



# CARACTERIZACIÓN DE LOS LIXIVIADOS ÁCIDOS GENERADOS EN LA MINA CONFESIONARIOS (HUELVA)

**Autora: María Teodoro Gómez**

Trabajo entregado para la obtención del grado de Máster en  
Tecnología Ambiental

Modalidad: Investigación

Diciembre / 2023

Director:

Carlos Ruíz Cánovas



**D. Carlos Ruíz Cánovas**, DNI: 44234422V y cargo Profesor Contratado Doctor, del Departamento de Ciencias de la Tierra de la Universidad de Huelva,

**INFORMA:**

Que el trabajo titulado “**Caracterización de los lixiviados ácidos generados en la mina Confesionarios (Huelva)**” presentado por **D. María Teodoro Gómez, con D.N.I.: 49087778M**, ha sido realizado en el **Departamento de Ciencias de la Tierra de la Universidad de Huelva**, bajo mi dirección, y autorizo su presentación y defensa como **Trabajo Fin de Máster** (Modalidad: Trabajo de Investigación), para el Máster Universitario en Tecnología Ambiental de la Universidad de Huelva.

En Huelva, a 5 de diciembre de 2023

Fdo.: Carlos Ruiz Cánovas



## RESUMEN

La mina Confesionarios, cercana a Valdelamusa (Huelva), fue explotada a cielo abierto para la obtención de pirita hasta principios del siglo pasado. Durante los años 1885-1888 se estima la extracción de mineral en 177.100 toneladas, lo que indica la gran actividad en esta mina. A pesar de algunas medidas de restauración realizadas, se siguen produciendo drenaje ácido de mina (DAM) que contribuyen a la contaminación de la rivera Pelada, uno de los tributarios del río Odiel. Este trabajo pretende hacer un análisis de la evolución temporal de los contaminantes liberados a la red hídrica desde la mina Confesionario. Para ello, se ha realizado un análisis exhaustivo de la información existente de muestreos mensuales realizados en la zona durante los años 2018 y 2019, para caracterizar los diferentes focos de afección de los lixiviados en la actualidad, así como investigar las variaciones temporales y los procesos hidrogeoquímicos que afectan a la composición de las principales fuentes de drenaje ácido de mina procedentes de las minas de Confesionarios.

De este modo, se han tomado muestras de agua de los diferentes focos contaminantes y se ha analizado su composición mediante cromatografía iónica y espectroscopía de emisión óptica (ICP-OES) y de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS). A partir de los resultados obtenidos, se ha cuantificado la carga contaminante liberada a la red fluvial desde esta mina, así como los factores que controlan la movilidad de los diferentes contaminantes.

Se observó un patrón estacional en relación a variaciones hidrológicas con concentraciones más altas durante periodos secos (valores máximos de 73203 mg/L de SO<sub>4</sub>, 17563 mg/L de Fe o 3804 mg/L de Al, y) e inferiores durante los periodos lluviosos. La carga contaminante aportada por las minas de Confesionarios a los cursos próximos de agua alcanza valores medios de 620 kg/día de SO<sub>4</sub>, 180 kg/día de Fe o 36 kg/día de Al, repercutiendo este hecho a la calidad de las aguas.

A su vez, se han propuesto medidas de actuación como la implementación de canales perimetrales, cubiertas secas y tratamientos pasivos de AMD que han sido descritas en el documento.

## ABSTRACT

The Confesionarios mine, near Valdelamusa (Huelva), was exploited by open pit to obtain pyrite until the beginning of the last century. During 1885-1888, the extraction of ore is estimated at 177,100 tons, which indicates the great activity in this mine. Despite some restoration measures carried out in this mine, acid mine drainage (AMD) continues to be produced, which contributes to the contamination of the Pelada stream, one of the tributaries of the Odiel River. This work aims to analyze the temporal evolution of the pollutants released into the water network from the Confesionarios mine. To address this issue, an exhaustive analysis of the existing information from monthly samplings carried out in the area during the years 2018 and 2019 has been carried out, to characterize the different sources of leachate affect at present, as well as to investigate the temporal variations and hydrogeochemical processes that affect the composition of the main sources of acid mine drainage from the Confesionarios mine.

In this way, water samples have been taken from the different polluting sources and their composition has been analyzed by ion chromatography and optical emission spectroscopy (ICP-OES) and inductively coupled plasma mass spectroscopy (ICP-MS). With the results obtained, the pollutant load released into the river network from this mine has been quantified, as well as the factors that control the mobility of the different pollutants.

A seasonal pattern was observed in relation to hydrological variations with higher concentrations during dry periods (maximum values of 73203 mg/L of SO<sub>4</sub>, 17563 mg/L of Fe or 3804 mg/L of Al) and lower during rainy periods. The pollutant load contributed by the mines of Confesionarios to the nearby watercourses reaches average values of 620 kg/day of SO<sub>4</sub>, 180 kg/day of Fe or 36 kg/day of Al, this fact having an impact on the quality of the water.

In turn, action measures have been proposed such as the implementation of perimeter channels, dry covers and passive AMD treatments that have been described in this work.

## **AGRADECIMIENTOS**

No ha sido tarea fácil llegar hasta aquí dadas todas las situaciones que se han ido presentando a lo largo del camino, sin más cabe recordar que todo, más tarde o más temprano, con esfuerzo y constancia se acaba consiguiendo.

Agradecer a todas las personas que han estado al pie del cañón apoyándome y acompañándome a conseguir mi objetivo, en especial a mi tutor, por su paciencia y dedicación.

## ÍNDICE

Resumen .....	5
Abstract .....	6
Capítulo 1. Introducción .....	9
1.1. Actividades mineras y su afección al medioambiente.....	10
1.2. Descripción de la zona de estudio.....	13
Capítulo 2. Materiales y Métodos.....	13
2.1. Toma de muestras y recopilación de datos.....	15
2.2. Tratamiento de muestras y técnicas analíticas.....	16
2.3. Tratamiento de datos.....	16
Capítulo 3. Resultados y Discusión.....	16
3.1. Características hidroquímicas de los puntos de muestreo...21	
3.2. Evolución temporal.....	26
3.3. Relaciones elementales y procesos hidrogeoquímicos.....	30
3.4. Propuesta de medidas de restauración.....	36
Capítulo 4. Conclusiones.....	37
Capítulo 5. Referencias.....	40



# CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

## 1.1. Las actividades mineras y su afección al medioambiente

La actividad económica de Huelva en el siglo XIX tenía su base, principalmente en la actividad agrícola y pesquera. No fue hasta la segunda mitad del siglo XIX cuando se produjo el crecimiento del sector minero en la provincia lo cual supuso un crecimiento demográfico, así como de la actividad portuaria coincidiendo con la Segunda Revolución Industrial europea (Márquez et al., 2009). El desarrollo de la minería en Huelva se produce a partir del impulso industrial europeo, demandante de minerales que el subsuelo de la provincia onubense era capaz de ofrecer. Dicho entorno va a ser administrado y explotado por compañías extranjeras, en su mayoría inglesas. Estas compañías, gracias a la política minera del Estado español, que por esas fechas realiza una desamortización del subsuelo, van a ir adquiriendo los principales yacimientos onubenses (Márquez et al., 2009). La Faja Pirítica Ibérica (FPI) es una franja de unos 35 km de anchura y 240 km de largo localizada al suroeste de la península ibérica, que constituye una de las mayores concentraciones de sulfuros masivos del mundo (Grande et al., 2014). La FPI ha sido explotada desde la prehistoria en diferentes fases, por tartessos, fenicios, romanos y árabes; si bien, la época de actividad minera más intensa se produjo a partir del siglo XIX (Mojarro et al., 2012).

A pesar de los beneficios económicos que la actividad minera provoca, cabe destacar la afección ambiental que estas explotaciones han ocasionado y siguen ocasionando, como emisiones atmosféricas, generación de residuos y contaminación de aguas, entre otras. Las emisiones atmosféricas más significativas son debidas a partículas generadas durante el proceso de extracción de mineral y su posterior tratamiento, además de las procedentes del tráfico rodado y de las operaciones de manipulación de material acopiado. Los gases y vapores son el resultado de la detonación de explosivos en la explotación minera y de las emisiones de los motores de la maquinaria minera, siendo además significativa la cantidad de partículas sólidas en suspensión generadas en las pistas de circulación (Toro et al., 2020). Los residuos generados se suelen apilar en las inmediaciones de la mina, en forma de escombreras que también generan polvo en suspensión, dependiendo de la granulometría del material acopiado, siendo mucho mayor en las escombreras de rechazos de planta que en las que se acumulan estériles de mina (Toro et al., 2020). Como otras afecciones cabe señalar la alteración visual y modificación estética del paisaje, alteraciones por ruidos y vibraciones, en la morfología y los suelos, así como en la vegetación y la fauna.

Sin embargo, la mayor afección de la minería se suele producir sobre los cursos de agua. En este sentido, el drenaje ácido de minas (DAM) como consecuencia de la

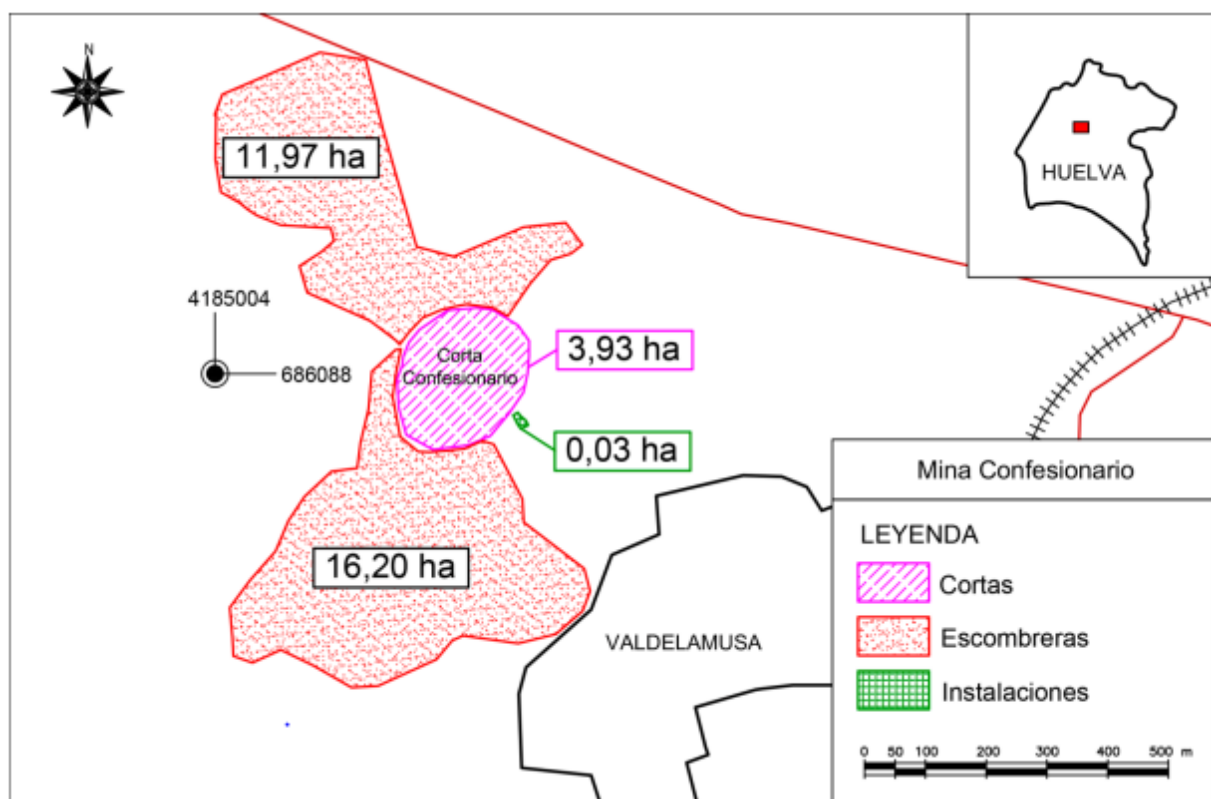
oxidación de sulfuros es una de las principales causas que afectan a los recursos hídricos en todo el mundo. Los sulfuros son minerales estables en condiciones anóxicas, sin embargo, cuando se exponen al oxígeno y al agua, estos minerales se oxidan y dan lugar a la formación de DAM (Moreno et al., 2022). La oxidación de los sulfuros ha provocado la contaminación crónica de las principales cuencas de la FPI como los ríos Tinto y Odiel, que pueden considerarse como ejemplos extremos de contaminación por DAM a nivel mundial (Cánovas et al., 2021). La Directiva Marco del Agua de la Unión Europea (UE, 2000) urgía a los países miembros alcanzar un buen estado ecológico y químico de sus aguas antes de 2015, por lo que proponía que los estados miembros tomaran las medidas correctoras necesarias. Sin embargo, en aquellas zonas afectadas donde la recuperación no sea técnica o económicamente viable se propone una extensión del plazo límite que permitan adoptar las medidas necesarias. Para ello, se requiere la realización de estudios previos de caracterización hidroquímica, que determinen la variación de los principales parámetros que controlan la calidad de estas aguas. Esto es indispensable para ejecutar una correcta remediación de las minas abandonadas, y contribuir a los objetivos propuestos por la Directiva Marco de Agua. Estos estudios, por tanto, deben realizarse de manera individualizada para cada fuente potencial de DAM.

Entre las diferentes minas abandonadas que aportan contaminantes a la cuenca del río Odiel, se encuentra la mina Confesionarios, que estuvo operativa hasta el año 1900. En este estudio se analiza la evolución espacial y temporal, así como la existencia de fuentes puntuales y difusas de DAM de la mina Confesionarios.

