



UNIVERSIDAD DE JAÉN

**ESCUELA POLITÉCNICA
SUPERIOR DE LINARES
DEPARTAMENTO DE GEOLOGÍA**

TESIS DOCTORAL
**INFLUENCIA DE LOS RESIDUOS
GEOMINEROS SOBRE MEDIO HÍDRICO EN
EL DISTRITO MINERO DE LA CAROLINA
(JAÉN)**

**PRESENTADA POR:
DIEGO ROJAS HITA**

**DIRIGIDA POR:
DRA. DÑA. MARÍA DE CARMEN HIDALGO ESTÉVEZ
DR. D. CLAUS KOHFAHL**

JAÉN, 30 DE SEPTIEMBRE DE 2019

ISBN 978-84-9159-315-7



Resumen

El Distrito Minero de La Carolina se encuentra situado en la vertiente sur de Sierra Morena, en el borde oriental de la Zona Centro Ibérica, al norte de la provincia de Jaén. Este enclave metalogénico se caracteriza por la existencia de importantes mineralizaciones asociadas a filones hidrotermales de sulfuros y sulfoantimoniuros de Pb-Ag y sulfuros de Cu-Fe, objeto de explotación minera en el distrito de La Carolina. La galena aparece como mena principal, junto con piritita y calcopiritita, por lo que existen elevadas concentraciones de plomo y, en menor proporción, plata y cobre, contenidas en filones con potencias de apenas una decena de centímetros pero de varios centenares de metros e incluso kilómetros de longitud.

El origen del campo filoniano de La Carolina está asociado a las condiciones extensionales y al gradiente geotérmico anómalo originados al final de la orogenia Hercínica. Estas mineralizaciones se formaron en el Tardihercínico, tras un episodio extensional que produjo un magmatismo general facilitando la circulación de fluidos por los materiales encajantes, constituidos por pizarras y cuarcitas paleozoicas. Estas mineralizaciones han despertado el interés del ser humano desde la época de los fenicios. No obstante, el auge de la actividad extractiva se produjo durante la segunda mitad del siglo XIX y primer tercio del XX, periodo en el que este distrito llega a ser el primer productor mundial de plomo. Testigos de esa actividad minera, que cesa completamente a finales del siglo pasado, son los restos que se encuentran diseminados por todo el distrito. Entre ellos cabe destacar las numerosas galerías de drenaje de minas, que vierten en la actualidad sus aguas a los cauces de la zona, junto con las escombreras de gruesos y las balsas de lodos de decantación, en su mayoría abandonadas sin ningún tipo de restauración. Todos estos elementos mineros interaccionan en mayor o menor grado con las aguas superficiales de los ríos Grande y de La Campana, que son los dos cauces principales que drenan el distrito minero de La Carolina, objeto de esta Tesis.

Para determinar el efecto que producen los residuos mineros sobre ambos ríos se diseñó una red de muestreo hidroquímico que incluía 26 puntos de aguas superficiales y vertidos de mina. Se llevaron a cabo un total de 34 campañas de muestreo desde 2011 a 2016. A partir de los resultados analíticos obtenidos, se han caracterizado los valores del fondo hidroquímico local, así como la evolución hidrogeoquímica, tanto espacial como temporal. Se aprecia que ambos ríos en cabecera, antes de adentrarse en el distrito, presentan un agua con una mineralización muy baja, con facies bicarbonatada magnésico-cálcica en el río Grande y bicarbonatada cálcica en el caso del río de La Campana.

Los filones descargan unas aguas que se caracterizan por mostrar altas concentraciones de sulfatos, con valores entre 350 y 3000 mg/L, como resultado de la oxidación de los sulfuros presentes en la mineralización. No obstante, en la mayoría de los casos el pH es alcalino, ya que la abundante ganga carbonatada presente en los filones produce la neutralización de la acidez generada por la oxidación de los sulfuros. Los filones más importantes con este tipo de drenaje alcalino son Pelaguindas, El Soldado y La Aquisgrana. Muy diferente es el quimismo del socavón minero de Los Curas, cuyas aguas presentan un valor de pH mucho más bajo, generalmente en torno a 4, por lo que constituye un claro ejemplo de drenaje ácido minero (DAM). Además, el drenaje de estos filones aporta a los cauces importantes cantidades de metales y semimetales disueltos, siendo Fe y Mn los que aparecen en mayor concentración en todos los casos, con valores superiores a 200 mg/L y 41

mg/L, respectivamente. Mención aparte merecen las aguas de mina de los socavones de La Rosa y La Aquisgrana, con contenidos en As superiores a 1 mg/L.

Estos drenajes modifican claramente el quimismo de las aguas de los ríos, de modo que aguas abajo, a la salida del distrito, el río Grande presenta una facies sulfatada magnésico-cálcica, en tanto que el río de La Campana presenta una hidrofacies sulfatada cálcica. Sin embargo, a pesar de las elevadas cantidades de metal(oid)es aportadas por los filones, en el tramo final de ambos ríos se detecta un descenso en las concentraciones de todos los metal(oid)es con respecto a las zonas de mezcla con los vertidos mineros. Se considera que este descenso en la concentración tiene lugar debido a que las aguas de los ríos presentan un carácter alcalino que favorece la formación de minerales secundarios como ferrihidrita y gibsita. Estos minerales presentan una gran capacidad de adsorción de elementos como As, Mn y Zn, así como una alta tasa de precipitación bajo estas condiciones de pH. Por tanto, este proceso explicaría esa disminución de la concentración de metal(oid)es disueltos en las aguas superficiales a la salida del distrito minero.

El estudio de la evolución temporal muestra que los ríos presentan las mayores concentraciones en metal(oid)es en épocas de estiaje y a principios de los periodos de lluvias. En estos últimos, el incremento se debe a la disolución de las sales que se concentran en las riberas de los cauces durante los periodos secos. El río Grande transporta altas concentraciones de metal(oid)es a lo largo de todo el año, de manera que supera los límites máximos de concentración en Cd, Pb y Zn establecidos por la normativa de calidad ambiental para aguas superficiales. En el río de La Campana, a estos tres elementos se añade también el arsénico. En conjunto, los vertidos de los socavones mineros suponen la descarga cada año a las aguas superficiales de más de 20 toneladas de Fe, varias toneladas de Mn y cientos de kilogramos de As, que son transportados aguas abajo hacia el embalse del Rumblar.

Además, se ha realizado un estudio del potencial contaminante de dos balsas de lodos mineros, La Aquisgrana y La Manzana, tras más de 30 años de abandono. En primer lugar, se analizaron mediante técnicas de tomografía eléctrica la estructura interna y la geometría de estos depósitos. A continuación, se perforaron sondeos mecánicos con obtención de muestras de sedimentos y se procedió a la instalación de piezómetros y sensores de medida de humedad, conductividad eléctrica, temperatura y O₂ para caracterizar el interior de las balsas y los procesos geoquímicos que pueden estar desarrollándose en la actualidad.

La caracterización geoquímica de los sedimentos indica que las balsas de lodos presentan altas concentraciones de elementos como Fe (25000 mg/kg), Pb (8000 mg/kg), Zn (5000 mg/kg) y As (500 mg/kg). Además, presentan valores de pH en torno a 8, debido a la presencia de aditivos como CaCO₃ que eran usados para la extracción de la galena.

En la balsa de lodos de La Aquisgrana existe una fuerte correlación entre los perfiles de Fe y As, lo que se explica por la capacidad de adsorción de As que presentan los minerales secundarios del Fe. No obstante, los demás metal(oid)es no presentan relación alguna entre sí, lo que indicaría que no han sufrido ningún proceso de movilización. Sin embargo, en su base y coincidiendo con los 4 metros de zona saturada que presenta esta balsa, sí se ha observado un incremento en la concentración de todos los metal(oid)es analizados, lo que se relaciona con un proceso de oxidación, que favorece la movilización de los metal(oid)es, debido a la entrada

de un flujo lateral subsuperficial. En las aguas de la zona saturada de la balsa se alcanzan concentraciones muy elevadas de SO_4^{2-} (>2400 mg/L), Fe (24 mg/L) y Mn (16 mg/L).

En el caso de la balsa de La Manzana sí parece observarse una mayor movilidad de metal(oid)es, principalmente en la zona superficial. A unos 6 metros de profundidad, se ha localizado un nivel de material fino donde se han identificado las mayores concentraciones de metal(oid)es, junto con los valores más elevados de conductividad eléctrica. En esta balsa también existe una zona saturada, aunque con un espesor saturado máximo de 90 cm, que llega a secarse en verano. Al igual que en La Aquisgrana, esta agua presenta contenidos muy altos en SO_4^{2-} (>2900 mg/L), Fe (>27 mg/L) y Mn (>4 mg/L).

En ambas balsas los sensores han revelado que los 6 metros superficiales se caracterizan por mostrar un comportamiento con variaciones asociadas a los cambios en las condiciones meteorológicas para humedad, conductividad eléctrica y temperatura, mientras que a partir de esta profundidad las medidas son mucho más estables. En el caso del oxígeno han mostrado una disminución de su concentración con la profundidad, llegando a desaparecer a los 5 metros en el caso de La Aquisgrana y a los 3 metros en la balsa de La Manzana. La principal causa por la que el espesor oxidado se limita a estas profundidades es que el oxígeno que penetra en los sedimentos es consumido en la oxidación del S^{2-} y del carbono orgánico presente. Se ha estimado una velocidad media de avance del frente de oxidación de unos 15 cm anuales, lo que supone que el avance de la oxidación se puede considerar más elevado que en otras balsas de climas semiáridos. No obstante, cabe destacar que aún queda un importante espesor sin oxidar, por lo que las balsas presentan un elevado potencial contaminante.



Abstract

The Mining District of La Carolina is located on the southern slope of Sierra Morena, on the eastern edge of the Central Iberian Zone, north of the province of Jaen. This metallogenic place is characterized by the existence of important mineralizations associated with hydrothermal veins of sulphides and sulphoantimoniures of Pb-Ag and sulphides of Cu-Fe, object of mining exploitation in the district of La Carolina. Galena appears as the main ore, accompanied by pyrite and chalcopryrite, so there are high concentrations of lead and, to a lesser extent, silver and copper, contained in veins with thickness of only a tenth of centimeters but several hundred metres or even kilometers of length.

The origin of the dyke network of La Carolina is associated with the extensional conditions and the anomalous geothermal gradient originated at the end of the Hercynian orogeny. These mineralizations were formed in the late-Hercynian, after an extensional episode that produced a general magmatism allowing for the circulation of fluids by the host materials, constituted by shales and Paleozoic quartzites. These mineralizations have awakened the human interest since the time of the Phoenicians. However, the boom in extractive activity occurred during the second half of the nineteenth century and the first third of the twentieth, period in which this district becomes the world's leading producer of lead. Witnesses of this mining activity, which ceased completely at the end of the last century, are the remains that are scattered throughout the district. These include the numerous mine drainage galleries, which currently discharge their waters to the streams of the area, along with the coarse slag heaps and the tailings impoundments, most of which have been abandoned without any type of restoration. All these mining elements interact to a greater or lesser degree with the surface waters of the Grande and La Campana rivers, which are the two main streams that drain the mining district of La Carolina, object of this Thesis.

To determine the effect of mining wastes on both rivers, a hydrochemical sampling network was designed that included 26 sampling points for surface waters and mine discharges. A total of 34 sampling campaigns were carried out from 2011 to 2016. Based on the analytical results obtained, the values of the local hydrochemical background have been characterized, as well as the hydrogeochemical evolution, both spatial and temporal. It is noticed that both rivers in head, before entering in the district, present water with a very low mineralization, with magnesium-calcium bicarbonate type in the Grande river and calcium bicarbonate in the case of the La Campana river.

Mine waters discharged by the drainage adits are characterized by high concentrations of sulphates, with values between 350 and 3000 mg/L, as a result of the oxidation of the sulphides present in the mineralization. However, in most cases the pH is alkaline, since the abundant carbonate gangue present in the veins produces the neutralization of the acidity generated by the oxidation of the sulphides. The most important veins with this type of alkaline drainage are Pelaguindas, El Soldado and La Aquisgrana. The chemical composition is very different from Los Curas adit, whose waters have a much lower pH value, generally around 4, which is a clear example of acid mine drainage (DAM). In addition, the drainage of these adits contributes to the rivers important amounts of dissolved metals and semimetals, being Fe and Mn those that appear in greater concentration in all cases, with values higher than 200 mg/L and 41 mg/L, respectively. Special mention should be made of the mine waters of the La Rosa and La Aquisgrana adits, with As contents above 1 mg/L.

These mine discharges clearly modify the composition of the waters of the rivers, so that downstream, at the exit of the district, the Grande river presents a sulphated magnesium-calcium facies, while the La Campana river presents a calcium sulphated hydrofacies. However, despite the high amounts of metal(oid)s contributed by the veins, in the final section of both rivers a decrease in the concentrations of all the metal(oid)s is detected with respect to the mixing zones with the mining discharges. It is considered that this decrease in concentration takes place due to the fact that the waters of the rivers have an alkaline character that favors the formation of secondary minerals such as ferrihydrite and gibbsite. These minerals have a high adsorption capacity of elements such as As, Mn and Zn, as well as a high rate of precipitation under these pH conditions. Therefore, this process would explain this decrease in the concentration of metal(oid)s dissolved in surface waters at the exit of the mining district.

The study of the temporal evolution shows that the rivers have the highest concentrations in metal(oid)s in times of low water and at the beginning of the rainy periods. In the latter, the increase is due to the dissolution of the salts that are concentrated in the banks of the rivers during the dry periods. The Rio Grande carries high concentrations of metal(oid)s throughout the year, so that it exceeds the maximum concentration limits in Cd, Pb and Zn established by the environmental quality regulations for surface water. In the La Campana river, arsenic is added to these three elements. On the whole, the discharges of the mining adits mean the discharge every year to the surface waters of more than 20 tons of Fe, several tons of Mn and hundreds of kilograms of As, which are transported downstream to the El Rumblar reservoir.

In addition, a study of the polluting potential of two tailings impoundments, La Aquisgrana and La Manzana, after more than 30 years of abandonment has been carried out. First, the internal structure and geometry of these deposits were analyzed using electrical tomography techniques. Then, mechanical probes were drilled to obtain sediment samples, and piezometers and sensors for measuring humidity, electrical conductivity, temperature and O_2 were installed to characterize the interior of the ponds and the geochemical processes that may be developing at present.

The geochemical characterization of sediments indicates that tailings impoundments have high concentrations of elements such as Fe (25000 mg/kg), Pb (8000 mg/kg), Zn (5000 mg/kg) and As (500 mg/kg). In addition, they present values of pH around 8, due to the presence of additives like $CaCO_3$ that were used for the extraction of the galena.

In the tailings impoundment of La Aquisgrana there is a strong correlation between the profiles of Fe and As, which is explained by the adsorption capacity of As that present the secondary minerals of Fe. However, the other metal(oid)s do not present any relationship between them, which would indicate that they have not suffered any mobilization process. However, at its bottom and coinciding with the 4 meters of saturated zone that this tailing presents, an increase in the concentration of all the metal(oid)s has been observed, which is related to an oxidation process, which favors the mobilization of metal(oid)s, due to the entrance of a subsurface lateral flow. In the waters of the saturated zone of the pond, very high concentrations of SO_4^{2-} (> 2400 mg/L), Fe (24 mg/L) and Mn (16 mg/L) are reached.

In the case of the tailings of La Manzana, it seems to have a greater mobility of metal(oid)s, mainly in the surface area. Around 6 meters depth, a level of fine material has been identified where the highest concentrations of metal(oid)s have been identified, along with the highest values of electrical conductivity. In this tailings impoundment there is also a saturated zone, although with a maximum saturated thickness of 90 cm, which becomes dry in summer. As in La Aquisgrana, this water has very high contents in SO_4^{2-} (> 2900 mg/L), Fe (> 27 mg/L) and Mn (> 4 mg/L).

In both tailings impoundments the sensors have revealed that the surface 6 meters are characterized by showing a behavior with variations associated with changes in weather conditions for humidity, electrical conductivity and temperature, while from this depth the measurements are much more stable. In the case of oxygen, the measurements have shown a decrease in their concentration, disappearing at a depth of five meters in the case of La Aquisgrana and at 3 meters in the La Manzana tailings, after more than 30 years of abandonment. The main reason why the oxidized thickness is at these depths is because the oxygen that enters the sediments is consumed in the oxidation of S^{2-} and the organic carbon present. It has been estimated an average speed of advance of the oxidation front of 15 cm per year, which means that the advance of oxidation can be considered higher than in other tailings under semi-arid climates. However, it should be noted that there is still an important thickness without oxidizing, so the ponds have a high polluting potential.



Índice general

Capítulo 1. Introducción	1
1.1 Impactos generados por la actividad minera	2
1.1.1 Impactos generados durante la explotación minera	2
1.1.2 Impactos generados por las actividades metalúrgicas	3
1.1.3 Impactos generados tras el cese de la actividad minera	3
1.2 Estado del arte sobre el drenaje ácido de mina	3
1.2.1 Oxidación de la pirita y formación del drenaje ácido minero	4
1.2.2 Formación de minerales secundarios	6
1.2.3 Atenuación natural de las aguas ácidas	7
1.2.4 Problemática y tratamientos de remediación del drenaje ácido minero	8
1.3 Antecedentes	11
1.4 Objetivos	13
1.5 Estructura de la Tesis	14
Capítulo 2. El distrito minero de La Carolina	15
2.1 Situación geográfica y clima	17
2.2 Usos del suelo	18
2.3 Marco geológico	19
2.3.1 Yacimientos y mineralizaciones	23
2.4. Hidrología e hidrogeología	25
2.5 Principales filones y sociedades mineras	26
2.5.1 El filón de Los Guindos	26
2.5.2 Sociedad Minera El Guindo	28
2.5.3 La Aquisgrana	28
2.5.4 Filón de La Rosa	29
2.5.5 Filón Soldado	29
2.5.6 Los Curas	29
2.5.7 Filones en El Centenillo	29
2.6 Balsas de lodos mineros	30
2.6.1 Balsa de lodos de La Aquisgrana	33
2.6.2 Balsa de lodos de La Manzana	35
Capítulo 3. Metodología	37
3.1 Trabajo de gabinete	38
3.1.1 Descripción del modelo hidrogeoquímico	38
3.2 Trabajo de campo	39
3.2.1 Campañas de muestreo de aguas	40
3.2.1.1 Toma y conservación de las muestras	43
3.2.1.2 Medidas “in situ” de parámetros fisicoquímicos	43
3.2.1.3 Medida de caudales	44
3.2.2 Campañas de muestreo y sondeos en las balsas de lodos	45

3.2.2.1 Realización de sondeos	45
3.2.2.2 Toma de muestras de lodos mineros	46
3.2.2.3 Instalación de sensores y realización de medidas	47
3.2.2.4 Instalación de piezómetros	48
3.3 Trabajo de laboratorio	48
3.3.1 Determinaciones realizadas en las aguas	48
3.3.1.1 Análisis de constituyentes mayoritarios	48
3.3.1.2 Análisis de constituyentes minoritarios y trazas	49
3.3.2 Determinaciones realizadas en los sedimentos de las balsas	50
3.2.2.1 Determinaciones fisicoquímicas	51
3.3.3 Calibración y puesta a punto de los sensores	54
Capítulo 4. Caracterización hidroquímica de los ríos Grande y de La Campana	55
4.1 Río Grande	56
4.1.1 Descripción y caracterización de las muestras	56
4.1.1.1. Evolución espacial de las aguas en el río Grande	73
4.1.1.2 Evolución temporal de las aguas del río Grande	78
4.2 Río de La Campana	81
4.2.1 Descripción y caracterización de muestras	81
4.2.1.1. Evolución espacial de las aguas en el río de La Campana	104
4.2.1.2 Evolución temporal de las aguas en el río de La Campana	108
Capítulo 5. Procesos hidroquímicos	112
5.1 Río Grande	115
5.1.1 Periodo seco	116
5.1.2 Periodo húmedo	121
5.2 Río de La Campana	125
5.2.1 Periodo seco	126
5.2.2 Periodo húmedo	131
5.3 Conclusiones generales de la hidroquímica del distrito minero	134
Capítulo 6. Balsas de flotación	137
6.1 Balsa de La Aquisgrana	138
6.1.1 Análisis fisicoquímicos de los sedimentos de la balsa	138
6.1.2 Análisis de datos registrados en los sensores	142
6.1.3 Análisis de la zona saturada de la balsa	146
6.2 Balsa de La Manzana	148
6.2.1 Análisis de datos fisicoquímicos de los sedimentos de la balsa	148
6.2.2 Análisis de datos registrados por los sensores	153
6.2.3 Análisis de las aguas del interior y del entorno de la balsa	156
Capítulo 7. Conclusiones y recomendaciones	166
Chapter 7. Conclusions and recommendations	172
8. Referencias	177
9. Anexo	188

10. Publicaciones	208
--------------------------	------------



Índice de figuras

<i>Figura 1.1. Drenaje ácido generado en la descarga del socavón de Los Curas (sector del río Grande)</i> -----	9
<i>Figura 2.1. El río Grande aguas arriba de la entrada al distrito minero.</i> -----	16
<i>Figura 2.2. Precipitación (PP) y evapotranspiración potencial (EVP) durante un año hidrológico medio en la cuenca del distrito minero de La Carolina</i> -----	17
<i>Figura 2.3. Mapa de usos del suelo de la provincia de Jaén (modificado de Agenda 21).</i> -----	18
<i>Figura 2.4. Mapa geológico simplificado de la provincia de Jaén (modificado de DEA 100, 2009) y localización del distrito minero de La Carolina.</i> -----	20
<i>Figura 2.5. Mapa geológico del distrito minero de La Carolina (modificado de Hidalgo et al., 2010).</i> ----	21
<i>Figura 2.6. Columna estratigráfica del distrito minero de La Carolina (modificada de la Hoja 884 La Carolina 1:50.000 IGME).</i> -----	22
<i>Figura 2.7. Detalle de la cuenca hidrográfica donde se encuentran los ríos Grande y de La Campana, responsables de drenar el distrito minero, así como el embalse del Rumblar, al cual alimentan (modificado de DEA 100, 2009).</i> -----	25
<i>Figura 2.8. Mapa geológico del distrito minero donde se identifican los principales filones así como las balsas de lodos localizadas en la zona de estudio (modificado de Hidalgo et al., 2010).</i> -----	27
<i>Figura 2.9. Imagen correspondiente a los depósitos de residuos (1) y (2) de El Centenillo, en una fase intermedia de su restauración.</i> -----	31
<i>Figura 2.10. Foto aérea de situación de la balsa de lodos de La Aquisgrana (Google Maps, 2019).</i> -----	33
<i>Figura 2.11. Balsa de lodos de La Aquisgrana.</i> -----	34
<i>Figura 2.12. Foto aérea de situación de la balsa de lodos de La Manzana (Google Maps, 2019).</i> -----	35
<i>Figura 2.13. Zona minera de Los Guindos, con la balsa de lodos de La Manzana en primer plano.</i> -----	36
<i>Figura 3.1. Mezcla de aguas procedentes de la galería minera de Los Curas con el río Grande.</i> -----	40
<i>Figura 3.2. Situación de los puntos de muestreo de aguas de mina y aguas superficiales (modificado de Hidalgo et al., 2010).</i> -----	42
<i>Figura 3.3. Perforación de un sondeo en la balsa de lodos de La Aquisgrana.</i> -----	45
<i>Figura 3.4. Testigos de muestra inalterada identificados por tramos</i> -----	46
<i>Figura 3.5. Detalle de la pareja de sensores FD y Pst3.</i> -----	47
<i>Figura 3.6. Preparación en laboratorio de las muestras de sedimentos de La Aquisgrana.</i> -----	51
<i>Figura 3.7. Determinación de la textura en los sedimentos de las balsas mediante hidrómetro de Bouyoucos.</i> -----	52
<i>Figura 3.8. Principales formas en que se encuentran los metales en el suelo y su extracción por los distintos reactivos utilizados (Ure, 1995).</i> -----	53
<i>Figura 4.1. El río Grande a su paso por los socavones de El Soldado y Los Curas.</i> -----	56
<i>Figura 4.2. Localización de los puntos de muestreo en el río Grande.</i> -----	57
<i>Figura 4.3. Diagrama de Piper de las aguas analizadas en el sector del río Grande.</i> -----	62
<i>Figura 4.4. Diagramas de box and whiskers para constituyentes mayoritarios, elementos minoritarios/traza, Eh y pH en el sector de cabecera del río Grande (G-1).</i> -----	63
<i>Figura 4.5. Socavón del Pelaguindas (GM-2) parcialmente cubierto de vegetación.</i> -----	64
<i>Figura 4.6. Diagramas box and whisker de constituyentes mayoritarios, minoritarios/traza, Eh y pH en GM-2.</i> -----	65
<i>Figura 4.7. Arroyo del Pelaguindas (GM-3) aguas abajo de la salida del socavón.</i> -----	66
<i>Figura 4.8. Diagrama box and whisker de constituyentes mayoritarios, minoritarios/traza, Eh y pH en GM-3.</i> -----	66
<i>Figura 4.9. Diagrama box and whisker de constituyentes mayoritarios, minoritarios/traza, Eh y pH en G-4.</i> -----	67
<i>Figura 4.10. Socavón de Los Curas (GM-5) con los característicos colores rojizo-anaranjados pertenecientes a los oxihidróxidos de Fe.</i> -----	68
<i>Figura 4.11. Diagrama box and whisker de constituyentes mayoritarios, minoritarios/traza, Eh y pH en GM-5.</i> -----	69

Figura 4.12. Diagrama box and whisker de constituyentes mayoritarios, minoritarios/traza, Eh y pH en GM-6. -----	70
Figura 4.13. Socavón del Soldado (GM-6). La salida se encuentra unos metros arriba en la pared vertical, sin acceso, por lo que la toma de muestras se realiza en la cascada. -----	70
Figura 4.14. Diagrama box and whisker de constituyentes mayoritarios, minoritarios/traza, Eh y pH en G-7. -----	71
Figura 4.15. Diagrama box and whisker de constituyentes mayoritarios, minoritarios/traza, Eh y pH en G-8. -----	72
Figura 4.16. Mapa con los diagramas de Stiff de las aguas analizadas en el sector del río Grande. En color azul se representan las aguas de río y en rojo los drenajes mineros. -----	73
Figura 4.17. Diagramas box and whisker de los valores de pH, oxígeno disuelto, conductividad eléctrica (C.E.) y Eh medidos a lo largo del río Grande. -----	74
Figura 4.18.A. Diagramas de box and whisker de los contenidos en Fe y Mn medidos a lo largo del río Grande. -----	75
Figura 4.18.B. Diagramas de box and whisker de los contenidos en Al, As, Ni, Sr, Pb y Zn medidos a lo largo del río Grande. -----	76
Figura 4.19. Mapa con representación gráfica del contenido metálico y semimetálico para su comparación y evolución a lo largo del río Grande. -----	77
Figura 4.20. Evolución temporal de caudal (Q), conductividad eléctrica (C.E.) y contenido en Fe, Mn, Pb y As del río Grande aguas arriba (G1) y aguas abajo (G8) de los drenajes mineros. -----	79
Figura 4.21. Mapa del sector del río de La Campana con localización de los puntos de muestreo. -----	81
Figura 4.22. Diagrama de Piper para las aguas analizadas en el río de La Campana. -----	89
Figura 4.23. Diagramas box and whisker de los constituyentes mayoritarios, minoritarios/traza, Eh y pH en A-1. -----	90
Figura 4.24. Imagen de la bocamina del socavón San Gabriel (AM-2) donde se observan los precipitados de Fe con el típico color anaranjado. -----	91
Figura 4.25. Diagramas box and whisker de los constituyentes mayoritarios, minoritarios/traza, Eh y pH en el socavón de San Gabriel (AM-2). -----	91
Figura 4.26. Diagramas box and whisker de los constituyentes mayoritarios, minoritarios/traza, Eh y pH en AM-3. -----	92
Figura 4.27. Diagramas box and whisker de los constituyentes mayoritarios, minoritarios/traza, Eh y pH en A-4. -----	93
Figura 4.28. Diagramas box and whisker de los constituyentes mayoritarios, minoritarios/traza, Eh y pH en A-5. -----	94
Figura 4.29. Socavón de La Rosa (AM-6), con sus característicos colores rojizos y anaranjados. -----	95
Figura 4.30. Diagramas box and whisker de los constituyentes mayoritarios, minoritarios/traza, Eh y pH en AM-6. -----	96
Figura 4.31. Diagramas box and whisker de los constituyentes mayoritarios, minoritarios/traza, Eh y pH en AM-7. -----	97
Figura 4.32. Salida del arroyo del Boticario bajo la balsa de lodos de La Aquisgrana. -----	97
Figura 4.33. Diagramas box and whisker de los constituyentes mayoritarios, minoritarios/traza, Eh y pH en A-8. -----	98
Figura 4.34. El río de La Campana aguas debajo de la presa de lodos de La Aquisgrana (A-9). Se observan los precipitados rojizos de oxihidróxidos de Fe en el lecho del cauce. -----	99
Figura 4.35. Diagramas box and whisker de los constituyentes mayoritarios, minoritarios/traza, Eh y pH en A-9. -----	100
Figura 4.36. Diagramas box and whisker de los constituyentes mayoritarios, minoritarios/traza, Eh y pH en -----	A-10. 101
Figura 4.37. Diagramas box and whisker de los constituyentes mayoritarios, minoritarios/traza, Eh y pH en A-11. -----	102

Figura 4.38. Diagramas box and whisker de los constituyentes mayoritarios, minoritarios/traza, Eh y pH en AM-13. -----	103
Figura 4.39. Mapa con los diagramas de Stiff de las aguas analizadas en el sector del río de La Campana. En color azul se representan las aguas de río y en rojo los drenajes mineros. -----	104
Figura 4.40. Diagramas de box and whisker de los valores de pH, oxígeno disuelto, conductividad eléctrica (C.E.) y Eh medidos en las diferentes campañas en el río de La Campana. -----	105
Figura 4.41.A. Diagramas de box and whisker de los contenidos en Mn, Fe medidos a lo largo del río de La Campana. -----	106
Figura 4.41.B. Diagramas de box and whisker de los contenidos en Al, Ba, Pb, As, Ni y Sr medidos a lo largo del río de La Campana. -----	107
Figura 4.42. Evolución espacial del contenido en metal(oid)es en el río de La Campana. -----	108
Figura 4.43. Evolución temporal de caudal (Q), conductividad eléctrica (C.E.) y contenido en Fe, Mn, Pb y As en el sector de cabecera (A-1) y en la salida del distrito (A-10) del río de La Campana. -----	109
Figura 5.1. Mapa del sector del río Grande y localización del entorno del socavón de Los Curas. -----	115
Figura 5.2. Concentraciones de Mn y Fe obtenidas en los puntos de muestreo de la zona de Los Curas (río Grande) y resultados calculados para la mezcla teórica (Mix). -----	117
Figura 5.3. Concentraciones de Pb, Sr, Zn y Al obtenidas en los puntos de muestreo de la zona de Los Curas (río Grande) y resultados calculados para la mezcla teórica (Mix). -----	117
Figura 5.4. Índices de saturación (IS) para las principales fases minerales existentes en las aguas de la zona de Los Curas (río Grande) y en la mezcla teórica (Mix). -----	118
Figura 5.5. Diagramas de especiación de Eh/pH (con sistema de referencia H_2 para Eh) para Fe y Mn en las aguas de la zona de Los Curas (río Grande). -----	119
Figura 5.6. Concentraciones de Mn y Fe obtenidas en los puntos de muestreo de la zona de Los Curas (río Grande) y resultados calculados para la mezcla teórica (Mix). -----	121
Figura 5.7. Concentraciones de Pb, Sr, Zn y Al obtenidas en los puntos de muestreo de la zona de Los Curas (río Grande) y resultados calculados para la mezcla teórica (Mix). -----	122
Figura 5.8. Logaritmo de los índices de saturación de las principales fases minerales existentes en la zona de Los Curas (río Grande) y en la mezcla teórica (Mix). -----	123
Figura 5.9. Diagramas de especiación de Eh /pH (con sistema de referencia H_2 para Eh), para Fe y Mn en las aguas de la zona de Los Curas (río Grande). -----	123
Figura 5.10. Mapa del sector del río de La Campana y localización del paraje de La Aquisgrana. -----	125
Figura 5.11. Mezcla de las aguas del socavón de La Rosa (AM-6) con el río de La Campana. -----	126
Figura 5.12. Concentraciones de Fe y Mn obtenidas en noviembre de 2015 (zona de La Aquisgrana, río de La Campana) y resultados calculados para la mezcla teórica (Mix). -----	127
Figura 5.13. Concentraciones de Pb, Sr, Zn, As y Al obtenidas en noviembre de 2015 (zona de La Aquisgrana, río de La Campana) y resultados calculados para la mezcla teórica (Mix). -----	127
Figura 5.14. Logaritmo de los índices de saturación de las principales fases minerales existentes en la zona de La Aquisgrana (río de La Campana) y en la mezcla teórica (Mix). -----	128
Figura 5.15. Diagramas de especiación de Eh /pH (con sistema de referencia H_2 para Eh), para Fe y Mn en las aguas de la zona de La Aquisgrana (río de La Campana). -----	129
Figura 5.16. Detalle de un sapo en el que observa el contraste de color entre su parte emergida y sumergida, producido por la presencia de precipitados de oxihidróxidos de Fe en el agua. De igual forma se observa este contraste entre las rocas sumergidas y las pertenecientes a la ribera. Fotografía tomada en el río de La Campana aguas abajo de A-9. -----	130
Figura 5.17. Concentraciones de Mn y Fe determinadas en los puntos de muestreo de la zona de La Aquisgrana (río de La Campana) y resultados calculados para la mezcla teórica (Mix). -----	131
Figura 5.18. Concentraciones de Pb, Sr, Zn, Al y As obtenidas en los puntos de muestreo de la zona de La Aquisgrana (río de La Campana) y resultados calculados para la mezcla teórica (Mix). -----	132
Figura 5.19. Diagramas de especiación de Eh /pH (con sistema de referencia H_2 para Eh), para Fe y Mn en las aguas de la zona de La Aquisgrana (río de La Campana). -----	132

<i>Figura 5.20. Logaritmo de los índices de saturación de las principales fases minerales formadas en la zona de La Aquisgrana (río de La Campana) y en la mezcla teórica (Mix).</i>	133
<i>Figura 6.1. Localización de los sondeos de investigación en la balsa de lodos de La Aquisgrana.</i>	138
<i>Figura 6.2. Variación con la profundidad de los principales elementos analizados en los sedimentos de La Aquisgrana y límites establecidos por la Junta de Andalucía (LJA) para suelos contaminados.</i>	139
<i>Figura 6.3. Variación con la profundidad de parámetros fisicoquímicos de los sedimentos de La Aquisgrana.</i>	141
<i>Figura 6.4. Data logger recogiendo los datos medidos por los sensores en la balsa de La Aquisgrana.</i>	143
<i>Figura 6.5. Variación con la profundidad de humedad, conductividad eléctrica del agua de poro (C.E.p.), saturación de oxígeno y temperatura en la balsa de La Aquisgrana (registros realizados entre enero de 2013 y octubre de 2015).</i>	144
<i>Figura 6.6. Comparación de la variación del contenido en oxígeno con las diferentes variables registradas a 1 metro de profundidad en la balsa de La Aquisgrana.</i>	146
<i>Figura 6.7. Mapa de situación de la balsa de lodos de La Aquisgrana y localización de puntos de muestreo.</i>	147
<i>Figura 6.8. Localización de los sondeos de investigación en la balsa de lodos de La Manzana.</i>	148
<i>Figura 6.9. Chimenea de drenaje de La Manzana.</i>	150
<i>Figura 6.10. Variación en profundidad de la concentración de metales y metaloides en los sedimentos de la balsa de La Manzana y límites establecidos por la Junta de Andalucía (LJA) para suelos contaminados.</i>	150
<i>Figura 6.11. Variación en profundidad de parámetros fisicoquímicos de los sedimentos de La Manzana.</i>	152
<i>Figura 6.12. Variación con la profundidad de humedad, conductividad eléctrica (C.E.p.), saturación de oxígeno y temperatura en la balsa de La Manzana (registros realizados entre octubre de 2013 y marzo de 2015).</i>	154
<i>Figura 6.13. Comparación de la variación del contenido en oxígeno con las diferentes variables registradas a 1 metro de profundidad en la balsa de La Manzana.</i>	156
<i>Figura 6.14. Mapa de situación de la balsa de lodos de La Manzana y localización de los puntos de muestreo de aguas.</i>	157
<i>Figura 6.15. Diagrama de Piper de las aguas analizadas en el entorno de la balsa de lodos de La Manzana.</i>	161
<i>Figura 6.16. Drenaje procedente de la balsa de lodos de La Manzana.</i>	163



Índice de tablas

Tabla 1.1. <i>Minerales secundarios más comunes formados por efecto del drenaje ácido de mina (Alpers et al., 1994).</i>	6
Tabla 1.2. <i>Minerales más comunes encontrados en las eflorescencias salinas asociadas a DAM (Nordstrom, 1999 b; Buckby et al 2003).</i>	7
Tabla 1.3. <i>Principales elementos movilizados en las aguas en una zona minera metálica (modificado de Plumlee, 1999).</i>	8
Tabla 2.1. <i>Especies minerales halladas en las mineralizaciones de Linares-La Carolina (modificado de Lillo, 1992)</i>	24
Tabla 2.2. <i>Balsas de lodos y escombreras pertenecientes al distrito minero de La Carolina.</i>	31
Tabla 3.1. <i>Puntos de agua incluidos en la red de muestreo hidroquímico del distrito minero de La Carolina.</i>	41
Tabla 3.2. <i>Valores de corrección de Eh, donde a cada rango de temperatura corresponde un potencial de Eh en milivoltios (mV.).</i>	44
Tabla 3.3. <i>Profundidad de colocación de los sensores FD y Pst3.</i>	48
Tabla 3.4. <i>Determinaciones realizadas en las diferentes balsas, donde C.E. corresponde a la conductividad eléctrica, C.O.T. (carbono orgánico total), C. total corresponde a carbono total y S^{2-} es el sulfuro en los sedimentos.</i>	50
Tabla 4.1. <i>Características fisicoquímicas de las aguas en el sector de cabecera del río Grande registradas durante las diferentes campañas llevadas a cabo entre 2011 y 2014 (nd, no detectado; nm, no medido).</i>	58
Tabla 4.1. <i>Características fisicoquímicas de las aguas en el sector medio y final del río Grande registradas durante las diferentes campañas llevadas a cabo entre 2011 y 2014 (nd, no detectado; nm, no medido).</i>	59
Tabla 4.2. <i>Concentración de metal(oid)es en las aguas del sector de cabecera del río Grande registradas durante las diferentes campañas llevadas a cabo entre 2011 y 2014 (nd, no detectado; nm, no medido).</i>	60
Tabla 4.2. <i>Concentración de metal(oid)es en las aguas del sector medio y final del río Grande registradas durante las diferentes campañas llevadas a cabo entre 2011 y 2014 (nd, no detectado; nm, no medido).</i>	61
Tabla 4.3. <i>Concentraciones medias de metal(oid)es en el río Grande en periodos de aguas altas y bajas (nd, no detectado).</i>	80
Tabla 4.4. <i>Características fisicoquímicas de las aguas en el sector de cabecera del río de La Campana registradas durante las diferentes campañas llevadas a cabo entre 2011 y 2016 (nd, no detectado; nm, no medido).</i>	82
Tabla 4.4. <i>Características fisicoquímicas de las aguas en el río de La Campana registradas durante las diferentes campañas llevadas a cabo entre 2012 y 2016 (nd, no detectado; nm, no medido).</i>	83
Tabla 4.4. <i>Características fisicoquímicas de las aguas en el río de La Campana, a su paso por el entorno de la Aquisgrana incluyendo las muestras obtenidas en la balsa de La Aquisgrana (A-12 y AM-13) y en la salida del distrito minero, registradas durante las diferentes campañas llevadas a cabo entre 2011 y 2016 (nd, no detectado; nm, no medido).</i>	84
Tabla 4.5. <i>Concentración de metal(oid)es en las aguas del sector de cabecera del río de La Campana registradas durante las diferentes campañas llevadas a cabo entre 2011 y 2016 (nd, no detectado; nm, no medido).</i>	85
Tabla 4.5. <i>Concentración de metal(oid)es de las aguas en el río de la Campana a su paso por el entorno de la Aquisgrana, registradas durante las diferentes campañas llevadas a cabo entre 2012 y 2016 (nd, no detectado; nm, no medido).</i>	86
Tabla 4.5. <i>Concentración de metal(oid)es de las aguas en el río de la Campana a su paso por el entorno de la Aquisgrana y en la salida del distrito minero registradas durante las diferentes campañas llevadas a cabo entre 2011 y 2016 (nd, no detectado; nm, no medido).</i>	87

Tabla 4.5. Concentración de metal(oid)es de las aguas en el piezómetro localizado en la balsa de lodos de La Aquisgrana registradas durante las diferentes campañas llevadas a cabo entre 2012 y 2016 (nd, no detectado; nm, no medido). -----	88
Tabla 4.6. Concentraciones medias de metal(oid)es en los puntos de muestreo del río de La Campana en aguas altas y bajas. -----	110
Tabla 6.1. Contenido en los principales metales y metaloides de los sedimentos de la balsa de La Aquisgrana. -----	139
Tabla 6.2. Resultados obtenidos para los diferentes parámetros fisicoquímicos analizados en los sedimentos de La Aquisgrana. -----	140
Tabla 6.3. Contenido en metales y metaloides presentes en los sedimentos de balsa de lodos de La Manzana. -----	149
Tabla 6.4. Resultados obtenidos para los diferentes parámetros fisicoquímicos analizados en los sedimentos de La Manzana. -----	151
Tabla 6.5. Parámetros fisicoquímicos y constituyentes mayoritarios en las aguas del entorno de La Manzana registradas durante las diferentes campañas llevadas a cabo entre 2013 y 2014. La profundidad del nivel piezométrico aparece resaltada en negrita; nd, no detectado; nm, no medido. --	158
Tabla I.A. Características fisicoquímicas de las aguas en el sector del río Grande: valores máximos, mínimos, media y mediana desde G-1 a G-4 (nd, no detectado; nm, no medido). -----	189
Tabla I.B. Características fisicoquímicas de las aguas en el sector del río Grande: valores máximos, mínimos, media y mediana desde GM-5 a G-8 (nd, no detectado; nm, no medido). -----	190
Tabla II.A. Características fisicoquímicas de las aguas en el sector del río de La Campana: valores máximos, mínimos, media y mediana desde A-1 hasta A-4 (nd, no detectado; nm, no medido). ---- ¡Error! Marcador no definido.	
Tabla II.B. Características fisicoquímicas de las aguas en el sector del río de La Campana: valores máximos, mínimos, media y mediana desde A-5 hasta A-8 (nd, no detectado; nm, no medido). -----	192
Tabla II.C Características fisicoquímicas de las aguas en el sector del río de La Campana: valores máximos, mínimos, media y mediana desde A-9 hasta A-11, incluyendo las muestras obtenidas en la balsa de La Aquisgrana (A-12 y AM-13) (nd, no detectado; nm, no medido). -----	193
Tabla III. Fichero de entrada (input) de PHREEQC: el apartado de Phases contiene algunas fases minerales que no estaban incluidas en la bases de datos pero que han sido introducidas puesto que se encuentran presentes en las aguas y son importantes para los cálculos. El resto de la tabla contiene las soluciones del entorno de Los Curas, así como las proporciones para el cálculo de la mezcla para el periodo de noviembre de 2013 (seco). -----	194
Tabla IV. Extracto simplificado del fichero de salida (output) de PHREEQC correspondiente a la simulación de la mezcla de aguas en el río Grande para el periodo de noviembre de 2013 (seco). Incluye las concentraciones de los elementos mayoritarios y minoritarios/trazas así como los índices de saturación para las principales fases minerales, tanto de la muestra teórica (MIX) como de los demás puntos considerados. El valor resaltado en negrita en la muestra GM-5 corresponde a la especie Zn(SO4). -----	195
Tabla V. Matriz de correlación en la que observan las relaciones directas (amarillo) e inversas (verde) entre parámetros fisicoquímicos y constituyentes del agua en el sector de Los Curas del río Grande en periodo seco. -----	196
Tabla VI. Fichero de entrada (input) de PHREEQC: el apartado de Phases contiene algunas fases minerales que no estaban incluidas en la bases de datos pero que han sido introducidas puesto que se encuentran presentes en las aguas y son importantes para los cálculos. El resto de la tabla contiene las soluciones del entorno de Los Curas, así como las proporciones para el cálculo de la mezcla para el periodo de febrero de 2013 (húmedo). -----	197
Tabla VII. Extracto simplificado del fichero de salida (output) de PHREEQC correspondiente a la simulación de la mezcla de aguas en el río Grande para el periodo de febrero de 2013 (húmedo). Incluye las concentraciones de los elementos mayoritarios y minoritarios/trazas así como los índices de	

<i>saturación, para las principales fases minerales, tanto de la muestra teórica (MIX) como de los demás puntos considerados.</i>	198
Tabla VIII. Matriz de correlación en la que se observan las relaciones directas (amarillo) e inversas (verde) entre parámetros fisicoquímicos y constituyentes del agua en el sector de Los Curas del río Grande en periodo húmedo.	199
Tabla IX. Fichero de entrada (input) de PHREEQC: el apartado de Phases contiene algunas fases minerales que no estaban incluidas en la base de datos pero que han sido introducidas puesto que se encuentran presentes en las aguas y son importantes para los cálculos. El resto de la tabla contiene las soluciones del entorno de La Aquisgrana, así como las proporciones para el cálculo de la mezcla para el periodo de noviembre de 2015 (seco).	200
Tabla X. Extracto simplificado del fichero de salida (output) de PHREEQC correspondiente a la simulación de la mezcla de aguas en el entorno de La Aquisgrana para el periodo de noviembre de 2015 (seco). Incluye las concentraciones de los elementos mayoritarios y minoritarios/trazas, así como los índices de saturación para las principales fases minerales, tanto de la muestra teórica (MIX) como de los demás puntos considerados.	201
Tabla XI. Matriz de correlación en la que observan las relaciones directas (amarillo) e inversas (verde) entre parámetros fisicoquímicos y constituyentes del agua en el sector de La Aquisgrana, en el río de La Campana, en periodo seco.	202
Tabla XII. Fichero de entrada (input) de PHREEQC: el apartado de Phases contiene algunas fases minerales que no estaban incluidas en la base de datos pero que han sido introducidas puesto que se encuentran presentes en las aguas y son importantes para los cálculos. El resto de la tabla contiene las soluciones del entorno de La Aquisgrana, así como las proporciones para el cálculo de la mezcla para el periodo de febrero de 2014 (húmedo).	203
Tabla XIII. Extracto simplificado del fichero de salida (output) de PHREEQC correspondiente a la simulación de la mezcla de aguas en el entorno de La Aquisgrana para el periodo de febrero de 2014 (húmedo). Incluye las concentraciones de los elementos mayoritarios y minoritarios/trazas, así como los índices de saturación para las principales fases minerales, tanto de la muestra teórica (MIX) como de los demás puntos considerados.	204
Tabla XIV. Matriz de correlación: relaciones directas (amarillo) e inversas (verde) entre parámetros fisicoquímicos y constituyentes del agua en el sector de La Aquisgrana (río de La Campana) en periodo húmedo.	205
Tabla XV.A. Caracterización hidroquímica de las aguas muestreadas en el entorno de la balsa de La Manzana: parámetros fisicoquímicos y constituyentes mayoritarios (nd, no detectado; nm, no medido).	206
Tabla XV.B. Caracterización hidroquímica de las aguas muestreadas en el entorno de la balsa de La Manzana: contenido en metal(oides) (nd, no detectado; nm, no medido).	207



Capítulo 1. Introducción

1.1 Impactos generados por la actividad minera

La actividad minera se caracteriza por generar una gran cantidad de trabajo y de riqueza en los lugares donde se encuentran ubicados los yacimientos. Sin embargo, esta actividad conlleva efectos secundarios generadores de grandes impactos tanto visuales como ambientales. En el caso de la minería metálica cabe destacar que, puesto que en la naturaleza no se suelen encontrar los metales en estado puro, es necesario un procesamiento del material extraído para la obtención de éste. Las civilizaciones de la antigüedad han sido conocedoras de las propiedades de algunos de los minerales conocidos y han hecho uso de ellos. Es con la revolución industrial, iniciada en Inglaterra a finales del siglo XVIII, cuando se produce un desarrollo de la minería a gran escala de modo que afecta vorazmente al medio ambiente.

La actividad minera produce modificaciones importantes en el lugar donde se lleva a cabo. El entorno donde se realiza se ve afectado: así pues, suelo, agua, aire y seres vivos sufren sus consecuencias. Durante el proceso minero, dependiendo del momento en que se generen, los impactos se pueden clasificar en diferentes grupos (Younger et al., 2002; ERMITE-Consortium, 2004):

- impactos generados durante la explotación minera
- impactos generados por las actividades metalúrgicas
- impactos generados tras el cese de la actividad minera

1.1.1 Impactos generados durante la explotación minera

Los impactos generados durante la explotación minera abarcan un amplio conjunto de actividades que los producen. Se incluyen los procesos de excavación, extracción, realización de túneles, pozos y depósito de residuos, entre otros. Todo ello repercute claramente en el suelo de forma directa, dando lugar a deforestaciones que favorecen la erosión de los suelos, ocupación de lugares por los residuos, junto con la destrucción de zonas naturales, etc.

Los residuos correspondientes a la extracción son los generados por el proceso de excavación, hasta llegar a la masa mineralizada que desea explotarse. Pueden contener pequeñas porciones del mineral, pero en ningún caso son rentables. Se acumulan cerca de la zona de trabajo y son denominados escombreras.

En el medio hídrico se producen modificaciones de los cauces generando nuevas vías de flujo preferencial; por otra parte, en el subsuelo en ocasiones las excavaciones alcanzan el nivel piezométrico por lo que se realizan tareas de evacuación del agua para poder continuar la extracción mineral. Todos estos procesos producen afecciones al medio hídrico, como el agotamiento de manantiales, desecación de humedales, pozos, ríos, así como el aporte de aguas de baja calidad a la red de drenaje y por ende contaminación de aguas superficiales, subsidencias y colapsos del terreno. Otro efecto no deseable es la generación de drenaje ácido minero (DAM), que puede aparecer tanto asociado a los residuos sólidos como en el interior de las labores mineras y que será detallado más adelante.

El aire también se ve afectado, ya sea por las cantidades de partículas en suspensión que acoge (producto de las labores mineras) como por la cantidad de combustible que se necesita para transporte de materiales y funcionamiento de maquinaria, a lo que se unen las labores de la industria metalúrgica donde se procesa el mineral.

1.1.2 Impactos generados por las actividades metalúrgicas

Otro tipo de residuos son los generados por el procesado del mineral: en este caso, el material extraído presenta una ley elevada. Se procede a la extracción del mineral mediante procesos de trituración de la roca para separar la ganga de la mena. El objetivo es aglutinar la mayor cantidad de mineral para poder extraerlo. Para lograrlo se somete al resultado de la trituración a un proceso de lavado, separación por gravedad, separación magnética, y se le añaden productos químicos para facilitar la aglutinación y, por tanto, la extracción del mismo. El residuo que genera esta actividad se acumula en balsas de decantación, también llamadas escombreras de finos o de flotación. Estas escombreras de finos contienen restos minerales y grandes cantidades de agua que va perdiendo con el paso del tiempo. Los restos minerales acumulados en las balsas pueden contener especies sulfuradas que pueden alterarse y favorecer la liberación de metal(oid)es, por lo que son estructuras con un alto interés referido al estudio de su potencial de impacto medioambiental.

El producto obtenido como resultado del procesado del mineral es usado por la industria metalúrgica extractiva. Mediante aplicación de calor (pirometalurgia), solventes (hidrometalurgia) o electricidad (electrometalurgia) se consigue romper la estructura cristalina para obtener los elementos de interés. El tratamiento más usado en la antigüedad ha sido la pirometalurgia que ha dado lugar a las famosas fundiciones que se construían a pie de mina generando como residuo las escorias de fundición.

1.1.3 Impactos generados tras el cese de la actividad minera

Tal y como se ha mencionado, la actividad minera genera una gran cantidad de residuos que requieren una gestión adecuada para minimizar su impacto ambiental. No obstante, tras el cese de las actividades mineras aparecen otro tipo de problemas ambientales. En las labores donde se producía la evacuación del agua, tras el cierre y el cese de los bombeos se produce una recuperación del nivel piezométrico, dando lugar a una ocupación de huecos que anteriormente estaban rellenos por las rocas. Esto puede propiciar la formación de lagos, aparición de nuevos manantiales con agua de baja calidad, tipo DMA, o incluso puede provocar subsidencias y reactivación de fallas debido al aumento de la presión intersticial (ERMITE-Consortium, 2004).

1.2 Estado del arte sobre el drenaje ácido de mina

El estudio del drenaje ácido minero (DAM) está ligado principalmente a la minería de sulfuros. La multitud de elementos asociados que presenta, como Pb, Fe, Cu, Ni, etc., han hecho que las mineralizaciones de sulfuros hayan sido y sean una de las grandes industrias mineras de la historia a nivel mundial. El mineral más representativo es la piritita (FeS_2), aunque

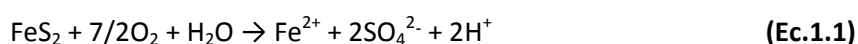
sulfuros como marcasita (FeS_2), pirrotina (Fe_{1-x}S), galena (PbS) y esfalerita (ZnS), entre otros, completan una larga lista de minerales conocidos y explotados por el hombre. El gran problema que presenta este tipo de minería, y en concreto estos minerales, es la oxidación de los sulfuros, lo que produce la generación de DAM. Éste permite la liberación de los elementos asociados como arsénico, cobre, cobalto, cadmio, cromo, hierro, mercurio, níquel, plomo, etc. Se considera un grave problema y ha sido ampliamente estudiado (Evangelous et al., 1995 y 1998; Preint y Mull, 1998; Holmes y Crundwell, 2000; Plumlee et al., 1999; Rimstidt y Vaughan, 2003; Heikkinen et al., 2009; Nordstrom, 2011 a y b; Smuda et al., 2014; Lindsay et al., 2015).

Debido a que la pirita es uno de los sulfuros más abundantes en la naturaleza, se ha estudiado su oxidación como principal proceso generador de DAM. En este proceso están involucradas reacciones químicas, microbiológicas y electroquímicas. Estas reacciones pueden seguir mecanismos diferentes en función de la interacción del mineral con el oxígeno disuelto, y con el hierro férrico, así como la presencia de minerales y microorganismos catalizadores como el MnO_2 o *Thiobacillus ferrooxidans*, entre otros (Blowes et al., 2004; Daoud et al., 2006; Alice, 2013; Downing, 2014).

Por otra parte, numerosos estudios han sido realizados tratando de buscar soluciones al problema que representa el DAM basadas en nuevas utilidades de estos efluentes líquidos. De este modo, algunos de los trabajos realizados proponen diferentes usos tales como fuentes de energía, componentes para pinturas, abonos, etc. (Simate y Ndlovu, 2014; Bejan y Bunce, 2015). De esta manera, en algunos casos el DAM pasaría de ser un residuo a ser un recurso.

