

# Calidad química de las aguas subterráneas en una zona de actividad minera (Cuenca del Bierzo- León)

A. de la Losa<sup>(1)</sup>, L. Moreno<sup>(1)</sup> e I. Núñez<sup>(2)</sup>

(1) Instituto Geológico y Minero de España (IGME). C/ Ríos Rosas 23. 28003 Madrid (España)  
a.delalosa@igme.es, l.moreno@igme.es

(2) Centro de Estudios Hidrográficos (CEDEX). Paseo bajo de la Virgen del Puerto, 3. 28005 Madrid (España).  
irene.nunez@cedex.es

## RESUMEN

En la Cuenca Carbonífera del Bierzo se localizan numerosas estructuras mineras sin restaurar en las que la oxidación de sulfuros metálicos puede generar procesos de acidificación y contaminación de las aguas subterráneas. En este artículo se presentan los resultados del trabajo de investigación sobre la calidad del agua subterránea, así como el grado de afectación de las mismas por las estructuras mineras. Para ello, se ha llevado a cabo una campaña de muestreo de aguas subterráneas y superficiales ligadas a las mismas. En total se han seleccionado 37 puntos de muestreo, de los cuales 26 son fuentes o manantiales, 7 pozos someros con uso fundamentalmente agrícola y 4 aguas superficiales con conexión directa o indirecta con las aguas subterráneas. La interpretación de los resultados obtenidos, se ha basado en la aplicación de un análisis multivariante. Los sulfatos son el anión dominante en ambos tipos de aguas, ligado en la mayoría de los casos a la oxidación de sulfuros, ampliamente representados en la zona de estudio. Sin embargo, la conclusión más relevante a la que se ha llegado, es que no se observan, ni en las aguas superficiales ni en las aguas subterráneas muestreadas, contenidos anormalmente elevados de metales pesados a causa de la alteración inducida por las actividades mineras.

Palabras clave: actividad minera, aguas subterráneas, análisis estadístico multivariante, Cuenca del Bierzo, metales pesados

## ***Groundwater quality in a mining activity area (The Bierzo Basin-León)***

### ABSTRACT

*The Bierzo Basin presents large coal mining structures without restore where the air exposition of metallic sulphurs could become a source of heavy metal pollution and acification of waters. This paper presents the results of a research focused on groundwater quality affected by the mining activity. A sampling campaign of both ground and surface waters was carried out. Altogether, 37 sampling points has been selected including 26 springs, 7 shallow wells for agricultural use and 4 river water samples, all of them directly or indirectly connected to groundwater. The interpretation of results is based on the multivariate analysis application. Sulphate is the dominant anion in both water types, and it is related, in most cases, to oxidation of sulphurs, widely represented in the study area. However, the main conclusion is that surface water and groundwater samples have no high abnormal contents of heavy metals due to the induced alteration by mining activity.*

*Key words: Bierzo Basin, groundwater, heavy metals, mining activity, multivariate statistical analysis*

## **Introducción y objetivos**

La cuenca minera del Bierzo (Figura 1) se localiza en la zona Asturoccidental –Leonesa, al NO de la provincia de León. Su edad es Estefaniense, yaciendo discordante sobre materiales que abarcan desde el Precámbrico hasta el Silúrico y cubiertos en algunos lugares por depósitos terciarios y cuaternarios (IGME, 1984).

La zona central de la cuenca está ocupada por materiales terciarios y cuaternarios, (representados principalmente por arenas, arcillas y gravas) y muestran relieves suaves con altitudes medias de 600

m.s.n.m, alcanzando en el norte hasta 800 m.s.n.m. Los materiales paleozoicos (constituidos por conglomerados, pizarras, areniscas y cuarcitas) de relieve más accidentado dan lugar a un orla montañosa con altitudes que superan los 1000 m.

La red hidrográfica de esta Cuenca está constituida principalmente por el río Sil que discurre de N a SE y sus afluentes: Boeza, Tremor y Valdesamario, por su margen izquierda; y Cúa por su margen derecha, así como numerosos arroyos subsidiarios.

La cuenca del Bierzo, desde el punto de vista hidrogeológico, esta constituida por materiales pale-

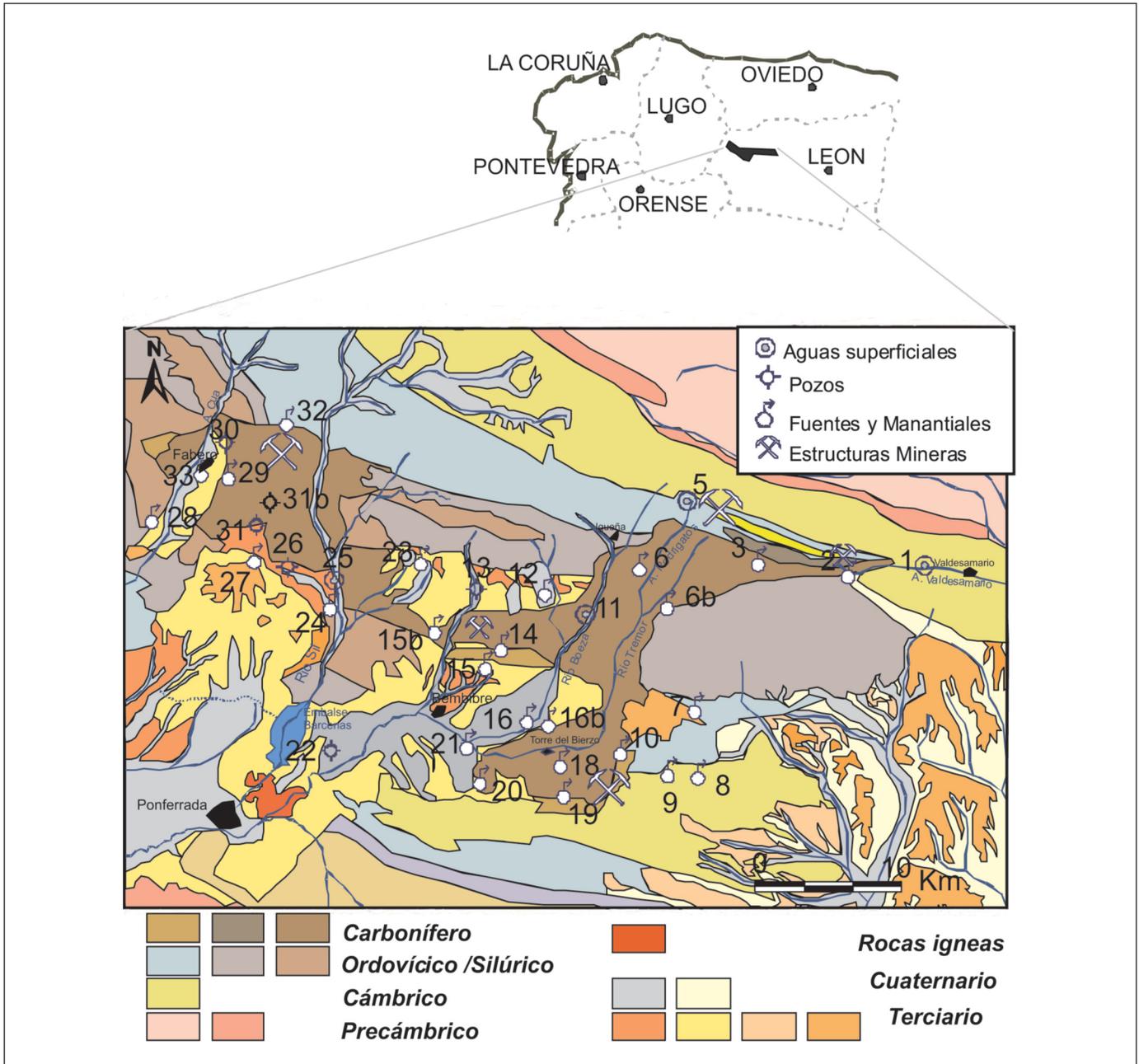


Figura 1. Puntos de muestreo de aguas superficiales y subterráneas en la cuenca minera del Bierzo representados sobre una base geológica simplificada. Modificado de ITGE (1994)

Figure 1. Simplified geological base map of surface waters and groundwater sampling points in the Bierzo Basin. Modified from IGME (1994)

ozoicos (pizarras, areniscas, cuarcitas y conglomerados principalmente) que se comportan en su conjunto como impermeables, aunque localmente pueden tener una cierta permeabilidad ligada a zonas de diaclasamiento y fracturación, que permiten el desarrollo de vías de circulación preferente del agua subterránea (ITGE, 1993).

Los materiales terciarios-cuaternarios constituyen un acuífero de carácter detrítico permeable. Su permeabilidad es diferente según su composición litológica, siendo mayor en zonas con más abundancia de arenas y conglomerados, así como la fracción fina o gruesa y dependiendo de su posición en el borde o centro de la cuenca.

Como consecuencia de la intensa actividad minera, principalmente de carbón y hierro, son numerosas las estructuras mineras sin restaurar que pueden afectar negativamente al medio. Estas operaciones de minería dan lugar a la exposición del material y oxidación de la pirita que acompaña al carbón, pudiendo generar aguas ácidas que ayudan a la movilización de metales pesados y sulfuros. El problema de contaminación se agrava cuando las aguas de mina tienen acceso directo a sistemas hidrológicos superficiales o a sistemas acuíferos subterráneos. Son numerosos los trabajos relacionados con contaminación ambiental de las aguas por actividades mineras del carbón (Ezeigbo, H. I. y Ezeanym, B. N., 1993; Prieto, G. y Duitama, L.M. 1999; Banks, D. *et al.* 1996), etc.). Estas aguas generalmente presentan altas concentraciones de sulfatos, Fe y TSD, así como pH ácidos. Otros autores (Gray, N.F., 1996) muestran como indicadores de contaminación por drenajes ácidos de mina, la concentración en sulfatos y conductividad. De igual modo, suelen asociarse a estas aguas elevadas concentraciones de metales pesados como Co, Cu, Ni, Al y Zn, dependiendo del tipo de mineralización asociada. Es precisamente este tipo de contaminantes los que pueden crear problemas ambientales y, por tanto, sobre los que se ha centrado este estudio.

## Materiales y métodos

Se han seleccionado 37 puntos de muestreo (Figura 1), de los cuales 26 son fuentes o manantiales, 7 pozos y 4 cauces de agua superficial. La mayor parte de los puntos se utilizan para riego y abastecimiento, total o parcialmente, y en algunos casos, su uso es esporádico. Los pozos son de escasa profundidad, en general entre 6 y 9 m, y su uso fundamentalmente agrícola. Los manantiales y fuentes, en su mayor parte usados para abastecimiento, tienen caudales muy variables, superándose en raras ocasiones 1 l/s. Las cotas de estos puntos oscilan entre 600 y 1200 m aproximadamente, siendo éstas últimas donde se localizan las capas explotables de carbón. Los puntos controlados se encuentran sobre materiales paleozoicos, terciarios y cuaternarios.

La campaña de muestreo tuvo lugar a lo largo de enero y febrero de 2007. Los parámetros físico-químicos controlados "in situ" fueron: temperatura, conductividad eléctrica, oxígeno disuelto y caudal o nivel piezométrico. Se tomaron 2 muestras en cada uno de los puntos, una de las cuales se aciduló con HNO<sub>3</sub> a pH <2, para el posterior análisis de metales pesados en el laboratorio del IGME. La otra muestra se empleó

para realizar las determinaciones de elementos mayoritarios. Los elementos mayoritarios y metales pesados se han llevado a cabo mediante los métodos normalizados para el análisis físico-químico de aguas del laboratorio del IGME.

