistema se utilizó chatarra de hierro y hormigón con un peso total de 70 kg, que aseguraban la flotabilidad de la línea incluso con la tubería llena de agua.



**Figura 44.** Montaje e instalación del segundo dispositivo de desgasificación en la corta Guadiana en Octubre de 2014.

Una vez se hubo transportado e instalado adecuadamente este segundo sistema en la zona central del lago (a una distancia de unos 25 m del primero), se procedió al purgado de la manguera tal y como se ha descrito en el caso anterior (Fig. 45). En este caso, se consiguió obtener un caudal abundante de agua desde el primer intento, aunque fue necesario bombear durante un mayor lapso de tiempo (unos 15 minutos) para evacuar todo el agua no gaseosa del interior de la tubería antes de conseguir conducir de forma autónoma el agua saturada en CO<sub>2</sub> situada a 61 m de profundidad a la superficie (Fig. 46). Esta segunda fuente permanece funcionando desde aquel momento, a razón de unos 10 L/min, y presenta una altura de 1,40 m, medidos desde la propia boca de la tubería. Las razones de este mayor tamaño de la segunda fuente son, como se ha comentado, por un lado la mayor profundidad a la que se extrae el agua (que implica bombear agua de mayor contenido en gas disuelto y por tanto de presión total de gas más elevada que en el primer caso), y por otro, al mayor diámetro de la segunda manguera.



**Figura 45.** Primeras pruebas y bombeos en el segundo dispositivo de desgasificación en la corta Guadiana (Octubre de 2014).



**Figura 46.** Aspecto del segundo dispositivo de desgasificación instalado en la corta Guadiana, ya funcionando (Octubre de 2014).

### 4.7.3. Evaluación de los sistemas de desgasificación: Resultado de los primeros seis meses

La última campaña efectuada en Abril de 2015 tuvo como principal objetivo el de valorar el funcionamiento de los dos sistemas de desgasificación instalados en el lago, comprobar su integridad (funcionamiento de llaves de paso, estado general de sistemas de anclaje y sujeción, boyas, etc.), y evaluar los efectos que el continuo bombeo de agua profunda está teniendo sobre el aspecto y quimismo de la zona superficial del lago.

El CO<sub>2</sub> que emerge en superficie se disipa en la atmósfera circundante a la corta y de este modo está siendo evacuado de la zona profunda del lago, contribuyendo así a la reducción de la presión total de gas disuelto y por tanto a la disminución del riesgo de un posible volteo o erupción del lago que pudiese provocar un liberación repentina de este CO<sub>2</sub>. Pero al mismo tiempo, el agua bombeada por estos dos sistemas presenta unas características químicas y físicas muy diferentes a las de la superficie del lago (mayor concentración de sulfato y metales disueltos, mayor densidad, ambiente reductor con presencia de elementos como Fe(II) o As(III), valor de pH más elevado -4-4,5 frente a 2,5-3,0-, temperatura de 25-26 °C que contrasta con la de la superficie del lago en los meses de otoño e invierno -14-20 °C-). Por este motivo, el continuo aporte de esta agua y su mezcla con el agua superficial están provocando cambios en esta última. A continuación se describen los cambios más evidentes observados durante la última campaña del proyecto y que están teniendo lugar como consecuencia del bombeo.

#### 4.7.3.1. Cambios en la estructura física y quimismo del lago

Lo primero que llamó la atención a este equipo fue el color del agua del lago, mucho más rojizo y turbio que en nuestras visitas anteriores efectuadas antes de la instalación de los sistemas cuando el agua presentaba un tono verdoso y mucha mayor transparencia (Fig. 47; compárese con Figuras 40 a 46). Este cambio de coloración se debe fundamentalmente al contenido en hierro disuelto que tiene el agua profunda que está siendo bombeada. El contenido en Fe de esta agua está en torno a 7000 mg/L, lo que representa unas 60 veces el contenido de hierro disuelto en la superficie del lago (alrededor de los 115 mg/L). Más importante aún que esta diferencia de concentración es el estado de oxidación de este hierro disuelto, que en la zona profunda está exclusivamente presente como ión ferroso (Fe(II)) en vez de como ion férrico (Fe(III)), que es la forma en la que aparece en condiciones superficiales oxidantes.



**Figura 47.** Aspecto del lago de la corta Guadiana en Abril de 2015, tras seis meses de funcionamiento de los dos sistemas de desgasificación.

Al contacto con el  $O_2$  atmosférico en superficie, el  $Fe(II)$  del agua profunda se oxida y precipita, formando una turbidez y un color rojizo característicos. El estudio de la partícula suspendida en el agua superficial del lago recogida en Abril de 2015 mediante DRX y FRX ha permitido confirmar la naturaleza férrica de esta partícula, así como su alto contenido en metales traza, los cuales están también presentes a altas concentraciones en el agua bombeada (López-Pamo et al., 2009; Sánchez-España et al., 2013, 2014). También el pH del agua profunda es bastante más elevado que el del agua superficial (4,5 frente a 2,5-3,0), lo cual favorece tanto la precipitación del ión  $Fe(III)$  (mucho menos soluble a medida que el pH sube a valores por encima de 3.5). Estudios mineralógicos recientes efectuados en este lago y otros similares de la Faja Pirítica (Sánchez-España et al., 2011, 2012) indican que la partícula férrica originada por la oxidación y posterior precipitación del hierro disuelto en estos ambientes, y que es causante del color rojizo y la turbidez de la zona superior de estos lagos, se compone fundamentalmente de schwertmanita y de jarosita, ambos minerales típicos de aguas ácidas de mina (Bigham et al., 1996; Bigham y Nordstrom, 2000; Sánchez-España, 2007). El primero de ellos tiene una especial capacidad de adsorción de metales y metaloides tales como As, Pb, Cu o Zn (Sánchez-España et al., 2006), y por tanto su

precipitación habitualmente viene asociada a una importante retención de estos elementos tóxicos presentes en el medio acuoso del que precipitan.

También se observó que en el periodo de tiempo que abarca desde la puesta en marcha de los dispositivos hasta la última visita de inspección de los mismos (Octubre de 2014 a Abril de 2015), el nivel del lago subió aproximadamente un metro, con lo que la orilla del lago desde la que se embarca se situó a una cota más elevada que en las campañas previas. Este aumento del nivel del lago se produce como consecuencia de la entrada de agua subterránea a la corta, y en menor medida, también de agua superficial (escorrentía más precipitación directa), aunque dado el reducido tamaño de la cuenca de recepción de la corta, ésta última se considera de escasa importancia. Esta subida del nivel lago de 1 m supone una entrada de agua en torno a los 18000 m<sup>3</sup>, lo que representa una caudal medio de entrada de unos 100 m<sup>3</sup>/día (equivalentes aproximadamente a 1 L/s). Estas subidas del nivel del lago no han ocasionado cambio de coloración alguno en las campañas anteriores, en las que el agua mantenía su transparencia y tono verdoso. Por tanto, se considera que esta entrada de agua a la corta no tiene ninguna relación con el mencionado cambio de coloración y aumento de turbidez, que estarían directamente relacionados con el bombeo de agua profunda y su consiguiente oxidación, tal como se ha comentado.

La inspección visual de las llaves de paso y el resto de elementos de los dos sistemas de desgasificación permitió verificar un buen estado general de todos ellos (ausencia de taponamientos, funcionamiento normal de la llave de paso, etc.), si bien se pudo constatar la formación de una gruesa capa de precipitados férricos que cubrían tanto las boyas y plataforma de corcho, como las propias llaves (Fig. 48). También se observó la formación de costras abundantes de color blanquecino cuyo análisis mineralógico (mediante DRX y FRX) ha revelado que están fundamentalmente compuestas por yeso e hidrobasauminita. Al igual que en el caso de los minerales férricos antes comentados, estos dos minerales revelan la precipitación de Ca y Al, ambos presentes en altos contenidos en el agua profunda bombeada, durante los seis meses en los que los sistemas han estado en funcionamiento.

En definitiva, el cambio de color del agua y la formación de costras se consideran normales y son los esperables teniendo en cuenta las características químicas del agua profunda del lago.