## **1.2. Descripción de la zona de estudio**

La mina Confesionarios, situada al suroeste de España, perteneciente a la Faja Pirítica Ibérica (FPI) y situada dentro de la cuenca de drenaje del Río Odiel, es una mina explotada a cielo abierto, aunque está actualmente abandonada e inundada. Esta mina está ubicada en una pequeña pedanía llamada Valdelamusa, perteneciente a la localidad de Cortegana (Huelva), se localiza a un kilómetro al sureste de dicho complejo. La climatología de la zona de estudio se caracteriza por ser Mediterránea continental con temperatura media de 16,4°C, alcanzando temperatura máxima de 34°C y mínima de 4°C. El mes de julio es el más caluroso con una temperatura media de 25°C, mientras que el mes de enero es el más frío con temperatura media de 9°C. Las precipitaciones son más abundantes en invierno que en verano con una precipitación media de 38 mm. El mes de julio es el más seco con 0 mm de lluvia, así como el mes de marzo es el más lluvioso con 354 mm de precipitación. El mes de diciembre se observa la humedad relativa máxima con un valor de 76,99% así como julio presenta el valor mínimo con 43,88%, siendo la humedad relativa media de 61,8% (meteoblue.com y climate.data.org).

Debido a la intensa actividad minera desarrollada hasta principios de siglo XX, existen unas voluminosas escombreras tanto en la zona norte como zona sur, con 11,97 ha y 16,20 ha de superficie respectivamente, así como una corta en la zona central con 3,93 ha de dimensión. Respecto a las características geológicas, destacar la abundancia en el entorno de la mina de sulfuros y rocas volcánicas del Complejo Vulcano-Sedimentario (CVS). A techo se encuentran materiales del Grupo Culm, principalmente rocas sedimentarias del Carbonífero depositadas con posterioridad al magmatismo de la FPI. Los sulfuros se encuentran de forma masiva y gossanizados. Entre los sulfuros más abundantes, destacan la pirita y calcopirita. (Grande et al., 2016). En esta mina se ha explotado en su mayoría pirita de hierro dada la escasez de cobre. La principal producción de esta mina fue el azufre de las piritas para abastecer fábricas de ácido sulfúrico del país (Gil, 2019).



**Figura 1.-** Cartografía de estructuras mineras de Confesionarios (Grande et. al, 2016)

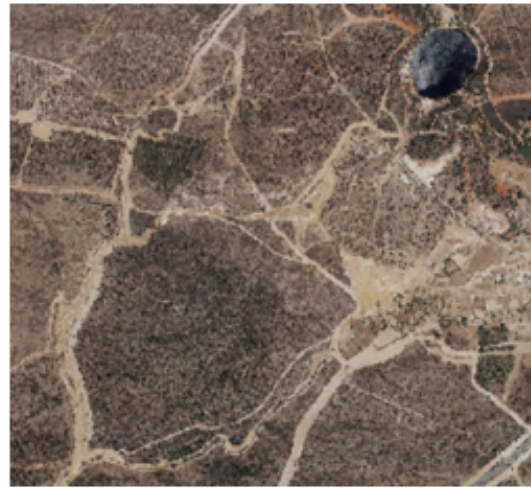
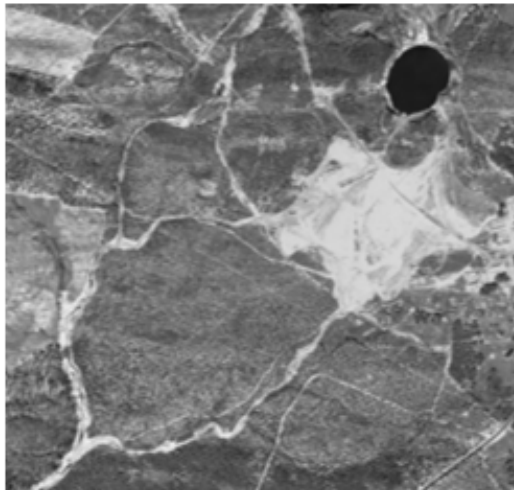
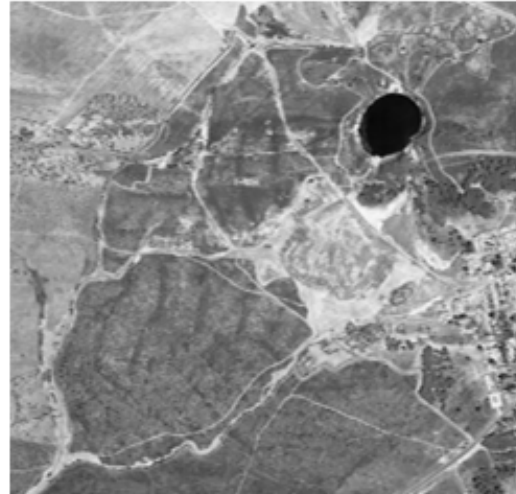
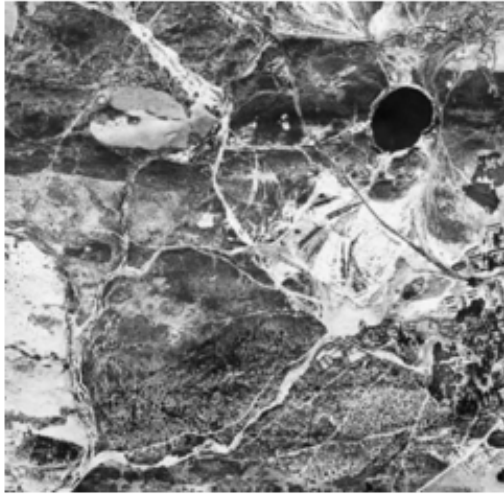
Como consecuencia de la actividad minera, se observa la formación de lixiviados mineros que vierten sus aguas a la rivera Pelada, uno de los principales tributarios del río Oraque, este último con una cuenca de 612 km<sup>2</sup> de superficie, el mayor afluente del río Odiel. El río Oraque en su tramo alto presenta una elevada afección a partir de la confluencia de los lixiviados procedentes de las minas de San Telmo y, en menor medida, de la mina de El Carpio. Sin embargo, pese a la confluencia de los lixiviados de otras minas como Lomero-Poyatos, Perrunal y Confesionarios, el nivel de contaminación disminuye gracias al aporte de aguas no afectadas por drenaje ácido, antes de llegar a las inmediaciones de las minas de

Tharsis (Olías et al., 2010). Los lixiviados procedentes de este complejo minero provocan un aumento en la concentración de metales y sulfatos, y un descenso de pH del agua. Como resultado, el río Oraque antes de su confluencia con el Odiel presenta un pH medio próximo a 3,5 y concentraciones medias de 635 mg/L de sulfatos, 27 mg/L de Al, 2,6 mg/L de Cu, 11 mg/L de Fe, etc. (Olías et al., 2010).

Se ha consultado la Fototeca Digital del Instituto Geográfico Nacional para visualizar las ortofotografías existentes más antiguas. La ortofotografía más antigua localizada data de los años 1956-1957 según el vuelo Americano Serie B. Dado que la máxima actividad de esta mina transcurre entre los años 1886-1888, en las imágenes que se muestran a continuación se puede ver la existencia de la corta y las acumulaciones de residuos, por lo que existen indicios de los canales formados por la acción de los lixiviados procedentes de la mina. En los años 1981-1986, se puede visualizar claramente el tránsito que siguen los lixiviados originados por drenaje ácido de mina. Finalmente, como imagen más actual, se muestra la ortofotografía del año 2019 donde se puede visualizar la zona restaurada, pero siguen existiendo las corrientes de lixiviados tal como se conocen hoy día. Dado que sigue habiendo aporte de lixiviados procedentes de la mina, se puede deducir que las medidas llevadas a cabo en la zona no han eliminado la existencia de lixiviados mineros.

El periodo de explotación de la mina Confesionarios fue de 15 años. En 1886 la compañía francesa Compagnie des Mines de Cuivre d'Agua Teñidas inició la explotación a cielo abierto. A los pocos años, la Sociedad Francesa de Piritas de Huelva la explotó durante un corto periodo de tiempo puesto que esta mina a finales del siglo XIX estaba agotada (Gil, 2019).

Siguiendo la evolución de las ortofotografías según la Fototeca Digital, y haciendo comparación entre los diferentes vuelos y la bibliografía existente, la zona fue parcialmente rehabilitada y restaurada a finales del siglo XX.



**Figura 2.-** Vuelo Americano (Serie B, 1956-1957), Vuelo Nacional (1981-1986), SIGPAC (1997-2003), y PNOA 2019, respectivamente. Fototeca Digital del Instituto Geográfico Nacional. Escala 1: 17.061

## CAPÍTULO 2. MATERIALES Y MÉTODOS.

### 2.1. Toma de muestras y recopilación de datos

Para la caracterización de los lixiviados ácidos generados en la mina Confesionarios, se han considerado cuatro diferentes puntos de muestreo (Conf1, Conf2, Conf3 y Conf4), que recogen lixiviados de los principales componentes de esta mina. Estos puntos de muestreo se vienen monitorizando de manera periódica por el Grupo de Mineralogía y Geoquímica Ambiental de la Universidad de Huelva. Conf1 se sitúa en la zona norte y recoge los lixiviados procedentes de las escombreras de esta zona, a diferencia de Conf2 y Conf3 que se localizan en la zona suroeste y Conf4 en la zona sur, recibiendo el aporte de las escombreras del sur.



**Figura 3.-** Localización de los puntos de muestreo y los principales cursos de agua afectados por DAM (foto de Google Earth. Instituto Geográfico Nacional).

Los aportes de las escombreras procedentes de Conf2 y Conf3 se unen a Conf1 aguas abajo, y posteriormente se unen a los aportes de Conf4 creando una única corriente procedente de los cuatro puntos de muestreo. Para la elaboración del presente trabajo se ha recopilado información hidroquímica de los puntos de muestreo antes mencionados entre el mes de febrero de 2018 y el mes de mayo de 2019. En total, se han realizado 15 muestreos con frecuencia aproximadamente mensual

durante los dos años (2018 - 2019). En algunos puntos no se pudo tomar muestras en periodos secos debido a la ausencia o insuficiencia de caudal y en periodos húmedos por inaccesibilidad.

## 2.2. Tratamiento de muestras y técnicas analíticas

Las muestras se filtraron a través de filtros de nylon de 0,45  $\mu\text{m}$ , se acidificaron hasta alcanzar un  $\text{pH} < 2$  con  $\text{HNO}_3$  ultrapuro y se almacenaron en frascos de polietileno de alta densidad (PEAD) previamente lavados con una solución de  $\text{HNO}_3$  al 10%. Las muestras recogidas con valores de  $\text{pH} < 2$  también se acidificaron para seguir el mismo procedimiento analítico. Las muestras se conservaron en frío hasta su análisis. El caudal (Q) en cada punto de muestreo se determinó estimando la sección del canal y la velocidad del agua con un caudalímetro (FP111 Global Flow Probe) durante el periodo húmedo y mediante el método del cubo en periodo seco.

Las mediciones de diferentes parámetros físico-químicos como pH, conductividad eléctrica (CE), potencial de oxidación-reducción (ORP) y temperatura se realizaron in situ en cada punto de muestreo con equipos multiparamétricos Crison MM40+ y Laqua-pc210-k, los cuales fueron previamente calibrados con soluciones certificadas. Los valores de ORP medidos se referenciaron al electrodo de hidrógeno estándar (Eh) según Nordstrom y Wilde (1998).



**Figura 4.-** Mediciones de diferentes parámetros fisicoquímicos como pH, conductividad eléctrica (CE), potencial de oxidación-reducción (ORP) y temperatura realizados in situ.

Las muestras fueron analizadas en los Laboratorios de I+D de la Universidad de Huelva (<https://www.uhu.es/vic.investigacion/oferta/sct/licah.htm>):

1) Cationes mayoritarios por Espectroscopía de Emisión Atómica-Plasma Acoplada Inductivamente (ICP-AES).

2) Elementos traza mediante espectroscopia de masas de plasma acoplado inductivamente (ICP-MS). Los límites de detección fueron: 1 mg/L para K; 0,5 mg/L para S; 0,1 mg/L para Al, Ca, Zn; 0,05 mg/L Cu, Fe, Mg; 20 µg/L para As, Cr, Mn, Pb, Sb, Si, V; 0,01 µg/L para Co, Cd, Li, Ni.

Se utilizó material de referencia certificado NIST 1640 para verificar la calidad de los análisis, que se realizaron por triplicado para evaluar la precisión analítica (< 5% en todos los casos). También se utilizaron patrones caseros (a partir de materiales certificados) y blancos para verificar la precisión de cada secuencia de análisis. Las concentraciones en el blanco estuvieron por debajo del límite de detección del equipo para la mayoría de los elementos.

### **2.3. Tratamiento de datos**

La representación gráfica de los datos obtenidos, así como el análisis estadístico de los datos se ha llevado a cabo mediante el programa de software Microsoft Excel. A su vez, el índice de saturación de las aguas respecto de los principales minerales observados en ambientes afectados por drenaje ácido de minas (AMD) se determinó mediante el código geoquímico PHREEQC v.3.7 (Parkhurst y Appelo, 2013). Se utilizó la base de datos Wateq4f contenida en el código que fue modificada para incluir información termodinámica de la schwertmannita.