## Resultados y discusión

### Características físico-químicas de las aguas

En la Tabla 1 se muestran las características físico-químicas medidas "in situ" de los puntos muestreados. Las Tablas 2 y 3 muestran los datos analíticos. Las aguas superficiales presentan en general pH ligeramente ácido, variando entre 6,2 y 6,5 unidades salvo el río Sil (pH = 7,1), que ha sido muestreado a la altura de Toreno. Los valores de conductividad eléctrica corresponden a aguas de mineralización débil, oscilando entre 66 µS/cm y 555 µS/cm. Las conductividades más bajas se observan en la cuenca alta del arroyo Valdesamario (66 µS/cm),

El contenido de componentes mayoritarios es, en orden de abundancia de aniones: SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> > Cl<sup>-</sup> > NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y de cationes: Mg<sup>2+</sup> > Ca<sup>2+</sup> > Na<sup>+</sup>. El contenido aniónico es reflejo, además de la interacción con los materiales atravesados, de la posible influencia de restos de escombreras, muy próximos a la red fluvial, cuyos lixiviados dan lugar a la incorporación de sulfatos al agua y al descenso del pH (Fernández, M. C, 1998). Sin embargo, a pesar de encontrarse elevados contenidos de sulfatos en algunos puntos de aguas superficiales, los valores de pH son altos. Este hecho podría deberse a procesos de atenuación natural que se manifiestan en una reducción de las concentraciones metálicas y de sulfato, así como un incremento del pH (Aduvire, O. *et al.* 2007). Además este proceso podría estar favorecido por la dilución por mezcla o aportes de aguas limpias o menos contaminadas que las que circulan por los flujos superficiales, dando lugar a mayores caudales reduciéndose la acidez del medio. El efecto de dilución será más acusado en los meses de invierno durante los cuales se llevó a cabo el muestreo, cuando los caudales de los ríos se incrementan por efecto de las lluvias.

La concentración de metales pesados en las aguas superficiales se encuentran en la mayoría de de los casos por debajo de los límites máximos admisibles según el R.D 140/2003. No obstante, se han observado valores puntualmente elevados (por encima de 200 µg/L) de Fe (Boeza 260 µg/L) y Mn, por encima de 50 µg/L (Sil 211 µg/L, Boeza 251 µg/L), estos datos son, no obstante, normales incluso en condiciones no antropizadas, especialmente en aguas en contacto

Punto	Nombre	Fecha	Coordenadas		Cota (m)	T°	pH	Cond. (μS/cm)	Nivel (m)	Caudal (l/s)
			UTMX	UTMY						
1	A° Valdesamario	5/02/07	745281	4734941	1082	5,7	6,2	66	-	-
2	Fte. Murias de Ponjos	5/02/07	739552	4734050	1204	5,6	4,9	19	-	0,07
3	Man. Espina Tremor	5/02/07	733272	4734733	1263	6,7	5,6	22	-	-
5	A° Rodrigatos	5/02/07	725622	4738340	1015	7,5	6,5	547	-	-
6	Fte. Rodrigatos	5/02/07	725151	4733740	978	10	6,8	201	-	0,2
6 b	Fte. Pobladura de las Regueras	5/02/07	727109	4731088	906	11	5,5	84	-	0,24
7	Fte. Brañuelas	5/02/07	729650	4723984	1076	9,2	4,1	21	-	0,66
8	Fte. Ucedo	1/02/07	730082	4719154	1160	6,3	6,1	16	-	0,45
9	Fte. Manzanal del Puerto	1/02/07	728100	4719213	1156	11	5,2	77	-	-
10	Fte. La Silva	1/02/07	724381	4720684	900	12	5,5	15	-	0,3
11	Río Boeza	30/1/07	721454	4729853	853	7	6,3	555	-	-
12	Fte. San Isidro (Cabanillas)	30/1/07	718774	4731373	960	5,6	6,4	23	-	0,05
13	Pozo Noceda del Bierzo	30/1/07	713854	4731152	805	9,1	6,2	231	Surg.	-
14	Fte. de la Mora	30/1/07	715776	4727037	988	5,4	5,4	20	-	2,5 (e)
15	Fte. de Tedejo	30/1/07	714891	4725940	846	10	5,3	45	-	0,66
15 b	Manantial de Arlanza	30/1/07	711215	4728097	903	8,7	5,3	26	-	0,13
16	Fte. De la Cancilla (Folgozo)	29/1/07	718064	4722200	740	14	7,4	283	-	-
16 b	Fte. C/ Travesía Mayor (Folgozo)	29/1/07	718062	4722199	730	12	6,1	250	-	3,5
17	Pozo Folgozo	30/1/07	719998	4724854	768	10	6,9	478	6	-
18	Fte. Polideortivo (Torre)	1/02/07	720557	4719548	836	5,8	5,4	29	-	-
18 b	Fte. La Piñuela	1/02/07	722422	4722009	833	11	5,6	108	-	0,4
19	Fte. del Refugio	1/02/07	720788	4716196	826	4,2	5,2	22	-	-
20	Fte de Abranales	29/1/07	715206	4717734	708	8,3	5,1	238	-	0,02
21	Fte. de las Tripas (Venta Albares)	29/1/07	713987	4720168	671	12	5,3	124	-	2
22	Pozo Almazcara	29/1/07	704620	4719077	592	12	6,1	352	3,57	-
23	Manantial de Robledo	30/1/07	710019	4732946	978	11	5,8	28	-	4
24	Man. Hostal Salomé (Toreno)	30/1/07	715776	4727036	990	11	6,8	535	-	0,25
25	Río Sil	30/1/07	703959	4731027	658	7,5	7,1	202	-	-
26	Pozo Tombrio de Abajo	31/1/07	700582	4731790	747	6,7	7,5	242	1,5	-
27	Fte Tombrio de Arriba	31/1/07	698352	4732523	782	8,1	4,5	196	-	0,2
28	Captación Sésamo	31/1/07	691035	4734579	692	11	6,1	35	-	4 (e)
29	Manantial Otero	31/1/07	695941	4737837	846	6,9	7,4	328	-	0,07
30	Pozo de Lillo	31/1/07	695863	4739664	813	11	6,7	670	4,03	-
31	Pozo1 S. Miguel de Langre	31/1/07	698302	4734596	887	9,8	6,4	297	2	-
31 b	Pozo2 S. Miguel de Langre	31/1/07	698199	4734532	884	12	7,3	332	Surg.	-
32	Fuente de la Urz	31/1/07	699849	4742667	808	10	4,5	28	-	0,17
33	Fuente del Cangalón	31/1/07	694098	4736388	692	12	5,4	67	-	0,26

Tabla 1. Parámetros físico-químicos determinados "in situ". Aguas superficiales en sombreado gris  
 Table 1. "In situ" determination of physical-chemical parameters. Surface waters in shaded grey

con pizarras. En el río Boeza la concentración de Ni ha sido de 38,6 μg/L muy por encima de los 20 μg/L que la legislación fija como límite. Por último se han medido 860 μg/L de Al en el río Sil, muy por encima del valor paramétrico de 200 μg/L que contempla la legislación.

La Tabla 4 recoge los valores máximos de elemen-

tos traza, considerando todos los puntos muestreados, así como los límites de potabilidad establecidos para la legislación actual española.

Las aguas subterráneas tanto de fuentes y manantiales como de pozos muestran valores de pH más ácidos que las superficiales, muy variables, desde francamente ácidas (pH 4,1) en el punto n° 7, hasta

Punto	Cl	SO <sub>4</sub>	HCO <sub>3</sub>	NO <sub>3</sub>	Na	Mg	Ca	K	SiO <sub>2</sub>
	(mg/L)				(mg/L)				
1	1	21	11	0	0	4	6	0	5,9
2	1	5	5	0	2	1	1	0	7,7
3	1	5	5	2	0	1	3	0	4,9
5	3	302	41	0	5	53	56	0	8,4
6	6	29	89	0	5	11	24	0	14,2
6 b	1	19	21	6	3	3	9	0	8,5
7	1	5	5	2	0	1	3	0	5,1
8	1	3	1	0	0	1	2	0	8,2
9	8	11	8	10	7	2	4	2	9,3
10	1	2	5	2	0	1	2	0	5,6
11	2	292	25	0	4	44	63	0	7,9
12	1	6	7	0	2	1	2	0	8,8
13	2	31	110	2	4	12	28	0	9
14	1	5	6	0	2	1	1	0	6
15	5	8	8	0	6	1	2	0	19,4
15 b	2	5	5	2	2	1	2	0	6,8
16	4	18	154	0	43	3	15	1	13,3
16 b	5	40	79	16	12	9	26	0	10,9
17	9	48	235	14	15	30	49	2	10,5
18	2	6	7	1	3	1	2	0	7
18 b	3	26	20	5	6	3	10	0	9,4
19	1	7	6	0	2	1	2	0	7,2
20	3	110	10	3	5	18	16	0	8,3
21	3	31	24	8	9	2	13	0	7
22	26	57	84	27	17	16	37	0	9,3
23	2	5	6	3	4	1	1	0	8,5
24	8	248	84	2	17	50	45	0	7
25	2	74	27	1	7	11	15	0	5,4
26	2	26	121	0	6	12	28	2	8,2
27	2	28	88	11	3	11	22	2	6,9
28	1	9	6	1	2	1	2	0	5,2
29	3	86	113	0	6	17	45	0	18
30	2	396	27	3	11	62	71	3	6
31	9	46	44	64	13	8	24	16	9,2
31 b	2	27	195	0	15	22	30	1	17,3
32	2	6	7	1	3	1	2	0	4,5
33	2	15	17	0	5	2	5	0	15,9

Tabla 2. Análisis químicos de elementos mayoritarios  
 Table 2. Major elements analysis of water samples

ligeramente por encima de la neutralidad (pH 7,5) en el punto nº 26. No parece haber ninguna relación entre la naturaleza de la captación y el pH observado, en general los pH más bajos se sitúan en el área de Torre del Bierzo y se relacionan, como en el resto del área de estudio, con la litología dominante y con los procesos de oxidación de sulfuros inducidos por la

actividad minera activamente desarrollada en esta área.

