

Hidroquímica y estratificación del lago Blondis: La "huella invisible" de la minería del hierro de La Arboleda (Bizkaia)

I. Yusta⁽¹⁾ y J. Sánchez España⁽²⁾

(1) Unidad de Mineralogía e Hidrogeoquímica Ambiental (UMHA), Dpto. Mineralogía y Petrología, Universidad del País Vasco, Facultad de Ciencia y Tecnología, UPV/EHU, Apdo. 644, 48080 Bilbao
i.yusta@ehu.es

(2) Unidad de Mineralogía e Hidrogeoquímica Ambiental (UMHA), Dpto. Invest. Recursos Geológicos, Instituto Geológico y Minero de España (IGME), c/Calera 1, 28760, Tres Cantos, Madrid
j.sanchez@igme.es

RESUMEN

El pozo Blondis es un pequeño lago artificial de 1.64 hm² de superficie y profundidad máxima entre 23-27 m, formado tras el agotamiento y abandono de las explotaciones de hierro de la Mina Orconera V, área minera de La Arboleda (Bizkaia). Con el objetivo de caracterizar su dinámica hidrológica, hidroquímica y la influencia de la minería, se han realizado dos campañas de monitorización físico-química y muestreo de aguas y sedimentos. Este lago monomíctico presenta una marcada estratificación térmica y química en verano y experimenta un volteo completo de la masa de agua en otoño-invierno. Los dos metros más profundos del hipolimnion en verano alcanzan la anoxia completa, caracterizada por un aumento notable en la presión de gases (CO₂), conductividad específica (2200 µS/cm), condiciones reductoras (210-290 mV) y ligera acidificación (6.7 frente a ~8.4 en el epilimnion). Las aguas son bicarbonatadas cálcico-magnésicas y muy pobres en cloruros y metales, a excepción de la capa anóxica estival, con valores de 610 mg/L en SO₄²⁻, 63 mg/L en Fe(II) y 4.6 mg/L Mn. Se han identificado mediante SEM y TEM precipitados químicos globulares de ferrihidrita asociados a los sólidos en suspensión de la capa anóxica. Los contenidos en nutrientes esenciales son moderados a bajos, con valores de 2-6 mg/L N, <0.04 mg/L PO₄³⁻, 0.7-2 mg/L TOC y escasa biomasa fitoplanctónica, por lo que este lago oligotrófico presenta una buena calidad de la mayor parte de la masa de agua. El tipo de mena explotada –hematites, goethita y posteriormente siderita, con contenidos minoritarios en pirita– así como el tipo de rocas encajantes (calizas del Cretácico Inferior), han condicionado un grado de recuperación ambiental muy alto, en el que la afección de la minería al medio acuoso únicamente se detecta en el contenido en Fe(II) y sulfato en la zona más profunda durante el verano.

Palabras clave: aguas de mina, anoxia, estratificación, lagos mineros, minería del hierro

Hydrochemistry and stratification of the Blondis lake: the "invisible fingerprint" of historical iron mining in La Arboleda (Bizkaia)

ABSTRACT

The Blondis mine pit Lake is a small artificial lake of 1.64 hm² surface and maximum depth of between 23-27 m, formed after the exhaustion and abandonment of the Orconera V Mine, in the iron mining area of La Arboleda (Bizkaia). Physicochemical monitoring and sampling of lake waters was done in two different campaigns in order to characterize the hydrology, hydrochemistry and influence of mining operations on water quality. This monomictic lake has a marked thermal and chemical stratification in summer and experiences a full turnover of the water mass in autumn-winter. The two deepest metres of the hypolimnion in summer reach complete anoxia, being characterized by a marked increase in total dissolved gas pressure (mostly CO₂), specific conductivity (2200 µS/cm), low redox potential (210-290 mV) and lower pH (6.7 vs. 8.4 in the epilimnion). The waters are calcium-magnesium and bicarbonate-rich and contain small quantities of chlorides and metals, although the summer anoxic layer may reach concentrations of 610 mg/L SO₄²⁻, 63 mg/L Fe(II) and 4.6 mg/L Mn. Globular-like chemical precipitates of ferrihydrite have been identified by SEM and TEM, which are

associated with suspended solids of the anoxic layer. The essential nutrient contents are moderate to low, with values of 2-6 mg/L N, <0.04 mg/L PO₄³⁻, 0.7 to 2 mg/L TOC and low phytoplankton biomass, so this oligotrophic lake presents good quality of the bulk water mass. The type of ore exploited -hematite, goethite and siderite, and minor to trace pyrite- and the host-rock type (Lower Cretaceous limestones), has favoured a high degree of environmental recovery, in which the mining fingerprint on the lake water quality is only evident in the Fe(II) and sulfate contents detected in the deepest layer during the summer.

Key words: anoxia, iron-ore mining, mine waters, pit lakes, stratification

ABRIDGED ENGLISH VERSION

Introduction and Methods

Iron mining in the Bilbao district can be traced back to Roman times. Nowadays, all the mining operations are abandoned and some small pit lakes were naturally formed after the pumping operations ceased (Fig. 1). The environmental effects of this historical iron mining are notably different from those observed in highly polluted Spanish mining districts (e.g., Sanchez-España et al., 2005), and today, La Arboleda mining area is a densely vegetated, recreation area (Fig. 1, see also Supplemental Material, available at www.igme.es). Although the ecological status of these lakes is good (e.g. Gobierno Vasco, 2004-2005), we aimed to check if anomalous features exist at depth.

The Blondis mine pit lake is a small (1.64 hm²) lake surrounded by subvertical slopes of recifal limestones, which eventually show replacement and fractures of siderite ± ankerite and meteoric alteration to Fe oxyhydroxides. Direct precipitation and runoff constitute its main water inputs, but the connection with groundwater via old galleries is unknown.

Two campaigns of physicochemical monitoring and water and sediment sampling were designed to test the water quality, trophic status and type of stratification in the lake, discriminating between summer and winter conditions. Vertical profiles of temperature (T), pH, redox potential (Eh), dissolved oxygen (DO), specific conductivity (SpC) and total dissolved gas pressure (TDG) were measured with multiparameter probes. Water sampling at different depths was conducted for chemical analysis, and suspended solids and sediments were sampled for chemical-mineralogical analysis. Water chemistry was determined by AAS, ICP-AES, ICP-MS, UV-Vis spectrophotometry, and TOC analyzer. The solids retained in 0.45 µm-filters were analyzed by XRF, elemental analyzer (C, S) and ICP-MS. Mineralogical and textural characteristics of the solids were examined by XRD and electron microscopy (SEM-EDS, TEM).

Results and Discussion

The maximum depth of the lake ranges from 22-23 m in summer to 26-27 m in winter (Fig. 2). In summer the lake had a clear chemical and thermal stratification (Fig. 3), showing a warm epilimnion of ~20°C (0-5 m), a transitional metalimnion with a marked thermocline (5-14 m), and a much colder hypolimnion at 8-9°C (14-22 m). This temperature evolution reflects the influence of solar radiation on the lake surface, and the vertical flow (conduction and convection) of heat into the deeper areas.

The first 10 m of the water column were well oxygenated, then changed to suboxic between 10 and 20 m, and finally to anoxic in the deeper layer (20-22 m). This strong gradient indicates an imbalance in the vertical flow of oxygen in the lake, with a consumption rate of O₂(g) in the deep area (from decomposition of settled organic material and/or oxidation of sulfides and/or dissolved Fe(II)) faster than the contribution to this area from higher levels (atmospheric input). Despite this oxygen loss, TDG increases in the deep zone and suggests accumulation of other gases, probably CO₂. The Eh values of the deepest layer show more reducing conditions than the rest of the lake (~250 mV compared to 450-500 mV). The pH was 8.3-8.4 in the epilimnion, 7.4-7.5 in the hypolimnion, and finally <7.0 in the deepest layer. The sudden increase in the conductivity (2200 µS/cm, in contrast to the 600-800 µS/cm in the rest of the lake) indicates a significant increase of dissolved solids. The observed vertical evolution of pH and conductivity appear to be inversely related and probably reflects the chemical equilibrium in the system H₂CO₃-HCO₃⁻-CO₃²⁻-CO₂ (Langmuir, 1997; Eary, 1999). The described stratification disappeared in the winter season (February 2012), when the lake showed a complete homogenization, full oxygenation and constant temperature of 6°C. Therefore, Lake Blondis is monomictic with seasonal stratification in summer and complete mixing during the fall. All other parameters were also constant, with pH~7.5, Eh~350-400 mV, and SpC~650 mS/cm. This winter conductivity is higher than in the neighboring lake Ostión (317-535 mS/cm; Gobierno Vasco, 2004).

Lake Blondis is calcium-magnesium and bicarbonate-rich, which is typical of the local geology. Both the bicarbonate ion content (184-740 mg/L), and Ca and Mg (73-260 mg/L and 31-148 mg/L, respectively) strongly increased at depth (Fig. 4), suggesting dissolution of carbonates (calcite and/or dolomite). Especially signifi-

cant was the high concentration of SO_4^{2-} (610 mg/L) in the anoxic deep layer and the enrichment in TOC (up to 2 mg/L) and silica (15 mg/L) (Fig. 5). This layer also showed a strong enrichment in Fe (63 mg/L, exclusively as Fe(II)) and Mn (4.6mg/L) (Figs. 5 and 6) as well as moderate increases in certain trace metals (Al, Co, Ni, Zn, As and Pb; Table 1). The anomalous high content of Fe and dissolved sulfate coincides with a slight acidification of water (pH 6.7 vs. 7.5-8.3 in the rest of the lake) and suggests the oxidative dissolution of sulfides (mainly pyrite present as a minor phase) and/or microbial reduction of Fe(III) in goethite or ferrihydrite. The seasonal increase of Mn could be explained by the dissolution of carbonates (containing 0.56% Mn on average) and/or reduction of Fe-oxyhydroxides (mean of 0.85% Mn, máx. 2.14% Mn, Gil, 1991).

A chemical homogenization of the lake is observed in winter, caused by the thermal turnover typical of lakes in temperate climates (Wetzel, 2001). All analyzed ions showed constant values, with many of them below detection limit (Table 1). The seasonal contrast observed for Fe and Mn contents may imply the existence of an annual redox cycle. In the case of Fe, during the winter turnover, the delivery of oxygen to the deep area provokes the oxidation of Fe(II) accumulated during the summer, and the immediate precipitation of an oxide or hydroxide of Fe(III) such as goethite or ferrihydrite. During the following summer, Fe oxides will be redissolved (by anaerobic bacterial reduction) and re-incorporated into the aqueous phase (Boehrer and Schultze, 2009).