1.2.1 Oxidación de la pirita y formación del drenaje ácido minero

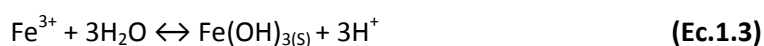
El proceso de oxidación de la pirita se puede describir, de forma simplificada, considerando que produce un mol de hierro ferroso, dos moles de hidrogeniones y dos moles de sulfatos por cada mol de pirita oxidada (Singer y Stumm, 1970) (Ec.1.1):



Esta reacción provoca un incremento de los sólidos disueltos en el agua y una disminución del pH debido a la liberación del hierro ferroso, los sulfatos y los protones. Si el oxígeno es abundante y hay suficiente cantidad en el medio, el Fe^{2+} disuelto puede ser oxidado a Fe^{3+} , consumiendo acidez en el proceso (Ec.1.2):

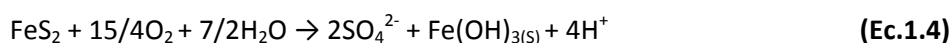


En este proceso el pH tiene un importante papel, puesto que si alcanza valores entre 2.3 y 3.6 el ion férrico se hidroliza y precipita como hidróxido férrico o ferrihidrita $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (Ec.1.3), de modo que, al generarse más hidrogeniones, el pH desciende aún más (Biggam et al., 1996 a).

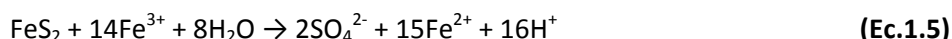


El resultado es la formación de una solución cargada de metales y con un pH bajo que se denomina drenaje ácido de mina (DAM). El $\text{Fe}(\text{OH})_3$ precipita y forma minerales típicos como la goetita (FeOOH) y la hematita (Fe_2O_3). Por otra parte, los sulfatos producen otras reacciones asociadas a la hidrólisis del ión férrico, que dan lugar a la formación de sulfatos de hierro hidratado (oxihidroxisulfatos), como schwertmannita ($\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6(\text{SO}_4)$) y jarosita ($\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$), entre otros. Estas fases son conocidas como minerales secundarios del DAM, que además aportan los colores rojizos típicos asociados a este proceso de precipitación, formando las pátinas que recubren los cauces por los que circulan aguas ácidas.

Si combinamos todas las reacciones anteriores, se obtiene que por cada mol de pirita oxidada se liberan al medio 4 moles de hidrogeniones. Este proceso hace que descienda el pH del agua y permite hacerse una idea de las aportaciones de H^+ que puede generar (Ec.1.4):



La oxidación de la pirita está basada en la adsorción del O_2 y el H_2O por el Fe^{2+} de la superficie del mineral. Como resultado, se forman en su superficie oxihidróxidos intermedios. En condiciones ácidas el mayor oxidante de la pirita es el Fe^{3+} (Singer y Stumm, 1970), mientras que en condiciones alcalinas lo es el oxígeno (Luther, 1987). Por tanto, la formación de oxihidróxidos en la superficie del mineral procedente de la oxidación de pirita por oxígeno, favorece que el sulfuro siga oxidándose, esta vez por Fe^{3+} (Ec.1.5):



El Fe^{2+} procedente de la reacción 1.5 puede ser re-oxidado por el oxígeno disuelto disponible, alimentando el ciclo representado en las reacciones 1.2, 1.3 y 1.5. Si el oxígeno se agota, la reacción 1.5 puede proseguir porque la reacción 1.3 está en equilibrio, de manera que, en la solución puede resultar la especie Fe^{2+} como la predominante (Younger et al., 2002).

Hay algunos factores que condicionan la limitación en la generación de aguas ácidas, como es el hecho de que no todos los minerales sulfurados presentan el mismo grado de reactividad. Los sulfuros de plomo, cobre, cinc, etc., son mucho menos reactivos que la pirita o la marcasita. Esto viene dado porque al oxidarse forman minerales poco solubles que encapsulan las partículas de sulfuro aislándolas del agua y del aire, e impidiendo con ello que continúe la reacción (Singer y Stumm, 1970). Otro de los factores puede ser la disponibilidad de oxígeno controlada por el transporte difusivo. La difusión es el proceso dominante por el que el oxígeno penetra en el subsuelo y favorece los procesos oxidativos. No obstante, la presencia de agua en los poros limita el flujo de oxígeno debido a que la difusividad del mismo en las aguas de filtración es 10.000 veces menor que en el aire contenido en los poros. Además, cabe tener en cuenta la tortuosidad del terreno, así como la distancia con respecto a la superficie, puesto que todo ello ralentiza el proceso de difusión del oxígeno.

Esto queda reflejado en la primera ley de Fick:

$$\text{FO}_2 = D \cdot d\text{O}_2/dx \quad (\text{Ec.1.6})$$

Donde F corresponde al flujo difusivo de oxígeno, medido en $\text{mol/m}^2\cdot\text{s}$. Es decir, es la cantidad de una sustancia (oxígeno en este caso) que pasa por un área en un tiempo determinado.

D corresponde al coeficiente de difusión efectiva o difusividad, medido en m^2/s .

$d\text{O}_2$ corresponde a la concentración de oxígeno medida en mol/m^3

dx corresponde a la profundidad medida en metros.

Es importante también considerar el tamaño de las partículas minerales, puesto que a menor tamaño las partículas presentan una mayor superficie de reacción, hecho que favorece la velocidad de las reacciones (Troeh et al., 1982; Mbonimpa et al., 2003; Aachib et al., 2004; Kohfahl y Pekdeger, 2007; Kohfahl et al., 2007 y 2010).

1.2.2 Formación de minerales secundarios

Como se ha descrito anteriormente, existen ciertos minerales que se forman a partir de las diferentes reacciones que ocurren en la oxidación de los sulfuros, concretamente de la pirita. Este fenómeno ocurre cuando el producto de solubilidad de un mineral es alcanzado en el agua y produce la formación de minerales secundarios. La precipitación de estos minerales provoca una transferencia de metales y sulfatos desde la fase acuosa a la sólida. Estos minerales se pueden formar en la propia superficie de la pirita o lejos de la masa mineral por procesos de oxidación, dilución, mezcla de lixiviados, neutralización por aguas alcalinas, etc. Los principales minerales secundarios que se pueden encontrar asociados al DAM se presentan en la tabla 1.1 (Alpers et al., 1994).

Tabla 1.1. Minerales secundarios más comunes formados por efecto del drenaje ácido de mina (Alpers et al., 1994).

Mineral	Fórmula
Akaganeita	$\text{FeO}(\text{OH}, \text{Cl})$
Alunita	$\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$
Balsalunita	$\text{Al}_4(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_{10}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Boehmita	$\text{AlO}(\text{OH})$
Ferrihidrita	$\text{Fe}(\text{OH})_3$
Gibbsita	$\text{Al}(\text{OH})_3$
Goetita	FeOOH
Hematita	Fe_2O_3
Jarosita	$\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$
Jarosita-Na	$\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$
Jarosita-H	$(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$
Jarosita-Pb	$\text{Pb}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$
Jurbanita	$\text{Al}(\text{SO}_4)(\text{OH})_5\text{H}_2\text{O}$
Lepidocrocita	FeOOH
Schwertmannita	$\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6(\text{SO}_4)$

Entre estos minerales, cabe destacar la ferrihidrita ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) como uno de los minerales secundarios característicos en los entornos de las aguas de mina, por lo que presenta una gran importancia. Entre las características que posee destaca la de disponer de una cinética más rápida que los otros oxihidróxidos y, por tanto, ser susceptible de precipitar y de este modo retirar Fe de la solución. Otra de las características que presenta es su gran capacidad de

adsorción. Se debe principalmente a la presencia de una alta superficie específica que favorece una fuerte interacción con los iones metálicos (Younger et al., 2002). De este modo, consigue adherir elementos a su superficie y promover el fenómeno de la coprecipitación. De esta forma, se convierte en una fase importantísima, puesto que es capaz de reducir no solo la cantidad de Fe en el agua, sino también la de otros elementos que se encuentran adheridos a ella, como As, Mn y Pb, entre los más frecuentes.

Otro proceso asociado al DAM es la formación de eflorescencias salinas (tabla 1.2). Este fenómeno se produce por procesos de evaporación intensa del DAM, que da lugar a la generación de estos precipitados. Estas sales son altamente solubles en agua, por lo que cuando se producen precipitaciones o crecidas en los cauces, se vuelven a disolver y se produce un transporte de los metales disueltos por las aguas superficiales y subterráneas (Nordstrom, 1999 b; Hammarstrom et al., 2005; Smuda et al. 2007).

Estas sales se encuentran a menudo en los bordes de los ríos y de las galerías de desagüe. Al incorporarse nuevamente a la red de drenaje en las épocas húmedas, provocan un aumento de la concentración de los metales en las aguas produciendo una mayor contaminación.

Tabla 1.2. Minerales más comunes encontrados en las eflorescencias salinas asociadas a DAM (Nordstrom, 1999 b; Buckby et al 2003).

Mineral	Fórmula ideal	Mineral	Fórmula ideal
Aluminocopiapita	$Mg^{2+}Fe_4^{3+}(SO_4)_6(OH)_2 \cdot 20H_2O$	Halotriquita	$Fe^{2+}Al_2(SO_4)_4 \cdot 22H_2O$
Alunógeno	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 17H_2O$	Hexahidrita	$MgSO_4 \cdot 6H_2O$
Anhidrita	$CaSO_4 \cdot H_2O$	Magnesocopiapita	$Fe^{2+}Fe_4^{3+}(SO_4)_6(OH)_2 \cdot 20H_2O$
Barita	$BaSO_4$	Mallardita	$MnSO_5$
Bianchita	$ZnSO_4 \cdot 6H_2O$	Melanterita	$Fe^{2+}SO_4 \cdot 7H_2O$
Calcantita	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	Romboclasa	$HFe^{3+}(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$
Copiapita	$Al_2/3Fe_4^{3+}(SO_4)_6(OH)_2 \cdot 20H_2O$	Römerita	$Fe^{2+}Fe_2^{3+}(SO_4)_4 \cdot 14H_2O$
Coquimbita	$Fe_2^{3+}(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$	Rozenita	$Fe^{2+}SO_4 \cdot 4H_2O$
Epsomita	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	Szomolnokita	$Fe^{2+}SO_4 \cdot H_2O$
Ferricopiapita	$Fe_5^{3+}(SO_4)_6O(OH) \cdot 9H_2O$	Voltaita	$K_2Fe_5^{2+}Fe_4^{3+}(SO_4)_{12} \cdot 18H_2O$
Goslarita	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	Yeso	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$

1.2.3 Atenuación natural de las aguas ácidas

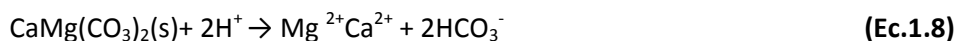
La composición química de las aguas de cualquier zona depende en gran parte de los materiales por los que circula. En el caso de las zonas de minería metálica de sulfuros, cabe esperar la formación del DAM por la oxidación y disolución de los sulfuros. No obstante, se ha de tener en cuenta que estas mineralizaciones pueden llevar asociados carbonatos, aluminosilicatos, etc. que pueden dar lugar a reacciones de neutralización del ácido sulfúrico generado por la oxidación de la pirita.

La procedencia de los principales elementos movilizados característicos de una zona minera metálica se resume en la tabla 1.3. De todos estos minerales, los carbonatos son los que tiene un mayor efecto neutralizador de la acidez.

Tabla 1.3. Principales elementos movilizados en las aguas en una zona minera metálica (modificado de Plumlee, 1999).

Elemento	Material geológico de procedencia
Al	Aluminosilicatos
As	Arsenopirita, pirita
Ba	Feldespatos, aluminosilicatos, barita
Ca	Yeso, anhidrita, calcita, fluorita, dolomita, Ca-Silicatos, etc.
Co	Sulfuros, aluminosilicatos
Cr	Silicatos máficos
K	Feldespato potásico, mica
Mg	Dolomita, anfíboles, piroxenos, clorita
Mn	Carbonatos, aluminosilicatos, silicatos de Mn
Na	Feldespato sódico, mica
Ni	Sulfuros, olivino y otros silicatos máficos
Pb	Sulfuros y feldespatos
Si	Silicatos

La calcita y la dolomita son bastante comunes en los materiales geológicos y presentan unas tasas de disolución elevada, sobre todo la calcita. Ésta neutraliza la acidez al disolverse, consumiendo H^+ y aportando Ca^{2+} y HCO_3^- al agua. No obstante, la dolomita también contribuye a este proceso de neutralización de la acidez (Ec.1.7 y 1.8):



Los silicatos y aluminosilicatos también toman parte en el proceso neutralizador, aunque con menor capacidad que los carbonatos.

1.2.4 Problemática y tratamientos de remediación del drenaje ácido minero

Como se ha comentado anteriormente, el DAM constituye, por lo general, un grave problema ambiental. Sus principales efectos contaminantes vienen causados por la cantidad de elementos nocivos que transporta, así como su bajo pH, que puede alterar el equilibrio en los diferentes medios donde se reciba. De este modo, en los lugares de paso y de depósito, el principal problema ocurre con el bajo valor de pH y la liberación de los metales y metaloides en el suelo. Este proceso imposibilita el normal crecimiento de las plantas e incluso puede afectar a su morfología. Otro de los efectos es que produce una reducción en la actividad de los organismos a pH bajo, de manera que se limita la transformación de materia orgánica, la aireación y el drenaje de los suelos. En esta misma línea, cabe destacar que, debido al transporte y por tanto al contacto con otros materiales, por ejemplo carbonatados, el DAM puede experimentar una elevación del pH y de este modo se producirá una precipitación de los óxidos de Fe que contiene. Esto puede generar la formación de costras que impida la vida

tanto en los suelos, como en el lecho de los ríos, afectando así al ecosistema de la zona. Del mismo modo, los peces directamente incorporan a su dieta los metales pudiendo causarles la muerte. De manera indirecta, el DAM puede modificar el pH evitando el crecimiento del plancton y provocando la muerte de las especies acuáticas (Simate y Ndlovu, 2014).



Figura 1.1. Drenaje ácido generado en la descarga del socavón de Los Curas (sector del río Grande)

En lo que se refiere al ser humano, el principal problema se presenta debido a la permanencia de los metales y metaloides en el medio ambiente durante largos periodos de tiempo. Su incorporación a las cadenas tróficas hace que, cuando lleguen los alimentos al ser humano, éste los incorpore en la dieta, acumulándose metal(oid)es en los órganos y glándulas. Esto puede contribuir a la aparición de enfermedades crónicas o a la inhibición de las funciones vitales de los organismos (Garland, 2011).

Debido al problema que supone el DAM para la naturaleza, por su alto poder contaminante, se han realizado gran cantidad de estudios con el objetivo de conocer sus efectos, intentar evitar su formación y liberación o plantear métodos de remediación, dependiendo de los casos. Al mismo tiempo, se ha ido planteando la posibilidad de poder usar los diferentes elementos que ofrece el DAM, de modo que no solo se tratase de una neutralización de sus efectos nocivos, sino que se pudiera aprovechar por sus características en diferentes campos. La gran cantidad de metales, semimetales y sulfatos que presenta, así como la energía que puede desprenderse de las reacciones acaecidas en su seno, han despertado el interés para su uso como recurso, lo que antes era considerado como un residuo (Sahoo et al., 2013).

Los estudios preventivos proponen actuar sobre aquellos agentes principales que favorecen la formación del DAM, como la entrada de aire y agua, las bacterias ferroxidantes o los minerales que contienen sulfuro. En primer lugar, cabe destacar que las técnicas para eliminar las bacterias no han obtenido buenos resultados (Sahoo et al., 2013). Normalmente porque es una tarea extremadamente difícil y también puede promover el transporte de H^+ , lo que haría disminuir el pH. En cuanto al aislamiento de los agentes atmosféricos, se ha propuesto, por ejemplo, cubrir las posibles zonas que puedan generar DAM, con cubiertas aislantes como arcillas, hormigón, entre otros (Sahoo et al., 2013; Amos et al., 2015). Otra propuesta es cubrir estas zonas directamente con agua, mediante la construcción de una presa, pero esto sólo sería viable en zonas húmedas. Otro método radica en la desulfuración, que consiste en la aplicación de una espuma que produce un alto contenido en sulfuro y un bajo contenido en residuo sulfuroso el cual es aplicado como cobertera en las balsas de lodos evitando la acidificación del cuerpo interior (Sahoo et al., 2013).

El estudio de la remediación de DAM se ha relacionado siempre con la aplicación de procesos que fueran capaces de elevar el pH del agua. De este modo, tradicionalmente se ha considerado que si los metales asociados a los sulfuros, como Fe^{3+} , Cu, Zn, Ni, etc., se liberaban a pH ácido, el modo de retenerlos era elevando el pH. Realmente se produce la retención de estos elementos, pero también se puede producir la movilidad de otros que pueden ser igualmente perjudiciales para el medio ambiente. El proceso que tiene lugar con valores de pH alcalinos es la formación de (hidr)oxianiones que liberan elementos como As, Sb, Se y Mo (Lindsay et al., 2015). En este sentido se podría asociar a los conocidos como drenajes mineros alcalinos o drenajes mineros neutros (DNM, por sus siglas en inglés), que pese a su naturaleza alcalina pueden presentar contenidos elevados en metal(oid)es, igual que el DAM (Dold, 2006; Heikkinen et al., 2009; Lindsay et al., 2009a; Majzlan et al., 2011; Lalinská-Voleková et al., 2012). No obstante, el drenaje minero alcalino no es siempre perjudicial, puesto que no necesariamente ha de liberar estos metal(oid)es si no se encuentran en el entorno. Sin embargo, el DAM siempre es perjudicial para el entorno, puesto que independientemente de las concentraciones de metal(oid)es que pueda o no presentar en disolución siempre tiene un carácter ácido.

Entre los procesos que producen la neutralización del drenaje ácido, destaca el de disolución de carbonatos, que es el más común (mencionado anteriormente), junto con la disolución de oxihidróxidos y la de silicatos. Otro modo de atenuación de drenaje ácido es el propio transporte del DAM aguas abajo en los cauces donde se vierte. En su desplazamiento, el DAM puede sufrir fenómenos de precipitación-disolución, así como de sorción-desorción, redox y biogeoquímicos que pueden favorecer la retención o liberación de los metal(oid)es pesados (Nordstrom, 2011 a). Uno de los mecanismos que favorece el proceso de precipitación y formación de minerales secundarios es la evaporación. Se observan concentraciones de éstos en forma de costras, tanto en la ribera de los cauces como en las zonas superficiales de las balsas de lodos mineros. La formación de minerales secundarios como yeso, ferrihidrita, goetita, lepidocrocita o jarosita, que incluyen Cu, Ni, Zn, As y Sb, permite la retirada de estos metal(oid)es del sistema (Lindsay et al., 2015).

Se han realizado numerosos estudios en los últimos años para tratar de desarrollar métodos que permitan mitigar los efectos perjudiciales del DAM y para el drenaje minero alcalino. En primer lugar se describen los correspondientes al DAM.

Cabe diferenciar entre los tratamientos activos y los tratamientos pasivos. Los primeros requieren de una inversión constante de tiempo y dinero que se hace a través de la adición de reactivos alcalinos como la cal apagada (CaO) o hidratada (Ca(OH)_2) u otros reactivos como pueden ser el amoníaco (NH_3) o el hidróxido de sodio (NaOH) para neutralizar la acidez (Skousen et al., 1998; Johnson y Hallberg, 2005).

Los tratamientos pasivos, por su parte, se basan en procesos naturales para neutralizar la acidez y oxidar o reducir y precipitar contaminantes metálicos. Normalmente se usan para pequeños caudales y no necesitan demasiado mantenimiento, lo que los hace menos costosos que los activos. Para elegir el tratamiento más conveniente han de tenerse en cuenta diferentes factores como la química del agua, la topografía local y la tasa de flujo.

Skousen et al. (2016) realiza una revisión de algunos de los tratamientos pasivos más utilizados en la actualidad. Estos tratamientos pasivos han ido mejorando e incrementándose a lo largo de los años para mitigar los efectos del DAM y se basan principalmente en procesos biológicos y geoquímicos. Entre los sistemas biológicos cabe citar los humedales anaeróbicos, humedales de flujo vertical, biorreactores y lechos de eliminación de Mn. Por su parte, entre los sistemas geoquímicos se incluyen los drenes anóxicos de caliza, los canales abiertos con lecho de caliza, los lechos de lixiviación constituidos por escoria de acero, los pozos de derivación y los canales de oxidación de Fe a bajo pH, entre otros.

En lo relativo al tratamiento del drenaje minero alcalino, Trumm y Pope (2015) han realizado estudios sobre tratamientos pasivos con resultados satisfactorios. Estos autores proponen oxigenar los drenajes para permitir la oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} y promover la formación de ferrihidrita, con el objetivo de aprovechar sus propiedades para adsorber elementos como As y Zn y de este modo favorecer la coprecipitación. La eliminación del Mn se produce al elevar el pH por encima de 8, ya que minerales como rodocrosita se sobresaturan y precipitan. También precipitan Mn en forma de oxihidróxidos y óxidos como pirolusita.

Otro de los métodos para mitigar los metales en el drenaje alcalino es mediante humedales aeróbicos, donde el Fe y Mn son oxidados y precipitados (Skousen et al, 2016).

1.3 Antecedentes

El estado químico de las aguas tanto superficiales como subterráneas cada vez tiene mayor importancia dentro de la sociedad. Por esta razón, las normas de calidad ambiental en el ámbito de la política de aguas establecidas por la Directiva Marco del Agua 2000/60/CE han ido incorporando en la última década nuevas medidas específicas de controles de la contaminación y normas de calidad ambiental, reflejadas en el reglamento europeo 2008/105/CE. En concreto, dentro del marco de protección de las aguas, las normativas citadas se centran en la definición del estado químico de las masas de agua subterránea y en el análisis de tendencias significativas de aumento del contenido en cualquier contaminante.

La lista mínima de contaminantes de origen natural para los cuales los estados miembros deben establecer valores umbral incluye As, Cd, Pb, Hg, NH_4^+ y SO_4^{2-} . Todos ellos, a excepción del amonio, tienen un origen natural, claramente ligado a zonas con minería metálica.

En este sentido, hay que señalar que la contaminación asociada a la existencia de minas abandonadas es un problema creciente debido a unas mayores exigencias de la actual legislación reguladora de la calidad del agua y del estado medioambiental. En el caso de antiguas zonas mineras, clausuradas antes de que existieran leyes reguladoras de la restauración de espacios mineros, es característica además la existencia de grandes acumulaciones en superficie de residuos minero-metalúrgicos.

En este contexto, la finalidad de esta Tesis es contribuir a la aplicación de las directivas de aguas de la comunidad europea en Andalucía mediante un estudio integrado de la calidad de las aguas (superficiales y subterráneas) y del potencial de contaminación de las escombreras abandonadas en el antiguo distrito minero de La Carolina. Para ello, se cuenta con la información obtenida en el marco de un proyecto financiado por el Instituto de Estudios Giennenses, referido a la caracterización hidroquímica de los cauces del sector de La Carolina (el río Grande y el río de La Campana) y de los vertidos mineros que actualmente se producen en los mismos (Hidalgo et al., 2010). Estos trabajos previos indican que, en el distrito minero de Linares-La Carolina predominan las aguas de mina de carácter alcalino, aunque con elevados contenidos en Fe, Mn, Pb y Sr en ciertos sectores. También han permitido identificar la existencia de drenajes ácidos de mina en determinadas zonas del sector de La Carolina.

En relación a los residuos minero-metalúrgicos en España, existen gran cantidad de zonas mineras abandonadas, de las cuales se han realizado estudios sobre su afección al medio ambiente. Casos como las minas ubicadas en la Faja Pirítica (Huelva), en la Sierra de la Unión en Cartagena (Murcia) o en Reocín (Asturias), son claros ejemplos de minería metálica abandonada. Sus estudios han contribuido de modo importante al desarrollo de esta Tesis. Cabe citar la existencia de un inventario nacional de balsas de lodos mineros (IGME, 1985), aunque, este inventario solo incluye información básica relativa a localización, tipología y dimensiones de las balsas.

Los primeros trabajos de investigación realizados en el distrito minero de La Carolina se refieren principalmente al marco geológico general y a las mineralizaciones filonianas (Azcárate y Argüelles, 1971; Ríos, 1977; Fontboté, 1982; Lillo, 1992;). Posteriormente, Gutiérrez (2007) edita un libro sobre la historia de la minería en Sierra Morena. Este libro aporta gran cantidad de datos sobre las explotaciones mineras, dando una idea bastante cercana de la productividad e importancia que pudo alcanzar el distrito minero de La Carolina.

En relación a la presencia de metales totales en suelos y presas hay que citar los trabajos de Martínez (2002), Martínez et al. (2007, 2008 a y b) y los estudios de la distribución del contenido en Mn, Fe y Pb en suelos, escombreras y sedimentos de El Mabrouki et al. (2001 y 2003), todos ellos referidos al área de Linares. Por otra parte, de la Torre et al. (2010) realizan un estudio de las eflorescencias salinas que se encuentran tanto en las balsas de lodos mineros como en las riberas de los ríos en La Carolina, e identifican la presencia de Fe, Cu y Pb asociados a estos precipitados altamente solubles y fáciles de incorporar a la red fluvial.

Posteriormente, Rojas et al. (2012) realizan un estudio para determinar el contenido de metales totales que aparecen en las balsas de lodos de Linares y La Carolina, así como en algunos de los suelos adyacentes. De la misma manera, se determinó la movilidad de los metales contenidos en estos depósitos, mediante la técnica de extracción selectiva. Estos trabajos ponen de manifiesto la presencia de numerosas balsas de lodos con elevado contenido en elementos pesados y la existencia de amplios sectores de suelos y sedimentos con altas concentraciones en metales y metaloides.

La tendencia actual a nivel internacional es abordar el estudio integral de este tipo de escombreras de lodos mediante análisis de su estructura interna, localización de los frentes de oxidación y estudio mineralógico e hidrogeoquímico, entre otros, con objeto de conocer la dinámica de estos residuos mineros en cuanto a liberación de contaminantes metálicos al medio hídrico. Entre las publicaciones relacionadas con esta temática, hay que destacar los trabajos de Kohfahl et al. (2006, 2007, 2008, 2010 y 2011).

1.4 Objetivos

El distrito minero de La Carolina se presenta como un magnífico escenario de estudio para conocer la relación existente entre las labores mineras subterráneas, así como los residuos generados por dicha actividad, y el medio natural donde se encuentran ubicados, referido fundamentalmente a las afecciones derivadas sobre el medio hídrico. Por ello, uno de los objetivos de esta Tesis es evaluar los niveles naturales de fondo hidroquímico y analizar las tendencias de ciertos elementos contaminantes en las masas de agua subterránea.

Además, se quiere destacar la particularidad del distrito minero seleccionado para este estudio. En él existen diferencias significativas en las litologías de las rocas de caja, en las gangas, en los tipos de afecciones antrópicas y en las condiciones hidrodinámicas entre distintas concesiones mineras. Por tanto, se considera muy adecuado como zona piloto para analizar la influencia de tales parámetros en la movilidad de elementos metálicos, otro de los objetivos de esta Tesis.

Además, el distrito minero se localiza en sectores de cabecera del río Guadalquivir, en la subcuencas de los ríos Grande y de La Campana que alimentan el embalse del Rumblar. Estos cauces reciben las aguas de mina procedentes de las antiguas explotaciones subterráneas, actualmente inundadas y descargando por gravedad a través de los numerosos socavones mineros que desaguan en estos cauces tributarios del embalse. La caracterización hidrogeoquímica de las aguas superficiales de los ríos Grande y de la Campana, así como el análisis de la variabilidad temporal de la calidad de sus aguas es otro de los objetivos de esta Tesis.

Por su elevado contenido en metales y sulfuros, las balsas de lodos pueden presentar un alto potencial contaminante para su entorno. El agua de lluvia que se infiltra en las balsas de lodos también puede generar lixiviados enriquecidos en metales y sulfatos que llegarían a contaminar las aguas. Este potencial contaminante de las balsas va a depender no solo del contenido en pirita y otros sulfuros, sino también de su estado de oxidación, que va a permitir la movilidad o la retención de los metales.

Todo ello justifica que otro de los objetivos propuestos en esta Tesis sea la caracterización del potencial contaminante de las presas de residuos (estudio mineralógico, estructura interna y grado de oxidación de las balsas de lodos, análisis de lixiviados y modelización geoquímica), así como la delimitación del riesgo ambiental de éstas.

1.5 Estructura de la Tesis

Tras un primer capítulo de introducción, en el que se describen los impactos producidos por la actividad minera, así como el concepto de DAM y una revisión actualizada sobre técnicas que abordan su remediación, esta Tesis cuenta con 6 capítulos más que a continuación se describen.

El capítulo 2 presenta el área de estudio sobre la que se ha realizado la Tesis. Describe sus características climáticas, hidrológicas e hidrogeológicas, los usos del suelo y la geología del terreno.

El capítulo 3 describe los métodos de trabajo que se han utilizado en las diferentes etapas de la investigación, diferenciando entre trabajo de campo, laboratorio y gabinete.

El capítulo 4 muestra la caracterización hidroquímica del distrito minero, referida tanto a aguas superficiales como subterráneas y analiza la evolución espacio-temporal de su calidad fisicoquímica.

El capítulo 5 analiza los procesos hidroquímicos que tienen lugar en la zona de Los Curas (río Grande) y en la zona de La Aquisgrana (río de La Campana). Para ello se han utilizado como herramienta de ayuda programas de modelización hidroquímica (PHREEQC 3.1.7).

El capítulo 6 describe las principales balsas de lodos estudiadas, mediante el análisis de su estructura interna, caracterización geoquímica y análisis de los procesos que ocurren en su interior y que dan lugar a afecciones al medio ambiente.

El capítulo 7 contiene las conclusiones y recomendaciones obtenidas y aplicables según lo estudiado en esta Tesis.



Capítulo 2. El distrito minero de La Carolina

El distrito minero de La Carolina se encuentra situado en Sierra Morena (Jaén), al norte de la provincia de Jaén. Explotado desde la antigüedad, ha atraído el interés del ser humano por su contenido en sulfuros de Pb, Fe, Cu y, en menor cantidad, Ag. Concretamente, las mineralizaciones encontradas son principalmente galena, pirita, blenda y calcopirita, siendo la galena el principal mineral explotado.

Los romanos e incluso los fenicios iniciaron algunas tareas mineras por la zona. No obstante, no es hasta el siglo XVIII cuando existe un mayor interés por las mineralizaciones. Esto promueve la construcción de los primeros asentamientos exclusivamente dedicados a los trabajos mineros. Un buen ejemplo puede ser la fundación del poblado de La Carolina por orden del Rey Carlos III.



Figura 2.1. El río Grande aguas arriba de la entrada al distrito minero.

Las mineralizaciones halladas en este distrito minero competían con las halladas en la sierra de Gádor en Almería. En estas últimas, el plomo era más fácil de extraer y por tanto los costes eran menores. No obstante, a mediados de siglo XIX comienza a agotarse el mineral almeriense lo que produjo que las mineralizaciones del distrito de La Carolina comenzasen a adquirir mayor importancia (Gutiérrez, 2007).

En los años siguientes la cantidad de mineral extraído incrementó, de tal modo que llevó a España a ser líder mundial con más de 85051 toneladas extraídas por encima de las 74569 procedentes de Inglaterra. Entre los años 1875 y 1876 se sobrepasan las 87800 toneladas. En 1877 se produce una importante crisis que afectó de modo considerable a los precios del plomo y desde entonces tanto los precios como las extracciones no se recuperaron

totalmente en el distrito minero. Seguidamente y después de varios años, la tendencia era a mantenerse o ir perdiendo productividad. En el primer tercio del siglo XX comenzaron a caer las producciones debido a la bajada general de precios, el encarecimiento de las extracciones y el progresivo agotamiento de los filones. Fue en la década de los 60 del siglo XX cuando las compañías mineras, en un último intento de mantenimiento de los trabajos mineros, comenzaron a interesarse en los residuos que se acumulaban en las escombreras. Iniciaron una tarea de extracción de mineral de éstas mediante el método de relave y flotación. A pesar de los intentos por mantener las labores, la escasez de mineral y los altos costes de extracción llevaron al cierre en 1982 (Gutiérrez, 2007).

2.1 Situación geográfica y clima

En la provincia de Jaén se pueden diferenciar tres zonas climáticas principales: dos de ellas son montañosas (Sistemas Béticos y Sierra Morena) y la otra es la correspondiente al valle del Guadalquivir.

La zona donde se ubica el distrito minero corresponde a la zona montañosa de Sierra Morena (al norte de la provincia de Jaén) y ocupa una vasta extensión de terreno, en la cual se encuentran ubicadas las poblaciones de La Carolina y El Centenillo (Baños de la Encina). Presenta una climatología mediterránea semiárida con temperaturas variables a lo largo del año, irregulares precipitaciones y una fuerte insolación. La precipitación media anual desde el periodo de 1971 hasta el año 2000 presenta unos valores medios de 500 mm en La Carolina y temperaturas medias anuales de 16-17 °C (Medio Ambiente Junta de Andalucía, 2016). Las temperaturas máximas son de 42 °C y las mínimas son de -5 °C.

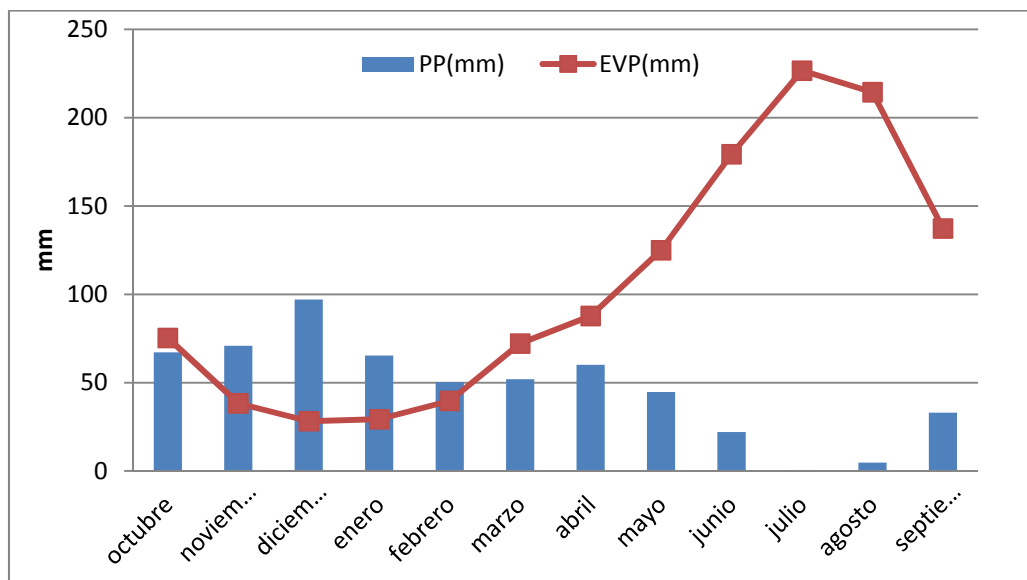


Figura 2.2. Precipitación (PP) y evapotranspiración potencial (EVP) durante un año hidrológico medio en la cuenca del distrito minero de La Carolina

Las precipitaciones registradas entre 2011 y 2014 permiten ver la distribución estacional de periodos húmedos y secos. Los periodos más húmedos están comprendidos entre los meses de octubre a marzo, siendo noviembre y diciembre los que más

precipitaciones registran. Por otra parte, el resto de meses son más secos y con mayores temperaturas. El máximo de temperatura se alcanza en los meses de verano, concretamente en el mes de julio, lo que implica que la mayor evapotranspiración potencial ocurra en este periodo (fig.2.2). Durante el periodo de estudio de esta Tesis la pluviometría registrada ha estado por encima de la media interanual.

2.2 Usos del suelo

La provincia de Jaén se caracteriza por una amplia variedad en cuanto al uso del suelo. Presenta casi un 54% de zona cultivada mientras que un 43% corresponde a superficie no cultivada y un 3% es correspondiente a masas de agua y zonas urbanas (fig.2.3).

La superficie cultivada se divide a su vez entre un 81% que corresponde a cultivos de secano y el 19% restante pertenece a regadío.

De los cultivos de secano, el olivar ocupa un 77% mientras que el resto pertenece a los herbáceos, barbechos y frutales. Los herbáceos ocupan un 80%, sobre todo el cereal de invierno y con mucha menor presencia, un escaso 10%, corresponde a los cultivos industriales. El restante 10% de las tierras de secano están en barbecho y una pequeña parte (1%) pertenece a frutales.

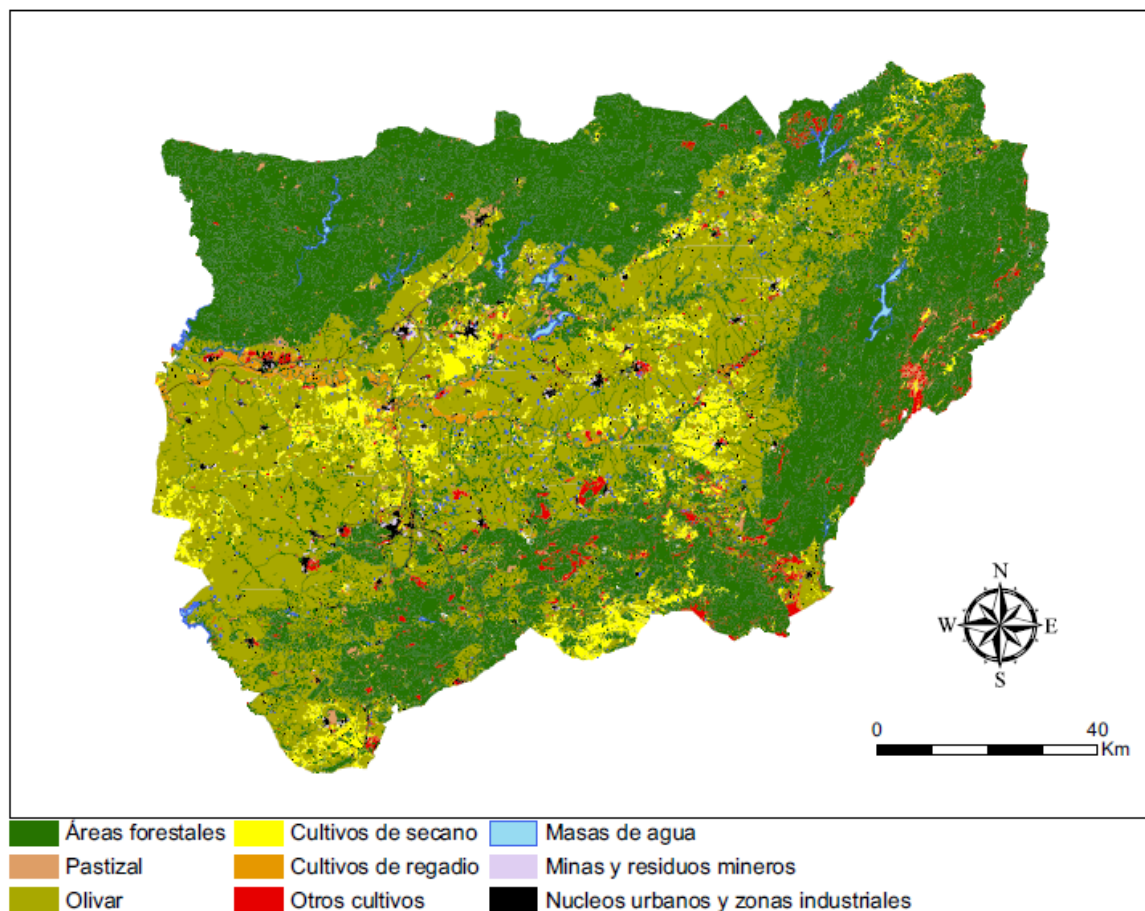


Figura 2.3. Mapa de usos del suelo de la provincia de Jaén (modificado de Agenda 21).

El 19% correspondiente a regadío tiene un cultivo mayoritario que es nuevamente el olivar, ocupa un 73% de la extensión regada. El 21% representa a los herbáceos que los constituyen los cereales, hortalizas y cultivos forrajeros. Del 6% restante, un 3% corresponde a frutales barbechos y terrenos no ocupados.

Tanto en secano como en regadío, el olivar destaca por encima de todos con un 76%, ocupando una extensión de casi 600.000 hectáreas de superficie cultivada.

En cuanto a terreno sin labrar (43%), cabe destacar que la provincia de Jaén cuenta con varios parques naturales en su haber, como son el de Sierra de Cazorla Segura y las Villas, el parque natural de Sierra Mágina y el parque natural de Despeñaperros, entre otros. De este 43% sin laboreo, la masa forestal ocupa un 70% frente al 21% del pastizal y el resto es matorral y otro tipo de vegetación. La masa forestal se compone principalmente de coníferas, y el resto con frondosas solas o asociadas a coníferas. Los más comunes son el pino salgareño, el negral, carrasco y piñonero (Agenda 21 Provincia de Jaén, 2005).

El distrito minero de La Carolina se encuentra en el Parque Natural de Despeñaperros, en Sierra Morena, donde prácticamente la totalidad es superficie sin labrar. Está surcado por dos ríos principales: el río Grande y el río de La Campana, que se verán con más detalle en el apartado 2.4.

La cuenca del río Grande se encuentra en su totalidad en el parque natural, rodeado de masa forestal. Al ser un río de montaña, no presenta llanuras de inundación amplias ni riberas cultivables, por lo que la actividad agrícola en esta zona es muy pobre. Sus riberas están ocupadas por vegetación forestal y restos de la actividad minera, como escombreras y galerías de drenaje de los filones.

La cuenca del río de La Campana se extiende sobre varias zonas. La zona norte se encuentra dentro del Parque Natural de Despeñaperros, mientras que la salida hacia el suroeste queda fuera del parque pero en zona de monte bajo. Por tanto, en la zona norte el suelo está ocupado por la vegetación forestal, mientras que en la mitad sur se reparte entre olivar de secano y terreno dedicado a la ganadería bovina. Tanto en la zona forestal como en la zona suroeste de esta cuenca, se encuentran restos mineros como escombreras, balsas de lodos y drenajes de labores mineras.

2.3 Marco geológico

El distrito minero de La Carolina se sitúa en la cara sureste de Sierra Morena en el borde oriental de la Zona Centro Ibérica (fig.2.4, Julivert et al., 1972). Litológicamente está formado por materiales paleozoicos con una cobertera mesozoica que se sitúa discordante sobre éstos y un Mioceno también discordante (fig.2.5).

El Paleozoico consta fundamentalmente de materiales cuarcíticos y pizarrosos (Ordovícico-Devónico) y areniscas y pizarras (Carbonífero inferior). Se trata de materiales pertenecientes a la orogenia Varisca y presentan un alto grado de deformación. Fundamentalmente se distinguen dos etapas de deformación. Una primera compresiva que genera un plegamiento general de la zona y una segunda definida como una deformación

heterogénea y que queda reflejada por la formación de unas bandas de cizalla (Rodríguez et al., 2000).

Posteriormente, en el Tardihercínico-alpino ocurren una serie de fenómenos de fracturación que afectan tanto al Paleozoico como a la cobertera mesozoica-miocena-cuaternaria. Se distinguen tres etapas (Doblas et al., 1994 a, b):

- Una primera etapa extensional. Definida como dúctil-frágil, presenta una serie de fracturas con direcciones prácticamente N-S que son las causantes del colapso gravitacional del orógeno.
- La segunda etapa es transcurrente. Presenta un eje de compresión máxima ENE-OSO que hace que se reactiven los sistemas anteriores y crea nuevas fallas transcurrentes N40-55E.
- La tercera etapa es nuevamente extensional y debido a estos esfuerzos se generan estructuras tipo graben.

Este episodio extensional generó el desarrollo de un magmatismo generalizado a escala global en el Macizo Hespérico durante el Tardihercínico. Posteriormente, en un momento tardío de la formación del cuerpo intrusivo, se produjo una circulación de los fluidos a través de las fallas extensionales, generadas anteriormente, que finalmente dio lugar a las mineralizaciones existentes en la zona (IGME, 1977; Lillo, 1992; Doblas et al., 1994 a; y Lillo et al., 1998).

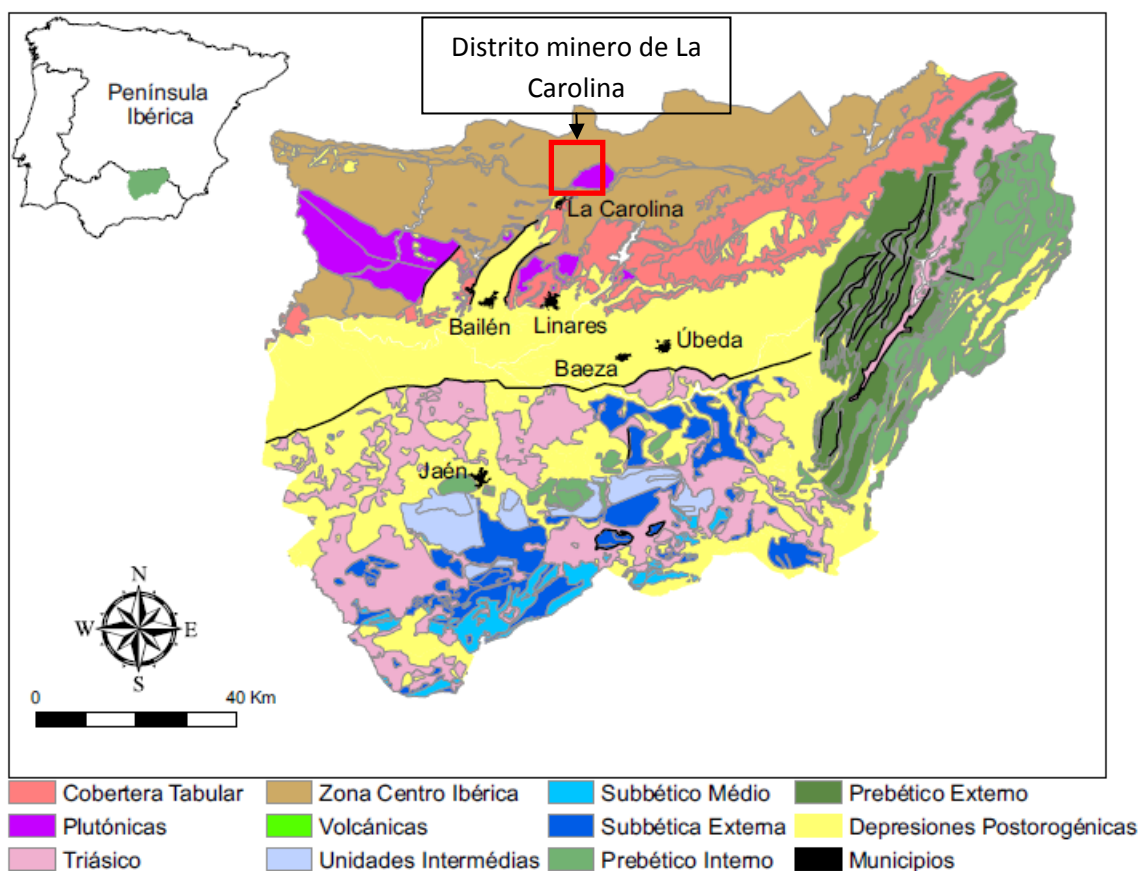


Figura 2.4. Mapa geológico simplificado de la provincia de Jaén (modificado de DEA 100, 2009) y localización del distrito minero de La Carolina.

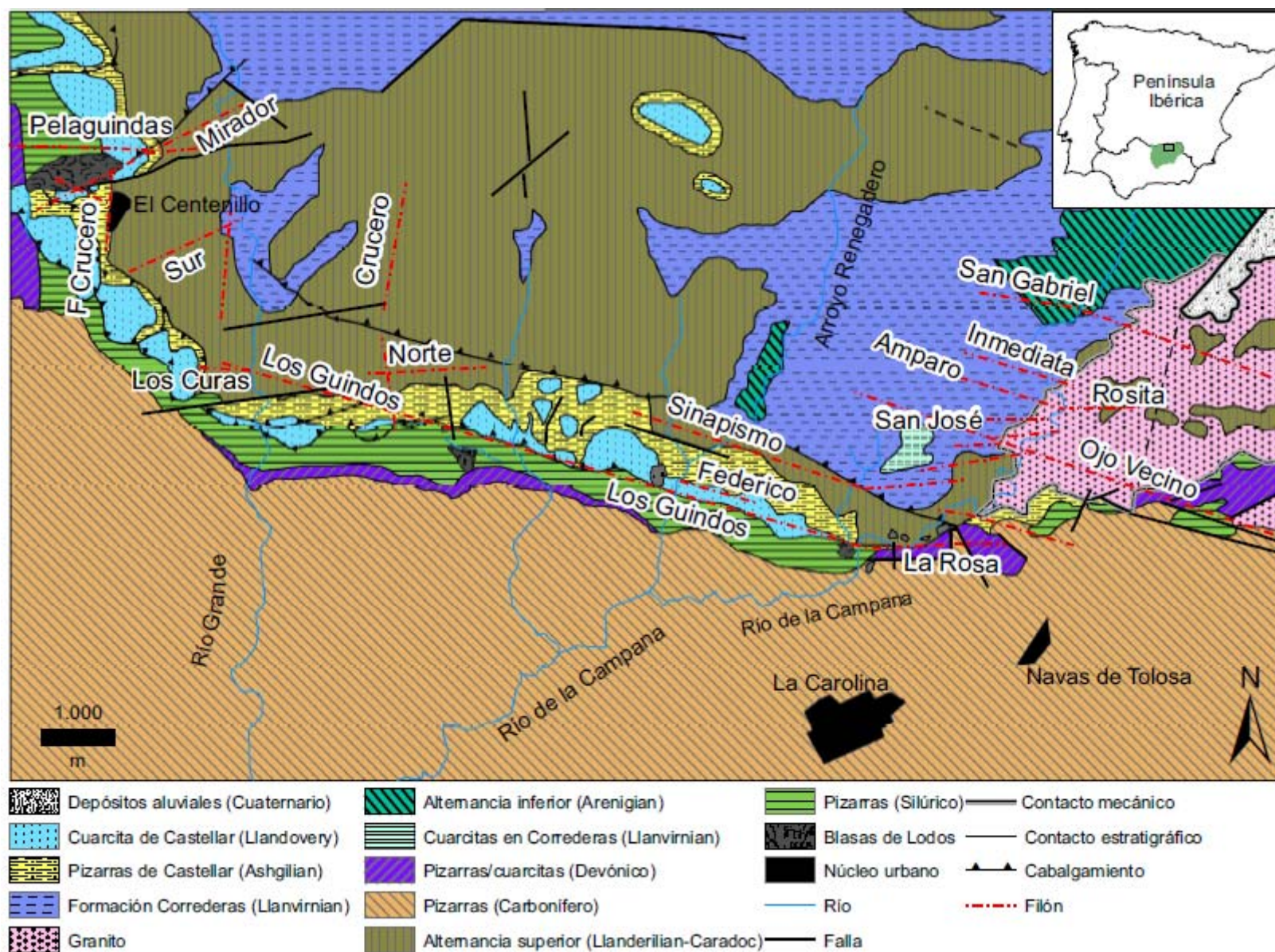


Figura 2.5. Mapa geológico del distrito minero de La Carolina (modificado de Hidalgo et al., 2010).

Debido al emplazamiento de estos magmas, el zócalo varisco se encuentra afectado por un metamorfismo regional de grado muy bajo, que desarrolla únicamente fenómenos de recristalización por presión (Azcárate y Argüelles, 1971; Fontboté, 1982; Lillo, 1992; Ríos, 1977).

La serie litoestratigráfica contiene rocas con edades desde el Paleozoico hasta el Triásico principalmente y en algunos lugares se encuentran algunos restos de Mioceno y Cuaternario (fig.2.6).

El Paleozoico se compone fundamentalmente de pizarras y cuarcitas con grauvacas y a veces calizas cristalinas y microconglomerados. Se pueden diferenciar una serie de unidades. Una primera unidad del Ordovícico inferior que corresponde a cuarcita armoricana con espesores próximos a 500 metros.

Sobre esta se sitúa la denominada Alternancia Inferior, que contiene alternancias de cuarcitas, areniscas cuarzosas y pizarras arenosas con espesores de 200 metros.

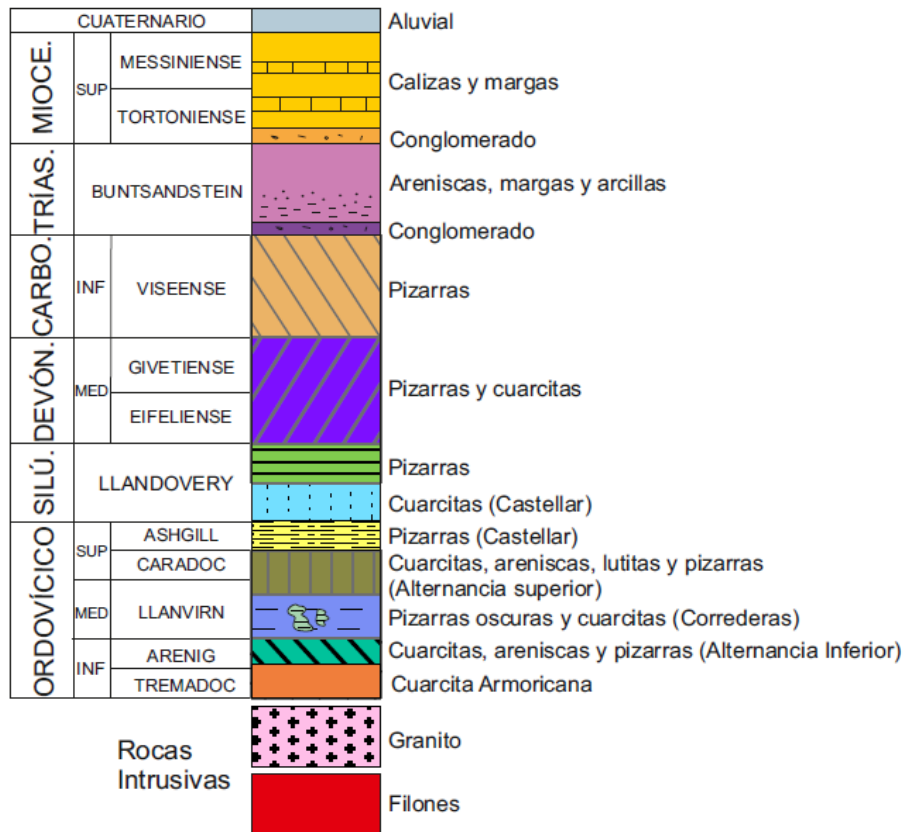


Figura 2.6. Columna estratigráfica del distrito minero de La Carolina (modificada de la Hoja 884 La Carolina 1:50.000 IGME).

Ya en el Ordovícico medio se encuentran unas pizarras oscuras con espesores de 600 metros que reciben el nombre de Formación Correderas. En el Ordovícico medio superior se encuentra la Alternancia Superior, con alrededor de unos 500 metros de espesor y una sucesión alternante de cuarcitas, areniscas, lutitas y pizarras. Sobre estas se sitúan las pizarras de Castellar, que pertenecen al Ordovícico superior y presentan unos espesores de 100-130

metros y que, según algunos autores, presentan niveles carbonatados. Al Silúrico inferior pertenecen las cuarcitas de Castellar con espesores de 40-70 metros.

Esta sucesión paleozoica también contiene pizarras silúricas y alternancias de pizarras y cuarcitas devónicas y pizarras grises del Carbonífero inferior (IGME, 1977).

El cuerpo granítico presenta un tamaño de grano grueso a medio; son granodioritas y pórfidos. Se encuentran en las bandas de cizalla dúctil frágiles de deformación Varisca (Lillo, 1992). Las rocas encajantes, tanto paleozoicas como triásicas, se ven afectadas y desarrollan un metamorfismo térmico de contacto apareciendo minerales como andalucita, cordierita y biotita (Sánchez y Aparicio, 1969).