## **CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.**

### **3.1. Características hidroquímicas de los puntos de muestreo.**

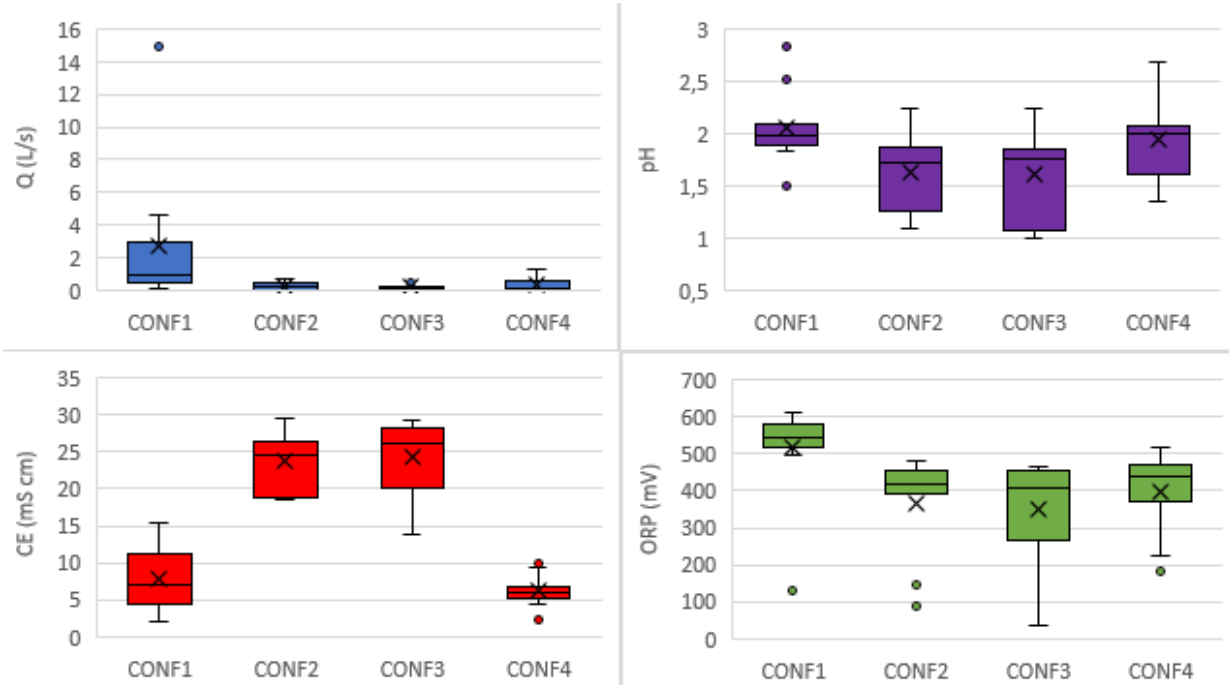
Un resumen estadístico de las características hidroquímicas de las muestras puede verse en la Tabla 1. Los resultados obtenidos de caudal y diferentes parámetros fisicoquímicos de las muestras analizadas se muestran en la Figura 5 como diagramas de caja o boxplot. La muestra Conf1 mostró el valor de caudal más elevado del conjunto de datos, así como presentó la mayor variabilidad (valor mínimo de 0,1 y máximo de 15 L/s, respectivamente). Por otro lado, los lixiviados de Conf3 tuvieron la menor variabilidad, con valores de caudal comprendidos entre valor mínimo de 0,07 L/s y máximo de 0,5 L/s. Los valores de pH fueron inferiores a 3 en todas las muestras analizadas, independientemente de las condiciones hidrológicas observadas, siendo



las muestras Conf2 y Conf3 las que presentan una mayor variabilidad (valores de pH máximo de 2,25 y mínimo de 1, respectivamente).

La alta intensidad de los procesos de oxidación de sulfuros condujo a altos valores de CE. Los valores medios más altos de CE se han observado en Conf3 con 24,2 mS/cm, seguido de Conf2 con 23,7 mS/cm. Por el contrario, Conf1 y Conf4 (valores medios de 8 mS/cm y 6 mS/cm, respectivamente) obtuvieron valores más bajos, y menor variabilidad en Conf4 (valor mínimo de 2 mS/cm y valor máximo de 10 mS/cm). El hecho de que Conf1 y Conf4 presenten valores más bajos de CE se debe probablemente a que estos arroyos presentan una cuenca de drenaje mayor por lo que se produce mayor escorrentía en época de lluvia y, por tanto, una mayor dilución. Un hecho similar fue descrito por Moreno et al. (2022) en las minas de Tharsis, donde estos autores analizaron la evolución temporal de los lixiviados, mostrando que en aquellas fuentes de AMD que presentan un tamaño mayor de cuenca de drenaje, se genera una mayor escorrentía respecto a otras fuentes con menor cuenca de drenaje.

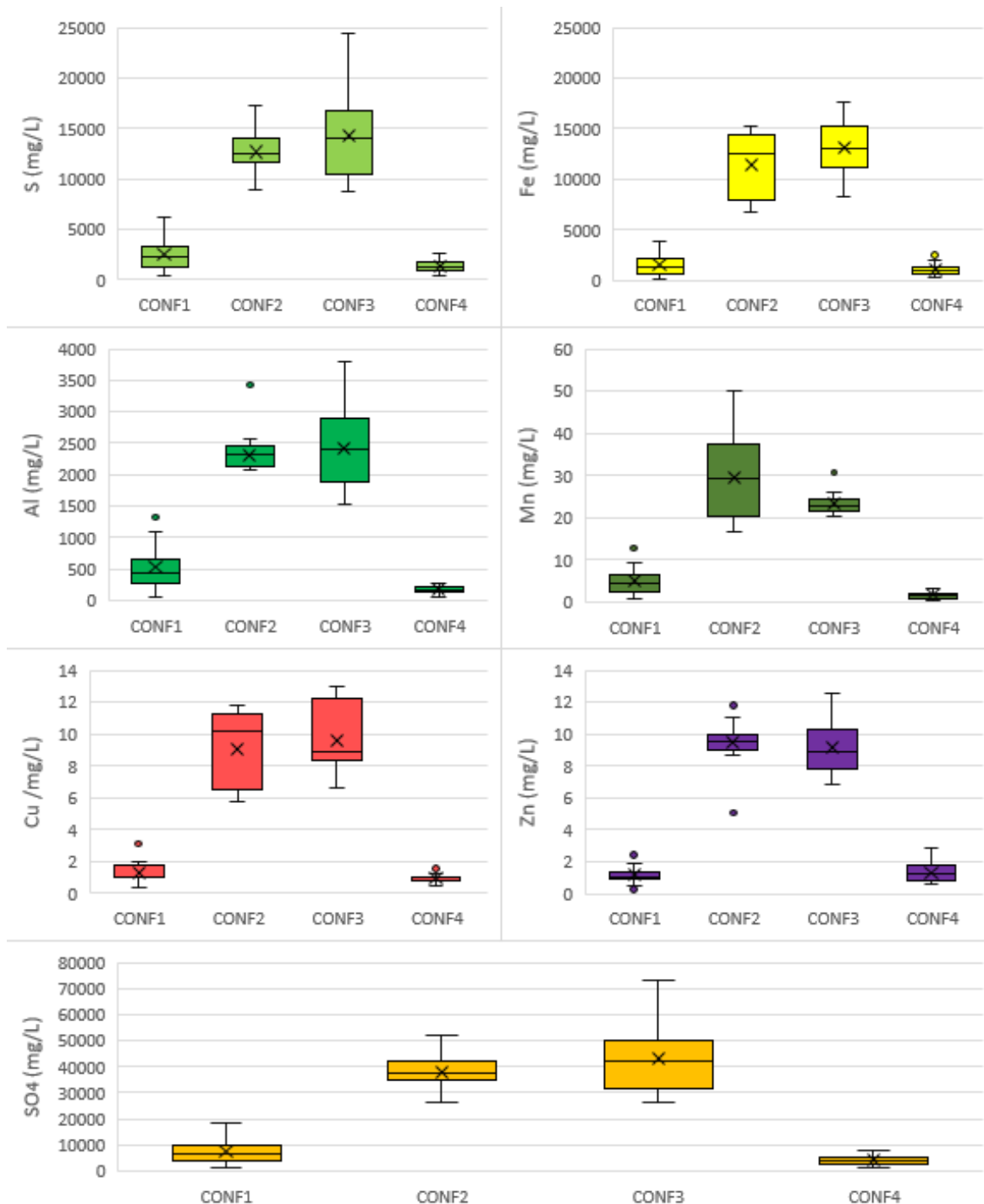
En relación a ORP, se han observado condiciones más oxidantes en Conf1 con valor medio de 517 mV, mientras que Conf3 presenta los valores más bajos con valor medio de 352 mV y mayor variabilidad (valor mínimo de 37 mV y máximo de 465 mV). En cualquier caso, los valores de ORP observados muestran un ambiente claramente oxidante, debido al acceso de oxígeno en las escombreras donde se generan los lixiviados ácidos.



**Figura 5.-** Diagramas de caja y bigotes de flujo y parámetros fisicoquímicos (n=12 para CONF1, n=15 para CONF2, n=13 para CONF3 y n=14 para CONF4). La altura de cada caja representa el rango intercuartil (RI) que contiene el 50% de los valores, la línea horizontal situada dentro de la caja muestra el valor de la mediana y la cruz negra indica el valor medio. Los bigotes son líneas que se extienden

desde la caja hasta los valores más altos y más bajos, excluyendo los valores atípicos. Los valores atípicos representan que esos valores son 1,5 mayor que la longitud de la caja desde su borde superior o inferior.

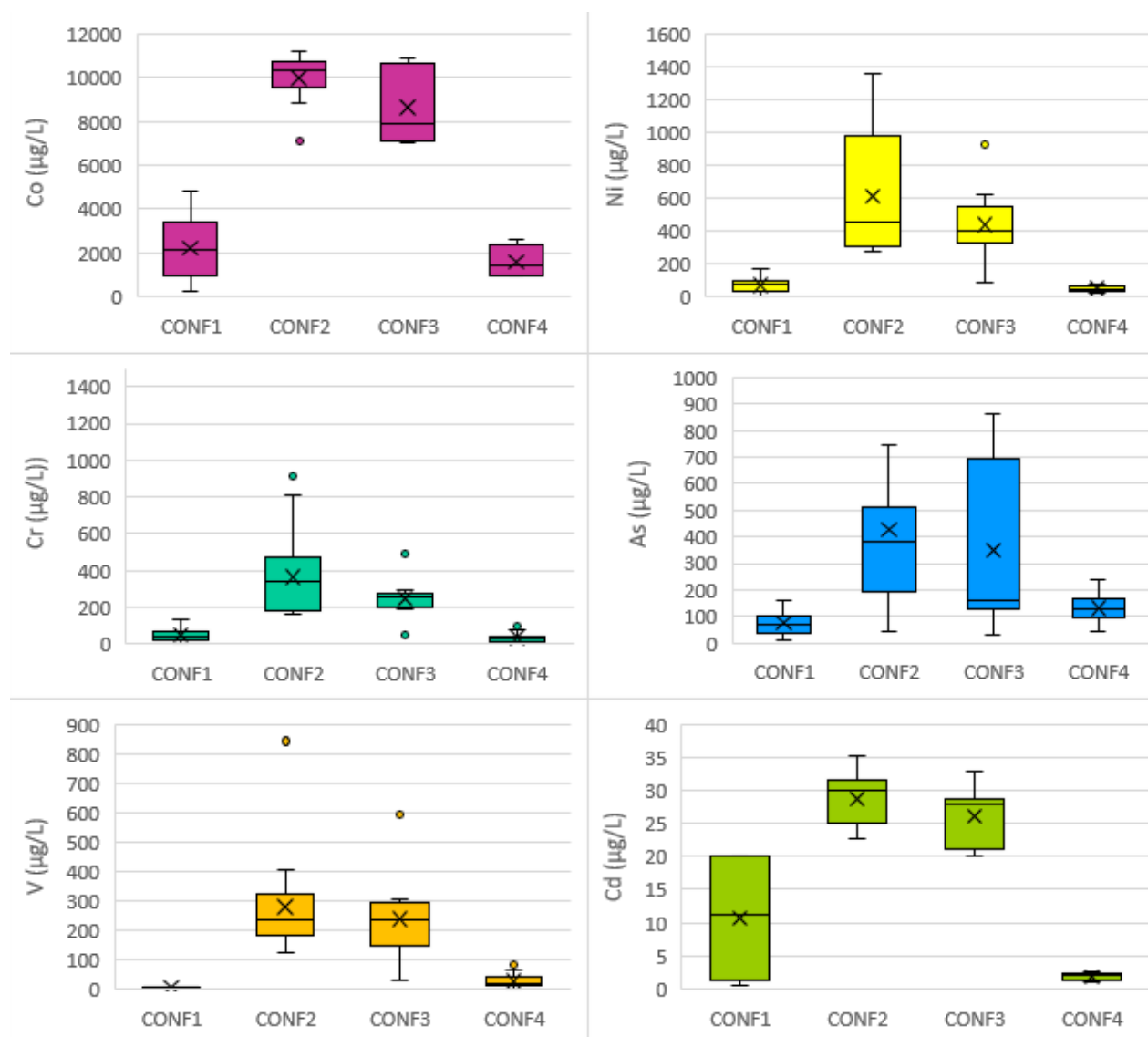
Respecto a las concentraciones de metales, cabe destacar que los puntos de muestreo que presentan concentraciones más elevadas de la mayoría de los contaminantes son Conf3 (valores medios de 14312 mg/L para S, 13124 mg/L para Fe y 2416 mg/L para Al) y Conf2 (valores medios de 30 mg/L para Mn, 9 mg/L para Cu y 9 mg/L para Zn). A su vez, las concentraciones más bajas de contaminantes corresponden al punto de muestreo Conf4 (valores medios de 1329 mg/L para S, 1028 mg/L para Fe, 168 mg/L para Al, 1 mg/L para Mn, Zn, y Cu). En relación al punto de muestreo Conf1, los elementos más relevantes que presentan mayor concentración son S y Fe con valores medios de 2542 mg/L y 1494 mg/L, respectivamente. La concentración más elevada de sulfato se localizó en el punto de muestreo Conf3 con un valor medio de 42937 mg/L. A su vez, el punto Conf4 es el que presenta menor concentración de sulfato con valor medio de 3988 mg/L.