The essential nutrient contents are moderate to low, with values of 2-6 mg/L N, <0.04 mg/L PO_4^{3-} , 0.7 to 2 mg/L TOC and low phytoplankton biomass, so this oligotrophic lake presents good quality water. Nitrogen total contents remain rather constant but in summer nitrates dominate in the oxygenated zone (2-3 mg/L NO_3^-), while ammonium was the predominant species in the deep anoxic zone (>5 mg/L NH_3^+) (Fig. 6). The observed cycle of nitrification and ammonification disappears in winter when only nitrates are found (2-4 mg/L NO_3^-). The NH_3^+ concentration in the anoxic layer during the summer, together with the higher TOC, the suggested accumulation of CO_2 and the significant Eh decrease, indicate microbial activity by anaerobic microorganisms decomposing the organic matter accumulated during the winter and spring. Because of their low primary productivity eutrophication is unlikely to be found in these lakes. The introduction of new species for recreational use could alter this balance, and thus water quality controls are required.

The filters retained a higher proportion of particles in the winter season, probably due to a greater runoff volume. XRF and XRD analysis of these particles indicate a homogeneous composition dominated by detrital illite and quartz, and minor calcite and goethite. In contrast, in the summer the filters from the deepest layer have a lower content of Al and Si, and significantly higher contents of Fe, Mg, Ca, S and P, which is consistent with a lower content of clays and quartz and the relative increase of secondary minerals (precipitates of Fe(III) such as goethite or ferrihydrite, or carbonates such as calcite) and detrital or phytoplankton biomass.

Bottom sediments are composed of detrital silicates (quartz, clays), carbonates and iron minerals (goethite, ferrihydrite). Chemical analysis gives very low N (<0.01%) and S (0.6%), moderately high organic carbon (3.2% C_{org}) and very low metal contents (including Cu, Zn, Pb, As, Ni, V, Cr and Ba; Table 2). Detailed analysis of particles retained in filters of the deeper levels, shows small globular particles (0.1 to 0.5 μm in diameter, Fig. 7a-b) of Fe(III), in contrast to the higher crystallinity and size of detrital silicates and goethite (Fig. 7c-d), and suggests an authigenic origin (direct precipitation in the water column by Fe(II) oxidation) for these solids. These authigenic Fe-oxyhydroxides appear as formless aggregates (Fig. 8a) or spheroids (of 3-20 nm, generally 6 nm; Fig 8b) included in an organic matrix with other detrital particles. The electron diffraction patterns show diffuse rings at ~ 2.6 and 1.5\AA , consistent with the presence of 2-line ferrihydrite (Eusterhues et al., 2008) and other crystalline phases like goethite and detrital hematite (Fig. 8b).

The data provided in this study indicate that, although much lower compared to other systems such as extremely acidic waters from metal mining, mine waters of the old workings in the Bilbao Fe district may result in significant sulfate and metal (Fe, Mn) contents. Because of the limited and seasonal nature of the anoxic layer observed in Lake Blondis, these metal and sulfate concentrations do not pose a major environmental risk to groundwater in the area. However, both iron and dissolved sulfate are the hydrochemical marks that water/rock interaction left in the resulting water bodies after mine flooding. The low proportion of sulfides versus carbonates, along with the natural alkalinity of local groundwaters, have minimized the fingerprint of Fe-mining in the hydrochemistry of the lake.

Introducción y objetivos

El declive de la minería y cierre de las explotaciones demanda la necesidad de recuperar adecuadamente las zonas de extracción con el fin de minimizar al máximo los riesgos de contaminación ambiental de los recursos hídricos superficiales y subterráneos. En el caso más deseable, el antiguo entorno minero se reutiliza para otros fines, bien constructivos o recreativos. La huella ambiental de la minería del hierro del distrito de Bilbao es diferente a la dejada en otros distritos mineros de la península (p.ej., aguas ácidas

de la Faja Pirítica Ibérica –FPI–; Sánchez-España et al., 2005), dado que las características de la mena (carbonatos y óxidos frente a sulfuros), roca encajante (roca caliza frente a rocas volcánicas y pizarras), metales recuperados (básicamente Fe, sin presencia de metales y metaloides potencialmente tóxicos como As, Pb, Cr o Cd), modo en el que se realizó el cierre y sellado de galerías o cortas de extracción, y el clima, determinan la capacidad del entorno de neutralizar el efecto de los posibles efluentes ácidos y su transporte hacia las aguas del entorno. Una vez que cesan las actividades de bombeo en la mina, la recuperación del nivel freá-

tico la llena de agua (que puede llegar a ser muy ácida y cargada en metales y sulfatos como resultado de la oxidación/disolución de los minerales de mena en las paredes de galerías y cortas), y se genera un lago artificial cuyo uso final dependerá de la calidad de sus aguas. En general, los lagos de la FPI contienen aguas muy ácidas y cargadas en metales que imposibilitan su uso (Sánchez-España *et al.*, 2008, 2013), mientras que otros lagos mineros contienen aguas sin rastro visible de contaminación y permiten incluso usos recreativos y/o de abastecimiento para consumo urbano, como en los casos de los lagos de As Pontes y Meirama en A Coruña, ambos enclavados en antiguas explotaciones de lignito pardo (ej., Delgado *et al.*, 2011), o el de Reocín en Cantabria (IGME, 2010). Los lagos formados en la zona minera de La Arboleda (Bizkaia) podrían considerarse en este segundo grupo, dado el bajo grado de afección que aparentemente muestran.

En el contexto de un estudio más amplio centrado en la movilidad y transporte de metales en lagos mineros, se han realizado dos campañas de monitorización físico-química y muestreo de aguas y sedimentos en el lago formado en el antiguo Pozo Blondis (Mina Orconera V, La Arboleda) en Julio de 2011 y Febrero de 2012. Los objetivos que se plantearon en este estudio fueron los de comprobar la calidad del agua, el estado trófico y el tipo de estratificación que presenta este lago, discriminando entre las situaciones de verano e invierno. El planteamiento inicial consideraba que el estudio de estos aspectos permitiría adquirir una idea más precisa de la dinámica hidrológica e hidroquímica del lago, así como reconocer posibles afecciones o rasgos anómalos en profundidad que no hubieran sido previamente observados.

Zona de estudio

La explotación de los recursos minerales de hierro en la comarca de Bilbao puede trazarse documentalmente desde la época romana, con la reseña de Plinio el Viejo a la presencia de este metal localizada probablemente en los montes de Triano (Bizkaia). El aprovechamiento durante la Edad Media y Moderna para alimentar ferrerías donde se obtenía el hierro por reducción directa supuso la utilización de menas (preferentemente óxidos) de multitud de yacimientos e indicios de la provincia. Sin embargo, el desarrollo más importante de la minería llegó tras la invención del horno Bessemer en el último cuarto del s. XIX, que permitió la fabricación de acero a escala industrial a partir de la fusión del mineral de hierro. Este proceso precisaba menas con bajo contenido en azufre, como

las que se extraían en los alrededores de Bilbao, lo que condicionó un aumento considerable de la demanda de mineral vizcaíno por parte de compañías inglesas, francesas, belgas y alemanas. De esta manera, en tan solo 25 años la producción de hierro vizcaíno pasó de los 500.000 t en 1876 a las casi 6.000.000 t en 1899, lo que en aquel momento llegó a representar el 10% de la producción mundial (Rotaèche, 1926). La minería del Fe y su procesado permitió el desarrollo industrial de la zona del Gran Bilbao, favoreciendo la actividad portuaria e impulsando la siderurgia y actividades relacionadas como los astilleros e industria auxiliar.

La intensa explotación minera de los yacimientos de hierro en los Montes de Triano (Bizkaia), concentrada a finales del s. XIX y principios del XX, configuró un espacio fuertemente antropizado que se ha convertido en la actualidad en una amplia zona verde gracias al desmantelamiento de las instalaciones y a la ocupación de los huecos por pequeños lagos (pozos Ostión, Blondis y Parkotxa entre otros; Figura 1a, véase también material suplementario). La mineralización primaria consistía en masas de siderita y ankerita con morfología estratoligada, que reemplazan calizas de Rudistas y corales cretácicas (Adán de Yarza, 1892), y removilizaciones hidrotermales posteriores a favor de fallas N120E (Gil *et al.*, 1992). Asociados a los carbonatos de hierro aparece pirita y en menor medida calcopirita, principalmente ligados a la etapa de removilización. El contenido de azufre introducido por la presencia minoritaria de sulfuros podía llegar a suponer en torno a un 0,25-0,50% del total del mineral extraído (Rotaèche, 1926). Tras intensos procesos de alteración supergénica se desarrollaron potentes monteras de óxidos e hidróxidos de Fe (hematites, goethita) que fueron explotadas en su totalidad (Gil *et al.*, 1992). Durante el último tercio del s. XIX, la abundancia de las menas oxidadas en la zona de la Arboleda determinó su riqueza frente a otras zonas mineras del Anticlinal (PNEM, 1971). Con el agotamiento paulatino de estas menas se comenzó la explotación de los carbonatos de hierro (en 1959, las reservas de Orconera V eran mayoritariamente de siderita; Perez-Goikoetxea, 2003), que exigían procesos previos de calcinación para su utilización en los hornos altos. Las últimas labores de Fe en Bizkaia se realizaron a cielo abierto (Corta de Bodovalle, Gallarta) y en interior (Mina Bodovalle), cuyo cierre definitivo se sitúa en 1993. El gran hueco generado (~150 m de profundidad) y las instalaciones adyacentes han sido calificadas como Bien Cultural (Gobierno Vasco, 2011), prohibiendo el relleno de la corta y asegurando el mantenimiento de las labores de bombeo.

En el entorno de La Arboleda, en cambio, las antiguas explotaciones están ahora inundadas, y los la-



Figura 1. (a) Foto panorámica de la zona minera de La Arboleda, donde se aprecia el aspecto actual de los lagos formados en el Pozo Blondis (primer plano), Pozo Ostión (parte superior izquierda), así como otras lagunas menores (parte superior derecha). Tras el lago Ostión se observa el poblado minero de La Arboleda. (b) Vista de detalle del lago existente en el Pozo Blondis (Mina Orconera V).
Figure 1. (a) Panoramic view of the La Arboleda mining area, showing the mine pit lakes formed in Blondis Mine (in the foreground), Lake Ostión (upper left) and some other ponds (in the upper right). La Arboleda mining village is located behind Lake Ostión. (b) Detailed view of the mining lake formed at Pozo Blondis (Orconera V Mine).

gos mineros resultantes conforman en la actualidad, junto con los alrededores de estos que incluyen praderas, zonas de monte bajo, y pequeños retazos de bosque de pinos, una zona de esparcimiento y ocio

donde los signos del pasado minero deben buscarse en el carácter caótico del paisaje y los escasos restos de infraestructuras de extracción. Atendiendo a indicadores de naturaleza físico-química (e.g. oxígeno

disuelto, pH, conductividad), estos lagos contienen agua de buena calidad (Gobierno Vasco, 2005), y algunos albergan pequeñas poblaciones de patos (Pozo Ostión) introducidas con posterioridad al cierre de las minas. Además, los pozos Blondis y Parkotxa se han incluido a finales de 2012 en la red de cotos intensivos de pesca deportiva tras la suelta de ejemplares de trucha. También existe cierta actividad ganadera de baja intensidad (reses, caballos). La presencia de animales, junto con la reforestación y adecuación del espacio acometida en la zona (incluyendo la construcción de merenderos y otros elementos), han propiciado una total recuperación paisajística y ambiental de la zona minera denominada "área recreativa de La Arboleda/Zugaztieta" (*material suplementario*).