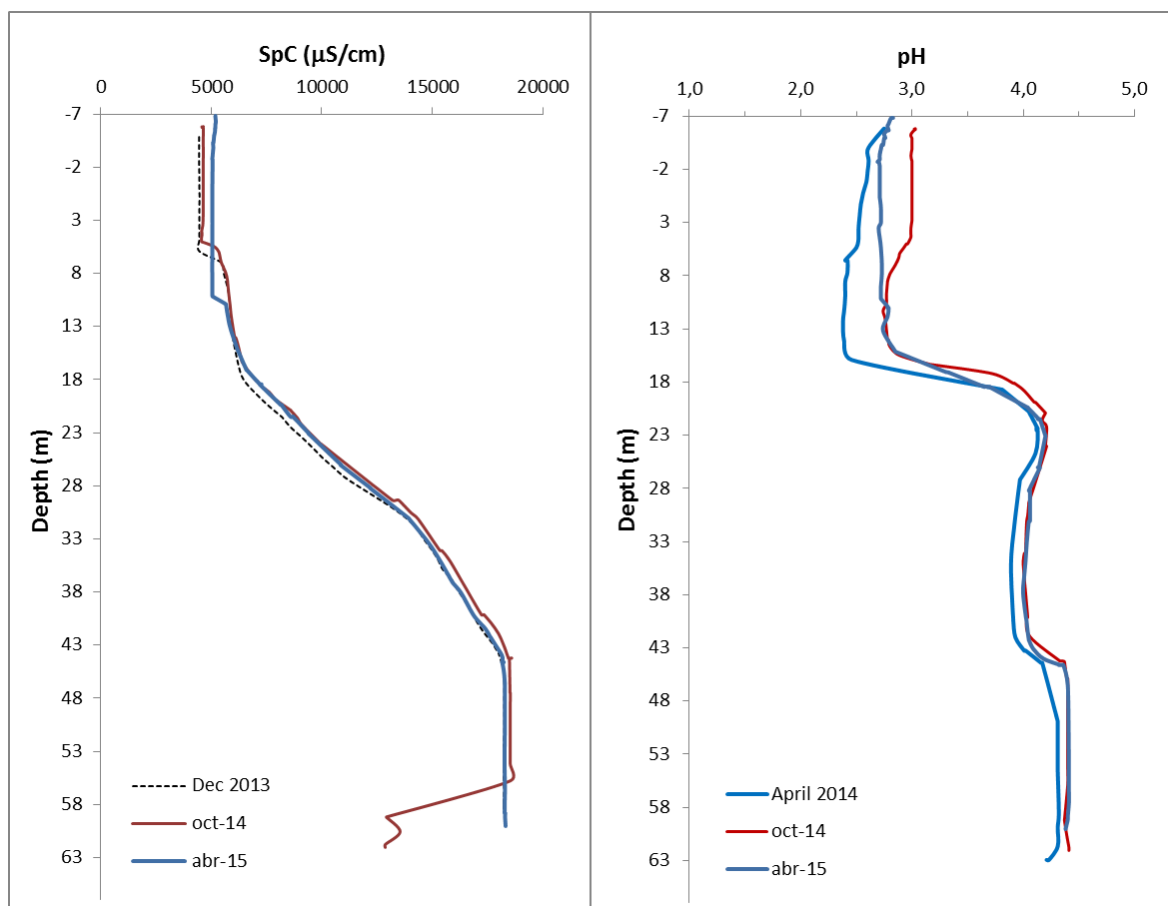


**Figura 48.** Inspección de llave de paso y otros elementos de una de las líneas de desgasificación en Abril de 2015, tras seis meses de funcionamiento.

Además del elevado contenido gaseoso del agua emergente de las dos fuentes artificiales, se ha observado la presencia de partículas finas blanquecinas en muestras de esta agua que se recogieron en bidones de plástico y se dejaron reposar durante varias horas. Estas partículas blanquecinas se filtraron *in situ* mediante el empleo de filtros de nitrocelulosa de 0,45  $\mu\text{m}$  y 47 mm de diámetro de Millipore, y posteriormente su contenido mineral fue analizado por DRX y FRX en el Departamento de Mineralogía de la UPV/EHU. Su análisis ha revelado que la composición de esta partícula es predominantemente aluminica, aunque también alguna de ellas presentó elevados contenidos de Ca. Esto indica la presencia de hidrobasaluminita y de yeso en el agua profunda bombeada, y por tanto se puede concluir que la formación de estos minerales se da probablemente *in situ* (en profundidad) debido a saturación de la solubilidad de ambas fases.

El levantamiento de perfiles verticales físico-químicos obtenidos en Abril de 2015 ha permitido establecer con precisión los cambios químicos que están teniendo lugar en la zona superficial del lago como consecuencia del bombeo continuado de agua profunda (Figs. 49-50).

El total de agua profunda bombeada durante los seis meses de funcionamiento (a razón de 12 L/min entre los dos sistemas) es de unos 3.100 m<sup>3</sup>. Considerando el área superficial del lago (18.100 m<sup>2</sup>), este volumen de agua correspondería a una lámina de agua de 17 cm de espesor que se habría podido formar sobre la anterior superficie del lago con características químicas muy diferentes con respecto a esta última (conductividad de 19.000 µS/cm por unos 5.000 µS/cm del mixolimnion, pH de 4,0-4,5 frente a 2,5-3,0 del mixolimnion, carácter anóxico y reductor frente a naturaleza oxigenada y oxidante del mixolimnion, etc...). Sin embargo, esta agua es mucho más densa que el agua superficial del lago, y además, las fuentes han estado funcionando durante los meses de otoño e invierno, época del año en la cual se produce el volteo y mezcla del mixolimnion. Por este motivo, el agua profunda bombeada se ha estado mezclando continuamente mediante procesos de convección, advección y difusión con el resto del mixolimnion. Como consecuencia de esta mezcla, las características químicas del mixolimnion están siendo ligeramente modificadas, siendo especialmente perceptibles en los primeros 17 metros de la columna de agua (Figs. 49-50).

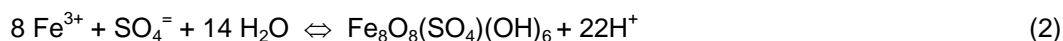


**Figura 49.** Perfiles verticales de conductividad específica (SpC, en µS/cm) y pH obtenidos en Abril de 2015 y en otras campañas anteriores.

El elevado contenido en sólidos disueltos del agua profunda (reflejado en su alta conductividad) ha provocado un ligero aumento de la conductividad del mixolimnion desde valores anteriores a la instalación de los sistemas (4.900-5.000  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) hasta valores de 5.200  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (Fig. 49). El pH del mixolimnion se mantiene constante en todo su espesor en torno a 2,7-2,8, que es un valor típico de aguas tamponadas por la precipitación de Fe(III) en forma de schwertmanita (Bigham et al., 1996; Sánchez-España et al., 2005, 2006, 2011). Aunque el pH del agua profunda es más elevado (4,0-4,5), la oxidación y posterior precipitación del abundante hierro disuelto que contiene el agua profunda (en concentraciones del orden de los 7,000 mg/L Fe) está condicionando de manera importante al pH de todo el mixolimnion. El hierro disuelto está inicialmente presente en su forma ferrosa ( $\text{Fe}^{2+}$ ) y al contacto con el  $\text{O}_2$  atmosférico se oxida, según la reacción (1):

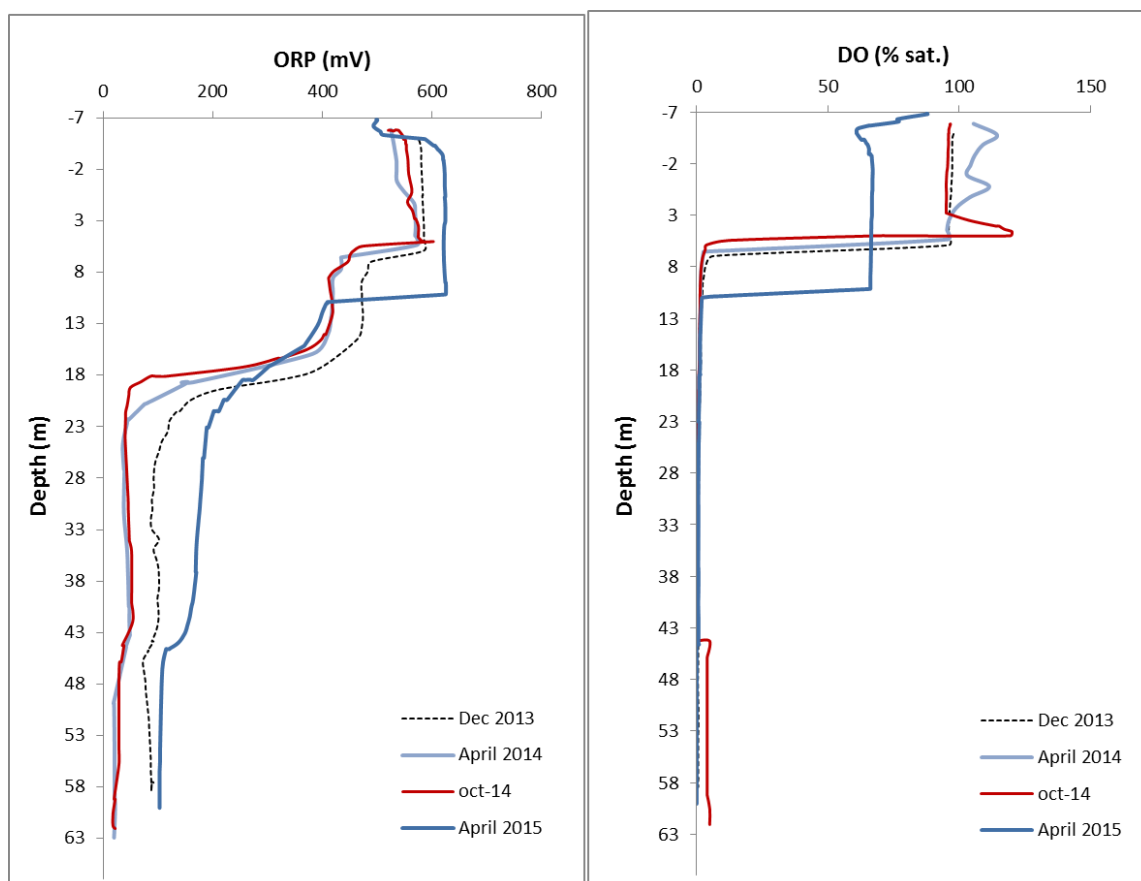


Posteriormente, este  $\text{Fe}^{3+}$  se hidroliza y precipita en forma de schwertmanita (reacción 2):



La reacción 1 de oxidación del hierro implica consumo de acidez (a razón de 1 mol de  $\text{H}^+$  por mol de  $\text{Fe}^{2+}$  oxidado) y por tanto, suele ir asociada a ligeros incrementos del pH (Sánchez-España et al., 2007). Sin embargo, como se puede apreciar en la reacción 2, la formación de schwertmanita conlleva la liberación de hidrogeniones al medio acuoso (2,75 mol de  $\text{H}^+$  por mol de  $\text{Fe}^{3+}$  precipitado), con lo que globalmente el pH de la solución tiende a disminuir.