Las rocas triásicas se emplazan sobre el Paleozoico en el Este con espesores que llegan a los 500 metros y sobre el granito en el Oeste con espesores menores. Esta diferencia de espesor es debida a que la intrusión granítica elevó los materiales triásicos y estos han sido erosionados hasta los niveles endurecidos. Los materiales que los constituyen son una serie de capas horizontales formadas por arenas muy finas y arcillas. En otras zonas aparecen facies químicas superpuestas a estos sedimentos, formadas por yesos estratificados y calizas dolomíticas (Sánchez y Aparicio, 1969).

Posteriormente, se depositaron los sedimentos del Mioceno, formados por margas y calizas que se encuentran discordantes sobre los materiales triásicos. La fase extensional que produce la orogenia alpina genera en esta zona los graben comentados anteriormente, por lo que estos materiales cuentan con espesores variables que se incrementan hacia el sureste (Rodríguez et al., 2000).

2.3.1 Yacimientos y mineralizaciones

La entrada de los fluidos que dieron lugar a las mineralizaciones en forma de filones se produjeron durante el Tardihercínico. Estos filones presentan gran variedad de longitud, llegando a alcanzar en algunos casos varios kilómetros (Los Guindos), aunque su espesor, de modo general, es centimétrico. Su dirección predominante es E-O y en cuanto a la mineralización cabe diferenciar entre las menas y las gangas (Sánchez y Aparicio, 1969; Lillo, 1992; Rodríguez et al., 2000).

Las menas se componen fundamentalmente de galena, esfalerita y sulfuros de hierro, como pirrotita, pirita, marcasita y calcopirita. Otras mineralizaciones aparecen en cantidades trazas, como pueden ser algunos sulfuros de plata y sulfosales tipo argentita, discrasita y freibergita. También se han encontrado sulfuros y óxidos de cobre tipo cubanita, chalcólita, cuprita, así como cobre nativo. Por otro lado, minerales como nicolita y arsenopirita también han sido hallados y algunos sulfuros de bismuto. En lo relativo a las gangas cabe destacar como principal la ankerita, seguida del cuarzo, sílice amorfa, barita y calcita, y en menores cantidades caolinita e incluso fluorita (tabla 2.1, IGME, 1977; Lillo, 1992).

Tabla 2.1. Especies minerales halladas en las mineralizaciones de Linares-La Carolina (modificado de Lillo, 1992)

Mineralizaciones de Pb-Ag y Zn	
Galena	(Pb,Ag,Sb)S
Boulangerita	Pb ₅ Sb ₄ S ₁₁
Polibasita	Ag ₁₆ Sb ₂ S ₁₁
Pirargirita	Ag ₃ SbS ₃
Freibergita	(Ag,Cu) ₁₀ (Fe,Zn) ₂ Sb ₄ S ₁₃
Discrasita	Ag ₃ Sb
Argentita	Ag ₂ S
Cerusita	PbCO ₃
Sulfuros y óxidos de cobre	
Bornita	Fe ₂ CuS ₃
Cubanita	FeCu ₅ S ₄
Calcopirita	FeCuS ₂
Covellita	CuS
Calcocita-Diagenita	Cu ₂ S
Tetraedrita	CuSSb
Cuprita	CuO ₂
Tenorita	CuO
Azurita	Cu ₃ (OH) ₂ (CO ₃) ₂
Malaquita	Cu ₂ CO ₃ (OH) ₂
Minerales con Ni y cobalto	
Nicolita	NiAs
Bravoita	NiFeS ₂
Ullmanita	SbNiS
Linnaetita	(CoNiFeCu) ₃ S ₄
Löllingita	(CoNiFe)As ₂
Minerales con Fe	
Pirita	FeS ₂
Marcasita	FeS ₂
Pirrotita	FeS _{1+x}
Arsenopirita	FeSAs
Lepidocrocita	γFeOOH
Goetita	αFeOOH
Minerales con bismuto	
Bismuto nativo	Bi
Bismutinita	Bi ₂ S ₃
Emplectita	(BiCu)S ₂
Cosalita	(Bi ₂ Pb ₂)S ₅
Minerales pertenecientes a las gangas	
Ankerita	Ca(Mg,Fe,Mn)(CO ₃) ₂
Cuarzo	SiO ₂
Sílice amorfa	SiO ₂
Calcita	CaCO ₃
Aragonito	CaCO ₃
Barita	BaSO ₄
Fluorita	CaF ₂

No obstante, de modo particular, se han diferenciado variaciones en la composición mineralógica en los filones, lo que ha permitido clasificarlos en dos sectores: La Carolina y El

Centenillo. En todo el distrito minero se producen variaciones composicionales de vena a vena y de sector a sector. La diferencia principal no se encuentra tanto en las menas sino más bien en las gangas. De este modo, la esfalerita, por ejemplo, es mucho más abundante en el sector de La Carolina que con respecto al área de El Centenillo. Así mismo ocurre con los carbonatos como ankerita y calcita, de manera que la ankerita se encuentra presente en concentraciones variables tanto en los filones de La Carolina como de El Centenillo, mientras que la calcita se encuentra en mayores concentraciones en los filones pertenecientes a La Carolina (Lillo, 1992).

2.4. Hidrología e hidrogeología

El distrito minero de La Carolina se encuentra ubicado en la cuenca hidrográfica del Guadalquivir, en la zona noreste, en una pequeña subcuenca de 49154 hectáreas (DEA 100, 2009) conocida como cuenca del Rumblar. Está surcada por tres ríos principales, el río Pinto, el río Grande y el río de La Campana, que aportan sus aguas al embalse del Rumblar. En esta zona, la topografía de la cuenca es accidentada, con gran cantidad de valles, barrancos y cerros. Esta característica del terreno facilitó el drenaje de las labores mineras por la propia acción de la gravedad, mediante la excavación de multitud de socavones mineros. Los ríos Grande y de La Campana son los encargados de recoger las aguas vertidas por las labores mineras y transportarlas hacia el embalse, que es usado para regadío y abastecimiento de agua potable (fig.2.7).

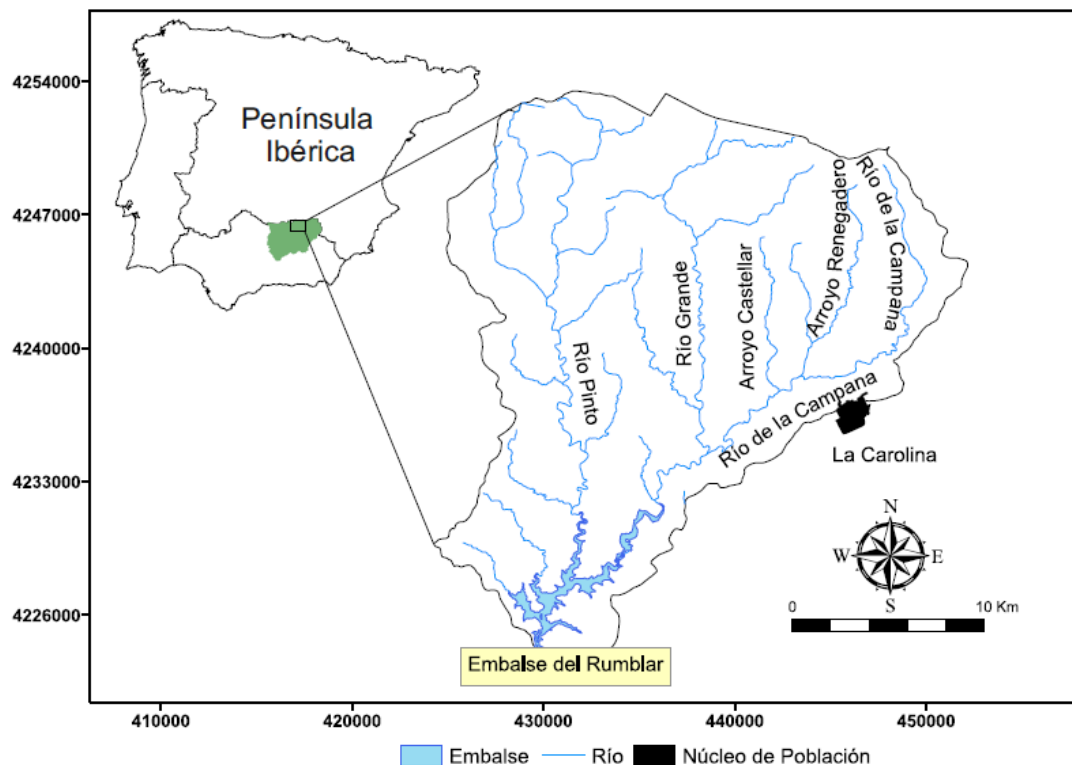


Figura 2.7. Detalle de la cuenca hidrográfica donde se encuentran los ríos Grande y de La Campana, responsables de drenar el distrito minero, así como el embalse del Rumblar, al cual alimentan (modificado de DEA 100, 2009).

Tomando como referencia el mapa topográfico perteneciente a la base de datos del DEA 100 (2009), se define al río Grande como un río de montaña con una longitud cercana a los 22 km. Su caudal es variable: durante el periodo de estudio de la Tesis entre 2012 hasta

2016 se ha llegado a medir desde los 80 L/s en periodos de estiaje, donde la mayor parte de los aportes provienen de las galerías mineras, hasta más de 1000 L/s en periodos húmedos.

El río de La Campana comienza en la montaña y va suavizando su pendiente entrando en monte bajo, que es donde se une con el río Grande. Presenta una longitud de unos 33 km (DEA 100, 2009), pero su caudal, medido durante las 12 campañas de campo realizadas en el marco de esta Tesis, suele ser menor que el presentado por el río Grande, de modo que en verano es frecuente encontrar caudales de unos 10 L/s, mientras que en la época más húmeda se han llegado a medir caudales superiores a 800 L/s.

Caracterizada como una zona de materiales ígneos y metamórficos, fundamentalmente cuarcitas, filitas y pizarras, los acuíferos en esta zona eran escasos y de poco interés antes del inicio de la actividad minera. No obstante, se realizaron túneles de desagüe en las minas para deprimir el nivel piezométrico en los trabajos, por lo que parece ser que había cierta presencia de agua en estos materiales. De este modo, fueron los propios mineros, en su afán de extraer mineral, los que generaron una cantidad de huecos que hoy día actúan como acuíferos en esta zona. Del mismo modo, los túneles que abrieron para el drenaje de las labores actúan a día de hoy como manantiales que drenan el conjunto del macizo rocoso. Dado el poco interés hidrogeológico de la zona, son muy escasos los estudios realizados, por lo que la información existente es relativamente escasa. Hidalgo et al. (2010) analizaron en este sector un total de 30 puntos de aguas subterráneas, de los que 28 corresponden a desagües de mina.

2.5 Principales filones y sociedades mineras

Son muchas las mineralizaciones que forman el distrito minero de La Carolina y la característica principal es su presencia en forma de filones con longitudes de centenares de metros, incluso hasta de kilómetros, y grosores variables en centímetros (fig.2.8). Las mineralizaciones fueron tan importantes que permitieron la ubicación de diversas concesiones sobre un mismo filón. Tanto por su longitud como por la cantidad de mineral extraído se citan los filones y sociedades más importantes en los siguientes apartados.

2.5.1 El filón de Los Guindos

Es el filón más importante de La Carolina; tanta es su importancia que dio nombre a una de las sociedades mineras más reconocidas de todo el distrito, llamada Sociedad Minera del Guindo. Su dirección es O 15° N y presenta una inclinación prácticamente vertical. Se extiende longitudinalmente en más de 14 km con una potencia media que ronda los 1,50 metros (siendo de los pocos que superan los espesores centimétricos). Se encuentra encajado en cuarcitas y pizarras del Silúrico, siendo en las primeras donde tiene mayor potencia. Debido a su longitud y potente mineralización, se situaban sobre él varias concesiones mineras. En la zona oriental se situaban las concesiones de La Aquisgrana, mientras que por la parte occidental se encontraban La Culebrina, El Soldado, Los Curas y La Manzana, entre otras (fig.2.8).

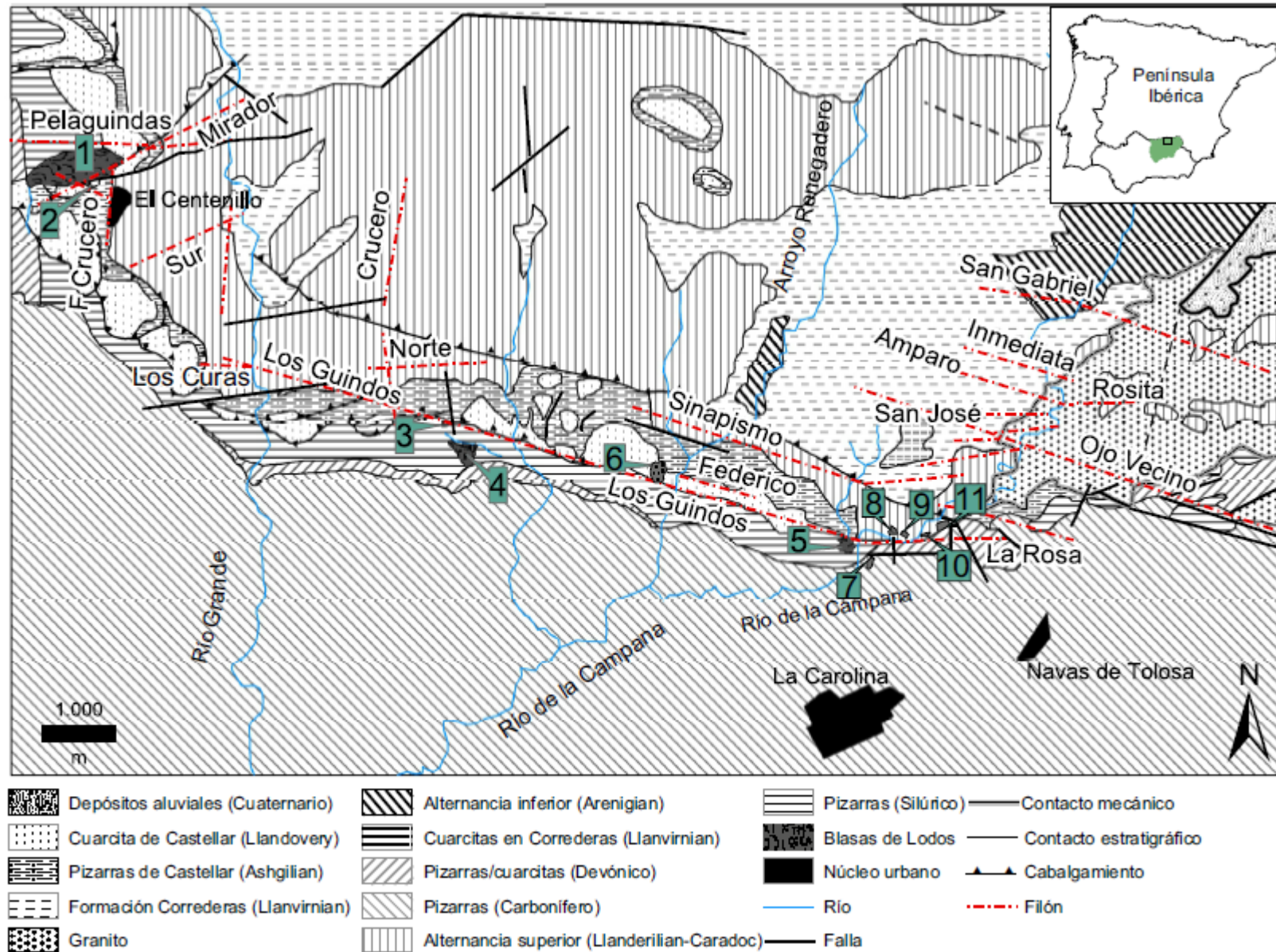


Figura 2.8. Mapa geológico del distrito minero donde se identifican los principales filones así como las balsas de lodos localizadas en la zona de estudio (modificado de Hidalgo et al., 2010).

Los primeros trabajos realizados sobre este filón datan de 1844; en ese momento las técnicas usadas eran bastante primitivas, de modo que los trabajos sólo se realizaban por encima del nivel piezométrico (Gutiérrez, 2007).

2.5.2 Sociedad Minera El Guindo

Fue fundada en 1899 con grandes beneficios obtenidos desde esa fecha. La Urbana, San Alberto, y La Manzana son las concesiones más importantes. Como dato cabe destacar que en 1907 se superaron las 10000 t/año. Esta sociedad contaba con la tecnología más moderna de la época basada en la energía eléctrica. Este hecho permitía la mayor eficacia en todos los trabajos, como la extracción, desagüe de los pozos, perforación mecánica, trituración de minerales, talleres y alumbrado (Gutiérrez, 2007).

2.5.3 La Aquisgrana

La Aquisgrana y el grupo de concesiones que la formaban situaban sus labores sobre el filón de Los Guindos mayoritariamente y en el de La Rosa (fig.2.8). Se registraron en inicio dentro de otra de las grandes sociedades mineras de la época, como era Stolberg y Westfalia, pero con el paso de los años fue absorbida por la Sociedad de Los Guindos. Entre 1901 y 1911 se obtuvieron unas producciones medias anuales de 1500 t. A finales de la siguiente década, los filones de Los Guindos y La Rosa, situados en esta zona, fueron disminuyendo paulatinamente su metalización de modo que en 1929 se decidió terminar los trabajos. Años antes, en 1922, en La Manzana comenzaron las últimas labores mineras que se realizarían en todo el distrito minero, eran los llamados talleres para el tratamiento de mixtos. Éstos se encargaban de tomar los residuos de extracción depositados en las escombreras y someterlos a períodos de lavado y flotación para la extracción del posible mineral residente en ellas; de este modo comienza la construcción de los lavaderos para finos de alto rendimiento (Gutiérrez, 2007).

Con el mercado del plomo bastante inestable, se propuso la reducción de costes. Este hecho hace que en 1927 se instalase junto al pozo de La Manzana un lavadero central que al año siguiente sería ampliado para construir un lavadero de flotación, que funcionaba a pleno rendimiento en 1930. En los años venideros, la escasez de mineral en todo el distrito, hace que las labores se orienten a los lavaderos de flotación que empezaban a emerger. De este modo en 1969 se construye un nuevo lavadero en La Manzana, con una capacidad diaria de tratamiento de 700 t y otro en La Aquisgrana, con una capacidad diaria de 500 t. Los siguientes años vinieron marcados por las pérdidas económicas y en 1985 fueron clausuradas las minas que se encontraban sobre el filón de Los Guindos (Gutiérrez, 2007).

Las profundidades máximas aquí alcanzadas las obtuvo el pozo de La Manzana que llegó a su máxima profundidad a 670 metros (Gutiérrez, 2007).

2.5.4 Filón de La Rosa

Sobre este filón existe poca información, aunque sí se conoce que armaba en las pizarras carboníferas con una dirección E-O y presentaba diferencias en cuanto al espesor, debido a cambios bruscos en su morfología, que pasaba a ser un stockwork muy rico en galena.

2.5.5 Filón Soldado

En la parte más occidental del filón de Los Guindos se encontraba la concesión de El Soldado (fig.2.8). En sus comienzos, allá por 1869, las labores eran pequeñas con unas 77 t/año máximo para llegar a unas 1500 t/año en 1908. Sin embargo esta zona del filón no llegó a ser explotada durante mucho tiempo, debido a la escasez de mineral en 1911 aunque continuaron los trabajos relacionados hasta 1948 (Gutiérrez, 2007).

2.5.6 Los Curas

Situado también en la zona más occidental del filón de Los Guindos, el filón de Los Curas cortaba a éste en el tramo final (fig.2.8). Armaba en pizarras y cuarcitas del Silúrico con una potencia de unos 80 cm. Durante los primeros años presentó un alto rendimiento. Las mineralizaciones se presentaban de manera nodular en todo el filón. Debido a su ubicación, el desnivel del terreno facilitaba que la extracción se hiciera mediante galerías horizontales o socavones, de este modo el coste de la explotación era mucho menor. Su producción era de unas 400 a 500 t trimestralmente. Tuvo actividad ininterrumpida hasta 1911, cuando se abandonó por la pobre metalización, aunque hasta 1948 hubo actividad minera intermitente (Gutiérrez, 2007).

2.5.7 Filones en El Centenillo

El poblado minero de El Centenillo se encuentra ubicado en el corazón de Sierra Morena (fig.2.8). Presenta varios filones de importante mineralización: Mirador, Pelaguindas, Sur y Crucero son algunos de ellos. Debido a su remota ubicación, no tuvieron interés hasta mediados del siglo XIX, pero fue a finales de ese mismo siglo cuando se explotaron por las diferentes compañías mineras. Este hecho produjo la fundación del poblado de El Centenillo, el cual contaba con varias escuelas, un hospital, iglesia, etc., y que a día de hoy aún mantiene una discreta población.

Las labores arrojaban unas 2000 t/año que eran extraídas del filón Sur y unas 15000 t/año en el filón Mirador. La bondad de las explotaciones propició la construcción de una línea de transporte por cable aéreo de 12500 metros de longitud que se comunicaba con la línea de ferrocarril que unía los distritos de Linares y La Carolina. Por otra parte, El Centenillo llegó a contar con una línea de ferrocarril propia, que unía las minas del poblado. Entre los años 1922 y 1934 se extraían anualmente alrededor de 20000 t de mineral. El filón Mirador y el Pelaguindas eran los más productivos. La intensidad de los trabajos fue agotando los filones y a

medida que pasaban los años, se intentaron nuevas búsquedas de filones, pero se fueron abandonando por escasez de mineral. Posteriormente, las industrias mineras se dedicarían a aprovechar las escombreras mineras para conseguir sacarle el máximo partido mediante procesos de relave y flotación. Tras varios años de pérdidas, es en 1963 cuando se decide terminar toda actividad relacionada con la minería en El Centenillo (Gutiérrez, 2007).

2.6 Balsas de lodos mineros

Otro elemento que se encuentra presente en el distrito son las balsas de residuos mineros o lodos de flotación. Existen más de 30 balsas de finos diseminadas por todo el distrito minero entre Linares y La Carolina. Estas balsas eran construidas como depósitos de restos de lavado de mineral.

La construcción de estas balsas implicaba en primer lugar una ubicación, que normalmente era un hueco natural de terreno o una ladera. Posteriormente se procedía a la construcción de un dique para la contención de lodos con los propios materiales procedentes de la excavación de las galerías de mina. La última fase consiste en recrecer la balsa aguas arriba con los residuos de la flotación. Estas balsas contaban también con sistemas de drenaje que normalmente se resolvían mediante la construcción de una chimenea central o drenes conectados a un colector de fondo (IGME 1985). En una época donde la concienciación ambiental era escasa o nula, la construcción de estas escombreras se realizaba sin ningún tipo de medida preventiva y en la propia superficie del terreno, por tanto, sin la previa impermeabilización del vaso (Martínez et al., 2012).

Concretamente, las balsas del distrito minero de La Carolina se componen de los restos del proceso de extracción y lavado de las escombreras de material grueso, que contenían mineralizaciones asociadas a los filones hidrotermales, de plomo y plata y sulfuros de hierro y cobre, mencionados en el apartado 2.3.1.

El proceso de extracción del mineral contenido en las escombreras de material grueso era llevado a cabo mediante una trituración primaria, un proceso gravimétrico y otro de flotación. En ésta última técnica se usaban agentes espumantes como aceite de pino, depresores (cianuro de sodio) CNNa , ZnSO_4 para aglutinar las arcillas y soluciones correctoras de CaCO_3 y Ca(OH)_2 para obtener un pH básico de entre 8 y 10, que era el deseado para la obtención de la galena (Song et al., 2001, Lv et al., 2014). Los estériles del proceso eran depositados en estas presas mineras. Esta actividad se desarrolló a principios del siglo XX y perduró hasta mediados de la década de 1980 (Gutiérrez, 2007).

El estudio mineralógico llevado a cabo en los sedimentos de las balsas de lodos de La Carolina por De la Torre et al. (2010) muestra que cuarzo, ankerita, feldespatos y filosilicatos son los minerales más abundantes, aunque también aparece galena como mineral accesorio, junto con otras fases minerales neoformadas, entre las que destacan cerusita, anglesita y plumbojarosita, siempre en cantidades inferiores al 5%. Son también relativamente frecuentes los minerales secundarios cuyo catión principal es el hierro, como akaganeita, lepidocrocita, hematites y copiapita. Por otra parte, las sales precipitadas en la superficie de las balsas están

constituídas mayoritariamente por yeso, aunque también se identifica la presencia de otros sulfatos de Fe con As y Zn.

En esta Tesis se aborda también el estudio de algunas de las balsas más representativas de la zona, seleccionadas a partir de once balsas inventariadas en el distrito minero de La Carolina. De estas once, nueve pertenecen al propio municipio, diseminadas en diferentes parajes, y dos se ubican en el término municipal de Baños de la Encina, concretamente en el paraje de El Centenillo (tabla 2.2, fig.2.8).

Tabla 2.2. Balsas de lodos y escombreras pertenecientes al distrito minero de La Carolina.

Código	Toponimia	Población	Paraje
1	Mirador/El Centenillo I	Baños de la Encina	El Centenillo
2	San Guillermo	Baños de la Encina	El Centenillo
3	El Guindo	La Carolina	Los Guindos (La Manzana)
4	La Manzana	La Carolina	Los Guindos (La Manzana)
5	La Aquisgrana	La Carolina	Cortijo de Lara (La Aquisgrana)
6	Pozo Federico III	La Carolina	Federico
7	Lavadero Aquisgrana	La Carolina	Cortijo de Lara (La Aquisgrana)
8	Mina el Sinapismo	La Carolina	Mina el Sinapismo
9	El Sinapismo III	La Carolina	Mina el Sinapismo
10	La Rosa	La Carolina	Río de La Campana
11	San Ceferino	La Carolina	Mina el Castillo(La Rosa)

Las balsas que se encuentran en el paraje de El Centenillo son conocidas como Mirador o El Centenillo I (1) y San Guillermo (2). Ambas están ubicadas en una vasta extensión donde también existen depósitos de escombreras de material grueso minero. Tanto las balsas como las escombreras de este sector han sido restauradas mediante actuaciones llevadas a cabo por la Junta de Andalucía. Éstas han consistido en una remodelación con el objetivo de darles mayor estabilidad; así mismo se continuó con su sellado con el fin de aislarlas principalmente de la lluvia y así evitar la generación de lixiviados por aguas de infiltración. Además, para protegerlas de la escorrentía superficial fueron revestidas con diferentes capas de sedimentos de diferente tamaño, sobre las cuales se instaló una cubierta vegetal (fig. 2.9).



Figura 2.9. Imagen correspondiente a los depósitos de residuos (1) y (2) de El Centenillo, en una fase intermedia de su restauración.

La balsa del Mirador o Centenillo I se encuentra rodeando una pequeña charca que es alimentada por las aguas subterráneas de la zona. El volumen de sedimentos que presentaba antes de su restauración era de unos 400.000 m³. Actualmente, se encuentra cubierta de vegetación. La segunda, conocida como San Guillermo, se encuentra próxima a la anterior, es de menores dimensiones y constaba de un volumen de unos 15.000 m³ de material (fig.2.8).

A medio camino entre la población de El Centenillo y La Carolina, hay una pequeña población minera llamada Los Guindos, en honor al filón de igual nombre. En esta zona se encuentran dos balsas de lodos. La identificada como El Guindo (3) es una mezcla de lodos con materiales de fundición y es de pequeño tamaño. Sin embargo, la principal balsa de esta zona es la balsa de lodos de La Manzana (4) (fig. 2.8). Presenta unas vastas dimensiones y su volumen se estima en 1.000.000 m³. Es una de las más grandes de todo el distrito de La Carolina debido a que en esta zona se construyó uno de los lavaderos que más mineral procesaba (Gutiérrez, 2007). Se encuentra próxima a un cauce y se caracteriza por tener una zona de drenaje visible localizada a pie de escombrera.

En dirección Este, hacia La Carolina, se encuentra otra de las balsas de lodos, conocida como Pozo Federico III (6) (fig. 2.8). Proviene de la mina con el mismo nombre. Aunque con volumen de residuos de unos 600.000 m³, se encuentra lejos de ríos y cauces y aparece bien estabilizada por la vegetación de su entorno.

Ya en las proximidades del núcleo urbano de La Carolina, se encuentran el resto de balsas (fig.2.8). En el paraje de La Aquisgrana se encuentran las conocidas como La Aquisgrana (5) y el Lavadero de La Aquisgrana (7). La primera presenta un volumen de 600.000 m³. Se ubica sobre la zona de ribera del río de La Campana y muy próxima al filón de La Rosa, que es drenado por dos socavones en ambos márgenes del río. Presenta además una zona saturada que podría estar drenando hacia el río de La Campana. El Lavadero de La Aquisgrana, por su parte, se sitúa justo enfrente de la anterior, en la otra margen del río de La Campana. En este caso su volumen es menor (400.000 m³) y está en explotación para uso como árido en la actualidad.

Más al Norte se sitúan las balsas conocidas como el Sinapismo I (8) y III (9) (fig.2.8). Sus dimensiones son mucho más pequeñas, con 25.000 m³ y 15.000m³ respectivamente. Se encuentran en la margen derecha del río de La Campana, pero en este caso ambas han sido restauradas, por lo que en principio no suponen un riesgo medioambiental.

Siguiendo el curso del río aguas arriba, se encuentran las balsas de La Rosa (10) y San Ceferino (11) (fig.2.8). La balsa de La Rosa (10) se localizaba en la margen izquierda en un hueco natural de un arroyo y tenía una capacidad de 21.000 m³. Se encontraba restaurada, pero al parecer era inestable y había comenzado a movilizarse, lo que produjo que en el año 2013 fuera retirada y depositada sobre la ya mencionada como Lavadero de La Aquisgrana. En la actualidad en el lugar que ocupaba esta balsa se encuentra la vaguada del río original.

Por último, San Ceferino (11) se sitúa un poco más al norte que La Rosa. Se ubica también en un pequeño hueco natural perteneciente a la cabecera de un arroyo. El volumen de sedimentos acumulado es de unos 20.000 m³ y se encuentra también restaurada.

En estudios previos sobre caracterización del riesgo ambiental de residuos mineros, que corresponden al Trabajo Fin de Máster del autor de esta Tesis (Rojas, 2010) y sobre el contenido total de metales y semimetales en los sedimentos de balsas lodos (Rojas et al., 2012), fueron seleccionadas cinco de estas balsas. Concretamente, las correspondientes a los códigos (1), (2), (3), (4) y (5) en la tabla 2.2. Cabe indicar que las escombreras (1) y (3) no son balsas de lodos exclusivamente. La escombrera (1) contiene también materiales gruesos, siendo esta fracción la más importante, mientras que la escombrera (3) presenta una mezcla de materiales finos con escorias de fundición, como ya se ha mencionado anteriormente. Durante el periodo correspondiente al inicio de esta Tesis, se iniciaron los trabajos de restauración, mencionados anteriormente, de la escombrera del Mirador (1) y San Guillermo (2) por parte de la Junta de Andalucía. Por tanto, a tenor de estas circunstancias y de las características de las balsas (dimensiones, cercanía a cauces, volumen de sedimentos, existencia de drenajes, entre otras), así como de los resultados obtenidos por Rojas (2010) y Rojas et al. (2012), se eligieron las balsas de La Manzana (4) y La Aquisgrana (5) para llevar a cabo un análisis detallado del potencial contaminante de estas tipologías de residuos.

2.6.1 Balsa de lodos de La Aquisgrana

Se encuentra ubicada en las pizarras del Silúrico sobre el filón de La Rosa, en la margen derecha del río de La Campana, a 2 km al norte de la población de La Carolina, en una zona agrícola (fig.2.10 y 2.11).



Figura 2.10. Foto aérea de situación de la balsa de lodos de La Aquisgrana (Google Maps, 2019).

Los orígenes de la balsa de lodos de La Aquisgrana están relacionados con la actividad extractiva sobre el filón de La Rosa, que se desarrolló desde 1899 hasta 1983. La disminución en la cantidad del mineral extraído del filón produjo que, en 1973, se iniciaran los trabajos para el reaprovechamiento del mineral depositado en las escombreras de gruesos. De este modo, los residuos generados por este proceso comenzaron a depositarse en esta balsa que fue clausurada en 1985 (Gutiérrez, 2007).

Presenta unas dimensiones de 200 metros de largo x 180 de ancho x 35 metros de espesor medio, aunque este último es muy variable puesto que se encuentra en una ladera cercana a la mina de La Aquisgrana, de la cual se ha nutrido esta balsa. Su volumen total se ha estimado alrededor de los 600.000 m³ (IGME, 1985).

Esta balsa de lodos fue depositada sobre los afloramientos paleozoicos sin ningún tipo de protección y con un dique de retención que fue construido con materiales de desecho de la propia mina. Hay que destacar que esta balsa se encuentra en el cauce del río de La Campana y que su pie se sitúa prácticamente en el borde de la ribera del río (fig.2.10 y 2.11). Así mismo, se encuentra sobre el arroyo del Boticario, que fue canalizado mediante un túnel por debajo de la balsa. La parte superior presenta una ligera pendiente que va disminuyendo hacia el suroeste, a medida que se acerca al borde con las filitas, lo que hace que se forme una pequeña lámina de agua en épocas de lluvia. En otras zonas del talud han llegado a formarse pequeñas cárcavas de modo que pueden afectar a la estabilidad de la estructura (Martínez et al., 2016).



Figura 2.11. Balsa de lodos de La Aquisgrana.

La realización de una serie de campañas de tomografía eléctrica mediante ERI (Electrical Resistivity Imaging) ha permitido definir con detalle la geometría de esta balsa (Martínez et al., 2012). Dado que existe una marcada diferencia en cuanto a los valores de resistividades de los residuos mineros de la balsa y el sustrato paleozoico, ha sido posible distinguir claramente el contacto entre ambas unidades.

En la zona NE de la balsa se observaron altos valores de resistividad correspondientes al sustrato que aflora en este punto. Sin embargo, en la zona SW, donde también aflora el sustrato, aparece valores de resistividades bastante más bajos. Esta variación se relaciona con el hecho de que este sector se encuentra milonitizado debido a la existencia de una larga zona de fractura que ha sido identificada tanto en campo como en el perfil geofísico. Esta zona se ha

interpretado como un área preferente de infiltración donde la humedad causa una importante bajada de los valores de resistividad. Por otra parte, en el interior de los residuos de la balsa se distinguen diferentes niveles con variaciones apreciables de resistividad. De este modo se identifican sectores con resistividades propias de arena o limo y se distingue un descenso de resistividad en la zona más profunda, en la zona saturada de la balsa (Martínez et al., 2016).

2.6.2 Balsa de lodos de La Manzana

La balsa de flotación de La Manzana se encuentra ubicada en el sector central del filón de Los Guindos (fig. 2.8, 2.12 y 2.13). Se trata de la balsa con mayor volumen de sedimentos depositados en el distrito minero. La actividad minera comenzó en este lugar en 1867 y llegó hasta 1984, por lo que fue una de las explotaciones con mayor abundancia de material. La balsa de lodos tuvo actividad desde 1911 hasta el cierre en 1984, estando en funcionamiento más de 70 años (Gutiérrez, 2007). Al igual que en La Aquisgrana, la balsa de La Manzana lleva abandonada desde hace más de 30 años.

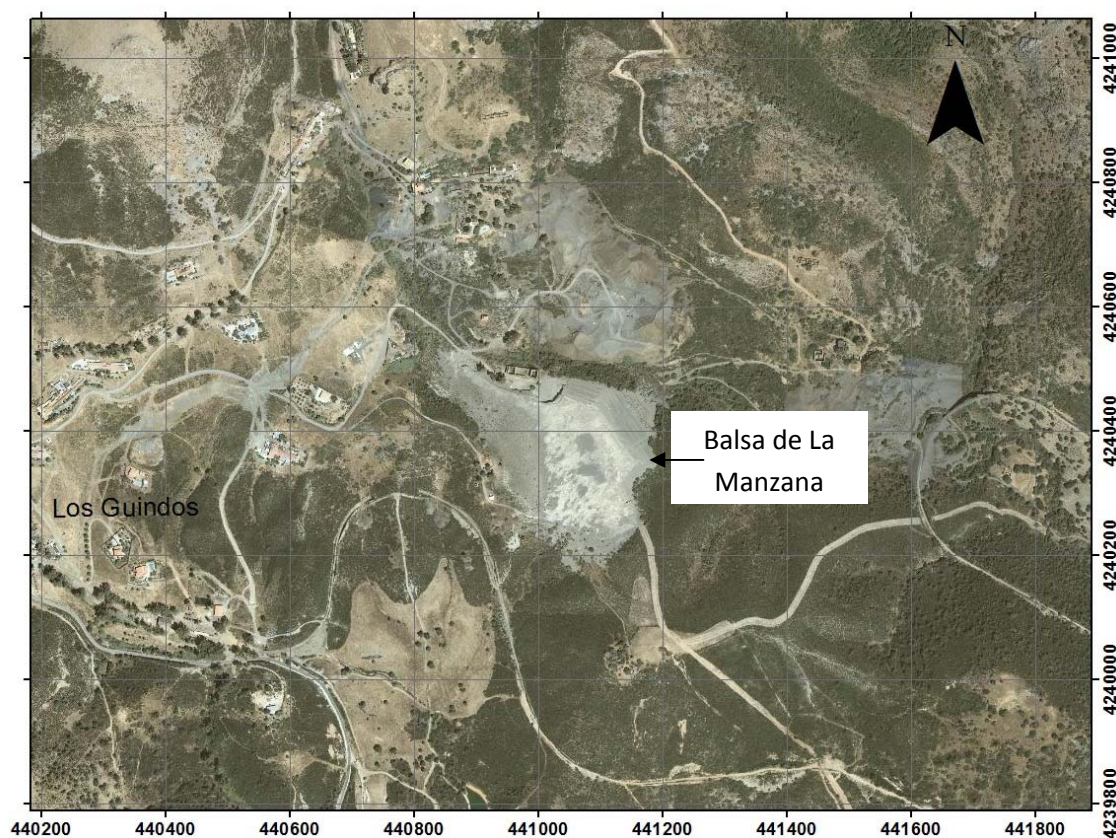


Figura 2.12. Foto aérea de situación de la balsa de lodos de La Manzana (Google Maps, 2019).

Constituida por material de rechazo generado por el proceso de concentración de mineral, presenta unas dimensiones bastante grandes, con 120 metros de ancho, 210 metros de largo y 40 metros de espesor medio, lo que da lugar a un volumen de sedimentos de $1.000.000 \text{ m}^3$, casi el doble de material que en La Aquisgrana (fig. 2.12). El sistema de vertido era mediante una canaleta (por gravedad) en el contorno y el sistema de drenaje consistía en una chimenea lateral, que hoy día se conserva, y tubos dren conectados a la tubería de fondo.

Se sitúa además sobre la confluencia de dos arroyos, de modo que las aguas de escorrentía se encuentran canalizadas por una tubería en el fondo del depósito. La estructura se construyó a partir de un pequeño dique de materiales sueltos correspondiente a la ganga de las propias galerías y se fue recreciendo aguas arriba (fig.2.13).

Su aspecto exterior presenta gran cantidad de cárcavas y grietas originadas por los agentes ambientales externos. Debido al volumen que presenta, así como a su posición cercana a los cauces y la presencia de lixiviados en el pie del depósito, se decidió llevar a cabo un estudio similar al abordado en La Aquisgrana.



Figura 2.13. Zona minera de Los Guindos, con la balsa de lodos de La Manzana en primer plano.

La estructura interna ha sido estudiada mediante tomografía eléctrica (ERI) en diferentes épocas del año, con el objetivo de analizar la estructura interna de los depósitos de la balsa y el contacto entre los residuos y el sustrato. Los resultados obtenidos definieron claramente la estructura y la posición de las filitas de la base. El contacto entre los dos cuerpos se aprecia más definido en épocas secas que en las húmedas, donde aparece difuso. Esto se debe a que las filitas se han de encontrar en fases milonitizadas, por lo que tienen una porosidad importante y por tanto en épocas húmedas pueden llegar a estar saturadas en agua y su resistividad desciende, presentando valores similares a los del relleno de la balsa. Por tanto, indica una continuidad que favorece la circulación de agua subterránea, lo que incrementa el riesgo de movilización de los metales contenidos tanto en los sedimentos de la balsa como en las aguas de su interior (Martínez et al., 2014). Esta agua es recogida por el dren existente en la base de la balsa de lodos y que tiene su salida en el pie de la presa. No obstante, este mismo dren recoge también el agua de drenaje de un filón situado a unos 500 metros al norte de la zona, por lo que la mezcla entre ambos da lugar a la existencia de un caudal más o menos constante, del orden de 1 L/s, que vierte a los arroyos del entorno.



Capítulo 3. Metodología

3.1 Trabajo de gabinete

El trabajo de gabinete comienza con la recopilación de información sobre el área de estudio y sobre trabajos similares realizados en otros puntos. Han sido de vital importancia los trabajos publicados por Lillo (1992) sobre la geología y geoquímica de las mineralizaciones de plomo en el distrito minero de Linares-La Carolina y por Gutiérrez (2007) sobre la minería en Sierra Morena, así como las investigaciones realizadas por el IGME y el departamento de Geología de la Universidad de Jaén.

También se ha realizado el procesado de datos; tanto los obtenidos en campo como en laboratorio han sido sometidos a una serie de revisiones con el objetivo de corregir y depurar los posibles errores que pudieran contener.

En el caso de los resultados obtenidos para los análisis químicos de aguas, se ha realizado el balance iónico para los elementos mayoritarios mediante la fórmula Ec.2.1. Se han considerado correctos aquellos análisis que contienen un error inferior al 3%.

$$\text{Error (\%)} = 100 \cdot (\sum \text{meq/L cationes} - \sum \text{meq/L aniones}) / (\sum \text{meq/L cationes} + \sum \text{meq/L aniones})$$

(Ec.2.1)

Se ha utilizado una hoja de cálculo Excel para generar archivos de información donde se han incluido todos los datos de campo e hidroquímicos para su análisis y tratamiento. Para tal fin, se han usado diferentes programas informáticos para el procesado de los mismos.

Por un lado, para la realización de gráficos y diferentes diagramas como Piper, Stiff, box and whisker y diagramas de sectores, se ha usado AquaChem versión 2010.1. Para la modelización hidrogeoquímica (mezcla de aguas, cálculos de especiación e índices de saturación) se ha usado el software de libre difusión PHREEQC Interactive 3.1.7 (Parkhurst y Appelo, 2013), con la base de datos de WATEQ4F revisada por Nordstrom y Archer (2002). Por otro lado, para la realización de mapas, el programa utilizado ha sido ArcGis versión 10.3., y para la edición de figuras se ha utilizado Corel Draw X8.

3.1.1 Descripción del modelo hidrogeoquímico

Los modelos hidrogeoquímicos se basan en principios químicos y termodinámicos independientes del ambiente geológico donde se encuentran. Estos modelos contienen bases de datos químicas y termodinámicas que incluyen minerales, soluciones sólidas, soluciones acuosas y gases, que van incrementando el volumen de datos a medida que van siendo actualizadas (Wilhelm, 1977; Plummer, 1992; Parkhurst, 1995). Estas bases de datos incluidas en los programas permiten la simulación de la mayoría de los procesos hidrogeoquímicos que ocurren en el agua.

Estos programas precisan de unos datos de entrada tomados a través de medidas en campo o laboratorio, como pH, temperatura, Eh y oxígeno disuelto, así como los constituyentes mayoritarios, minoritarios y trazas para hacer las simulaciones lo más completas posibles. Por tanto, conocidos los datos de partida y las posibles alteraciones que

pueden sufrir a lo largo de su recorrido, la funcionalidad de estos programas consiste en modelar los procesos que pueden estar ocurriendo en las aguas, con diferentes simulaciones como precipitación, disolución de minerales, dilución, mezcla de aguas, intercambio iónico, etc.

Existen diferentes programas de modelización que pueden ser útiles dependiendo de los objetivos que se pretendan. Para el estudio de los ríos Grande y de La Campana se ha usado PHREEQC Interactive, en la versión 3.1.7 (Parkhurst y Appelo, 2013), con la base de datos de WATEQ4F revisada por Nordstrom y Archer (2002), como se ha mencionado anteriormente. En esta ocasión se pretende usar para conocer los procesos derivados de la mezcla de aguas producida por los socavones mineros tanto en el río Grande como en el río de La Campana. Estos procesos de mezcla producen modificaciones en el equilibrio químico de las aguas superficiales, de manera que las fases minerales que contienen también han de verse afectadas. La base de datos más idónea para las aguas de entornos mineros es WATEQ4F, puesto que incluye mayor número de metales y metaloides, y por ello ha sido utilizada en esta Tesis.

Para el correcto funcionamiento del programa hay que crear un archivo de entrada (*input file*) en el que se introducen tanto las concentraciones de los constituyentes mayoritarios, minoritarios y trazas como los parámetros fisicoquímicos de cada solución acuosa considerada, así como la simulación que se pretende realizar. En el caso de una mezcla, se haría mediante el comando Mix y se indicarían los porcentajes de mezcla a partir de los valores de caudal medidos para cada solución. Una vez introducidos estos parámetros, se procede a la modelización mediante la que PHREEQC genera un archivo de salida (*output*) que contiene los resultados de la modelización hidrogeoquímica. El *output* generado reproduce el proceso de mezcla simple de manera ideal, de manera que calcula las concentraciones resultantes, las especies disueltas e índices de saturación de las fases minerales presentes en la mezcla sin tener en cuenta otros procesos como disolución, precipitación, dilución, etc. La comparación de los resultados modelizados con los analizados en la mezcla real obtenida en campo permite entender los procesos que pueden estar afectando a las aguas del cauce estudiado.

3.2 Trabajo de campo

El trabajo de campo se puede dividir en dos bloques fundamentalmente. Uno dedicado a la caracterización hidroquímica del distrito minero y otro dedicado al estudio de las balsas de lodos mineros.

Para la caracterización hidroquímica, se han realizado campañas de muestreo de aguas que se pueden dividir en dos categorías: campañas generales y campañas específicas.

Las denominadas campañas generales abarcan la totalidad del distrito minero. Han incluido los drenajes de los socavones mineros y las aguas de los ríos en las zonas de entrada y salida del distrito, así como diferentes puntos de mezcla de aguas de mina y aguas superficiales. Estos muestreos se han llevado a cabo durante las estaciones húmedas y secas para el periodo comprendido entre los años 2011-2014 y se realizaron en 12 ocasiones.

Las campañas específicas se diseñaron para el entorno de las balsas de lodos de La Aquisgrana y de La Manzana. Consistieron en la toma de muestras aguas arriba de las balsas, en la zona saturada hallada en su interior, mediante piezómetros realizados a tal efecto, en su superficie, en charcas que se forman en épocas húmedas, en socavones mineros cercanos y aguas abajo, donde se recogían todos los drenajes procedentes de las balsas y su entorno. En este caso, se realizaron 22 campañas entre 2012 y 2016.

En lo referente al estudio de las balsas de lodos *per se*, el estudio preliminar que se realizó en cinco balsas consistió en una toma de sedimentos tanto de su superficie como a 1 metro de profundidad, para su consiguiente análisis. Posteriormente, en La Manzana y La Aquisgrana se perforaron sondeos con recuperación de testigo inalterado de modo que permitiese el estudio de los residuos mineros. Además, se realizó la instalación de piezómetros y sensores con los que se registraron variables como temperatura, humedad, conductividad eléctrica y oxígeno.



Figura 3.1. Mezcla de aguas procedentes de la galería minera de Los Curas con el río Grande.

3.2.1 Campañas de muestreo de aguas

La caracterización hidroquímica del distrito se ha llevado a cabo mediante el diseño de una red de puntos de muestreo que incluye tanto aguas superficiales como subterráneas. Consta de 26 puntos y han sido seleccionados de manera que se distribuyan por todo el distrito minero (fig.3.2), incluyendo muestras de los principales cauces, las confluencias con los drenajes de filones, las aguas de los propios filones y las del entorno e interior de las balsas de lodos de La Manzana y La Aquisgrana (tabla 3.1). Este criterio se ha mantenido siempre que ha sido posible el acceso.

Las campañas de muestreo tanto generales como específicas han permitido recopilar un total de 283 muestras. Para las campañas generales, el muestreo se llevó a cabo fundamentalmente en torno a los dos cauces principales del área estudiada, el río Grande (muestras G) y el río de La Campana (muestras A). La localización e identificación de los puntos se muestra en la tabla 3.1 y en la fig. 3.2.

En lo relativo a las campañas específicas, destinadas al estudio de las aguas del entorno y del interior de las balsas de lodos de La Aquisgrana y de La Manzana, como ya se ha mencionado anteriormente, cabe destacar lo siguiente: los puntos de muestreo pertenecientes al entorno de La Aquisgrana incluyen desde A-5 hasta A-9 así como los puntos A-12 y AM-13 (tabla 3.1 y fig. 3.2). Todos estos puntos de muestreo son comunes con el río de La Campana debido a la localización de la balsa de La Aquisgrana en la margen derecha del mismo. Por su parte, los puntos de muestreo de agua del entorno de la balsa de lodos de La Manzana incluyen desde M-1 hasta M-5 (tabla 3.1 y fig. 3.2)

Tabla 3.1. Puntos de agua incluidos en la red de muestreo hidroquímico del distrito minero de La Carolina.

Código	Toponimia	Coordenadas UTM	
		X	Y
G-1	Río Grande (aguas arriba del distrito minero)	437748	4245968
GM-2	Socavón Pelaguindas (galería minera)	437386	4244526
GM-3	Pelaguindas (arroyo)	437679	4244574
G-4	Río Grande (aguas arriba del socavón Curas)	438199	4241652
GM-5	Socavón Curas (galería minera)	438015	4241547
GM-6	Soldado (galería minera)	438271	4241517
G-7	Río Grande (aguas abajo del socavón Curas)	438271	4241517
G-8	Río Grande (salida del distrito)	438373	4240587
A-1	Río Campana (en la Aliseda)	449817	4243010
AM-2	Socavón San Gabriel (galería minera)	448579	4242489
AM-3	Arroyo San Gabriel	448911	4242331
A-4	Río Campana (en La Aquisgrana)	446928	4239154
A-5	Río Campana (aguas arriba Aquisgrana)	446354	4239274
AM-6	Socavón La Rosa (galería minera)	446357	4239178
AM-7	Socavón Aquisgrana (galería minera)	446303	4239181
A-8	Arroyo Boticario	446303	4239100
A-9	Río Campana (aguas abajo Aquisgrana)	446309	4238968
A-10	Río Campana (junto a arroyo Renegadero)	443636	4238478
A-11	Arroyo Renegadero	443603	4238699
A-12	Charca Aquisgrana	446096	4239064
AM-13	Piezómetro Aquisgrana	446192	4239142
M-1	Arroyo aguas arriba del dren de La Manzana	440845	4240569
MM-2	Dren de La Manzana	441158	4240443
MM-3	Piezómetro Manzana	441077	4240365
M-4	Charca de La Manzana	440892	4240440
M-5	Arroyo aguas abajo de La Manzana	441268	4240488

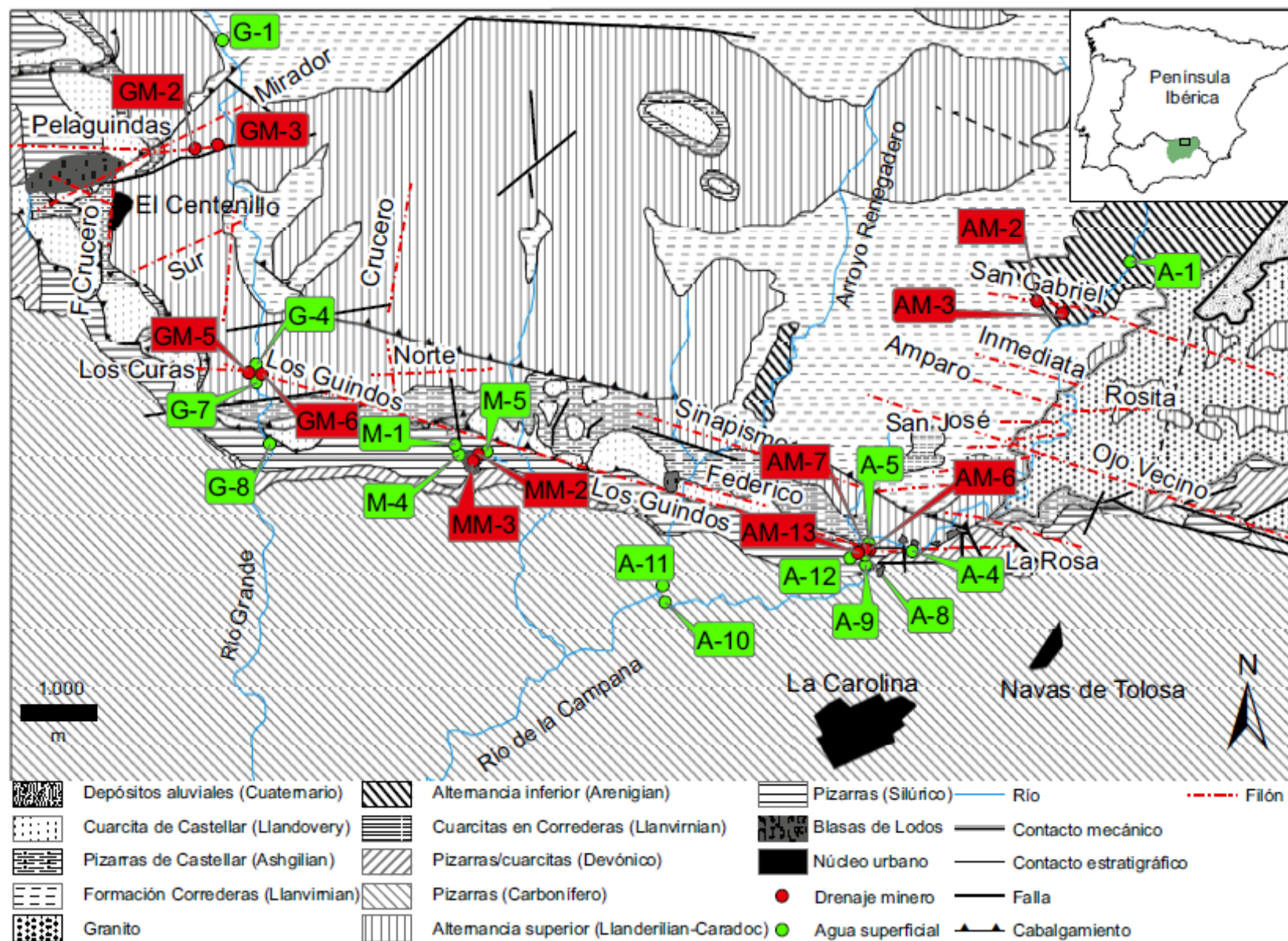


Figura 3.2. Situación de los puntos de muestreo de aguas de mina y aguas superficiales (modificado de Hidalgo et al., 2010).

3.2.1.1 Toma y conservación de las muestras

La toma de muestras ha de realizarse de modo sistemático, de manera que se reduzcan al máximo los errores. De este modo, para los constituyentes mayoritarios, fueron elegidos botes de polietileno de alta densidad, los cuales fueron enjuagados tres veces con agua miliQ 18,2MΩ. Una vez llegados al punto de muestreo, los recipientes fueron enjuagados con el agua muestreada en otras tres ocasiones y finalmente fue recogida el agua en su interior.

Las muestras de las confluencias de los ríos y arroyos fueron tomadas a una distancia de unos 10 metros de la misma y a una profundidad media de las condiciones del cauce del río en las diferentes épocas, con el objetivo de obtener muestras lo más homogéneas posibles. Posteriormente, se toma la muestra para análisis de bicarbonatos por separado, así como la de elementos traza. La recogida de muestras de los drenajes mineros se realizó mediante la recogida en la propia boca de desagüe, mientras que la obtención de agua en los piezómetros se realizó mediante hidrocaptos.

El volumen de las muestras para constituyentes mayoritarios fue de 1000 mL, mientras que para la determinación de bicarbonatos fue de 250 mL. Para los elementos traza se tomaron volúmenes de 10 mL.