**Figura 6.-** Diagramas de caja y bigotes de la concentración de sulfato y elementos principales (>1 mg/L) en los puntos de muestreo (n=13 para CONF1, n=15 para CONF2 y CONF3, n=14 para CONF4)

En referencia a los elementos traza, el punto de muestreo Conf2 registra las mayores concentraciones (valores medios de 9973  $\mu\text{g/L}$  para Co, 610  $\mu\text{g/L}$  para Ni, 428  $\mu\text{g/L}$  para As, 364  $\mu\text{g/L}$  para Cr, 278  $\mu\text{g/L}$  para V y 29  $\mu\text{g/L}$  para Cd), junto a Conf3 (valores medios de 8649  $\mu\text{g/L}$  para Co, 440  $\mu\text{g/L}$  para Ni, 244  $\mu\text{g/L}$  para Cr, 348  $\mu\text{g/L}$  para As, 237  $\mu\text{g/L}$  para V y 26  $\mu\text{g/L}$  para Cd) coincidiendo estos puntos de muestreo con los que presentan mayor CE. Por el contrario, los puntos de muestreo Conf1 y

Conf4 son los que presentan concentraciones inferiores de estos elementos (valores medios de 2252  $\mu\text{g/L}$  y 1583  $\mu\text{g/L}$  para Co, 73  $\mu\text{g/L}$  y 49  $\mu\text{g/L}$  para Ni, 76  $\mu\text{g/L}$  y 93  $\mu\text{g/L}$  para As, 54  $\mu\text{g/L}$  y 34  $\mu\text{g/L}$  para Cr, 3  $\mu\text{g/L}$  y 28  $\mu\text{g/L}$  para V, y 11  $\mu\text{g/L}$  y 2  $\mu\text{g/L}$  para Cd, respectivamente).



**Figura 7.-** Diagramas de caja y bigotes de la concentración de elementos minoritarios en los puntos de muestreo (n=13 para CONF1, n=15 para CONF2 y CONF3, n=12 para CONF4)

Las concentraciones observadas de los elementos analizados son considerablemente altas en comparación con el contexto regional, tal y como recoge el estudio de Sarmiento et al. (2009). Las conclusiones obtenidas del citado estudio, muestran concentraciones promedio de metales, como por ej. Al, Fe, Cu, Mn o Zn por debajo de 200  $\mu\text{g/L}$  para aguas de pH medio 7,2 de la FPI (Moreno et al., 2022).

	Q				pH			
	conf1	conf2	conf3	conf4	conf1	conf2	conf3	conf4
mín	0,14	0,01	0,07	0,01	1,50	1,09	1,00	1,36
máx	14,98	0,66	0,48	1,30	2,83	2,25	2,24	2,69
media	2,77	0,26	0,18	0,29	2,05	1,63	1,61	1,95
mediana	0,91	0,19	0,16	0,06	1,99	1,72	1,75	2,00
desv. estand	4,76	0,25	0,12	0,51	0,34	0,35	0,41	0,37
percentil 25	0,52	0,03	0,10	0,02	1,89	1,25	1,08	1,61
percentil 75	3,01	0,53	0,20	0,55	2,09	1,88	1,85	2,08

	CE				ORP			
	conf1	conf2	conf3	conf4	conf1	conf2	conf3	conf4
mín	2,00	18,50	13,95	2,28	129,00	87,40	37,50	159,50
máx	15,30	29,50	29,20	9,98	613,00	479,00	465,00	516,00
media	7,87	23,78	24,21	6,20	516,92	366,55	351,94	397,56
mediana	7,04	24,55	26,10	6,02	541,00	418,00	408,00	437,00
desv. estand	4,21	3,88	4,98	2,07	126,55	133,24	149,94	116,90
percentil 25	4,35	18,80	20,00	5,10	515,75	391,00	264,85	370,75
percentil 75	11,23	26,38	28,25	6,88	579,00	456,00	453,50	469,75

	Al				Mn				Fe			
	conf1	conf2	conf3	conf4	conf1	conf2	conf3	conf4	conf1	conf2	conf3	conf4
mín	64,96	1278,56	1528,61	54,83	0,68	16,58	20,47	0,33	164,22	6706,68	8190,95	323,38
máx	1322,98	3429,19	3803,74	283,38	12,75	49,87	30,75	3,09	3899,50	15306,15	17563,61	2450,19
media	526,86	2307,69	2416,03	168,93	5,02	29,63	23,27	1,60	1494,36	11355,57	13124,10	1028,42
mediana	440,50	2311,90	2414,07	155,33	4,44	29,23	22,60	1,59	1222,68	12460,73	13097,16	893,74
desv. estand	362,95	434,38	622,19	66,80	3,38	10,05	2,56	0,83	1060,78	3296,01	2594,27	584,27
percentil 25	257,99	2119,15	1897,94	125,02	2,52	20,36	21,46	0,94	700,55	7858,39	11114,30	606,10
percentil 75	661,83	2459,06	2900,15	216,58	6,56	37,43	24,47	2,01	2086,93	14347,38	15175,50	1287,10

	Zn				Cu				S			
	conf1	conf2	conf3	conf4	conf1	conf2	conf3	conf4	conf1	conf2	conf3	conf4
mín	0,26	5,09	6,84	0,56	0,31	5,80	6,64	0,48	336,28	8862,49	8746,62	465,20
máx	2,44	11,79	12,58	2,86	3,12	11,85	12,96	1,56	6231,20	17315,43	24400,97	2535,82
media	1,16	9,47	9,19	1,35	1,30	9,04	9,63	0,95	2542,49	12669,07	14312,50	1329,51
mediana	1,00	9,56	8,86	1,28	1,00	10,17	8,91	1,00	2227,90	12522,30	14012,72	1205,69
desv. estand	0,56	1,49	1,55	0,62	0,71	2,31	2,04	0,27	1667,05	1970,25	4128,94	547,13
percentil 25	0,98	9,05	7,83	0,82	1,00	6,56	8,32	0,74	1297,33	11640,66	10525,37	960,48
percentil 75	1,36	9,95	10,32	1,75	1,71	11,22	12,23	1,04	3288,87	14001,58	16791,84	1704,94

	SO4			
	conf1	conf2	conf3	conf4
mín	1008,85	26587,48	26239,85	1395,61
máx	18693,60	51946,30	73202,92	7607,45
media	7627,47	38007,22	42937,50	3988,52
mediana	6683,69	37566,90	42038,15	3617,06
desv. estand	5001,16	5910,76	12386,81	1641,40
percentil 25	3892,00	34921,97	31576,10	2881,44
percentil 75	9866,61	42004,73	50375,53	5114,82

	Co				Ni				Cr			
	conf1	conf2	conf3	conf4	conf1	conf2	conf3	conf4	conf1	conf2	conf3	conf4
mín	264,37	7082,79	6995,01	958,87	4,80	273,67	84,96	24,36	5,40	165,95	44,70	6,17
máx	4811,91	11178,30	10874,30	2631,91	167,11	1351,97	930,17	74,77	128,67	910,04	487,98	96,71
media	2252,25	9973,13	8649,38	1582,69	72,73	610,06	439,94	49,41	53,77	364,48	244,40	33,90
mediana	2117,94	10339,10	7909,59	1444,55	72,98	449,67	402,23	46,59	47,42	339,59	256,68	27,85
desv. estand	1477,62	1263,24	1732,07	685,24	47,02	383,40	185,81	16,97	36,96	234,72	90,43	26,17
percentil 25	998,87	9518,84	7140,58	1006,96	36,93	308,15	332,15	34,78	29,70	183,25	194,93	15,48
percentil 75	3405,13	10692,33	10616,76	2420,84	93,27	975,21	547,85	66,36	68,01	466,95	274,81	38,28

	As				V				Cd			
	conf1	conf2	conf3	conf4	conf1	conf2	conf3	conf4	conf1	conf2	conf3	conf4
mín	12,61	41,59	31,83	21,42	0,46	120,67	26,05	2,63	0,37	22,65	20,07	1,10
máx	157,42	1610,51	863,01	236,90	5,17	842,76	594,45	82,68	20,00	35,15	32,86	2,48
media	76,17	428,31	347,68	93,47	3,09	278,45	237,15	28,53	10,71	28,79	26,08	1,77
mediana	69,98	383,73	162,82	93,47	3,37	236,34	234,30	23,99	11,16	30,04	27,95	2,00
desv. estand	44,84	377,35	314,77	70,57	1,74	174,20	123,41	25,42	9,95	4,00	4,62	0,54
percentil 25	39,54	195,36	127,17	26,47	1,54	178,78	148,34	10,29	1,25	25,13	21,06	1,19
percentil 75	101,60	510,96	694,92	147,62	4,50	320,32	291,39	41,00	20,00	31,62	28,70	2,22

**Tabla 1.-** Parámetros estadísticos de cada variable (mínimo, máximo, media, mediana, desviación estándar, percentil 25 y percentil 75) en los diferentes puntos de muestreo estudiados.

### 3.2. Evolución temporal.

La evolución temporal de los contaminantes es propia de los ríos afectados por DAM, alcanzando un máximo en otoño debido a la disolución de las sales evaporíticas precipitadas durante el verano (Cánovas et al., 2007). Durante la primavera y el verano, las concentraciones disueltas aumentan progresivamente debido a la fuerte evaporación, lo que provoca la precipitación de sales solubles de sulfato en cursos fluviales y zonas mineras (Olías et al., 2004). Estos minerales solubles almacenan acidez y metales (Fe, Al, Cd, Co, Cu, Zn, etc.) durante las estaciones secas y los liberan durante los períodos más húmedos (Alpers et al., 1994). Para determinar la evolución de las concentraciones de cada metal en la zona de muestreo, se ha procedido a la presentación gráfica considerando la pluviometría según los datos de la estación meteorológica de Zalamea. Los periodos de lluvia más intensos durante el periodo de muestreo comprenden los meses de marzo-abril (485 mm), así como septiembre-noviembre (288 mm) de 2018. Cabe destacar que las precipitaciones durante el periodo de muestreo (valor medio de 67 mm) fueron más abundantes en comparación con las precipitaciones históricas (valor medio de 38 mm) en la zona de estudio:

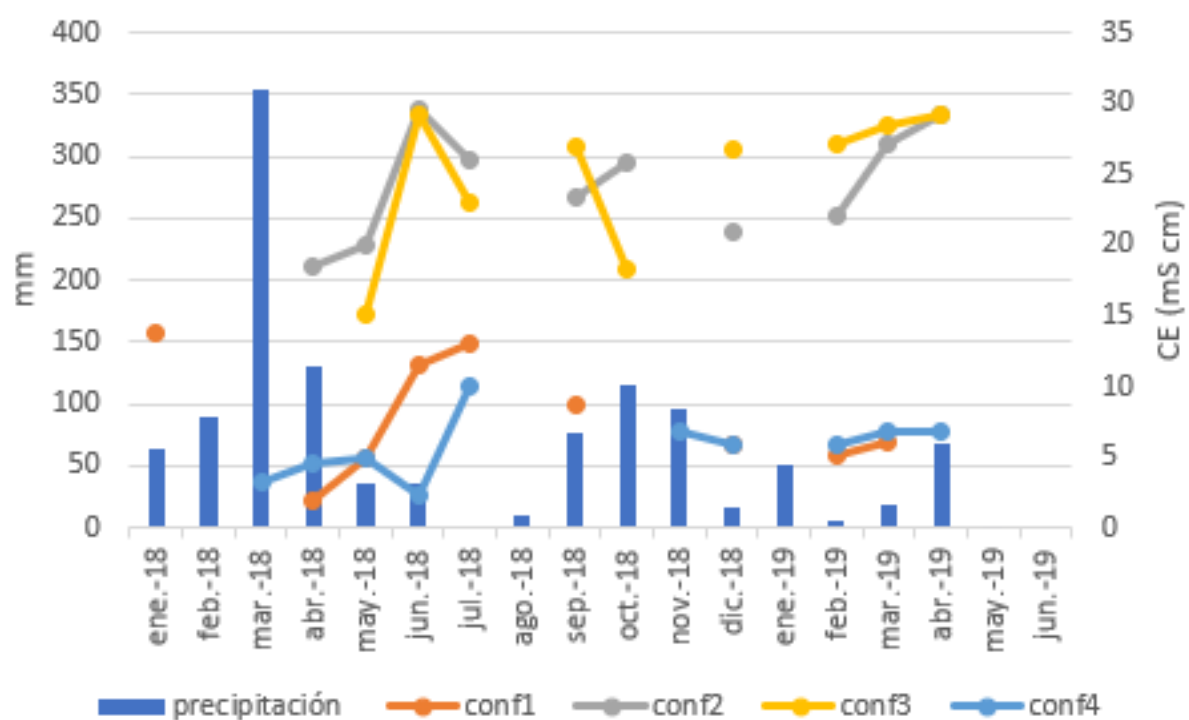
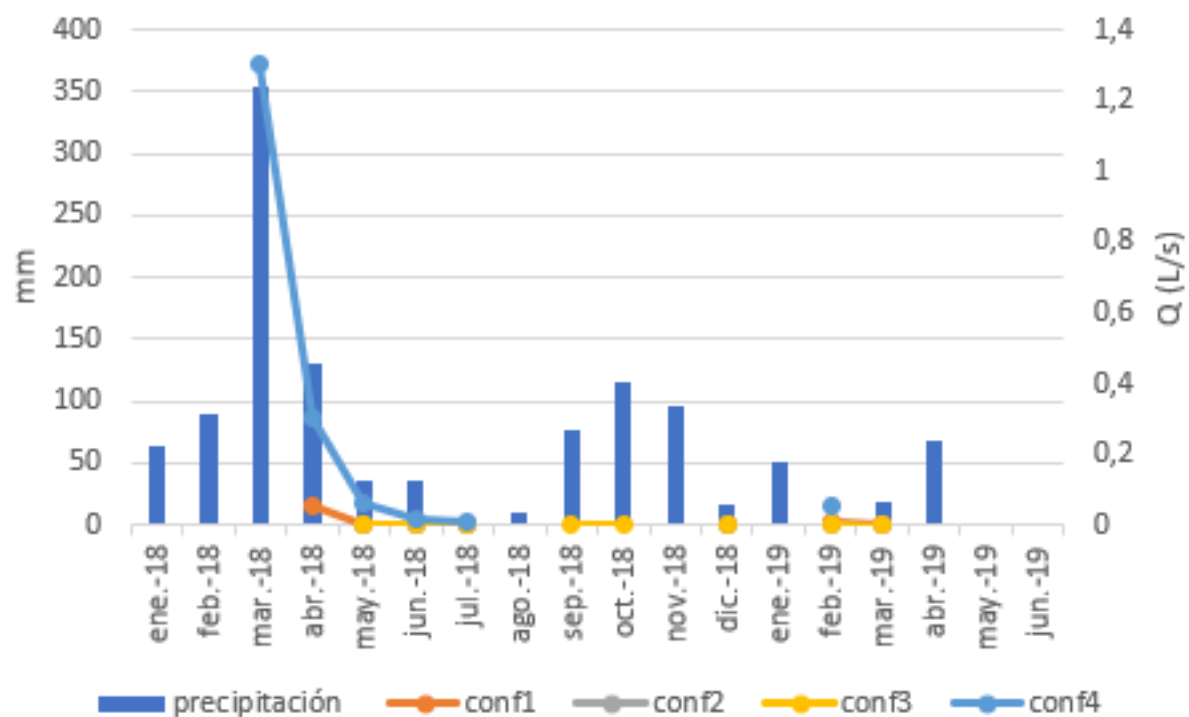
Prec. (mm)	en	fe b	mar	abr	may	jun	jul	ago	sep	oct	nov	dic	Me d
Mue.	57	48	187	100	18	18	0	10	53	83	97	132	67
Hist.	55	49	40	44	26	9	1	2	13	58	69	90	38