Esta oxidación del  $\text{Fe}^{2+}$  no sólo provoca cambios en el pH del agua del lago, sino también en la concentración de oxígeno disuelto y en el estado redox del mixolimnion (Fig. 50). Estos cambios del contenido en  $\text{O}_2$  y del potencial redox (ORP) son incluso más notorios que los de la conductividad y el pH. El perfil de ORP muestra una capa superior de unos 2 m de espesor con un valor en torno a los 500 mV que es ligeramente inferior a los medidos en campañas anteriores.



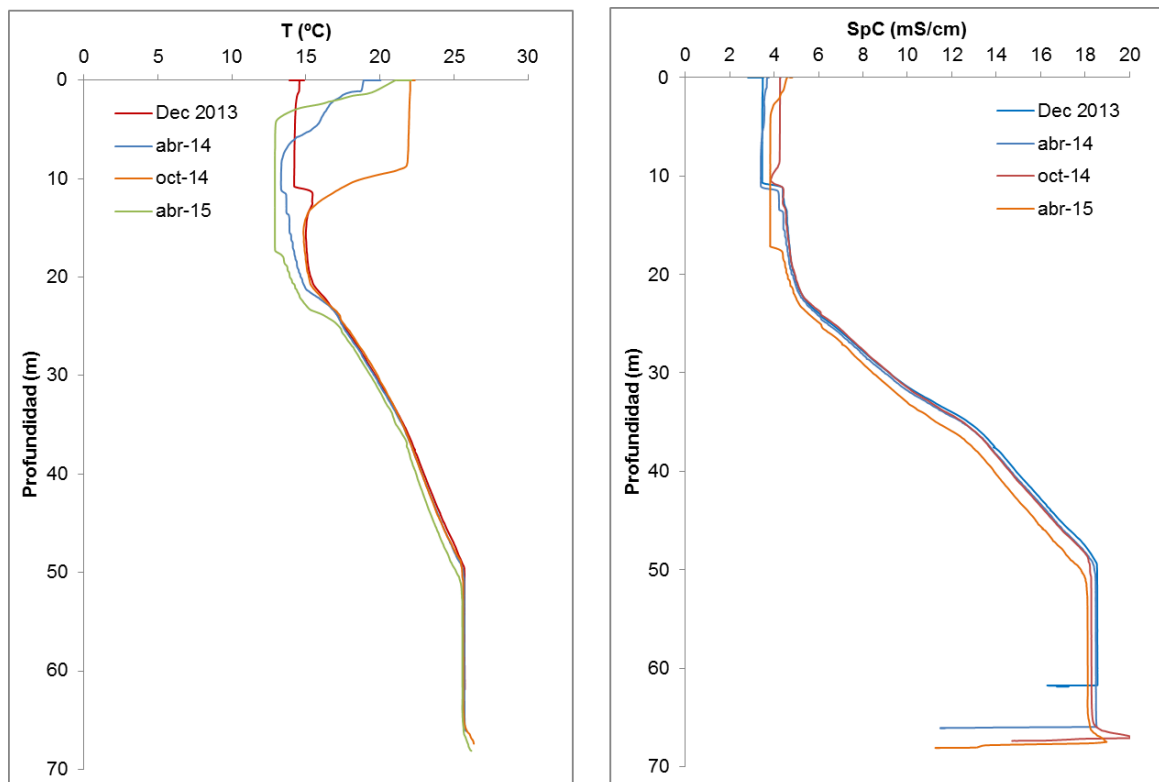
**Figura 50.** Perfiles verticales de potencial redox (ORP, en mV) y oxígeno disuelto (DO, en %sat.) obtenidos en Abril de 2015 y en otras campañas anteriores.

Sin embargo, el resto del mixolimnion situado por debajo de esta capa superficial hasta la quimioclina que actúa de transición con el monimolimnion anóxico a unos 20 m de profundidad presenta un valor de ORP de 610 mV que es notablemente más alto que los medidos en otras campañas (Fig. 50). Paralelamente, el perfil de O<sub>2</sub> disuelto muestra un valor del 85% en saturación en superficie que baja hasta valores del 65% en saturación a 2 m y que se mantiene constante en estos valores hasta los 20 m de profundidad, momento en el que desaparece por completo al estar este gas disuelto ausente en el monimolimnion. En conjunto, estos datos ilustran con claridad lo que está sucediendo en el lago. La transición a 2 m de profundidad parece estar indicando el frente de oxidación del Fe<sup>2+</sup> (reacción 1), que se estaría produciendo a expensas del consumo del O<sub>2</sub> disuelto del mixolimnion. Tras el vertido del agua del monimolimnion a la superficie del lago, y al ser ésta de mayor densidad que el agua superficial, se hunde hacia zonas más profundas del mixolimnion, mezclándose y difundándose por el resto de la capa, por lo que la oxidación se produce en toda la capa, y por tanto sus efectos afectan a todo su espesor.

El valor de ORP (610 mV) equivale, una vez corregido con respecto al electrodo estándar de hidrógeno, a un valor de Eh de 815 mV, el cual es característico de ambientes de drenaje ácido de mina bajo condiciones oxidantes donde se está produciendo la oxidación del Fe(II) disuelto en el agua (Nordstrom, 1977; Nordstrom y Alpers, 1999). Dada la alta concentración de Fe(II) que tiene el agua monimolimnética bombeada, el consumo de O<sub>2</sub> en todo el mixolimnion debido a esta oxidación ha provocado un descenso muy notable de su contenido, desde valores cercanos a la saturación (95-100% sat., equivalentes a unos 7,6 mg/L O<sub>2</sub> a 20 °C) típicos de aguas oxidadas hasta valores alrededor del 65% (6,5 mg/L a 12-13 °C) que son más típicos de ambientes de transición donde existe una importante demanda química de oxígeno (DQO). Cabe destacar que estos cambios redox parecen haber alterado también la posición de la redoxclina (capa de transición que separa el epilimnion oxigenado del hipolimnion anóxico, que ahora se sitúa entre los 10 y los 11 m de profundidad, en vez de a los 6-7 m a los que se localizaba hasta ahora (Fig. 50).

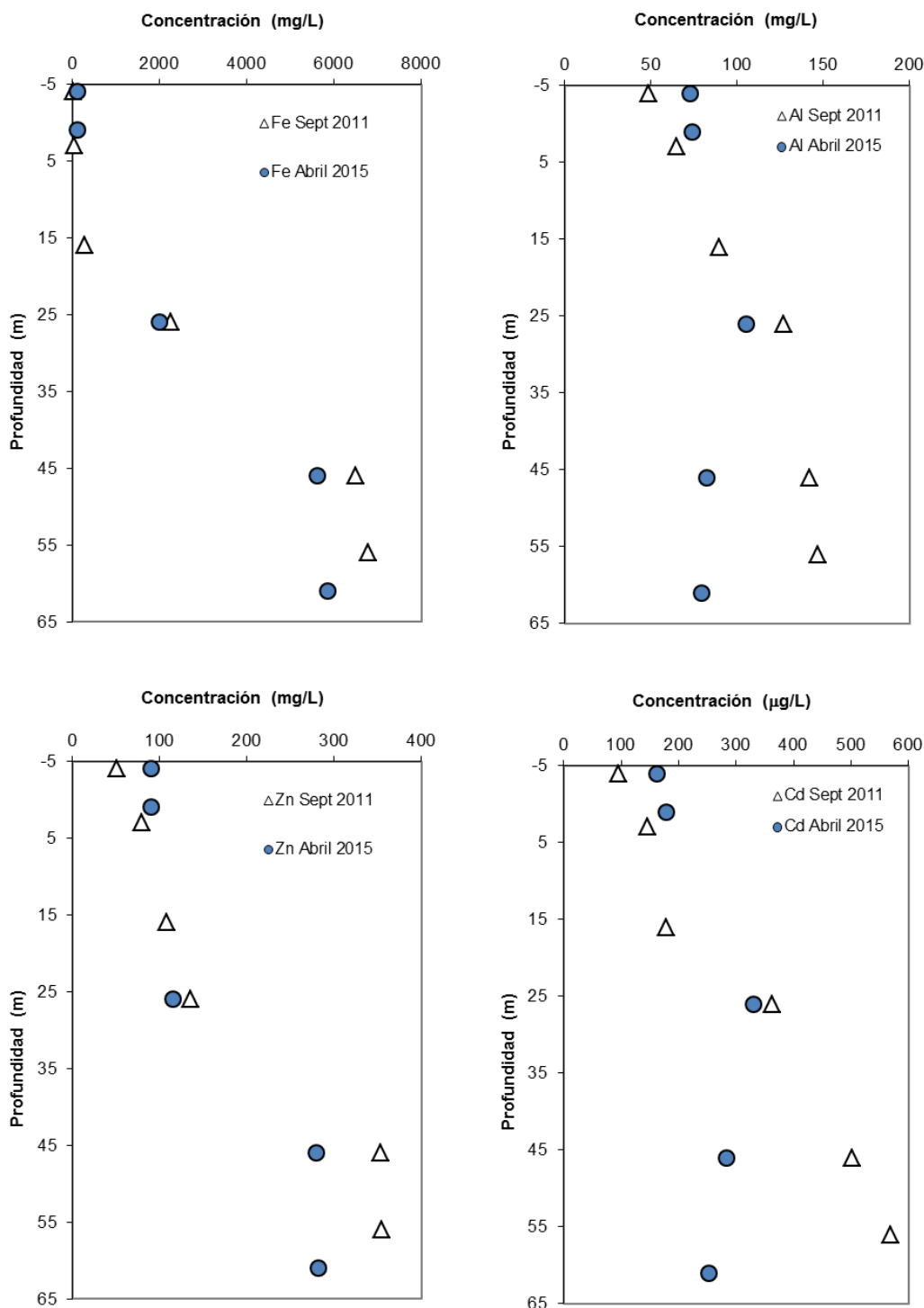
Además de los perfiles verticales antes descritos, en todas las campañas se efectuaron perfiles de temperatura y conductividad específica con otra sonda operada en modo automático y sumergida mediante un cabo independiente, y la cual medía estos parámetros a razón de 5 medidas por segundo. El objetivo de estos perfiles complementarios fue el de aumentar la resolución espacial de los perfiles con el fin de localizar posibles saltos o irregularidades que pudieran indicar algún cambio físico en alguna zona del lago. Estos perfiles de ultra-resolución se muestran en la Fig. 51.