La conservación de las muestras en campo se llevó a cabo mediante el uso de neveras portátiles a una temperatura de entre 2 y 5 °C. Una vez terminada la jornada se llevaban a refrigeración en las instalaciones de la Universidad de Jaén. Este proceso se realizaba para todas las muestras.

Por otra parte, las muestras tomadas para la determinación de la alcalinidad no requieren un tratamiento especial, solamente que sean analizadas en menos de 24 horas. Sin embargo, para la conservación de las muestras de elementos traza, el agua se hizo pasar por filtros de jeringa de teflón con un tamaño de poro de 0.45 μm. Posteriormente fueron acidificadas con un 0,3% de ácido nítrico de calidad ultra pura con objeto de mantener un pH por debajo de 2,5. El proceso de acidificación se realiza con motivo de evitar la precipitación de los metales presentes en el agua.

3.2.1.2 Medidas “in situ” de parámetros fisicoquímicos

Las diferentes variables fisicoquímicas como conductividad eléctrica (C.E.) y temperatura (Tª) fueron medidas en campo y se realizaron con un equipo WTW LF92. Del mismo modo se determinaron en campo el pH, Eh y O₂ con un equipo Hach Lange HQ20.

Estas medidas se realizaron de modo inmediato puesto que las condiciones ambientales pueden producir variaciones importantes en las medidas.

Para la correcta toma de datos, se procedió a la calibración de la sonda de pH al inicio de cada campaña con patrones de referencia de pH 4.01 y 7.01 de Hach Lange.

Para determinar el Eh de manera correcta, la medida realizada en campo debe ser corregida en función del tipo de electrodo y de la temperatura de la solución. Esto es debido a que cinéticamente unas especies reaccionan más rápidamente que otras dependiendo del estado de oxidación y reducción que presenten, pudiendo producir medidas confusas. En este caso se trata de un electrodo de platino modelo 58337. Internacionalmente, el electrodo de hidrógeno se usa de referencia para hacer las correcciones de Eh. En este caso las medidas fueron corregidas siguiendo las indicaciones del fabricante.

Aplicando la ecuación (Ec.3.1) se consigue realizar la corrección.

$$E_{SHE} = E_0 + C \quad (\text{Ec.3.1})$$

- E_{SHE} es el potencial de oxidación-reducción relativo a la muestra según la Standar Hydrogen Electrode (SHE) siguiendo la regla internacional (Nordstrom y Wilde, 1998).
- E_0 es la medida realizada por el electrodo.
- C es el valor de corrección referido a la temperatura de la muestra (reflejado en la tabla 3.2).

Tabla 3.2. Valores de corrección de Eh, donde a cada rango de temperatura corresponde un potencial de Eh en milivoltios (mV.).

Temperatura °C	Potencial del Electrodo (mV.)(C)
10	221
15	216
20	213
25	208
30	204
35	200
40	196

Puesto que la modelización hidroquímica iba a ser realizada con el programa PHREEQC, 3.1.7, se realizó la transformación de la variable E_{SHE} en “pe” tal y como propone Langmuir (1997) (Ec.3.2):

$$pe = F Eh / 2.303 R T \quad (\text{Ec.3.2})$$

Donde F es la constante de Faraday, Eh es el valor de Eh corregido teniendo en cuenta el electrodo de referencia, R la constante universal de los gases y T la temperatura absoluta en grados Kelvin.

3.2.1.3 Medida de caudales

Para la determinación de los caudales correspondientes a las aguas superficiales se realizaron aforos en tramos de río seleccionados, mediante la técnica de medida con molinete (Flow Probe modelo FP1001). Este método consiste en medir la velocidad lineal del flujo que

pasa por una determinada sección del cauce, de modo que se obtendría el caudal según la ecuación 3.3:

$$Q = A \cdot V \quad (\text{Ec.3.3})$$

Donde Q es el caudal que circula por el cauce, A es el área de la sección transversal del cauce y V es la velocidad lineal de flujo medida con el molinete.

Para realizar las medidas se comenzó por localizar una sección del río próxima a la idealidad, esto es, tratando de evitar zonas de meandros, de rápidos, así como zonas de pozas, secciones estrechas o demasiado anchas o fondos irregulares que distorsionen la velocidad de flujo. Una vez elegida la sección, se calcula el área a partir de la anchura exacta del cauce ocupado por el agua y la profundidad en varias verticales de la sección. En estas subsecciones se midió la velocidad de flujo con el molinete en distintos puntos de la misma vertical.

Por otra parte, también se procedió a medir los caudales de descarga de los socavones mineros estudiados. En todos los puntos donde fue posible el acceso a la zona de vertido, se midió el caudal por el método volumétrico.

3.2.2 Campañas de muestreo y sondeos en las balsas de lodos

3.2.2.1 Realización de sondeos

Los sondeos perforados en las balsas de lodos de La Manzana y La Aquisgrana fueron llevados a cabo por la empresa Ballestas Chic S. L. (fig.3.3).



Figura 3.3. Perforación de un sondeo en la balsa de lodos de La Aquisgrana.

El objetivo era perforar las balsas de lodos en la zona de máximo espesor hasta llegar al sustrato donde se apoyaban.

Los sondeos realizados para la extracción del sedimento inalterado se llevaron a cabo con el método de batería triple. Esta técnica consiste en la perforación con el fin de obtener la máxima recuperación de la muestra con la mínima alteración posible. Para ello se perfora con una sarta que incorpora un tubo de perforación (de 86 mm de diámetro) y en su interior hay un tubo de recuperación de testigo de menor diámetro (70 mm), donde se va a ir introduciendo la muestra sin ser alterada; a su vez otro tubo de 113 mm va a reperforar casi en paralelo para ir facilitando la tarea e ir fijando las paredes del sondeo. Con esta técnica se realizaron los sondeos de los cuales se obtuvo la muestra de sedimento para el análisis posterior y en lo que se instalaron los sensores.

Un segundo sondeo fue realizado para la instalación del piezómetro de investigación. En este caso se perforó a destroza con batería simple tipo B, que consiste en una perforación con un tubo de 98 mm a rotación y empuje, y se reperforó con 113 mm para facilitar el trabajo.

El sondeo de muestra inalterada para la balsa de lodos de La Manzana atravesó un espesor de 28,80 metros de finos de flotación, mientras que para La Aquisgrana el espesor atravesado fue de 40,30 metros, hasta alcanzar en ambos sondeos las filitas silúricas de la base.

3.2.2.2 Toma de muestras de lodos mineros

Los lodos mineros correspondientes al primer estudio realizado sobre las cinco balsas fueron tomados mediante el uso de una barrena y se depositaron en bolsas de plástico, debidamente identificadas, para su transporte.

Para el caso de las muestras inalteradas obtenidas en los sondeos, los pasos a seguir fueron diferentes. En este caso, la toma de muestras se realizó en el testigo del sondeo que se extrajo de la sarta de perforación en el tubo de PVC de 63 mm de diámetro. Este tubo fue sellado en sus extremos mediante tapones de silicona con cinta vulcanizada y cinta adhesiva, con el objetivo de evitar el contacto de la muestra con el aire (fig.3.4).



Figura 3.4. Testigos de muestra inalterada identificados por tramos

De este modo se obtuvieron en diferentes tramos todo el espesor de cada una de las dos balsas de lodos que fueron perforadas. Los tramos fueron debidamente identificados y conservados en oscuridad y a una temperatura inferior a 20 °C durante 48-72 horas en las instalaciones de la Escuela Politécnica Superior de Linares (EPSL).

3.2.2.3 Instalación de sensores y realización de medidas

Se procedió a la instalación de sensores de fibra óptica, que permiten medir diferentes variables como humedad, conductividad eléctrica, temperatura y oxígeno gaseoso.

Estos sensores instalados en las balsas de lodos corresponden a dos tipos diferentes. Un tipo mide la humedad, temperatura y conductividad eléctrica: se trata del modelo GS3 (en adelante FD) de DECAGON, que consta de un conector diferente para cada uno de los parámetros mencionados (fig. 3.5). La precisión de estos sensores es de $\pm 3\%$ para la humedad, $\pm 10\%$ para la conductividad eléctrica y ± 1 °C para la temperatura. El otro tipo es el medidor de oxígeno modelo Fibox 3 LCD. Éste fue el usado para medir el oxígeno gaseoso en el interior de la balsa de lodos a través del sensor de oxígeno PSt3 de PreSens. Sólo contiene un conector de medida y su error es del 1%. La instalación se realiza por parejas, de modo que cada pareja consta de un sensor FD y otro de oxígeno. Los sensores se instalaron a profundidades diferentes (tabla 3.3), con la intención de integrar datos de todo el perfil vertical, pero con máxima representación en los primeros metros, donde se esperaba la mayor dinámica con respecto a los niveles de oxígeno disuelto.



Figura 3.5. Detalle de la pareja de sensores FD y Pst3.

Los sensores se instalaron mediante parejas FD y oxígeno excepto en la balsa de La Aquisgrana a 13 metros de profundidad, donde se instaló un sensor FD solamente, puesto que se suponía que a tal profundidad el oxígeno disuelto no experimentaría variaciones y se podría usar ese sensor en profundidades menores donde sería más representativo.

Tabla 3.3. Profundidad de colocación de los sensores FD y Pst3.

	La Manzana	La Aquisgrana
Profundidad Sensores (m)	1	1
	2.5	3
	4	5
	6	6
	8	13
	24.30	23
		35.5

La medida de estas variables se llevó a cabo inmediatamente después de la instalación de los sensores, momento en que se registraron unos valores anómalamente altos en oxígeno disuelto y prácticamente nulos en humedad y conductividad eléctrica, debido a que el efecto de la propia perforación alteró las condiciones de estabilidad de las balsas en ese momento. Posteriormente se siguieron tomando medidas de modo diario durante 10 días, para luego pasar a frecuencia semanal durante dos meses y posteriormente se pasó a medir mensualmente.

3.2.2.4 Instalación de piezómetros

Los sondeos correspondientes a los piezómetros fueron recubiertos con tubería de PVC de 63 mm, en tramos de seis metros, desde la base de la balsa hasta la boca del sondeo. El primer tramo de tubería, partiendo de la base de la balsa, se ranuró manualmente mediante cortes oblicuos. Se cubrieron los tres primeros metros con un geotextil y se enfundaron en un tramo de cinco metros de otra tubería de 75 mm, también ranurada con el mismo método y obturada en el extremo inferior. Todas estas labores se realizaron para proteger el sondeo de la entrada de los finos que provienen de la propia balsa. La entubación continuó con tubería ciega de 86 mm de diámetro hasta la superficie, donde se colocó una pequeña arqueta prefabricada de plástico para la protección del sondeo.

Inmediatamente tras la instalación de los entubados, se procedió a realizar medidas del nivel piezométrico, que se encontraba a 36.05 metros de profundidad en La Aquisgrana y a 26.5 metros en La Manzana.

La frecuencia de toma de muestras y medidas de los parámetros fisicoquímicos de las aguas, tanto en los piezómetros como en los ríos y arroyos que rodean a las balsas de lodos, fue la misma que para la toma de datos en los sensores.

3.3 Trabajo de laboratorio

3.3.1 Determinaciones realizadas en las aguas

3.3.1.1 Análisis de constituyentes mayoritarios

Para el análisis de los constituyentes mayoritarios, tanto aniones como cationes, se recurrió a la técnica de cromatografía iónica. Esta técnica consiste en la determinación de los

iones o moléculas que se encuentran cargadas. Previamente, la muestra es sometida a un proceso de separación mediante columnas.

En este caso, las muestras de agua fueron filtradas a $0.45\mu\text{m}$, y se procedió a la dilución para aquellas con conductividades superiores a $800\ \mu\text{S/cm}$. Estos preparativos se realizaron para evitar el deterioro prematuro de las columnas.

Los análisis se llevaron a cabo en el departamento de Geología de la Universidad de Jaén, con el cromatógrafo Metrohm IC 850 professional.

La alcalinidad se analizó mediante la técnica de volumetría o titulación. Consiste en la valoración de un ácido fuerte, como HCl, mediante dos puntos sucesivos de equivalencia, indicados por medio del cambio de color de dos indicadores ácido-base adecuados. Para la determinación de la alcalinidad por esta técnica es imprescindible conocer el pH de las muestras, puesto que éste condiciona la experiencia.

Cuando el pH es superior a 8.3, la muestra evidencia la presencia de carbonatos y bicarbonatos, mientras que por debajo de este valor únicamente albergaría bicarbonatos. Para analizar una muestra de pH superior a 8.3, el procedimiento consiste en agregar al agua indicador de fenolftaleína, de modo que la muestra se colorea de rosa, indicativo de la presencia de carbonatos.

Se procede entonces a titular con HCl de concentración 0.1 N, valorando hasta que el color rosa vire a incoloro; con esto, se titula la mitad del CO_3^{2-} presente en la muestra. Para proseguir con la experiencia es necesaria la adición de otro indicador, en este caso anaranjado de metilo, apareciendo un color anaranjado. Se continúa titulando con HCl hasta la aparición de una coloración rosácea. Con esto se titulan los bicarbonatos (HCO_3^-) y la mitad restante de los carbonatos (CO_3^{2-}). Si las muestras de agua tienen un pH menor que 8.3, la titulación se lleva a cabo en una sola etapa. Se agregan unas gotas de indicador de anaranjado de metilo, apareciendo una coloración anaranjada y se procede a titular con solución de HCl hasta la aparición de un color rosáceo, con lo que se titula el HCO_3^- .

La solución HCl fue adquirida directamente con la normalidad de 0,1 para evitar errores de preparación y facilitar las determinaciones.

3.3.1.2 Análisis de constituyentes minoritarios y trazas

Para analizar el contenido total en metales y metaloides disueltos en el agua se realizaron los análisis con el espectrómetro ICP-Masas Agilent 7500a, en el Centro de Instrumentación Científico-Técnica de la Universidad de Jaén.

El equipo dispone de un muestreador de 96 posiciones para introducción automática de muestras mediante una bomba peristáltica, un nebulizador tipo Babington y una cámara de nebulización de cuarzo refrigerada por sistema Peltier, conos de la interfase de níquel y analizador de masas tipo cuadrupolo.

El recurso está dotado del software ChemStation, un paquete de programas específicos que permiten, por un lado, el control del equipo y, por otro, el desarrollo de métodos analíticos para la adquisición y posterior tratamiento de datos.

El objeto del análisis mediante ICP-masas es identificar y cuantificar los elementos químicos presentes en una muestra, mediante su ionización y posterior análisis mediante espectrometría de masas. Se pueden determinar todos los elementos de interés en un único análisis (barrido de masas) y, además, permite diferenciar los distintos isótopos de un mismo elemento (análisis multielemental isotópico).

El protocolo de análisis que hemos desarrollado para este proyecto incluye los siguientes elementos traza: Ag, Al, As, Ba, Be, Ca, Cd, Cl, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, Hg, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, Rb, S, Sb, Se, Sr, Tl, U, V y Zn. Con esta técnica el límite de detección es lo suficientemente bajo como para lograr identificar concentraciones inferiores al $\mu\text{g/L}$ y con un error instrumental de $\pm 0.5\%$.

3.3.2 Determinaciones realizadas en los sedimentos de las balsas

Con carácter general, se realizó un primer análisis en las cinco balsas principales, que incluía, en todos los casos, la determinación de pH, conductividad eléctrica y textura, a lo que se añade en algunas de ellas mineralogía, metales totales y una extracción selectiva de los metales con diferentes reactivos (tabla 3.4).

Tabla 3.4. Determinaciones realizadas en las diferentes balsas, donde C.E. corresponde a la conductividad eléctrica, C.O.T. (carbono orgánico total), C. total corresponde a carbono total y S^{2-} es el sulfuro en los sedimentos.

Balsas	Determinación realizada										
	pH	C.E.	Textura	C.O.T	CaCO_3	C total	S^{2-}	Humedad	Extracción selectiva	Metales totales	Mineralogía
1	X	X	X						X	X	X
2	X	X	X						X	X	X
3	X	X	X						X	X	X
4	X	X	X	X	X	X	X	X		X	X
5	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X

Para el caso particular de La Manzana (4) y La Aquisgrana (5), se realizaron todas estas determinaciones a diferentes profundidades gracias a las muestras inalteradas tomadas de los testigos de los sondeos.

Los criterios de selección de las muestras en el perfil del sondeo se basaron en (i) la posición donde se ubicarían los sensores, (ii) la presencia de humedad y agua en el sondeo y (iii) el cambio de color y texturas. Se obtuvieron en total 16 muestras a intervalos de entre 1 y 2 metros a lo largo del perfil de La Manzana y 21 muestras en intervalos similares para el perfil de La Aquisgrana.

Para analizar las variables fisicoquímicas (pH, CaCO_3 , mineralogía, contenido en metales, humedad, etc.) de las muestras seleccionadas se procedió del siguiente modo:

Se cortaron secciones de 10 cm de muestra de los tramos seleccionados y se aislaron protegiéndolos con tapones de silicona, cinta vulcanizada y cinta adhesiva, con el objetivo de evitar el contacto de la muestra con el aire. La parte central de cada tramo fue utilizada para el análisis de sulfuros en los laboratorios del IGME de Madrid.

La muestra para determinar la humedad se obtuvo de la zona superior del corte, mientras que del corte inferior se tomaron las demás submuestras para la realización de los diferentes análisis. Una parte de las muestras obtenidas se preservó en recipientes aislados y en frío. Otra parte se dejó secar (fig.3.6) y se tamizó con luz de malla de 2 mm para realizar las determinaciones mencionadas anteriormente (tabla 3.4).

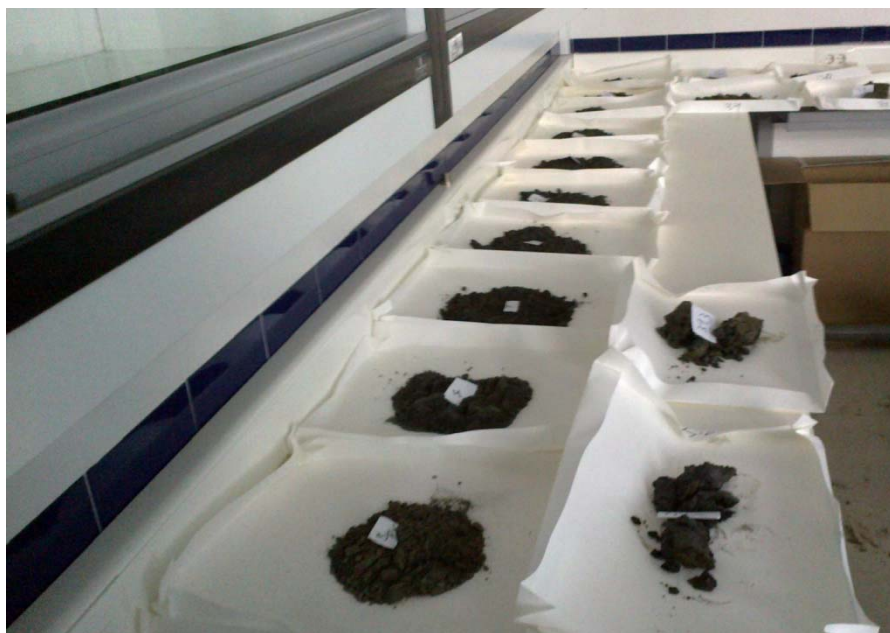


Figura 3.6. Preparación en laboratorio de las muestras de sedimentos de La Aquisgrana.

3.2.2.1 Determinaciones fisicoquímicas

La primera determinación realizada fue la humedad. Las muestras fueron pesadas justo al ser tomadas y se introdujeron mediante pesafiltros en estufa, a 105 °C durante 24 h según el método gravimétrico (error 0,1%).

El pH fue determinado mediante la norma ISSS (error 0,01). Consiste en obtener el pH de la solución mediante técnicas potenciométricas o electrométricas, que se basa en la comparación de la actividad de los iones H^+ frente a un electrodo de referencia.

La conductividad eléctrica se determinó mediante el llamado extracto de saturación (Richards, 1954). Este método consiste en la preparación de una pasta añadiendo agua al suelo hasta que todos los poros estén llenos. Una vez llegado a este estado, lo que se hace es extraer el agua de los poros, sometiendo la muestra a la técnica del vacío (Marañés et al., 1998).

La materia orgánica o carbono orgánico fue determinado según el método de Anné (1982), modificación de Walkey-Black (error 5%). Consiste en la valoración con sal de Mohr

del dicromato potásico excedente tras la oxidación en medio ácido caliente del carbono de la materia orgánica (Marañés et al., 1998).

El contenido en CaCO_3 se determinó mediante la técnica del calcímetro de Bernard (error del 5%). Este método se efectúa midiendo la cantidad de CO_2 desprendido al reaccionar los carbonatos del suelo con un ácido fuerte. La valoración se realiza midiendo por volumetría de gases (Marañés et al., 1998).

El análisis mineralógico se llevó a cabo mediante un equipo de difracción de rayos X Bruker-Siemens modelo D5000, disponible en los servicios técnicos de la Universidad de Jaén. Con este equipo es posible la determinación y confirmación de la estructura cristalina en materiales pulverizados e identificación de los mismos. El equipo dispone de un generador de rayos X fijo, con tubos con ánodo de cobre y de cobalto, ambos intercambiables; un goniómetro unido a un soporte de muestra, con geometría $\theta/2\theta$, y un detector de centelleo. El equipo está conectado a un ordenador de control que dispone del paquete de software “Diffrac Plus” para la adquisición de datos y “DIFFplus Eval” para el tratamiento y evaluación de los datos de difracción.

La textura se determinó mediante la técnica del hidrómetro de Bouyoucos (error del 2-5%). La técnica consiste en cuantificar las diferentes fracciones del suelo en función de su tamaño. Se realiza de dos modos principalmente, mediante tamización y sedimentación. El primero consiste en tamizar la muestra a diferentes luces de malla, de modo que resulta útil para clasificar las fracciones hasta tamaño limo grueso; a partir de este punto no es recomendable esta técnica puesto que puede dar lugar a errores. Por tanto, el método para la separación y clasificación de partículas de pequeño tamaño es el de sedimentación (fig.3.7). Se basa en la ley de Stokes (Marañés et al., 1998).



Figura 3.7. Determinación de la textura en los sedimentos de las balsas mediante hidrómetro de Bouyoucos.

El contenido en metales totales fue determinado mediante el analizador de fluorescencia de rayos X NITON XLt 792, según el método 6200 (U.S. EPA, 1998) (error 5%).

Por otra parte, también se llevó a cabo un análisis de la distribución de metal(oid)es en los sedimentos de las presas de lodos mediante extracción selectiva. La extracción selectiva consiste en la aplicación al suelo o sedimento de distintos reactivos específicos, en los que se extraen fracciones diferentes (solubles, cambiables, bioasimilables, etc.) en diferentes porciones de una misma muestra. Es un procedimiento utilizado para conocer la distribución de los metales y su movilidad en los suelos.

En líneas generales, los metales extraídos con agua (A) corresponden a la fracción soluble (Viets, 1962; Sposito et al., 1982) y los extraídos con CaCl_2 (CA) se asocian a la fracción cambiabile (McLaren y Crawford, 1973; Jones et al., 1984). Los extraídos con ácido acético (AC) se han considerado por muchos autores como los biodisponibles; se asocian a la fracción ligada a carbonatos y también aparecen específicamente ligados a óxidos y al carbono orgánico (McLaren y Crawford, 1973; Louma y Jenne, 1976; Beckett, 1989). Los extraídos con EDTA (EDTA), considerados también como la fracción bioasimilable por algunos autores, se asocian a carbonatos, precipitados inorgánicos, óxidos amorfos y ligandos orgánicos (Louma y Jenne, 1976; Rendell et al., 1980; Sposito et al., 1982; Beckett, 1989). Por último, los extraídos con oxálico-oxalato (OX) se estima que están ligados a los óxidos (Chao y Zhou, 1983; Ure, 1995). El poder de extracción de estos reactantes va en orden creciente ($A < CA < AC < EDTA < OX$), por lo que una solución es capaz de extraer formas consideradas en las soluciones anteriores (fig.3.8), aunque no ocurre así con todos los elementos ni en todos los tipos de suelos.

Los sulfuros se determinaron en los laboratorios del IGME, en Madrid (Norma UNE-EN 1744-1). La técnica consiste en solubilizar la muestra con ácido clorhídrico en un medio reductor y transformar en sulfuro de hidrógeno y precipitar el sulfuro de Zn, para hacer una valoración iodométrica.

	Soluble	Cambiabile	Sorbido y orgánicamente ligado	Ligado a óxidos 2^{ios} y arcillas
A	_____			
CA	_____	_____		
AC	_____	_____	-----	
EDTA	_____	_____	-----	-----
OX	_____	_____	-----	-----

Figura 3.8. Principales formas en que se encuentran los metales en el suelo y su extracción por los distintos reactantes utilizados (Ure, 1995).

Por otra parte se realizó el análisis elemental de C total; este fue determinado mediante la técnica de combustión seca con un equipo Thermo Modelo Flash EA1200 (error 0,01%) de los servicios técnicos de la Universidad de Jaén.

Tanto el carbono orgánico como la textura fueron determinados en el laboratorio de Edafología del departamento de Geología de la Universidad de Jaén. Humedad, pH, conductividad eléctrica y contenido en CaCO_3 se determinaron en el laboratorio de Geología

de la EPS de Linares. Las extracciones selectivas y la determinación de metales totales se realizaron en el departamento de Edafología de la Universidad de Granada.

3.3.3 Calibración y puesta a punto de los sensores

Tanto los sensores de oxígeno PSt3 de PreSens como los FD fueron calibrados y testados en su lugar de fabricación. No obstante, los PSt3 dependen de la presión atmosférica, por lo que fueron necesariamente recalibrados en el lugar donde iban a ser instalados para minimizar errores. La calibración se realizó en dos puntos, el primero fue a 0% de contenido en oxígeno y el segundo al 100%. Para realizar la calibración a 0% de oxígeno, se preparó una solución añadiendo 1 gramo de Na_2SO_3 en 100 ml de agua en un recipiente cerrado y se agitó durante un minuto. La reacción que produce el oxígeno con el Na_2SO_3 se traduce en una liberación del mismo por lo que al agua queda libre de oxígeno. Posteriormente se introduce el sensor de O_2 y el de temperatura en la solución libre de oxígeno y se guarda la medida de cero en la memoria del data logger.

Para realizar la calibración al 100% de oxígeno, se prepara un estándar de modo que en un pequeño recipiente se coloca un trozo de algodón previamente humedecido en agua; el recipiente se cierra pero la tapa se perfora. Se deja reposar el algodón durante 2 minutos para asegurarse de que el aire contenido en el recipiente esté saturado en vapor de agua. Posteriormente se introduce el sensor de oxígeno y el de temperatura por las perforaciones realizadas anteriormente y se registra el valor de saturación de oxígeno en el data logger (PreSens, 2011).

Por su parte, los sensores FD registran la conductividad eléctrica como conductividad eléctrica aparente, que corresponde a la conductividad eléctrica de toda la masa del suelo (minerales, aire y agua). A partir de este valor se ha calculado la conductividad eléctrica del agua de poro (C.E.p.), que corresponde a la concentración de sales solubles presentes en la solución de los poros de los sedimentos. La C.E.p. ha sido calculada de acuerdo con el método de Amente et al. (2000) como:

$$\text{C.E.p.} = \text{C.E.b.} / 0.94 \cdot (\text{WC})^{1.514} \quad (\text{Ec.3.4})$$

donde C.E.p.= conductividad eléctrica del agua de poro en mS/cm
 C.E.b.= conductividad eléctrica aparente en mS/cm
 WC= contenido en agua en %

Una vez puestos a punto ambos tipos de sensores, se realizaron varios test de comparación con resultados positivos, por lo que se decidió que eran aptos para la instalación.



Capítulo 4. Caracterización hidroquímica de los ríos Grande y de La Campana

4.1 Río Grande

De los dos ríos que drenan el distrito minero de La Carolina, el río Grande, con una longitud de 7.5 km, es el que aporta un mayor y más constante caudal. Ubicado en la zona noroeste del distrito, lo surca de norte a sur, circulando relativamente cerca de la población de El Centenillo. Su lecho discurre principalmente por materiales pizarrosos y cuarcíticos a lo largo de todo el distrito. En su recorrido, incorpora las aguas cargadas de metales correspondientes a las galerías de drenaje de los filones (fig. 4.1). Finalmente, a la salida del distrito, sus aguas alimentan el embalse del Rumblar, el cual es usado para regadío y abastecimiento humano (fig.2.7). Los principales filones mineros estudiados que vierten sus aguas al río Grande son El Pelaguindas (muestras GM-2 y GM-3), Los Curas (muestra GM-5) y El Soldado (muestra GM-6) (Tabla 3.1 y fig.4.2).



Figura 4.1. El río Grande a su paso por los socavones de El Soldado y Los Curas.

4.1.1 Descripción y caracterización de las muestras

Además de vertidos de los socavones mineros, los puntos de agua muestreados a lo largo del curso del río Grande incluyen las localizaciones G-1, G-4, G-7 y G-8 del mapa representado en la figura 4.2. Su caracterización permite conocer la influencia e interacción de los restos de actividad minera sobre las aguas del cauce principal y, por lo tanto, el grado de afección antrópica que soporta actualmente este río.

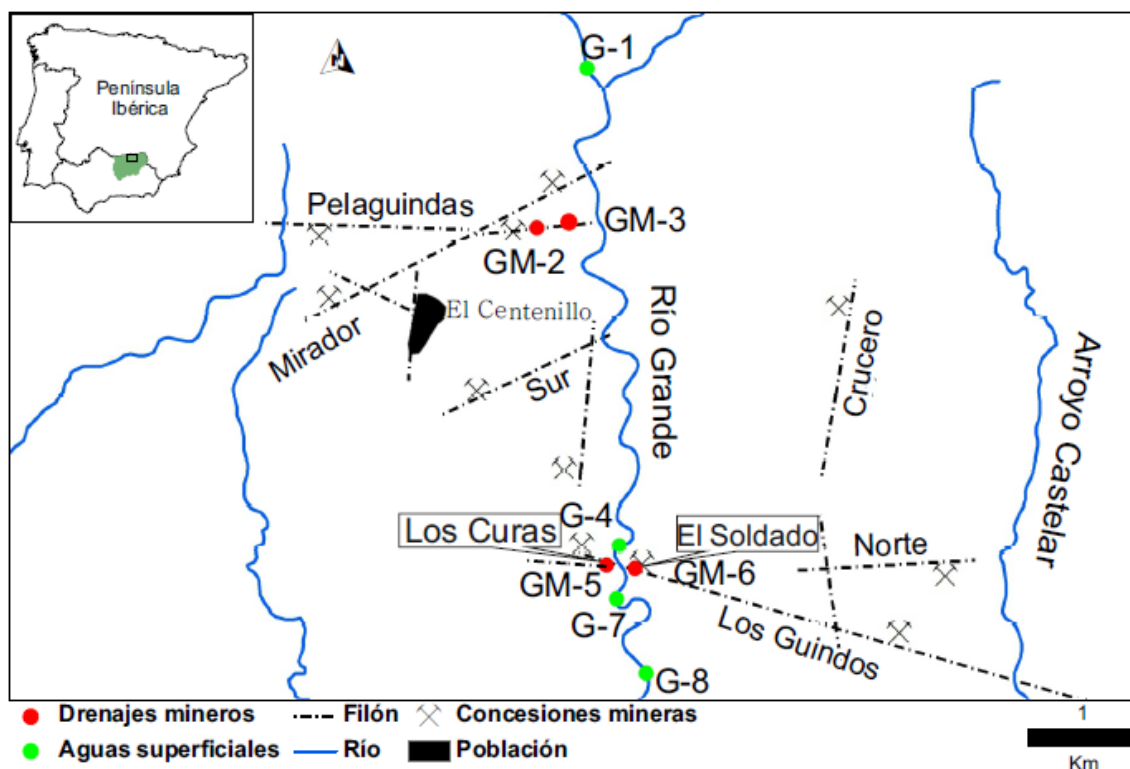


Figura 4.2. Localización de los puntos de muestreo en el río Grande.

Los resultados obtenidos en las diferentes campañas para los parámetros fisicoquímicos y constituyentes mayoritarios se presentan en la tabla 4.1, en tanto que los resultados obtenidos para el contenido en metal(oid)es totales se recogen en la tabla 4.2. También se han calculado los valores máximos, medios, mínimos y medianas para el total de las muestras analizadas, recogidos en las tablas I.A y I.B., que se incluyen en el Anexo.

En la figura 4.3 se presenta un diagrama de Piper en el que se han incluido todas las muestras analizadas, con objeto de definir y comparar las hidrofacies características tanto de las aguas de los vertidos mineros como las de los diferentes tramos del cauce del río Grande.

Por otro lado, se han realizado diagramas box and whiskers, tanto para constituyentes mayoritarios como para elementos minoritarios/traza, Eh y pH, con el objetivo de poder analizar y comparar los rangos de concentración y la variabilidad química de cada muestra en las diferentes campañas.

El primer punto de muestreo (G-1) corresponde a las aguas del río Grande, en la zona más al norte del distrito, y se toma en el único lugar accesible aguas abajo de la presa del embalse de El Centenillo, situada en la zona de cabecera del río Grande. El objetivo es obtener una muestra, a priori, sin afecciones derivadas de la actividad minera, de modo que su composición química pueda servir como referencia de valor de base de las aguas que circulan por este cauce.

Tabla 4.1. Características fisicoquímicas de las aguas en el sector de cabecera del río Grande registradas durante las diferentes campañas llevadas a cabo entre 2011 y 2014 (nd, no detectado; nm, no medido).

Código	Toponimia	Fecha	C.E. ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	T ($^{\circ}\text{C}$)	pH	Eh (mVol)	O ₂ (mg/L)	Q (L/s)	Concentración (mg/L)							
									Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	NO ₃ ²⁻
G-1	Río Grande (aguas arriba del distrito minero)	15/06/2011	96	23.3	7.7	376	8	99	11.2	5	3.1	0.4	7.3	7.6	48.8	1.1
		29/09/2011	124	19.9	7.7	350	8	25	10.4	11.2	2.1	2.0	12.4	21.6	82.4	na
		05/03/2012	90	12.5	7.7	325	10	150	7.8	3.9	6.8	0.6	10.3	5.1	42.7	3.6
		19/06/2012	170	25.9	7.4	458	7.8	8	13.7	3.9	6.3	1.3	9.8	5.9	48.8	1.1
		29/10/2012	100	15.9	5.9	475	9.5	323	9	4.9	3.5	1	7.4	6.9	52.5	2
		26/02/2013	63	9.2	5.7	550	11.2	945	5	3.2	2.5	0.7	5.9	18.8	12.2	0.7
		02/07/2013	100	25.5	6	460	7.4	30	8.9	5.1	2.9	1.2	7	11.4	30.5	1.4
		08/11/2013	90	13.6	8	511	9.8	56	9.1	4.4	2.1	0.9	5.4	4.7	42.7	2.5
		12/03/2014	53	10.8	8	507	11	763	4.5	2.8	2.4	0.6	5	8	12.2	nm
		01/07/2014	100	25.5	7.6	434	9.1	10	14.3	6.5	2.8	1.2	7.8	9.4	61	2.9
GM-2	Socavón Pelaguindas	15/06/2011	2980	21.6	6.2	227	5.9	5	272.5	152.5	22.5	4.6	35.5	1247.3	61	0.8
		28/09/2011	2680	21.5	6.2	246	4.6	5	127.5	323.9	8.8	15	32	1575.3	94.6	nm
		05/03/2012	2300	20.5	6.2	258	5.6	5	210	142.5	30	1	19.5	1089.6	36.6	3.4
		19/06/2012	2160	21	6	229	6.3	4	124.5	153.8	30	12.3	nd	988.8	nd	0.4
		29/10/2012	1953	19.5	6	226	6.4	3	190.7	168.3	7.3	12.9	14.8	1160.4	122	2.7
		26/02/2013	2360	19.7	6.2	216	6.8	5	202.2	185.8	13.3	12.8	24.1	1306.8	176.9	nd
		02/07/2013	3110	21.3	6.2	204	6	5	324.9	329.7	13.6	15.5	20.8	2013.4	256.2	nm
		08/11/2013	2780	20.5	6.6	202	7.3	5	284.4	278.4	15.8	14.7	21.2	1798.4	146.4	nm
		12/03/2014	2710	20.5	6.9	216	6.6	5	270.8	264.2	13	14.4	19	1683.2	213.5	nm
		01/07/2014	2580	21.8	6.4	233	5.7	3	295.6	271.6	13.9	15	25.3	1953.5	231.8	7.2
GM-3	Arroyo Pelaguindas	15/06/2011	2520	20.3	4	520	8.5	11	337	100	24	4.5	37.3	1213.4	nd	0.6
		28/09/2011	2620	19.2	3.4	653	8.5	4	134.7	295.7	8.4	10.2	24.9	1517	nd	nm
		05/03/2012	2400	15.2	3.3	573	9	4	186	140	35	1.6	35.5	1052.3	nd	4
		19/06/2012	2260	21.7	3.4	593	8.4	4	167.5	160	81.3	11.5	62.1	1120.8	nd	1.7
		29/10/2012	2200	16.6	3.3	655	9.1	4	198.2	189.6	8.4	13.3	14.1	1169.5	nd	1.3
		26/02/2013	1950	13.5	3.3	640	10.1	4	172.3	162.4	9.7	10.2	14	1080.6	nd	2.7
		02/07/2013	2620	20.6	3.8	590	8.9	5	266.1	272.3	11	12.9	20	1788.6	nd	6.7
		08/11/2013	2610	17.5	3.3	652	9.5	5	259	259.4	14.5	13.8	20.8	1695.2	nd	nm
		12/03/2014	2000	15.5	3.2	626	9.9	5	209	171.8	8.2	10.1	17	1171.2	nd	5.7
		01/07/2014	2420	21.3	3.3	598	10.6	3	237.3	226.9	12	12.9	25.1	1528.5	nd	7.4
G-4	Río Grande (aguas arriba del socavón de Los Curas)	15/06/2011	350	21.8	6.8	285	7.8	36	29.2	21.5	4.9	0.8	7.3	89.4	115.9	1.1
		29/09/2011	844	19.1	7.5	375	6.7	40	64.9	64.2	5.5	4.2	16	374.4	97.6	nm
		05/03/2012	225	11.2	7.6	304	10.3	160	19.8	14	7.1	0.5	9.6	60.8	42.7	2.9
		19/06/2012	476	23.1	7.9	334	7.8	5	70	22	14.5	2.5	10.1	200.2	97.6	0.5
		29/10/2012	195	13	8.1	359	9.2	339	14.8	10.6	4	1.3	8.1	44.5	61	2.1
		26/02/2013	93	7	8.3	337	12	1170	7	5.3	3.4	1	6.3	26.2	24.4	0.7
		02/07/2013	640	22.7	8.4	342	6.2	42	56	45.5	6.5	3.1	8.7	283.2	48.8	1.4
		08/11/2013	390	14	8.1	358	9	65	31.7	26.1	4.6	2.1	6.7	145.1	36.6	1.9
		12/03/2014	102	10.5	8.1	322	10.8	990	14.8	7.5	2	0.9	5.3	24.9	36.6	1.5
		01/07/2014	208	22.2	8.8	313	7.4	35.7	15.9	11.6	3.2	1.4	7.7	61.7	42.7	2.6

Tabla 4.1 (continuación). Características fisicoquímicas de las aguas en el sector medio y final del río Grande registradas durante las diferentes campañas llevadas a cabo entre 2011 y 2014 (nd, no detectado; nm, no medido).

Código	Toponimia	Fecha	C.E. ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	T °C	pH	Eh (mVol)	O ₂ (mg/L)	Q (L/s)	Concentración (mg/L)							
									Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	NO ₃ ²⁻
GM-5	Socavón de Los Curas	15/06/2011	2670	21.1	4.9	375	6.9	5	345	145	20	4.7	31.2	1402.2	12.2	1.4
		29/09/2011	2800	21.9	6.4	240	7.2	2	152.3	87.6	10.8	9.5	60.4	1098.4	42.7	nm
		05/03/2012	2800	18	6.1	342	8.3	3	198	140	30.5	0.5	nd	1070.1	6.1	2.8
		19/06/2012	2760	20	5.6	328	6.4	3	307.5	175	35	13	nd	1508.5	nd	24.4
		29/10/2012	2560	16.5	5.8	296	8.2	3	347.8	158.5	12.9	8.3	16	1596.6	24.4	6.8
		26/02/2013	2560	12.1	3.6	551	10.3	5	313	154.2	19.4	9.2	23.8	1693.2	nd	3
		02/07/2013	2900	20.7	3.4	567	8.4	3	391.6	182.1	14.2	8.7	19.3	2040.6	nd	nm
		08/11/2013	3030	17.7	4.1	533	9.2	3	397.8	189.5	14.4	8.1	19.8	2061.4	nd	nm
		12/03/2014	2750	15.6	3.4	580	9.2	3	333.3	157.3	12.1	6.8	16.6	1706.6	nd	6
GM-6	Socavón El Soldado	01/07/2014	2940	21.1	6.1	326	8.1	3	396.9	189.9	16.2	7.9	24.7	1908.6	36.6	7.7
		19/06/2012	4000	23.4	7.8	372	8	10	413.7	212.5	43	17.5	12.8	1724.2	286.7	2
		29/10/2012	4120	20.6	7.9	359	8.5	9	527.4	420.6	33.9	19	43.3	3012	530.7	nd
		26/02/2013	4060	20.6	8.1	314	9	8	517	409.6	32	17.8	25.6	2675.6	524.6	nd
		02/07/2013	3960	23.6	8.3	348	8.7	8	537.9	414.4	28.2	18	20.9	2758.5	529.5	7.7
		08/11/2013	4250	21.4	8.2	350	8.9	5	594.1	464.5	35	21.2	21.2	2675	500.2	7
		12/03/2014	4070	21.4	8.2	287	8.5	5	572.3	433.5	27.5	21.1	28.4	2664.4	530.7	14.6
G-7	Río Grande (aguas abajo del entorno de Los Curas)	30/06/2014	4100	23	8.2	301	8.1	10	592.5	455.5	27.8	21.2	31.3	2936.2	518.5	14
		05/03/2012	300	12.3	8.4	305	10.1	170	40.3	26	7.8	0.4	9.9	154.2	61.0	2.5
		19/06/2012	1650	22.7	7.4	390	6.7	20	145.5	105	52	6.6	19.2	747	155.6	1
		29/10/2012	235	13.5	8.2	293	9.1	342	18.9	12.9	5	1.4	9.5	72.4	54.9	1.5
		26/02/2013	134	7.8	8.2	264	11.8	1183	11.3	7	2.4	0.8	5.5	41.8	30.5	1.8
		02/07/2013	1410	23.7	8.3	351	7.3	47	165.2	123.4	11.7	6.6	11.7	733.5	152.5	3
		08/11/2013	758	14.7	8.3	314	9.2	73	72.9	56.4	6.8	3.4	7.4	328.7	73.2	1.9
		12/03/2014	201	13	8.4	274	10.8	995	20.6	12.5	2.4	1.3	5.6	79.9	50.3	1.6
		01/07/2014	1020	22	8.5	309	7.8	50	93.7	68.4	6.9	3.8	11.2	450	140.3	3.8
G-8	Río Grande (salida del distrito minero)	15/06/2011	705	26.8	7.4	383	7.9	272	58.5	51.5	16	1	24.9	269.3	97.6	1.2
		29/09/2011	1611	22.5	7.8	356	7.7	55	171.5	131.8	9.6	6.7	nd	867.1	134.2	nm
		05/03/2012	496	13.6	8.1	348	10.1	450	39	27	9	1.4	10.3	155.5	61	2.1
		19/06/2012	1214	25.4	7.1	401	7.3	26	95	81.3	22	6	18.8	520.8	94.6	0.4
		29/10/2012	351	15	8	354	9.4	357	27.8	20.8	5.8	1.9	9.2	118.3	61	1.2
		26/02/2013	134	8.6	7.7	378	12	1210	9.9	7	3.8	1.3	6.3	37.7	24.4	0.7
		02/07/2013	1180	26.5	7.2	357	7.7	65	133.5	98.7	11.2	5.4	11.4	610.1	91.5	2.8
		08/11/2013	820	15.4	8.3	315	10.1	95	78.9	60.1	8.5	3.8	7.6	358.3	67.1	1.6
		12/03/2014	175	10.5	8.3	343	10.9	1001	14.5	9.7	2.4	1	5.5	54.2	36.6	1.6
		01/07/2014	446	21.4	8.3	nm	nm	95	43.6	30.5	4.3	2.1	8.2	169.6	73.2	2.4

Tabla 4.2. Concentración de metal(oid)es en las aguas del sector de cabecera del río Grande registradas durante las diferentes campañas llevadas a cabo entre 2011 y 2014 (nd, no detectado; nm, no medido).

			Concentración (µg/L)																
Código	Toponimia	Fecha	Al	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Ga	Mn	Ni	Pb	Rb	Se	Sr	V	Zn
G-1	Río Grande (aguas arriba del distrito minero)	15/06/2011	19	1	nm	nd	1	1	2	358	2	97	1	6	1	1	31	nd	120
		29/09/2011	197	3	nm	1	6	1	33	204	2	960	10	42	3	1	58	1	351
		05/03/2012	40	nd	nm	nd	2	nd	1	148	1	396	3	19	2	nd	32	nd	242
		19/06/2012	17	2	nm	nd	1	nd	1	108	2	264	1	6	2	1	38	nd	441
		29/10/2012	85	8	nm	5	17	2	14	356	1	3563	23	63	3	2	59	2	1135
		26/02/2013	316	3	nm	1	9	1	10	217	1	1738	14	171	2	1	35	nd	394
		02/07/2013	9	2	nm	nd	1	nd	nd	143	1	168	2	4	1	nd	32	nd	36
		08/11/2013	233	10	nm	2	17	1	2	2584	27	3649	24	174	3	nd	41	nd	398
		12/03/2014	23	3	nm	nd	1	nd	1	88	2	110	2	21	nd	1	21	nd	59
		01/07/2014	26	6	nm	nd	1	nd	3	118	32	216	2	34	1	nd	32	nd	52
GM-2	Socavón Pelaguindas	15/06/2011	19	50	15	nd	138	1	1	81213	1	19516	212	38	30	1	564	nd	2524
		28/09/2011	19	69	15	6	137	1	1	86441	1	21285	226	31	31	2	489	1	2766
		05/03/2012	15	36	12	4	76	5	1	86056	1	18345	169	5	22	nd	334	nd	2448
		19/06/2012	22	34	20	3	107	5	1	79091	1	17150	177	5	23	1	334	nd	2683
		29/10/2012	23	26	24	3	104	3	nd	116411	1	26961	290	13	22	1	445	1	3022
		26/02/2013	11	25	7	2	51	nd	nd	42721	nd	9923	86	7	10	3	147	nd	1026
		02/07/2013	22	70	22	16	114	1	1	65200	1	19402	203	4	25	1	456	nd	3700
		08/11/2013	23	53	11	5	95	1	nd	79872	10	18342	168	11	12	nd	276	nd	2718
		12/03/2014	26	124	25	10	155	1	3	98682	1	27131	264	8	37	2	623	1	3571
		01/07/2014	26	78	nm	5	107	nd	2	83847	26	19386	184	24	24	1	397	nd	2332
GM-3	Arroyo Pelaguindas	15/06/2011	1336	2	11	nd	122	1	6	14466	1	20458	174	656	23	1	427	nd	2142
		28/09/2011	1788	2	15	15	143	1	21	4724	1	27165	210	1166	28	2	468	1	3005
		05/03/2012	1796	nd	8	12	106	nd	9	2603	nd	22155	149	945	18	1	321	nd	2806
		19/06/2012	2059	3	14	12	143	1	12	2422	1	26469	199	1447	24	2	408	nd	3583
		29/10/2012	2908	6	22	12	207	1	25	3990	1	41969	299	1992	22	1	534	nd	4154
		26/02/2013	2003	5	15	12	103	1	13	4846	1	21320	172	986	13	nd	248	nd	3156
		02/07/2013	1261	7	26	14	121	nd	20	23008	1	23644	212	626	20	1	339	nd	2309
		08/11/2013	1166	9	10	9	88	1	4	3852	10	21478	117	618	10	nd	237	nd	2133
		12/03/2014	1801	7	26	17	116	1	15	4856	1	23168	189	1305	23	2	415	nd	2980
		01/07/2014	1565	11	nm	12	113	nd	32	2849	20	24804	183	1144	21	1	347	nd	2489
G-4	Río Grande (aguas arriba del socavón de Los Curas)	15/06/2011	20	2	32	1	2	2	2	434	3	510	8	18	3	1	73	1	400
		29/09/2011	7	2	42	2	1	1	1	233	2	442	11	8	6	1	164	1	570
		05/03/2012	6	1	12	nd	nd	nd	1	58	1	77	2	1	1	nd	37	nd	210
		19/06/2012	13	6	42	nd	nd	nd	1	140	2	75	3	6	4	1	118	nd	452
		29/10/2012	27	11	2	nd	1	nd	nd	544	nd	2591	3	15	7	nd	103	nd	117
		26/02/2013	39	3	10	nd	1	nd	3	414	nd	1754	3	6	5	1	68	nd	95
		02/07/2013	15	9	62	1	nd	nd	4	197	2	81	6	46	3	nd	114	nd	301
		08/11/2013	26	8	18	nd	1	3	nd	401	18	388	6	31	2	nd	33	nd	221
		12/03/2014	25	1	19	nd	1	nd	1	151	1	201	3	26	1	nd	31	nd	56
		01/07/2014	17	9	nm	1	2	nd	3	152	36	74	4	31	2	nd	43	nd	103

Tabla 4.2 (continuación). Concentración de metal(oid)es en las aguas del sector medio y final del río Grande registradas durante las diferentes campañas llevadas a cabo entre 2011 y 2014 (nd, no detectado; nm, no medido).

Código	Toponimia	Fecha	Concentración (µg/L)																
			Al	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Ga	Mn	Ni	Pb	Rb	Se	Sr	V	Zn
GM-5	Socavón de Los Curas	15/06/2011	461	16	10	nd	187	1	95	127388	1	17007	360	11	41	2	298	1	571
		29/09/2011	71	24	16	1	199	1	24	144628	1	20935	345	10	45	2	318	1	733
		05/03/2012	90	11	9	1	141	7	20	135178	nd	17832	240	1	34	1	249	nd	562
		19/06/2012	223	21	16	1	179	9	28	151642	1	19593	295	13	41	2	311	nd	813
		29/10/2012	164	23	8	2	245	4	45	206534	nd	28151	396	21	43	1	530	nd	1232
		26/02/2013	996	11	4	1	61	1	114	46138	nd	6890	148	208	11	3	88	nd	293
		02/07/2013	1608	35	24	1	165	3	139	105938	1	16871	369	189	32	1	244	nd	595
		08/11/2013	1137	62	35	nd	170	3	173	139398	31	19548	332	112	18	nd	168	nd	604
		12/03/2014	3257	37	18	4	272	7	364	160492	2	26855	742	389	48	3	354	1	1196
GM-6	Socavón El Soldado	01/07/2014	313	53	nm	2	205	nd	58	188931	19	23695	368	23	37	2	251	nd	751
		19/06/2012	8	23	16	nd	15	1	1	1713	1	18132	16	7	61	2	776	nd	182
		29/10/2012	25	10	10	nd	15	nd	nd	5012	nd	29302	18	10	64	5	1292	nd	39
		26/02/2013	37	13	13	nd	11	1	6	4793	nd	19369	18	10	51	1	665	1	73
		02/07/2013	6	86	22	nd	7	nd	2	1369	1	14408	12	5	52	1	685	nd	25
		07/11/2013	20	71	11	nd	4	1	nd	1530	10	14583	8	4	29	1	524	nd	32
		12/03/2014	23	43	15	nd	12	1	2	1877	1	23153	18	31	85	2	1130	nd	40
		30/06/2014	13	37	nm	nd	9	1	2	1503	17	16538	12	24	56	2	639	1	30
		05/03/2012	6	1	12	nd	2	nd	nd	399	1	779	5	2	4	nd	65	nd	233
G-7	Río Grande (aguas abajo del entorno de Los Curas)	19/06/2012	8	5	35	nd	6	nd	1	682	1	5283	10	4	21	1	301	nd	289
		29/10/2012	18	4	7	1	10	nd	nd	8555	nd	1654	18	7	3	nd	82	nd	755
		26/02/2013	218	4	11	nd	14	nd	29	9395	nd	1595	33	93	3	2	35	nd	178
		02/07/2013	15	52	46	1	3	nd	5	448	2	3284	10	6	14	1	229	nd	142
		08/11/2013	51	16	18	nd	2	1	1	522	19	3607	8	3	12	nd	103	nd	155
		12/03/2014	31	5	36	1	2	1	2	180	2	726	4	9	3	1	56	1	53
		01/07/2014	37	10	nm	1	3	1	4	267	31	2202	7	24	10	1	130	1	80
		15/06/2011	24	1	46	1	3	1	4	283	4	742	20	13	7	1	134	1	354
		29/09/2011	12	2	37	1	2	1	2	601	2	317	19	11	17	1	319	1	343
G-8	Río Grande (salida del distrito minero)	05/03/2012	12	1	12	nd	1	nd	2	195	1	305	6	9	4	nd	70	nd	256
		19/06/2012	11	2	50	nd	1	nd	2	395	2	145	10	4	14	1	244	nd	379
		29/10/2012	95	4	18	nd	1	nd	nd	1051	1	302	5	256	4	nd	91	nd	427
		26/02/2013	16	2	10	1	1	nd	3	243	nd	234	6	6	1	1	42	nd	286
		02/07/2013	22	15	80	1	1	nd	13	447	3	174	18	16	10	1	229	nd	232
		08/11/2013	20	6	18	nd	1	1	1	376	17	382	9	6	6	nd	81	nd	139
		12/03/2014	25	5	49	1	2	1	5	197	3	336	8	47	2	1	45	1	118
		01/07/2014	15	9	nm	nd	2	nd	2	174	40	215	6	31	5	nd	75	nd	86

En este punto, el río presenta un caudal que dependiendo de la estación del año puede variar entre 8 y casi 1000 L/s, con un rango de valores de pH entre 5.7 y 8, de conductividad eléctrica entre 53 y 170 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y temperaturas entre 9.2 y 25.9 $^{\circ}\text{C}$, en un ambiente claramente oxidante, como indica el contenido en O_2 disuelto, siempre en torno a 10 mg/L y los valores de Eh que se encuentran entre 325 y 550 mV (tablas 4.1 y I.A en Anexo). Estas aguas presentan, por tanto, un grado de mineralización muy bajo, como cabe esperar en el sector de cabecera de un cauce superficial que discurre sobre materiales poco solubles (pizarras y cuarcitas).

Los constituyentes mayoritarios con mayor concentración son HCO_3^- , en el caso de los aniones, y Ca^{2+} y Mg^{2+} por parte de los cationes; por tanto, la facies hidroquímica predominante es bicarbonatada cálcica, aunque en algunos muestreos en periodos de aguas altas se ha apreciado una evolución hacia facies sulfatadas magnésicas (fig.4.3).