Los valores de la conductividad eléctrica de las aguas subterráneas son en general, menores a los de las superficiales, situándose entre los 15 y 330 µS/cm, aunque puntualmente se han alcanzado 670 µS/cm en el punto 30, un pozo usado para riego en la zona de

Punto	Al	As	Ba	Co	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
	(µg/L)									
1	23	0	20	0	0	-	3,4	2,6	0	24,5
2	23,9	0	65	0	1,4	-	5,4	2,5	0	76,8
3	30,5	0	1,9	0	0	-	13,9	0	0	21,6
5	44,9	0	20	0	2,3	-	3,6	0	0	24,1
6	29,1	0	8,5	0	0	-	3,03	0	0	30,4
6 b	15,2	1,2	18	0	0	-	0,81	0	0	25
7	80,2	0	12	0	0	-	4,92	0	0	18,1
8	23,6	0	20	0	0	0	3,42	2,6	0	24,5
9	23,9	0	65	0	1,4	0	5,4	2,5	0	76,8
10	30,5	0	1,9	0	0	0	13,9	0	0	21,6
11	105	0	10	0,7	1,6	260	251	38,6		47,6
12	5,43	0	3,2	0	1	0	0,53	0	0	27,6
13	44,9	0	19,7	0	2,3	0	3,61	0	0	24,1
14	29,1	0	8,5	0	0	0	3,03	0	0	30,4
15	15,2	1,2	18	0	0	0	0,81	0	0	25
15 b	80,2	0	12	0	0	190	4,92	0	0	18,1
16	5,61	3,4	66	0	0,7	0	34,8	0	0	13,2
16 b	11,3	0	39,6	0	0	0	0	0	0	14,1
17	96,5	1,9	44,7	0,5	37	1900	31	2,78	0	35,6
18	162	1,4	15	1,6	12	4830	97,9	4,23	6	244
18 b	16	0	4,8	0	0	0	6,1	0	0	18,8
19	55	0	14,9	0	3,2	130	20,4	0	5	295
20	63	0	39,7	0	0,7	0	13,9	33,6	0	53,5
21	0	0	19,4	0	0	0	0	0	0	7,88
22	21,4	0	53,1	0	1,3	0	0,55	0	0	2,16
23	0	0	1,2	0	0	0	1,21	0	0	21,7
24	0	0	26,3	0	1,3	0	41,5	0	0	31,1
25	860	0	9,9	2,7	0,9	120	211	6,96	0	40,4
26	94,6	0,8	35,2	0	1,3	400	6,71	0	0	32,4
27	34,5	0	40,2	0	0	0	1,83	0	0	35,5
28	382	0	3,7	3,5	0	0	31,6	7,13	0	15,3
29	18,5	0	5,4	0	0	0	2,18	0	0	7,25
30	53	0,8	25,1	0	2,9	240	7,27	3,11	0	18,3
31	41,7	0,6	80,9	0	1,2	0	2,25	0	1,6	37,4
31 b	43,8	0,8	82,7	0	0,6	0	19,8	0	0	35,9
32	20,1	0	11,1	0	0	0	2,7	0	0	10,3
33	0	0	1,1	0	0	0	3,27	2,15	0	5,05

Tabla 3. Análisis químicos de elementos minoritarios y traza  
 Table 3. Minor and trace elements analysis of water samples

Fabero. El agua procedente de fuentes y manantiales suelen estar asociados a cortos recorridos desde su infiltración a su descarga. Se trata de áreas con una zona no saturada poco desarrollada, en la que además se han producido fenómenos de pérdida de suelo, como consecuencia el agua interacciona esca-

samente con el sustrato y las mineralizaciones son bajas.

Las durezas calculadas varían entre amplios límites, de 10 mg/L de CaCO<sub>3</sub> a 436 mg/L de CaCO<sub>3</sub>, observándose los valores más altos en aguas que atraviesan materiales terciarios y cuaternarios;

ELEMENTO	Al	As	Ba	Co	Cr	Cu	Fe
Máx. VALOR (µg/L)	860	3,41	82,7	3,52	20,6	37,4	4830
<b>R.D 140/2003</b>							
<i>Valor paramétrico</i>	200	10		-	50	2000	200
ELEMENTO	Mn	Mo	Ni	Pb	Sb	U	Zn
Máx. VALOR (µg/L)	251	5,25	38,6	5,9	0,34	0,53	295
<b>R.D 140/2003</b>							
<i>Valor paramétrico</i>	50	-	20	25	5	20	

Tabla 4. Valores máximos de elementos traza de los puntos muestreados  
 Table 4. Maximum values of trace elements in sampling points

mineralización y dureza están directamente relacionadas como corresponde a zonas en las que existe una gran uniformidad en el origen de la facies catiónica.

El contenido de componentes mayoritarios en las aguas subterráneas es, en orden decreciente: aniones:  $SO_4^{2-} > HCO_3^- > Cl^- > NO_3^-$  y cationes:  $Ca^{2+} > Mg^{2+} > Na^+$ .

La presencia de nitratos no es significativa, se observan concentraciones por debajo de los límites admisibles (50 mg/L) en todos los puntos salvo en el 30, con 64 mg/L. Este punto pertenece a un pozo cuyo uso es principalmente agrícola, por lo que la presencia de contenidos elevados de nitratos y potasio podrían ser explicados por la utilización de abonos nitrogenados potásicos.

Se han encontrado concentraciones elevadas de metales pesados en algunos de los puntos de aguas subterráneas. Los puntos localizados en el área de Torre del Bierzo presentan los valores más significativos. Las concentraciones más elevadas de Fe, por encima de 200 µg/L se han localizado en 4 puntos, principalmente pozos. El punto 18 presenta el valor más alto para el Fe con 4830 µg/L. En este punto también se han encontrado valores de Mn elevados próximos a 98 µg/L, así como concentraciones de Zn próximos a 250 µg/L. El valor admisible de Ni (20 µg/L) únicamente se ha superado (33,6 µg/L) en el punto 20, y el Zn ha alcanzado valores de casi 300 µg/L en dos muestras próximas a esta área.

Cabe mencionar la presencia de elementos traza como el As, Pb y Cr en concentraciones bajas en 3 puntos: 2 pozos y una fuente de Torre del Bierzo. En el resto de puntos considerados, estos elementos se encuentran por debajo del límite de detección.

Para llevar a cabo una adecuada caracterización hidroquímica de las aguas, se ha realizado una representación de los datos en el diagrama de Piper

(Figura 2). La facies predominante en las aguas superficiales es de tipo sulfatada magnésico-cálcica. Las aguas sulfatadas pueden responder a fenómenos locales de mineralización, como la presencia de sulfuros metálicos. Se ha llevado a cabo la representación de las facies hidroquímicas mediante diagramas de Stiff con el fin de definir su distribución espacial dentro de la zona de estudio (Figura 3). Los diagramas aparecen a 3 escalas diferentes dependiendo de la concentración de los iones. Se han diferenciado claramente 6 tipos de facies en la zona, predominan-

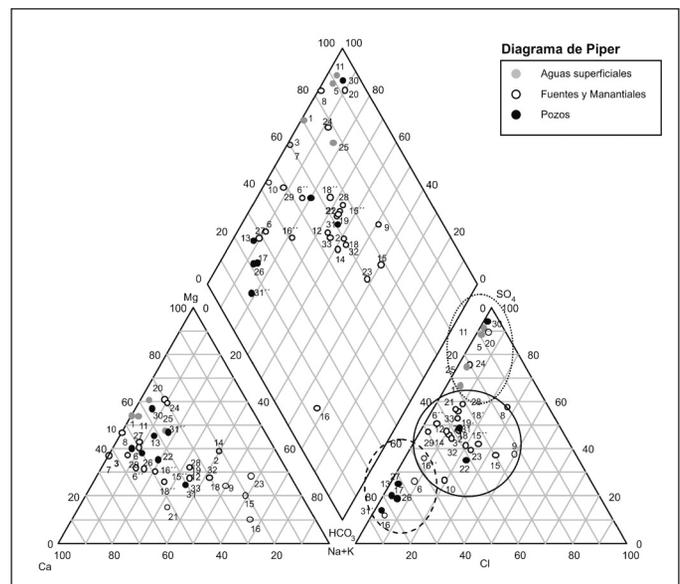


Figura 2. Diagrama de Piper de las aguas superficiales y subterráneas de la zona de estudio  
 Figure 2. Piper Diagram of surface and groundwater in the study area

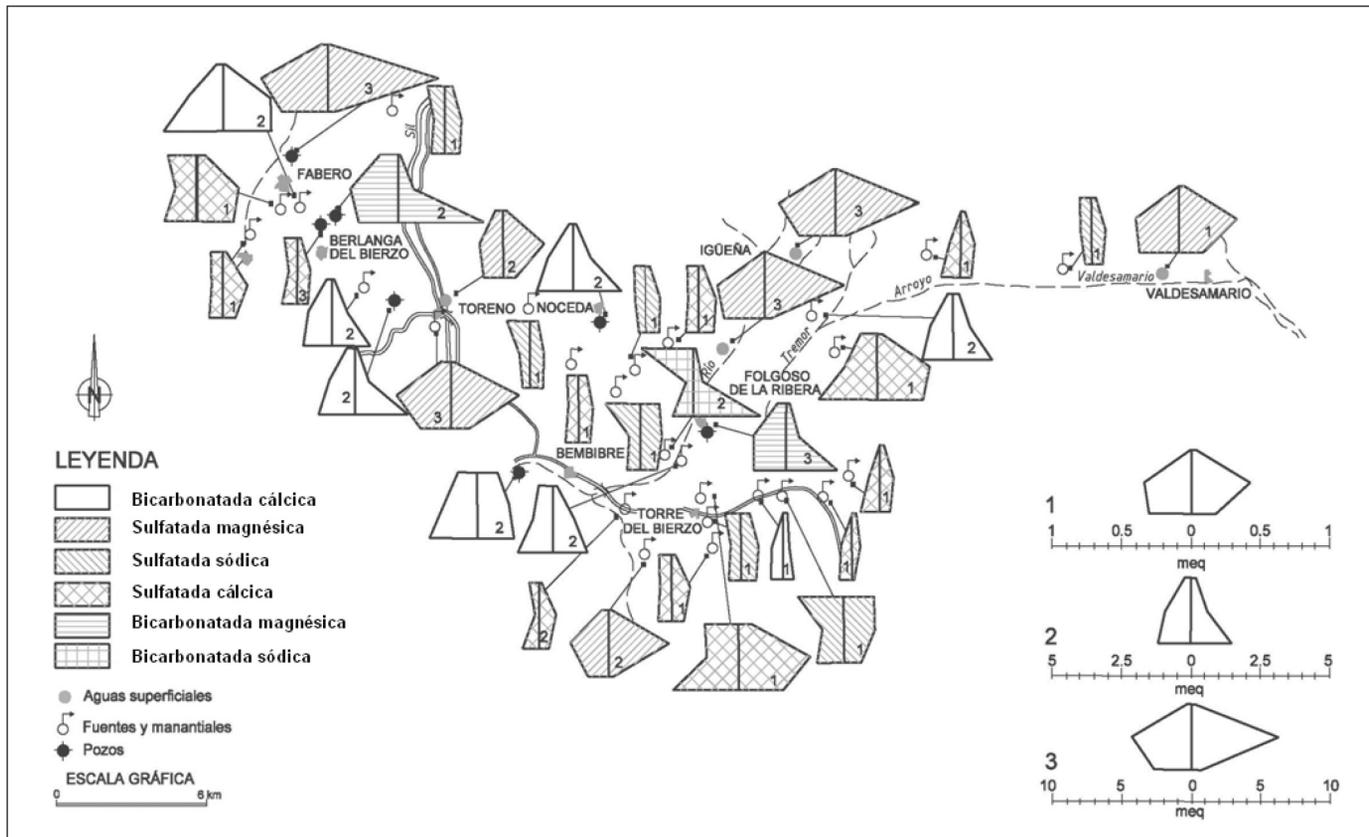


Figura 3. Representación en el área de estudio de las facies y mineralizaciones dominantes mediante diagramas de Stiff  
 Figure 3. Stiff diagrams spatial distribution of surface and groundwater in the study area

do las especies sulfatadas sobre las bicarbonatadas. En las aguas subterráneas hay mayor variabilidad: las fuentes y manantiales presentan facies sulfatadas cálcico-magnésicas principalmente y, bicarbonatos cálcicos y sulfatadas sódicas en menor medida. Los pozos presentan facies principalmente bicarbonatadas cálcicas y magnésicas y sulfatadas cálcicas magnésicas en menor medida.