Ambos perfiles (temperatura y conductividad) muestran con nitidez el engrosamiento antes mencionado del mixolimnion en los últimos meses como consecuencia de la entrada de agua más densa en la superficie del lago. Cabe esperar que esta tendencia se mantenga en las próximas fechas y que el mixolimnion aumente de espesor como consecuencia de su aumento de densidad debido a la mezcla con agua profunda. Otro rasgo que ponen de manifiesto los perfiles de la Figura 51 es que parece haber una tendencia del monimolimnion hacia un ligero pero progresivo enfriamiento (de apenas unas décimas de grado centígrado) y un suave descenso de la conductividad. Estos datos parecen confirmar la entrada de agua subterránea en la parte profunda de la corta, que sería menos densa y más fría que la del monimolimnion del lago.



**Figura 51.** Perfiles verticales de temperatura ( $T$ , °C) y conductividad específica ( $SpC$ , en  $mS/cm$ ) obtenidos en las cuatro campañas realizadas en este estudio mediante sonda operando en modo automático.

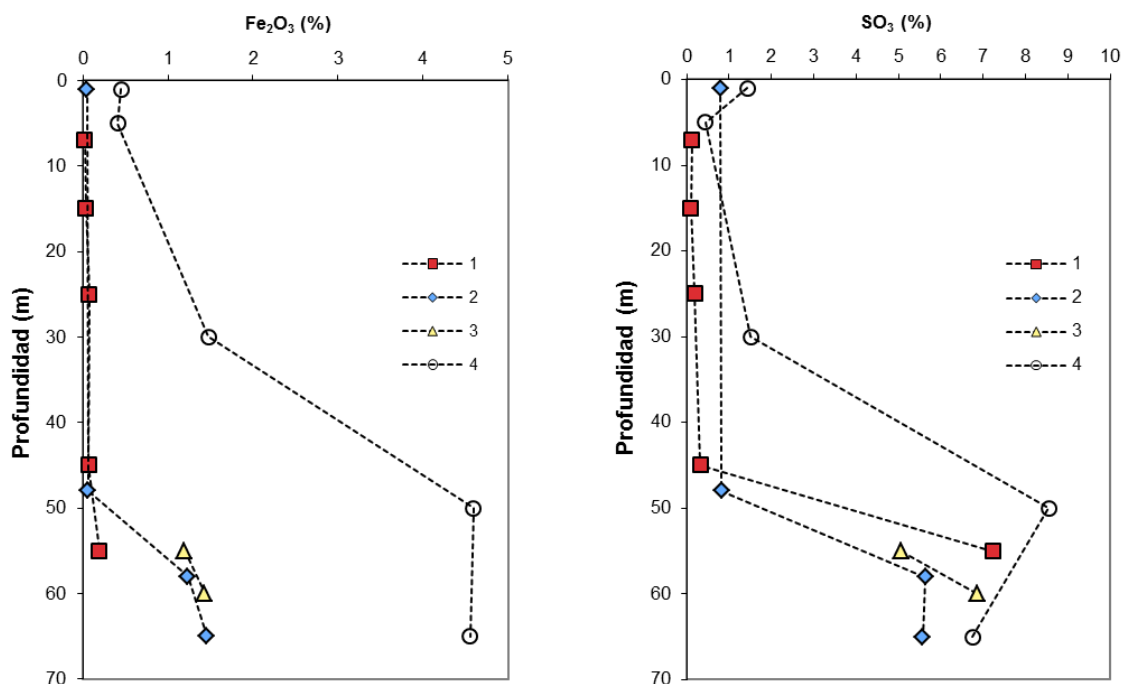
Además de los perfiles físico-químicos, en la última campaña de abril se tomaron muestras de agua seleccionadas (6 muestras a 0, 5, 30, 50 y 65 m de profundidad) para evaluar los posibles cambios de composición química (contenido en metales disueltos) que pudieran estar dándose como consecuencia del bombeo. Los análisis químicos efectuados en el laboratorio (ICP-AES, ICP-MS) sobre estas muestras se han comparado con los de campañas previas (p.ej., Septiembre de 2011), y permiten establecer dos conclusiones importantes (Fig. 52). Por un lado, se confirma que la continua mezcla del agua profunda emergida de las fuentes en el mixolimnion está provocando un aumento en el contenido metálico de la zona superficial del lago, siendo especialmente perceptible en cationes metálicos mayoritarios como Fe, Al y Zn, y en metales traza abundantes como el Cd (Fig. 52). Este aumento del contenido metálico es coherente con el mencionado aumento de la conductividad. Por el contrario, y en coherencia con la observado en la evolución de la temperatura y la conductividad, el monimolimnion del lago parece estar experimentando importantes descensos de su contenido metálico como consecuencia de la entrada de agua subterránea y la consiguiente dilución (Fig. 52). Estos cambios son perceptibles para la mayoría de cationes metálicos, pero son especialmente notables en el caso de metales como Al o Cd (Fig. 52).



**Figura 52.** Variación vertical de concentración de Fe, Al, Zn y Cd en Septiembre de 2011 y en Abril de 2015.

Finalmente, y en cuanto a los cambios químicos producidos en el lago por el funcionamiento de los sistemas de desgasificación, el estudio de la partícula sólida retenida en filtros mediante fluorescencia de rayos X (XRF) en el Departamento de Mineralogía de la UPV/EHU muestra un evidente aumento de la cantidad de hierro (expresado en % en peso como Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) en la partícula

sólida suspendida retenida en filtros usados para el filtrado de agua del lago a diferentes profundidades (Fig. 53). Este contenido férrico de la partícula en suspensión a 50-60 m de profundidad era prácticamente imperceptible en Septiembre de 2012, pasó a ser del orden del 2% en Octubre de 2014 (cuando comenzaron los dos sistemas a funcionar), y en Abril de 2015 estaba ya en torno al 4,5%. Este hecho denota la decantación y sedimentación de partículas de schwertmanita formadas en el mixolimnion por oxidación y precipitación del hierro inicialmente disuelto en el agua profunda bombeada a través de la columna de agua y hasta el propio fondo del lago. Aunque la tendencia del azufre no está tan bien definida, también parece indicar cierto aumento de este elemento durante el mismo periodo, lo cual parece ser consecuencia de la incorporación de sulfato en la composición de la partícula férrica (schwertmanita) formada en el mixolimnion. Aunque no se muestra en la Fig. 53, los análisis por XRF de los filtros también han revelado un contenido elevado en As ( $\approx 2000$  ppm) y metales como el Pb ( $\approx 700$  ppm) y Cu ( $\approx 200$  ppm) en la partícula férrica de la zona más profunda del lago (65 m).

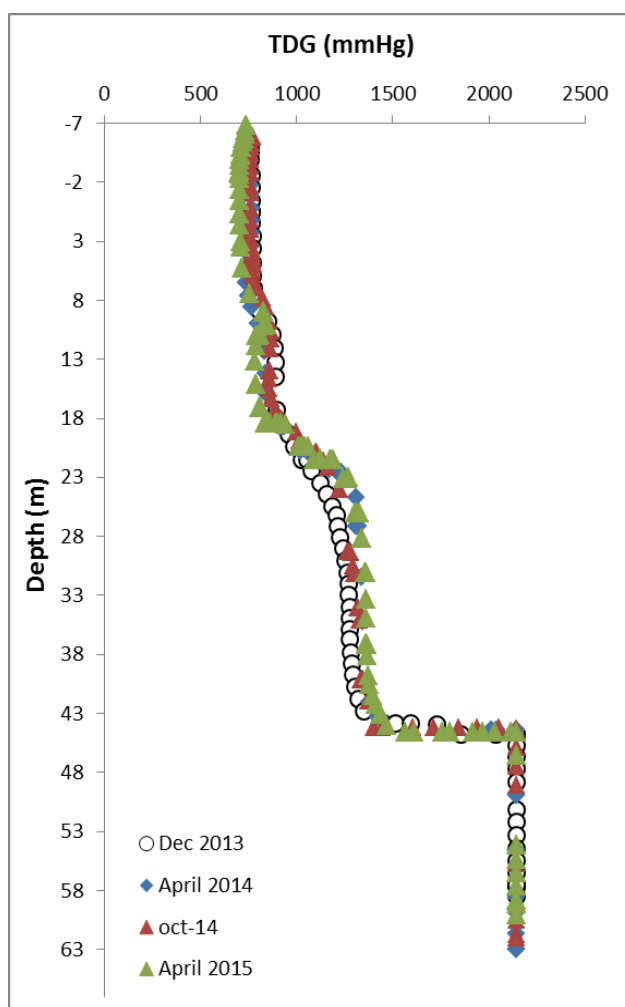


**Figura 53.** Variación del contenido en hierro ( $Fe_2O_3$ ) y azufre ( $SO_3$ ) de la partícula sólida retenida en filtros de  $0,45 \mu m$  durante el filtrado de muestras agua tomadas a diferentes profundidades en el lago Guadiana. 1, Septiembre de 2012; 2, Abril de 2014; 3, Octubre de 2014; 4, Abril de 2015.