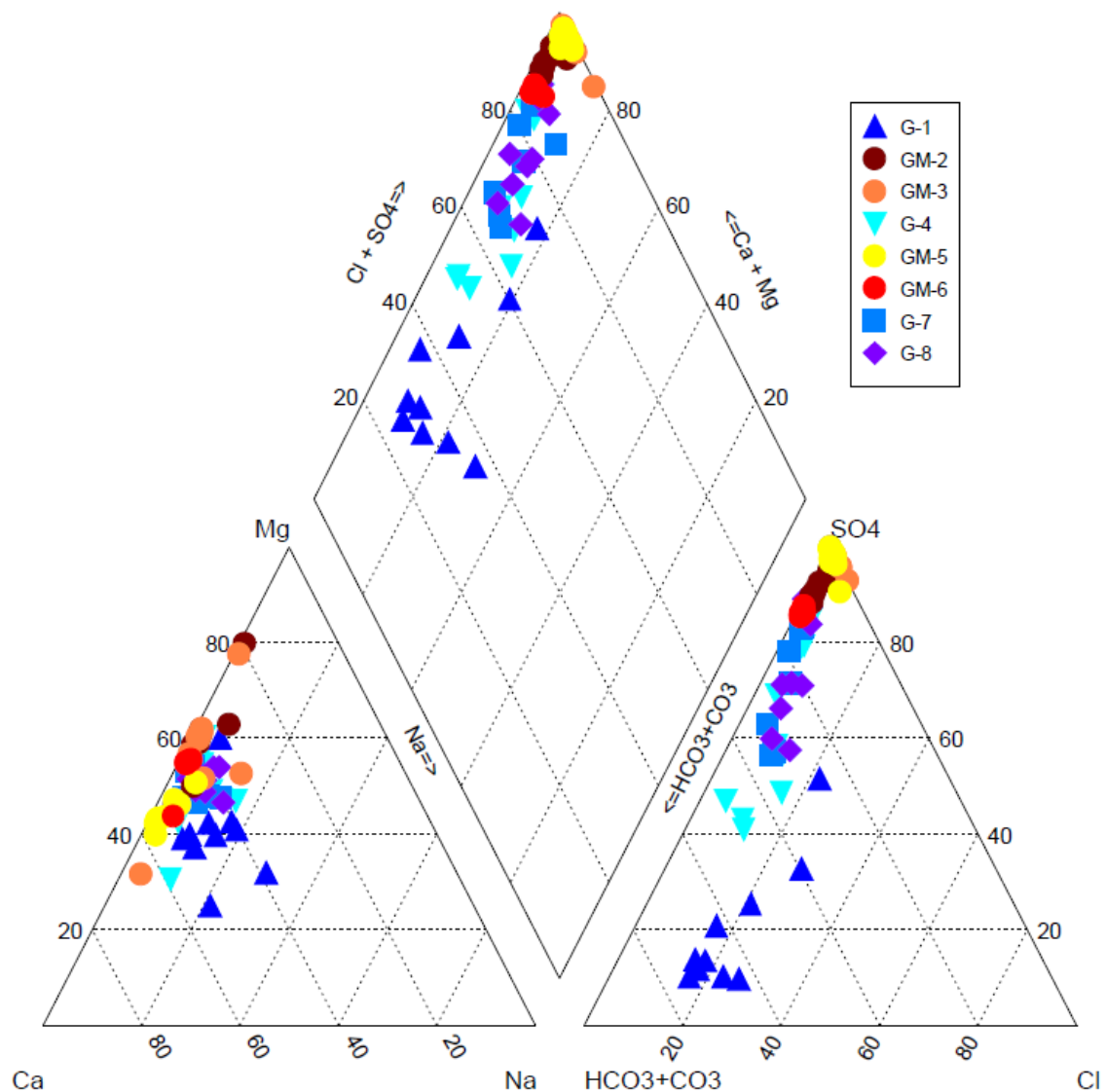


Figura 4.3. Diagrama de Piper de las aguas analizadas en el sector del río Grande.

En cuanto al contenido en elementos minoritarios y traza, predominan Mn, Zn, Fe, Al, Pb y Sr. Las concentraciones más elevadas corresponden a Mn (con valores medios en torno a 1100 µg/L) y Fe (432 µg/L), que en algunos muestreos han presentado valores que superan 3500 y 2500 µg/L respectivamente (tabla 4.2, tabla I.A en Anexo y fig. 4.4).

Como se ha mencionado anteriormente, se detecta que en periodos de aguas altas se produce una evolución a facies sulfatas magnésicas. Esta evolución coincide con un descenso generalizado de la concentración de constituyentes mayoritarios, a excepción del sulfato, con respecto a los periodos de aguas bajas. Principalmente, se observa este descenso para Ca^{2+} y HCO_3^- , sin embargo, los sulfatos mantienen las concentraciones como el resto del año o las incrementan ligeramente. Este incremento en SO_4^{2-} en estas épocas puede deberse a que a pesar de que el punto de muestreo se encuentre aguas arriba de las grandes explotaciones mineras, en la zona se encuentren pequeñas concentraciones de sulfuros. De este modo en eventos lluviosos, el agua puede circular de manera subsuperficial por estos materiales donde normalmente no lo hace en aguas bajas. Además del incremento en sulfatos, también se observa un aumento del contenido en elementos minoritarios y trazas en la mayoría de los eventos lluviosos. Cabe destacar que en estos periodos de aguas altas, donde se registran estos incrementos, se han determinado unos valores de pH en torno a 5.8 y de Eh entre 470 y 550 mV. Cabría considerar que se produce la oxidación de los sulfuros y por tanto la bajada del pH y la liberación de los metal(oid)es. No obstante, los mayores incrementos en la concentración de los metal(oid)es no ocurren en épocas de altas precipitaciones, sino a principios del año hidrológico. Con las primeras lluvias, posteriores al estiaje, se produce la disolución de los precipitados formados durante este periodo; de esta manera, tiene lugar el incremento en la concentración de los metal(oid)es. Por tanto, durante la época de lluvias se produce un incremento en la concentración de metal(oid)es con respecto al estiaje. Al inicio de la época húmeda, el mecanismo que produce este incremento es la disolución de precipitados, mientras que, avanzada la época húmeda, y bajo importantes precipitaciones, la alta concentración de meta(loid)es es debida a la oxidación de los sulfuros como se ha mencionado anteriormente.

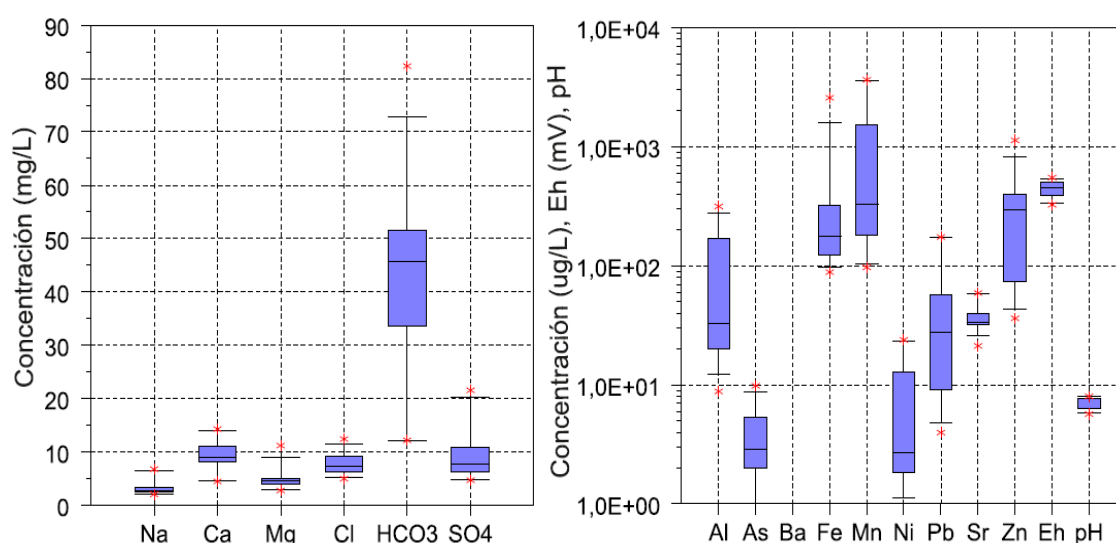


Figura 4.4. Diagramas de box and whiskers para constituyentes mayoritarios, elementos minoritarios/traza, Eh y pH en el sector de cabecera del río Grande (G-1).

Así mismo, cabe destacar que estas variaciones a lo largo del año hidrológico quedan reflejadas en el amplio rango de distribución de los contenidos en metales totales, como se aprecia en la figura 4.4.

El siguiente punto seleccionado (GM-2) corresponde a la salida del socavón minero del filón Pelaguindas, que vierte un caudal de unos 3 a 5 L/s a un pequeño arroyo tributario del río Grande por su margen derecha, a unos 2 km aguas abajo de G-1. Se identifica claramente en el campo por presentar unas aguas con tonos rojizos, con una serie de flóculos y coloides que se forman en las zonas donde el agua permanece estancada (fig. 4.5).



Figura 4.5. Socavón del Pelaguindas (GM-2) parcialmente cubierto de vegetación.

Este drenaje minero presenta valores de pH entre 6 y 6.9, conductividad eléctrica entre 1953 y 3110 $\mu\text{S}/\text{cm}$, temperaturas entre 19.5 y 21.8 $^{\circ}\text{C}$, contenidos en O_2 disuelto de 4.6 a 7.3 mg/L y valores de Eh de 202 a 258 mV, todos ellos característicos de un agua subterránea. El anión mayoritario en esta agua de mina es el sulfato y es el que presenta mayor variación entre muestreos (entre 1000-2000 mg/L), mientras que los demás constituyentes mayoritarios se caracterizan por valores más homogéneos y no superan los 500 mg/L en ningún caso (tabla 4.1, tabla I.A en Anexo y fig. 4.6). La hidrofacies de esta agua es sulfatada magnésica a magnésico-cálcica (fig.4.3), en este caso con una mayor mineralización que las aguas del río.

La presencia de esta alta cantidad de sulfatos se debe claramente a la oxidación de los sulfuros que se encuentran en el interior del filón; no obstante, el valor del pH no es demasiado bajo para un proceso de este tipo, por lo que cabe pensar en la existencia de algún tipo de ganga carbonatada que actúa neutralizando la acidez generada por la oxidación. Esta ganga, como se ha descrito en el capítulo 2, corresponde a ankerita, que se caracteriza por la presencia de Mg y Mn en su composición y a calcita. Esto justificaría la hidrofacies de este dren minero, donde el magnesio tiene una alta concentración, y el Fe, con valores medios que superan los 80000 $\mu\text{g/L}$, es el metal más abundante, seguido del Mn que presenta valores medios superiores a 19000 $\mu\text{g/L}$ (tabla 4.2, tabla I.A en Anexo y fig. 4.6). Así mismo, cabe destacar los contenidos en Zn, que se sitúan en torno a 3000 $\mu\text{g/L}$. Aunque en menor concentración que los anteriores, Sr, Ni, Co y As también aparecen en todos los muestreos en concentraciones de decenas a centenas de $\mu\text{g/L}$ (tabla 4.2 y tabla I.A en Anexo). En este caso, todos ellos presentan una variabilidad bastante baja para las diferentes campañas de muestreo.

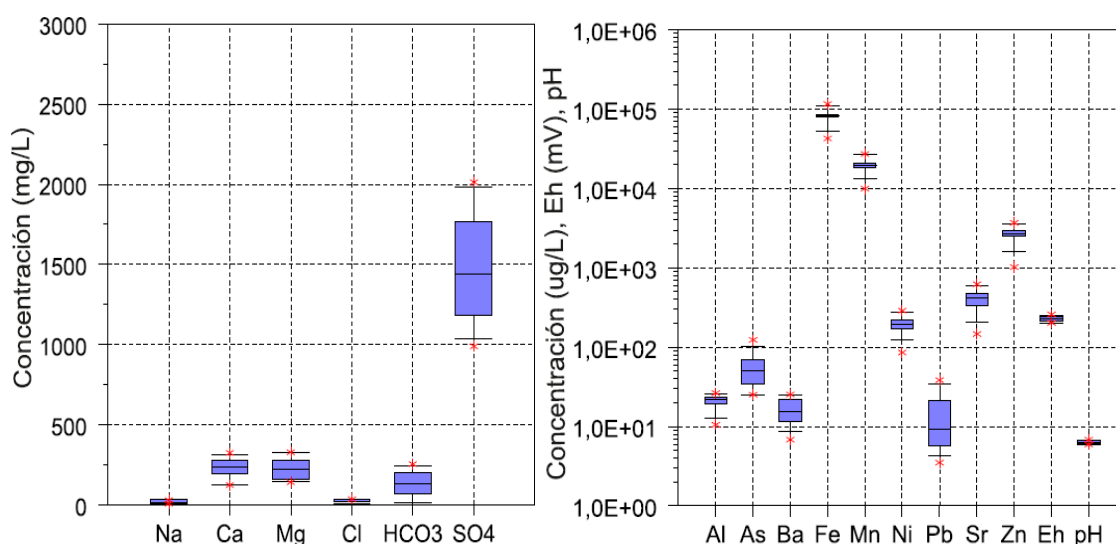


Figura 4.6. Diagramas box and whisker de constituyentes mayoritarios, minoritarios/traza, Eh y pH en GM-2.

El agua de este mismo socavón se muestrea aguas abajo en el arroyo al que vierte, en el punto GM-3 (fig.4.2). En todo el trayecto, desde su salida por el socavón hasta la recogida en este punto, el cauce del arroyo aparece cubierto por una costra rojiza bastante continua de un precipitado pulverulento que corresponde a precipitados de óxidos de Fe (fig.4.7).

En este trayecto el agua ha experimentado una serie de cambios fisicoquímicos notables con respecto a GM-2 y es la que finalmente termina uniéndose al río Grande por su margen derecha. Se caracteriza por presentar un pH netamente ácido, entre 3.2 y 4, con conductividad eléctrica entre 1950 y 2620 $\mu\text{S/cm}$. Tanto pH como conductividad eléctrica son menores que en GM-2, siendo mucho más acusado el descenso de pH. La temperatura, con valores de 13.5 a 21.7 $^{\circ}\text{C}$, refleja las variaciones de la temperatura del aire. Al circular por el cauce, la concentración de O_2 aumenta con respecto a GM-2, presentando unos valores entre 8.4 y 10.6 mg/L. Así mismo, el Eh pasa de valores cercanos a 200 mV a superar los 600 mV en algunos casos, lo que significa que se trata de condiciones oxidantes muy fuertes, como corresponden a un agua superficial (tabla 4.1 y tabla I.A en Anexo).



Figura 4.7. Arroyo del Pelaguindas (GM-3) aguas abajo de la salida del socavón.

El agua de este arroyo presenta en todas las campañas una facies claramente sulfatada, con total ausencia de bicarbonato, y una composición catiónica de cálcica a magnésica (fig.4.3). Por sus características fisicoquímicas, podría clasificarse como un DAM.

Como en los casos anteriores, el diagrama box and whisker muestra la variación de la concentración para diferentes constituyentes en esta agua de mina para las diferentes campañas realizadas (fig. 4.8). Al igual que en el punto de muestreo anterior, en lo relativo a elementos minoritarios y trazas, predominan Mn, Fe, Zn, Al y Pb (tabla 4.2, tabla I.A en Anexo y fig.4.8).

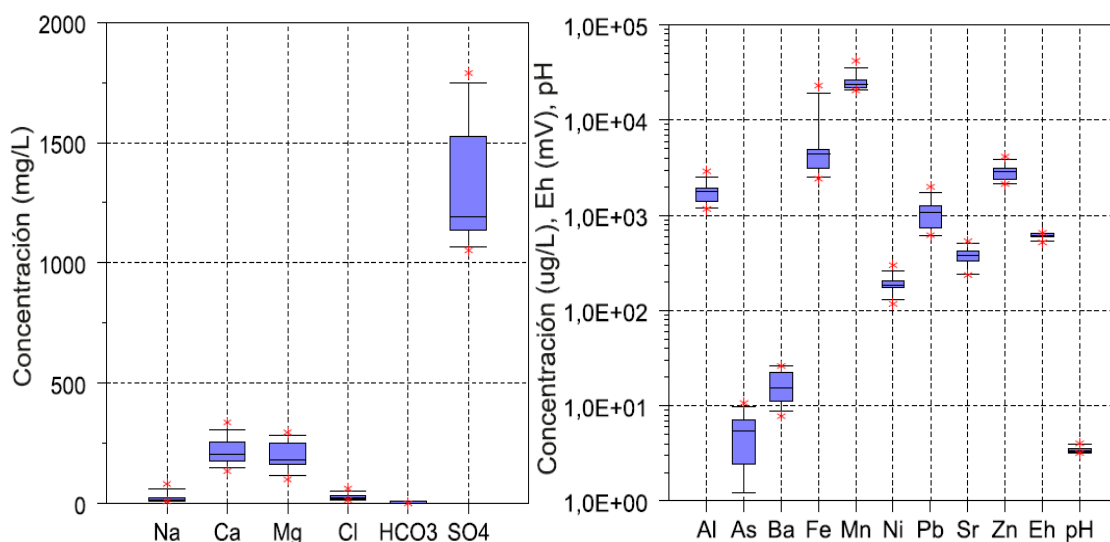


Figura 4.8. Diagrama box and whisker de constituyentes mayoritarios, minoritarios/traza, Eh y pH en GM-3.

En este caso, el Mn, con valores medios de 25000 $\mu\text{g/L}$, es el elemento metálico que presenta mayor concentración, mientras que la concentración de Fe, con valores medios en torno a 6000 $\mu\text{g/L}$, disminuye claramente con respecto al punto anterior. Por otra parte, Al y Pb aumentan en dos órdenes de magnitud con respecto a la salida del socavón (GM-2), pasando de algunas decenas a miles de $\mu\text{g/L}$ (tablas 4.2 y I.A Anexo). El Zn aparece en rangos de concentración similares a GM-2. Este resultado puede deberse a la oxigenación producida desde la salida de esta agua en GM-2 hasta su muestreo en GM-3. El contacto del drenaje con el oxígeno atmosférico eleva el valor del Eh. Se produce la oxidación del Fe^{2+} (que predomina en aguas poco oxigenadas) a Fe^{3+} , que se hidroliza y precipita formando fases minerales como ferrihidrita, lo que provoca además un mayor descenso del pH debido al aporte de protones al agua (Ec. 1.3, pág. 5) y puede favorecer la movilización de elementos como Pb y Al. A este respecto, cabe indicar que los oxihidróxidos de Al (como la gibsita, $\text{Al}(\text{OH})_3$) pueden disolverse por debajo de pH 4 de forma casi instantánea, lo que produciría un aumento de Al disuelto y probablemente de Pb, ya que suele ir adherido a este mineral.

El siguiente punto de muestreo aguas abajo del cauce es G-4, que se localiza en el río justo antes del paraje de Los Curas y, por ende, antes del socavón de Los Curas (GM-5) y El Soldado (GM-6) (fig.4.1). Representa la composición resultante tras mezclarse el agua del río con la del socavón del Pelaguindas y otros socavones que vierten sus aguas al cauce principal. En este sector del río Grande se aprecia un aumento significativo de la mineralización de las aguas con respecto a la zona de cabecera y se registran valores de pH entre 6.8 - 8.8, temperatura desde 7 a 23.1 $^{\circ}\text{C}$, conductividad eléctrica entre 93 - 844 $\mu\text{S/cm}$, una cantidad de O_2 disuelto que varía entre 6.2 y 12 mg/L y un valor de Eh entre 285 y 375 mV, característico de un ambiente oxidante (tabla 4.1, tabla I.A en Anexo y fig.4.9). Las facies hidroquímicas presentan unas marcadas variaciones estacionales de modo que se han determinado desde sulfatada pasando por todo el rango de cálcica a magnésica, a sulfatada-bicarbonatada cálcico-magnésica dependiendo del periodo (fig.4.3).

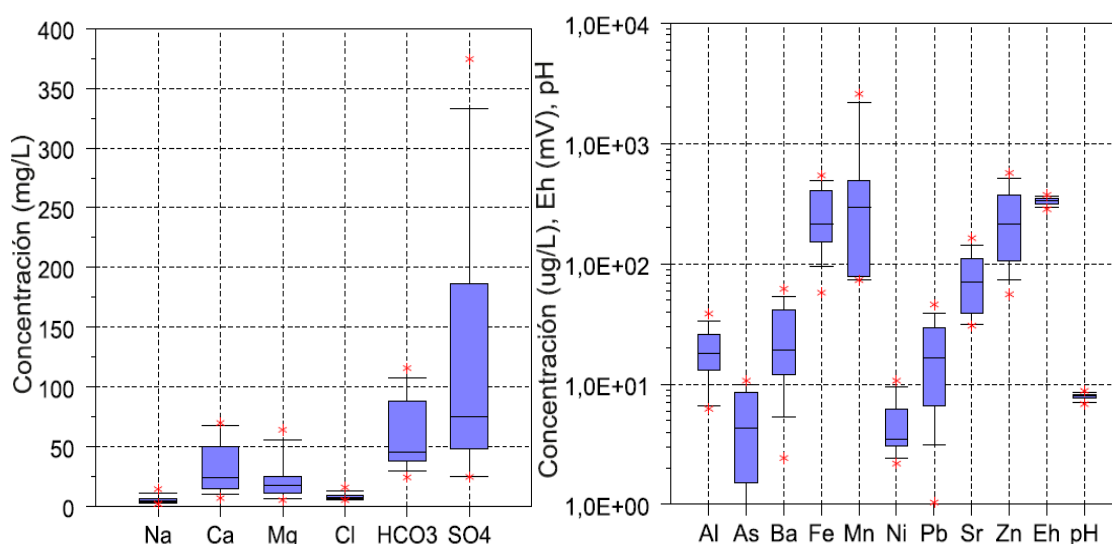


Figura 4.9. Diagrama box and whisker de constituyentes mayoritarios, minoritarios/traza, Eh y pH en G-4.

Hay que indicar que las muestras con mayor contenido en SO_4^{2-} corresponden a las épocas de aguas bajas, cuando los aportes de las galerías constituyen un porcentaje importante del caudal que circula por el cauce.

Por otra parte, al igual que en los casos anteriores siguen destacando los contenidos en Mn y Fe, con valores medios de 619 y 272 $\mu\text{g/L}$ respectivamente, a los que se suma Zn con 253 $\mu\text{g/L}$. Por otro lado, Sr, Pb, Al y Ba no superan el centenar de $\mu\text{g/L}$ (tablas 4.2, I.A, Anexo y fig. 4.9). Mn y Fe además de presentar los valores más elevados también muestran una alta variabilidad estacional, de modo que las mayores concentraciones se dan al inicio de las primeras lluvias después del estiaje, entre octubre y noviembre debido al lavado que se produce de los precipitados en las riberas de los cauces (tabla 4.2). En alguna ocasión en plena época húmeda y al contrario de lo que cabría esperar también se han encontrado elevadas concentraciones de Fe y Mn principalmente, en esto difieren claramente del comportamiento de otros constituyentes mayoritarios, como sulfatos y bicarbonatos, que en esta época presentan valores mínimos. Por tanto, la explicación de este incremento en los contenidos de Fe y Mn podría estar ligado a las condiciones de pH, Eh y temperatura en invierno, que no favorecen la precipitación de Fe y Mn. En época secas, de modo general, se han registrado las menores concentraciones de metal(oid)es del año, esto es debido a que en estas épocas se dan las condiciones para la precipitación de los mismos.

Aguas abajo de G-4 se encuentran los puntos de muestreo GM-5 y GM-6. El primero, GM-5, corresponde a una galería minera que drena el filón de Los Curas y se identifica claramente en el campo por el color anaranjado rojizo de la surgencia, lo que da señales inequívocas de su gran contenido en Fe (fig. 4.10).



Figura 4.10. Socavón de Los Curas (GM-5) con los característicos colores rojizo-anaranjados pertenecientes a los oxihidróxidos de Fe.

Este drenaje minero se incorpora al río Grande por su margen derecha, con caudales que varían de 2 a 5 L/s, pH entre 3.4 - 6.4, temperatura entre 12.1 y 21.9 °C, conductividad eléctrica entre 2560 - 3030 $\mu\text{S}/\text{cm}$, oxígeno disuelto entre 6.4 y 10.3 mg/L y valores de Eh desde 240 a 580 mV (tabla 4.1). Estas variaciones presentan un marcado carácter estacional, con valores mínimos para pH y temperatura y máximos para Eh y O_2 en época húmeda. Esto puede ser debido a la infiltración de la lluvia que produciría estas modificaciones en el agua del interior del filón.

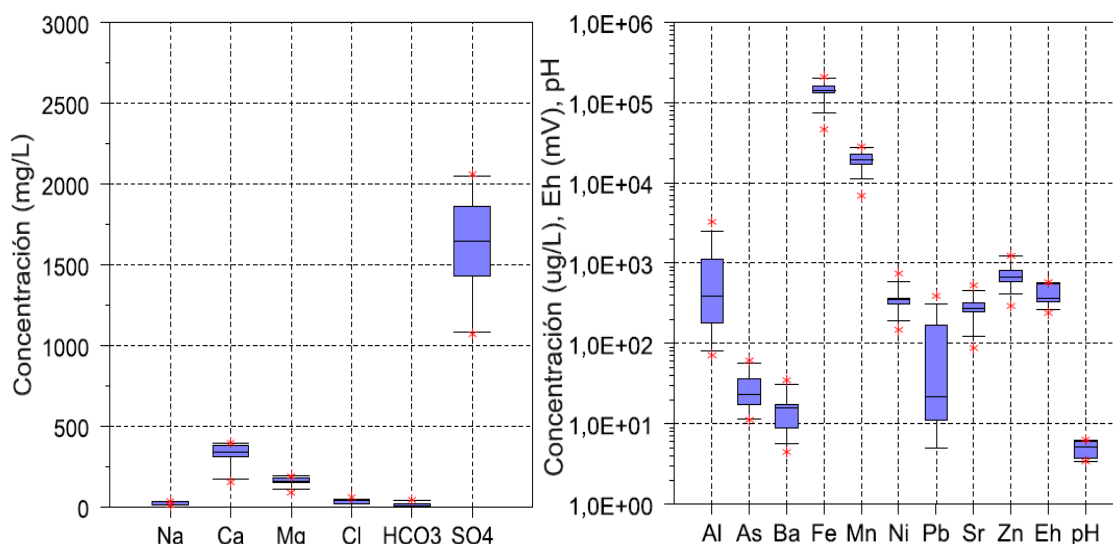


Figura 4.11. Diagrama box and whisker de constituyentes mayoritarios, minoritarios/traza, Eh y pH en GM-5.

La composición media de esta agua de mina es de tipo sulfatada cálcico-magnésica (fig.4.3). Este drenaje minero, al igual que en el caso del filón Pelaguindas (GM-2), presenta elevadas concentraciones de Mn, que podría estar asociadas a la presencia de ankerita en la ganga del filón.

En lo que se refiere a elementos minoritarios y trazas, Fe, Mn, Al, Zn, Ni, Pb y Sr son los más abundantes, al igual que ocurre en GM-2, el anterior socavón analizado (tabla 4.2, fig.4.11). Sin embargo, cabe destacar los elevados contenidos en Fe y Mn, que alcanzan valores medios de 140000 $\mu\text{g}/\text{L}$ y 20000 $\mu\text{g}/\text{L}$, respectivamente, mientras que Al, Zn, Ni, Sr y Pb no llegan al millar de $\mu\text{g}/\text{L}$ (tabla I.B, Anexo).

El punto de muestreo GM-6 corresponde a otro socavón minero, conocido como El Soldado, que vierte sus aguas al río Grande. Se encuentra situado enfrente del socavón de los Curas, ligeramente aguas arriba, y corresponde al extremo más occidental del filón de Los Guindos. Este vertido minero se produce en la margen izquierda del cauce, siendo el único localizado en esta margen del río. Presenta características diferentes a los drenajes producidos en los filones que desaguan en la margen derecha. En primer lugar, su caudal, con valores de 5 a 10 L/s, es mayor que el que drena los filones previamente descritos. Además, se caracteriza por un valor de pH que oscila entre 7.8 y 8.3, lo que le confiere un carácter de drenaje minero netamente alcalino. La temperatura oscila entre 20 y 23.6 °C y la conductividad eléctrica presenta valores entre 3960 y 4250 $\mu\text{S}/\text{cm}$, con un valor de O_2 disuelto de 8 a 9 mg/L, mientras que el Eh oscila entre 287 y 372 mV, como corresponde a un ambiente claramente oxidante (tabla 4.1 y tabla I.B en Anexo). Los resultados obtenidos indican que su composición

química corresponde a una facies de tipo sulfatado magnésico y es el socavón minero con mayor mineralización que vierte al río Grande (fig.4.3). El carácter alcalino que presenta este drenaje minero se asocia con su pertenencia al grupo de filones de La Carolina, caracterizados por la presencia de calcita y aragonito como ganga predominante, además de ankerita.

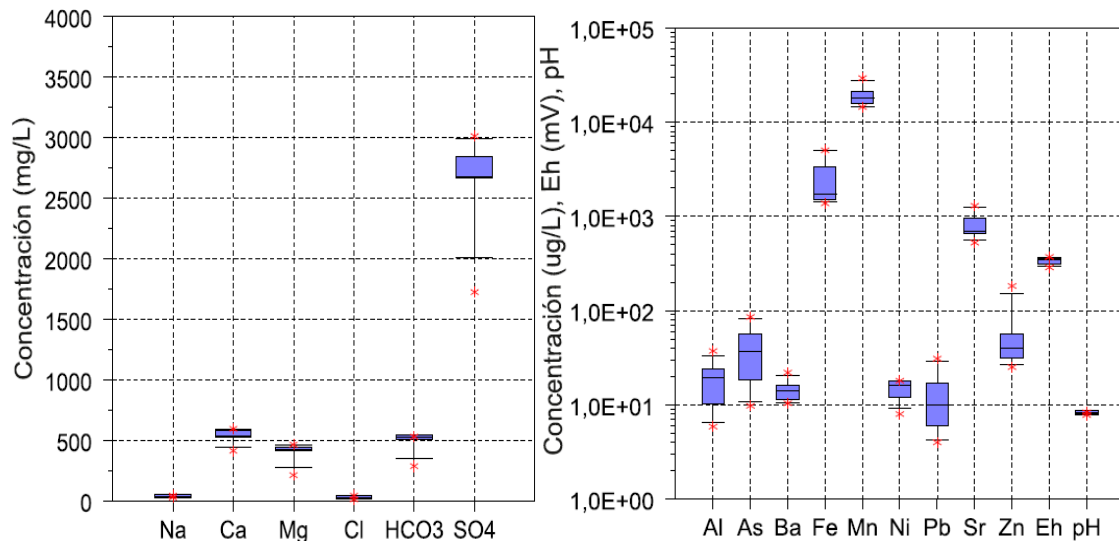


Figura 4.12. Diagrama box and whisker de constituyentes mayoritarios, minoritarios/traza, Eh y pH en GM-6.

El diagrama box and whisker realizado para GM-6 (fig.4.12) muestra una variación mínima en cuanto a su composición para las diferentes campañas de muestreo.

Los metales y metaloides con mayor representación son el Fe, Mn y Sr, con valores medios de 2500 µg/L, 19000 µg/L y por encima de los 800 µg/L, respectivamente. En este caso, cabe destacar que el contenido en Fe disuelto es mucho menor que en los otros drenajes analizados. Es importante resaltar que el agua de esta mina no se muestrea justo en la salida de la galería de drenaje, puesto que es imposible el acceso, sino al pie de una cascada que se forma para salvar el desnivel entre el socavón y el río. Por esto presenta un contenido en O₂ tan elevado y un valor alto de Eh. Esta oxigenación facilita que el Fe haya podido precipitar antes del punto de muestreo, como se aprecia en el lecho de esta cascada, que se encuentra cubierto por precipitados de color rojo-anaranjado, que podrían corresponder a óxidos de Fe (fig. 4.13).

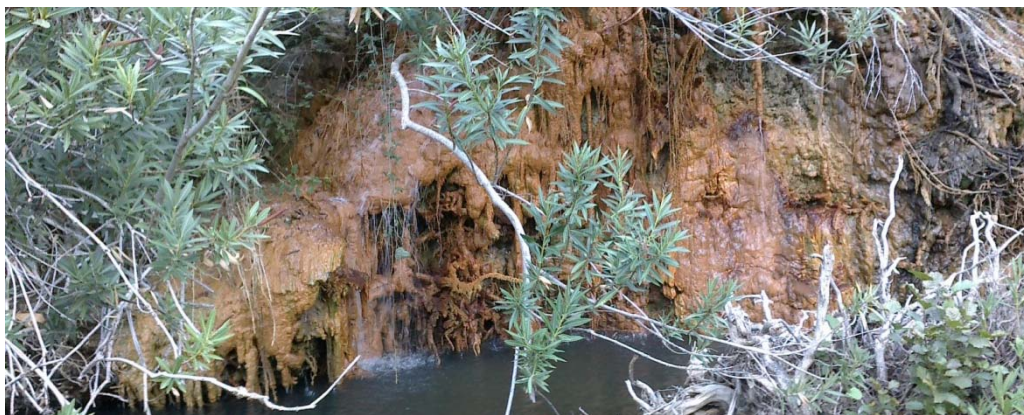


Figura 4.13. Socavón del Soldado (GM-6). La salida se encuentra unos metros arriba en la pared vertical, sin acceso, por lo que la toma de muestras se realiza en la cascada.

En el caso de otros elementos traza que aparecen en cantidades significativas en las otras minas estudiadas, como Al, Pb y Zn, aparecen en GM-6 en baja concentración, con valores del orden de decenas de $\mu\text{g/L}$, tal y como se muestra en las tablas 4.2 y I.B (Anexo) y en la figura 4.12. Como ya se ha mencionado en el párrafo anterior, cabe pensar que el carácter netamente alcalino de este drenaje minero favorece la precipitación de oxi(hidróxi)dos de Fe y Al, como $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y $\text{Al}(\text{OH})_3$, retirando estos elementos del agua.

El siguiente punto de muestreo es G-7, se encuentra situado en el cauce del río Grande, a unos 200 metros aguas abajo del socavón de Los Curas (GM-5) y el Soldado (GM-6). Corresponde, por tanto, a la mezcla de estos drenajes mineros con el agua del río. El caudal es bastante variable, dependiendo de la estación del año, con valores desde 20 a más de 1000 L/s. Su pH presenta variaciones entre 7.4 y 8.5, la temperatura oscila entre 7.8 y 23.7 °C, mientras que la conductividad eléctrica presenta valores que varían desde 134 hasta 1650 $\mu\text{S/cm}$. Por su parte, la concentración de O_2 se ha medido entre 6.7 y 11.8 mg/L y los valores de Eh oscilan entre 264 y 390 mV (tabla 4.1). En épocas húmedas con abundantes precipitaciones el río puede descargar en torno a 1000 L/s, por lo que los valores de conductividad eléctrica no suelen superar los 300 $\mu\text{S/cm}$. Los datos obtenidos muestran que estas aguas se caracterizan por presentar una facies de tipo sulfatada magnésico-cálcica (fig.4.3).

El agua en este sector del río presenta una mayor mineralización que aguas arriba, en el punto de muestreo anterior (G-4), tal y como se observa en los valores de conductividad eléctrica y en las concentraciones de constituyentes mayoritarios obtenidas para estas aguas (tablas 4.1, I.B Anexo y fig.4.14). Claramente se encuentra influenciada por los aportes de las galerías mineras.

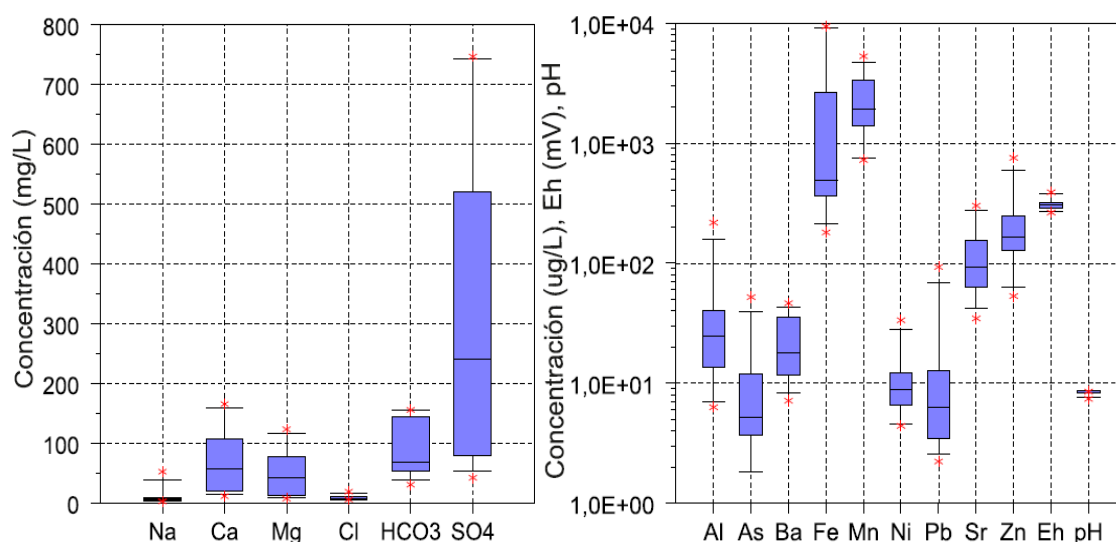


Figura 4.14. Diagrama box and whisker de constituyentes mayoritarios, minoritarios/traza, Eh y pH en G-7.

Al igual que ocurre en los otros puntos de muestreo del río, se observa una alta variabilidad estacional de los constituyentes mayoritarios. El caso del sulfato es el más evidente: su amplio rango de variación refleja periodos con mayor concentración, que corresponden a las épocas de estiaje, junto con valores mínimos de concentración que se corresponden con las épocas de máxima precipitación y caudal (fig.4.14). Pero no solamente

ocurre con el sulfato: se aprecia también una clara relación entre Eh, bicarbonatos y contenido en oxígeno. En épocas de estiaje, de modo general, aumentan Eh y HCO_3^- , mientras que disminuye el contenido en O_2 , con valores muy parecidos a los de los drenajes mineros, ya que en este periodo la mayor parte del caudal del río corresponde al aporte de los socavones de mina.

Por otro lado, los elementos minoritarios más abundantes en esta agua siguen siendo Fe, Mn y Zn (tabla 4.2). Destacan especialmente los contenidos en Fe y Mn, que presentan unas concentraciones medias cercanas a los 2500 $\mu\text{g/L}$, seguidos de Zn, que no supera los 250 $\mu\text{g/L}$, y ya el resto, que no llega al centenar de $\mu\text{g/L}$ (tablas 4.2, I.B en Anexo y fig.4.14). Se observa claramente un incremento de la concentración de metales disueltos con respecto a G-4, debido a los aportes de los socavones mineros en GM-5 y GM-6.

El último punto de muestreo en el río es G-8. Se encuentra a la salida del distrito minero y representa las características medias del drenaje superficial de toda la zona minera por la que discurre. En este punto, el agua presenta valores de pH que varían entre 7.1 y 8.3. Por otro lado, los valores de O_2 disuelto se encuentran entre 7.3 y 12 mg/L. Cabe destacar que, como también ocurre en otros sectores del río, existe un amplio rango de variación de la temperatura, entre 8.6 y 26.8 $^{\circ}\text{C}$, así como de conductividad eléctrica, desde 134 a 1611 $\mu\text{S/cm}$. Estos últimos valores se encuentran relacionados con las grandes variaciones en el caudal, ya que se han llegado a medir desde 26 a más de 1200 L/s. Al igual que en G-7, los valores de conductividad eléctrica bajos coinciden con las altas descargas que son habituales en las épocas lluviosas, de manera que la consecuencia es la dilución de los drenajes mineros (tabla 4.1). Las hidrofacies que presentan son sulfatadas magnésico-cálcicas, similar a G-7 (fig.4.3).

Los rangos de concentración para constituyentes mayoritarios en este punto del río (fig.4.15) también son muy parecidos a los obtenidos aguas arriba, en G-7.

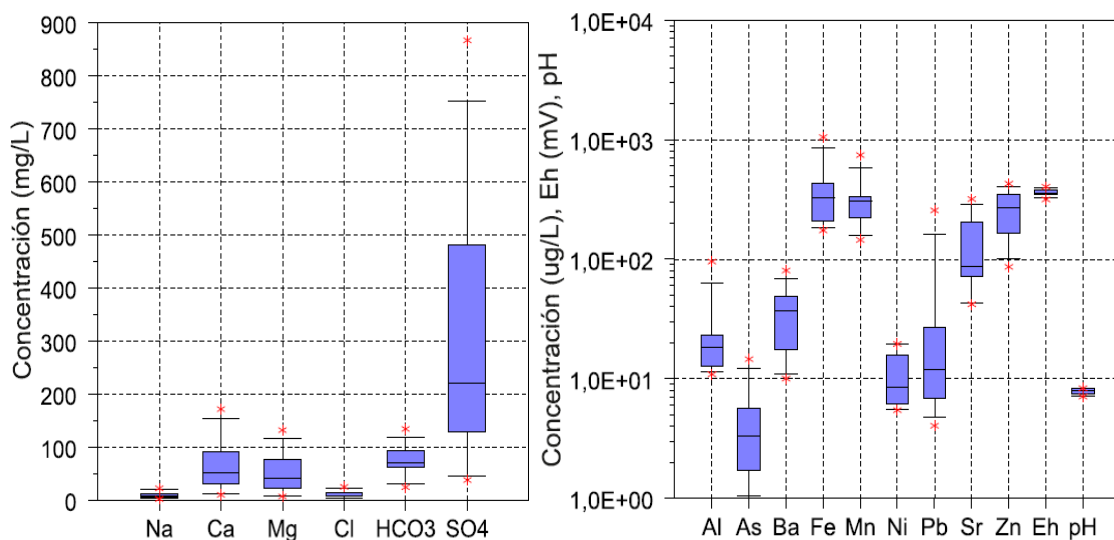


Figura 4.15. Diagrama box and whisker de constituyentes mayoritarios, minoritarios/traza, Eh y pH en G-8.

Por su parte, los elementos minoritarios/trazas presentan una distribución parecida a la identificada en G-7, con Fe y Mn como elementos traza predominantes en las aguas (tabla 4.2).

4.1.1.1. Evolución espacial de las aguas en el río Grande

El río Grande presenta un claro aumento en el grado de mineralización de sus aguas a medida que se adentra en el distrito minero y entra en contacto con los drenajes que provienen de las galerías mineras. En este apartado se trata de analizar esa evolución espacial del quimismo de las aguas, así como la variación que se produce en los contenidos de elementos minoritarios y trazas a lo largo del curso del río.

Para el estudio de la variación de los constituyentes mayoritarios se ha realizado un mapa en el que se ha incluido un diagrama de Stiff para cada punto de muestreo con los datos de la campaña de marzo de 2014 (fig.4.16). Estos diagramas reflejan tanto la hidrofacies como la concentración de los constituyentes mayoritarios en las aguas, de modo que la forma indica la facies hidroquímica y el tamaño es proporcional a la mineralización del agua.

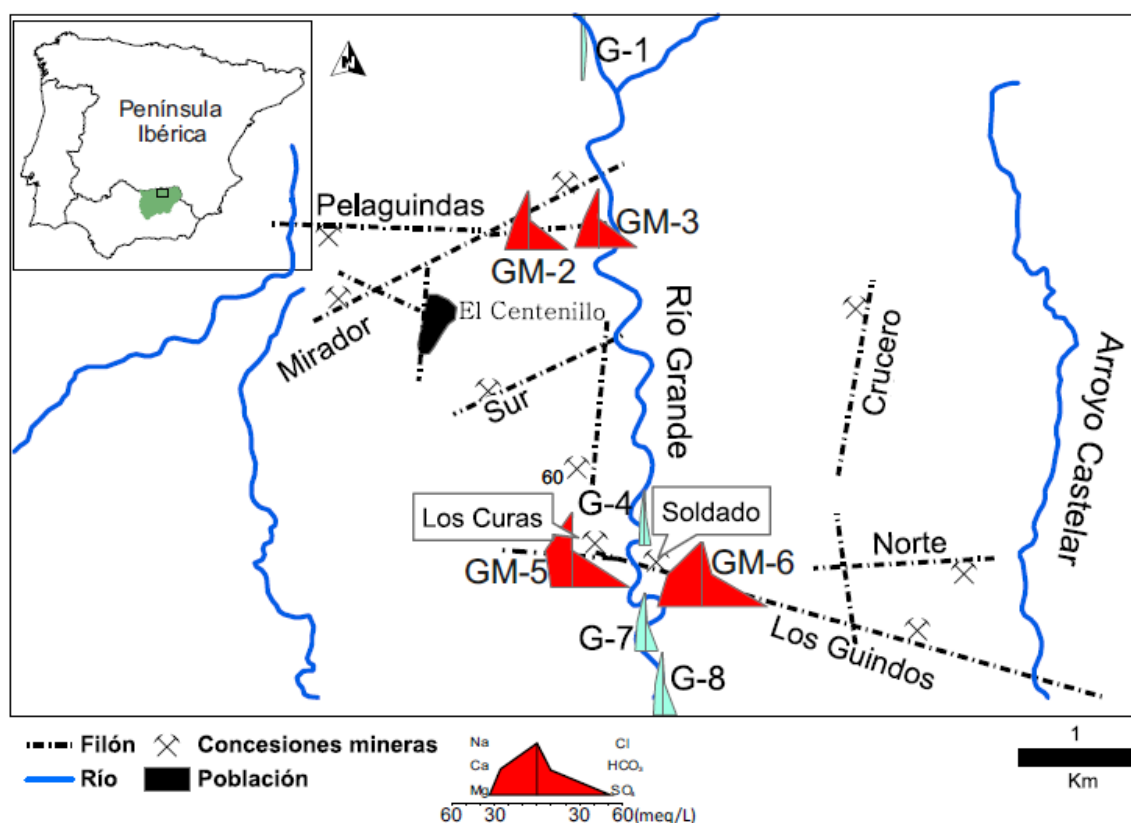


Figura 4.16. Mapa con los diagramas de Stiff de las aguas analizadas en el sector del río Grande. En color azul se representan las aguas de río y en rojo los drenajes mineros.

Se observa que G-1 presenta una mineralización muy débil, con una facies bicarbonatada cálcico-magnésica totalmente diferente a las del resto de muestras estudiadas. GM-2 y GM-3 tienen una mayor mineralización y el diagrama indica un predominio de sulfatos, magnesio y calcio. En G-4 aparece una concentración menor que en los socavones anteriores, como es lógico, aunque mayor que en G-1 y con una hidrofacies que evoluciona a

bicarbonatada-sulfatada cálcico-magnésica. GM5 y GM-6 presentan los máximos de mineralización, mayor en el caso de GM-6 y sus hidrofacies son especialmente ricas en sulfato. En GM-5, el diagrama refleja la ausencia de bicarbonatos, como ya se había comentado anteriormente. Estos aportes de aguas de mina contribuyen al aumento de la mineralización de las aguas del río, como se observa en G-7 y G-8, resultando unas hidrofacies con mayor presencia de sulfatos que de bicarbonatos (fig.4.16).

Para completar el estudio, se han representado algunas de las variables fisicoquímicas, como pH, conductividad eléctrica, Eh y O₂ disuelto, en gráficos box and whisker (fig.4.17).

Los valores de pH se encuentran en torno a 7-8 en las aguas del río, mientras que en las aguas de las galerías mineras aparecen valores más bajos, a excepción de GM-6 que, como ya se ha indicado, presenta un pH netamente alcalino, por encima de 8. La evolución del pH que se observa a lo largo del río muestra que los aportes de aguas ácidas de los socavones son amortiguados por el río, pero en cierto modo, se observa una tendencia a subir desde G-1 a G-8 (fig. 4.17).

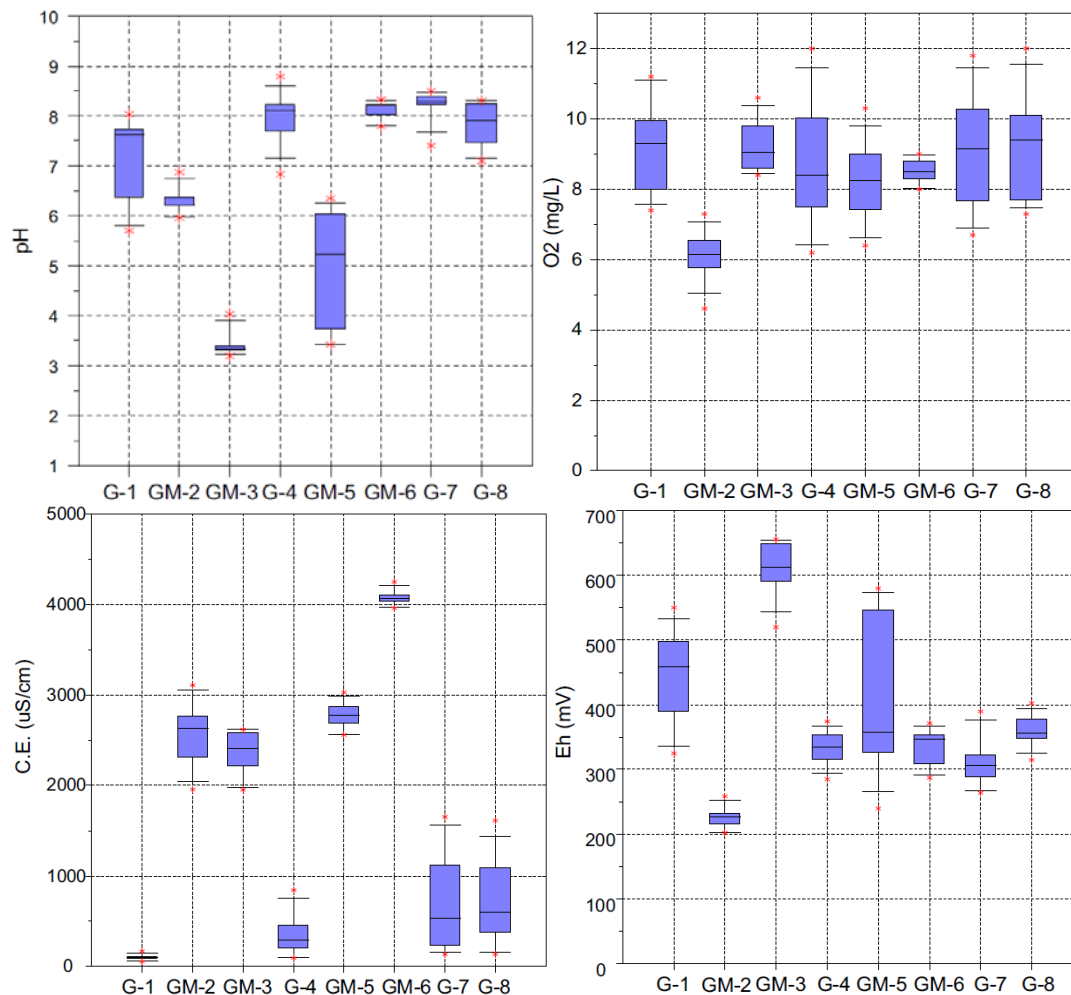


Figura 4.17. Diagramas box and whisker de los valores de pH, oxígeno disuelto, conductividad eléctrica (C.E.) y Eh medidos a lo largo del río Grande.

La conductividad eléctrica del agua superficial aumenta claramente desde la zona de cabecera del río hasta la salida del distrito minero (fig.4.17). Este incremento es producido por los aportes de aguas altamente mineralizadas que provienen de los drenajes de las galerías mineras.

Los valores de O_2 disuelto muestran que es en los socavones donde hay menor cantidad, pero no influye en las aguas del río, puesto que al mezclarse con éste y con el oxígeno atmosférico se alcanzan valores próximos a 10 mg/L (fig.4.17).

En cuanto a los metales y metaloides presentes en el agua, destacan principalmente Fe y Mn, con cantidades que alcanzan decenas de mg/L para algunos de los drenajes mineros (fig.4.18.A).

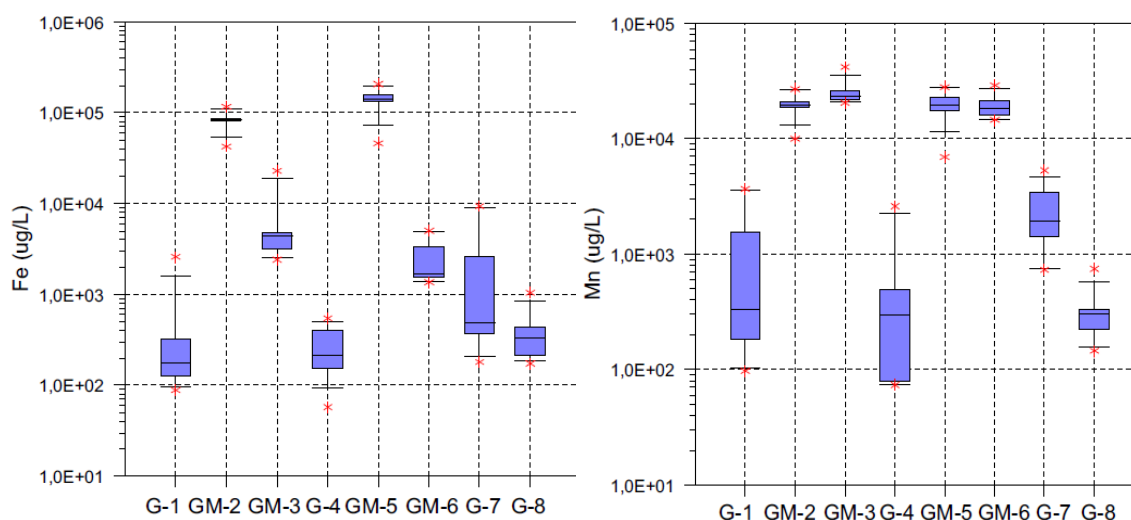


Figura 4.18.A. Diagramas de box and whisker de los contenidos en Fe y Mn medidos a lo largo del río Grande.

Se observa cómo es en los socavones mineros donde aparecen las concentraciones más altas y cómo al llegar al río provocan un incremento del contenido en Fe y Mn de sus aguas, tal y como refleja el punto G-7 (fig. 4.18.A). La tendencia entre G-1 y G-7 en cuanto al contenido en estos dos metales es claramente positiva. Sin embargo, en el punto G-8 se aprecia un claro descenso con respecto a G-7, que puede ser debido a procesos de precipitación que ocurran entre estos dos sectores del río Grande (fig.4.18.A).

En todas las aguas analizadas aparecen cantidades significativas de Al, As, Ni, Pb, Sr, y Zn. De ellos, destacan por sus valores más altos Al y Zn, aunque en general presentan concentraciones mucho más bajas que Fe y Mn. De igual modo que en el caso anterior, las mayores concentraciones las presentan los drenajes mineros, con tendencias, por lo general, positivas entre G-1 y G-7 (fig.4.18.B).