El lago Blondis tiene una superficie de 1.64 hm² (longitud de 335 m y anchura variable de 27 a 81 m), y muestra una geometría alargada en dirección NW-SE (Figura 1b; *material suplementario*), de acuerdo a las directrices estructurales del Anticlinal de Bilbao. El lago está rodeado de taludes subverticales de calizas aptienses con Rudistas y corales, que eventualmente muestran reemplazamientos y fracturas de siderita \pm ankerita alterados a oxi-hidróxidos de Fe. En el extremo SW y probablemente en la base de la cubeta aparecen niveles de areniscas y lutitas intercalados. Su pequeña cuenca de recepción incluye los terrenos anexos, cubiertos de una densa vegetación, y en época de lluvias, la convergencia de varios arroyos de poca entidad origina varias entradas de agua superficial, la más importante de ellas por su orilla SE. Aunque existen testimonios de mineros locales (Peñas Negras, 2011 y 2012) que refieren el transporte de mineral de otras minas a través de galerías que accedían al pozo Blondis y su posterior carga aérea hacia el cargadero Orconera, aparte de una galería situada por encima del nivel de agua actual, se desconoce si existen conexiones con otras galerías que permitan la entrada o salida de agua subterránea.

Metodología

En las campañas de campo (julio de 2011 y febrero de 2012) se realizaron perfiles verticales de parámetros físico-químicos básicos como la temperatura (T), el pH, el potencial redox (Eh), oxígeno disuelto (DO), o la conductividad específica (SpC) para hacer un seguimiento de la evolución estacional de la estratificación y quimismo del lago. Estos perfiles se llevaron a cabo con sondas multiparamétricas (modelos MS5 y DS5 de Hydrolab©, Hach Lange®), operadas desde una embarcación neumática, y previamente calibradas con patrones estándar. En una de las campañas

(febrero de 2012) también se midió la presión total de gas disuelto (TDG) mediante un sensor específico Hach® con membrana helicoidal permeable de gas acoplado a una de las sondas y previamente calibrado con la presión atmosférica.

También se levantó una batimetría de detalle del lago para determinar la geometría de la cubeta, así como para determinar la presencia de acumulaciones de escombros, sedimentos o desprendimientos depositados en el fondo. Esta batimetría se realizó con una eco-sonda portátil Fishfinder 140 (Garmin) acoplada a un sistema de posicionamiento GPS que medía las coordenadas de los distintos puntos de medida de profundidad de manera simultánea.

En ambas campañas se efectuó el muestreo de agua a diferentes profundidades para su posterior análisis químico en el laboratorio, así como sólidos en suspensión y sedimentos de la zona profunda del lago para su análisis químico-mineralógico. Las muestras de agua se tomaron con una botella de muestreo oceanográfico-limnológico tipo Van Dorn (KC-Denmark) con capacidad de 5 L. Las muestras sólidas se tomaron mediante filtrado con bomba de mano y filtros de membrana (0.45 μ m) de muestras previamente tomadas con la botella.

Las muestras líquidas se estudiaron mediante diversas técnicas en los laboratorios del IGME. Estas técnicas incluyeron espectrometría de absorción atómica (AAS) en un equipo Varian SpectrAA 220 FS para Na, K, Mg y Ca, espectrometría de emisión atómica (ICP-AES) en un Varian Vista MPX para S y Si, espectrometría de masas mediante plasma de inducción (ICP-MS) en un Agilent 7500ce para los metales traza (Al, As, Ba, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb, Zn), espectrofotometría de absorción UV-Vis con analizador de flujo continuo Alliance Integral Plus para PO₄³⁻, NO₃⁻, NO₂⁻, NH₄⁺ y HCO₃⁻, y determinación de carbono orgánico no purgable en un analizador de carbono orgánico total Shimadzu TOC-V CPH.

Los sólidos se estudiaron en los laboratorios del IGME mediante fluorescencia de rayos X (XRF) en un equipo PANalytical MagiX (Si, Al, Fe, Ca, Ti, Mn, K, Mg y P), analizador elemental Eltra CS-800 (C, S), determinación de nitrógeno por el método Kjeldahl, y espectroscopía de masas mediante plasma de inducción (ICP-MS) para metales traza. Paralelamente, estos sedimentos y los sólidos retenidos en filtros fueron analizados en los Servicios Generales de Investigación de la UPV/EHU (SGIker) por difracción de rayos X (XRD) en un difractómetro Philips PW1710 con tubo de Cu y monocromador de grafito, XRF en un espectrómetro Axios-PANalytical equipado con tubo de Rh, microscopía electrónica de barrido (SEM- JEOL JSM-7000F) y microscopía electrónica de transmisión

(TEM- Philips CM200), ambos con sistemas de análisis por dispersión de energía (EDS, Energy Dispersive X-ray Spectrometry).

Resultados y discusión

Limnología y estratificación

Según los estudios batimétricos realizados, la profundidad máxima del lago oscila entre los 22-23 m en verano (julio de 2011) y los 26-27 m en invierno (febrero de 2012) (Figura 2). La cubeta decrece en profundidad hacia la orilla de embarque (borde NW), donde alcanza un máximo de 10 m. Esta zona puede eventualmente individualizarse formando una pequeña charca somera tras períodos de fuerte sequía que provocan descensos importantes de la lámina de agua (e.g. julio 2003, *material suplementario*). El lago muestra un contacto lineal muy marcado en su límite norte, delimitado por la presencia de fallas N120E (falla Orconera V), y orillas de pendiente menos pronunciada en el extremo SW.

En Julio de 2011 el lago presentaba una clara estratificación térmica y química (Figura 3; *ver también material suplementario*). Se reconocían un *epilimnion* cálido en torno a los 20°C (0-5 m), un *metalimnion* de transición con una marcada termoclina (5-14 m), y un *hipolimnion* mucho más frío a 8-9°C (14-22 m). Esta evolución de la temperatura con la profundidad refleja la influencia de la radiación solar sobre la capa superficial del lago, y el flujo vertical descendente (por conducción y convección) de este calor hacia las

zonas más profundas, que muestran temperaturas más típicas de las aguas subterráneas de la zona. Los primeros 10 m de la columna de agua estaban bien oxigenados, con un ligero descenso hacia el metro 6 probablemente relacionado con la actividad de las comunidades fitoplanctónicas existentes a esta profundidad. La concentración de oxígeno descendía en el tramo 10-20 m a condiciones subóxicas, para llegar finalmente a la anoxia completa en la capa más profunda (20-22 m). Este fuerte gradiente decreciente de la concentración de oxígeno desde los 10 a los 20 m de profundidad indica una situación de desequilibrio en el flujo vertical de este gas en el lago, con un ritmo de consumo de O₂ (g) en la zona profunda del lago más rápido que el del aporte a esta zona desde niveles superiores (el epilimnion muestra saturación y estaría en equilibrio químico con la atmósfera). El consumo de O₂ en el fondo del lago resulta, probablemente, de la descomposición de materia orgánica procedente de la zona trófica superior (p.ej., restos de fitoplancton) y de los aportes externos vía aguas de escorrentía y lavado de suelos y de la densa cubierta vegetal, así como de la oxidación de sulfuros y/o de Fe(II) disuelto (este aspecto se tratará en el siguiente apartado). A pesar de esta desaparición del oxígeno, la presión total de gases (contenido total de gases disueltos) experimentaba un aumento significativo en la zona profunda. En ausencia de O₂ disuelto, el aumento de la presión total de gases en esta última capa sugiere acumulación de otros gases. Durante el muestreo de agua y sedimentos de esta zona profunda no se observó ninguna evidencia de gases como H₂S (cuyo olor es característico), CH₄ o NH₃, con lo que

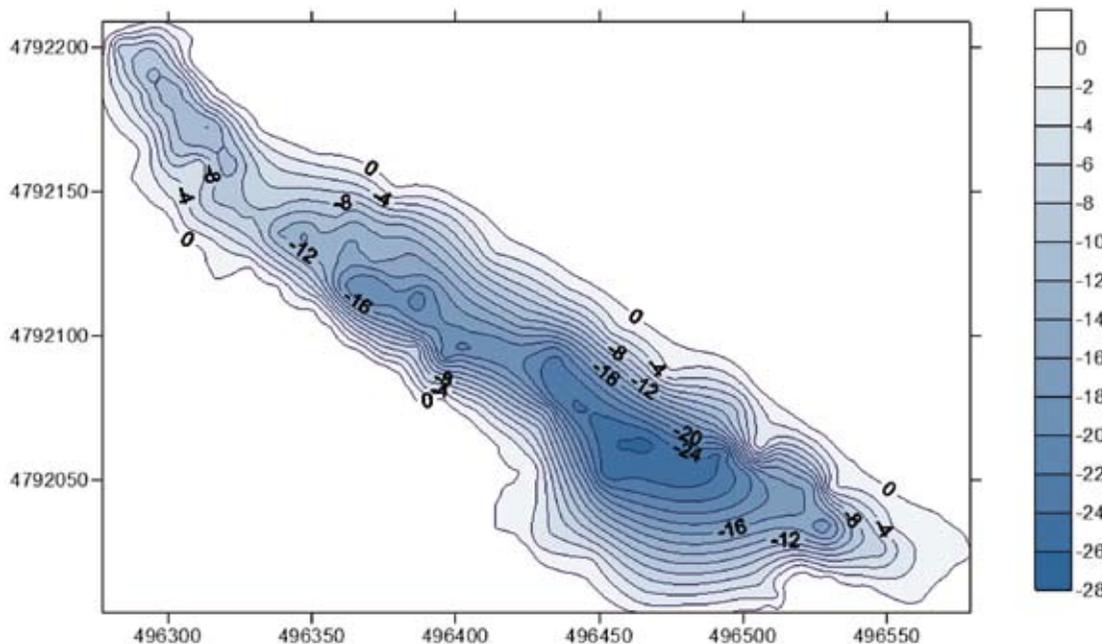


Figura 2. Mapa batimétrico del lago formado en el Pozo Blondis.
Figure 2. Bathymetric map of the lake formed in the former Blondis mine.