4.7.3.2. Cambios en la concentración y presión total de gas disuelto

Con respecto al contenido en gas disuelto, los perfiles obtenidos del parámetro TDG no han permitido cuantificar ningún cambio, ni verificar si se ha producido algún cambio perceptible en la presión total de gas disuelto en la zona profunda del lago debido al bombeo, ya que a partir de los 50 m de profundidad el sensor utilizado alcanzó el valor máximo de medida calibrado por el fabricante y por tanto es insensible a cambios por encima de ese umbral (Fig. 54). Por este motivo se ha tenido que recurrir a las medidas de concentración de gases disueltos efectuadas en el laboratorio en muestras tomadas en profundidad durante la campaña de Abril de 2015 (Fig. 55). Sin embargo, en la Fig. 54 si se aprecia un ligero descenso de la presión total de gas disuelto en el mixolimnion como consecuencia de la anteriormente mencionada disminución del contenido de O<sub>2</sub> por consumo durante la oxidación del Fe<sup>2+</sup>.



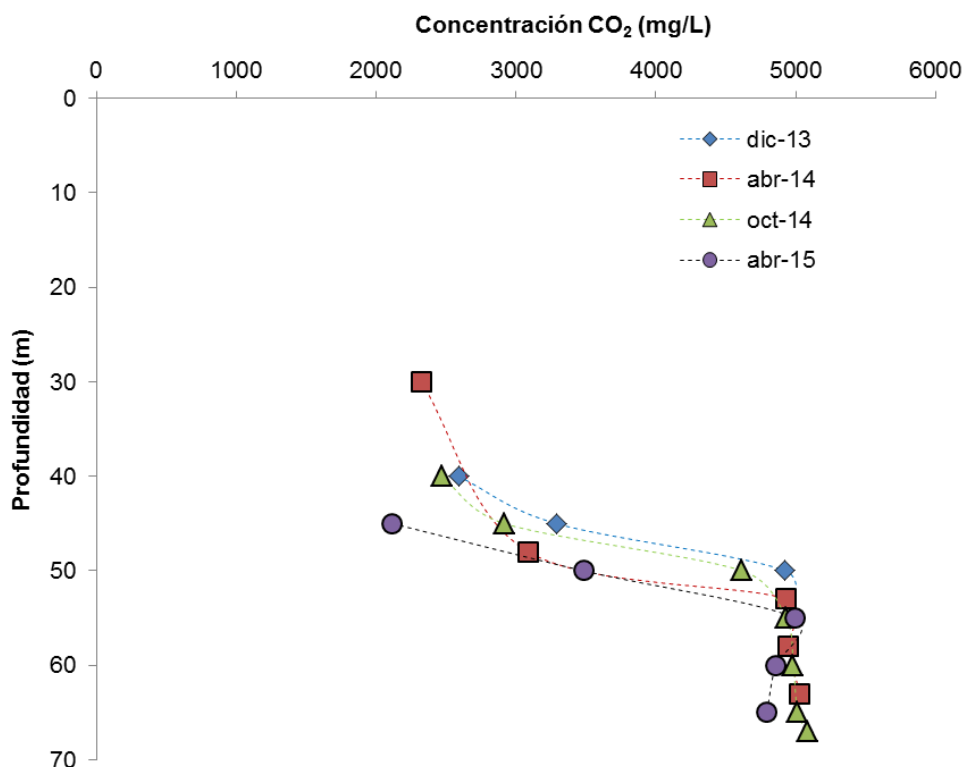
**Figura 54.** Perfiles verticales de presión total de gas disuelto (TDG, en mmHg) obtenidos en Abril de 2015 y en otras campañas anteriores.

También se aprecia un ligero descenso (de alrededor de 0,5 m) de la posición del límite de la capa saturada en gas, así como un suave aumento de la presión total de gas disuelto en la zona superior del monimolimnion (30-50 m; Fig. 54). Aunque estos datos deben ser interpretados con prudencia, podrían estar reflejando cierta respuesta al bombeo de agua profunda, de manera que la retirada de una delgada capa de monimolimnion pudiese haber ocasionado cierta “erosión” de la capa rica en gas, con el probable descenso del contenido en CO<sub>2</sub> a la profundidad de succión (55 m en el primer sistema y 61 m en el segundo) y el consiguiente re-equilibrio del contenido en CO<sub>2</sub> de la capa de monimolimnion situado por encima de éstas.

La Figura 55 muestra los valores de concentración de CO<sub>2</sub> medidos en Abril de 2015 mediante el uso de una bomba sumergible y bolsas herméticas específicas para muestreo de gases. También se incluyen en esta figura los perfiles de concentración de CO<sub>2</sub> obtenidos por este método en las campañas anteriores, para su comparación con los datos más recientes. Todos estos perfiles únicamente reflejan muestras tomadas en la parte profunda del lago (zona de los 30 a 70 m de profundidad), ya que en la zona superior no pudieron efectuarse cálculos precisos debido a la menor presión de gas disuelto existente.

Los datos muestran una concentración máxima de CO<sub>2</sub> disuelto en profundidad en torno a los 5000 mg/L, la cual se mantiene más o menos constante en el tiempo y es bastante homogénea en los últimos 20 m de la columna de agua (Fig. 55). La concentración de este gas aumenta bruscamente desde los 30 hasta los 50 m, lo cual parece sugerir, tal como se ha comentado en una sección anterior, que la entrada de CO<sub>2</sub> se produce en la zona profunda de la corta, bien a través de alguna galería minera, o bien mediante reacción directa con materiales de la propia corta. Por tanto, hemos podido confirmar los datos inicialmente calculados en Diciembre de 2013.

Por otro lado, aunque los datos tomados en Abril de 2015 muestran un ligero descenso de la concentración de CO<sub>2</sub> (Fig. 55) que podría achacarse, en una primera lectura, al funcionamiento de los sistemas de desgasificación instalados, lo cierto es que en esta última campaña se usó un sistema de muestreo ligeramente distinto y estas medidas podrían tener algo más de imprecisión analítica. En cualquier caso, aún es pronto para poder evaluar el efecto de los sistemas de desgasificación, y se requerirá un periodo de tiempo más largo para poder determinar con exactitud los cambios físicos en la estructura del lago como consecuencia de los bombeos.



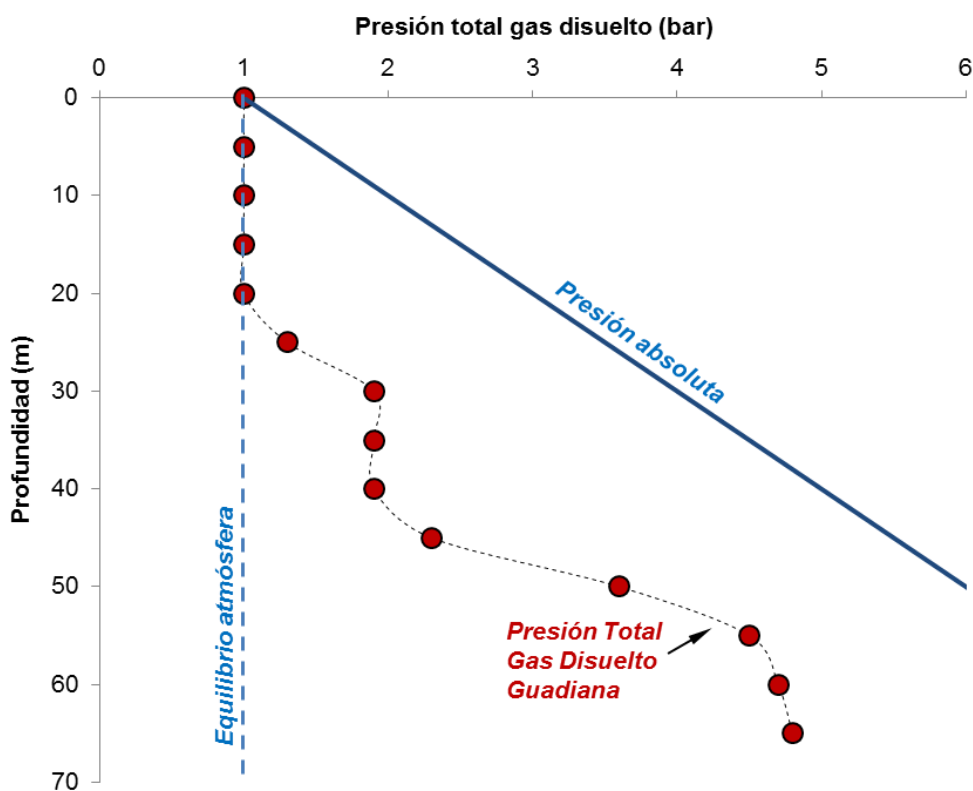
**Figura 55.** Concentración de CO<sub>2</sub> disuelto en la zona profunda del lago de la corta Guadiana medida en las cuatro diferentes campañas efectuadas en este estudio.