- *Facies sulfatada cálcica*: es la facies dominante. Los puntos que presentan este tipo de aguas se localizan principalmente en fuentes y manantiales localizados sobre materiales paleozoicos que aparecen en zonas topográficamente más elevadas y materiales terciarios.
- *Facies sulfatada magnésica*: es representativa de los puntos de aguas superficiales, aparece tanto en materiales paleozoicos, como terciarios y cuaternarios.
- *Facies sulfatada sódica*: al igual que en caso anterior se observa tanto en materiales paleozoicos como terciarios.
- *Facies bicarbonatadas cálcicas*: dentro de las facies bicarbonatadas representadas en la zona, éstas son

las más abundantes. Suelen presentarse en puntos localizados tanto en pozos como en manantiales, sobre materiales paleozoicos y terciarios.

- *Facies bicarbonatadas magnésicas*: este tipo de facies es minoritario en la zona, únicamente aparece representada en 2 puntos de muestreo: un pozo (nº 17) que está situado sobre materiales terciarios y el otro punto (nº 31b) es un pozo también, alejado del punto anteriormente mencionado.
- *Facies bicarbonatadas sódicas*: este tipo de facies está únicamente representado por un punto (nº 16). Se trata de un manantial situado sobre materiales terciarios-cuaternarios.

### Índices hidroquímicos

#### Índices d'Amore

Los índices de D'Amore *et al.* (1983) (Tabla 5), confirman lo observado en el análisis de facies hidroquímicas, las aguas subterráneas presentan valores del índice A casi siempre fuertemente positivos, en

Punto	ÍNDICES D'AMORE					
	A	B	C	D	E	F
1	-39.8	67.7	-4.4	-52.4	72.1	47.6
2	-10.3	8.9	26.5	2.2	22.1	-16.9
3	-10.3	48.6	-13.2	-35.5	61.8	64.5
5	-79.7	86.3	1.7	-56.2	87.5	35.0
6	38.3	17.7	1.8	-29.6	25.3	42.2
6 b	-6.7	35.7	12.1	-14.1	39.4	38.6
7	-10.3	48.6	-13.2	-35.5	61.8	64.5
8	-43.0	58.3	-26.3	-45.2	84.7	54.8
9	-16.7	-3.2	3.8	19.4	28.2	-21.7
10	26.6	27.4	-18.6	-45.2	46.0	54.8
11	-86.6	90.4	1.6	-49.7	91.2	42.8
12	-3.8	14.3	21.8	1.8	24.8	4.8
13	46.2	19.0	4.5	-31.8	21.2	47.8
14	-2.5	5.4	27.5	2.2	17.7	-16.9
15	-8.1	-20.9	26.8	40.3	11.2	-36.4
15 b	-9.1	10.6	9.1	1.8	33.9	4.8
16	71.4	-52.2	60.9	56.2	-49.4	-39.7
16 b	20.4	16.3	14.2	-8.5	22.5	30.3
17	55.9	8.0	6.6	-32.3	12.0	31.0
18	-3.4	0.4	22.7	15.4	19.5	-9.8
18 b	-22.4	30.8	17.1	1.4	39.7	23.6
19	-17.4	21.2	22.0	1.8	31.5	4.8
20	-83.8	81.5	5.4	-50.6	84.8	23.3
21	-22.4	25.0	25.0	18.8	32.5	21.3
22	5.8	17.0	-3.3	-14.8	39.3	28.4
23	-2.2	-16.6	35.0	30.3	5.2	-40.5
24	-56.0	65.9	7.1	-47.5	69.2	21.2
25	-53.8	60.0	12.8	-30.7	62.8	22.7
26	55.9	11.3	7.5	-26.9	11.6	40.2
27	41.3	22.0	3.3	-35.5	22.4	41.9
28	-28.4	27.4	23.3	1.8	36.3	4.8
29	1.7	41.4	4.4	-29.1	43.6	50.8
30	-89.2	89.1	4.6	-50.2	88.9	32.5
31	-12.2	29.6	6.8	-3.3	28.3	7.9
31 b	69.0	-1.6	14.9	-29.0	-0.8	20.6
32	-3.4	0.4	22.7	15.4	19.5	-9.8
33	-5.2	13.8	25.7	8.4	22.5	5.1

Tabla 5. Índices d'Amore  
Table 5. D'Amore index

correspondencia con aguas bicarbonatadas desarrolladas sobre materiales terciarios. Los puntos 22 y 31 son aguas de transición, con contenidos cada vez más elevados de sulfato. El punto 30 se asemeja ya claramente a las aguas de las aguas superficiales, siendo claramente sulfatada. El índice E puede interpretarse de manera similar al A, (cambiando el signo). La

mayor proporción de sulfatos y magnesio de las aguas superficiales hace que, en general, los valores calculados del índice D sean más negativos. Se observa que las aguas superficiales y las captadas en pozos muestran un índice D siempre negativo, mientras que los manantiales presentan un recorrido muy amplio, desde -50 a +56. La naturaleza sulfatada, con escaso

contenido en sodio de las aguas superficiales, permite diferenciarlas pues muestran todas un valor del índice B por encima de 60. Sin embargo tanto las aguas procedentes de pozos como las captadas en manantiales muestran una gran variabilidad en este índice, llegando incluso a valores fuertemente negativos aquellas de carácter sódico como el caso del punto 30. No se observan fenómenos de intercambio de potasio (índice F).

Para apoyar el hecho del carácter sulfatado de las aguas, se ha calculado también la relación iónica  $SO_4/Cl$  mostrando rangos de variación muy amplios desde 1-146, indicando un claro enriquecimiento en sulfato, procedente de la oxidación de mineralización de sulfuros.

### Índices agrícolas

Al ser el principal uso de las aguas analizadas el riego de pequeñas huertas, se ha estimado conveniente determinar su calidad mediante el índice SAR (U.S Salinity Laboratory Staff, 1954) y la clasificación propuesta por Riverside, (Cánovas, 1986) (Figura 4).

Según el valor del índice SAR se trata de aguas excelentes o buenas y se sitúan siempre dentro del grupo C1/C2-S1 (bajo riesgo de salinización y alcalinización). Son aguas de baja salinidad, con conductivi-

dades entre 16 y 670  $\mu S/cm$  que corresponde a valores de sólidos disueltos de 11,4 y 822 mg/L. El contenido en sodio también es bajo (salvo en el punto n° 16 que presenta 43 mg/L) y siempre menor de 17 mg/L. Según el criterio de L.V Wilcox (Cánovas, 1986), son todas clasificables dentro de los grupos de excelentes a buenas. Por último, tanto el índice de carbono residual como el coeficiente alcalimétrico de Scott (Cánovas, 1986) consideran estas aguas como recomendables y buenas para uso agrícola.

### Análisis estadístico

En la Tabla 6 se presentan los valores mínimos, máximos, medios y la desviación estándar de los 37 análisis realizados. No se han observado diferencias muy significativas entre las aguas superficiales y subterráneas. Puntualmente, la desviación estándar alcanza valores notables con respecto a su media.

La mayor variabilidad se ha encontrado en la conductividad eléctrica. Hay que considerar que se están analizando conjuntamente aguas de bajo y largo tiempo de residencia y esto hace que el rango de variación se amplíe notablemente. Los bicarbonatos y sulfatos que son claros indicadores del origen del agua también se muestran muy variables. No obstante es entre los metales pesados donde se observa

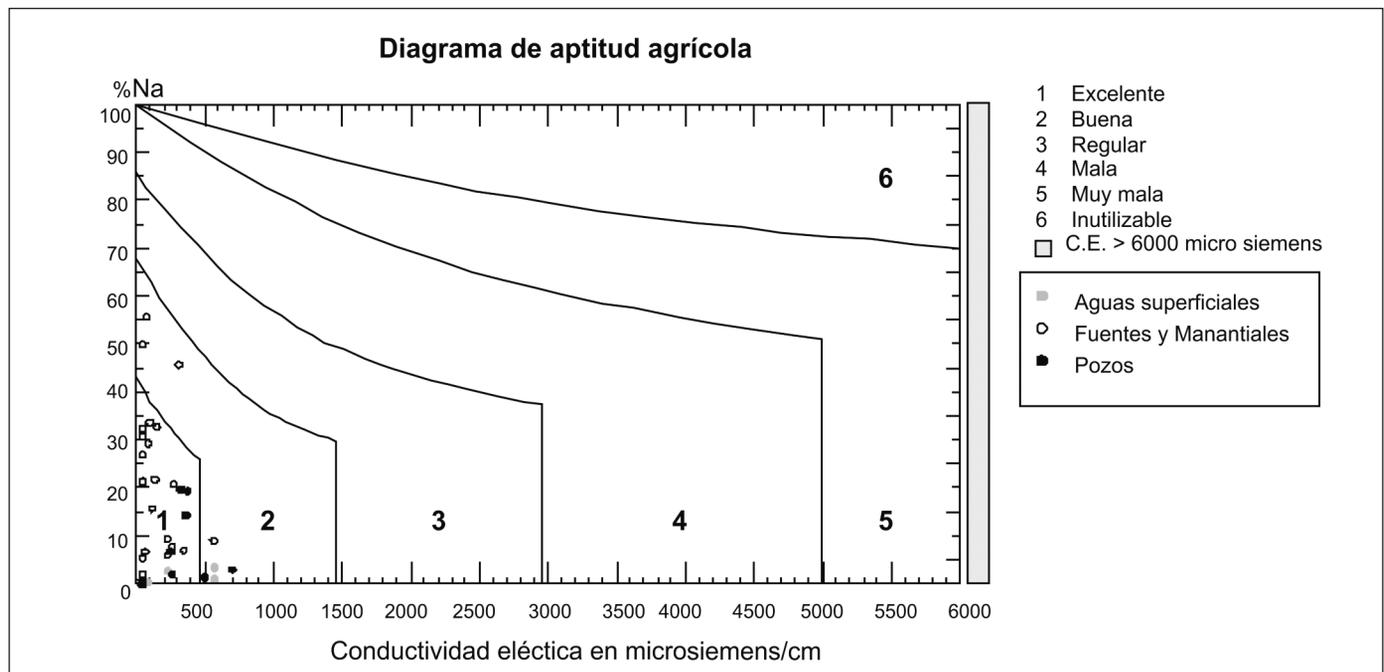


Figura 4. Diagrama de aptitud agrícola  
Figure 4. Agricultural diagram

Parámetro (*)	Aguas subterráneas								Aguas superficiales			
	Fuentes y manantiales				Pozos				Min	Max	Media	D.E
	Min	Max	Media	D.E	Min	Max	Media	D.E				
pH	4,1	7,4	5,07	4,77	6,1	7,5	6,5	6,5	6,2	7,1	6,4	6,6
C.E(μS/cm)	15	535	109,2	128,9	231	670	371,7	155	66	555	342,5	247,1
Ca (mg/l)	1	45	10	12,8	24	71	38,14	16,7	6	63	35	28,67
Mg (mg/l)	1	50	5,57	10,35	8	62	23,14	18,6	4	53	28	24,12
Na (mg/l)	0	43	5,73	8,52	4	17	11,57	4,9	0	7	4	2,94
Cl (mg/l)	1	8	2,72	2,15	2	26	7,42	8,8	1	3	2	0,81
HCO <sub>3</sub> (mg/l)	0	154	30,04	42,1	27	235	116,6	75,9	11	41	26	12,27
SO <sub>4</sub> (mg/l)	2	248	28,4	51,54	26	396	90,1	135	21	302	172,2	145,7
Al (μg/l)	0	382	48,1	79,3	21	96,5	56,5	28,3	23	860	258,3	402,5
As (μg/l)	0	3,41	0,29	0,77	0	1,96	0,81	0,63	0	0	0	0
Ba (μg/l)	0	70	20	21,9	20	80	48,6	23,4	0	20	6,67	11,5
Cr (μg/l)	0	0	0	0	0	20,6	3,43	8,4	0	0	0	0
Cu (μg/l)	0	12	0,87	2,44	0,58	37,4	6,71	13,5	0	2,31	1,2	0,99
Fe (μg/l)	0	4830	367,8	21,9	0	1900	362,8	696	120	260	190	98,9
K (mg/l)	0	2	0,21	0,6	0	16	3,4	5,6	0	0	0	0
Mn (μg/l)	0	10	12,3	22,7	0	30	10	11,5	0	250	122,5	125,8
Ni (μg/l)	0	33,6	2,77	7,71	0	3,11	0,84	1,44	0	38,6	12,05	148
Pb (μg/l)	0	5,9	0,45	1,54	0	1,59	0,39	0,79	0	0	0	0
Zn (μg/l)	5	295	44,94	68,9	2,16	37,4	26,5	12,8	24,1	47,6	11,7	34,4

Tabla 6. Análisis estadístico del total de muestras analizadas. (\*) Ag, Be, Th, Tl, Cd, Se, Hg: todos sus valores se encuentran por debajo del límite de detección. D.E = desviación estándar

Table 6. Statistical analysis of the total analysis samples. (\*) Ag, Be, Th, Tl, Cd, Se, Hg: Values below detection limits. D.E = Standard deviation

mayor variabilidad, especialmente en el aluminio, hierro, manganeso, níquel y zinc, señal a su vez de que la concentración de estos elementos en los materiales acuíferos es muy dispar así como los procesos de movilización.