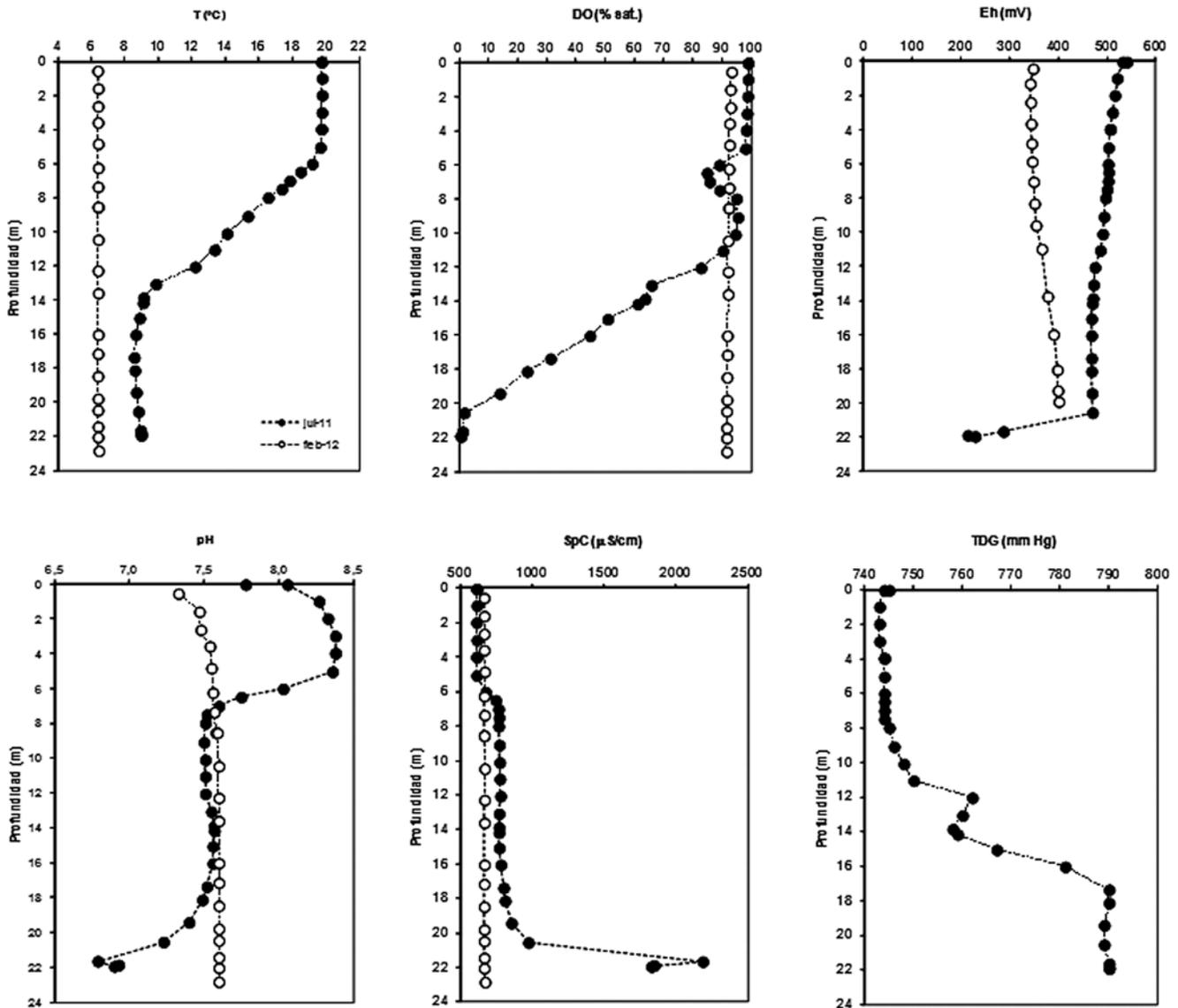


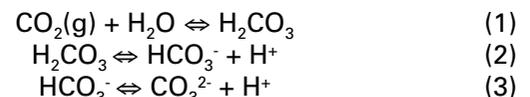
Figura 3. Perfiles verticales de temperatura (T), oxígeno disuelto (DO), potencial redox (Eh), pH, conductividad específica (SpC) y presión total de gases (TDG) tomados en dos épocas distintas (Julio de 2011 y Febrero de 2012) en el lago minero Blondis.

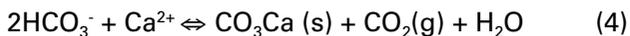
Figure 3. Vertical profiles of temperature (T), dissolved oxygen (DO), redox potential (Eh), pH, specific conductivity (SpC) and total dissolved gas pressure (TDG) taken in several seasons (July 2011 and February 2012) in the Blondis mining lake.

muy posiblemente este aumento del gas disuelto está provocado por un incremento de la concentración de CO₂ en esta zona como resultado de las reacciones de descomposición/oxidación de materia orgánica.

El potencial redox (Eh) de la capa profunda muestra unas condiciones notablemente más reductoras que las del resto del lago (210-290 mV frente a 450-500 mV). El pH del epilimnion era de 8.3-8.4, aunque este parámetro bajaba bruscamente hasta valores de 7.4-7.5 en la zona de los 5 m a los 8 m de profundidad, para acabar por debajo de 7.0 en la zona más profunda (Figura 3). El aumento brusco de la conductividad en esta última capa (2200 μS/cm, en contraste con los 600-800 μS/cm del resto del lago) indica un importan-

te incremento de sólidos disueltos. En conjunto, la evolución vertical del pH y la conductividad muestran una evolución paralela, aunque inversa, y parecen estar íntimamente relacionados. Tal y como ocurre en la mayor parte de lagos circumneutrales, tanto naturales como artificiales, esta relación pH-SpC refleja probablemente el desplazamiento del equilibrio químico en el sistema H₂CO₃-HCO₃⁻-CO₃²⁻-CO₂ (Langmuir, 1997; Eary, 1999; Wetzel, 2001; Sánchez-España *et al.*, 2008), a partir de las siguientes reacciones:





Durante el verano, el aumento de temperatura provoca una desgasificación parcial del CO_2 , que es menos soluble en agua cálida. También la evaporación y el consumo fotosintético por parte del fitoplancton contribuyen a este consumo del CO_2 epilimnético. En conjunto, estos procesos provocan el desplazamiento de las reacciones (1) a (3) hacia la izquierda, lo que origina a su vez un aumento del pH. Así mismo, la evapoconcentración típica de la época estival suele provocar la precipitación de calcita mediante la reacción (4). A su vez, la calcita neoformada en la zona fótica superficial sedimenta y suele re-disolverse en profundidad al llegar al hipolimnion más ácido y frío, lo que origina un aumento de los sólidos disueltos (HCO_3^- y Ca^{2+}) (Eary, 1999; Wetzel, 2001) y por tanto de su conductividad. A los valores de pH medidos en el epilimnion (8,0-8,5), parte del carbono inorgánico disuelto suele estar presente como ión carbonato (CO_3^{2-}), mientras que a los valores más bajos de pH existentes en el hipolimnion, predomina el ión bicarbonato (HCO_3^-), pudiendo también llegar a existir trazas de CO_2 . Bajo estas condiciones, es posible la existencia de un ciclo vertical para algunos minerales como la calcita o la dolomita, que suelen presentar sobresaturación (y por tanto fuerte tendencia a la precipitación) en la zona superior, y subsaturación (tendencia a disolverse) en el fondo del lago.

La estratificación descrita desapareció en la campaña invernal (Febrero de 2012), cuando el lago mostraba una homogenización total de la masa de agua, oxigenación completa y una temperatura constante de 6°C (Figura 3). Este hecho indica que el lago Blondis es monomítico, con estratificación estacional en la época estival y volteo completo de la masa de agua en otoño-invierno. Con respecto al resto de parámetros, también constantes, el pH estaba en torno a 7,5, el Eh sobre 350-400 mV, y la conductividad era del orden de los $650 \mu\text{S}/\text{cm}$. Esta conductividad es el resultado de la dilución, durante el proceso de mezcla y volteo, de la capa más profunda y con mayor concentración iónica con el resto de la masa de agua. No obstante, esta conductividad invernal sigue siendo más alta que la medida en el vecino pozo Ostión (317-535 $\mu\text{S}/\text{cm}$; Gobierno Vasco, 2004), lo que indica una mayor concentración de sólidos disueltos en el lago Blondis durante todo el año, así como una estratificación estival más marcada. El pozo Ostión (situado a 250 m al NW del lago Blondis, superficie 3.4 hm^2 y profundidad $\sim 19 \text{ m}$) se incluyó en la red de control de la calidad ecológica de los humedales de la Comunidad Autónoma del País Vasco durante el período 2003-2005 (Gobierno Vasco, 2004 y 2005), siendo catalogado como lago

minero monomítico. El entorno geológico, las características físico-químicas y el patrón de estratificación de estos dos pozos son similares, aunque con tendencias químicas más acusadas en el lago Blondis.

Hidroquímica

La composición química del lago es bicarbonatada cálcico-magnésica y muy pobre en cloruros, Na y K, lo que es típico del entorno carbonatado en el que se encuentra. Tanto el contenido en ión bicarbonato (184-740 mg/L), como los de Ca y Mg (73-260 mg/L y 31-148 mg/L, respectivamente) aumentaban fuertemente en profundidad en julio de 2011 (Figura 4), lo que sugiere la disolución de carbonatos (calcita y/o dolomita) en la zona profunda mediante la reacción (4), tal y como se ha descrito anteriormente. Especialmente significativa era la elevada concentración de SO_4^{2-} (610 mg/L) en la capa profunda y anóxica del lago (Figura 4). Esta capa mostraba también un importante enriquecimiento en carbono orgánico total (hasta los 2 mg/L, duplicando el contenido del epilimnion), así como en sílice disuelta (15 mg/L) (Figura 5).