Otro aspecto importante que se ha abordado en la última campaña ha sido el de determinar qué otros gases disueltos, además del CO<sub>2</sub>, están presentes en la zona profunda del lago, así como el de cuantificar estos otros gases. Estos análisis se han efectuado mediante cromatografía de gases usando el gas acumulado en las propias bolsas utilizadas para el muestreo del CO<sub>2</sub>. Debido a su escasa concentración, estos otros gases sólo han podido ser determinados en las tres muestras más profundas (tomadas a 55, 60 y 65 m). De esta manera, hemos podido comprobar que existe N<sub>2</sub> en la zona profunda del lago en concentraciones del orden de 0.5-0.6 mM (equivalente a 8-9 mg/L N<sub>2</sub>), y que también existe CH<sub>4</sub>, aunque en concentraciones muy inferiores (µM) y cercanas al límite de detección de la técnica analítica (datos no mostrados). Este objetivo era importante, ya que ha permitido calcular con mayor precisión la presión total de gas disuelto a partir de las concentraciones medidas de CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>, y compararlos con la presión absoluta (Fig. 56).

Utilizando los coeficientes de Henry adecuados a la salinidad y temperatura del agua en esa zona, las concentraciones máximas de CO<sub>2</sub> medidas en la zona profunda (~5000 mg/L CO<sub>2</sub>) equivalen a una presión parcial de CO<sub>2</sub> de  $p_{CO_2}=3,6$  bares. El N<sub>2</sub>, por su parte, y a pesar de su

escasa concentración, también contribuye de forma notable a la presión total de gas, ya que su presión parcial es de  $p_{N_2}=1,0-1,1$  bares. Esta elevada presión parcial (en comparación con su baja concentración) se debe al coeficiente de Henry de este gas en comparación con el del  $CO_2$ . De este modo, al ser la presión total de gas disuelto la suma de todas las presiones parciales de los diferentes gases presentes en una solución acuosa dada, tenemos que la presión total de gas disuelto en la zona profunda del lago Guadiana (55-65 m) es de 4,5-4,7 bares (Fig. 56). Creemos que este valor debe ser muy similar al real, ya que la contribución de otros gases (como  $CH_4$  o  $H_2$ ) sería en principio muy baja y se puede despreciar a efectos del cálculo de la presión total.

A 55 m de profundidad, la presión absoluta del sistema es de 6,5 bares (5,5 bares de presión hidrostática más 1 bar de presión atmosférica), con lo que la presión de gas disuelto existente se sitúa tan sólo 2 bares por debajo del límite de estabilidad marcado por la presión absoluta (Fig. 56).



**Figura 56.** Valores de presión total de gas disuelto (en bares) calculados para las cuatro campañas efectuadas en este estudio (cálculos a partir de los valores de  $CO_2$  y  $N_2$  medidos).

Estos cálculos confirman las estimaciones efectuadas con anterioridad y definen una situación de riesgo potencial sobre la que conviene actuar desde la Administración pública. La posible evolución que esta situación pudiera tener en el futuro no puede determinarse, y dependerá de diversos factores, tanto internos (p.ej., entrada de agua subterránea de diluya o aumente este contenido en gas disuelto en función de su composición) como externos (p.ej., posible caída de bloques o hundimiento de bancales debido a inestabilidad estructural). En cualquier caso, si los procesos generadores de CO<sub>2</sub> (p.ej., disolución de carbonatos en la propia corta o galerías anexas, entrada de agua subterránea carbónica) continúan en la actualidad (posibilidad que no se descarta y debe considerarse), cabe suponer que la concentración de este gas disuelto en el lago, y por tanto la presión total de gas resultante, continuarán subiendo hasta alcanzar la línea de saturación (presión absoluta; línea azul en Fig. 56), lo que lógicamente conduciría a una situación de mayor riesgo y potencial inestabilidad que la actual.

## 5. Conclusiones y recomendaciones

Los datos aportados en este estudio confirman las sospechas que se tenían hasta ahora de que en el lago formado en la corta Guadiana (Minas de Herrerías, Huelva) existe un contenido anormalmente elevado de gas disuelto que representa una amenaza para la seguridad. Las investigaciones realizadas indican que este contenido es especialmente elevado en la zona profunda del lago (capa basal situada entre los 50 y los 65 m de profundidad) y parece estar relacionado con la intersección de varias galerías mineras sub-horizontales que conectan con la corta a esta profundidad. Los análisis efectuados revelan que el gas disuelto predominante es el CO<sub>2</sub>, y su origen parece estar, según las observaciones mineralógicas efectuadas, en la disolución de carbonatos existentes en esta mina, que serían localmente más abundantes de lo que es habitual en otras minas de sulfuros masivos de la Faja Pirítica.

Esta disolución de carbonatos, como calcita o dolomita, se produce en medio ácido (pH<4,0) donde todo el carbonato y bicarbonato producido se convierte en CO<sub>2</sub> (ac.) que permanece disuelto mientras la presión parcial de este gas se mantenga por debajo del límite de solubilidad, definido por la presión absoluta (=presión hidrostática + presión atmosférica) a una profundidad dada. La cercanía de los valores de presión total de gas disuelto a este valor umbral de presión absoluta en la zona profunda del lago, y las evidencias de inestabilidad de este entorno minero (con abundantes fracturas, grietas, colapsos y signos de rotura de bancales) suponen en conjunto una situación que, con la prudencia debida, se podría calificar como de riesgo.

La estructura física del lago es estable, y la elevada densidad del agua profunda parece suficiente, en principio, para impedir de la mezcla total (volteo) del lago y la consiguiente liberación del CO<sub>2</sub> acumulado durante dos décadas en este lago, y el cual pasaría de forma brusca a fase gaseosa al pasar de las actuales condiciones confinadas con alta presión hidrostática a otras condiciones de presión atmosférica. Este fenómeno, conocido en la literatura científica como “*erupción límnic*” (*limnic eruption* o *gas outburst* en inglés) fue el responsable de la pérdida de cientos de vidas humanas y miles de cabezas de ganado en los lagos Nyos y Monoun de Camerún durante los años 80 del s. XX. Estos lagos están situados en cráteres volcánicos, y por tanto ni su contexto geológico ni la dimensión del problema son comparables a los existentes en el lago de la corta Guadiana.

Sin embargo, se ha calculado que, en el caso de una hipotética liberación de todo el CO<sub>2</sub> contenido en el monimolimnion del lago Guadiana, y al pasar éste a fase gaseosa por ebullición espontánea, podría formar una capa de hasta 5 m de espesor por encima del lago. Al ser el CO<sub>2</sub> más denso que el O<sub>2</sub> y el N<sub>2</sub> atmosféricos, esta nube de dióxido de carbono desplazaría el O<sub>2</sub> y generaría una atmósfera localmente anóxica que podría causar la muerte de las personas que pudieran encontrarse en las inmediaciones de la corta en el momento de la erupción. Al ser la corta de geometría bastante cerrada y con pendientes muy abruptas, la velocidad de disipación de este CO<sub>2</sub> podría ser lenta y dependería en todo caso de factores climáticos como la temperatura del aire, el régimen de vientos, o la existencia o no de precipitación.

La posibilidad de que este fenómeno ocurriera en el lago de la corta Guadiana por factores internos (intrínsecos del lago) se podría calificar como de baja. Sin embargo, la amenaza existente en este lago radica en la posibilidad de que la erupción sea provocada por factores externos, tales como un desprendimiento de algún bancal de la zona superior de la corta, colapso de alguna galería minera, o sismo de pequeña magnitud que pudiera acelerar alguno de los anteriores. El hundimiento de una masa rocosa hacia la zona profunda del lago podría provocar el desplazamiento de una masa de agua importante en el monimolimnion que, a su vez, y dependiendo del tamaño de esa parcela de agua en comparación con la masa total del lago, podría catalizar un volteo del lago.

También el bombeo de agua de la zona superficial del lago (p.ej., desaguado de la corta en actividades de prospección o explotación que pudieran acometerse en el futuro) podrían resultar igualmente peligrosas, ya que disminuirían de manera artificial el espesor de la lámina de agua que confina la zona rica en gas, reduciendo así la presión hidrostática, lo cual podría provocar también una erupción límnic y desencadenar un accidente.

Por este motivo se han iniciado una serie de actuaciones encaminadas a evaluar si una desgasificación de este lago mediante técnicas similares a las usadas en los lagos africanos en el pasado puede ser viable en este entorno minero.

La experiencia piloto descrita en el presente trabajo demuestra que el empleo de sistemas de desgasificación autónomos mediante la instalación de tuberías o mangueras convenientemente ancladas y estabilizadas, no sólo es viable sino que sería recomendable y beneficioso para la

estabilidad del lago, ya que permite disminuir el contenido en gas de la zona profunda de manera relativamente económica y sin aparente riesgo para la seguridad de las personas implicadas en los trabajos de instalación. El único efecto adverso que parecen presentar estos sistemas, y que constituyen un rasgo diferenciador con respecto a las experiencias llevadas a cabo en los lagos volcánicos de Camerún, es que el bombeo de agua profunda a la superficie conlleva la entrada de elevados contenidos de hierro ferroso disuelto y otros metales tóxicos, lo que provoca no sólo cambios en la coloración y turbidez del agua en superficie (al oxidarse el Fe(II) y precipitar como Fe(III)), sino también una serie de cambios redox en el mixolimnion del lago. Sin embargo, y dado que el agua de la corta no tiene ningún uso debido a su alta acidez y toxicidad, este efecto no tendría consecuencia alguna sobre la seguridad o la calidad de vida de las personas o los animales en los alrededores de la corta. Por el contrario, este proceso de oxidación y precipitación del Fe disuelto ligado a la adsorción de determinados elementos tóxicos como As o Pb sobre la partícula férrica formada, constituye un mecanismo indirecto de atenuación de la contaminación y de reducción de la acidez potencial (mineral) de la zona profunda del lago, ya que el resultado es el paso del Fe(II) y As(III) disueltos en el monimolimnion a partícula sólida de Fe(III) con As retenido en la misma y depositada sobre los sedimentos del fondo de la corta. De esta manera, además del beneficio de la disipación de la presión de gas disuelto habría que considerarse otro efecto colateral beneficioso de estos sistemas relacionado con la atenuación de la carga contaminante de la zona profunda del lago.