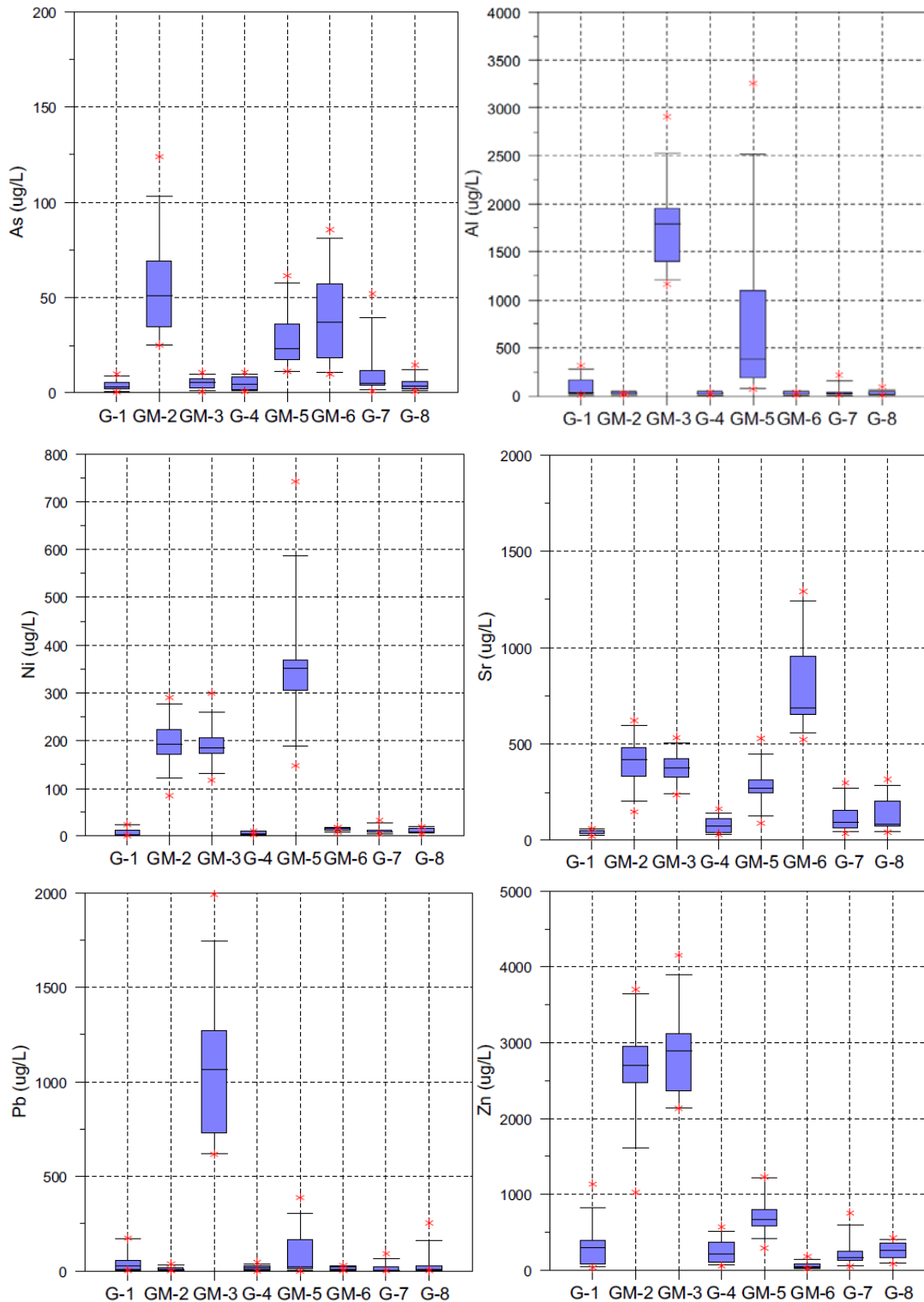


Figura 4.18.B. Diagramas de box and whisker de los contenidos en Al, As, Ni, Sr, Pb y Zn medidos a lo largo del río Grande.

Por otro lado, se ha realizado un mapa en el que se han incluido diagramas de sectores del contenido en metal(oid)es en cada punto muestreado (fig.4.19).

G-1 muestra un contenido total muy bajo, aunque predomina el Mn, seguido en abundancia por el Fe. Aguas abajo se observa como GM-2 se caracteriza por una elevada concentración de metales, donde se puede destacar el Fe como elemento principal, seguido

del Mn. Aguas abajo, en GM-3, se observa que el contenido en Fe ha descendido, dejando paso al Mn como metal predominante (fig.4.19).

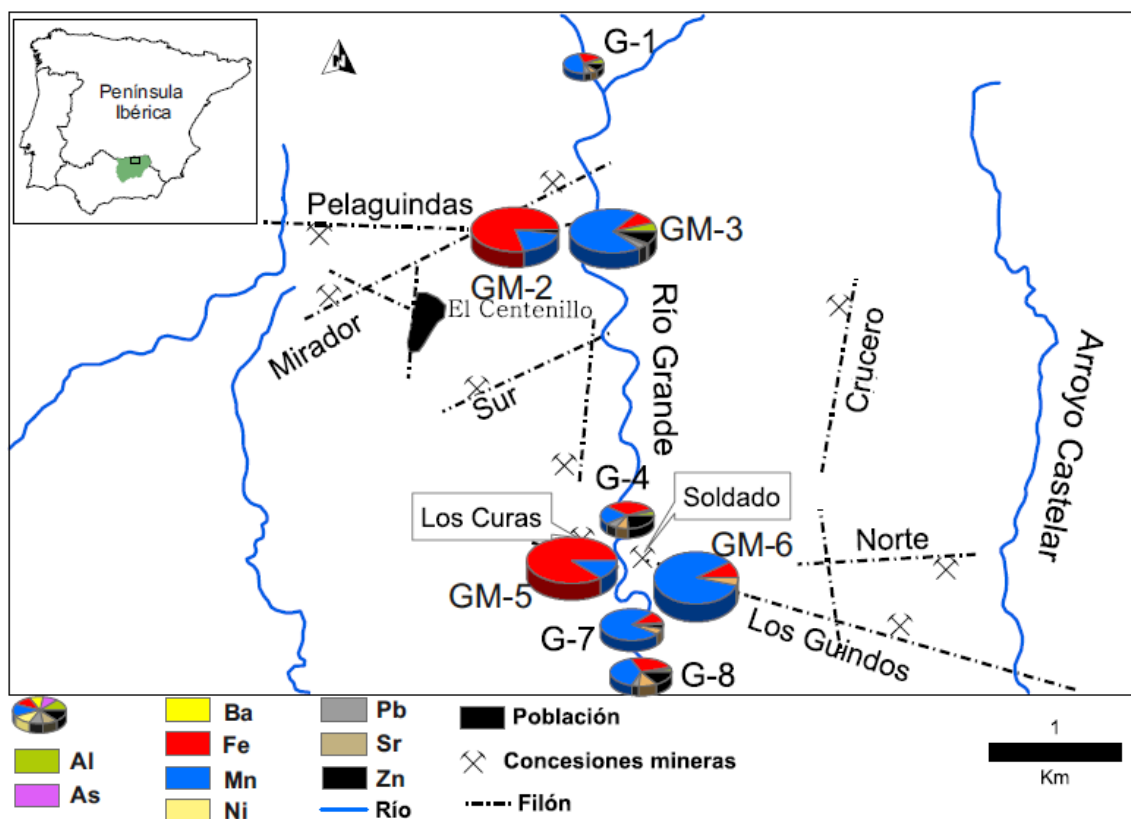


Figura 4.19. Mapa con representación gráfica del contenido metálico y semimetálico para su comparación y evolución a lo largo del río Grande.

La disminución del contenido en Fe del agua podría ser debida a la existencia de un proceso de precipitación de oxihidróxidos de Fe. Así, el Fe en GM-2, a tenor de los valores de pH, Eh y O_2 que presenta, se debe encontrar mayoritariamente como Fe^{2+} , pero al salir al exterior comienza a oxidarse y a formar Fe^{3+} , de modo que tienen lugar la formación de oxihidróxidos de Fe que precipitan sobre el cauce del arroyo.

Aguas abajo de estos vertidos mineros, en el punto G-4 del cauce del río Grande, se observa un diagrama más heterogéneo y con mayor concentración en metal(oid)es que en G-1, debido a los aportes de los drenajes de mina (fig.4.19).

Por otro lado, el socavón de los Curas (GM-5) aporta principalmente Fe, y sin embargo en el Soldado (GM-6) el elemento minoritario principal aportado es el Mn (fig.4.19). Como se ha descrito anteriormente, el filón Soldado, que es de donde se toma la muestra GM-6, se caracteriza por presentar mayor cantidad de ganga carbonatada, enriquecida en Mg y Mn.

Aguas abajo de estos filones, en G-7, el río presenta un contenido en metal(oid)es más bajo, pero como elemento principal contiene Mn. Este cambio en la composición con respecto a G-4 puede deberse a varios factores. Por un lado, el aporte de Fe realizado por GM-5 debe corresponder en su mayoría a Fe^{+2} : al mezclarse con las aguas del río se produce un aumento de pH hasta valores alcalinos, lo que unido a la oxidación de Fe^{+2} a Fe^{+3} favorece la formación de ferrihidrita, que precipita en el lecho del cauce y conlleva una disminución en la

concentración de Fe. Del mismo modo ocurre en el caso de El Soldado (GM-6): al tomarse la muestra de agua en la cascada y de este modo haberse oxigenado, las condiciones de pH y Eh también favorecen la precipitación de ferrihidrita. Así, el Mn que aporta en grandes cantidades este último socavón, junto con el aportado por el socavón de los Curas, hacen que este metal sea el elemento minoritario principal en este sector del río (fig.4.19).

Ya en la salida del distrito (G-8) prácticamente casi todos los elementos han descendido su concentración debido a los fenómenos de precipitación y coprecipitación. Lo han hecho en diferentes proporciones, siendo el Mn el elemento que más se ha visto afectado por estos fenómenos (fig.4.19).

De modo general, se podría decir que los aportes recibidos de los drenajes mineros (GM-2, GM-3, GM-5 y GM-6) tienen una fuerte influencia sobre el quimismo del río. En primer lugar, son capaces de modificar significativamente la hidrofacies, pasando de un agua rica en bicarbonatos, en cabecera, a otra enriquecida en sulfatos, a la salida del distrito. En segundo lugar, estos drenajes presentan también una alta concentración en elementos metálicos, como Fe, Mn, Ni y Pb, que superan claramente los límites establecidos por la Junta de Andalucía para vertidos a aguas superficiales (Junta de Andalucía D109/2015). Estas aguas de mina también son las causantes del aumento del contenido total en metal(oid)es de las aguas del río. Como resultado, el río Grande transporta durante buena parte el año elevadas concentraciones de elementos metálicos y semimetálicos que suponen un riesgo para el medioambiente y la salud humana.

4.1.1.2 Evolución temporal de las aguas del río Grande

Para poder tener un análisis completo de las aguas del río Grande, se ha realizado además un estudio comparativo de la evolución temporal de precipitación, caudal, conductividad eléctrica y contenido en algunos de los metal(oid)es más abundantes (Fe y Mn) o significativos por su toxicidad (Pb y As), tanto a la entrada del distrito (G-1) como a la salida (G-8) del mismo. El periodo estudiado está comprendido entre los años 2011 y 2014. Las medidas se han realizado cada 3 - 4 meses, por lo que la evolución temporal refleja las variaciones estacionales.

En primer lugar, en la figura 4.20 se observa claramente la relación inversa entre conductividad eléctrica y caudal. Los meses más húmedos presentan un mayor caudal y una conductividad eléctrica mucho menor. En las épocas secas, la escasez de lluvia conlleva una disminución en el caudal del río, que en ocasiones corresponde casi exclusivamente a los aportes de los socavones mineros, por lo que se produce un aumento en la concentración de todos los constituyentes, de modo que se incrementa la conductividad eléctrica. Además, este aumento del grado de mineralización de las aguas permite la formación de minerales secundarios y sales. Estos precipitados van a ser disueltos con las primeras lluvias, incorporando estos elementos a la red de drenaje; por tanto, en los periodos de lluvias intensas tras estiajes prolongados se registra un incremento en la concentración de metal(oid)es en las aguas del río. Este incremento se observa en las campañas de octubre de 2012 y noviembre de 2013 (fig.4.20). De igual forma, se observa que las muestras tomadas al

inicio del distrito (G-1) presentan una conductividad eléctrica muy baja en cualquiera de las épocas (fig.4.20).

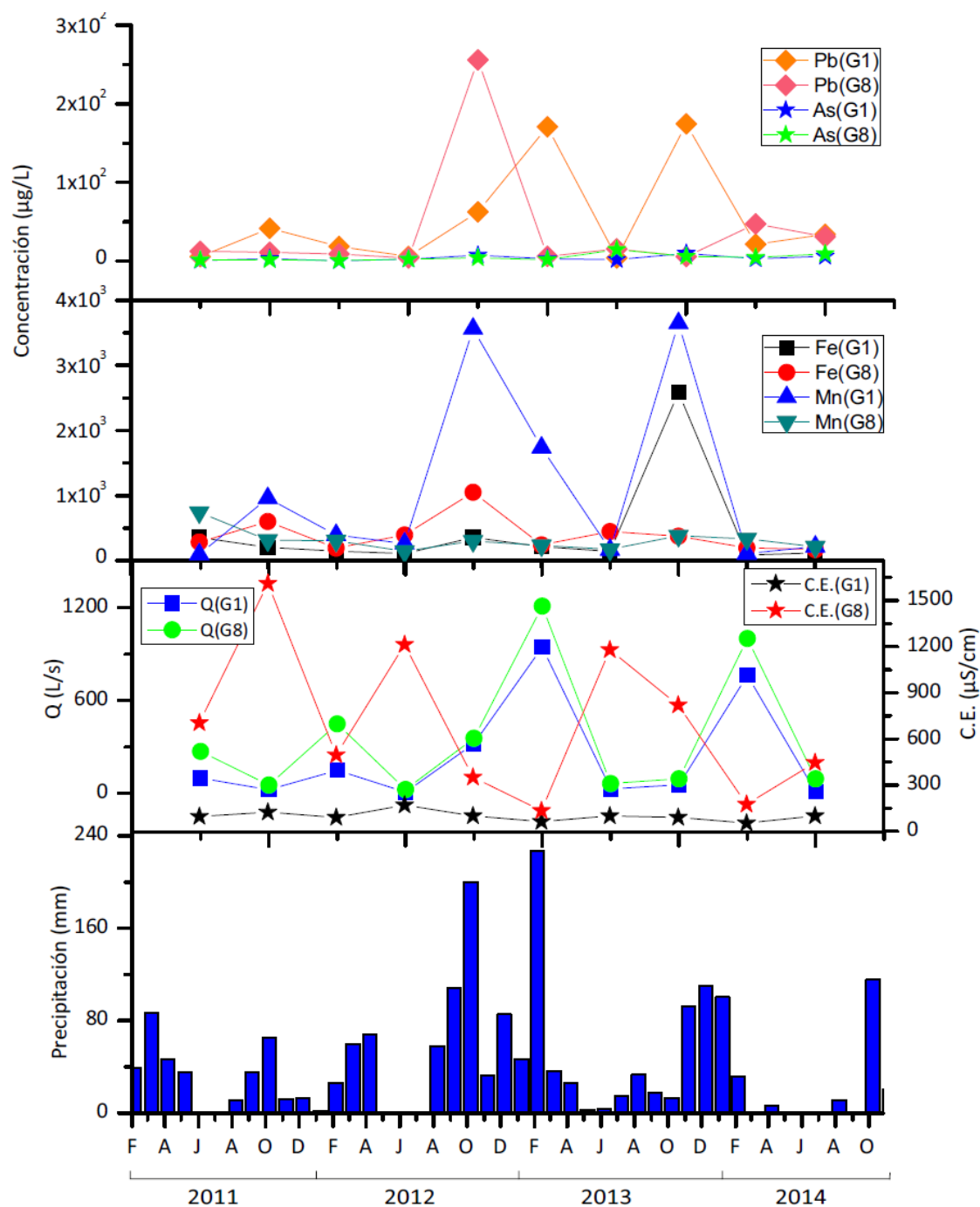


Figura 4.20. Evolución temporal de caudal (Q), conductividad eléctrica (C.E.) y contenido en Fe, Mn, Pb y As del río Grande aguas arriba (G1) y aguas abajo (G8) de los drenajes mineros.

En cuanto a los elementos metálicos, cabe indicar que en el caso del Fe, de modo general, se encuentra en menor cantidad en épocas húmedas. Por otra parte, se observa que en la mayoría de los casos la concentración de Fe en G-8 es superior a G-1, debido a los aportes de los socavones mineros. En los dos eventos de las primeras lluvias tras el estiaje se observan con claridad los incrementos de los metal(oid)es disueltos en el agua.

Por otra parte, se ha realizado una estimación para el caso del socavón de Los Curas, caracterizado por presentar caudales y concentraciones muy constantes a lo largo de todo el año, de la cantidad media en kg/año que vierte al río de elementos como Fe, Mn, Pb, Sr, Ni, As y Zn. Se trata de hacer una estimación de las cantidades mínimas que recibe el río Grande, puesto que también recoge vertidos de otros socavones. Los resultados obtenidos indican que el socavón de Los Curas produce un vertido de más de 13 toneladas al año de Fe; a esta cifra siguen en importancia las casi dos toneladas de Mn disuelto. Las cantidades totales anuales de As, Ni, Sr, Pb y Zn son mucho menores, pero, como se ha mencionado en el apartado anterior, estos elementos junto con Ni y Pb superan el umbral permitido por la ley para vertidos a cauces superficiales. Estas cifras indican el alto grado de contaminación que producen los socavones en el río, que transporta aguas abajo cantidades muy elevadas de metal(oid)es que son perjudiciales para el entorno.

En la tabla 4.3 se presentan las concentraciones medias de As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Se y Zn, tanto para periodos de aguas altas como para periodos de aguas bajas en el río Grande. Se han incluido los puntos de cabecera (G-1), aguas arriba (G-4) y aguas abajo del entorno de los Curas (G-7), y la salida del distrito (G-8), con objeto de comparar estos contenidos con los valores límite establecidos por la ley de calidad ambiental para aguas superficiales (RD817/2015). De esta manera, se observa cómo el cadmio, cuyo origen suele estar ligado a los sulfuros de Zn -mayoritariamente esfalerita- y Pb, supera el valor límite en casi todos los tramos del río y en todos los periodos del año. Por su parte, el valor límite para Pb se supera en todo el cauce y en la totalidad de los muestreos realizados, mientras que para Zn se supera el valor límite solo en periodos de aguas altas en cabecera (G-1) y aguas abajo de la zona del vertido de Los Curas.

Tabla 4.3. Concentraciones medias de metal(oid)es en el río Grande en periodos de aguas altas y bajas (nd, no detectado).

	Elemento	Periodo de aguas altas				Periodo de aguas bajas				Valor límite
		G-1	G-4	G-7	G-8	G-1	G-4	G-7	G-8	
Concentración (µg/L)	As	3.4	4	3	3	4	6	21	6	50
	Cd	1.7	0.2	1	nd	0.6	0.6	nd	1	0.25
	Cr	0.8	0.3	nd	nd	0.5	1	nd	nd	50
	Cu	6.5	0.8	8	2	6.8	2	3	4	40-120
	Ni	10	3	15	6	7	6	9	14	20
	Pb	68	12	28	80	44	23	9	13	7.2
	Se	0.7	0.2	1	nd	0.6	0.5	0.5	1	1
	Zn	457	119	305	272	233	340	166	255	300-500

Por tanto, se pone de manifiesto que las aguas del río Grande superan los valores límite para calidad ambiental en Cd, Pb y Zn debido a la presencia de concentraciones de sulfuros dispersas en cabecera y al aporte de los socavones mineros en la zona de salida del distrito minero.

4.2 Río de La Campana

El río de La Campana es tributario del río Grande y discurre en su totalidad por el distrito minero de La Carolina. Con una longitud de casi 12 Km, presenta un caudal más irregular que el del río Grande. Discurre principalmente por materiales cuarcíticos, pizarrosos y graníticos correspondientes principalmente a la Alternancia Inferior, la formación Correderas, el granito Varisco, la Alternancia Superior y las pizarras del Devónico y Carbonífero (fig.2.5). Se sitúa en la zona oriental del distrito minero. Su recorrido se inicia en el paraje natural conocido como La Aliseda, dentro del parque natural de Despeñaperros. Aguas abajo, su curso pasa muy cerca del núcleo urbano de La Carolina, para finalmente unirse con el arroyo Renegadero. Este último proviene también del distrito minero, pero tiene menor entidad. Juntos van a terminar al río Grande, ya fuera del distrito minero, y por consiguiente también aportan sus aguas al embalse del Rumblar (fig.2.7).

4.2.1 Descripción y caracterización de muestras

Para caracterizar las aguas de esta área del distrito minero se han seleccionado varios puntos a lo largo del río de La Campana, que corresponden a las siglas A-1, AM-2, AM-3, A-4, A-5, AM-6, AM-7, A-8, A-9, A-10, A-11, A-12 y AM-13 en la figura 4.21. Las muestras identificadas con la sigla A corresponden a aguas superficiales, mientras que la sigla AM indica que se trata de aguas de mina.

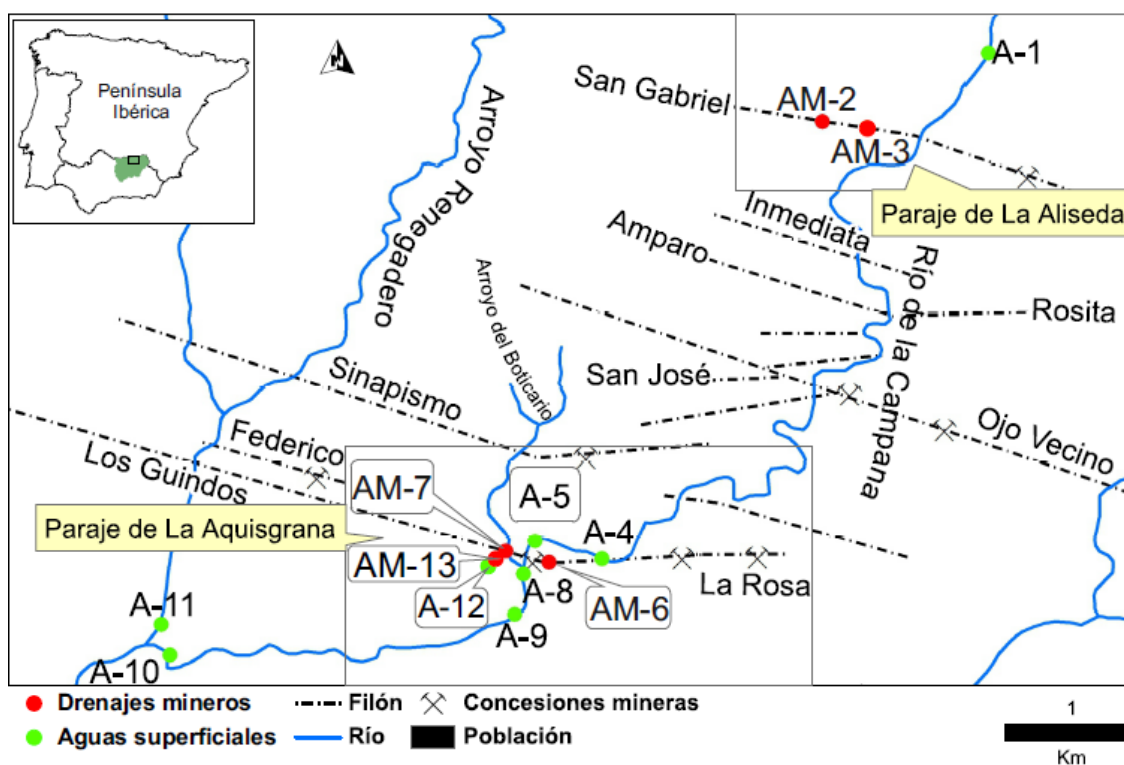


Figura 4.21. Mapa del sector del río de La Campana con localización de los puntos de muestreo.

Como en el caso del río Grande, la caracterización fisicoquímica de las aguas del río de La Campana va a permitir analizar la influencia e interacción de los restos de actividad minera sobre las aguas superficiales. Los resultados obtenidos para los parámetros fisicoquímicos medidos en campo y para los análisis químicos realizados en laboratorio se recogen en las tablas 4.4 y 4.5.

Tabla 4.4. Características fisicoquímicas de las aguas en el sector de cabecera del río de La Campana registradas durante las diferentes campañas llevadas a cabo entre 2011 y 2016 (nd, no detectado; nm, no medido).

Código	Toponimia	Fecha	C.E. ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	T °C	pH	Eh (mVol)	O ₂ (mg/L)	Q (L/s)	Concentración (mg/L)							
									Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	NO ₃ ²⁻
A-1	Río de La Campana en La Aliseda	14/06/2011	117	15.7	7.3	334	8.1	17	18.2	5.8	4.7	0.4	7.3	12.2	54.9	0.8
		28/09/2011	131	17.5	6.4	319.7	5.2	0.5	12	9.7	2.1	2	8.9	39.8	94.6	nm
		06/03/2012	118	9.2	7.4	342	9.2	5	14	4.2	6.3	0.6	10.1	14.1	51.8	1.3
		18/06/2012	137	18.1	6.4	332.3	6.1	1	16	4.9	8.2	1.4	10.7	22.3	42.7	0.5
		01/11/2012	157	13	7.8	368	8.6	9	11	6.5	6.9	1.7	11.6	33.7	36.6	7.7
		25/02/2013	89	8.2	7.7	388	11.6	140	7.3	4.4	4.3	1.3	4.3	13.3	42.8	1.4
		01/07/2013	111	17	8.1	350.6	8	2	9.8	5.6	3.7	1.7	6.2	13.9	48.8	1.5
		07/11/2013	125	14	7.5	334	7.5	0.5	10.7	6.6	3.1	2	6.5	14.3	42.7	1.3
		11/03/2014	80	10.3	8.2	341	10.7	103	8.1	3.8	2.8	1	4.9	14.5	36.6	1.3
AM-2	Socavón San Gabriel	01/07/2014	216	19.1	7	356.5	7.5	1	9.2	5.7	3.6	1.4	6.6	16.3	36.6	1.4
		14/06/2011	270	19.4	6.1	288	3.8	8	26.6	15	7.8	0.5	11	20.5	152.6	5.4
		30/09/2011	271	21	6.4	352	3.7	5	24.9	17	5	6.3	12.4	33.2	137.3	nm
		06/03/2012	269	18.9	6.4	298	5.2	5	24.1	13	12	0.5	9.2	13.4	134.2	0.9
		18/06/2012	273	19.3	5.9	258.8	3.9	5	18.8	14.8	10	6.5	8.9	33.7	106.8	0.2
		01/11/2012	272	19.2	6.4	272.3	5.4	5	19.1	14.7	9.2	5.7	7.8	28.1	140.3	nm
		25/02/2013	272	19	6.4	324.8	7.7	7	17.7	14.6	8.4	5.3	7.1	36.5	103.7	nd
		01/07/2013	277	20.6	5.9	292	2.6	5	18.5	14.6	10.6	5.6	8	29.2	142	1.5
		07/11/2013	247	19.4	5.7	244.4	4	5	21	15.1	9	5.8	6.3	22.8	122	nm
AM-3	Arroyo San Gabriel	11/03/2014	273	19.2	6.4	308.2	4	5	18.9	14.6	7.8	5.5	6.8	34.3	122	1.3
		01/07/2014	342	21	6	265.6	5.3	4	18.8	14.3	7.8	5.5	7	26.1	134.2	1.4
		14/06/2011	230	17	7.7	353	8.8	3	20.6	14	6.6	0.5	9.1	20	106.8	0.7
		30/09/2011	258	21.4	7.5	225	6.9	5	18.4	15.6	5.1	4.1	14.2	43	155.6	nd
		06/03/2012	252	15.8	7.7	301.3	8.3	5	21.2	12	12.5	0.5	9.2	14.2	131.2	1.6
		18/06/2012	255	20	7.5	315.3	7.3	5	18.5	13.8	8.7	2.7	6.6	20.4	100.7	0.3
		01/11/2012	268	16.2	6.7	350	8.2	5	19.8	14.9	9.7	5.9	7.6	31.4	140.3	nd
		25/02/2013	78	10.2	7	361	10.6	15	4.9	3.6	2.9	1.4	4.9	9.4	24.4	1.5
		01/07/2013	253	19.2	7.9	304	8.4	5	19.5	14.6	8	5.3	6.7	31.5	128.1	1.4
A-4	Río Campana-Aquisgrana	07/11/2013	257	17.9	7.6	326.6	8.1	5	20.2	15.4	8.3	5.8	6.6	25.7	109.8	nm
		11/03/2014	93	12	7.5	301.2	10.2	8	7	5.2	3.5	2	5.4	12.1	42.7	1.4
		01/07/2014	258	19.7	6.5	226.6	7	3	19.2	14.3	7.9	5.5	7	27.1	134.2	1.4
		14/06/2011	392	28.2	7.9	357	7.8	10	46.2	18.5	6.9	0.7	9.6	124.5	91.5	2.4
		06/03/2012	412	16.3	8.3	304.5	9.9	9	41.9	16.5	12.5	0.6	11.4	104.2	85.4	1.2
A-5	Río Campana (aguas arriba de la presa de La Aquisgrana)	01/11/2012	480	17.2	7.9	319.6	9.1	23	46	23.7	12.9	4	14.2	164.1	103.7	2.9
		25/02/2013	147	9	8	316.4	11.8	324	12.2	6.4	5.7	2.1	6.3	34	36.6	nd
		07/11/2013	670	17.2	7.8	337.6	10	10	75	31.5	11.8	4.1	11.7	275.8	61	1.4
		11/03/2014	203	11.6	8.3	331.9	10.9	147	18.9	9.1	4.8	1.9	6.3	50.3	48.8	1.8
		25/02/2013	147	9	8	316.4	11.8	324	12.2	6.4	5.7	2.1	6.3	34.0	36.6	nd
		15/04/2013	239	15.9	7.4	366.7	10.4	230	23.8	10.1	5.1	2.3	5.9	64.9	67.1	1.6
		27/02/2014	199	10	7.9	260	11	540	23.6	9	5.4	1.9	7.5	45.0	48.8	3.1
		27/11/2015	650	9.8	7.3	276	5.4	11	58.8	26.4	21	6.6	27.9	210.6	118	4.6
		10/03/2016	396	9.7	8.3	337	10	109	24.9	12.2	9.4	2.2	9.6	64.9	70	1.5
		01/06/2016	320	21.3	8.4	413	8.1	85	33.1	13.8	9.3	2.5	8.8	70.5	95.8	nm

Tabla 4.4 (continuación). Características fisicoquímicas de las aguas en el río de La Campana registradas durante las diferentes campañas llevadas a cabo entre 2012 y 2016 (nd, no detectado; nm, no medido).

Código	Toponimia	Fecha-Campaña	C.E. ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	T °C	pH	Eh (mVol)	O ₂ (mg/L)	Q (L/s)/ Prof.(m)	Concentración (mg/L)							
									Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	NO ₃ ²⁻
A-M6	Socavón La Rosa	06/03/2012	1327	22	6.8	200.6	5.8	11	115	57.5	65	1.0	28.4	355.6	244	1.2
		18/06/2012	1360	23.3	6.5	181	4.1	9	158	49	35	10.2	16	474.5	192.2	0.4
		01/11/2012	1490	22.8	6.7	173.6	4.9	3	222.3	71.9	26.6	13.2	12	610.3	268.4	nm
		25/02/2013	1534	23.2	7	184.7	6.9	10	221.3	70.3	27	12.5	12.7	646.6	280.6	nd
		15/04/2013	1483	24	6.7	182.2	4	8	212.5	65.1	23.7	11.9	15.8	695.7	305	nd
		01/07/2013	1325	23.9	6.8	194.2	3.6	8	202.2	64.3	24.1	12	11.1	562.9	256.2	nm
		07/11/2013	1310	23	6.7	167.3	3.4	5	198	63.6	23.8	12.2	11.6	555.8	219.6	nm
		27/02/2014	1344	22.7	7	193	3.7	6	189.9	61.1	23.1	11.7	11.3	551	244	2.7
		30/06/2014	1412	23.6	7	183.5	3.5	5	197	64.6	23.9	12	13	579	347.7	2.8
		27/11/2015	1520	22.3	6.5	191.4	4.4	5	199	66	26	12	10	639	230	nm
		10/03/2016	1585	21.8	6.7	234.8	2.5	8	202	67	27	12	10	646	248	nm
A-M7	Socavón Aquisgrana	01/06/2016	1450	23.5	6.9	231.5	2.8	4	222	66	27	12	10	653	259	nm
		07/11/2012	1530	22.8	6.7	190.6	4.3	5	241.8	74.3	27.7	14	11.6	676	378.2	2.7
		25/02/2013	1760	22.8	6.9	198.5	5.3	5	259.8	78.6	28.8	12.9	12.9	783.7	298.9	nd
		15/04/2013	1733	23	6.6	179.6	1.4	3	269.7	83.3	29.5	15	12	830.9	329.4	2.7
		01/07/2013	1560	23	6.7	203.2	1.4	5	257.8	75.2	27.1	14.2	11.3	701.8	292.8	nm
		07/11/2013	1500	23	6.7	170.3	1.6	3	237	71.4	26.7	13.7	11.6	653.5	256.2	7.6
		27/02/2014	1504	21.6	6.8	203.3	1.7	5	234	69.7	26.8	13.4	11.5	650.4	231.8	nm
		30/06/2014	1450	23	6.9	180.5	0.7	5	217.2	66.2	24.8	12.6	12	635	317.2	nm
		27/11/2015	1450	21.9	6.4	184	5.0	4	212	68	27	13	10	652	255	nm
		10/03/2016	1551	22	6.6	235	0.8	7.2	213	68	27	12	10	668	254	nm
		01/06/2016	1409	23.8	6.7	231.8	0.1	5	250	72	28	13	10	682	271	nm
A-8	Arroyo Boticario	07/11/2012	259	14.7	7.5	406	10	75	24.1	11.9	6.7	3.4	8.8	63.9	79.3	12.1
		25/02/2013	222	9.4	8.3	364.1	11.6	32	18.9	10.2	6.4	2.4	8.1	50.5	61	3
		15/04/2013	238	17	7.4	311.8	9.8	19	20.9	9.9	8.2	3.1	8.7	59.3	67.1	5
		07/11/2013	1470	15.5	7.5	197.5	9.2	0.5	201.6	86.8	20.6	29.1	15.9	779.7	67.1	4.8
		27/02/2014	184	10.8	8.1	212.6	11.1	32	17.9	8.7	5.2	2.3	7.3	41.1	36.6	4.2
		10/03/2016	420	9.7	7.8	230.7	9.5	4	38	21	8	4	7	153	39	nm
		01/06/2016	500	16.4	7.5	232.4	9.6	5	51	2	8	6	6	174	91	nm

Tabla 4.4 (continuación). Características fisicoquímicas de las aguas en el río de La Campana, a su paso por el entorno de la Aquisgrana incluyendo las muestras obtenidas en la balsa de La Aquisgrana (A-12 y AM-13) y en la salida del distrito minero, registradas durante las diferentes campañas llevadas a cabo entre 2011 y 2016 (nd, no detectado; nm, no medido).

Código	Toponimia	Fecha-Campaña	C.E. ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	T °C	pH	Eh (mVol)	O ₂ (mg/L)	Q (L/s)/ Prof.(m)	Concentración (mg/L)							
									Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	NO ₃ ²⁻
A-9	Río La Campana (aguas abajo de la balsa de lodos La Aquisgrana)	25/02/2013	290	6.8	8.3	305.6	12.5	456	29.1	11.2	9.4	2.8	9.3	66.2	73.2	4.4
		15/04/2013	405	17.9	7.8	357.6	9.3	265	42.5	16.4	7.7	3.1	10.2	129.4	100	5.4
		27/02/2014	244	9.7	8.4	237.6	10.8	583	24.5	10.3	5.8	2.2	7.4	58.4	54.9	3.2
		30/06/2014	1390	23	7.2	259.7	6.7	13	197.8	62.9	23.4	11.9	12.1	584.9	262.3	2.8
		27/11/2015	1110	13.5	7.1	204	4.5	20	133.4	47.1	24.9	8.8	19.5	414.4	174.5	2.7
		10/03/2016	535	9.5	7.4	230.5	9.8	159	43.9	18.1	11.1	3.2	9.6	133.6	106.8	1.4
		01/06/2016	700	20	7.4	233	7.5	95	85.4	28	13.8	4.9	8.5	220.2	135	nm
A-10	Río de La Campana (junto al arroyo Renegadero)	14/06/2011	834	22.6	7.5	355	8.1	55	86.5	30	37	1.2	46.2	218.5	158.7	10.9
		28/09/2011	1888	22.1	7.7	365	5.8	10	184.4	40.9	15.1	8	24.9	1037.2	146.4	nm
		06/03/2012	915	9	8.1	330	8.5	50	89.5	29	42	0.8	46.2	175.8	213.5	6
		18/06/2012	1217	20	7.4	308	6.1	10	152	29	86	10.6	108.3	378.3	158.6	12.4
		01/11/2012	815	13.6	7.9	347	8.9	126	85.6	29.4	34.7	7.3	42	249.5	158.6	21.2
		25/02/2013	300	7.5	8.1	315.6	11	466	31	10.5	9	3	9.5	68	75	4
		01/07/2013	1050	20	8.1	303.9	7.3	28	134.1	43.8	40.8	10.3	46.4	369.7	170.8	8.9
		07/11/2013	1155	13.1	7.6	293.8	8.5	43	153.7	52.1	47.9	12	50	419.9	170.8	13.3
		11/03/2014	376	8.5	8.3	252.9	9.9	360	41.5	15.5	10.5	3.4	11.7	103.2	97.6	6.8
		30/06/2014	1130	24.2	8.3	291.2	12	10.3	154	44.4	53.5	10.8	69	382.8	158.6	7
A-11	Arroyo Renegadero	14/06/2011	615	20.6	7.5	385	8.4	20	52.5	38	7	1.2	9.4	209.5	97.6	0.9
		28/09/2011	1330	22	7.8	339.2	7.4	17	127.5	51.6	54	12	76.3	433	237.9	nm
		06/03/2012	542	7.3	8	336	10.3	38	42.8	31	13.5	0.5	11	159.2	91.5	1.6
		18/06/2012	1185	19.6	7.1	358.8	6	0	85.5	87.5	26	4.4	21.3	485.2	103.7	1.1
		01/11/2012	412	13.4	8.5	351.9	9.3	97	32.9	24.7	10.2	2.2	10	124.3	85.4	2.9
		25/02/2013	119	6.5	7.6	373.3	12.3	400	8.7	5.8	3.6	0.9	5.3	20.8	36.6	1.6
		01/07/2013	990	19.2	8.2	355.2	7.8	8	110.9	74.6	14	4.8	12.3	503.4	115.9	nm
		07/11/2013	936	12.3	8.1	340.1	9.2	13	93.6	65.3	13.4	4.5	12.7	397.4	42.7	nm
		11/03/2014	153	8	7.9	313.8	11.2	153	15	8.4	4.4	1.1	6.1	35.9	58.6	1.4
A-12	Charca Aquisgrana	25/02/2013	114	10.1	8.7	328.3	10.9	nm	17	3	0.9	5.2	5.1	21.8	48.8	nd
		15/04/2013	115	21.3	7.5	389.7	5.7	nm	18.7	4.1	0.9	3.1	2.7	16.8	70.8	2.0
AM-13	Piezómetro de La Aquisgrana	07/11/2012	3300	18	6.4	217.2	3.4	36.7	571.3	134.9	56.2	145.3	67.3	2495	25.9	nd
		25/02/2013	3270	16	6.3	257.7	4.1	36	511.8	127.8	54.7	121.8	49	1923	36.6	nd
		15/04/2013	3290	20.3	6.2	234.8	nm	35.4	519.4	128.5	50.8	117.9	26	2234	73.2	nd
		27/06/2013	3300	20.7	6.9	149	1.8	34.2	586.5	151.8	54.4	148.5	37.9	1937.4	91.5	13.4
		07/11/2013	3290	19.3	6.9	192.6	5.3	34.1	576.7	143.6	52.4	137.8	31.3	2139.9	67.1	6.9
		27/02/2014	3230	17.5	6.6	261.2	3.5	34.9	569.7	135.4	51.3	137	32.1	2058.4	85.4	7.7
		30/06/2014	3130	20.8	6.8	280.1	5.6	34.3	545.9	121.6	54	143	33.6	2080.9	97.6	7.6
		10/09/2015	3250	21.2	5.8	nm	2	35.3	480	123	56	148	57	2085	16	nm
		27/11/2015	3210	16.9	6	286	4.3	34.5	500	122	51	172	75	2066	57	4
		08/03/2016	3215	17	6.7	233	4.7	35.3	488	111	45	122	36	1996	62	nm
		01/06/2016	2990	19.5	6.6	232.5	3.2	34.6	609	124	50	164	62	2186	55	205.5

Tabla 4.5. Concentración de metal(oid)es en las aguas del sector de cabecera del río de La Campana registradas durante las diferentes campañas llevadas a cabo entre 2011 y 2016 (nd, no detectado; nm, no medido).

Código	Toponimia	Fecha	Concentración (µg/L)															
			Al	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Ga	Mn	Ni	Pb	Rb	Se	Sr	Zn
A-1	Río de La Campana en La Aliseda	14/06/2011	28	1	44	nd	2	3	2	148	4	89	3	6	2	1	44	198
		28/09/2011	7	1	52	nd	2	1	8	183	3	43	2	4	3	1	51	236
		06/03/2012	4	1	40	nd	1	nd	1	10	3	27	2	1	2	nd	32	192
		18/06/2012	10	6	64	nd	4	nd	9	190	4	215	4	2	2	1	47	325
		01/11/2012	8	3	49	nd	nd	nd	nd	213	2	64	3	2	3	nd	48	210
		25/02/2013	10	2	23	nd	1	1	2	97	1	23	2	2	1	1	26	84
		01/07/2013	8	nd	48	nd	2	nd	7	135	2	112	4	1	3	nd	43	12
		07/11/2013	11	7	67	nd	2	1	4	390	68	196	3	7	5	nd	21	29
		11/03/2014	21	3	273	nd	1	1	2	136	15	30	2	2	1	1	39	77
		01/07/2014	16	9	nm	1	3	1	4	229	40	147	5	24	3	2	66	83
AM-2	Socavón San Gabriel	14/06/2011	38	4	114	nd	8	1	3	1797	10	876	10	3	23	1	31	216
		30/09/2011	26	7	127	1	8	nd	1	4125	6	814	10	4	26	1	49	262
		06/03/2012	20	7	102	nd	5	nd	nd	3573	7	635	6	2	20	nd	33	193
		18/06/2012	32	10	145	nd	6	nd	2	5641	9	801	7	1	25	nd	45	314
		01/11/2012	34	8	197	nd	5	nd	nd	8261	6	1188	7	6	23	nd	37	145
		25/02/2013	56	7	112	nd	6	nd	9	3933	4	695	9	5	19	2	27	83
		01/07/2013	44	12	100	nd	7	nd	7	4458	4	758	11	8	21	nd	43	106
		07/11/2013	60	5	108	nd	4	1	5	4485	112	625	6	32	13	13	33	49
		11/03/2014	102	16	373	nd	10	1	28	5596	20	1081	16	40	34	1	47	137
		01/07/2014	26	13	nm	nd	8	nd	3	4418	120	907	9	25	22	nd	32	171
AM-3	Arroyo San Gabriel	14/06/2011	8	2	106	1	1	1	3	121	9	34	2	3	20	2	34	162
		30/09/2011	9	3	136	nd	7	nd	1	1819	7	886	9	1	26	1	36	246
		06/03/2012	7	2	85	nd	1	nd	1	116	5	252	2	2	18	nd	26	191
		18/06/2012	9	65	120	nd	1	nd	1	142	7	325	3	1	24	1	32	340
		01/11/2012	16	4	167	nd	2	nd	nd	809	5	739	4	7	24	2	34	70
		25/02/2013	17	3	50	nd	1	1	3	366	2	143	3	6	4	1	17	100
		01/07/2013	24	1	101	nd	4	nd	5	410	4	433	7	8	19	nd	30	55
		07/11/2013	55	3	128	nd	2	3	1	754	124	468	4	35	12	2	16	107
		11/03/2014	12	3	130	nd	2	nd	2	282	7	196	3	8	6	1	25	57
		01/07/2014	19	8	nm	nd	2	nd	2	286	107	280	4	24	21	nd	28	89
A-4	Río Campana-Aquisgrana	14/06/2011	47	2	70	nd	3	1	6	168	6	127	11	290	5	1	110	455
		06/03/2012	27	1	24	1	1	nd	3	65	1	47	5	62	2	nd	79	310
		01/11/2012	26	22	39	1	1	nd	2	1717	2	228	7	53	6	2	204	221
		25/02/2013	29	24	29	1	1	nd	3	1048	1	140	3	13	4	nd	60	188
		07/11/2013	13	19	26	2	2	nd	nd	504	25	214	11	16	6	nd	85	459
		11/03/2014	48	5	209	1	1	nd	4	100	11	33	6	55	2	1	74	523
A-5	Río de La Campana aguas arriba de la presa de La Aquisgrana)	25/02/2013	29	24	29	1	1	nd	3	1048	1	140	3	13	4	nd	60	188
		15/04/2013	46	9	60	4	4	nd	7	447	4	53	9	16	5	2	72	335
		12/12/2013	36	18	26	2	nd	1	0	641	27	80	8	15	4	nd	74	437
		24/01/2014	34	74	69	1	1	4	3	1225	3	141	5	46	5	1	100	297
		27/02/2014	42	59	107	1	1	1	5	398	6	62	8	39	4	1	123	290
		28/03/2014	27	11	87	1	1	3	3	448	5	34	4	29	2	nd	76	288
		25/04/2014	46	42	nm	3	5	1	4	734	5	315	6	33	9	1	169	425
		23/05/2014	32	71	nm	4	2	2	4	1860	90	201	8	53	6	2	135	351
		26/11/2014	28	26	nm	2	1	nd	3	757	4	64	6	59	3	nd	116	351
		19/12/2014	29	23	nm	4	3	4	6	265	5	31	8	40	3	3	93	324
		27/11/2015	36	164	109	3	2	1	7	3490	7	390	12	36	13	1	364	630
		10/03/2016	14	9	58	1	nd	nd	4	104	3	5	3	38	1	nm	69	238
		01/06/2016	10	4	66	1	nd	nd	3	93	3	18	4	45	2	nm	81	199

Tabla 4.5 (continuación). Concentración de metal(oid)es de las aguas en el río de la Campana a su paso por el entorno de la Aquisgrana, registradas durante las diferentes campañas llevadas a cabo entre 2012 y 2016 (nd, no detectado; nm, no medido).

			Concentración (µg/L)															
Código	Toponimia	Fecha	Al	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Ga	Mn	Ni	Pb	Rb	Se	Sr	Zn
AM-6	Socavón La Rosa	06/03/2012	5	452	15	nd	3	1	1	12841	nm	1472	6	28	34	nd	342	268
		18/06/2012	17	587	24	nd	5	1	1	15540	nm	1755	8	4	43	1	456	560
		01/11/2012	9	797	15	nd	6	nd	nd	25389	nm	3020	10	4	45	4	752	327
		25/02/2013	6	437	16	nd	4	nd	nd	15291	nm	1605	8	4	32	1	351	252
		15/04/2013	6	548	22	2	5	1	1	15843	nm	1352	8	8	37	nd	373	240
		01/07/2013	9	509	23	nd	4	nd	2	10232	nm	1171	7	4	30	nd	323	200
		07/11/2013	17	583	19	nd	13	2	nd	13482	nm	1977	12	20	19	nd	286	415
		12/12/2013	40	588	27	nd	5	nd	1	14893	nm	1657	8	19	19	nd	272	412
		24/01/2014	57	816	63	1	8	nd	4	15083	nm	1954	15	37	51	1	529	735
		27/02/2014	33	1057	54	1	8	3	2	18334	nm	2356	16	32	62	1	643	546
		28/03/2014	21	962	64	3	8	1	3	15080	nm	2062	12	17	50	2	555	408
		25/04/2014	35	1010	nm	3	10	2	2	18289	nm	2462	13	26	62	1	632	547
		23/05/2014	27	655	nm	1	9	nd	1	14965	48	1907	11	25	36	1	369	296
		30/06/2014	24	718	nm	1	6	1	2	16959	nm	1900	9	24	40	1	388	264
		30/07/2014	22	579	nm	1	6	nd	1	14331	31	1867	9	38	40	1	396	304
		12/09/2014	46	863	nm	nd	8	nd	2	16780	2	2146	12	22	51	1	545	578
		31/10/2014	47	918	nm	1	16	nd	2	16884	2	2385	17	15	48	1	550	573
		26/11/2014	17	852	nm	nd	7	nd	3	16587	2	2063	10	9	49	1	534	435
		19/12/2014	77	793	nm	1	8	nd	2	15190	3	1946	11	60	45	nd	508	482
		27/11/2015	57	1157	59	2	18	1	24	21943	3	2935	34	43	74	1	777	990
		10/03/2016	32	947	49	nd	6	nd	5	16280	2	1919	10	18	47	nm	552	452
		01/06/2016	21	856	22	nd	5	nd	3	15008	1	1834	9	35	46	nm	536	249
AM-7	Socavón Aquisgrana	07/11/2012	37	816	18	nd	5	nd	2	27567	nm	2859	8	9	45	4	773	nd
		25/02/2013	6	515	14	nd	4	nd	2	17103	nm	1691	8	2	34	2	409	104
		15/04/2013	4	585	18	2	7	1	1	18958	nm	1614	10	7	41	nd	462	170
		01/07/2013	7	644	12	nd	4	nd	1	13028	nm	1389	7	7	40	nd	429	43
		07/11/2013	18	571	15	nd	5	1	nd	15125	nm	1676	8	7	21	nd	313	163
		12/12/2013	37	657	19	nd	3	nd	1	15850	nm	1602	7	2	21	nd	302	180
		24/01/2014	44	1205	34	nd	7	7	2	20071	nm	2258	11	61	66	1	688	178
		27/02/2014	34	1213	42	1	7	5	1	20573	nm	2386	12	30	69	1	747	358
		28/03/2014	14	1168	40	1	6	1	2	17639	nm	2153	11	8	61	2	664	141
		25/04/2014	26	1004	nm	3	12	1	2	16718	nm	2373	11	23	63	nd	653	505
		23/05/2014	28	703	nm	nd	4	nd	1	16203	37	1717	7	33	41	1	398	180
		30/06/2014	24	758	nm	nd	5	nd	2	17255	nm	1802	7	33	42	1	412	134
		30/07/2014	34	675	nm	1	5	nd	1	16280	28	1780	7	26	42	1	408	199
		12/09/2014	26	833	nm	nd	5	nd	1	16900	2	1923	8	20	52	nd	564	204
		31/10/2014	48	887	nm	nd	6	nd	3	17441	2	1940	9	33	52	nd	566	292
		26/11/2014	11	880	nm	1	6	nd	1	17222	2	1960	8	9	52	1	572	228
		19/12/2014	46	871	nm	nd	5	nd	2	17191	2	1940	9	19	52	nd	566	224
		27/11/2015	140	1000	59	nd	6	4	23	20036	3	2148	10	102	58	1	677	273
		10/03/2016	16	762	43	nd	4	nd	4	14134	2	1598	7	16	42	nm	500	210
		01/06/2016	8	733	26	nd	4	1	2	14269	1	1555	6	9	40	nm	484	124
A-8	Arroyo Boticario	07/11/2012	9	0	61	1	nd	nd	nd	323	3	41	2	6	1	3	67	nd
		25/02/2013	18	17	57	1	1	nd	2	316	2	58	2	10	1	1	47	309
		15/04/2013	6	12	89	3	3	1	2	608	5	107	4	17	3	nd	68	387
		07/11/2013	5	7	35	2	69	1	nd	1936	31	4223	52	5	13	nd	387	1348
		12/12/2013	34	19	38	3	44	nd	2	3402	35	2328	34	7	8	nd	214	1030
		24/01/2014	65	22	65	3	3	8	4	677	3	123	10	80	2	1	85	682
		27/02/2014	22	11	120	2	2	4	1	276	6	62	3	39	1	1	59	470
		28/03/2014	8	11	111	3	9	1	4	703	6	357	10	5	4	1	129	574
		25/04/2014	28	26	nm	6	15	3	4	782	10	513	14	20	9	2	194	676
		23/05/2014	18	24	nm	3	36	nd	2	1079	82	1843	30	26	10	1	236	782
		31/10/2014	35	39	nm	4	80	nd	2	1625	3	4103	58	21	20	nd	523	1260
		26/11/2014	14	24	nm	3	14	nd	2	1195	4	667	13	9	6	nd	190	667
		19/12/2014	114	24	nm	2	11	nd	1	1568	4	526	10	21	5	nd	163	634
		10/03/2016	19	16	57	2	6	nd	5	807	3	279	7	11	2	nm	96	548
		01/06/2016	3	2	63	2	10	nd	1	427	3	508	9	2	3	nm	118	451

Tabla 4.5 (continuación). Concentración de metal(oid)es de las aguas en el río de la Campana a su paso por el entorno de la Aquisgrana y en la salida del distrito minero registradas durante las diferentes campañas llevadas a cabo entre 2011 y 2016 (nd, no detectado; nm, no medido).

Código	Toponimia	Concentración (µg/L)																
		Fecha	Al	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Ga	Mn	Ni	Pb	Rb	Se	Sr	Zn
A-9	Río La Campana (aguas abajo de la balsa de lodos La Aquisgrana)	25/02/2013	26	13	37	1	1	nd	4	359	1	149	5	23	3	1	72	275
		15/04/2013	6	14	18	3	3	nd	5	28004	4	2711	8	30	6	nd	1185	422
		12/12/2013	3	166	21	1	4	nd	1	4171	20	722	9	1	10	nd	176	375
		24/01/2014	30	34	47	1	1	5	5	486	3	91	6	58	4	1	91	238
		27/02/2014	20	118	72	3	3	1	3	1624	4	412	9	8	11	1	207	337
		28/03/2014	51	48	98	1	1	4	5	696	5	98	7	91	3	nd	94	619
		25/04/2014	41	128	nm	6	13	2	5	2254	6	1010	14	32	28	2	464	683
		23/05/2014	15	nm	nm	4	11	2	3	7965	44	1517	13	26	28	2	402	493
		30/06/2014	17	317	nm	2	7	2	3	7965	31	1518	10	29	38	2	383	191
		30/07/2014	26	260	nm	4	14	2	3	6671	28	1968	14	29	43	2	516	536
		12/09/2014	80	293	nm	nd	6	nd	2	6391	2	1613	9	26	49	nd	537	501
		31/10/2014	23	341	nm	1	14	nd	9	8245	2	1868	23	15	54	1	714	1193
		26/11/2014	25	99	nm	2	12	nd	3	3953	3	839	17	54	24	nd	436	611
		19/12/2014	50	88	nm	2	11	nd	3	3654	3	653	17	44	18	nd	340	694
		27/11/2015	35	304	81	4	16	nd	5	6344	6	1809	23	14	40	2	613	936
		10/03/2016	30	55	63	1	1	nd	4	902	3	153	3	32	5	nm	119	281
		01/06/2016	3	93	58	1	1	nd	3	1979	2	353	5	13	10	nm	179	184
A-10	Río de La Campana (junto al arroyo Renegadero)	14/06/2011	12	8	80	nd	3	1	3	491	6	734	9	32	10	1	226	340
		28/09/2011	8	1	41	2	1	nd	1	762	2	120	8	5	10	1	385	681
		06/03/2012	6	16	29	nd	4	nd	1	450	2	1360	6	13	12	nd	172	208
		18/06/2012	15	16	67	nd	3	nd	3	446	3	996	7	13	15	1	291	426
		01/11/2012	13	12	45	nd	2	nd	nd	916	2	723	6	11	8	4	334	169
		25/02/2013	23	11	32	1	1	nd	3	348	1	138	3	19	1	1	64	264
		01/07/2013	2	6	82	1	1	nd	2	314	3	186	6	14	9	0	242	102
		07/11/2013	29	579	50	nd	nd	1	5	422	47	191	6	57	8	2	188	180
		11/03/2014	26	29	87	2	2	nd	5	313	5	203	9	25	5	1	141	599
		30/06/2014	18	22	nm	1	4	nd	4	486	75	290	6	40	11	1	247	103
A-11	Arroyo Renegadero	14/06/2011	7	1	72	nd	3	1	1	273	6	930	11	12	5	1	124	795
		28/09/2011	9	8	86	nd	1	1	2	527	3	316	6	18	12	1	356	227
		06/03/2012	4	nd	28	1	1	nd	nd	139	2	310	6	5	3	nd	84	689
		18/06/2012	9	9	65	1	1	nd	4	353	3	475	11	3	5	nd	268	685
		01/11/2012	12	2	36	nd	nd	nd	nd	563	2	271	3	15	2	4	97	428
		25/02/2013	19	3	21	nd	nd	1	2	125	1	46	2	13	1	1	30	177
		01/07/2013	7	nd	91	1	nd	nd	nd	262	3	108	7	13	4	nd	175	415
		07/11/2013	23	28	35	nd	nd	2	nd	358	33	173	6	16	5	nd	93	446
		11/03/2014	41	6	49	1	1	nd	2	156	3	116	4	25	1	1	46	253
A-12	Charca Aquisgrana	25/02/2013	51	5	132	1	1	nd	5	175	5	61	3	18	3	1	27	425
		15/04/2013	31	11	151	2	2	1	4	400	7	224	3	18	3	1	41	325

Tabla 4.5 (continuación). Concentración de metal(oid)es de las aguas en el piezómetro localizado en la balsa de lodos de La Aquisgrana registradas durante las diferentes campañas llevadas a cabo entre 2012 y 2016 (nd, no detectado; nm, no medido).