Con respecto a los metales, la capa anóxica basal mostraba un fuerte enriquecimiento en Fe (63 mg/L), presente exclusivamente en forma de Fe(II) (que a diferencia del Fe(III) es soluble a pH 7.0) y en Mn (4.6 mg/L) (Figuras 5 y 6), así como un moderado aumento en el contenido de algunos metales traza como Al, Co, Ni, Zn, As y Pb (que en cualquier caso, nunca superan los pocos $\mu\text{g}/\text{L}$; Tabla 1). El alto contenido en Fe y Mn de la zona profunda del lago son anómalos en el entorno geológico de la zona de estudio, e indican la solubilización de minerales en profundidad. Este aumento del contenido metálico y de sulfato disuelto coincide con una ligera acidificación del agua (pH 6.7 frente a pH 7.5-8.3 en el resto del lago) y sugiere la existencia de procesos de oxidación de sulfuros como piritita (presente de forma minoritaria) y/o a procesos de reducción microbiana de minerales de Fe(III) como goethita o ferrihidrita. Los datos químicos obtenidos en la capa profunda dan una relación S/Fe molar de 1.92, muy próxima a la teórica de la piritita (S/Fe=2), por lo que la primera hipótesis parece más probable, si bien esta oxidación estaría fuertemente limitada por la difusión de $\text{O}_2(\text{g})$ a las zonas profundas del lago. El agotamiento del $\text{O}_2(\text{g})$ daría paso a otras especies presentes en el agua en el proceso de oxidación de la piritita en condiciones anaeróbicas, por ejemplo las asociadas a la desnitrificación del NO_3^- (Bosch et al, 2012), y posteriormente la reducción del Fe(III) disuelto (Pellicori et al, 2005) o contenido en la ferrihidrita. Por lo que respecta al Mn, la mineralización carbonatada

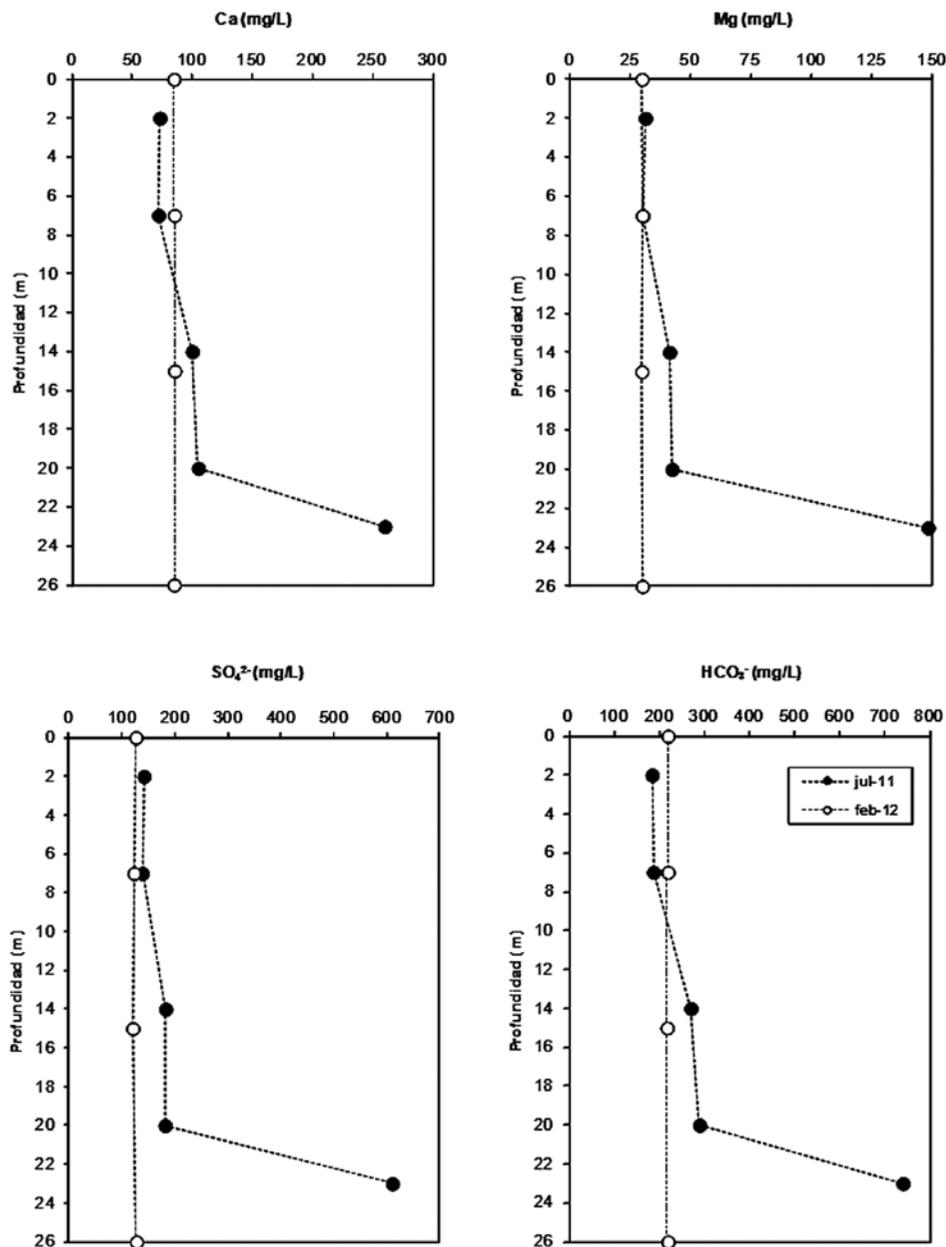


Figura 4. Variación de la concentración de iones mayoritarios (Ca, Mg, SO₄²⁻, HCO₃⁻) con la profundidad en el lago minero Blondis (datos de Julio de 2011 y Febrero de 2012).

Figure 4. Vertical variation of major ion concentration (Ca, Mg, SO₄²⁻, HCO₃⁻) in the Blondis mining lake (data from July 2011 and February 2012).

en el entorno muestra contenidos medios de 0,56% Mn, y valores más altos en la mena de oxi-hidróxidos (0.85% con máximos de 2.14%; Gil, 1991). Los procesos de disolución en las paredes de la cubeta y las condiciones anóxicas en el fondo podrían explicar el aumento estacional del Mn disuelto en las aguas. Los incrementos estacionales de Fe y Mn en la zona basal de lagos y embalses es un fenómeno bien conocido y que ha sido estudiado por diversos autores (Wetzel, 2001; Wu *et al.*, 2001; Boehrer y Schultze, 2009; Gantzer *et al.*, 2009). El aumento de Fe parece ligado a la redisolución de materia particulada sedimentada,

mientras que el comportamiento del Mn parece más bien ligado a la disolución de carbonatos y/o reducción de óxidos de Mn (Wetzel, 2001; Wu *et al.*, 2001).

La situación invernal reflejaba una homogenización química total de la masa de agua (Figuras 4 y 5), provocada por el volteo térmico típico del invierno en los lagos de climas templados (Wetzel, 2001). Todos los iones analizados mostraban valores de fondo constantes en la vertical, estando muchos de ellos (Cr, Co, Ni, As, Se, Mo, Ag, Cd, Sb, Hg, Pb, Tl, Th y U) por debajo del límite de detección de la técnica analítica (Tabla 1). En el caso del Fe y el Mn, al estar ambos sujetos

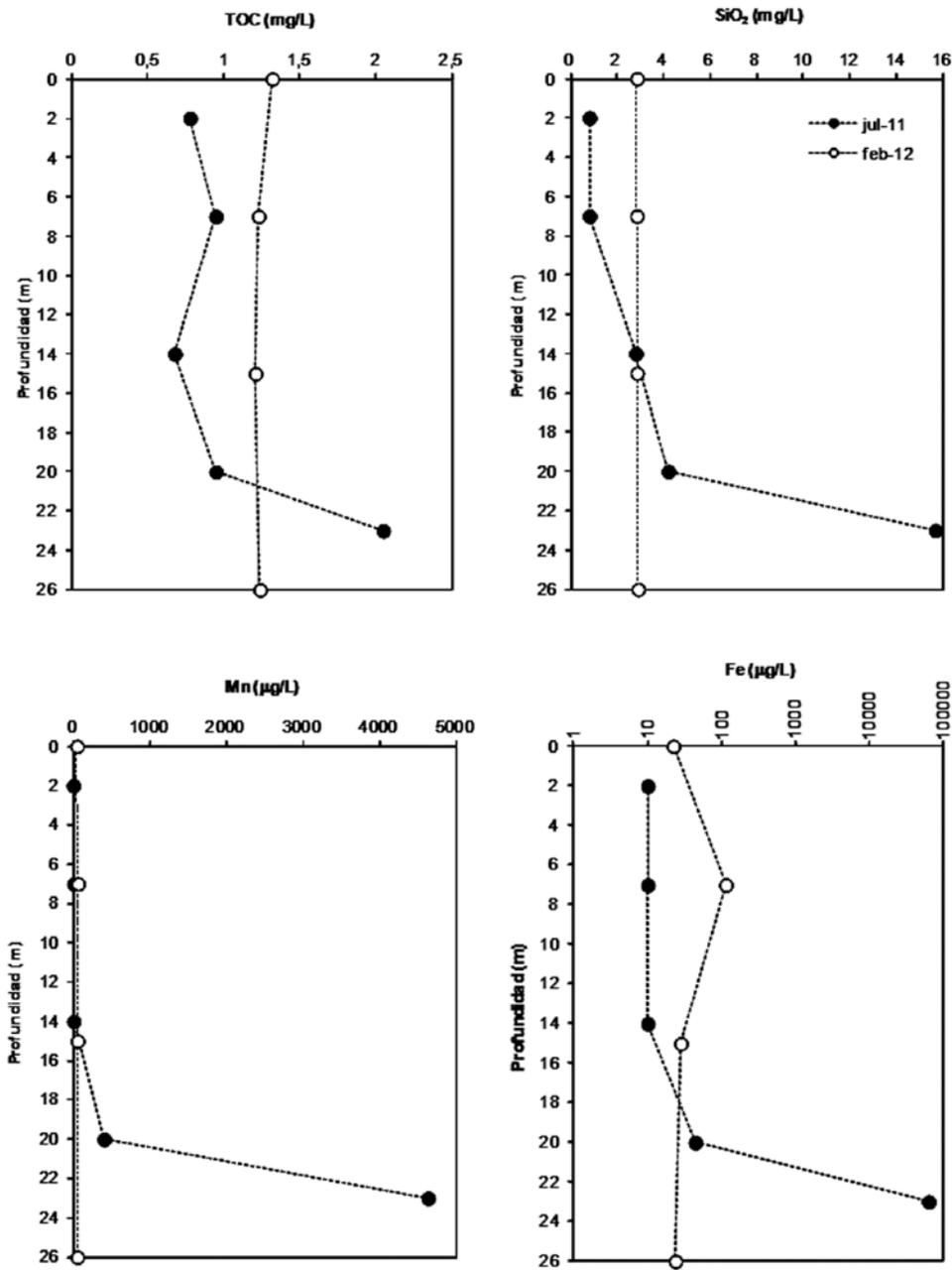


Figura 5. Variación vertical de la concentración de carbono orgánico total (TOC), sílice (SiO₂), Mn y Fe total en aguas del lago minero Blondis (datos de Julio de 2011 y Febrero de 2012).