**Tabla 2.-** Comparación de precipitaciones mensuales durante el periodo de muestreo y precipitaciones históricas (meteoblue.com).

El valor máximo de caudal (15 L/s) se alcanzó en el punto de muestreo Conf1 durante el mes de abril de 2018. Tal y como se puede observar en las Figuras 8 y 9, los caudales más elevados coinciden con los periodos más lluviosos para Conf1 y Conf4. En el caso de Conf2 y Conf3 se mantienen los valores de caudal independientemente de las precipitaciones, debido probablemente a la menor cuenca de drenaje de ambos puntos. No obstante, los puntos de muestreo Conf2 y Conf3 son los que presentan mayor CE, coincidiendo con periodos secos. A su vez, los periodos más lluviosos coinciden con la disminución de la CE a causa de la dilución por escorrentía. En los periodos más secos, aumentan las concentraciones de los metales y la CE debido a la ausencia de escorrentía y al aumento de evaporación. La evolución temporal de las concentraciones de elementos se muestra en la Figura 10. La mayoría

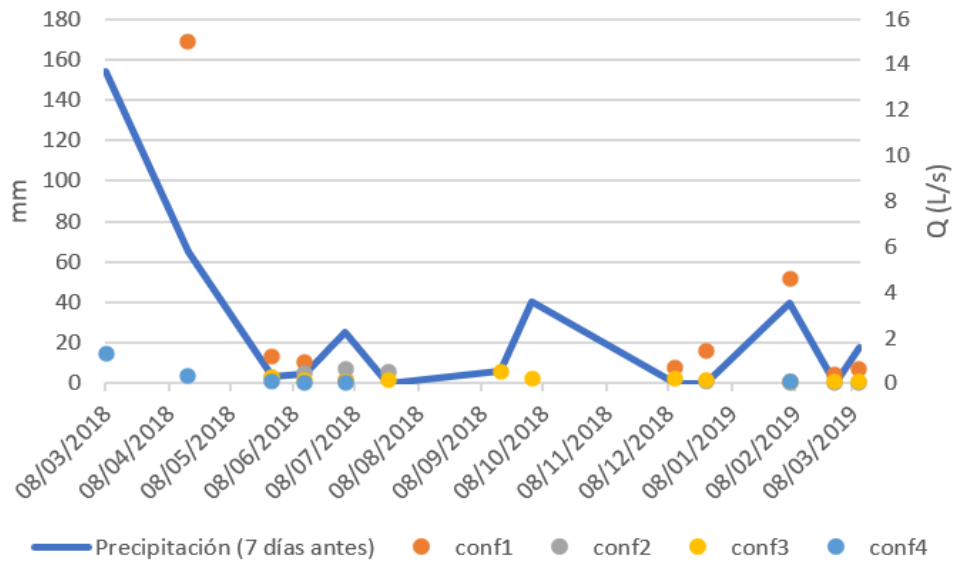
de los elementos siguió la misma tendencia que los valores de CE (Figura 8), coincidiendo las concentraciones más elevadas con los periodos secos. En el caso de los puntos de muestreo Conf3 y Conf2 se observan importantes aumentos de concentración cuando cesa la época lluviosa (valores máximos de 17564 mg/L de Fe, 3803 mg/L de Al, 31 mg/L de Mn, 113 mg/L de Cu, 12 mg/L de Zn, 594 µg/L de V y 488 µg/L de Cr para Conf3, así como 15306 mg/L de Fe, 3429 mg/L de Al, 50 mg/L de Mn, 12 mg/L de Zn, 12 mg/L de Cu, 910 µg/L de Cr y 843 µg/L de V para Conf2). Sin embargo, en los puntos Conf1 y Conf4 el aumento de concentración no es tan elevado (valores máximos de 3899 mg/L de Fe, 1322 mg/L de Al, 13 mg/L de Mn, 3 mg/L de Cu, 2 mg/L de Zn, 129 µg/L de Cr y 5 µg/L de V para Conf1, así como 2450 mg/L de Fe, 283 mg/L de Al, 3 mg/L de Mn, 3 mg/L de Zn, 1 mg/L de Cu, 97 µg/L de Cr y 83 µg/L de V para Conf4), sino que se mantiene más constante en relación a las precipitaciones diarias.

Cabe destacar, la evolución del arsénico ya que es el único elemento que aumenta su concentración considerablemente en todos los puntos de muestreo durante periodos de lluvias (valores máximos de 1610 µg/L para Conf2, 863 µg/L para Conf3, 237 µg/L para Conf4 y 157 µg/L para Conf1) y disminuye levemente o permanece constante en periodos secos. Otros autores como Navarro y Martín (2015) han estudiado la movilización del arsénico procedente de residuos mineros concluyendo que ésta se ve afectada por la desorción procedente de la goethita, disolución de jarosita o disolución reductiva de los oxi-hidróxidos de hierro. A su vez tanto Cr en Conf2 y más levemente en Conf3, como V en Conf2 y Conf3 presentan un pico importante de concentración en relación con el resto de valores alcanzando máximos de 910 µg/L y 488 µg/L respectivamente para Cr, y 843 µg/L y 594 µg/L respectivamente para V. Es importante resaltar que ambos valores máximos se registraron en febrero de 2019, que fue un mes especialmente seco (5 mm), a diferencia de los meses de enero y marzo de 2019 que fueron más lluviosos (51 mm y 19,5 mm, respectivamente). Ambos elementos se comportan como oxianiones, y compiten con el As por los sitios de adsorción en los óxidos de Fe contenidos en la escombrera. Una posible explicación del aumento de ambos elementos en solución, es que el As está siendo preferencialmente retenido en los óxidos, liberándose más V y Cr al agua de poro, y alcanzándose los valores máximos en ese mes.

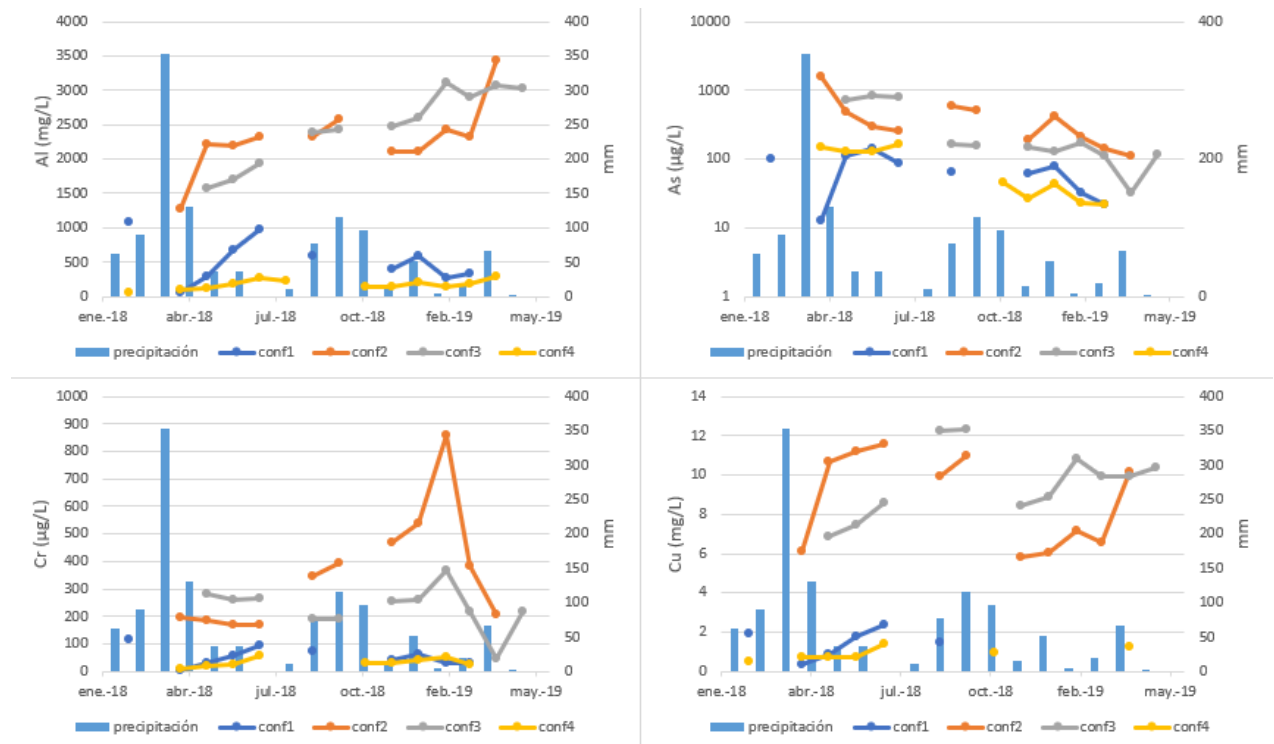


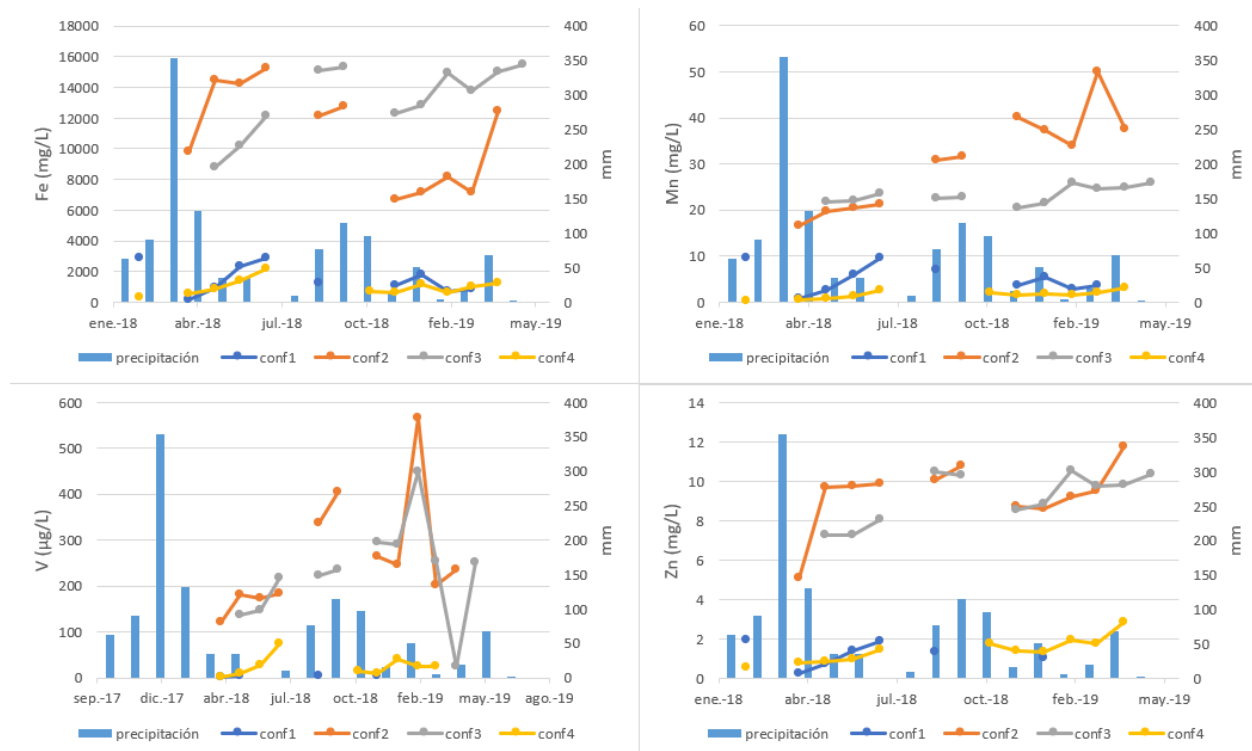
**Figura 8.-** Relación entre las precipitaciones con los caudales y la CE de los diferentes puntos de muestreo.