Estas diferencias se observan de forma más clara en los diagramas de cajas realizados para los elementos mayoritarios (Figura 5) y metales pesados (Figura 6).

Como se comentó mas arriba, se observa mayor variabilidad en el caso de bicarbonatos y sulfatos, en el resto de los elementos (Ca, Mg, Na y Cl), la variabilidad es menor y su distribución es más o menos simi-

lar tanto en aguas superficiales como subterráneas. El comportamiento de los nitratos es diferente, siendo similares las relaciones en ríos y manantiales, y obteniéndose valores con más variabilidad en pozos.

Por otro lado, los metales pesados suelen mostrar un comportamiento muy diferente. En el caso de las aguas subterráneas, la variabilidad y dispersión de los datos es bastante similar, aunque los datos tomados de Al, Zn y Mn en las fuentes, presentan numerosos valores extremos. En las aguas superficiales la mayor variabilidad se observa en los contenidos de Al y Mn; destacando el Al, donde se han obtenido valores máximos de hasta 860 μg/L.

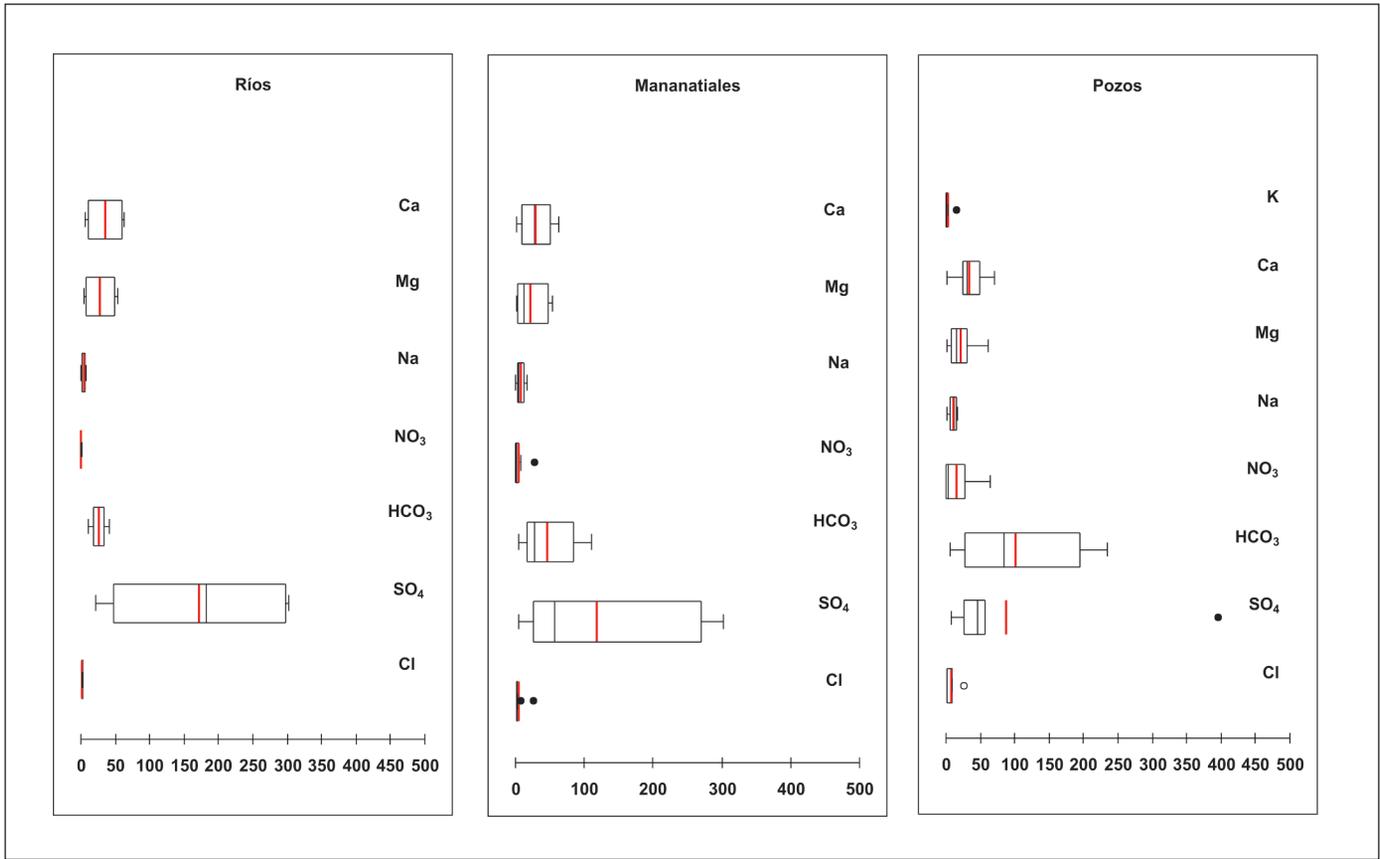


Figura 5. Diagrama de cajas de la concentración de elementos mayoritarios (mg/L)  
 Figure 5. Box-plot diagram of major elements concentrations (mg/L)

### Análisis estadístico multivariante

Con objeto de buscar un patrón en la distribución de analitos y su relación con la procedencia del agua, superficial o subterránea, se ha realizado un análisis de correlación, de componentes principales y de agrupamiento. La herramienta empleada ha sido XLSTAT 7.5.2 para Excel.

### Análisis de correlación

En la Tabla 7, se muestran los coeficientes de correlación de Pearson. Los valores que aparecen en negrita, son valores significativos al umbral  $\alpha = 0.05$  (prueba bilateral).

Como era de esperar, los sulfatos presentan una fuerte correlación con Mg y Ca que son los cationes más abundantes en el material original, y al ser la fuente principal de la mineralización del agua, también con la conductividad eléctrica. Los bicarbonatos presentan una correlación mayor con el Na, pH y V,

aunque también muestran correlación positiva algo menor con Ca, conductividad eléctrica,  $P_2O_5$ ,  $SiO_2$ , Cu, Cr, Ba, Mo, Sb y U. Los cloruros presentan cierta correlación con los nitratos, Na y Ba. Los nitratos se correlacionan con el K probablemente por su origen común en los abonos nitrogenados y en menor grado con el Ba. Los fosfatos tienen una correlación muy alta con el Cu, Cr, Mo, Sb, U, y V.

Se han observado fuertes correlaciones entre metales pesados como: Zn y Pb. El Mn se ha correlacionado bien con Al, Ni y Co. Otros elementos como el Cu ha presentado gran afinidad con el Cr, Mo, Sb, U y V. Del mismo modo, el Cr se ha correlacionado de manera perfecta con el Mo y Sb y algo menor con el U y V. El Mo, U y V se correlacionan bastante bien entre ellos, siendo perfecta la correlación entre Mo y Sb.

### Análisis de componentes principales

El análisis de componentes principales se ha realizado sobre todas las variables medidas. La determina-

ción de los factores se ha realizado mediante el método de componentes principales con rotación "varimax" de los ejes. Este procedimiento hace que la distribución de los factores de carga y la varianza explicada por cada factor, sean más homogéneas. Los resultados se muestran en la Tabla 8. Esta recoge los factores extraídos en el análisis factorial, exponiendo además la varianza acumulada. Se han considerado representativos aquellos factores cuyo valor propio es superior a 2, por lo que se han seleccionado 4 factores, los cuales explican el 68 % de la varianza total. El resto de factores se han despreciado por representar un porcentaje poco significativo de la varianza total.

El análisis factorial se presenta en la tabla 9, el primer factor que representa aproximadamente el 30% de la variabilidad total del sistema, estaría relacionado con los contenidos en bicarbonatos, fosfatos, Cu, Cr, Mo, Sb, U y V. De manera menos importante, los contenidos en sílice, Cl, Ba y As también influyen. El segundo factor supone el 16 % de la variabilidad de las aguas, donde se agrupan sulfatos, Mg, Ca, pH, C.E, Mn, y en menor proporción Ni y Na. El tercer factor con un 13%, incluiría únicamente Al y Co. El cuarto y

último factor considerado representa el 8 % y agrupa Zn, Pb y Fe principalmente, aunque estarían relacionados con nitratos y K de manera poco significativa.

#### Análisis cluster

Se ha llevado a cabo también un análisis de agrupamiento utilizando el método de Ward y la distancia euclídea. El agrupamiento principal de las variables (Figura 7) permite observar la existencia de 2 grupos en líneas generales:

- GRUPO 1: dividido a su vez en tres sub-grupos; el primero representado por U, Cu, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Cr, Mo Sb, y V; el segundo por HCO<sub>3</sub>, pH, Na, Ba y SO<sub>4</sub>, Mg, Ca y C.E. El tercer grupo estaría representado por Cl, NO<sub>3</sub> y K. Dentro de este grupo 1, estarían As y SiO<sub>2</sub>.
- GRUPO 2: estaría formado por Al, Co, Mn, Ni Zn, Pb y Fe.