Código	Toponimia	Fecha	Concentración (µg/L)															
			Al	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Ga	Mn	Ni	Pb	Rb	Se	Sr	Zn
AM-13	Piezómetro de La Aquisgrana	07/11/2012	8	5	17	23	278	nd	7	19772	1	16001	353	2	93	6	2656	7134
		25/02/2013	11	7	9	10	83	nd	2	24040	nd	2971	102	58	45	1	871	3662
		15/04/2013	28	37	70	11	83	1	2	691	2	217	118	45	62	nd	109	2917
		27/06/2013	28	50	17	8	40	nd	4	20586	nd	2963	49	31	70	2	1377	1217
		07/11/2013	32	26	18	7	32	2	6	13078	17	3805	37	17	37	1	1038	1087
		12/12/2013	39	28	13	9	53	1	17	19118	11	3338	67	19	41	2	1158	2537
		24/01/2014	26	22	12	19	87	4	4	18493	nd	5393	117	21	130	2	2586	4019
		27/02/2014	97	16	18	24	84	3	2	7922	nd	6765	91	20	126	3	2467	4109
		28/03/2014	10	39	35	28	91	1	4	6040	1	7888	72	24	122	3	2497	4469
		25/04/2014	19	2	nm	20	81	1	6	4738	2	6120	66	18	133	2	2624	2898
		23/05/2014	26	16	nm	10	55	1	4	4637	22	4419	38	35	78	2	1641	2180
		30/06/2014	23	12	nm	8	56	1	3	4301	18	4738	41	24	78	2	1653	1547
		30/07/2014	23	19	nm	9	62	1	3	12062	26	4078	56	33	76	3	1605	2033
		12/09/2014	21	21	nm	8	76	1	4	13022	2	4265	73	17	98	2	403246	2167
		31/10/2014	74	48	nm	7	73	1	7	13468	2	3718	73	23	97	2	399385	4655
		26/11/2014	13	20	nm	7	76	nd	5	16647	2	3646	80	11	96	2	403043	2222
		19/12/2014	55	23	nm	8	90	nd	8	18711	2	3598	105	22	94	2	384729	2850
		10/09/2015	119	29	57	11	120	2	58	20422	4	4412	165	37	158	4	3004	4300
		27/11/2015	66	39	65	13	127	1	70	23897	5	4309	163	30	140	4	2887	4552
		08/03/2016	23	11	25	5	47	nd	24	2207	1	1890	24	10	84	nm	1806	1050
		01/06/2016	5	9	12	6	49	nd	28	8127	1	1800	34	16	77	nm	1626	1262

También se presentan en anexos los valores máximos, medios, mínimos y la mediana de los parámetros fisicoquímicos, así como de las concentraciones de los constituyentes analizados en las aguas en las diferentes campañas realizadas (tablas II.A, II.B y II.C del Anexo).

En la figura 4.22 se presenta un diagrama de Piper en el que se han incluido todas las aguas analizadas, tanto superficiales como subterráneas, con objeto de definir y comparar las hidrofacies características tanto de las aguas de los vertidos mineros como las de los diferentes tramos del río de La Campana.

Por otro lado, se han realizado diagramas box and whiskers, tanto para constituyentes mayoritarios como para elementos minoritarios/traza, Eh y pH con el objetivo de poder analizar y comparar los rangos de concentración y la variabilidad química en cada punto de muestreo en las diferentes campañas.

El diseño de la red de muestreo se realizó con los mismos criterios que en el río Grande, de modo que el primer punto de muestreo en el río de La Campana (A-1) se localiza en el paraje de La Aliseda, fuera de los límites del distrito minero, justo antes de su entrada. La importancia de este punto reside en que se trata de un tramo de cabecera del río que no

recibe drenajes mineros y por tanto sirve para conocer las características químicas de estas aguas no afectadas por la minería.

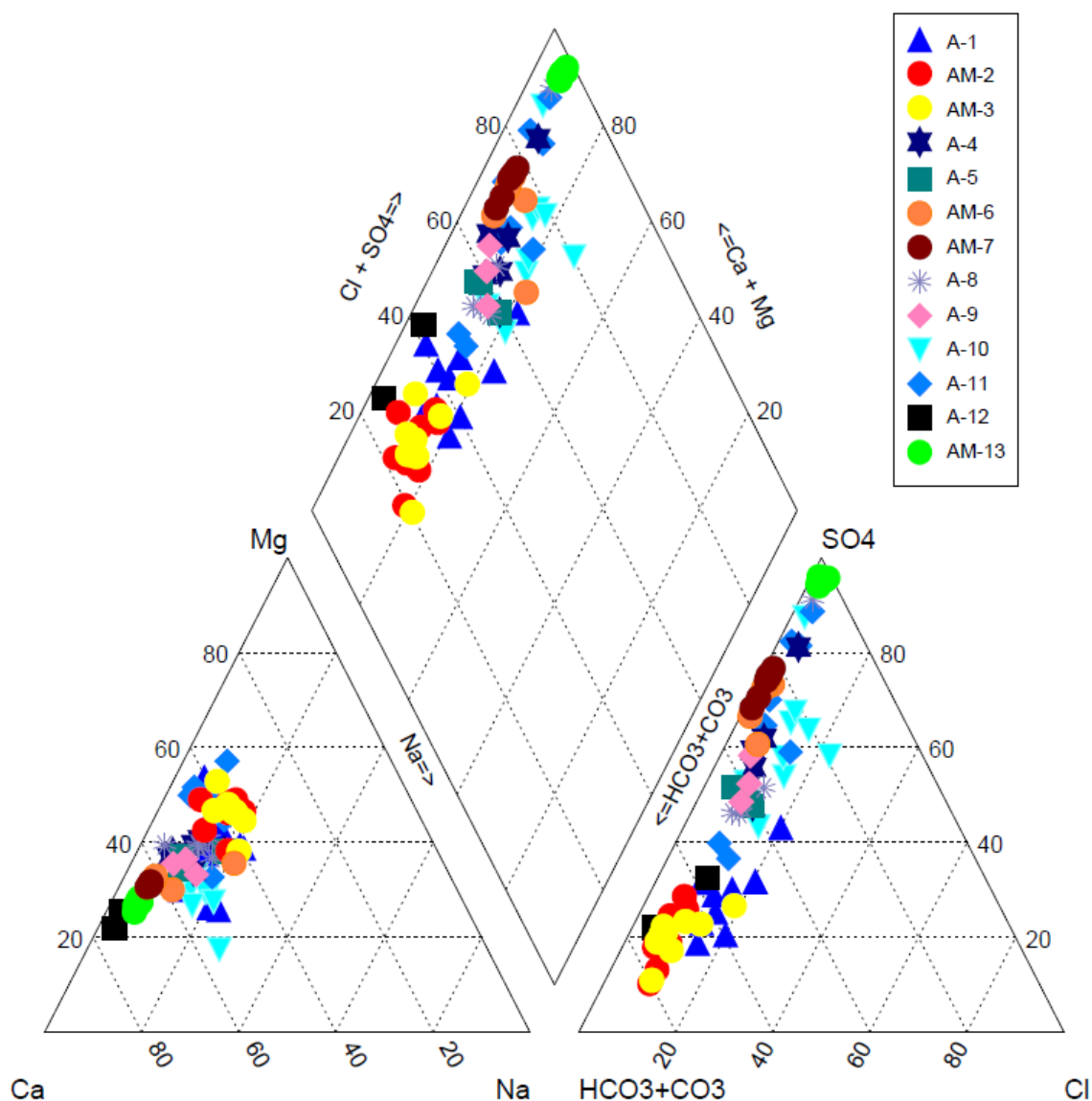


Figura 4.22. Diagrama de Piper para las aguas analizadas en el río de La Campana.

Se caracteriza por presentar caudales bajos, de entre 0.5 y 140 L/s, con una importante variación estacional. El pH varía entre 6.4 y 8.2, mientras que la conductividad eléctrica presenta valores muy bajos, entre 80 y 216 $\mu\text{S}/\text{cm}$, con temperaturas entre 8.2 - 19.1 $^{\circ}\text{C}$, un contenido en O_2 disuelto con un rango entre 5.2 y 11.6 mg/L y un valor de Eh que oscila entre 319 y 388 mV (tablas 4.4 y II.A, Anexo). Se ha podido comprobar que, en periodos de caudales bajos, en torno a 1-3 L/s, el valor del contenido en oxígeno se encuentra entre 5.2 y 8 mg/L, la temperatura entre 17 y 19 $^{\circ}\text{C}$ y la conductividad eléctrica presenta sus máximos valores, ya que en estos casos la mayor parte del caudal circulante corresponde a las aportaciones de un manantial cercano. En las épocas húmedas, el agua aparece con valores de conductividad eléctrica mínimos, al igual que la temperatura, mientras que la concentración de O_2 presenta los valores más elevados. Ello se debe a que en esos periodos aumentan de forma importante los aportes al cauce debidos a la escorrentía superficial.

En cuanto a la composición química del agua, los constituyentes mayoritarios más destacados son bicarbonato, Ca^{2+} y Mg^{2+} (fig.4.22 y tablas 4.4 y II.A, Anexo). La hidrofacies que presenta el agua del río es bicarbonatada cálcica en la mayoría de los muestreos, aunque en alguna muestra obtenida a final de estiaje llega a ser de tipo bicarbonatado-sulfatado (fig.4.22).

La variabilidad de las concentraciones de los constituyentes mayoritarios se puede observar en los diagramas de box and whisker representados en la fig.4.23. Los iones con valores más altos de concentración corresponden a bicarbonatos, seguidos de sulfatos, aunque en ambos casos la concentración que presentan es muy baja, de unas pocas decenas de mg/L (tablas 4.4 y II.A, Anexo). Tanto bicarbonatos como sulfatos son los constituyentes que presentan mayor variabilidad.

En cuanto al contenido metálico, los elementos que aparecen en mayor concentración son Fe, Mn y Zn, sin llegar a alcanzar ninguno de ellos la cifra de 400 $\mu\text{g/L}$ (seguidos de Sr y Ba, con valores en torno a 50 $\mu\text{g/L}$, fig. 4.23 y tabla 4.5). En estas aguas, el mayor rango de variabilidad corresponde a Mn y Zn, con máximos registrados en los periodos de estiaje.

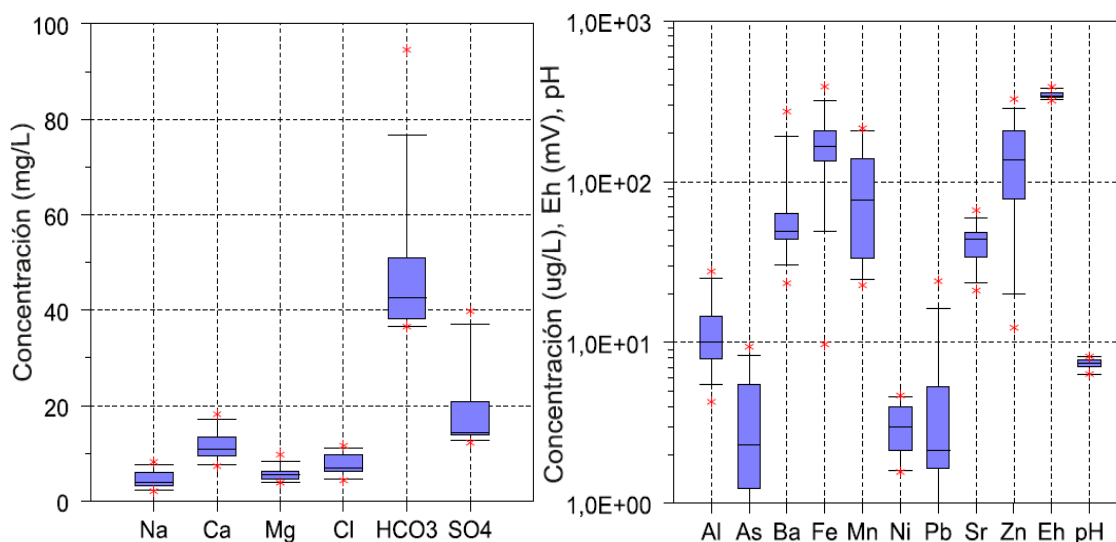


Figura 4.23. Diagramas box and whisker de los constituyentes mayoritarios, minoritarios/traza, Eh y pH en A-1.

El siguiente punto de muestreo (AM-2) se encuentra en la margen derecha del río de La Campana, en el paraje de la Aliseda (fig.4.21). Se trata del socavón de San Gabriel, pero en esta ocasión no es una galería conectada directamente al filón, sino que parece ser una galería de investigación, por lo que sus aguas no drenan las labores abandonadas del mismo. El caudal varía entre los 4 y los 8 L/s y el agua presenta colores rojizos, dando lugar a la formación de flóculos y precipitados de tonos anaranjados en los lugares donde el agua se encuentra estancada (fig.4.24).

Este drenaje minero presenta unos valores de pH entre 5.7 y 6.4, la conductividad eléctrica se caracteriza por valores que no superan los 350 $\mu\text{S/cm}$, mientras que la cantidad de O_2 si varía entre 2.6 y 7.7 mg/L al igual que lo hace el Eh entre 244 y 352 mV.



Figura 4.24. Imagen de la bocamina del socavón San Gabriel (AM-2) donde se observan los precipitados de Fe con el típico color anaranjado.

Estos dos últimos parámetros presentan los valores más elevados, de modo general, en épocas húmedas, lo que puede estar asociado a las aguas de infiltración. La concentración de los constituyentes mayoritarios es muy baja, de modo que en el caso de los cationes ninguno de ellos llega a superar los 17 mg/L, a excepción del Ca^{2+} que presenta unos valores máximos en torno a 26 mg/L. En el caso de los aniones, el HCO_3^- es el que se encuentra en mayor concentración, con 152 mg/L, mientras que la concentración de sulfato no llega a superar los 37 mg/L (tablas 4.4 y II.A, Anexo). Tal y como muestra el análisis de las aguas, las hidrofacies serían bicarbonatadas cálcico-magnésicas (fig.4.22).

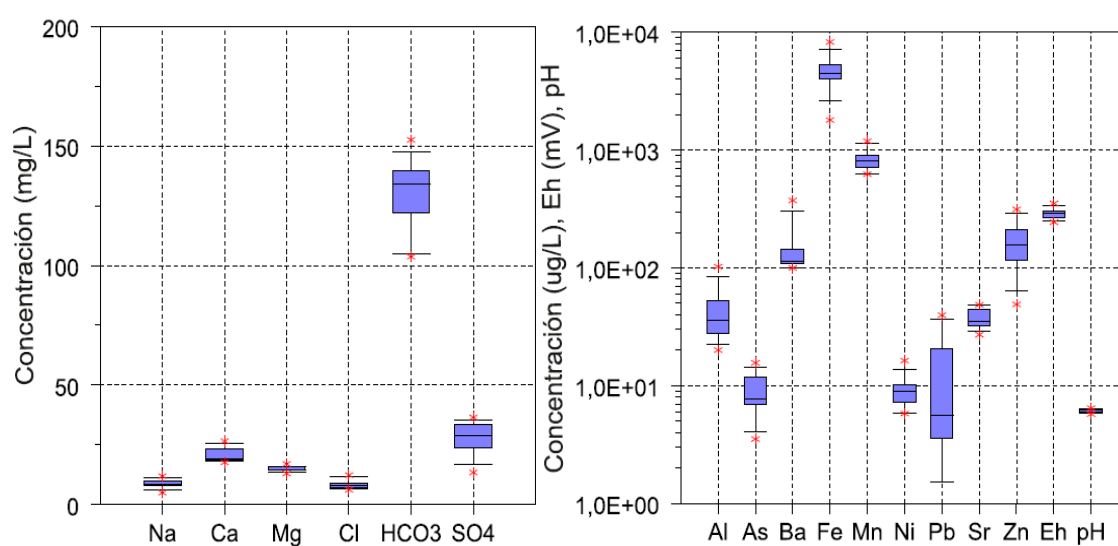


Figura 4.25. Diagramas box and whisker de los constituyentes mayoritarios, minoritarios/traza, Eh y pH en el socavón de San Gabriel (AM-2).

De los constituyentes minoritarios y trazas cabe destacar la presencia de Fe (con un contenido medio de 4629 $\mu\text{g/L}$) y Mn (contenido medio de 838 $\mu\text{g/L}$). En menor concentración se encuentran Ba y Zn, que no llegan a 200 $\mu\text{g/L}$ de media, mientras que Al, As y Pb están por debajo de 50 $\mu\text{g/L}$ (tabla 4.5 y tabla II.A en Anexo). Presentan una variabilidad muy baja, con concentraciones bastante constantes en las diferentes épocas del año (fig. 4.25).

Los bajos valores de conductividad eléctrica y el contenido en elementos mayoritarios concuerdan con la litología donde se encuentra excavada esta galería, consistente en pizarras y cuarcitas, principalmente. No obstante, hay que destacar las elevadas concentraciones de Fe, con 4629 $\mu\text{g/L}$ de media, si comparamos este contenido medio en Fe con la concentración media de sulfatos (27.8 mg/L) resulta evidente que no cabe considerar que el proceso de oxidación de sulfuros sea capaz de aportar estas cantidades de Fe. Cabría, por tanto, considerar otras fuentes de aporte de Fe: como se ha descrito con anterioridad, existen también otros minerales como ankerita que han sido hallados en los filones de esta zona (Lillo 1992), y que no solo explicarían la presencia de Fe, sino también los elevados contenidos en Mn.

Por otro lado, el Fe también puede proceder de oxihidróxidos de hierro que se hayan movilizado dentro del túnel posiblemente en condiciones de pH/Eh diferentes a las encontradas en la salida del drenaje.

El siguiente punto de muestreo es AM-3, localizado unos 200 metros aguas abajo de AM-2, en el arroyo que forma el drenaje aportado por el socavón anterior. En este punto, el lecho presenta un color rojizo debido a las precipitaciones de oxihidróxidos de Fe. Esta muestra se recoge con el objetivo de conocer la evolución que pueda presentar el agua desde su salida en AM-2, al circular en superficie y entrar en contacto con la atmósfera. En este caso, la variación con respecto a AM-2 no resulta ser demasiado grande. Los valores de pH y conductividad eléctrica no difieren mucho de los obtenidos en AM-2, y solamente el O_2 disuelto y el Eh incrementan sus valores alcanzando entre 6.9 y 10.6 mg/L y 225 a 361 mV respectivamente (tablas 4.4 y II.A).

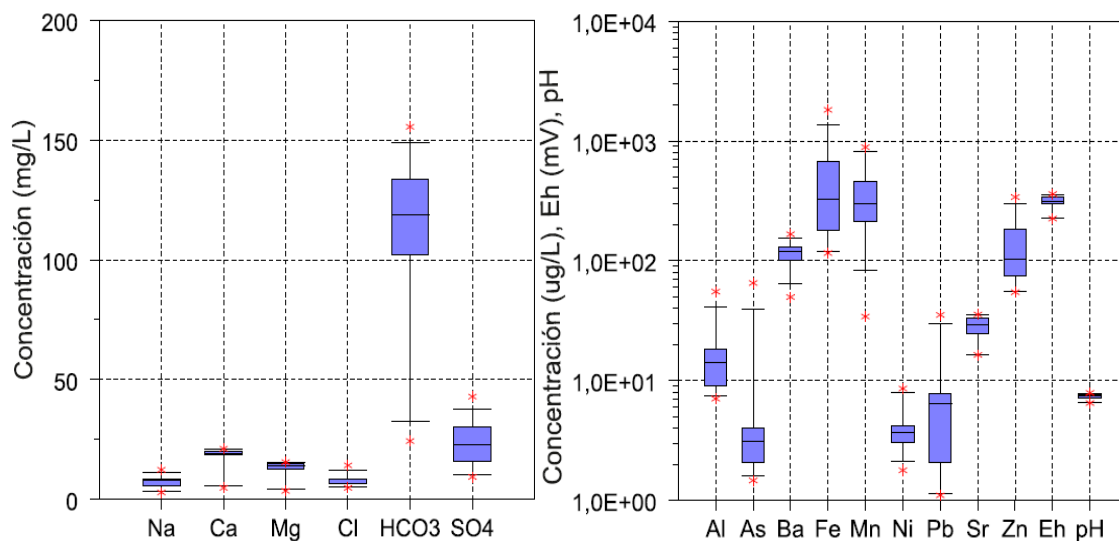


Figura 4.26. Diagramas box and whisker de los constituyentes mayoritarios, minoritarios/traza, Eh y pH en AM-3.

La facies del agua sigue siendo bicarbonatada cálcico-magnésica, tal y como muestra la figura 4.22. Se observa también que, a pesar de haber muestras de diferentes épocas del año, la composición no experimenta grandes variaciones (fig.4.26).

En lo relativo al contenido metálico, el Fe, aunque disminuye significativamente respecto a la salida del socavón, se presenta como elemento traza principal con valores medios de 511 $\mu\text{g/L}$, seguido de Mn, con 376 $\mu\text{g/L}$, y con concentraciones algo más bajas de Ba, Zn y Sr (tablas 4.5 y II.A, Anexo). La variabilidad mostrada por estos elementos es muy baja y se observa que con respecto a AM-2 hay un descenso importante en la concentración de Fe y Mn (fig.4.26). Esta disminución concuerda con el incremento de O_2 y Eh en el agua que favorece la formación de oxihidróxidos, que podrían precipitar y, por tanto, disminuir la concentración de Fe y Mn disueltos en el agua.

El siguiente punto de muestreo considerado en este estudio se localiza unos 6 km aguas abajo del anterior, en el cauce del río de La Campana (A-4, fig.4.21). Se encuentra aguas abajo de una zona que alberga varias balsas de lodos mineros restauradas, y justo antes de la zona donde se encuentra la balsa de lodos de La Aquisgrana. Este río presenta un carácter intermitente y llega a secarse durante el estiaje, que suele comprender desde mediados de junio hasta las primeras lluvias de otoño. En las campañas de aforo realizadas, el mayor caudal medido ha sido de 324 L/s, aunque este valor no se corresponde con los periodos de mayor descarga, en los que se pueden registrar valores que duplican al anterior. Presenta unos valores de pH entre 7.7 y 8.3, la conductividad eléctrica no ha superado en ninguna de las campañas de muestreo el valor de 700 $\mu\text{S/cm}$, la cantidad de O_2 disuelto varía entre 8.8 y 11.8 mg/L mientras que el valor del Eh oscila entre 304 y 353 mV (tabla 4.4 y tabla II.A en Anexo). En lo referente a su composición química, se aprecia un ligero aumento de la mineralización con respecto al punto anterior aguas arriba. Aumenta el contenido de Ca^{2+} , que presenta una concentración media de 35 mg/L, seguido de Mg^{2+} (17 mg/L), Na^+ y K^+ , con cantidades que no superan los 10 mg/L de media. En el caso de los aniones, predomina el SO_4^{2-} , con valores medios de 108 mg/L (tabla 4.4 y tabla II.A en Anexo).

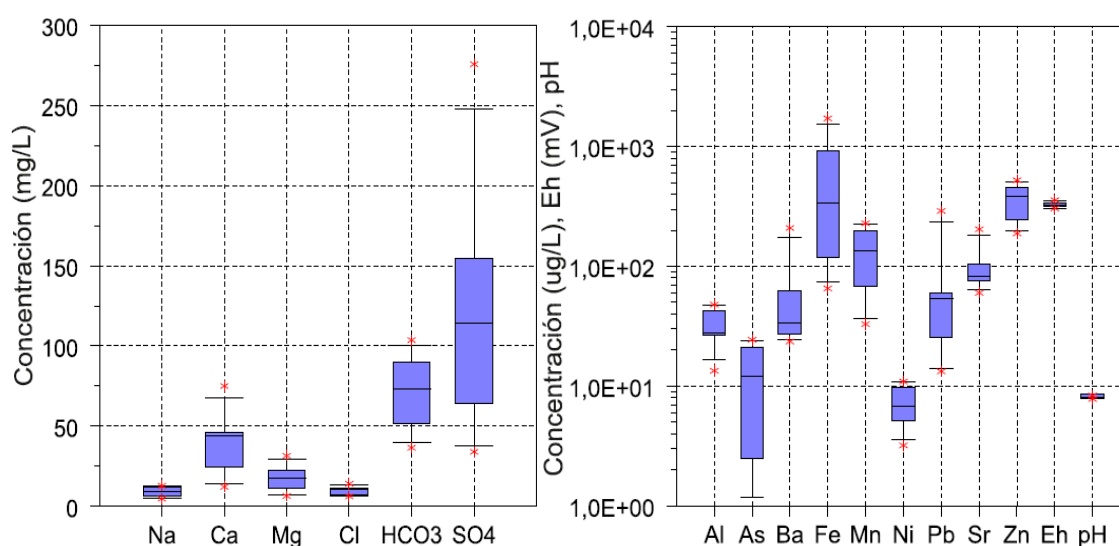


Figura 4.27. Diagramas box and whisker de los constituyentes mayoritarios, minoritarios/traza, Eh y pH en A-4.

Químicamente se clasificaría como facies sulfatada cálcico-magnésica (fig.4.22). Esta agua presenta respecto a las anteriores un aumento del contenido en ión sulfato, debido principalmente a los vertidos de otros socavones mineros que se encuentran aguas arriba, entre el punto anterior (AM-3) y este punto. Estos socavones drenan aguas con contenidos en sulfato entre 350 y 700 mg/L, que condicionan la facies hidroquímica característica de esta zona del río, sobre todo en periodos de estiaje (Hidalgo et al., 2010).

En cuanto al contenido metálico, hay que destacar que el Fe sigue siendo el elemento con mayor concentración, con valores medios de 600 $\mu\text{g/L}$, seguido de Zn, Mn y Sr (tabla 4.5 y tabla II.A en Anexo). En general todos presentan un rango de valores amplio, aunque Fe, Mn y Zn son los que presentan mayor variabilidad (fig.4.27). Esta dispersión de valores se podría relacionar con las importantes variaciones de caudal que se registran en este tramo, que permanece seco durante una buena parte del año, coincidiendo con el estiaje.

El siguiente punto seleccionado (A-5) corresponde al sector del cauce que se localiza 600 metros aguas abajo del punto anterior, y justo aguas arriba de las salidas de los socavones mineros correspondientes al drenaje del filón de La Rosa (puntos AM-6 y AM-7), y de la balsa de lodos mineros de La Aquisgrana (fig.4.21). En este punto, así como en los socavones AM-6 y AM-7 y aguas abajo de la balsa de lodos (en A-8 y A-9) se han llevado a cabo un mayor número de muestreos, con periodicidad mensual durante dos años.

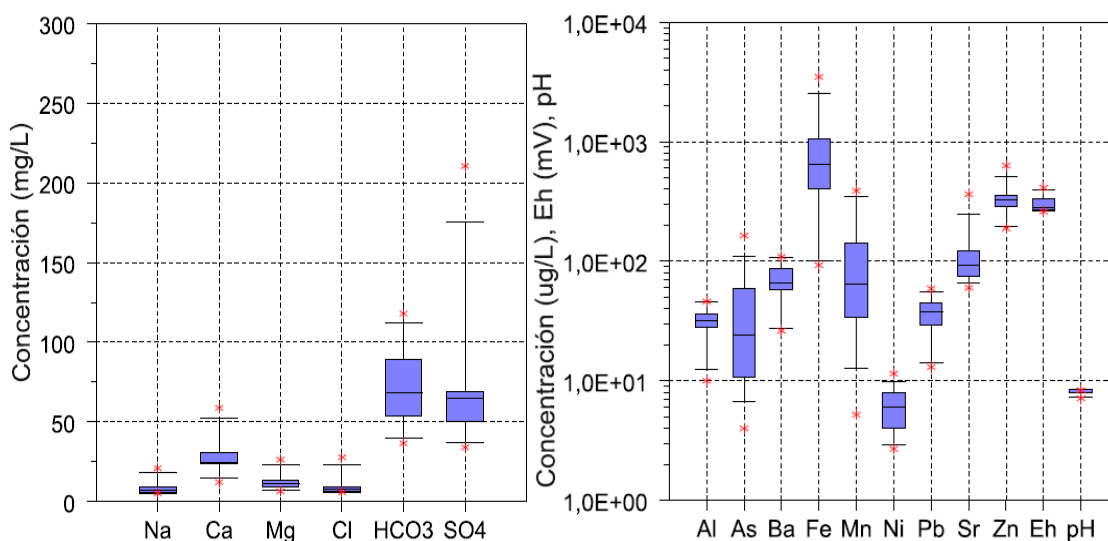


Figura 4.28. Diagramas box and whisker de los constituyentes mayoritarios, minoritarios/traza, Eh y pH en A-5.

Esta mayor frecuencia de muestreo ha permitido registrar en este punto caudales máximos de 540 L/s, aunque al igual que ocurre aguas arriba, en los meses de estiaje el río en este punto se ha encontrado seco. El valor del pH oscila entre 7.3 y 8.4, la conductividad eléctrica varía entre 147 y 650 $\mu\text{S/cm}$, mientras que la cantidad de O₂ disuelto es de 5.4-11.8 mg/L, por su parte el valor de Eh oscila entre 260 y 413 mV (tablas 4.4 y II.B, Anexo). Por otra parte, las hidrofacies son sulfatadas cálcicas en todas las épocas de muestreo (fig.4.22). Sin embargo, sí se observan variaciones estacionales tanto en los valores de pH y conductividad eléctrica como en los de O₂ disuelto. Durante los periodos húmedos se registran valores más elevados de pH y más bajos de conductividad eléctrica, acompañados de mayor contenido en O₂ disuelto, mientras que en épocas secas ocurre justo lo contrario. Esto puede deberse a que

en épocas secas, antes de que se seque el río, el agua proviene mayoritariamente de los socavones mineros situados aguas arriba y que no ha sido posible estudiar.

Con respecto a los elementos minoritarios y trazas, los valores de concentración más altos corresponden al Fe, con una media de 885 $\mu\text{g/L}$, seguido de Zn, Mn y Sr (fig.4.28, tabla 4.5 y tabla II.B, Anexo).

Los siguientes dos puntos de muestreo (AM-6 y AM-7) corresponden al drenaje de una galería minera situada en el filón de La Rosa y que corta al río de La Campana (fig.4.21). La salida del socavón en AM-6 se muestra en la figura 4.29 y corresponde al drenaje que se produce en la margen izquierda del río de La Campana, mientras que AM-7 corresponde a la salida del socavón en la margen derecha del cauce. En el caso de AM-6, el aporte es de unos 7 L/s de caudal medio, con una alta concentración tanto en mayoritarios como en elementos minoritarios y trazas (tablas 4.4, 4.5 y II.B, Anexo). El agua presenta una carga importante de sólidos en suspensión, con tonos rojizos, que precipitan en el entorno como oxihidróxidos de Fe. Muestra un pH con valores muy constantes, entre 6.5 y 7, de modo que corresponden a drenajes mineros alcalinos. Los valores de conductividad eléctrica tampoco presentan grandes cambios en las diferentes campañas de muestreo realizadas y se encuentran en torno a 1400 $\mu\text{S/cm}$. Por su parte, el oxígeno disuelto presenta valores bajos, cercanos a 4 mg/L en casi todas las campañas, aunque en contadas ocasiones refleja algunos cambios importantes, alcanzando 6.9 mg/L. El valor de Eh es relativamente estable y se encuentra en torno a 200 mV, presentando valores mínimos de 167 y máximos de 234 mV (tablas 4.4 y II.B, Anexo).



Figura 4.29. Socavón de La Rosa (AM-6), con sus característicos colores rojizos y anaranjados.

Los constituyentes mayoritarios presentan concentraciones que oscilan entre 115 y 222 mg/L para el Ca^{2+} , seguido de Mg^{2+} , entre 49 y 71 mg/L, Na^+ entre 23 y 65 mg/L y K^+ , que no supera 15 mg/L. En el caso de los aniones, el SO_4^{2-} es el que presenta mayor concentración, con valores entre 355 y 695 mg/L mientras que el HCO_3^- oscila entre 192 y 347 mg/L (fig. 4.30 y tablas 4.4 y II.B, Anexo).

Tal y como muestra el diagrama de Piper, las hidrofacies son sulfatadas cálcicas (fig.4.22). Como ya se ha mencionado en el capítulo 2, los filones pertenecientes a La Carolina contenían gangas carbonatadas tipo ankerita y calcita: este contexto mineralógico puede favorecer el desarrollo de procesos de neutralización de la acidez generada por la oxidación de los sulfuros, lo que justificaría que estas aguas presenten altas concentraciones de bicarbonato y valores de pH alcalino.

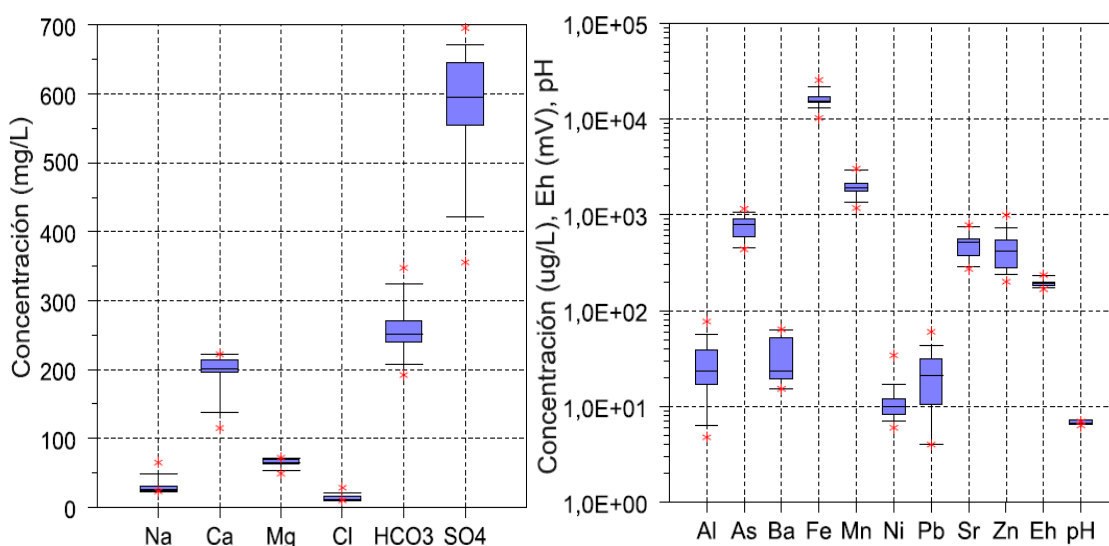


Figura 4.30. Diagramas box and whisker de los constituyentes mayoritarios, minoritarios/traza, Eh y pH en AM-6.

En el caso de los metales disueltos, hay que destacar el elevado contenido en Fe, con valores medios en torno a 16000 $\mu\text{g/L}$, así como de Mn, con casi 2000 $\mu\text{g/L}$. También en este caso llama la atención el contenido en As, con un valor superior a 750 $\mu\text{g/L}$ de media (fig. 4.30 y tablas 4.5 y II.B, Anexo). Se trata de una concentración extremadamente elevada de As, elemento altamente tóxico. Estas concentraciones de As han sido halladas tanto en este drenaje como en el correspondiente al socavón de La Aquisgrana (AM-7), pero en ningún otro filón de los estudiados, por lo que suscita un especial interés. El origen de este elevado contenido parece relacionado con la existencia de arsenopirritas, halladas en las mineralizaciones de los filones (Lillo, 1992). Si se tienen en cuenta las condiciones en las que se encuentra el agua en el interior del filón, con un pH alcalino y unos valores de Eh relativamente bajos, se genera un entorno que favorece la movilidad del As (Craw y Bowell, 2014). Por el contrario, en condiciones oxidantes, el As sería adsorbido por los oxihidróxidos de Fe y aparecería en menor concentración en las aguas.

El vertido minero de AM-7 presenta unas características fisicoquímicas y rangos de concentraciones para los elementos analizados prácticamente iguales que AM-6, tal y como se aprecia en las figuras 4.22 y 4.31. Esto se debe a que se trata del mismo filón, drenando en la otra margen del río. El caudal medio es también muy parecido, en torno a 4 L/s, aunque la

concentración de O_2 es algo menor, próxima a 2 mg/L, lo que hace que el Eh presente valores en torno a 190 mV de media (tablas 4.4, 4.5 y II.B, Anexo).

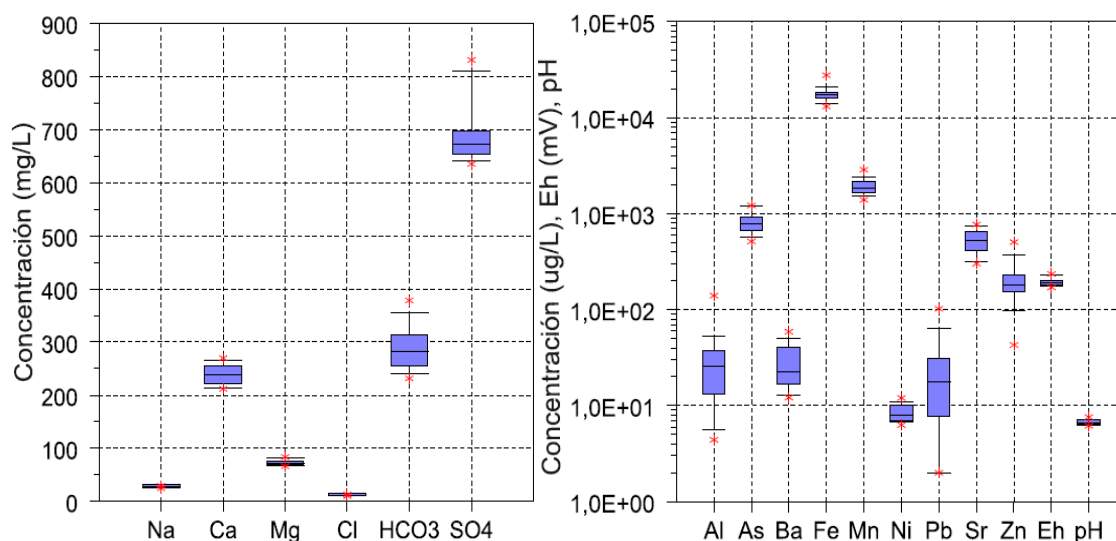


Figura 4.31. Diagramas box and whisker de los constituyentes mayoritarios, minoritarios/traza, Eh y pH en AM-7.

El siguiente punto de muestreo seleccionado se localiza en el arroyo del Boticario (A-8). Este arroyo aporta sus aguas al río de La Campana por su margen derecha, unos metros aguas abajo de AM-7. En su último tramo se encuentra cubierto por la balsa de lodos de La Aquisgrana, bajo la que circula embovedado hasta su unión con el río de La Campana (fig.4.21 y 4.32).



Figura 4.32. Salida del arroyo del Boticario bajo la balsa de lodos de La Aquisgrana.

Se trata de un drenaje de carácter intermitente, por lo que ha llegado a estar seco en periodos de estiaje y con caudales cercanos a 75 L/s medidos en épocas húmedas. Los valores de pH presentan ligeras variaciones a lo largo de las distintas campañas, entre 7.4 y 8.3, en tanto que la conductividad eléctrica sí oscila entre 184 y 1470 $\mu S/cm$ y el O_2 disuelto entre 9.2

y 11.6 mg/L. En lo que a la hidroquímica se refiere, Ca^{2+} y Mg^{2+} son los cationes más abundantes, mientras que para los aniones se trata de SO_4^{2-} y HCO_3^- (tablas 4.4 y II.B, Anexo).

En la mayoría de las campañas de muestreo el agua de este punto se ha caracterizado por presentar una hidrofacies sulfatada-bicarbonatada cálcica, aunque en alguno de los muestreos realizados en periodos de estiaje se aprecia un marcado carácter sulfatado (fig.4.22). Esta circunstancia se relaciona con posibles filtraciones procedentes de la zona saturada de la balsa de lodos. Esta hipótesis se apoya en la constatación de que durante el estiaje, aunque el arroyo está seco, se mantiene la descarga en la salida bajo la presa de lodos; en estos periodos, cuando el caudal es mínimo, la conductividad eléctrica presenta valores máximos, mientras que el contenido en O_2 presenta los valores más bajos y además el lecho por el que circulan estas aguas se vuelve de color rojizo, debido a la precipitación de oxihidróxidos de Fe.

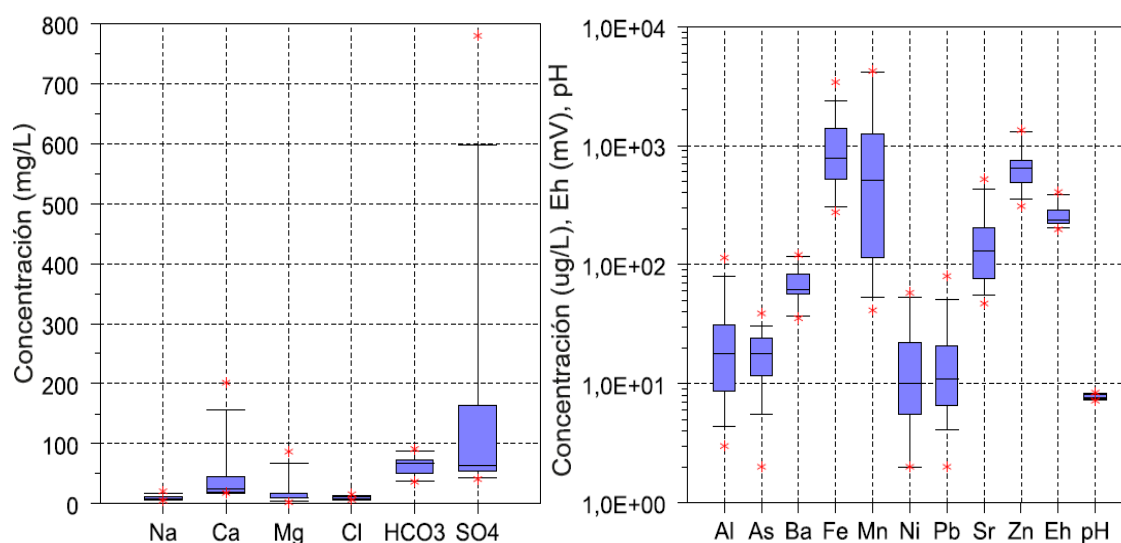


Figura 4.33. Diagramas box and whisker de los constituyentes mayoritarios, minoritarios/traza, Eh y pH en A-8.

En la figura 4.33 se presentan los rangos de variación de los constituyentes analizados en las diferentes campañas. La variabilidad en los constituyentes mayoritarios es elevada para SO_4^{2-} y Ca, debido a que las muestras tomadas durante el estiaje corresponden exclusivamente a las filtraciones procedentes de la balsa de lodos. Sin embargo, en épocas lluviosas, estos lixiviados se mezclan con las aguas aportadas por el arroyo. Así mismo, los elementos minoritarios y trazas también presentan una alta variabilidad, que se observa sobre todo para Fe, Mn, Sr y Zn, con valores que se mueven entre varios órdenes de magnitud. Estas variaciones concuerdan con lo descrito anteriormente sobre la influencia de la balsa de lodos mineros (fig. 4.33 y tabla 4.5).

Unos pocos metros aguas abajo de A-8 se encuentra el punto de muestreo A-9, que corresponde de nuevo al río. En este tramo del cauce confluyen todas las aguas que vierten al río de La Campana a través de las dos galerías mineras (AM-6 y AM-7) y por el arroyo del Boticario, en A-8 (fig. 4.21). Salvo en épocas húmedas, con grandes caudales en el río, normalmente presenta el lecho del cauce con colores rojizos debido a los precipitados de Fe mencionados anteriormente (fig.4.34).



Figura 4.34. El río de La Campana aguas debajo de la presa de lodos de La Aquisgrana (A-9). Se observan los precipitados rojizos de oxihidróxidos de Fe en el lecho del cauce.

En este sector del río se han medido caudales entre 13 L/s y 583 L/s. Los valores mínimos de épocas de estiaje corresponden exclusivamente a la suma de los drenajes de AM-6 y AM-7. En lo que respecta al resto de características fisicoquímicas, la variabilidad temporal es alta, ya que se registran valores de pH entre 7.1 y 8.4, conductividad eléctrica entre 244 y 1390 $\mu\text{S}/\text{cm}$, O_2 disuelto con valores entre 4.5 y 12.5 mg/L y Eh que varía entre 204 y 357 mV (tablas 4.4 y II.B, Anexo). Se ha observado que los valores de pH, Eh y O_2 más bajos aparecen en épocas de estiaje generalmente, a la vez que se produce el incremento de los constituyentes mayoritarios, minoritarios y trazas y la conductividad eléctrica, ya que por el río solo discurre la descarga de los socavones.

En épocas húmedas ocurre al contrario, tanto pH como O_2 y Eh aumentan debido a que el volumen aportado por el río es mucho mayor que los caudales de vertido de los socavones. De este modo, hay una importante reducción en la concentración de los constituyentes mayoritarios, minoritarios y trazas debido al proceso de dilución.

Entre los constituyentes mayoritarios cabe destacar como más abundantes Ca^{2+} y Mg^{2+} , con valores medios de 74 y 25 mg/L respectivamente por parte de los cationes, mientras que por parte de los aniones son SO_4^{2-} y HCO_3^- los más abundantes, con valores medios de 230 y 129 mg/L, respectivamente (tablas 4.4 y II.C, Anexo). El diagrama de Piper muestra unas hidrofacies sulfatadas cálcicas (fig. 4.22).

En la figura 4.35 se observa que las concentraciones de bicarbonatos y sulfatos presentan un amplio rango de variación entre diferentes campañas. Del mismo modo ocurre

para los minoritarios y trazas, donde Fe y Mn se presentan en mayor concentración, con valores medios de 5392 y 1028 $\mu\text{g/L}$ respectivamente, y una amplia variabilidad, seguidos de Zn (504 $\mu\text{g/L}$ de media) y Sr (384 $\mu\text{g/L}$ de media).

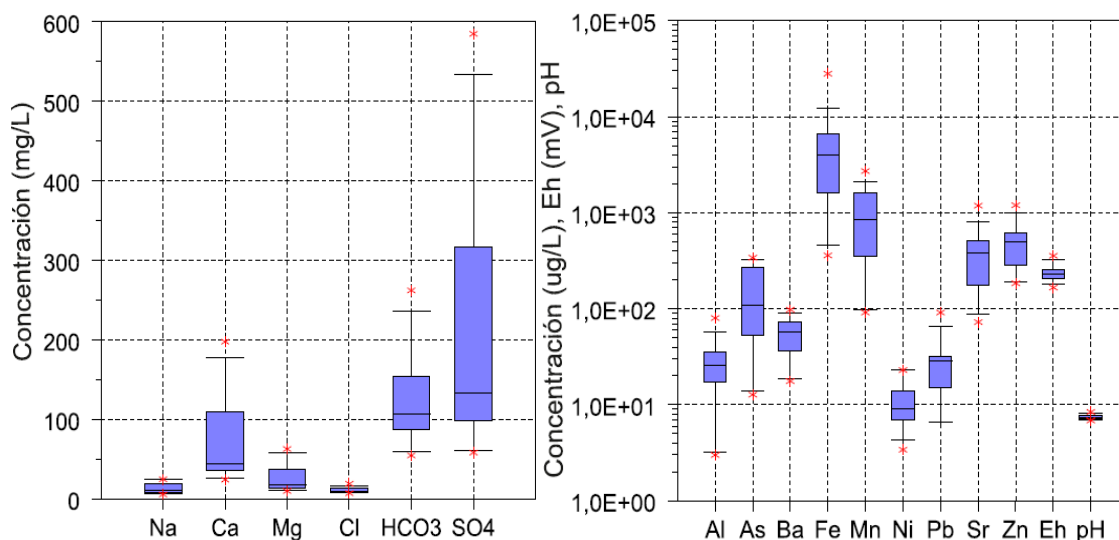


Figura 4.35. Diagramas box and whisker de los constituyentes mayoritarios, minoritarios/traza, Eh y pH en A-9.

Como era de esperar, A-9 incrementa claramente su concentración tanto en constituyentes mayoritarios como minoritarios y trazas con respecto a A-5, que era el punto de muestreo en el cauce aguas arriba del entorno de la presa de lodos (tablas 4.4, 4.5 y II.C, Anexo).

El último punto de muestreo seleccionado en el río de La Campana corresponde con A-10, se localiza en el tramo final del mismo, a unos 3 km del punto anterior, y ya fuera del distrito minero (fig.4.21). En este sector, la frecuencia de muestreo ha sido inferior al del entorno de la balsa de lodos, con caudales máximos registrados de 466 L/s, mientras que los mínimos fueron de 10 L/s. No obstante, la comparación de parámetros fisicoquímicos que se realiza con respecto a A-9 se hace en campañas coincidentes en las mismas fechas para ambos. Presenta un pH con valores entre 7.4 y 8.3, una conductividad eléctrica que varía entre 300 y 1888 $\mu\text{S/cm}$, mientras que el O₂ oscila entre 5.8 y 12 mg/L y el Eh lo hace entre 252 y 365 mV (tablas 4.4 y II.C, Anexo). Estas variaciones presentan un carácter estacional, de modo que en los periodos húmedos se registran los menores valores de conductividad eléctrica y los máximos para pH y O₂, en tanto que ocurre justo al contrario en épocas secas. Los constituyentes mayoritarios con mayor concentración son, para el caso de los cationes, Ca²⁺ y Mg²⁺ con valores medios de 111 y 32 mg/L respectivamente, mientras que para los aniones SO₄²⁻ y HCO₃⁻; los valores medios analizados se encuentran en 340 y 150 mg/L, en cada caso. Las hidrofacies identificadas en este punto son generalmente sulfatadas cálcicas, aunque en algunas campañas, que han resultado ser en periodo húmedo, han sido de tipo sulfatada-bicarbonatada cálcica (fig.4.22).

De igual modo se observa que la concentración en constituyentes mayoritarios, por lo general, es algo más elevada que en el punto anterior (A-9). Esto ocurre debido a la existencia de drenajes procedentes de filones que se encuentran entre el sector de La Aquisgrana (A-9) y la salida del distrito minero (A-10).

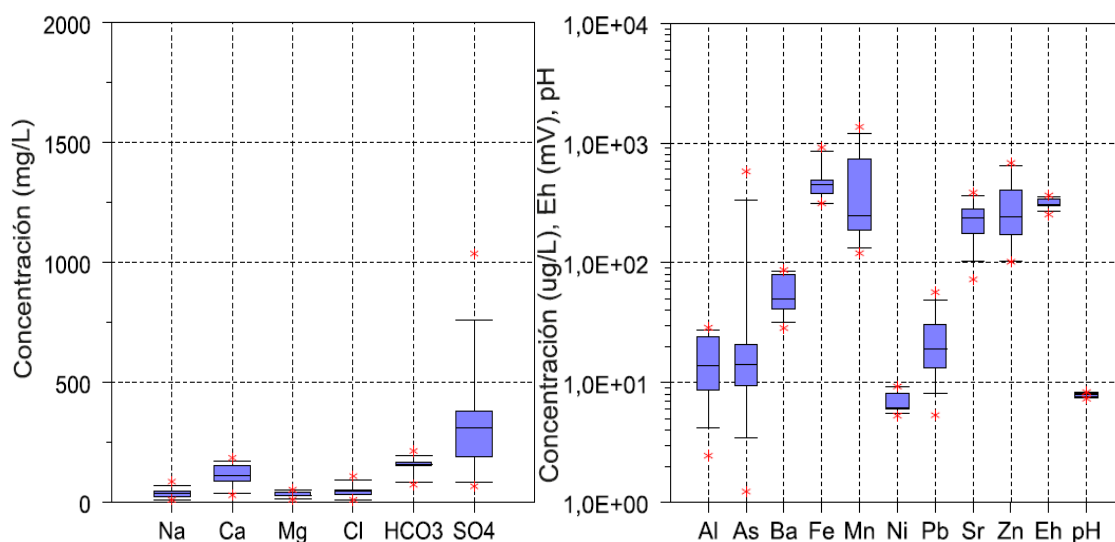


Figura 4.36. Diagramas box and whisker de los constituyentes mayoritarios, minoritarios/traza, Eh y pH en A-10.

Estos filones aportan unas aguas con un contenido en sulfatos en torno a 300 mg/L y valores de pH ácidos (Hidalgo et al., 2010). Este hecho produce que en épocas de estiaje el pH y la concentración de O₂ disminuyan, mientras que la conductividad eléctrica se incrementa. Estos aportes posibilitan que estas aguas tengan un carácter más sulfatado que en A-9. Esto se aprecia además en la figura 4.36, donde se observa una variabilidad elevada, principalmente para los sulfatos en el caso de los constituyentes mayoritarios.

En lo referente a los constituyentes minoritarios y trazas, se aprecia una disminución en la concentración con respecto al punto de salida del entorno de la Aquisgrana (A-9). Principalmente disminuyen Fe y, en menor medida, Mn con valores medios que no superan los 500 µg/L (tablas 4.5, II.C en Anexo y fig. 4.36). En este tramo pueden estar ocurriendo fenómenos de formación y precipitación de oxihidróxidos de Fe, tipo ferrihidrita, y es por tanto por lo que la concentración de Fe es la que presenta un mayor descenso.

Otra muestra que ha sido incluida en este estudio es A-11. Perteneció al arroyo Renegadero, que es el encargado de drenar las aguas procedentes de la zona minera de La Manzana y termina desembocando en el río de La Campana (fig.4.21).

Su caudal es bastante variable, de modo que puede presentarse seco en épocas de estiaje mientras que en épocas húmedas se han llegado a medir hasta 400L/s. A ello hay que añadir valores de conductividad eléctrica que varían 119 y 1330 µS/cm, coincidiendo los valores máximos con las épocas de estiaje. El valor del pH varía entre 7.1 en periodos de aguas bajas y 8.5 en aguas altas, por otro lado, los valores de O₂ se mueven entre 12.3 en aguas altas y 6 mg/L en épocas de estiaje y el Eh varía entre 313 y 385 mV. En lo que se refiere a los constituyentes mayoritarios, cabe destacar que los cambios estacionales quedan reflejados en la concentración, de modo que se han registrado valores de Ca²⁺ entre 8.7 y 127.5 mg/L y Mg²⁺ con 5.8 y 87.5 mg/L dándose los mayores en épocas de aguas bajas y los menores en aguas altas. De igual modo ocurre con SO₄²⁻ que varía entre 20.8 y 503 mg/L y HCO₃⁻ entre 36.6 y 237 mg/L (tablas 4.4 y II.C, Anexo).

Las hidrofacies varían a lo largo de las campañas en las diferentes estaciones, de manera que evolucionan de facies bicarbonatadas cálcicas en épocas de aguas altas a sulfatadas cálcicas en periodos de estiaje (fig.4.22). Estas variaciones en las hidrofacies corresponden claramente a los aportes de los drenajes mineros que recibe aguas arriba en el entorno de La Manzana y que se hacen notar en periodos de estiaje. Este hecho lo confirma la variabilidad que presenta sobre todo el contenido en sulfatos, los cuales muestran un rango bastante amplio (fig.4.37).