**Figura 9.-** Relación entre las precipitaciones 7 días antes con los caudales de los diferentes puntos de muestreo



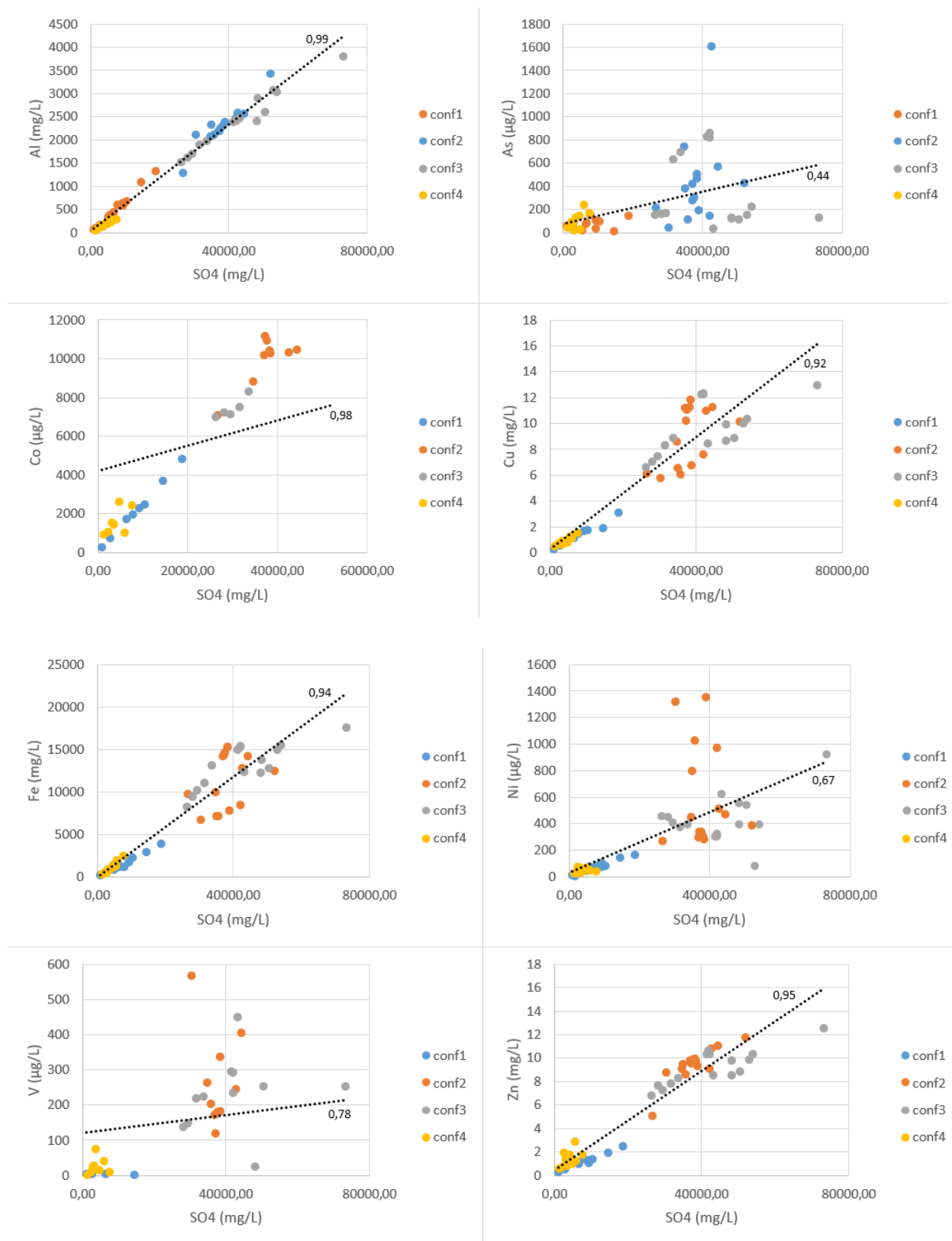


**Figura 10.-** Evolución temporal de las precipitaciones diarias y de las concentraciones de elementos en los puntos de muestreo.

### 3.3. Relaciones elementales y procesos hidrogeoquímicos.

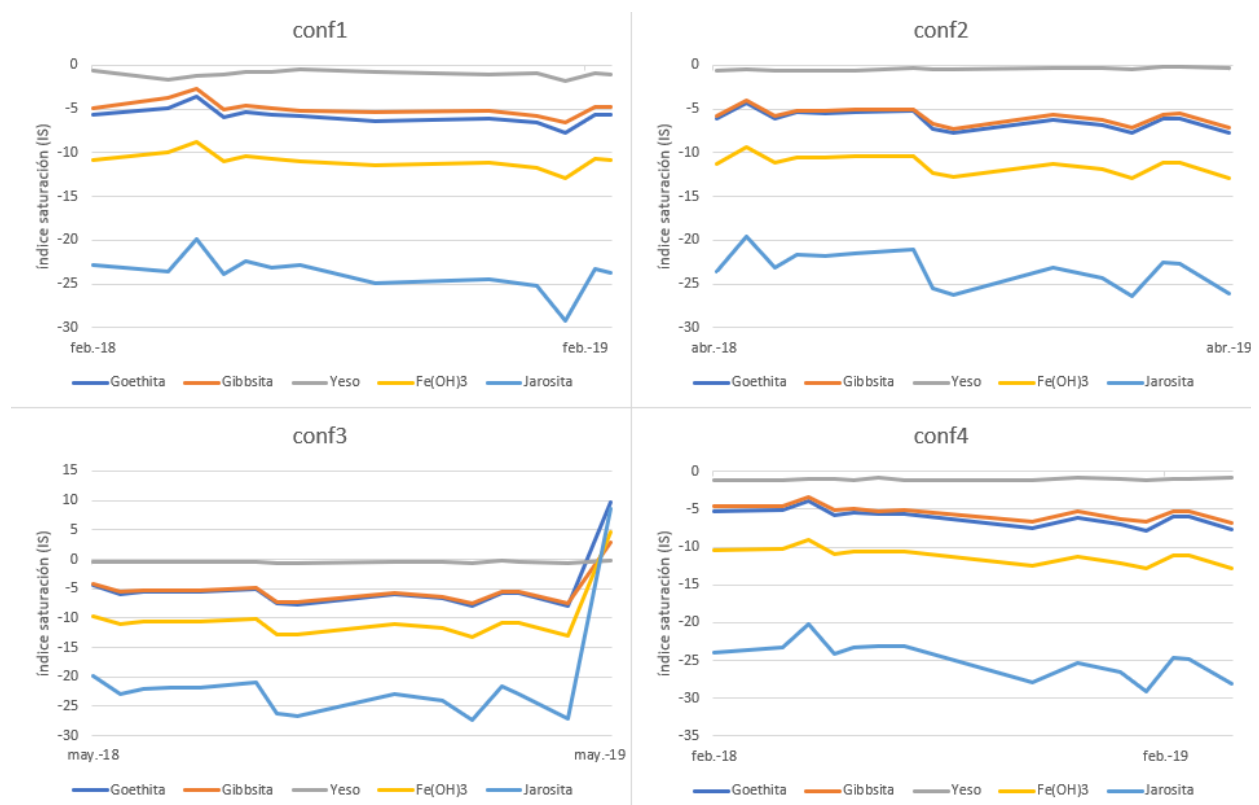
El comportamiento cuasi conservativo del sulfato en aguas ácidas de mina puede ser utilizado como indicador de procesos geoquímicos (Berger et al., 2000), por ello se ha procedido a su interpretación gráfica frente a las concentraciones del resto de elementos analizados para así estudiar su comportamiento. La Figura 11 muestra una correlación positiva entre las concentraciones de  $\text{SO}_4$  y las concentraciones de la mayoría de elementos. Por ejemplo, la relación  $\text{Fe}/\text{SO}_4$  tiene una correlación de 0,94. Los valores más altos de las relaciones  $\text{Fe}/\text{SO}_4$  se observan en el punto de muestreo Conf3, lo que indica que el Fe permanece preferentemente en disolución y no precipita. Por el contrario, Conf1 y Conf4 muestran los valores más bajos en la relación  $\text{Fe}/\text{SO}_4$  que indica una precipitación de Fe y una concentración mucho mayor de  $\text{SO}_4$ .

En la Figura 11 se muestra para As y V una gran dispersión y baja correlación con el sulfato en los puntos de muestreo lo que indica que deben sufrir procesos de adsorción sobre minerales de Fe. A su vez, Ni y Cu también parecen estar afectados en los puntos de muestreo Conf2 y Conf3 por estos procesos de adsorción sobre minerales de Fe, mientras que el resto de elementos (Al, Co y Zn) parecen tener un comportamiento cuasi conservador.



**Figura 11.-** Correlación entre la concentración de SO4 y las concentraciones del resto de elementos en los diferentes puntos de muestreo.

Un factor crítico en la movilidad de metales en ambientes afectados por DAM es la precipitación de minerales secundarios de Fe. En este sentido, el factor limitante para la precipitación de minerales de Fe suele ser la disponibilidad de Fe (III), procedente de la oxidación de Fe (II) liberado de la fuente de DAM y este a su vez, procedente de la oxidación del sulfuro (Moreno et al., 2022). Sin embargo, los valores altamente oxidantes de ORP no parecen indicar ninguna limitación en la disponibilidad de Fe(III) en los puntos de muestreo estudiados. Los índices de saturación (IS) de los minerales que comúnmente precipitan en aguas afectadas por DAM se muestran en la Figura 12. Como se observa, en su mayoría los principales minerales considerados (Goethita, Gibbsita, Yeso, Fe(OH)<sub>3</sub> y Jarosita) no tenderían a precipitar en los diferentes puntos de muestreo. Si bien cabe destacar que los minerales Goethita, Gibbsita, Fe(OH)<sub>3</sub> y Jarosita pueden precipitar en el punto de muestreo conf3 únicamente en el mes de mayo de 2019 (valores de IS de 9,7 para Goethita, 2,8 para Gibbsita, 4,6 para Fe(OH)<sub>3</sub> y 8,5 para Jarosita), coincidiendo este mes con un periodo seco en el que las precipitaciones fueron nulas y los caudales insuficientes para su medición. Esto es debido probablemente a los bajos valores de pH observados, con valores en muchos caso por debajo de 2, donde el Fe(III) permanece eminentemente disuelto. Esto explicaría el comportamiento cuasi-conservativo de los principales elementos estudiados, excepto As, V y Cr (y en menor medida Cu y Ni) que parecen estar afectados por procesos de adsorción sobre óxidos de Fe contenidos en las escombreras que generan estos lixiviados.



**Figura 12.-** Índice de saturación (IS) de las aguas respecto a los minerales presentes en los diferentes puntos de muestreo calculado mediante PHREEQC.

El único mineral que parece estar cercano al equilibrio en los diferentes puntos de muestreo es el yeso, por lo que su importancia en la eliminación de sulfatos debe ser mínima.

A su vez se ha procedido al cálculo de las cargas contaminantes que la mina Confesionarios aporta al río Oraque. Para ello se han considerado los caudales de los diferentes puntos de muestreo, así como las concentraciones medias de los elementos. Dado que el punto de muestreo Conf1 es el que alberga mayores valores de caudal, se puede decir que la escombrera de la zona norte es la que presenta mayores aportes al río Oraque con valores medios de 1779 kg/día de SO<sub>4</sub>, 348 kg/día de Fe, 122 kg/día de Al, 17 kg/día de Ni, 2,5 kg/día de Cd, 0,3 kg/día de Cu y 0,2 kg/día de Zn. A su vez, el aporte relativo a la escombrera de la zona sur, alberga valores medios de 1502 kg/día de SO<sub>4</sub>, 450 kg/día de Fe, 86 kg/día de Al, 19 kg/día de Ni, 1 kg/día de Cd, 0,3 kg/día de Cu y 0,3 kg/día de Zn. Es importante destacar que el aporte de Fe procedente de la escombrera sur es significativamente mayor al de la escombrera norte, a diferencia del resto de elementos.

La Tabla 3 muestra la carga contaminante anual transportada por el río Oraque según Galván et al. 2016, y se comparan estas cifras con las obtenidas en este estudio. Puesto que los datos de referencia de las cargas del río Oraque representan toneladas por año y que los datos de caudal del periodo de muestreo han sido puntuales, se han realizado estimaciones para calcular las cargas anuales que la mina Confesionarios aporta al río Oraque, por lo que debería ser considerado como una aproximación. De este modo, la carga contaminante liberada por esta mina al Oraque representa 620 ton/año de SO<sub>4</sub>, 180 ton/año de Fe, 36 ton/año de Al, 8 ton/año de Ni, 0,5 ton/año de Cd, 0,1 ton/año de Cu y Zn., el resto sería aportado por otras minas.

Carga del río Oraque (ton/año)	SO <sub>4</sub>	Fe	Al	Ni	Cd	Cu	Zn
Valor medio de este estudio (años 2018-2019)	620	180	36	8	0,5	0,1	0,1
Galván et al. (2016) (años 1982 – 2010)	34784	1485	1615	5718	1906	212	713
% aporte mina Confesionarios al río Oraque	2%	12%	2%	0,1%	0,02%	0,04%	0,01%

**Tabla 3.-** Carga contaminante transportada por el río Oraque de Galván et al. (2016) y cargas contaminantes medias calculadas a partir de agua DAM en este estudio (en ton/año).