Se ha llevado a cabo un análisis cluster de las variables separando los elementos mayoritarios (Figura 8) y minoritarios (Figura 9). Los elementos mayoritarios se disponen en 3 grupos:

- 1) Cl, NO<sub>3</sub> y K, en general pueden representar, princi-

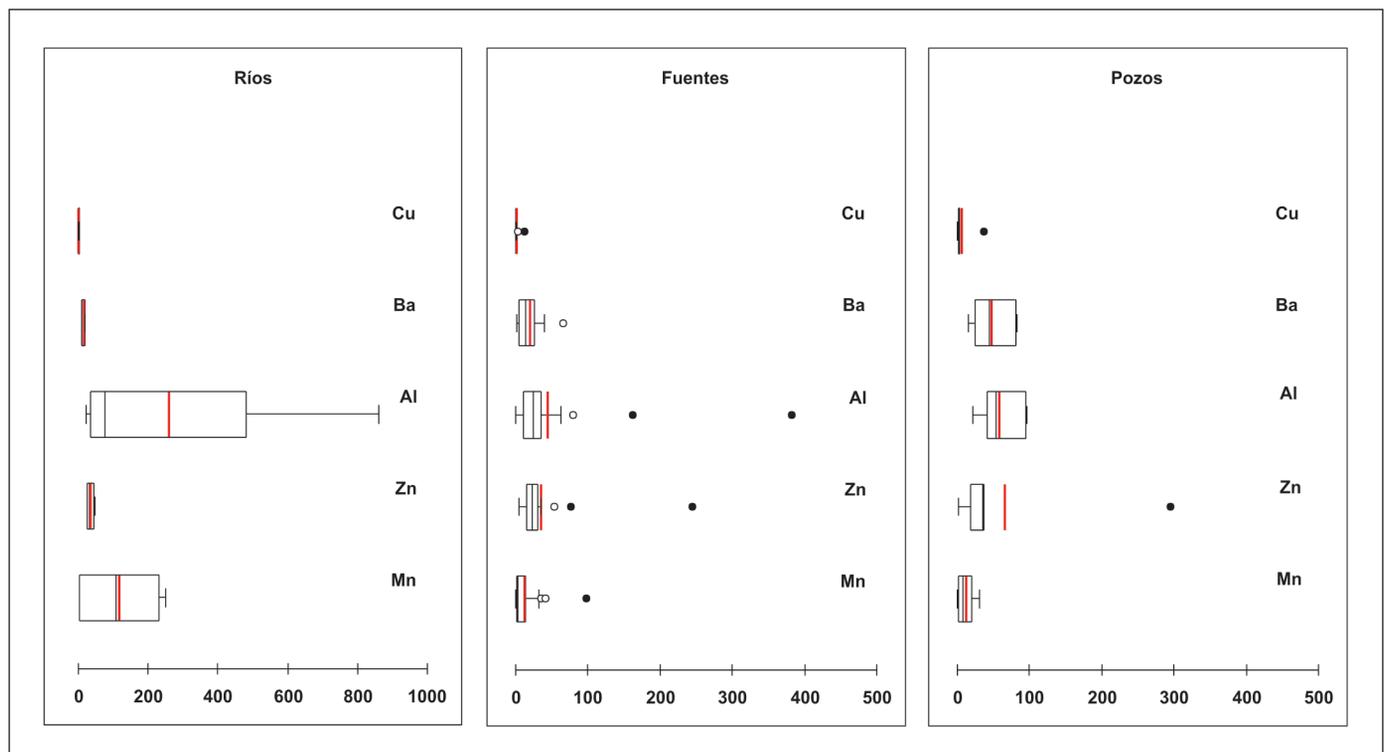


Figura 6. Diagrama de cajas del contenido metales pesados (µg/L)  
 Figure 6. Box-plot diagram of heavy metals elements (µg/L)

	Cl	SO4	HCO3	NO3	Na	Mg	Ca	K	pH	C.E.	P2O5	SiO2	Mn	Cu	Zn	Cr	Pb	As	Al	Ba	Co	Mo	Ni	Sb	U	V	Zn	
Cl	1,000																											
SO4	0,081	1,000																										
HCO3	0,320	0,064	1,000																									
NO3	<b>0,562</b>	-0,036	0,130	1,000																								
Na	<b>0,441</b>	0,166	<b>0,623</b>	0,247	1,000																							
Mg	0,186	<b>0,946</b>	<b>0,338</b>	-0,003	0,253	1,000																						
Ca	0,317	<b>0,837</b>	<b>0,532</b>	0,150	<b>0,352</b>	<b>0,922</b>	1,000																					
K	0,223	0,064	0,124	<b>0,862</b>	0,222	0,077	0,171	1,000																				
pH	0,171	<b>0,337</b>	<b>0,632</b>	0,024	<b>0,512</b>	<b>0,458</b>	<b>0,570</b>	0,147	1,000																			
C.E.	<b>0,353</b>	<b>0,848</b>	<b>0,552</b>	0,192	<b>0,490</b>	<b>0,936</b>	<b>0,975</b>	0,224	<b>0,594</b>	1,000																		
P2O5	0,316	0,038	<b>0,570</b>	0,293	0,240	0,243	<b>0,344</b>	0,216	0,233	<b>0,348</b>	1,000																	
SiO2	0,184	-0,093	<b>0,465</b>	-0,007	<b>0,359</b>	0,012	0,162	0,018	<b>0,373</b>	0,159	0,067	1,000																
Mn	-0,088	<b>0,339</b>	-0,031	-0,137	0,038	0,274	0,265	-0,090	0,221	0,278	-0,008	-0,166	1,000															
Cu	0,203	0,040	<b>0,503</b>	0,119	0,170	0,232	0,284	0,084	0,176	0,287	<b>0,926</b>	0,022	0,119	1,000														
Zn	-0,134	-0,104	-0,173	-0,083	-0,161	-0,126	-0,195	-0,019	-0,202	-0,191	-0,042	-0,141	0,209	0,223	1,000													
Cr	0,208	-0,014	<b>0,548</b>	0,132	0,180	0,195	0,266	0,076	0,185	0,268	<b>0,976</b>	0,070	0,025	<b>0,945</b>	-0,014	1,000												
Pb	-0,063	-0,127	-0,163	0,085	-0,097	-0,159	-0,184	0,127	-0,158	-0,183	-0,038	-0,115	0,160	0,221	<b>0,928</b>	-0,045	1,000											
As	-0,054	-0,054	0,240	-0,071	0,019	0,009	0,091	0,084	0,313	0,062	0,037	-0,018	-0,049	0,003	-0,019	-0,010	-0,038	1,000										
Al	-0,110	0,033	-0,071	-0,083	-0,072	0,001	-0,028	-0,045	0,210	0,002	0,013	-0,262	<b>0,645</b>	0,066	0,087	0,030	0,062	0,025	1,000									
Ba	<b>0,422</b>	-0,006	<b>0,495</b>	<b>0,524</b>	<b>0,580</b>	0,128	0,210	<b>0,521</b>	0,194	0,314	0,236	0,238	-0,133	0,153	0,027	0,144	-0,018	0,093	-0,155	1,000								
Co	-0,111	-0,013	-0,107	-0,096	-0,087	-0,048	-0,080	-0,082	0,146	-0,062	0,034	-0,251	<b>0,555</b>	0,139	0,148	0,062	0,179	-0,053	<b>0,838</b>	-0,208	1,000							
Mo	0,208	-0,014	<b>0,548</b>	0,132	0,180	0,195	0,266	0,076	0,185	0,268	<b>0,976</b>	0,070	0,025	<b>0,945</b>	-0,014	<b>1,000</b>	-0,045	-0,010	0,030	0,144	0,062	1,000						
Ni	-0,084	<b>0,391</b>	-0,151	-0,104	-0,093	0,302	0,262	-0,082	-0,028	0,275	-0,027	-0,110	<b>0,619</b>	0,026	0,078	-0,003	-0,031	-0,065	0,194	-0,029	0,231	-0,003	1,000					
Sb	0,208	-0,014	<b>0,548</b>	0,132	0,180	0,195	0,266	0,076	0,185	0,268	<b>0,976</b>	0,070	0,025	<b>0,945</b>	-0,014	<b>1,000</b>	-0,045	-0,010	0,030	0,144	0,062	<b>1,000</b>	-0,003	1,000				
U	0,134	-0,064	<b>0,532</b>	0,061	0,123	0,135	0,222	0,084	0,258	0,208	<b>0,832</b>	0,017	0,074	<b>0,889</b>	0,169	<b>0,836</b>	0,180	<b>0,439</b>	0,072	0,135	0,124	<b>0,836</b>	-0,022	<b>0,836</b>	1,000			
V	0,202	-0,038	<b>0,631</b>	0,097	<b>0,461</b>	0,151	0,240	0,077	0,277	0,285	<b>0,900</b>	0,139	0,037	<b>0,874</b>	-0,042	<b>0,929</b>	-0,059	-0,007	0,001	0,247	0,038	<b>0,929</b>	-0,025	<b>0,929</b>	<b>0,768</b>	1,000		
Zn	-0,134	-0,104	-0,173	-0,083	-0,161	-0,126	-0,195	-0,019	-0,202	-0,191	-0,042	-0,141	0,209	0,223	<b>1,000</b>	-0,014	<b>0,928</b>	-0,019	0,087	0,027	0,148	-0,014	0,078	-0,014	0,169	-0,042	1,000	

Tabla 7. Coeficientes de correlación de Pearson para los distintos parámetros analizados. En negrita valores significativos al umbral  $\alpha = 0.05$  (prueba bilateral)

Table 7. Pearson's correlation coefficient for the different analyzed parameters. In bold, significant values with a threshold  $\alpha = 0.05$  (bilateral test)

palmente, acción antrópica debido al abonado que aporta cantidades notables de nitrógeno y potasio. El fósforo, fácilmente inmovilizado en el suelo no se encuentra en este grupo.

2) SO<sub>4</sub>, Mg, Ca y C.E, corresponde a parámetros que definen la mayor parte de la mineralización total del agua, que se debe a su interacción con la matriz sólida del acuífero.

	CP	VP	% VE	% VA	CP	VP	% VE	% VA
1		8.109	30.033	30.033	12	0.341	1.262	97.2331
2		4.371	16.189	46.222	13	0.254	0.940	98.170
3		3.628	13.435	59.657	14	0.195	0.723	98.894
4		2.383	8.824	68.482	15	0.146	0.541	99.434
5		1.817	6.728	75.210	16	0.075	0.279	99.713
6		1.728	6.401	81.611	17	0.036	0.133	99.846
7		1.278	4.732	86.343	18	0.026	0.097	99.942
8		0.820	3.037	89.380	19	0.008	0.028	99.970
9		0.752	2.784	92.164	20	0.004	0.014	99.984
10		0.626	2.318	94.482	21	0.003	0.011	99.995
11		0.401	1.486	95.968	22	0.001	0.004	99.999

CP= componente principal; VP= valor propio; VE= varianza explicada; VA= varianza acumulada

Tabla 8. Varianza explicada por los componentes principales

Table 8. Explained variance by principal components

Variable	FACTOR			
	1	2	3	4
Cl	0.163	0.121	-0.510	-0.075
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-0.096	0.894	0.017	-0.016
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.583	0.263	-0.407	-0.261
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.045	0.001	-0.706	0.109
Na	0.195	0.262	-0.506	-0.208
Mg	0.147	0.901	-0.097	-0.080
Ca	0.228	0.877	-0.254	-0.141
K	0.006	0.069	-0.633	0.140
pH	0.237	0.481	-0.186	-0.182
C.E	0.223	0.906	-0.334	0.133
SiO <sub>2</sub>	0.089	-0.048	-0.266	-0.300
Mn	0.003	0.559	0.384	0.386
Zn	-0.002	-0.133	0.016	0.803
Al	0.036	0.217	0.384	0.284
Ba	0.132	0.132	-0.794	-0.040
Cu	0.951	0.091	-0.052	0.277
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.944	0.112	-0.186	0.004
Cr	0.984	0.058	-0.033	-0.006
Pb	-0.030	-0.181	-0.123	0.913
As	0.072	0.031	-0.051	-0.038
Co	0.074	0.149	0.418	0.369
Mo	0.984	0.058	-0.033	-0.006
Ni	-0.066	0.466	0.279	0.160
Sb	0.984	0.058	-0.033	-0.006
U	0.870	0.038	-0.040	0.220
V	0.927	0.063	-0.123	-0.065
Fe	0.389	-0.014	0.050	0.677

Tabla 9. Análisis factorial de las variables consideradas  
 Table 9. Factorial analysis of the variables

3) Na, HCO<sub>3</sub>, pH y SiO<sub>2</sub>. Igual que en el caso anterior, determinados mayormente por la interacción del agua con la matriz sólida pero relacionados con la alteración de minerales menos solubles que los sulfatos.