Figure 5. Vertical variation of total organic carbon (TOC), silica (SiO₂), Mn and total Fe in waters of the Blondis mining lake (data from July 2011 and February 2012).

a transformaciones químicas de oxidación-reducción, este contraste entre las situaciones de invierno y de verano puede implicar la existencia de un ciclo anual para estos dos metales. En el caso concreto del Fe, el volteo invernal habría provocado la llegada de oxígeno a la zona profunda del lago, y a la consiguiente oxidación del Fe(II) acumulado durante la época estival. A pH neutro, esta oxidación es muy rápida y provoca a su vez la inmediata precipitación de un óxido o hidróxido de Fe(III) como goethita o ferrihidrita (Nordstrom y Alpers, 1999). Estos precipitados férricos se acumularían en los sedimentos hasta el verano

siguiente, momento en el que la anoxia que se establece en esta zona temporalmente favorecería su redisolución (por reducción bacteriana anaerobia) y reincorporación a la fase acuosa (Wetzel, 2001; Boehrer y Schultze, 2009). El caso del Mn es más complejo, puesto que este metal puede sufrir oxidación tanto química como bacteriana a pH neutro (Langmuir, 1997; Wetzel, 2001), y existen minerales como la birnesita ((Na,Ca,K)_x(Mn⁴⁺,Mn³⁺,Mn²⁺)₂O₄•1.5(H₂O)), cuya estructura muestra numerosos politipos con Mn en varios estados de oxidación (Kawashima *et al.*, 1988; Drits *et al.*, 2007).

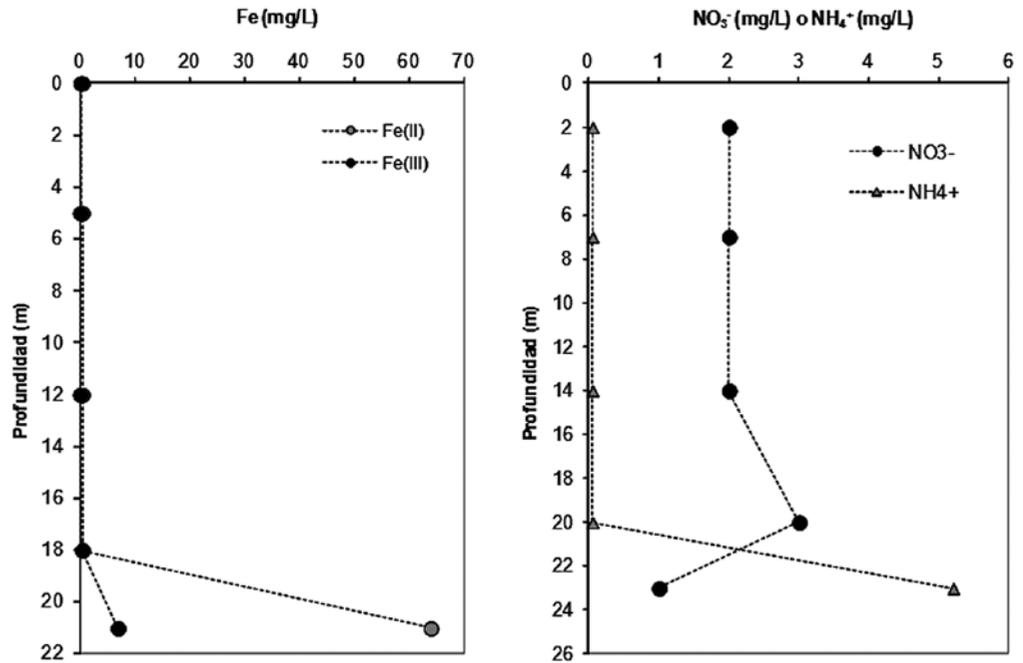


Figura 6. Variación vertical de la concentración y especiación química de hierro (Fe(II) y Fe(III)) y nitrógeno (NO₃⁻ y NH₄⁺) en el lago minero Blondis en Julio de 2011.
Figure 6. Vertical variation of the concentration and speciation of iron (Fe(II) y Fe(III)) and nitrogen (NO₃⁻ y NH₄⁺) in the Blondis mining lake (data from July 2011).

Prof. m	Fecha	Al µg/L	Co µg/L	Ni µg/L	Cu µg/L	Zn µg/L	As µg/L	Ba µg/L	Pb µg/L
2	Jul 2011	3	<0.05	<0.4	0.4	2	0.2	11	<0.2
7	Jul 2011	8	0.1	<0.4	3	4	0.2	10	<0.2
14	Jul 2011	2	0.1	0.4	1	4	0.2	13	<0.2
20	Jul 2011	6	0.2	1	2	5	0.2	16	<0.2
23	Jul 2011	8	7	2	1	7	26	87	1
0	Feb 2012	3	n.a.	n.a.	1	11	0.2	11	<0.2
7	Feb 2012	15	n.a.	n.a.	3	30	0.3	11	1
15	Feb 2012	5	n.a.	n.a.	2	15	0.2	12	<0.2
26	Feb 2012	3	n.a.	n.a.	2	8	0.2	11	<0.2

También se analizaron Be, V, Cr, Se, Mo, Ag, Cd, Sb, Hg, Tl, Th y U, aunque estos elementos se encontraron casi siempre por debajo del límite de detección (habitualmente <0.05-0.1 µg/L). n.a. no analizado.

Tabla 1. Concentración en metales traza seleccionados en el lago Blondis (Minas de La Arboleda, Bizkaia) para las dos fechas de muestreo que recoge este estudio
Table 1. Selected trace element concentration in the Blondis pit lake (La Arboleda Mines, Bizkay) as measured in the two sampling seasons considered in this study

Estado trófico

Además del contenido metálico ya descrito, cabe mencionar que el lago presenta una significativa concentración de nitrógeno (2-6 mg/L N_T), la cual varía espacial y estacionalmente (Figura 6). Estos conte-

nidos en nitrógeno van frecuentemente asociados a fenómenos de eutrofización y colonización por parte de algas y otros microorganismos fitoplanctónicos y bentónicos (Wetzel, 2001). No obstante, el contenido en carbono orgánico del lago es relativamente bajo (0,7-2 mg/L TOC), y tampoco se ha observado la pro-

fusión de fitoplancton ni de algas bentónicas durante las campañas de muestreo realizadas en el lago. En el período de estratificación (época estival), los nitratos predominaban en la zona oxigenada superior (2-3 mg/L NO_3^-), mientras que el amonio era la especie nitrogenada predominante en la zona anóxica del fondo (>5 mg/L NH_3^+) (Figura 6). No obstante, el contenido en nitrógeno total permanecía relativamente constante en la vertical, lo cual sugiere una más que probable existencia de un ciclo biológico de este elemento, con nitrificación en la zona oxigenada y amonificación en la zona anóxica profunda. Esta variación de la especiación química del nitrógeno con la profundidad parece desaparecer en invierno, ya que en la campaña de Febrero de 2012 solo se observó la presencia de nitratos (2-4 mg/L NO_3^-), y el ión amonio se mantuvo siempre por debajo del límite de detección. La concentración de ión amonio en la capa anóxica de fondo durante el verano, unido a la mayor concentración de carbono orgánico, la ya mencionada acumulación de CO_2 y el notable descenso del potencial redox, indican en conjunto una intensa actividad biológica anaerobia por parte microorganismos descomponedores (bacterias, hongos), que estarían catalizando la degradación de materia orgánica acumulada durante el invierno y la primavera. El ratio C/N molar obtenido para una muestra de sedimento (>375, Tabla 2) es muy alto para lo que suele ser habitual en materia orgánica procedente de microflora lacustre (normalmente sobre 5-10; Meyers, 1994), y parece indicar un origen de la materia orgánica ligado a la descomposición de plantas vasculares (restos de plantas y de la cobertura vegetal de la zona, con celulosa abundante y por tanto muy pobres en N; Meyers, 1994), lo cual es coherente con la mencionada escasez de biomasa algal y fitoplanctónica en el lago.

El contenido en fósforo, otro nutriente básico en ecosistemas acuáticos, siempre estuvo por debajo del límite de detección (<0.04 mg/L PO_4^{3-}), lo que sugiere una más que probable limitación de P en la productividad primaria (fotosíntesis) del lago, tal y como se ha descrito para muchos otros lagos mineros de Alemania (Nixdorf *et al.*, 1998; Wendt-Potthoff, 2013) y podría explicar la mencionada ausencia de floraciones de algas y fitoplancton. Estos valores de fósforo son similares a los que muestra el pozo Ostión (valor medio de 0.02 y máximo de 0,06 mg/L PO_4^{3-} durante el período 2003-2005), indicativos de ecosistemas poco productivos. Este último lago suele presentar una baja productividad en clorofila a, ausencia de floraciones algales y altos contenidos en N (1.2-3.9 mg/L), determinando este último parámetro un estado ecológico malo (Gobierno Vasco, 2004 y 2005). En las condiciones actuales no parece probable que se

SiO₂	%	52.27	Be	ppm	3
Al₂O₃	%	15.83	V	ppm	89
Fe₂O₃	%	9.37	Cr	ppm	59
CaO	%	3.84	Co	ppm	11
TiO₂	%	0.75	Ni	ppm	33
MnO	%	0.16	Cu	ppm	31
K₂O	%	3.27	Zn	ppm	100
MgO	%	0.55	As	ppm	25
P₂O₅	%	0.13	Se	ppm	2
Na₂O	%	0.45	Cd	ppm	<0,1
PPC	%	13.39	Sb	ppm	4
			Ba	ppm	281
N	%	<0.01	Tl	ppm	1
S	%	0.64	Pb	ppm	39
TIC	%	0.60	Th	ppm	7
TOC	%	3.21	U	ppm	2

Tabla 2. Composición de óxidos mayores y metales traza en una muestra de sedimento de fondo (1-2 cm superiores) tomada en Julio de 2011 en el lago Blondis (La Arboleda, Bizkaia). Estudios mineralógicos mediante XRD, SEM y TEM (Figuras 7-8) indicaron que esta muestra estaba formada por una mezcla de silicatos detríticos (cuarzo, arcillas), junto con carbonatos (calcita, siderita), precipitados de Fe(III) como ferrihidrita y/o goethita, y restos de microorganismos planctónicos (diatomeas)

Table 2. Major oxide and trace metal composition of a bottom sediment sample (upper 1-2 cm) taken from Blondis mining lake (La Arboleda, Bizkaia) on July 2011. A mineralogical identification by XRD, SEM and TEM (Figures 7-8) indicated that this sample was composed by a mixture of detrital silicates (quartz, clays), carbonates (calcite, siderite), along with chemical ferric precipitates (ferrihydrite and/or goethite) and relicts of planktonic microorganisms (diatoms)

desarrollen problemas de eutrofización en estos lagos, dado que la ocupación ganadera es restringida y la productividad primaria es baja. La introducción de especies para su uso recreativo podrían alterar el equilibrio existente, y por tanto precisará controles de la calidad de las aguas.