Aunque la contribución relativa de la Mina Confesionarios calculada a partir de estudios previos es baja (< 2% del transporte de sulfatos, Al, Cd, Cu o Zn), la contribución respecto a la carga de Fe transportada por el Oraque puede ser considerada importante, con un valor del 12%. Esto es debido a las elevadas concentraciones de Fe observadas en los puntos de muestreo y su elevada acidez, que hace que se transporte de manera cuasi-conservativa hasta el río Oraque.

Es importante resaltar que la llegada de lixiviados ácidos procedentes de otras minas de entidad como El Carpio, San Telmo, Lomero-Poyatos, y especialmente Tharsis, aportan la gran mayoría de contaminantes al río Oraque, y hace que se deteriore la calidad de sus aguas.

### **3.4. Propuesta de medidas de restauración**

Es necesario minimizar la disponibilidad de reactivos primarios para prevenir y mitigar la formación de lixiviados ácidos, es decir, reducir la disponibilidad de oxígeno y agua que provocan la oxidación de los sulfuros, así como añadir reactivos neutralizantes que impidan la formación de estas aguas. A su vez, es importante minimizar la generación de materiales residuales ricos en sulfuros durante el proceso minero. En la actualidad, la prevención de formar lixiviados ácidos se planifica en las fases de elaboración del proyecto minero para posteriormente ser implementada en la fase de actividad de la mina. (Olías et al., 2023). La prevención tiene como objetivo cuantificar los impactos a largo plazo de las diferentes alternativas existentes para seleccionar la opción que tenga el menor impacto (Öhlander et al., 2012).

A modo general, antes de iniciar la actividad extractiva se pueden considerar diferentes opciones efectivas a un coste viable para evitar la generación de DAM, sin embargo, en la fase de explotación minera las opciones preventivas se verán reducidas y aumentarán los costes. Resulta necesario realizar un estudio específico de cada proyecto minero que consista en la caracterización geológica, geoquímica, mineralógica, propiedades físicas del mineral (tamaño de grano, porosidad, etc.), hidrología, hidrogeología y características de los diferentes tipos de residuos que se puedan generar. Existen diferentes ensayos, como por ejemplo los test ABA (balance ácido-base) o las pruebas de lixiviación cinética que son muy importantes en este sentido. El problema en la Faja Pirítica Ibérica, en particular en las cuencas de los ríos Odiel y Tinto, se debe a los lixiviados procedentes de numerosas minas abandonadas ocasionados por una gran variedad de residuos generados durante casi 200 años de intensa actividad minera. Puesto que no se utilizaron métodos preventivos en su día, en la actualidad las actuaciones son complejas y costosas (Olías et al., 2023).

Tras considerar los resultados obtenidos de la caracterización de los lixiviados ácidos procedentes de la mina Confesionarios, se ha procedido a detallar para este caso particular una propuesta de las medidas más idóneas para reducir la producción de lixiviados ácidos y los métodos o tecnologías para tratar las aguas afectadas:

#### **3.4.1. Desviación de aguas superficiales**

Esta medida consiste en reducir el volumen de lixiviados ácidos y la carga contaminante que genera una explotación minera. En general, es más efectivo tratar un volumen menor de agua con altas concentraciones de metales y acidez que un volumen mayor de agua con bajas concentraciones (Olías et al., 2023).

La medida normalmente se basa en la construcción de canales impermeables alrededor de la zona de actuación (canales perimetrales), para impedir el acceso de las aguas de escorrentía no contaminadas y el contacto con materiales que contengan sulfuros. En función de las precipitaciones esperables y la hidrología se diseñan las dimensiones de los canales. A su vez, requieren mantenimiento para evitar la acumulación de sedimentos u otros materiales para garantizar su efectividad. En algunos casos, es conveniente desviar el flujo de aguas subterráneas para impedir su contacto con los sulfuros. Esta medida es relativamente económica aun siendo aplicada en la etapa de cierre del proyecto o incluso en zonas mineras ya abandonadas, mientras el beneficio de su utilización puede ser muy elevado (Olías et al., 2023). Un ejemplo es descrito por Cánovas et al. (2018) en las instalaciones abandonadas de Mina Poderosa situada en la parte alta de la subcuenca del río Odiel. En esta mina existe un vertido principal con caudales máximos de hasta 11 L/s y concentraciones muy elevadas de metales. Los lixiviados ácidos surgen de una antigua galería de transporte del mineral extraído en la fase de explotación subterránea de la mina; previamente la actividad se realizó a cielo abierto mediante dos cortas. Actualmente la recarga del acuífero antrópico generado por la actividad minera es la precipitación directa sobre las dos cortas abandonadas y la escorrentía superficial generada hacia ellas. La construcción de canales perimetrales en el perímetro de ambas cortas impediría la entrada de la escorrentía superficial en las cortas, lo cual, implicaría la reducción del volumen de vertido y carga contaminante en aproximadamente un 50% (Cánovas et al., 2018).

Otro ejemplo de utilización de canales perimetrales para desviar aguas superficiales, en este caso como método de mitigación de la contaminación heredada, lo encontramos en la reapertura de la Mina de Riotinto por Atalaya Mining. Tras el reinicio de la explotación se rehabilitaron los canales previos y se construyeron nuevos con el objetivo de minimizar el acceso del agua superficial a los materiales susceptibles de generar acidez. Como resultado de tales actuaciones gran parte de la escorrentía superficial ya no llega a las escombreras no operativas lo que se ha

traducido en una disminución del caudal y la carga contaminante de los lixiviados que se generaban en estas escombreras (Olías et al., 2023).

### **3.4.2. Cubiertas secas (“dry covers”)**

Esta medida consiste en el recubrimiento de escombreras, lodos piríticos u otro tipo de material rico en sulfuros con distintos tipos de materiales con el objetivo de evitar el desarrollo de las condiciones necesarias para las reacciones de oxidación de sulfuros (es decir, la disponibilidad de oxígeno y/o agua) así como limitar el transporte de los productos de estas reacciones (acidez y metales tóxicos) al medio ambiente. Al mismo tiempo, se pueden diseñar estos recubrimientos para conseguir la revegetación de la zona y reducir problemas de movilización de partículas finas por el viento, por lo que se pueden realizar simultáneamente junto con una restauración paisajística. Los recubrimientos pueden ser simples o complejos, desde una simple capa de tierra disponible en la zona a varias capas de diferentes tipos de material incluyendo suelos de la zona, estériles de la explotación minera, materiales geosintéticos, arcillas, materiales drenantes para facilitar el flujo lateral del agua, y materiales ricos en materia orgánica para la reducción de las concentraciones de oxígeno (Olías et al., 2023).

La reducción de la infiltración de agua se puede conseguir por dos métodos:

1) Construir la cubierta con materiales de baja conductividad hidráulica formando una pantalla que limite la percolación del agua de lluvia.

2) Almacenamiento del agua de infiltración en la cubierta cerca de la superficie para ser posteriormente eliminada por la evapotranspiración de la vegetación.

En este sentido, las características hidro-climáticas de la zona de estudio tienen un papel fundamental en el tipo de estrategia utilizada. Para el diseño de la cubierta lo primero es realizar una caracterización detallada de la zona y de los residuos a cubrir (tamaño y geometría de las escombreras y sus características hidrológicas, mineralogía de los residuos, condiciones climáticas, etc.). Posteriormente se debe realizar el diseño preliminar con el tipo más apropiado de cubierta en función de la disponibilidad de materiales, el clima y los resultados esperados del recubrimiento. Normalmente las cubiertas secas se aplican en las etapas de cierre de las explotaciones mineras, aunque también son utilizadas en zonas mineras abandonadas. Como ejemplo de esta medida en la FPI se pueden destacar las balsas de lodos piríticos de la mina Monte Romero antes y después de la instalación de la cubierta (Olías et al., 2023). También se han adoptado este tipo de medidas en las minas Concepción (Martín et al., 2010), en el complejo minero-industrial de Almagrera o sobre los residuos acumulados en la zona de Las Viñas, al norte de Sotiel. En el diseño y desarrollo de un proyecto minero, es prioritario considerar los métodos de



prevención y como última opción los métodos de tratamiento. Los métodos y controles preventivos que se deben efectuar antes de contemplar el tratamiento de las aguas ácidas son la reducción de la generación de residuos, el control de la formación de DAM, la desviación de aguas limpias, la reutilización del agua y, por último, el tratamiento. En zonas con minería abandonada como en la FPI el tratamiento es la habitual (Olías et al., 2023).

En general, el tratamiento de las aguas ácidas de mina depende de las características del agua a tratar, de la calidad final requerida y de aspectos económicos. Los aspectos que condicionan el tratamiento se resumen en los componentes químicos, la carga de contaminantes, el caudal de agua a tratar, la procedencia del agua a tratar, la duración prevista del tratamiento, el régimen hidrológico y climático, el área necesaria para la construcción de la infraestructura de tratamiento, los límites de concentración de la autorización de vertido. El tratamiento de las aguas de mina, independientemente del cumplimiento de las normativas legales tiene numerosos objetivos (Olías et al., 2023):

1) La recuperación y reutilización de las aguas ácidas de mina en las operaciones mineras para el procesamiento de minerales. El balance de agua de una mina requiere de la gestión integral de las diferentes demandas de volumen y calidad del agua. El tratamiento de las aguas ácidas, en este caso, tiene por objeto modificar la calidad de agua para que el efluente tratado sea apto para el uso previsto en el recinto minero.

2) La protección del medio ambiente, sobre todo en relación con los impactos de las aguas ácidas de mina sobre las aguas superficiales y subterráneas. Los drenajes ácidos de mina pueden actuar como medio de transporte para una amplia gama de contaminantes, que suelen tener un alto impacto si interaccionan con el medio ambiente. El tratamiento de estas aguas tiene por objeto eliminar estos contaminantes para evitar o mitigar sus impactos ambientales.

3) La recuperación de productos potencialmente comercializables de los drenajes ácidos de mina. Aunque es poco probable que se lleve a cabo la instalación de una planta de tratamiento de agua para recuperar algunos de los compuestos que los lixiviados ácidos transportan en solución, la recuperación de estos subproductos mejora la viabilidad económica de los sistemas de tratamiento.

Existen dos métodos básicos de tratamiento de drenajes ácidos de mina: tratamientos activos y los pasivos. El tratamiento activo persigue una mejora de la calidad del agua con métodos que requieren un consumo continuo de energía y reactivos, sin embargo, con el tratamiento pasivo se consigue una mejora de la calidad del agua utilizando procedimientos naturales en sistemas que no requieren consumo de energía ni casi reactivos, sino que tan sólo requieren un mantenimiento infrecuente (Olías et al., 2023). Por dicho motivo, nos centraremos en el tratamiento pasivo ya que es el método más viable para este caso particular.

### **3.4.3. Tratamiento pasivo**

Estos tratamientos consisten en la mejora de la calidad del agua utilizando procedimientos naturales que no requieren una intervención humana regular ni consumo de energía, tan sólo es necesario un mantenimiento infrecuente para la retirada de precipitados y la sustitución puntual de reactivos. Toda la energía del proceso proviene de fuentes naturales disponibles tales como gradientes topográficos para permitir el flujo de agua de unas partes del sistema a otras, así como energía metabólica microbiana, fotosíntesis, etc., que favorecen las reacciones necesarias para el tratamiento del agua. En líneas generales se trata de un proceso en el que se produce una eliminación secuencial de acidez y metales en un sistema artificial pero que reproduce sistemas naturales, como los humedales. En este tipo de tratamientos es común la utilización de distintos tipos de residuos orgánicos (restos de plantas, estiércol, etc.) e inorgánicos (escorias, residuos alcalinos, suelos, etc.) para favorecer el crecimiento de vegetación o bacterias. De las reacciones que se producen son especialmente importantes la reducción de Fe y de sulfatos, que favorecen la precipitación de sulfuros metálicos y la eliminación de la acidez. A su vez, se suele utilizar un material que consuma la acidez y aporte alcalinidad al medio; el más habitual es la roca caliza (Olías et al., 2023).

La eficacia de estos sistemas está restringida al tratamiento de drenajes con caudales moderados, normalmente no más de algunos litros por segundo y concentraciones de metales relativamente bajas (decenas de mg/L). A menudo se aplica más de una tecnología para un vertido ácido, pudiéndose utilizar varias de ellas en serie. Los posibles tratamientos pasivos viables para este estudio son (Olías et al., 2023):

1) Humedal anaerobio (AnW por Anaerobic Wetlands) para aguas netamente ácidas con alto contenido metálico: Presentan una lámina de agua mayor (normalmente entre 30-60 cm), para favorecer las condiciones anóxicas que requieren. El sustrato está constituido por una capa de materia orgánica y caliza. La finalidad del sustrato orgánico es eliminar el oxígeno disuelto, reducir el Fe(III) a Fe(II) y generar alcalinidad mediante la reducción de sulfatos. El rendimiento depende

fuertemente de la temperatura, ya que la actividad de las bacterias sulfato-reductoras disminuye cuando la temperatura desciende. Además, estos sistemas necesitan grandes tiempos de residencia del agua en el sustrato reactivo para la óptima actividad de las bacterias; esto implica que se necesitan grandes extensiones de terreno para alcanzar dichos tiempos de residencia.