Por otra parte, los elementos minoritarios se disponen en 2 grandes grupos:

1) Al, Co, Mn, Ni, Zn, Pb y Fe, en este grupo se sitúan los metales más abundantes, en especial Fe y Mn que están generalmente asociados.

2) U, Cu, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Cr, Mo, Sb y V. El Ba y el As presentan mayor similitud con las variables de este grupo. La presencia de fósforo en este grupo quizá se deba a su elevada insolubilidad que hace que no se encuentre en cantidades significativas ni siquiera donde tiene un origen claramente antrópico.

Por otra parte, se han representado el análisis cluster de las observaciones (Figura 10). Se han definido 2 grandes grupos, aunque no se ha podido establecer una clara relación entre los puntos que pertenecen a distintas litología (Paleozoico, Terciario o Cuaternario), y tampoco se ha encontrado relaciones de similitud entre los distintos puntos de agua (pozos, manantiales y fuentes).

### Conclusiones

Las aguas muestreadas en la Cuenca Minera del Bierzo se caracterizan por presentar un amplio rango de variación de los parámetros físico-químicos, debido principalmente a la heterogeneidad del medio ocasionada por la alta complejidad estructural y litológica de la zona, dominada por fallas, cabalgamientos, etc. A esta complejidad inicial se suma la actividad minera que ha permitido la exposición de minerales a condiciones oxidantes, favoreciendo la oxidación de sulfuros y liberación de metales pesados en las zonas de acumulación de residuos mineros. Además, hay que tener en cuenta el hecho de que se produce una mezcla de aguas de precipitación directa, de aguas de escorrentía superficial y de agua subterránea con mayor o menor tiempo de residencia.

En la zona de estudio, la generación de aguas ácidas está directamente relacionada con la oxidación de la piritita existente en las fracturas de la pizarra, material predominante en las escombreras y zonas excavadas. El sulfato, anión dominante tanto en las aguas superficiales como subterráneas, procede principalmente de la mineralización, ya se encuentre "in situ" o en las acumulaciones de residuos mineros, descartándose su origen evaporítico. Los cationes mayoritarios proceden de la interacción del agua infiltrada con los diferentes materiales que constituyen el sustrato rocoso: pizarras, carbonatos, etc...que aportarían Mg, Ca, etc.. Este hecho se observa claramente en los análisis de correlación realizados. El carácter dominante del Mg se podría deber a la presencia de metasedimentos con presencia importante de biotitas y de otros minerales magnésicos. El Na procede principalmente de la alteración de minerales silicatados y no a la disolución de evaporitas (no se ha observado correlación significativa entre Na y Cl). Los bicarbonatos tienden a con-

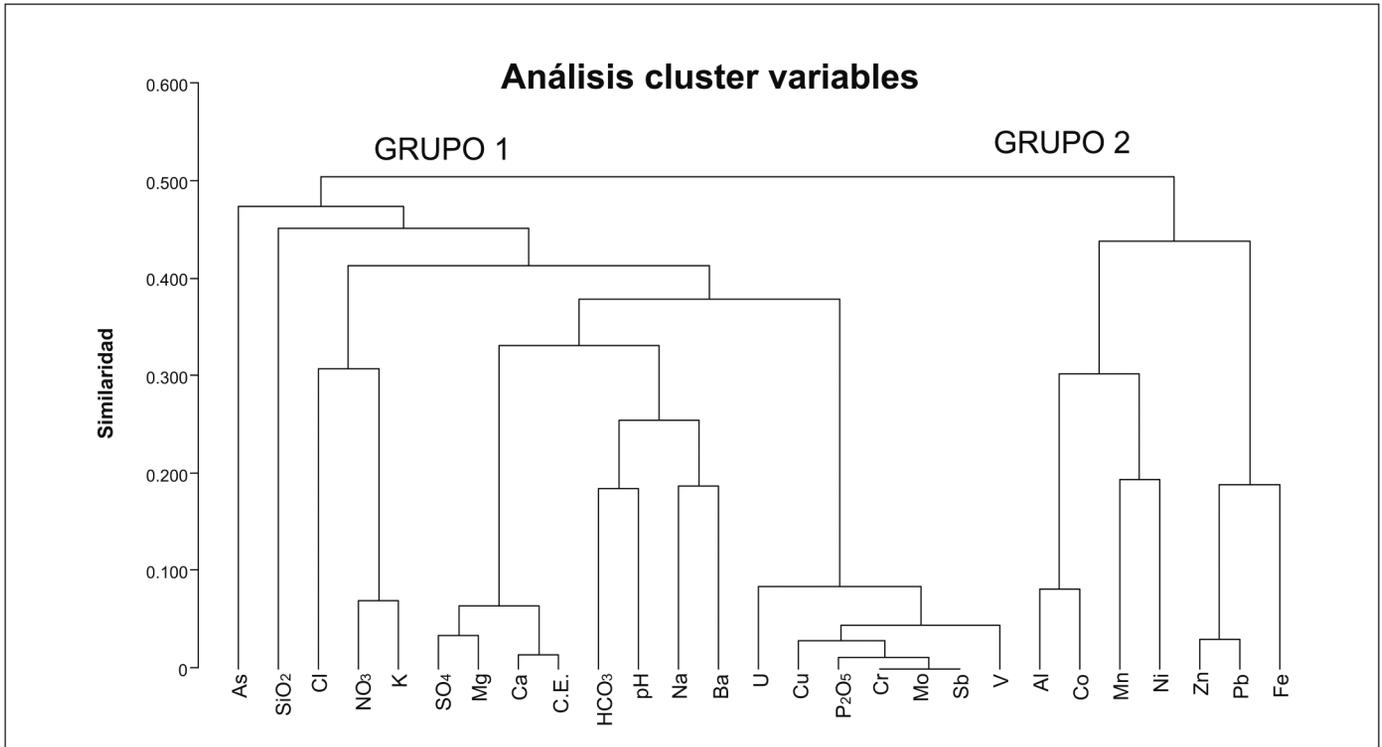


Figura 7. Análisis cluster de todas las variables consideradas  
*Figure 7. Cluster Analysis of variables*

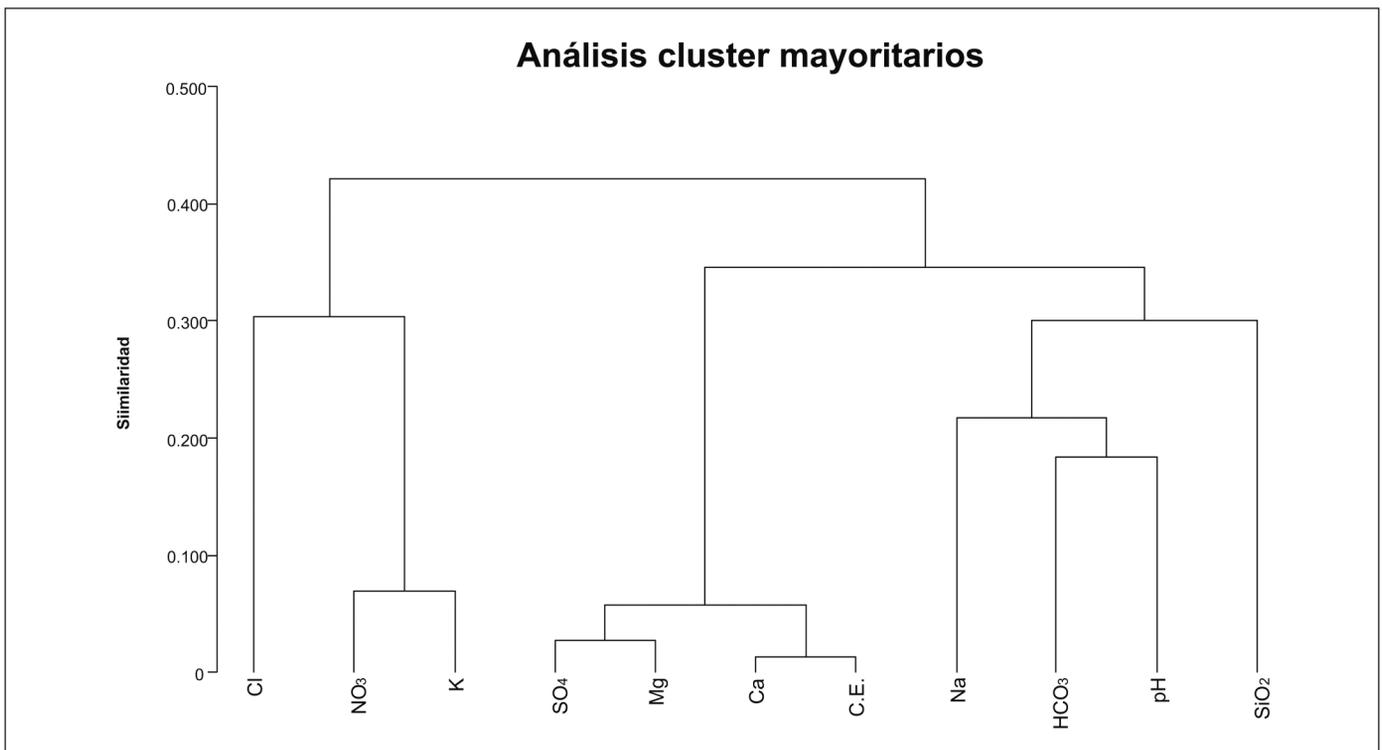


Figura 8. Análisis cluster de elementos mayoritarios de las variables  
*Figure 8. Cluster Analysis of major elements*