En cualquier caso, existen experiencias previas en algún otro lago minero meromítico que demuestran que es posible la re-conducción del agua del monimolimnion de nuevo hacia zonas profundas del lago mediante la instalación de celdas o conducciones anchas que fuercen el hundimiento por densidad del agua bombeada, de manera que se podrían evitar estos cambios químicos superficiales en el caso de no considerarse adecuados.

En conjunto, los dos sistemas instalados en la actualidad bombean agua del monimolimnion a razón de unos 12 litros por minuto (unos 520 m<sup>3</sup> al mes). De esta manera, y considerando el volumen calculado para la capa saturada en CO<sub>2</sub> (90.000-120.000 m<sup>3</sup>), se ha estimado que se tardaría entre 15 y 20 años en desgasificar la zona profunda del lago hasta valores seguros, sin considerar posibles nuevos aportes naturales de CO<sub>2</sub> al fondo del lago.



Por este motivo, se recomienda la instalación de un sistema de desgasificación permanente que incorpore una conducción de mayor diámetro que las actuales y por tanto permitan mayores caudales de evacuación del gas y tiempos de desgasificación más cortos. La elección del diámetro a utilizar y el tipo de material a emplear dependerán de los objetivos planteados, como por ejemplo el tiempo requerido para la desgasificación o el coste de los trabajos de instalación.

En comparación con los sistemas instalados en este proyecto, la complejidad del diseño e instalación de conducciones de mayor diámetro, así como su coste económico, serán notablemente más elevados, aunque en opinión de este equipo de investigación, podrían permanecer en parámetros razonables y asumibles para la Administración. En función de los datos recabados en el presente estudio, se ha hecho una estimación del caudal de salida, altura probable del chorro resultante y tiempo estimado de desgasificación, en función del diámetro escogido para la conducción (se han considerado los diámetros comercialmente disponibles en tiendas de suministros de conducciones de agua). Los resultados de estos cálculos se dan en la Tabla 2.

**Tabla 2. Estimación de caudales de salida (Q), altura del chorro resultante y tiempo de desgasificación para un futuro sistema de desgasificación a instalar en el lago de la Corta Guadiana utilizando diferentes diámetros para la conducción.**

<b>Ø (m)</b>	<b>caudal Q</b>	<b>caudal Q</b>	<b>Altura</b>	<b>Tiempo Desgasif.</b>
<i>mm</i>	<i>(m<sup>3</sup>/s)</i>	<i>(L/min)</i>	<i>(m)</i>	<i>(años)</i>
<b>19</b>	<b><i>0,000034</i></b>	<b>2,1</b>	<b>0,3</b>	<b>74,0</b>
<b>32</b>	<b><i>0,000164</i></b>	<b>9,8</b>	<b>1,4</b>	<b>15,5</b>
63	0,001250	75,0	3,6	2,0
90	0,003645	218,7	7,4	0,7
100	0,005000	300,0	9,2	0,5
150	0,016875	1012,5	20,6	0,2

Estos cálculos han considerado un volumen total de 80.000 m<sup>3</sup> como volumen de agua a evacuar, así como los datos de caudales medidos durante el presente estudio. Las dos primeras (resaltadas en cursiva y negrita en la Tabla 2) son los que se han instalado hasta ahora, de 19 y 32 mm de diámetro, respectivamente. A partir de estos datos, se han extrapolado los caudales a otros diámetros comercialmente disponibles que supondrían un redimensionamiento del sistema de desgasificación ensayado. De esta manera, se obtiene que utilizando una conducción de 63 mm de

diámetro interno, el caudal de salida sería de unos 75 L/min, la altura estimada de la fuente resultante sería de unos 3,6 m (medidos a partir de la boca de la conducción a ras de la superficie), y el tiempo aproximado para la desgasificación sería de unos 2 años (Tabla 2).

Si se utilizara un diámetro de 90 mm, el caudal de salida sería de unos 218 L/min y la altura estimada de la fuente resultante sería de unos 7,4 m, con una estimación de unos 8 meses y medio como tiempo de desgasificación. Finalmente, utilizando un diámetro de 10 cm, el caudal de salida sería de 300 L/min y la altura estimada de la fuente resultante sería de unos 9,2 m, lo que llevaría a un tiempo de desgasificación de unos seis meses. La estimación hecha para un diámetro interno de 15 cm contiene mayor imprecisión y no se considera. El cálculo de energías potenciales teóricamente liberadas por la ascensión de una corriente de agua a través de la conducción indica que las fuentes no llegarían nunca a ser más altas de 9 m ( $\pm 50\%$ ) incluso sin fricción por rozamiento con la pared interna de la tubería. Por tanto la altura de la fuente y el caudal resultante en el último caso estarían sobre-estimadas. Los valores máximos de altura de la fuente coinciden con los resultados de experiencias en el lago Monoun, donde una conducción de 102 mm de diámetro interno produjo una fuente de 8 m de altura bajo condiciones de presión de gas similares a las del lago Guadiana. En el caso del lago Monoun, sin embargo, la configuración de la línea era ligeramente distinta a la diseñada para el lago Guadiana al no incluir una boquilla reductora en la parte superior de la tubería, que en nuestro caso se acopló para reducir el grosor del chorro y aumentar así la pulverización y rociado del agua carbónica sobre el lago.

Estos cálculos indican que utilizando conducciones con un diámetro adecuado, es posible llevar a cabo una desgasificación controlada del lago de la corta Guadiana en un plazo razonable de tiempo. Es importante resaltar, no obstante, que la elección de uno u otro diámetro conlleva importantes saltos cuantitativos en cuanto a complejidad técnica de los trabajos y coste económico de las operaciones. Así por ejemplo, la instalación de tuberías semi-flexibles de HDPE en un único tramo continuo (enrollado en bobina para transporte y posteriormente desenrollado e instalado en el lago) sólo es posible hasta un diámetro de 63 mm. Para diámetros superiores, habitualmente se requiere la utilización de otro tipo de tuberías que se suministran en segmentos de 6 m y que habría que transportar y empalmar *in situ* mediante termo-soldadura u otro sistema similar de ensamblaje, así como de juntas estancas y reforzadas especiales. Lógicamente, esto requiere del

uso de maquinaria específica, así como de medios materiales y humanos que exceden de forma notable la escala abarcada en el presente estudio piloto.

En cualquier caso, y con independencia del diámetro escogido, los trabajos de instalación de la tubería de desgasificación propuesta deberán contar con la supervisión y participación de personal especializado, y deberán seguir una serie de medidas de prevención y de seguridad adecuadas a las características de los mismos, a fin de preservar en todo momento la integridad de todas las personas implicadas en los trabajos.

Además del evidente beneficio para la seguridad que tendría la construcción e instalación de este sistema, de forma indirecta y tal como se ha explicado en un apartado anterior, esta actuación podría constituir un mecanismo de remediación o atenuación de la contaminación metálica y de acidez del lago, ya que durante el periodo de tiempo que durara el sistema (dependiendo del diámetro elegido), la continua precipitación de Fe(III) y la adsorción de metales tóxicos asociada (que previsiblemente acabarían como una capa homogénea de sedimentos férricos depositada sobre el fondo de la corta) provocaría la pérdida de gran parte de la carga metálica y de acidez del lago. De llevarse a cabo, ésta sería la primera experiencia a nivel mundial que combinara un sistema de desgasificación en un lago con una actuación de descontaminación.