2) Sistema Reductor y Productor de Alcalinidad (RAPS por Reducing and Alkalinity-producing Systems) y Humedal de Flujo Vertical (VFW por Vertical Flow Wetlands) para aguas netamente ácidas con alto contenido metálico: Se basan en los mismos procesos que intervienen en un humedal anaerobio, pero se necesita una superficie mucho menor. Consiste en un depósito o balsa en cuyo interior se depositan dos sustratos: una capa orgánica y debajo un dren anóxico calizo (ALD). El flujo se realiza en sentido descendente. En la capa orgánica el Fe(III) se reduce a Fe(II) para que no precipite en la capa caliza. Además, se puede producir la reducción de los sulfatos mediante la acción de bacterias adecuadas, lo que produce una alcalinidad adicional y disminuye la concentración de sulfatos en el agua. A la salida se sitúa una balsa para la oxidación del Fe y la decantación de los precipitados producidos. Este método ha sido probado en la FPI, concretamente para tratar las aguas de Mina Esperanza con unos 600 mg/L de Fe y 125 mg/L de Al. El sistema consistió en un depósito rectangular con una superficie de 120 m<sup>2</sup>. El material reactivo estaba compuesto por calcarenita y estiércol de caballo. El caudal tratado fue de 0.2 L/s pero tras dos meses funcionando se atascó mostrando las dificultades de su aplicación en aguas con elevadas concentraciones metálicas.

Los métodos pasivos expuestos anteriormente no son adecuados para tratar lixiviados con una alta acidez y concentración de contaminantes, como los que se tienen en la mayoría de los vertidos de la FPI. La razón de esta ineficacia es debida a dos problemas fundamentales (Olías et al., 2023):

1) Pasivación: La concentración Fe y Al es tan alta que rápidamente se generan capas de precipitados minerales alrededor de los granos reactivos, impidiendo así el contacto del DAM con ellos, con lo que dejan de ser solubles y por lo tanto no generan alcalinidad para retener la contaminación.

2) Atasco o colmatación: La concentración Fe y Al es tan alta que al precipitar masivamente en el interior de los reactores atasca rápidamente los poros del sustrato, impidiendo el flujo de agua.

Para tratar de solucionar estos problemas en el seno del grupo de investigación en Geoquímica y Mineralogía Ambiental perteneciente al Departamento de Ciencias de la Tierra y al Centro de Investigación en Recursos Naturales, Salud y

Medioambiente (RENSMA) de la Facultad de Ciencias Experimentales de la Universidad de Huelva, en colaboración con investigadores del Consejo Superior de Investigaciones Científicas CSIC (IDAEA-CSIC), se ha desarrollado la tecnología denominada Substrato Alcalino Disperso (DAS por sus iniciales en inglés Dispersed Alkaline Substrate). Para el diseño de esta tecnología se realizaron ensayos mediante columnas rellenas con arena y grava caliza, para aportar alcalinidad, y un material inerte para obtener una elevada porosidad y permeabilidad del sistema. El agua ácida se hacía circular en sentido descendente, produciéndose en primer lugar la precipitación de Fe y, más abajo con mayores valores de pH la precipitación de Al (Olías et al., 2023). En estas dos zonas se produce la coprecipitación de muchos otros elementos tóxicos (Ayora et al., 2013).

## **CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES.**

El estudio de la composición hidroquímica de las principales fuentes DAM de la mina Confesionarios, sus variaciones temporales y procesos geoquímicos que pueden controlar la movilidad de los metales han sido el principal objeto de este estudio.

Los valores de pH se han mantenido por debajo de 3 en los cuatro puntos de muestreo (Conf1, Conf2, Conf3 y Conf4) durante el periodo de estudio (2018-2019), independientemente de las condiciones hidrológicas, siendo en muchos de los casos inferiores a pH 2. Esto es debido a los intensos procesos de oxidación de sulfuros que se producen en esta mina. Como resultado, se han observado altos valores de CE (valores medios 24 mS/cm para Conf2 y Conf3, 8 mS/cm para Conf1 y 6 mS/cm para Conf4.), sulfatos (valores medios de 42937 mg/L para Conf3, 38007 mg/L para Conf2, 7627 para Conf1 y 3988 mg/L para Conf4) y concentraciones de metales, debido a los procesos de oxidación de sulfuros.

Se ha observado una alta variabilidad de las concentraciones en los puntos de muestro debido a la dilución por escorrentía, aumentando considerablemente dichas concentraciones en periodos secos y disminuyendo en periodos lluviosos. La magnitud de esta dilución depende de la extensión de cada cuenca de drenaje. En cuanto a la correlación entre la concentración de SO<sub>4</sub> y las concentraciones del resto de elementos, cabe destacar que la mayoría de metales (e.j., Al, Zn, Co, etc.) tienen una correlación positiva, lo que indica un comportamiento cuasi-conservativo de estos elementos.

El arsénico tiene un comportamiento característico en comparación con el resto de metales, y es que aumenta en periodos lluviosos, así como disminuye levemente o se mantiene constante en periodos secos, que contrasta con el comportamiento de

Cr y V, otros metaloides que se encuentran como oxianiones en las condiciones de pH-Eh observadas. Este hecho debería ser estudiado con mayor profundidad por las implicaciones ambientales que ello supone, pero parece deberse a procesos de competencia por los sitios de adsorción sobre los óxidos de Fe en las escombreras que generan los lixiviados estudiados.

La carga contaminante aportada por la mina Confesionarios al río Oraque representa 620 ton/año de SO<sub>4</sub>, 180 ton/año de Fe, 36 ton/año de Al, 8 ton/año de Ni, 0,5 ton/año de Cd, 0,1 ton/año de Cu y Zn. A su vez, los porcentajes de la carga que aporta esta mina respecto a la carga total que llega al Oraque son 2% para SO<sub>4</sub>, 12% para Fe, 2% para Al, 0,1% para Ni, 0,04% para Cu, 0,02% para Cd, y 0,01% para Zn. En concreto, la escombrera de la zona norte presenta aportes al río Oraque con valores medios de 1779 kg/día de SO<sub>4</sub>, 348 kg/día de Fe, 122 kg/día de Al, 17 kg/día de Ni, 2,5 kg/día de Cd, 0,3 kg/día de Cu y 0,2 kg/día de Zn. A su vez, el aporte relativo a la escombrera de la zona sur, alberga valores medios de 1502 kg/día de SO<sub>4</sub>, 450 kg/día de Fe, 86 kg/día de Al, 19 kg/día de Ni, 1 kg/día de Cd, 0,3 kg/día de Cu y 0,3 kg/día de Zn. En general, los mayores aportes pertenecen a la escombrera norte, sin embargo, cabe destacar la carga contaminante en referencia al Fe puesto que es el único elemento significativamente mayor en la escombrera sur que en la escombrera norte y a su vez, representa el mayor porcentaje (12%) respecto al total del aporte de la mina confesionarios al río Oraque.

Las cifras obtenidas en referencia a la carga contaminante son indicativas de la necesidad de una rehabilitación en la mina abandonada de Confesionarios para garantizar una adecuada calidad de las aguas. Este trabajo resalta la importancia de caracterizar y cuantificar las cargas contaminantes de localizaciones mineras para el diseño de las medidas de remediación, y así garantizar una adecuada rehabilitación de las zonas afectadas por minería antigua. Como propuesta de medidas de actuación resulta viable técnicamente la implementación de canales perimetrales, cubiertas secas y tratamientos pasivos de DAM.

## **CAPÍTULO 5. REFERENCIAS.**

- Alpers, C.N., Nordstrom, D.K. y Thompson, J.M. (1994). Seasonal variations of Zn/Cu ratios in acid mine water from Iron Mountain, California. In: Alpers, C. N. and Blowes, D. W. (Eds.), *Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation*. American Chemical Society.
- Ayora, C., Caraballo M.A., Macías F., Rötting T., Carrera J., Nieto J.M. (2013). Acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt: 2. Lessons learned from recent passive

- remediation experiences. *Environmental Science and Pollution Research* 20: 7837-7853.
- Berger A.C., Bethke C.M. y Krumhansl M.L. (2000). A process model of natural attenuation in drainage from a historic mining district. *Applied Geochemistry* 15: 655-666.
- Cánovas C.R., Olías M., Nieto J.M., Sarmiento A.M. y Cerón J.C (2007). Hydrogeochemical characteristics of the Odiel and Tinto rivers (SW Spain). Factors controlling metal contents. *Science of the Total Environment* 373: 363-382.
- Cánovas C.R., Olías M., Macías F., Torres E., San Miguel E.G., Galván L., Ayora C. y Nieto J.M. (2016). Water acidification trends in a reservoir of the Iberian Pyrite Belt (SW Spain). *Science of the Total Environment* 541: 400-411.
- Cánovas C.R., Macías F., y Olías M. (2018). Hydrogeochemical behavior of an anthropogenic mine aquifer: Implications for potential remediation measures. *Science of the Total Environment* 636: 85-93.
- Cánovas C.R., Macías F., Basallote M.D., Olías M, Nieto J.M. y Pérez R. (2021). Metal(loid) release from sulfide-rich wastes to the environment: The case of the Iberian Pyrite Belt (SW Spain). *Current Opinion in Environmental Science & Health*. 8 pp.
- DOCE, de 23 de octubre de 2000. Directiva 2000/60/CE por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas.
- Fuentes-López, J.M., Olías, M., León, R., Basallote, M.D., Macías, F., Moreno-González, R., y Cánovas, C.R., (2022). Stream-pit lake interactions in an abandoned mining area affected by acid drainage (Iberian Pyrite Belt). *Science of the Total Environment* 833: 155224.
- Galván, L., Olías, M., Cánovas, C.R., Sarmiento, A.M., Nieto, J.M. (2016): Hydrological modeling of a watershed affected by acid mine drainage (Odiel River, SW Spain). Assessment of the pollutant contributing areas. *Journal of Hydrology* 540: 196-206.
- Gil, M.R. (2019). Turismo minero en la provincia de Huelva: “todo un tesoro bajo sus pies”. *Energía & Minas: Revista Profesional, Técnica y Cultural de los Ingenieros Técnicos de Minas*, ISSN-e 1699-7743, N°. 15: 20-27.
- Grande, J.A. (ed.) (2016). Drenaje ácido de mina en la Faja Pirítica Ibérica. Técnicas de estudio e inventario de explotaciones. Servicio de Publicaciones de la Universidad de Huelva, 345 p.

- Kimball B.A et al. (1994). Seasonal variation in metal concentrations in a stream affected by acid mine drainage. The environmental geochemistry of mineral deposits, Part B: case studies and research topics, *Society of Economic Geologists*, vol. 6B. pp. 467–77
- Márquez R. y Tornero P. (2009). Minería, población y sociedad en la provincial de Huelva (1840-1900). 35 pp.
- Martín Crespo, T., De Ignacio-San José, C., Gómez-Ortiz, D., Martín-Velázquez, S., y Lillo-Ramos, J. (2010). Monitoring study of the mine pond reclamation of Mina Concepción, Iberian Pyrite Belt (Spain). *Environmental Earth Science* 59: 1275-1284
- MEND (2004). Design, construction and performance monitoring of cover systems for waste rock and tailings. Mine Environment Neutral Drainage program, Report 2.21.4 vol. 1, Canadá.
- MEND (2007). Macro-scale cover design and performance monitoring manual. Mine Environment Neutral Drainage program, Report 2.21.5, C.
- Mojarro A.M. y Romero E.M. (2012). El Puerto de Huelva y el resurgir de la minería (1873-1930). *Boletín Geológico y Minero*, 123 (1): 3-15 ISSN: 0366-0176
- Moreno R., Macías F., Olías M. y Cánovas C.R. (2022). Temporal evolution of acid mine drainage (AMD) leachates from the abandoned tharsis mine (Iberian Pyrite Belt, Spain). 10 pp.
- Navarro A. y Martín A. (2015). *Evaluación de la movilización del As procedente de los residuos mineros abandonados de una zona semiárida (Rodalquilar, Almería)*. Departamento de Mecánica de Fluidos, Universidad Politécnica de Cataluña (Barcelona).
- Öhlander, B., Chatwin, T., y Alakangas, L. (2012). Management of Sulfide-Bearing Waste, a Challenge for the Mining Industry. *Minerals* 2: 1-10
- Olías M., Nieto J. M., Sarmiento A. M., Cerón J. C. y Canovas C. R. (2004). Seasonal water quality variations in a river affected by acid mine drainage: The Odiel river (south west Spain). *Science of the Total Environment* 333: 267-281.
- Olías, M., Nieto, J.M., Sarmiento, A.M., Cánovas, C.R. (2010). La contaminación minera de los ríos Tinto y Odiel. Informe Técnico. Facultad de Ciencias Experimentales de la Universidad de Huelva. 166 p.

- Olias, M y Cánovas C.R. (2023). El problema del drenaje ácido de minas en la faja pirítica ibérica: Diagnóstico y medidas de tratamiento. Servicio de Publicaciones de la Universidad de Huelva.
- Parkhurst D.L. y Appelo C.A.J. (2013). Description of input and examples for PHREEQC version 3—a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. U.S. Geological Survey Techniques and Methods. pp. 497.
- Pérez J.A. (1998). Las Minas de Huelva en la antigüedad. Huelva. Diputación Provincial de Huelva.
- Plumlee G.S., Smith K.S., Montour M.R., Ficklin W.H. y Mosier E.L. (1999). Geologic controls on the composition of natural waters and mine waters draining diverse mineral-deposit types. pp. 373-432.
- Sarmiento, A.M., Nieto, J.M., Olias, M. y Cánovas, C.R. (2009). Hydrochemical characteristics and seasonal influence on the pollution by acid mine drainage in the Odiel river basin (SW Spain). *Applied Geochemistry* 24: 697-714.
- Toro A., García J.I., Fadón O., Cabrera R. y Acebes P. (2020). Impactos ambientales en minería metálica. pp. 44-53.

### *Webgrafía*

- Clima Huelva: Temperatura, Climograma y Temperatura del agua de Huelva (climate-data.org)
- Datos climáticos y meteorológicos históricos simulados para Valdelamusa (meteoblue.com)
- Instituto Geográfico Nacional. Fototeca Digital (fototeca.cnig.es)