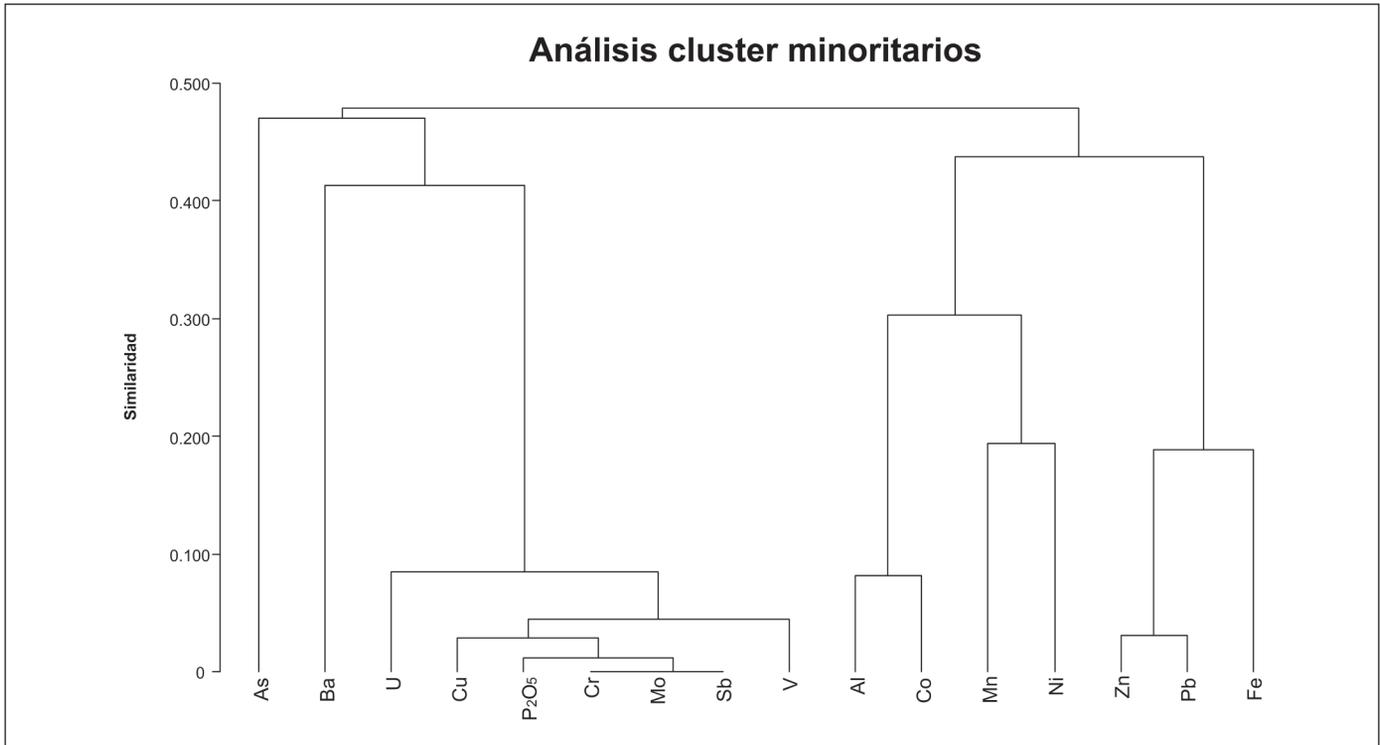


Figura 9. Análisis cluster de elementos minoritarios de las variables  
 Figure 9. Cluster Analysis of minor elements

sumir acidez, provocando la neutralización y una subida del pH en dichas aguas.

Según el IGME (IGME, 2006) cerca de los puntos de descarga de aguas ácidas, los contenidos de Mn, Cu, Ni y Zn son elevados y las aguas tienen un pH ácido. Sin embargo, en los puntos de aguas superficiales muestreados, no se han observado valores elevados, posiblemente debido a la incorporación de nuevos aportes de aguas más limpias que provocan un aumento del caudal de los ríos, produciéndose la dilución y oxigenación de las aguas y desencadenándose una serie de procesos de precipitación y adsorción que hacen incrementar el pH del agua, lo que provoca una disminución de la concentración de metales pesados en dichas aguas. El hecho de realizarse el muestreo en los meses de invierno ha favorecido posiblemente el efecto de atenuación y dilución de los contenidos metálicos. En general, al producirse este aumento de caudal en los ríos, se incrementa el pH, lo que va acompañado de ligeros descensos de sulfatos, conductividad y contenido de metales en disolución.

Al factor litológico se suma el tiempo de residencia como condicionantes de la composición química observada. Desde el punto de vista de las aguas subterráneas, aunque la cuenca carbonífera del Bierzo,

constituida principalmente por materiales paleozoicos como areniscas, cuarcitas, pizarras y conglomerados, presenta un comportamiento como acuífero poco significativo, localmente, debido a zonas de fracturación o diaclasas pueden almacenar y transmitir agua en cantidades aprovechables. Se trata pues de aguas de corto recorrido o circulación somera y de rápido tránsito, por tanto poco maduras y de reducida mineralización y conductividad eléctrica. Las aguas superficiales muestran conductividades más elevadas se deben al drenaje de sistemas más complejos y al aporte de aguas subterráneas más mineralizadas.

A pesar de todo lo comentado anteriormente no se observan, en las aguas subterráneas, contenidos anormalmente elevados de metales pesados a causa de la alteración inducida por las actividades mineras. Sólo se han localizado puntualmente concentraciones elevadas de metales pesados en la zona de Torre del Bierzo, donde sería conveniente realizar un control más exhaustivo en periodos de estiaje.

No obstante, la escasa madurez de las aguas muestreadas y su composición variable son claros indicadores de que son captadas en un sistema altamente vulnerable, con bajos tiempos de residencia y de estructura heterogénea. Todo esto aconseja tomar

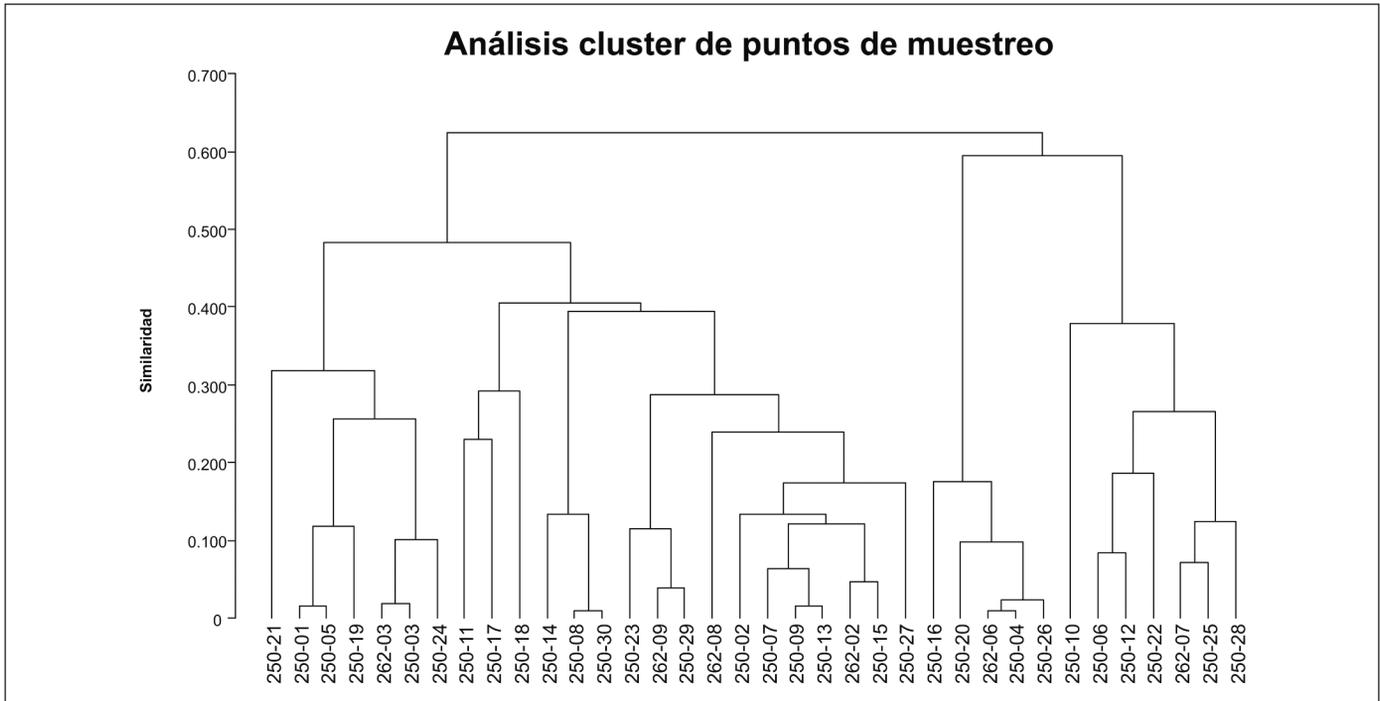


Figura 10. Análisis cluster de los puntos de muestreo  
 Figure 10. Cluster Analysis of sampling points

medidas estrictas de prevención de la contaminación, en especial la derivada del lixiviado de escombreras o vertidos directos, aunque sean superficiales.

### Agradecimientos

Este trabajo se enmarca dentro del proyecto "Evaluación del impacto y restauración ambiental de la cuenca minera del Bierzo". Los autores agradecen al responsable del proyecto Lucas Vadillo y a su equipo de trabajo la ayuda prestada. Así mismo, agradecemos la colaboración en aspectos gráficos a Esteban de la Cruz.

### Referencias

Aduvire, O.; Moreno, C.; Alberruche, E.; Arranz, J.C.; Lacal, M., Martínez, B.; Vadillo Fernández, L. 2007. Procesos de atenuación natural en ríos afectados por efluentes ácidos en la Cuenca del Bierzo. *XII Congreso Internacional de Energía y Recursos Minerales*. Oviedo. Pp 726- 729.  
 Banks, D.; Burke, S.P.; y Gray, C.G. 1996. The hydrochemistry of coal mine drainage and other ochre waters in North Derbyshire and South Yorkshire, U.K. *NGU Report n° 96.140*. Geological Survey of Norway. Pp 63. [www.ngu.no/upload/Publikasjoner/Rapporter/1996/96\\_140.pdf](http://www.ngu.no/upload/Publikasjoner/Rapporter/1996/96_140.pdf)

Cánovas, J. 1986. Calidad agronómica de las aguas de riego. *Publicaciones del Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación*. Pp 55.  
 D'Amore, F.; Scandiffio, G.; Panichi, C. 1983. "Some observations on the chemical classification on groundwaters. *Geothermics*, 12 (12-3), 141-148.  
 Ezeigbo, H.I. y Ezeanyim, B.N. 1993. Environmental pollution from coal mining activities in the Enugu area Anambka State Nigeria. *Mine Water and the Environment*, Vol. 12, Annual Issue, 1993. Pp. 53-62.  
 Fernández, M. C. 1998. La calidad de las aguas de la Cuenca leonesa del Sil. *Libro Blanco: I Simposio sobre la calidad de aguas del Bierzo*. Pp 71-80.  
 Gray, N.F. 1996. Field of acid mine drainage contamination in surface and groundwater. *Environmental Geology* (1996) 27, 358-361.  
 IGME. 1984. *Revisión y síntesis geológico-minera de la Cuenca Carbonífera de El Bierzo (León)*. Memoria. Pp.98.  
 IGME. 2006. *Acuerdo específico de colaboración entre el Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT) y el Instituto Geológico y Minero de España (IGME) para la restauración ambiental de la región de El Bierzo*. Convenio CIEMAT-IGME.  
 ITGE 1993. Estudio hidrogeológico de los acuíferos de la Comarca del Bierzo. *Proyecto de actualización, infraestructura hidrogeológica y vigilancia de acuíferos en Asturias, Castilla- León, Cantabria, País Vasco y La Rioja (Cuencas Norte, Ebro y Duero) 1991/93*. Pp 60.  
 ITGE. 1994. *Mapa geológico de la Provincia de León. Escala 1:200.000*. Diputación de León. Memoria. Pp166 .

- Monterroso, C. y Macias, F. 1998. Aguas de drenaje de mina afectadas por la oxidación de sulfuros. Variaciones estacionales de su composición. *Edafología*. Volumen 5. Pg 71-82. <http://edafologia.ugr.es/Revista/Tomo5/a71t.htm>
- U.S. Salinity Laboratory Staff. 1954. Diagnosis and improvement of saline and alkali Soils. L.A. Richards, Ed. *U.S. Dept. of Agriculture*, Washington, D.C., rev. ed.
- Prieto, G y Duitama, L .M., 1999. Environmental impacts and acid drainage of coal mining in Cundinamarca department, Colombia. *Mine, Water & Environment. IMWA Congress*. Sevilla, Spain. Pp. 395-401.
- R.D. 140/2003, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano. *BOE n° 45*. Pp 7228-7145.

Recibido: febrero 2009

Revisado: octubre 2009

Aceptado: octubre 2009

Publicado: enero 2010