Composición y mineralogía de partículas en suspensión y sedimentos

Los filtros utilizados en la campaña invernal contenían mayor cantidad de sólidos que los correspondientes a la época de verano, lo cual sugiere una mayor proporción de partículas en suspensión en el lago durante el invierno, probablemente como consecuencia de una mayor entrada de finos por aguas de escorrentía

y aportes al lago. El análisis por XRD y XRF de estas partículas indica una composición dominada por illita y cuarzo detríticos, así como por calcita y goethita (detríticas y también precipitados directamente en columna de agua). En invierno la composición química global de las partículas retenidas a distintas profundidades es homogénea, al igual que se observa con el agua. En cambio, en la época estival, los filtros procedentes de la zona más profunda presentan un menor contenido en Al y Si, y contenidos notablemente más altos de Fe, Mg, Ca, S y P (*material suplementario*), lo cual es coherente con un menor contenido en arcillas y cuarzo y el aumento relativo de minerales secunda-

rios (precipitados de Fe(III) como goethita o ferrihidrita, o carbonatos como calcita) y de biomasa (restos de diatomeas y algas fitoplanctónicas).

La mineralogía de los sedimentos del fondo analizados en la capa más superficial (1-2 cm superiores de 4 muestras recogidas entre las dos campañas) es muy similar a la descrita para la partícula en suspensión. El análisis químico de muestra total (Tabla 2) da valores muy bajos de N (<0.01%) y S (0.6%), y moderadamente altos en carbono orgánico (3.2% C_{org.}). El contenido en óxidos mayores es coherente con la composición mineralógica, dominada por la presencia de silicatos detríticos (cuarzo, arcillas), carbonatos (detríticos y/o

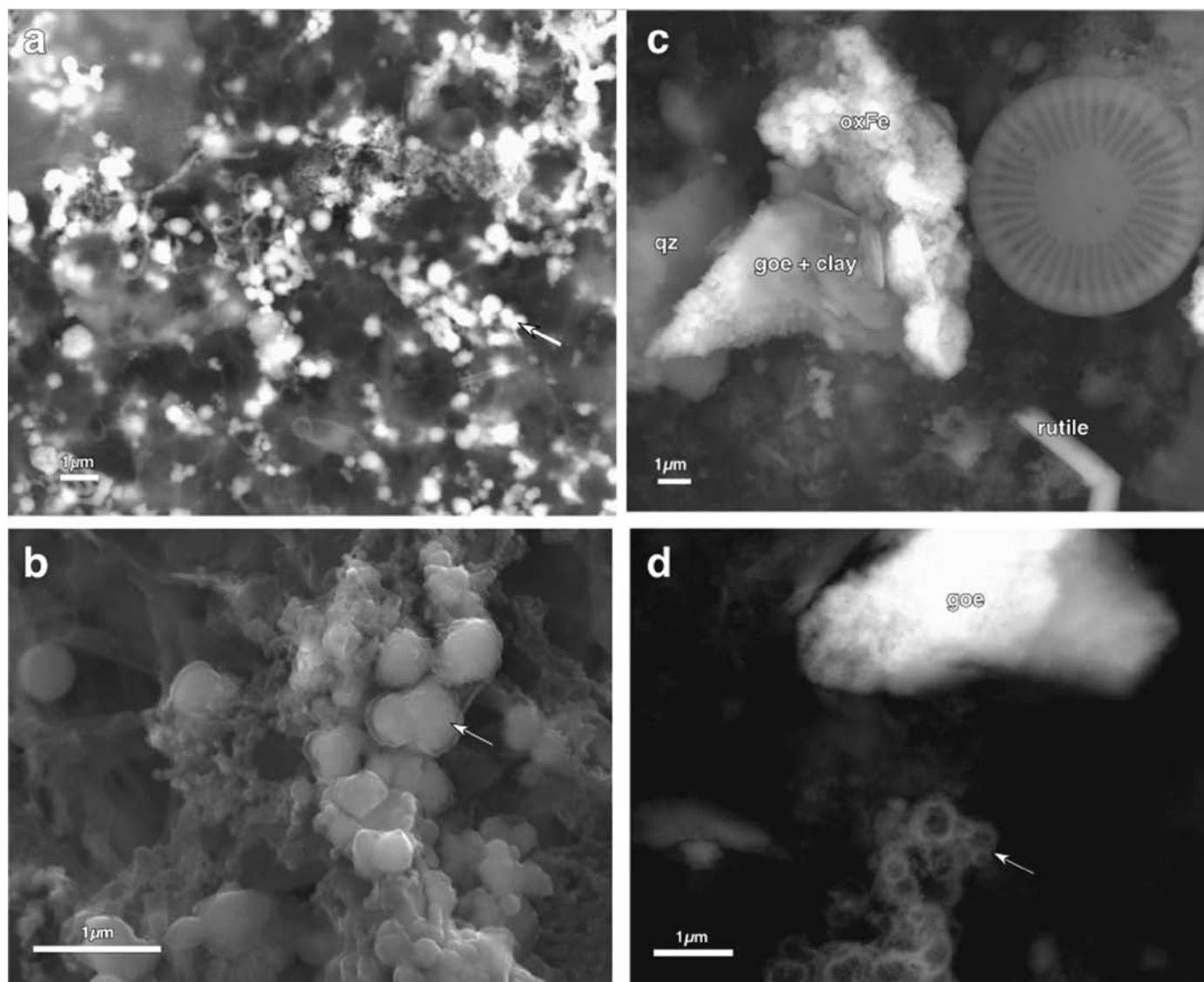


Figura 7. Imágenes SEM de precipitados químicos globulares de Fe(III) (ferrihidrita?, flechas blancas) encontrados junto a partículas detríticas y restos de diatomeas en el material sólido particulado suspendido en la columna de agua del lago Blondis (a -22 m, julio de 2011 -a,b- y a -26 m en febrero de 2012 -c,d-). (a y d) SEM-BSE (electrones retrodispersados); (b y c) SEM-SE (electrones secundarios).

Figure 7. SEM images of chemical, globular precipitates of Fe(III) (ferrihydrite?, white arrows) found with detrital particles and diatoms in the suspended particulate matter sampled in the water column of lake Blondis (at -22 m depth, July 2011 -a,b- and at -26 m in Feb 2012 -c,d-). (a, d) SEM-BSEI (Backscattered Electron Image); (b, c) SEM-SEI (Secondary Electron Image).

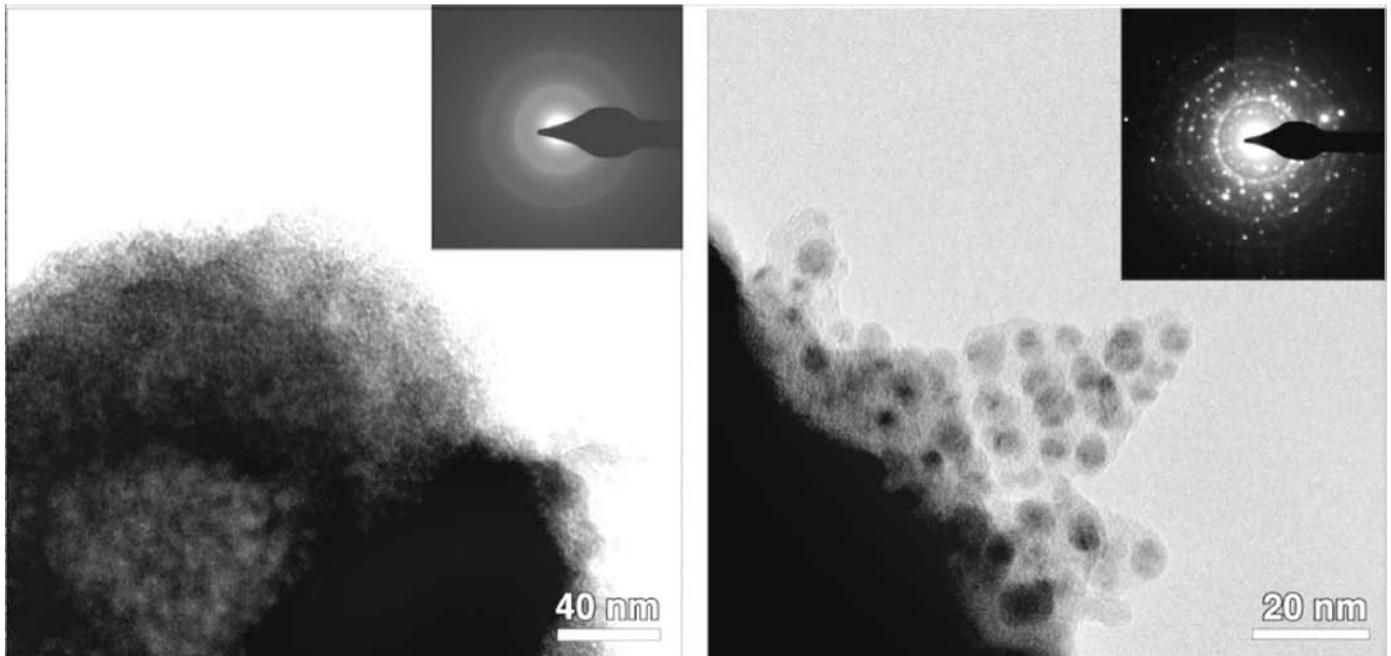


Figura 8. Imágenes TEM y diagramas SAED de precipitados químicos (a) de Fe(III) (ferrihidrita) y (b) de ferrihidrita globular sobre hematites detrítica, encontrados en el material sólido particulado suspendido en la columna de agua del lago Blondis (Julio de 2011).

Figure 8. TEM images and SAED patterns of chemical precipitates (a) of Fe(III) (ferrihydrite) and (b) globular ferrihydrite over detrital hematite, found in the suspended particulate matter sampled in the water column of lake Blondis (July 2011).

autigénicos) y de minerales de hierro (goethita, ferrihidrita). Los contenidos metálicos medidos en el sedimento son, en general, muy bajos, y únicamente algunos metales como Cu, Zn, Pb, As, Ni, V, Cr y Ba presentaron concentraciones del orden de decenas o centenares de ppm (Tabla 2).

El análisis detallado de las partículas en suspensión mediante SEM y TEM ha proporcionado información micro-textural y mineralógica relevante para la interpretación del origen de algunos de estos sólidos (Figuras 7 y 8). Así, por ejemplo, tanto el pequeño diámetro de partícula (0.1 a 0.5 μm , en agregados de hasta 3 μm , Fig. 7a-b) como la morfología globular de los minerales de Fe(III) encontrados en los niveles más profundos del lago, contrasta con el mayor tamaño, cristalinidad y angulosidad de las partículas de silicatos y goethita detríticas (Fig. 7c-d), y sugiere un más que probable origen autigénico (precipitación química directa en columna de agua por oxidación del Fe(II) disuelto) para estos sólidos de menor tamaño. Estacionalmente se ha observado mayor proporción de precipitados de Fe(III) en los filtros de la época estival, y presencia de microesferas huecas de estos precipitados de Fe(III) en invierno (Fig. 7d). No se han encontrado hasta la fecha precipitados de Mn, y únicamente se han detectado cantidades menores (inferiores al 1% Mn) en algunos precipitados de Fe, lo que podría indicar absorción de Mn sobre estos sólidos.