## 6. Referencias bibliográficas

- Almodóvar G., Sáez R, Pons JM, Maestre A, Toscano M, Pascual E (1998) Geology and genesis of the Aznalcollar massive sulphide deposit, Iberian Pyrite Belt, Spain. *Min. Deposita* 33: 111-136.
- Anderson RY, Dean WE, Bradbury JP, Love D (1985) Meromictic lakes and varved lake sediments in North America. *US Geological Survey Bulletin* 1607.
- Bigham, J.M., Schwertmann, U., Traina, S.J., Winland, R.L., Wolf, M. (1996) Schwertmannite and the chemical modeling of iron in acid sulfate waters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60, 2111-2121.
- Bigham, J.M., Nordstrom, D.K. (2000) Iron and Aluminum Hydroxysulfates from Acid Sulfate Waters. In *Sulfate Minerals: Crystallography, Geochemistry, and Environmental Significance* (Alpers, C.N., Jambor, J.L., Nordstrom, D.K., Eds.). *Reviews in Mineralogy & Geochemistry* 40, 351-403.
- Castendyk, D., Eary, E. (2009) *Mine Pit Lakes: Characteristics, Predictive Modeling, and Sustainability (Management Technologies for Metal Mining Influenced Water)*. Society for Mining Metallurgy & Exploration, 316 p.
- Delgado, J., Juncosa, R., Vázquez, A., Fernández, A., Philippon, R. (2010) Evolución química de la superficie del lago de Meirama tras dos años de inundación controlada. *Macla*, 13, 77-78.
- Doyle, G.A., Runnells, D.D. (1997) Physical limnology of existing mine pit lakes. *Mining Engineering* 49 (12), 76-80.
- Doetsch, J. (1957) Esbozo geoquímico y mineralogénico del criadero de piritas "Las Herrerías", Puebla de Guzmán (Huelva). *Bol Geol Miner*, 68, 225-306.
- Doyle GA, Runnells DD (1997) Physical limnology of existing mine pit lakes. *Mining Eng* 49 (12): 76-80.
- Dzombak D.A., Morel F.M.M., 1990. *Surface complexation modeling-hydrous ferric oxide*: John Wiley and Sons, 393 pp.
- Eary, L.E. (1999) Geochemical and equilibrium trends in mine pit lakes. *App. Geochemistry* 14, 963-987.
- Geller, W., Keppler, H., Salomons, W. (1998) *Acidic Mining Lakes: Acid Mine Drainage, Limnology and Reclamation*. Springer, Heidelberg, 450 p.
- Geller, W., Schultze, M., Kleinmann, R., Wolkersdorfer, C. (2012) *Mine Pit lakes: the legacy of coal and metal surface mines*. Springer, Heidelberg, 2012, 540 p.
- Halbwachs, M., Sabroux, J.C., Grangeon, J., Kayser, G., et al. (2004) Degassing the "killer lakes" Nyos and Monoun, Cameroon. *EOS* 85-30, 281-288.
- Halbwachs, M. (2009) Is lake Kivu prone to a catastrophic Nyos-style gas explosion? In: *Proceedings of the Lake Pavin International Meeting, Besse et St Anastaise, France, May 2009*, p. 59.
- IGME (2010) *Limnología físico-química del lago formado durante la inundación de la corta de Reocín, Cantabria*. Informe no publicado, AZSA-Instituto Geológico y Minero de España, Ministerio de Ciencia e Innovación, 100 p.
- Kling, G. W., Clark, M. A., Compton, H. R., Devine, J. D., Evans, W. C., Humphrey, A. M., Koenigsberg, E. J., Lockwood J. P., Tuttle, M. L., Wagner, G. N. (1987) The 1986 Lake Nyos gas disaster in Cameroon, West Africa. *Science* 236, 169-175.

- Kling, G., Evans, W., Tanyileke, G., Kusakabe, M., Ohba, T., Yoshida, Y., Hell, J. (2005) Degassing lakes Nyos and Monoun: Defusing certain disaster. *PNAS*, 102-40, 14185-14190.
- Leguey, S., Lunar, R., Medina, J.A. (1977) Transformaciones post-sedimentarias en las piritas masivas de "Las Herrerías". *Bol Geol Miner*, 88, 388-400.
- López-Pamo, E., Sánchez-España, J., Díez-Ercilla, M., Santofimia, E. (2009) Cortas inundadas de la Faja Píritica: Inventario e hidroquímica. Publicaciones del Instituto Geológico y Minero de España, Serie Medio Ambiente, Nº 13, Ministerio de Ciencia e Innovación, Madrid, Spain, 265 pp.
- Meyers, P.A. (1994) Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. *Chem. Geol.*, 114, 289-302.
- Nordstrom, D.K. (1977) Thermochemical redox equilibria of ZoBell's solution. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 41, 1835-1841.
- Nordstrom, D.K., Alpers, C.N. (1999) Geochemistry of acid mine waters. In: Plumlee, G.S., and Logsdon, M.J. (eds.), *The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits, Part A. Processes, Techniques, and Health Issues: Society of Economic Geologists, Rev. Econ. Geol.*, 6A, 133-156.
- Nordstrom, D.K. (2000) Aqueous redox chemistry and the behavior of iron in acid mine waters. In: Wilkin, R.T., Ludwig, R.D., Ford, R.G. (eds.), *Proceedings of the workshop on monitoring oxidation-reduction processes for ground-water restoration, Dallas, Texas, April 25-27, 2000, US Environmental Protection Agency, EPA/600/R-02/002*, pp. 43-47.
- Nordstrom, D.K. (2008) Questa baseline and pre-mining ground-water quality investigation, 25. Summary of results and baseline and pre-mining ground-water geochemistry, red River valley, Taos County, New Mexico, 2001-2005. *USGS Professional paper 1728*, Reston, Virginia.
- Pérez Macías, J.A. Recursos minerales de cobre y minería prehistórica en el suroeste de España. *Verdolay* 2008, 11, 9-36.
- Pinedo Vara, I. (1963) Piritas de Huelva: su historia, minería y aprovechamiento. Ed Summa, Madrid, 1006 p.
- Plumlee, G.S., Smith, K.S., Montour, M.R., Ficklin, W.H., Mosier, E.L. (1999) Geologic controls on the composition of natural waters and mine waters draining diverse mineral-deposit types. In: Filipek, L.H., and Plumlee, G.S. (eds.), *The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits, Part B. Case Studies and Research Topics: Society of Economic Geologists, Rev. Econ. Geol.*, 6B, 373-432.
- Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J. (1999) User's guide to PHREEQC (Version 2) – A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. *US Geol. Surv. Water-Resour. Investig. Rep. 99-4259*, Denver-Colorado.
- Sáez R, Almodóvar GR & Pascual E (1996) Geological constraints on the massive sulphide genesis in the Iberian Pyrite Belt. *Ore Geol Rev* 11: 429-451.
- Sánchez-España, J. (2000) Mineralogy and geochemistry of massive sulfide deposits in the northeastern sector of the Iberian Pyrite Belt (San Telmo-San Miguel-Peña del Hierro), Huelva, Spain. Ph.D. Dissertation, University of the Basque Country, Bilbao.
- Sánchez-España J, López Pamo E, Santofimia E, Aduvire O, Reyes J, Baretino D (2005) Acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt (Odiel river watershed, Huelva, SW Spain): Geochemistry, mineralogy and environmental implications. *Appl Geochem* 20: 1320-1356

- Sánchez-España J, López-Pamo E, Santofimia E, Reyes J, Martín Rubí JA (2006) The removal of trace metals by hydroxysulphate precipitates during oxidation and neutralization of acid mine waters, Iberian Pyrite Belt. *Aquat Geochem* 12: 269-298.
- Sánchez-España, J. (2007) The behavior of iron and aluminum in acid mine drainage: Speciation, Mineralogy, and Environmental Significance. In T.M. Letcher (ed.), *Thermodynamics, Solubility and Environmental Issues*, Elsevier B.V., The Netherlands, pp. 137-149.
- Sánchez-España, J., López-Pamo, E., Santofimia, E., Diez-Ercilla, M. (2008) The acidic mine pit lakes of the Iberian Pyrite Belt: An approach to their physical limnology and hydrogeochemistry. *Appl Geochem* 23, 1260-1287.
- Sánchez-España, J., López-Pamo, E., Diez, M., Santofimia, E. (2009) Physico-chemical gradients and meromictic stratification in Cueva de la Mora and other acidic pit lakes of the Iberian Pyrite Belt. *Mine Water Environ* 28, 15-29.
- Sánchez-España, J., Yusta, I., Diez, M. (2011) Schwertmannite and hydrobasaluminite: A re-evaluation of their solubility and control on the iron and aluminum concentration in acidic mine pit lakes. *Applied Geochemistry*, 26-7, 1752-1774.
- Sánchez-España, J., Diez, M., Santofimia, E. (2013) Mine pit lakes of the Iberian Pyrite Belt: Some basic limnological, hydrogeochemical and microbiological considerations, In: Geller, W., Schultze, M., Kleinmann, B., Wolkersdorfer, C. (Eds.), *Acidic Pit Lakes: The Legacy of Coal and Metal Surface Mines*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, pp. 315–342.
- Sánchez-España, J., Boehrer, B., Yusta, I. (2014) Extreme carbon dioxide concentrations in acidic pit lakes provoked by water/rock interaction. *Environmental Science and Technology*,
- Tornos, F. (2006) Environment of formation and styles of volcanogenic massive sulphides: The Iberian Pyrite Belt *Ore Geology Reviews* 28: 259:307.
- Tornos, F. (2008) La geología y metalogenia de la Faja Pirítica Ibérica. *Macla* 10: 13-23.
- Tornos F, Gonzalez Clavijo E & Spiro B (1998) The Filón Norte orebody, Tharsis, Iberian Pyrite Belt: a proximal low-temperature shale-hosted massive sulphide in a thin -skinned tectonic belt. *Mineralium Deposita* 33: 150–169.
- Stumm, W., Lee, G.F. (1961) Oxygenation of ferrous iron. *Indust. Eng. Chem.*, 53, 143-146.
- Stumm, W., Morgan, J.J. (1981) *Aquatic chemistry*. 2nd ed. New York: John Willey & Sons.
- Thiéry, R., Mercury, L. (2009) Conditions for explosive CO<sub>2</sub> gas exsolutions: a thermodynamical approach. In: *Proceedings of the Lake Pavin International Meeting*, Besse et St Anastaise, France, May 2009, p. 50.
- Walker, K.F., Likens, G.E. (1975) Meromixis and a reconsidered typology of lake circulation patterns. *Verh. Internat. Verein. Limnol.* 19, 442-458.
- Wetzel DB (2001) *Limnology: Lake and River Ecosystems*. 3<sup>rd</sup> edit., Academic Press, San Diego, CA, USA.