La observación con TEM permite determinar la presencia de partículas, de tamaño inferior a $1\mu\text{m}$, compuestas por agregados de geles orgánicos que aglutinan micropartículas detríticas (calcita, clorita, hematites) con precipitados "in situ" de Fe. Estos óxihidróxidos de Fe aparecen como agregados amorfos (Fig. 8a) o integrados por esferoides (con diámetros entre 3 y 20 nm, aunque generalmente en torno a 6 nm, Fig. 8b) incluidos en una matriz orgánica, sin morfología cristalina evidente. Los diagramas de difracción de electrones (SAED) muestran anillos difusos a ~ 2.6 y 1.5\AA (Fig. 8a) coherentes con la presencia de ferrihidrita de 2 líneas (Eusterhues *et al.*, 2008) y otras fases más cristalinas como goethita y hematites detríticas (Fig. 8b).

Conclusiones

Los datos aportados en este trabajo indican que, aunque mucho menores en comparación con otros sistemas químicamente más extremos como las aguas ácidas de la minería metálica (ejemplo de la Faja Pirítica en el SW de la Península Ibérica, o las minas de La Unión en el SE), o incluso las encontradas en la minería del carbón (ejemplo de la cuenca minera del Bierzo en el NW), y aunque sea de manera estacional, las aguas de mina de las antiguas explotaciones de hierro encajadas en carbonatos pueden llegar a provocar concentraciones de sulfato y de algunos metales (Fe, Mn) anormal-

mente elevadas para el entorno hidroquímico en el que se encuentran. En principio, y dado el carácter restringido y estacional de la capa anóxica basal observada en el lago Blondis, estas concentraciones metálicas y de sulfato no suponen un riesgo ambiental importante para las aguas subterráneas de la zona, ni representan un grado de toxicidad elevado para el ecosistema circundante. Sin embargo, tanto el hierro como el sulfato disueltos constituyen la "marca" o impronta hidroquímica que la interacción agua/roca tras la inundación de las minas ha dejado en las masas de agua resultantes. Ambos solutos provienen muy probablemente de la disolución oxidativa de los sulfuros (fundamentalmente pirita) presentes en las mineralizaciones, que aunque escasos, son altamente reactivos al contacto con el oxígeno y el agua. No obstante, ha sido precisamente la baja proporción de sulfuros frente a carbonatos (siderita, ankerita, calcita) en las rocas que constituyen los taludes y paredes de la corta y galerías adyacentes de la mina, además de la alcalinidad natural de las aguas de la zona, las que han minimizado esta huella hidroquímica de la minería histórica del hierro en el lago resultante de la inundación del pozo Blondis.

Material suplementario

Fotos históricas del Pozo Blondis y alrededores, aspecto actual del lago, imágenes de satélite de la zona, bloque 3-D con batimetría, composición de material particulado retenido en filtros y datos físico-químicos del lago (julio de 2011). Esta información está disponible en formato electrónico y de forma gratuita en www.igme.es.

Agradecimientos

Este trabajo se ha financiado con fondos obtenidos en el Plan Nacional de I+D del MICINN (Proyecto BACCHUS, Ref. CGL2009-09070) y por el Gobierno Vasco (Grupo Invest. IT-762-13). A Javier Sangüesa y Ana Martínez-Amesti (Servicios de rayos-X y Microscopía Electrónica, SGIker-UPV/EHU), por el apoyo técnico prestado. Agradecemos los comentarios y sugerencias de los doctores Santiago Moreira, Salvador Morales y María Gracia Bagur por contribuir a mejorar este trabajo.

Referencias

Adán de Yarza, R. 1892. *Descripción física y geológica de Vizcaya*. Memorias de la Comisión del Mapa Geológico, Madrid.

- Boehrer, B. and Schultze, M. 2009. Density Stratification and Stability. In Gene E. Likens (ed.), *Encyclopedia of Inland Waters, Vol 1*, Elsevier, Oxford, 583-593.
- Bosch, J., Lee, K.Y., Jordan, G., Kim, K.W. and Meckenstock, R. 2012. Anaerobic, nitrate-dependent oxidation of pyrite nanoparticles by *Thiobacillus denitrificans*. *Environmental Science & Technology*, 46, 2095-2101.
- Delgado, J., Juncosa, R., González, R. y Fernández, A. 2011. Fenómenos transitorios asociados a la formación del lago minero de Meirama (La Coruña, España). *Boletín Geológico y Minero*, 122-2, 247-258.
- Drits, V.A., Lanson, B. and Gaillot, A.C. 2007. Birnessite polytype systematics and identification by powder X-ray diffraction. *American Mineralogist*, 92, 771-788.
- Eary, L.E. 1999. Geochemical and equilibrium trends in mine pit lakes. *Applied Geochemistry*, 14, 963-987.
- Eusterhues K, Wagner F.E., Häusler W., Hanzlik M., Knicker H., Totsche, K.U., Kögel-Knabner, I. and Schwertmann, U. 2008. Characterization of ferrihydrite-soil organic matter coprecipitates by X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy. *Environmental Science and Technology*, 42, 7891-7897.
- Gobierno Vasco, 2004. *Red de seguimiento de la calidad ecológica de los humedales interiores de la Comunidad Autónoma del País Vasco (2001-2004)*. Fundación General de la Universidad Autónoma de Madrid, 229 pp.
- Gobierno Vasco, 2005. *Red de seguimiento de la calidad ecológica de los humedales interiores de la Comunidad Autónoma del País Vasco (ciclo hidrológico 2004/05)*. Fundación General de la Universidad Autónoma de Madrid, 189 pp.
- Gobierno Vasco, 2011. Decreto 241/2011, BOPV 229, de 22 de noviembre de 2011. Vitoria-Gasteiz. Disponible en http://www.osanet.euskadi.net/cgi-bin_k54/bopv_42?c&f=20111202&a=201105829. Último acceso: 29 de Julio de 2013.
- Gantzer, P.A., Bryant, L.D. and Little, J.C. 2009. Controlling soluble iron and manganese in a water-supply reservoir using hypolimnetic oxygenation. *Water Research*, 43, 1285-1294.
- Gil, P.P. 1991. *Las Mineralizaciones de hierro en el Anticlinal de Bilbao: mineralogía, geoquímica y metalogenia*. Tesis Doctoral. Univ. del País Vasco, 343 pp.
- Gil, P.P., Velasco, F., Martínez, R. and Casares, M.A. 1992. Yacimientos de carbonatos de hierro de Bilbao. En: García Guinea y Martínez Frías (eds). *Recursos Minerales de España*. Textos Universitarios, 585-601.
- IGME, 2010. *Limnología físico-química del lago formado durante la inundación de la corta de Reocín, Cantabria (Periodo Marzo 2009-Febrero 2010)*. Informe inédito del IGME para Asturiana de Zinc, S.A. (XSTRATA ZINC), Centro de Documentación del IGME, Madrid, 45 p. más anexos.
- Kawashima, M., Takamatsu, T., Koyama, M. 1988. Mechanisms of precipitation of manganese(II) in Lake Biwa, a fresh water lake. *Water Resources*, 22(5), 613-618.
- Langmuir D. 1997. *Aqueous environmental geochemistry*. Prentice-Hall, Inc. Upper Saddle River, NJ, 602 pp.
- Meyers, P.A. 1994. Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. *Chemical Geology*, 114, 289-302.

- Nixdorf, B., Mischke, U. and LeBmann, D. 1998. Chryso-phytes and chlamydomonas: pioneer colonists in extremely acidic mining lakes (pH<3) in Lusatia (Germany). *Hydrobiologia*, 369 (370), 315-327.
- Nordstrom, D.K. and 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, Reviews in Economic Geology, 6A, 133-156.
- Pellicori, D.A., Gammons, C.H. and Poulson, S.R. 2005. Geochemistry and stable isotope composition of the Berkeley pit lake and surrounding mine waters, Butte, Montana. *Applied Geochemistry*, 20, 2116-2137.
- Peñas Negras, 2011. *Revista Peñas Negras*, 26, 4-5. Disponible en http://www.ingurumena.ejgv.euskadi.net/r496172/es/contenidos/boletin_revista/pnegras/es_revista/indice.html. Último acceso: 29 de Julio de 2013.
- Peñas Negras, 2012. *Revista Peñas Negras*, 27, 6-5.
- Perez-Goikoetxea, E. 2003. *Minería del Hierro en los Montes de Triano y Galdames*. Diputación Foral de Bizkaia, 217 p.
- PNEM 1971. *Programa Nacional de Explotación Minera: Estudios de la Minería del hierro*, 18. Ministerio de Industria y Energía, Dirección General de Minas, 167 p.
- Rotaetche, R.M. 1926. *Minas de Bilbao. Actas del XIV Congreso Geológico Internacional, Madrid, 1926, Excursión C-2*, Instituto Geológico de España, Madrid, 30 p.
- Sánchez-España, J., López-Pamo, E., Santofimia, E., Aduvire, O., Reyes, J. and Baretino, D. 2005. Acid Mine Drainage in the Iberian Pyrite Belt (Odiel river watershed, Huelva, SW Spain): Geochemistry, Mineralogy and Environmental Implications. *Applied Geochemistry*, 20-7, 1320-1356.
- Sánchez-España, J., López Pamo, E., Santofimia Pastor, E. and Diez Ercilla, M. 2008. The acidic mine pit lakes of the Iberian Pyrite Belt: An approach to their physical limnology and hydrogeochemistry. *Applied Geochemistry*, 23, 1260-1287.
- Sánchez-España, J., Diez, M. and Santofimia, E. 2013. Mine pit lakes of the Iberian Pyrite Belt: Some basic limnological, hydrogeochemical and microbiological considerations. In: Geller, W., Schultze, M., Kleinmann, R., Wolkersdorfer, C. (eds.), *Acidic pit lakes: the legacy of coal and metal surface mine*, Springer, Berlin, 315-342.
- Wendt-Potthoff, K. 2013. The biology and ecosystems of acidic pit lakes. In: Geller, W., Schultze, M., Kleinmann, R. and Wolkersdorfer, C. (eds.), *Acidic pit lakes: the legacy of coal and metal surface mine*, Springer, Heidelberg, pp. 107-186.
- Wetzel, D.B. 2001. *Limnology. Lake and river ecosystems*, 3th Edition, Academic Press, San Diego, California, 1006 p.
- Wu, F.C., Wan, G.J., Huang, R.G., Pu, Y. and Cai, Y.R. 2001. Geochemical processes of iron and manganese in a seasonally stratified lake affected by coal-mining drainage in China. *Limnology* 2, 55-62.

Recibido: abril 2013
Revisado: julio 2013
Aceptado: julio 2013
Publicado: octubre 2013