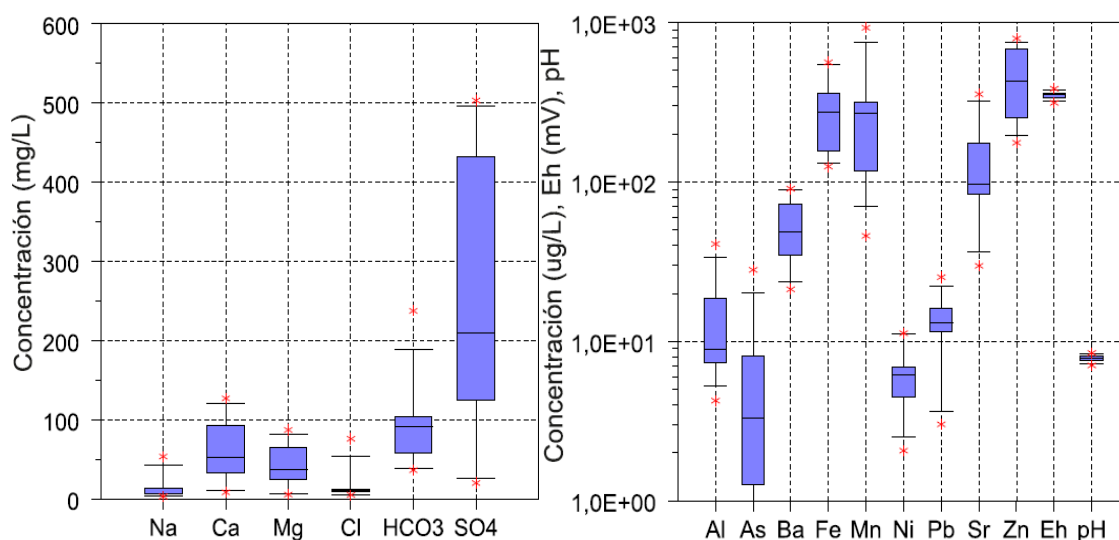


Figura 4.37. Diagramas box and whisker de los constituyentes mayoritarios, minoritarios/traza, Eh y pH en A-11.

En lo referente al contenido medio en elementos minoritarios y trazas, los constituyentes con mayor concentración en esta ocasión son Zn (457 µg/L), seguido de Fe y Mn con apenas algo más de 300 µg/L y en menor proporción Sr (tablas 4.5 y II.C, Anexo). Todos ellos presentan una variabilidad importante, de modo que reflejan claramente que se trata de aguas superficiales que se encuentran influenciadas por mezcla con aportes de drenajes mineros.

Los siguientes puntos de agua que se han estudiado se localizan en la superficie y en el interior de la balsa de lodos de La Aquisgrana.

El primero de ellos es A-12; corresponde a una pequeña lámina de agua que se genera en épocas de lluvia sobre la balsa de lodos y que ha sido muestreada solo en dos ocasiones, puesto que su presencia es efímera (fig.4.21). Sus características fisicoquímicas muestran que a pesar de situarse sobre la balsa de lodos se trata de un agua de muy baja mineralización. Su conductividad eléctrica tiene valores cercanos a los 100 µS/cm, mientras el pH oscila entre 7.5 y 8.7 y el contenido en O₂ disuelto varía entre 6 y 11 mg/L (tablas 4.4 y II.C, Anexo). La concentración de constituyentes mayoritarios es muy baja. Los cationes no superan los 20 mg/L, siendo el Ca²⁺ el que mayor concentración presenta. Los aniones, por su parte, se encuentran en concentraciones mayores de modo que el HCO₃⁻ llega a tener 70 mg/L, seguido de SO₄²⁻ con 22 mg/L.

Las aguas de esta charca presentan una hidrofacies bicarbonatada cálcica (fig.4.22). En lo referente a los elementos traza, los mayores contenidos corresponden a Zn (425 µg/L), Fe (400µg/L) y Mn (224 µg/L) (tablas 4.5 y II.C Anexo).

Otro punto de muestreo que se ha considerado de especial interés es AM-13. El agua procede de la zona saturada de la balsa de lodos, obtenida en el piezómetro localizado en ella (fig.4.21). Su valor de pH no tiene grandes variaciones y se encuentra entre 5.8 y 6.9, mientras que la conductividad eléctrica se sitúa en valores medios cercanos a 3200 µS/cm. La cantidad de O₂ es variable, situándose entre 1.8 y 5.6 mg/L. Por su parte, el valor de Eh varía entre 149 y 286 mV. Esta variación tanto en el contenido en oxígeno disuelto como en el Eh podría estar relacionada con la existencia de infiltraciones a través de los laterales de la escombrera, que permiten la entrada de agua desde el borde oeste, que se sitúa sobre filitas intensamente alteradas (Martínez et al, 2016).

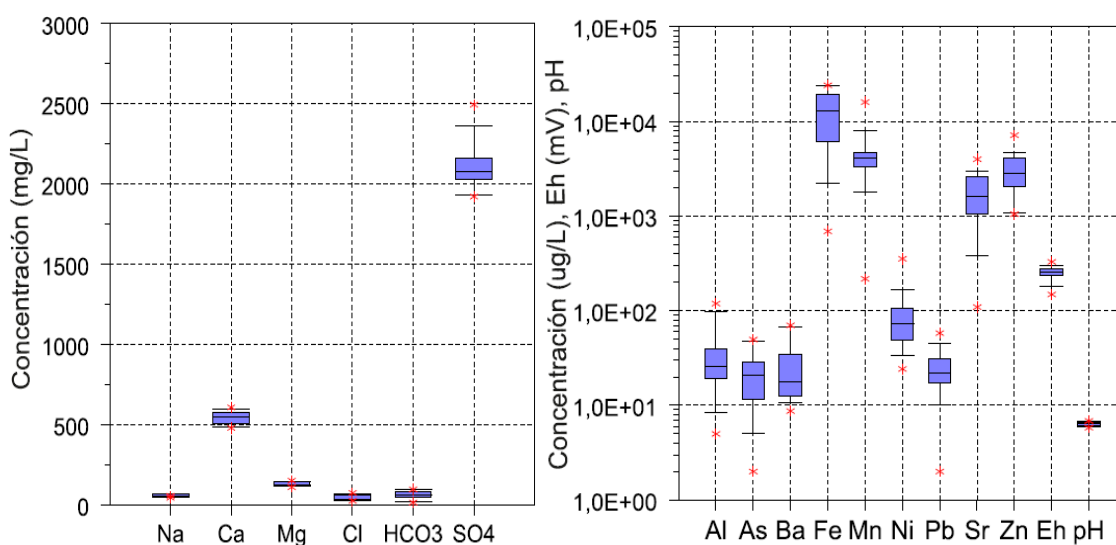


Figura 4.38. Diagramas box and whisker de los constituyentes mayoritarios, minoritarios/traza, Eh y pH en AM-13.

La temperatura de la zona saturada de la presa de La Aquisgrana presenta pequeñas variaciones, con valores entre 16 y 21 °C. En lo referente a su composición química, son los aniones los que presentan unos valores muy elevados. Concretamente el SO₄²⁻ presenta concentraciones medias superiores a 2000 mg/L, seguido de HCO₃⁻ con valores medios de 61 mg/L. Por su parte, es importante destacar que la concentración de Cl⁻ no permanece constante de manera que presenta valores de 26 a 75 mg/L. En el caso de los cationes, es el Ca²⁺ el más abundante, con valores medios superiores a 500 mg/L, mientras que el Mg²⁺ presenta 129 mg/L y K⁺ 142 mg/L (tablas 4.4 y II.C, Anexo). La hidrofacies que presenta es sulfatada cálcica (fig. 4.22). En el caso de los elementos minoritarios y trazas, son Fe (12951 µg/L) y Mn (4587 µg/L) los que aparecen en mayor concentración, seguido de Zn (2994 µg/L), todos ellos como valores medios (tablas 4.5 y II.C, Anexo). De modo general, Eh, sulfatos y cloruros presentan una alta variabilidad, al igual que Fe y Mn (fig.4.38).

4.2.1.1. Evolución espacial de las aguas en el río de La Campana

Para analizar la evolución espacial desde el punto de vista hidrogeoquímico en las aguas del río de La Campana, se ha elaborado el mapa con los diagramas de Stiff correspondientes a las muestras obtenidas en la campaña de febrero-marzo de 2014 (fig. 4.39).

Al observar el mapa con los diagramas de Stiff, se observa en primer lugar el punto de muestreo de cabecera (A-1) que muestra un diagrama de Stiff con unas dimensiones muy pequeñas, que refleja su baja mineralización; en este punto la hidrofacies es bicarbonatada cálcico-magnésica. Aguas abajo, en los puntos correspondientes al drenaje de la galería de investigación (AM-2 y AM-3), la mineralización aumenta, pero las hidrofacies siguen siendo bicarbonatadas cálcico-magnésicas. El siguiente punto de muestreo (A-4) se sitúa aguas abajo a unos 6 km del anterior; en este punto la mineralización del agua continúa siendo muy débil, aunque es superior a la analizada en cabecera (A-1). Además, se ha producido un leve incremento en la concentración de sulfatos, evolucionando a una hidrofacies sulfatada cálcico-magnésica. Unos 600 metros aguas abajo se encuentra A-5, en la zona de cabecera del entorno de la presa de lodos de La Aquisgrana. Su mineralización es levemente superior a A-4 y su hidrofacies es sulfatada cálcico-magnésica. A partir de este punto comienzan a unirse al río los drenajes correspondientes a los socavones AM-6 y AM-7, que se encuentran cargados de sulfatos, lo que produce un cambio muy brusco en el quimismo de las aguas de La Campana (A-9), en las que se aprecia un fuerte incremento en su concentración y una evolución a hidrofacies sulfatadas cálcicas. Con esta hidrofacies se mantienen hasta la salida del distrito (A-10) (fig.4.39).

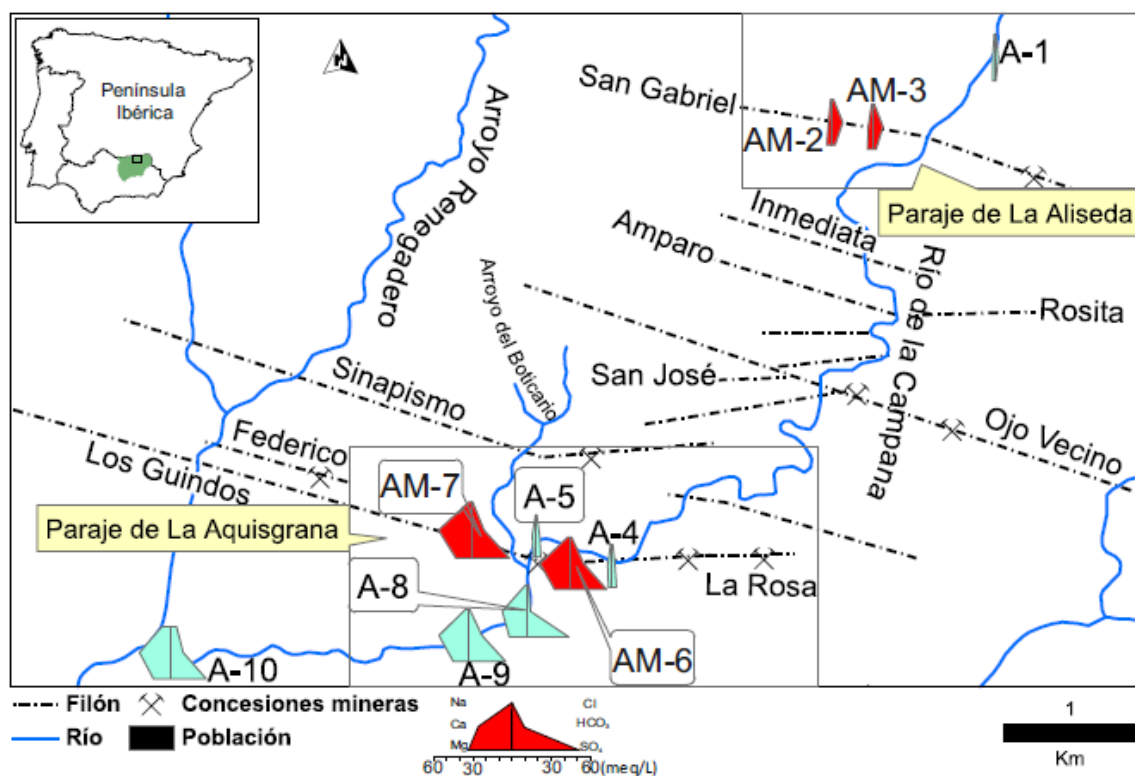


Figura 4.39. Mapa con los diagramas de Stiff de las aguas analizadas en el sector del río de La Campana. En color azul se representan las aguas de río y en rojo los drenajes mineros.

Además, se han elaborado los diagramas de box and whisker para variables fisicoquímicas y ciertos elementos traza con objeto de mostrar los rangos de variación en la distribución de contenidos a lo largo del río, ordenados los puntos de muestro en sentido aguas abajo (fig.4.40 y 4.41.A y B).

En lo relativo a las características fisicoquímicas se observa que el pH presenta unos valores alcalinos y, a pesar de la entrada de los vertidos de los drenajes mineros con un valor menor de pH, se mantiene prácticamente en torno a 8 en todo el curso del río (fig.4.40). Por otra parte, como cabe esperar, la conductividad eléctrica aumenta a medida que el río discurre aguas abajo y se observa de forma importante la influencia de los aportes de los socavones. Eh y O₂ presentan comportamientos parecidos entre sí. La ausencia de O₂ en los socavones se encuentra relacionada con el descenso de Eh, tal y como se aprecia en los gráficos. Sin embargo, una vez que se produce la mezcla con las aguas superficiales se alcanzan de nuevo contenidos en oxígeno disuelto propios del contacto con la atmósfera (fig.4.40). Es precisamente el contenido en elementos minoritarios y trazas el que identifica con más claridad a los socavones mineros. Los elementos más representativos son Fe y Mn, seguidos de Zn, As y Sr (fig.4.41.A y B).

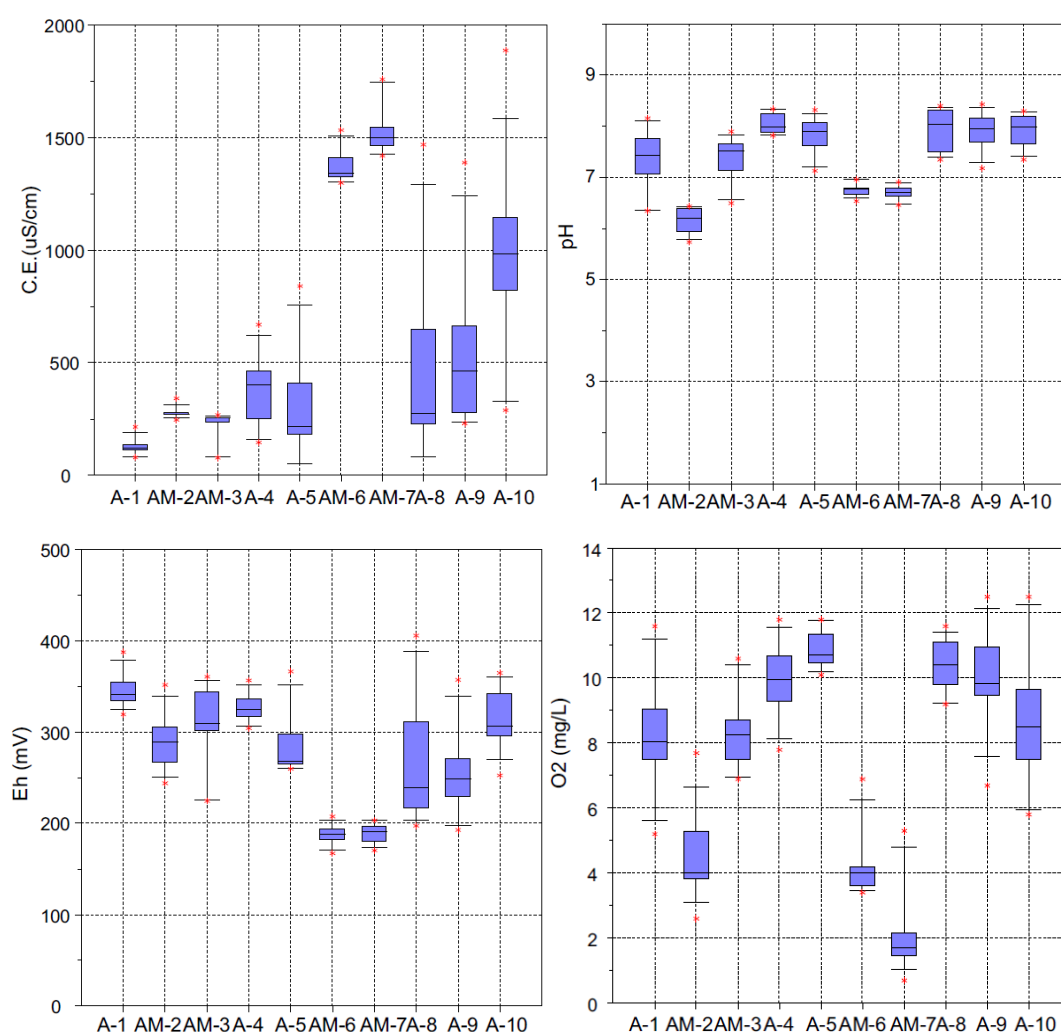


Figura 4.40. Diagramas de box and whisker de los valores de pH, oxígeno disuelto, conductividad eléctrica (C.E.) y Eh medidos en las diferentes campañas en el río de La Campana.

El contenido en Fe y Mn también presenta una clara evolución positiva a lo largo del río, de modo que se ven incrementados haciendo que A-9 sea la muestra de agua superficial con valores más altos de concentración en estos metales (fig.4.41.A).

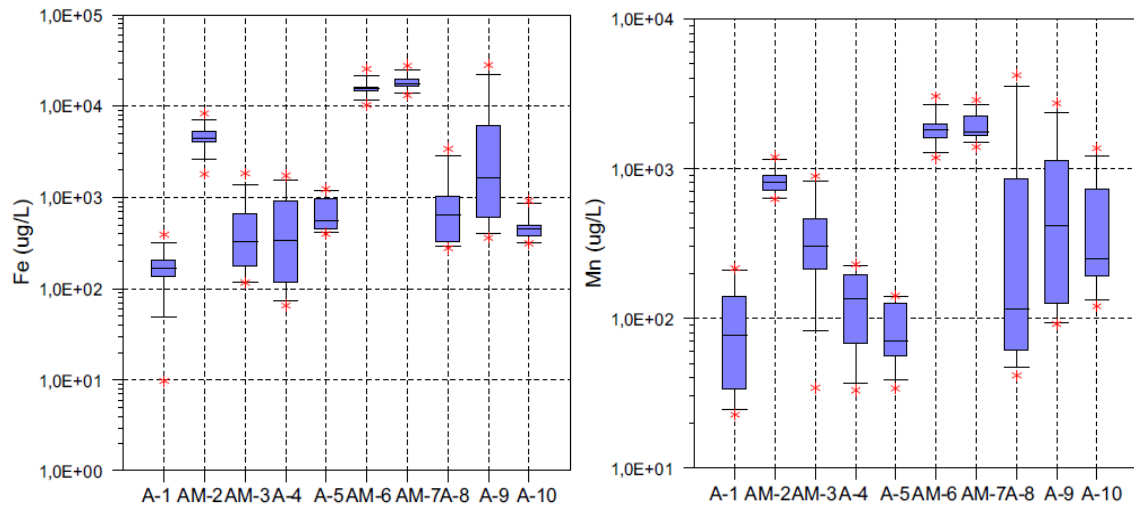


Figura 4.41.A. Diagramas de box and whisker de los contenidos en Mn, Fe medidos a lo largo del río de La Campana.

Al analizar la evolución del As disuelto en el agua del río, resulta llamativo el contenido en arsénico detectado en los socavones AM-6 y AM-7 que, como se señala en el apartado 4.2.1, podemos relacionar con un alto contenido en As en las piritas y arsenopiritas contenidas en el filón (fig.4.41.B). Los aportes de los socavones son lo suficientemente importantes como para que se aprecie un aumento en el contenido en As de las aguas del río en los puntos inmediatamente aguas abajo. No obstante, desde el punto A-9 hasta A-10 la concentración en As disminuye, lo que puede deberse a procesos de coprecipitación relacionados con los oxihidróxidos de Fe mencionados anteriormente.

Los mayores aportes de Sr aparecen también asociados a los drenajes procedentes de los socavones del filón de la Rosa (AM-6 y AM-7) y a partir de este punto el incremento se mantiene patente en todo el cauce del río.

En la figura 4.42 se han representado mediante diagramas de sectores el contenido de los elementos minoritarios y trazas analizados. Se observa que en el sector de cabecera del río de La Campana el contenido en elementos minoritarios y trazas es muy bajo, siendo Fe y Mn los que aparecen con mayor concentración. Aguas abajo, en los socavones se observan concentraciones más importantes en estos elementos. De este modo, el Fe parte como el elemento con mayor porcentaje en todas las aguas procedentes de galería mineras. No obstante, disminuye progresivamente a medida que se mezcla con las aguas del río. AM-6 y AM-7 también aportan grandes cantidades de Fe; aguas abajo se observa una pérdida en la concentración de Fe, tal y como se observa en A-8 y A-10 (fig.4.42). Esto puede ser debido a procesos de precipitación del Fe mediante la formación de oxihidróxidos.

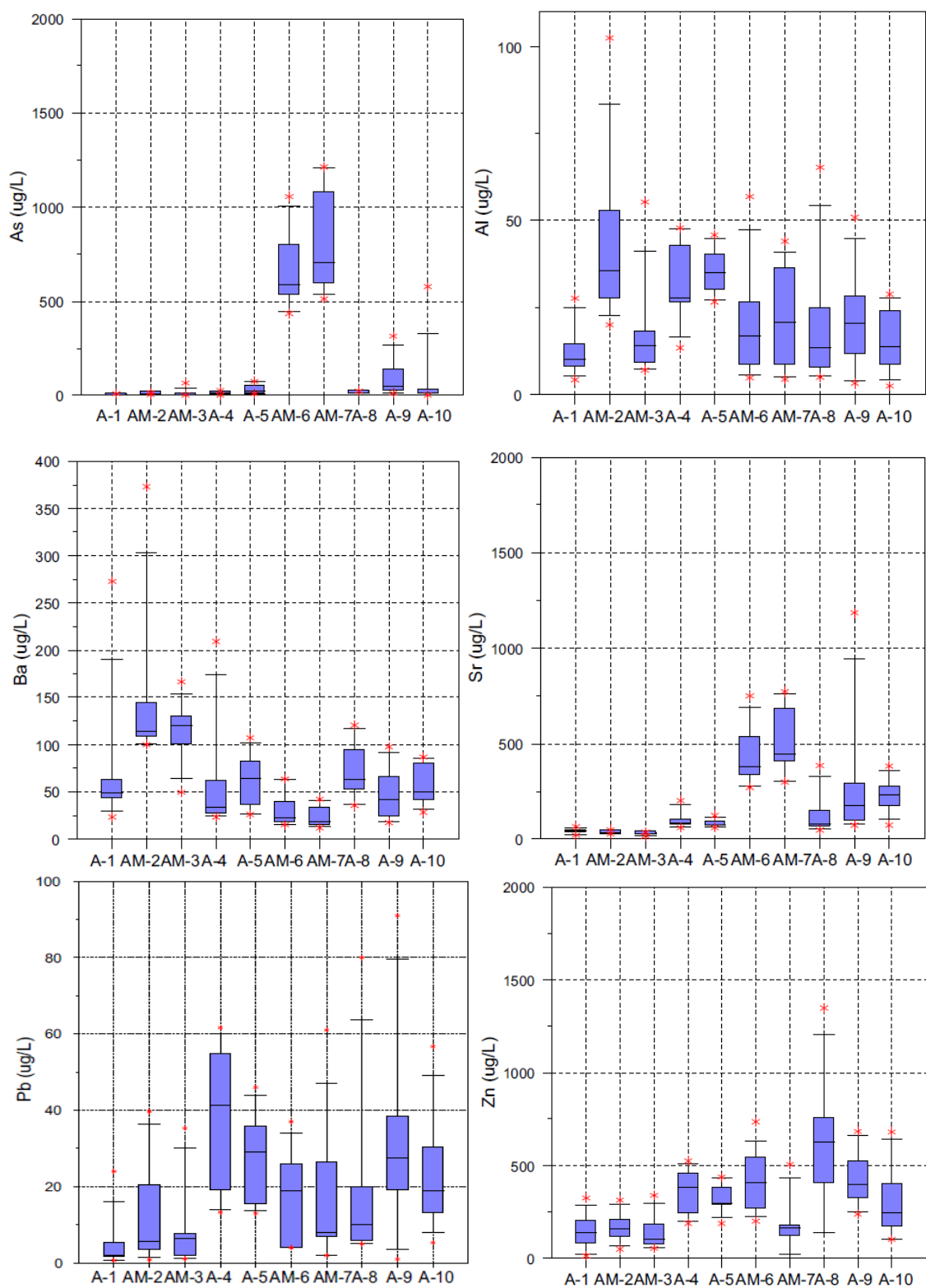


Figura 4.41.B. Diagramas de box and whisker de los contenidos en Al, Ba, Pb, As, Ni y Sr medidos a los largo del río de La Campana.

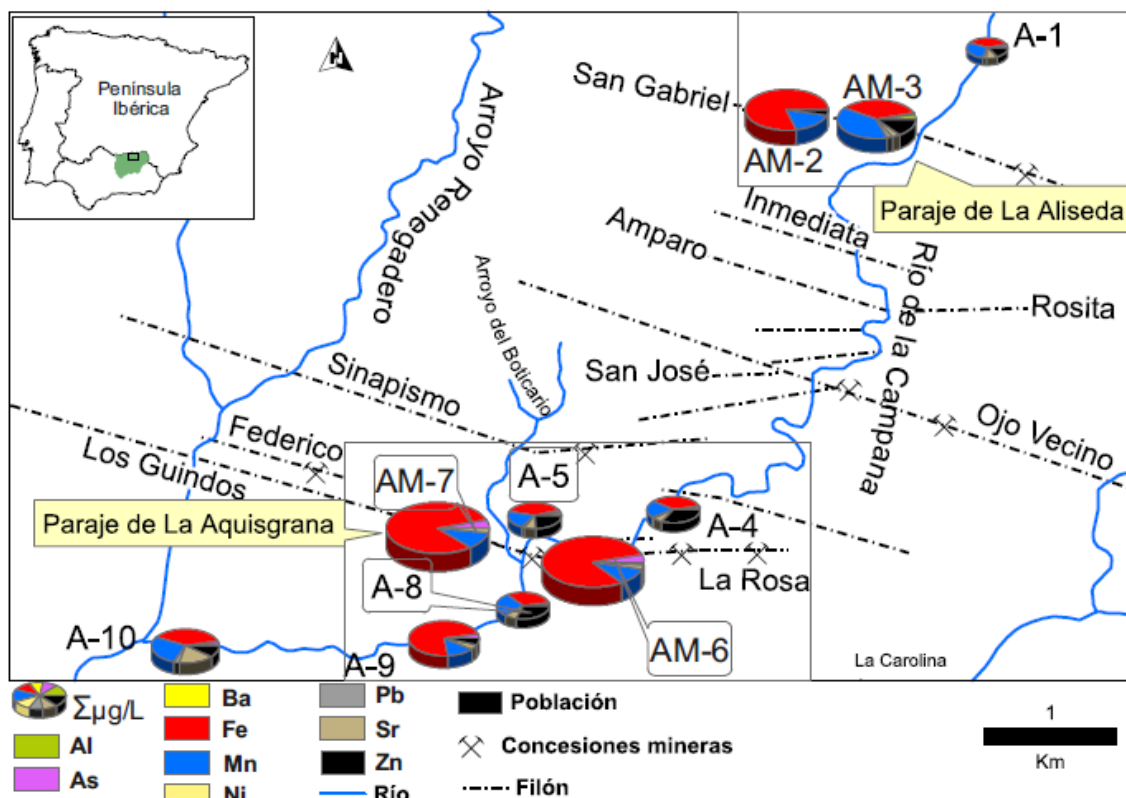


Figura 4.42. Evolución espacial del contenido en metal(oid)es en el río de La Campana.

4.2.1.2 Evolución temporal de las aguas en el río de La Campana

Al igual que en el río Grande, para el río de La Campana también se ha realizado un estudio de la evolución temporal que ha sido posible gracias a las campañas realizadas entre 2011 y 2014. Para este estudio, se ha relacionado el régimen de precipitaciones con la evolución temporal del caudal, conductividad eléctrica, minoritarios y trazas como As, Fe, Mn, Pb, Sr y Zn.

En la figura 4.43 se han representado los resultados obtenidos para los muestreos realizados en el río de La Campana en los puntos de entrada (A-1) y de salida del distrito minero (A-10). Al igual que en el caso del río Grande, la frecuencia que presentan las medidas es trimestral, de modo que se puede apreciar la variabilidad estacional. En primer lugar, cabe destacar que el río de La Campana presenta un régimen de caudal bastante irregular, fuertemente marcado por la escorrentía superficial y por tanto muy dependiente de las precipitaciones. De este modo, se observan importantes variaciones tanto en el caudal como en la conductividad eléctrica del agua.

El caudal, en épocas húmedas, se incrementa hasta en 4 veces desde la cabecera hasta su salida del distrito, debido a la escorrentía que recoge el río en su paso por el distrito. Sin embargo, en épocas de estiaje el cauce se encuentra prácticamente seco hasta la zona de la balsa de La Aquisgrana. Desde este punto hasta el final del cauce, el río presenta un pequeño caudal de base que es resultante de la suma de los aportes de los socavones mineros. Es por

eso por lo que en las épocas de estiaje las concentraciones en constituyentes mayoritarios, minoritarios y trazas se incrementan notablemente en la zona de salida del distrito.

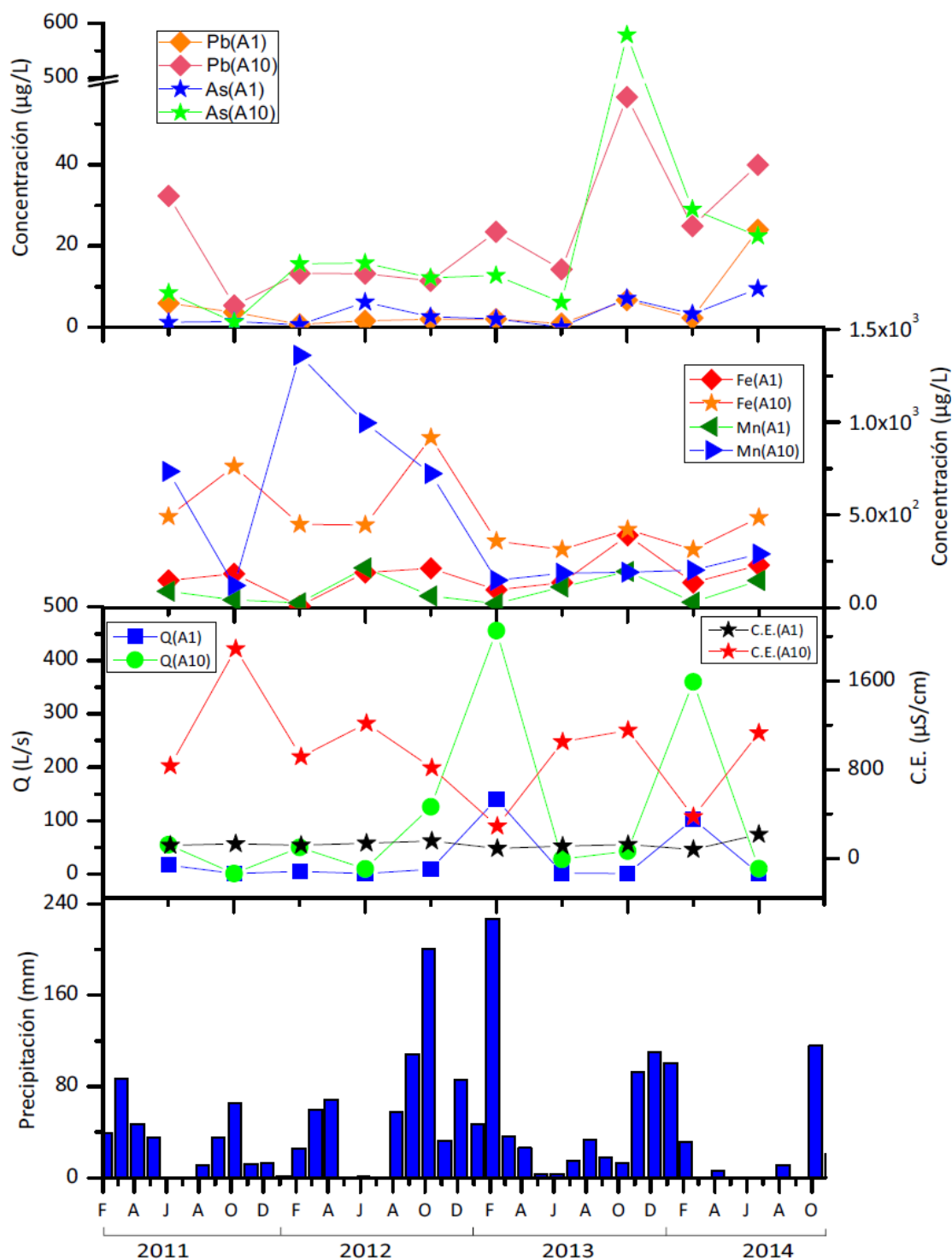


Figura 4.43. Evolución temporal de caudal (Q), conductividad eléctrica (C.E.) y contenido en Fe, Mn, Pb y As en el sector de cabecera (A-1) y en la salida del distrito (A-10) del río de La Campana.

En la figura 4.43 se ha representado la evolución temporal de los contenidos en Fe, Mn, As y Pb. Se observa claramente cómo se producen oscilaciones en la concentración

correspondiendo con los cambios estacionales, de modo que van alternando épocas húmedas con concentraciones bajas, con épocas secas con concentraciones altas.

No obstante, hay épocas en las que pese al aumento del caudal, no se registra descenso notable de conductividad eléctrica ni de elementos disueltos. Cabe indicar que estas son épocas de lavado de sales precipitadas sobre el lecho del cauce, que en este caso parecen corresponder con octubre de 2012 y noviembre de 2013 (fig.4.43).

Por otra parte, se ha hecho una estimación de los aportes medios anuales al río de La Campana de Fe, Mn, Sr, Pb, As y Zn procedentes de los dos drenes que presenta el filón de La Rosa. Los resultados obtenidos muestran un aporte entre ambos de 5 toneladas de Fe y media tonelada de Mn. Por su parte, Sr y Zn superan la cifra de 150 kg/año, pero lo realmente preocupante son los más de 200 kg/año de As que estos socavones vierten al río de La Campana.

Además, se han comparado los datos de los vertidos de los socavones con los valores límite establecido por el Decreto de ley de la Junta de Andalucía para vertidos (D109/2015) y se ha constatado que todos los socavones que se han estudiado en este río superan claramente el valor límite establecido para el Fe. En el caso de los drenajes de mina pertenecientes al filón de La Rosa, en conjunto superan también el valor límite para Mn y As.

Para completar este análisis de la calidad química del río de La Campana, en la tabla 4.6, se presentan las concentraciones medias de metal(oid)es tanto para periodos de aguas altas como para aguas bajas en distintos tramos del río.

Tabla 4.6. Concentraciones medias de metal(oid)es en los puntos de muestreo del río de La Campana en aguas altas y bajas.

	Elemento	Periodo de aguas altas				Periodo aguas bajas				Valor límite
		A-1	A-5	A-9	A-10	A-1	A-5	A-9	A-10	
µg/L	As	2	31	86	17	4	66	243	105	50
	Cd	0.3	2	2	0.6	0.2	2	2.1	0.5	0.25
	Cr	0.5	2	1	0.3	0.8	1	0.6	0.6	50
	Cu	2	4	4	2.5	4.5	4	3.9	3	120
	Ni	1.9	6	9	6	3.5	7	14	7	20
	Pb	1.6	32	35	18	6.3	48	25	26	7.2
	Se	0.5	1	1	1	0.4	1	1	1	1
	Zn	117	330	442	312	156	383	593	305	500

En este caso los tramos seleccionados corresponden a la cabecera del río de La Campana (A-1), aguas arriba (A-5) y aguas abajo (A-9) de la balsa de La Aquisgrana y la salida del distrito minero (A-10). Al comparar las concentraciones con los valores límite para calidad de aguas superficiales establecidos en el Real Decreto 817/2015, se observa como el contenido en As es superior al límite máximo aguas abajo de la balsa de La Aquisgrana (A-9) en todas las épocas, y se supera a la salida del distrito (A-10) en aguas bajas. El valor establecido para Cd se supera en los dos periodos en todos los puntos de muestreo. Otro de los elementos que supera los valores límite en casi todos los puntos y en todos los periodos es el Pb, a excepción

de la cabecera en aguas altas. El Se, por su parte, se encuentra justo en el valor límite y en ningún caso lo supera. En cuanto al Zn, supera el valor límite en épocas de aguas bajas en el tramo aguas abajo de la balsa de La Aquisgrana.

De este modo, el agua del río de La Campana se caracteriza por presentar generalmente contenidos muy elevados en metal(oid)es disueltos que proceden de los drenajes y vertidos aportados por los elementos mineros, como son los socavones. Cabe destacar que este río en épocas de estiaje presenta tramos secos por lo que son zonas preferentes de acumulación de precipitados salinos, enriquecidos en elementos metálicos, que cuando se produce un evento de precipitación son disueltos y transportados aguas abajo, dando lugar a picos de caudal con unas concentraciones muy altas, como los registrados en la campaña de noviembre de 2013. Todo este conjunto de procesos hace que el río presente un alto grado de contaminación durante todo el año. Como problema añadido cabe mencionar el hecho de que estas aguas alimentan al embalse del Rumblar, utilizado para abastecimiento urbano.



Capítulo 5. Procesos hidroquímicos

El presente capítulo se ha centrado en la modelización de los procesos hidrogeoquímicos que ocurren en los dos ríos que surcan el distrito. Se han seleccionado en cada uno las zonas que presentan mayor número de elementos mineros y que reciben las mayores cargas contaminantes. De este modo se han delimitado dos zonas de estudio, una por cada río.

En el río Grande se ha realizado esta modelización sobre la zona conocida como Los Curas, donde se mezclan las aguas superficiales procedentes de la parte alta del distrito junto con los vertidos de los socavones de Los Curas (GM-5) y El Soldado (GM-6) (fig.5.1).

La otra área de estudio corresponde al entorno de la balsa de lodos de La Aquisgrana, que, como se ha mencionado anteriormente, se localiza en la margen derecha del río de La Campana. Incluye los puntos correspondientes a los dos drenajes mineros pertenecientes al filón de La Rosa, situados en ambos márgenes del río (AM-6 y AM-7), así como el piezómetro instalado en la balsa (AM-13). Además, se han incluido también como puntos de muestreo de aguas superficiales la charca que en ocasiones se acumula en la superficie de la balsa (A-12), así como el arroyo del Boticario (A-8) y los puntos que corresponden al cauce del río aguas arriba (A-5) y abajo (A-9) de la presa de lodos (fig. 5.10).

Este capítulo trata de cuantificar los diferentes procesos hidrogeoquímicos que pueden estar ocurriendo en ambos entornos, y que dan lugar a cambios en la composición química aguas abajo.

Las variaciones fisicoquímicas e hidrogeoquímicas que experimentan las aguas superficiales de las zonas estudiadas, son debidas, mayoritariamente, a la influencia de los aportes recibidos desde los distintos socavones mineros. Es por tanto, que tienen suma importancia los fenómenos de mezcla y las variaciones resultantes en las condiciones redox del sistema. Éstos son los encargados de alterar las condiciones iniciales de equilibrio químico, de modo que pueden dar lugar a diferentes procesos como diluciones, disoluciones y/o precipitaciones de diferentes fases minerales. De este modo, y mediante la comparación de los valores entre las concentraciones de los elementos aguas arriba y abajo en cada zona, se pueden conocer los procesos que se están llevando a cabo.

Para identificar los procesos que ocurren en las aguas de los cauces se ha calculado, en primer lugar, la composición teórica resultante de considerar una mezcla simple de las aguas. Esta técnica consiste en definir la concentración resultante para una mezcla, conociendo las concentraciones y caudales de las aguas iniciales que van a proceder a mezclarse, definido según la ecuación (Ec.5.1).

$$(C1 \cdot Q1) + (C2 \cdot Q2) + \dots (Cx \cdot Qx) = C_m \cdot Q_m \quad (\text{Ec.5.1})$$

Donde C1, C2, y Cx corresponden a las concentraciones de las muestras 1, 2 y X, mientras que C_m corresponde a la concentración de la mezcla. Del mismo modo ocurriría con los caudales (denominados con la letra Q).

Este método pondera la concentración de los elementos respecto al caudal, por lo tanto, la suma de los diferentes caudales ha de ser igual al caudal total medido en la zona de mezcla. Esto se cumpliría en una mezcla conservativa o mezcla simple. En este caso, se asume que los elementos no sufren procesos de precipitación, disolución, adsorción o coprecipitación. En una mezcla no conservativa el resultado ponderado de las concentraciones de los elementos no sería igual a su concentración final, debido a alguno de los procesos descritos anteriormente.

Para el caso de esta Tesis, los cálculos han permitido comparar la mezcla teórica, que es la calculada (denominada Mix), con la mezcla real, que es la que ha sido tomada en el campo. De tal forma que si la cantidad calculada de un elemento es superior a la que ha sido medida en la muestra, se puede considerar que existen sumideros para ese elemento en concreto, es decir, el elemento está saliendo del sistema. Estas salidas se explican mediante procesos de precipitación, coprecipitación y adsorción. El resultado opuesto sería que la cantidad del elemento que se ha calculado sea menor que la medida en la muestra; esto reflejaría un aporte producido por disoluciones o por flujos de entrada ricos en elementos que no se hubiesen tenido en cuenta.

El análisis de estos procesos se relaciona con la presencia de fases minerales que presentan una serie de características como una rápida cinética o como la capacidad de atraer a otros elementos y retenerlos. De este modo, se puede asociar el descenso o el aumento de un elemento con la presencia de una determinada fase mineral.

Por otra parte, se han realizado matrices de correlación para los parámetros fisicoquímicos, constituyentes mayoritarios y elementos minoritarios y trazas, para poder establecer las relaciones existentes entre ellos, de modo que sirvan para establecer una primera hipótesis sobre los procesos que pueden estar ocurriendo en el medio hídrico. Para corroborar estas hipótesis de partida se ha utilizado el programa PHREEQC 3.1.7, que incorpora la base de datos termodinámicos WATEQ4F. Este software permite simular los procesos de mezcla, de modo que ha sido fundamental para identificar y cuantificar tanto las especies químicas como las fases minerales que controlan el quimismo de estas aguas.

Del mismo modo, se hace necesario tener un conocimiento previo de las mineralizaciones existentes en ambas zonas. En el capítulo 2 se han descrito las mineralizaciones halladas en los filones, las cuales, en contacto con el agua, condicionaban la química de los drenajes. No obstante, también se han hallado una serie de minerales neoformados en las riberas de los ríos formando costras salinas, que completan las fases minerales que están presentes en estos contextos (De la Torre et al., 2010). Estas fases minerales son susceptibles de precipitar o disolverse, dependiendo de las condiciones en las que se encuentre el entorno en ese momento, por lo que van a ser una fuente importante tanto de aporte como de sumidero de algunos de los elementos estudiados.

Concretamente, se han identificado minerales secundarios o de neoformación como anglesita, cerusita y plumbojarosita, que son fases que contienen Pb. Otros que se han hallado han sido akaganeita, lepidocrocita, hematites, copiapita, melanterita y siderotil: en este caso corresponden a fases que contienen Fe. Por otra parte se ha encontrado alguna fase de cobre, como

calcantita, y sulfatos de magnesio que pueden contener Mn, Ba, Fe y Zn (De la Torre et al., 2010).

5.1 Río Grande

Tal y como se ha mencionado con anterioridad, la zona donde se han realizado los estudios de la evolución de las aguas en el río Grande ha sido la zona conocida como Los Curas (fig. 5.1). Éstos han sido llevados a cabo tanto en periodos secos como húmedos, con el fin de tener el máximo conocimiento de los procesos que se presentan a lo largo del año.

Durante el periodo húmedo se producen importantes precipitaciones que se traducen en un aumento del caudal, lo que supone una dilución de los aportes recibidos por los socavones mineros. Por tanto, se considera la mejor época para estudiar los diferentes procesos con caudales elevados y a bajas concentraciones. Se ha seleccionado la campaña realizada en febrero de 2013 para modelizar esta situación característica de estación húmeda (tabla VI en Anexo).

Para el periodo seco se ha tenido en cuenta la campaña realizada a finales de octubre y principios de noviembre de 2013, que corresponde a un estiaje muy prolongado (tabla III en Anexo). Durante este periodo, las precipitaciones de los meses de verano y principios de otoño fueron muy escasas, por lo que puede considerarse como una de las mejores épocas para analizar los procesos que ocurren con bajo caudal en el río, lo que lleva asociado, como hemos visto en el capítulo anterior, altas concentraciones de elementos disueltos.

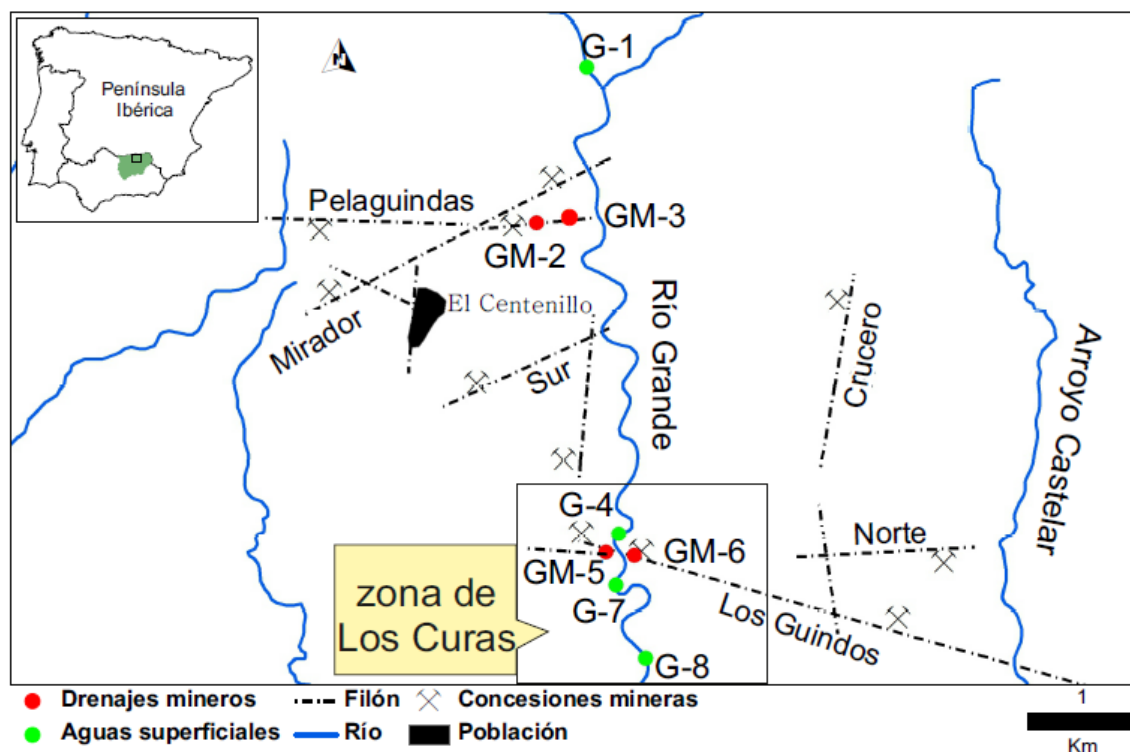


Figura 5.1. Mapa del sector del río Grande y localización del entorno del socavón de Los Curas.

Para conocer los procesos que ocurren en estas aguas es importante conocer la química de las aguas de este entorno. Aunque ya descritas anteriormente en el capítulo 4, cabe recordar que las aguas que surcan esta zona del distrito vienen afectadas por los socavones situados aguas arriba en la denominada zona de cabecera, lo que condiciona el quimismo de las aguas del río justo en la zona aguas arriba de los socavones (G-4). Ésta se ve influenciada, a su vez, aguas abajo por los dos socavones mineros, Los Curas (GM-5), con carácter ácido, y El Soldado (GM-6), con aguas alcalinas, que van a modificar el equilibrio químico y cuyo resultado se va a recoger en el punto de muestreo aguas abajo de la zona de mezcla (G-7).

En este contexto, se ha comenzado realizando un análisis de distribución de especies disueltas en las aguas. A ello se suma el cálculo del estado de saturación de las aguas estudiadas respecto a diferentes fases minerales, características de este sector, y que se supone que pueden estar jugando un papel importante en las modificaciones de la composición química de estas aguas. Estos cálculos se han llevado a cabo mediante la utilización del programa PHREEQC.

5.1.1 Periodo seco

El otoño de 2013 fue un periodo en el que las precipitaciones fueron muy escasas, debido a un estiaje extremadamente prolongado que duró hasta principios de noviembre. Esto se tradujo en un descenso de los caudales, quedando en valores mínimos en el río Grande. Concretamente, en el punto G-4, aguas arriba del entorno de los Curas, se midieron caudales de 65 L/s, mientras que los caudales vertidos por los socavones mineros en esta fecha fueron de 3 y 5 L/s en GM-5 (Los Curas) y GM-6 (El Soldado), respectivamente. Aguas abajo, en la zona de mezcla, el caudal medido fue de 73 L/s.

La mezcla que se quiere simular con PHREEQC se ha calculado a partir de los resultados analíticos obtenidos en los puntos G-4, GM-5 y GM-6 en esta campaña de noviembre de 2013. La proporción de cada muestra en la mezcla viene determinada por el caudal que aporta cada una de ellas. En PHREEQC el caudal se introduce como fracción unitaria, de manera que la suma de todos los caudales que contribuyen a la mezcla es 1. Por tanto, el cálculo de la mezcla de G-4, GM-5 y GM-6 se ha realizado usando el comando Mix y ponderando en función de los valores de caudal medidos, que equivalen a fracciones de mezcla de 0.89, 0.04 y 0.068, respectivamente. En la tabla III del Anexo se presentan los datos introducidos en el *input file* para calcular esta mezcla.

El resultado obtenido para esta mezcla teórica calculada (denominada Mix) representaría la concentración de los elementos en un estado ideal de mezcla simple, donde no se considerarían procesos de precipitación, adsorción, etc. Por tanto, la comparación de Mix (mezcla teórica) con la de G-7 (mezcla real) permitirá conocer los procesos que están ocurriendo en estas aguas.

Para conocer el comportamiento de los elementos metálicos y semimetálicos en estas aguas, se han presentado los resultados de la mezcla en las figuras 5.2 y 5.3. En el gráfico de la figura 5.4 aparecen los índices de saturación calculados para las principales fases minerales

que cabe esperar en este entorno. Además, puesto que Fe y Mn son los minoritarios con mayor concentración, se han elaborado diagramas de Eh/pH para ambos elementos, donde se presentan sus fases más comunes. De este modo, y conociendo los valores de Eh y pH para cada agua analizada, se representa cada una de ellas en el campo de estabilidad correspondiente (fig.5.5).

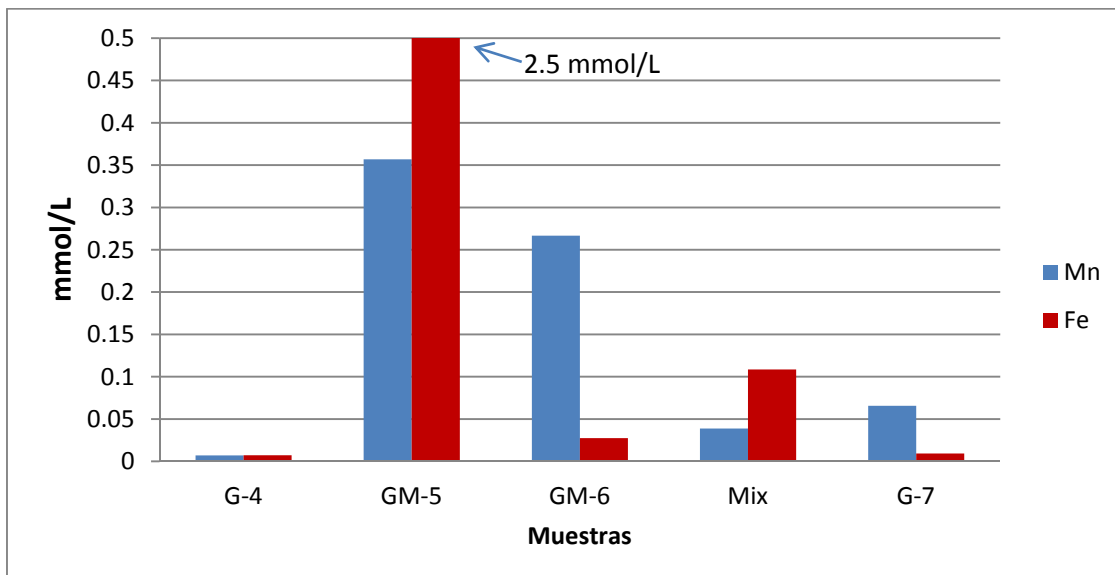


Figura 5.2. Concentraciones de Mn y Fe obtenidas en los puntos de muestreo de la zona de Los Curas (río Grande) y resultados calculados para la mezcla teórica (Mix).

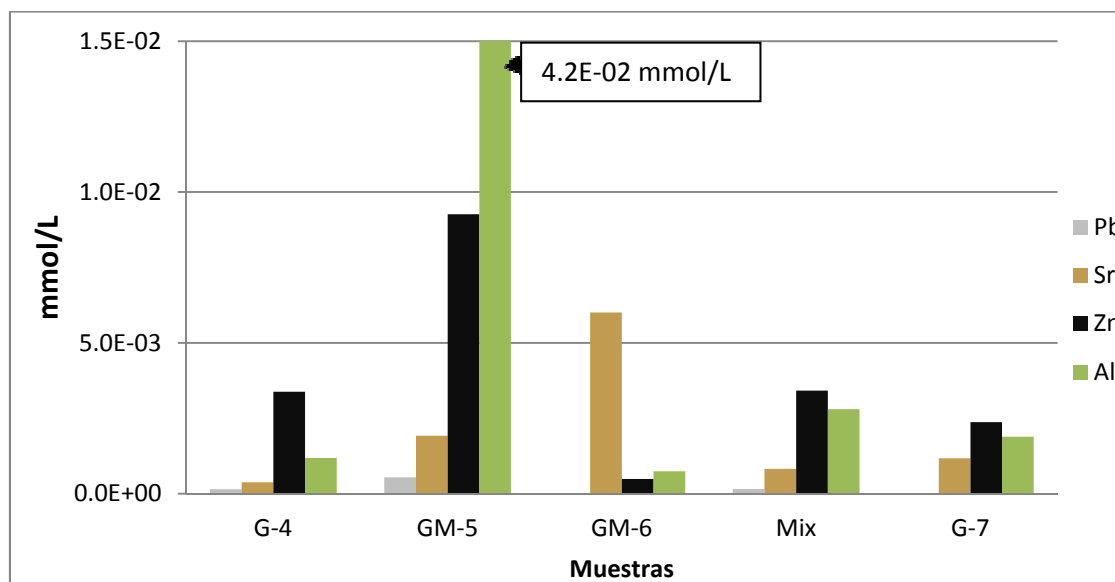


Figura 5.3. Concentraciones de Pb, Sr, Zn y Al obtenidas en los puntos de muestreo de la zona de Los Curas (río Grande) y resultados calculados para la mezcla teórica (Mix).

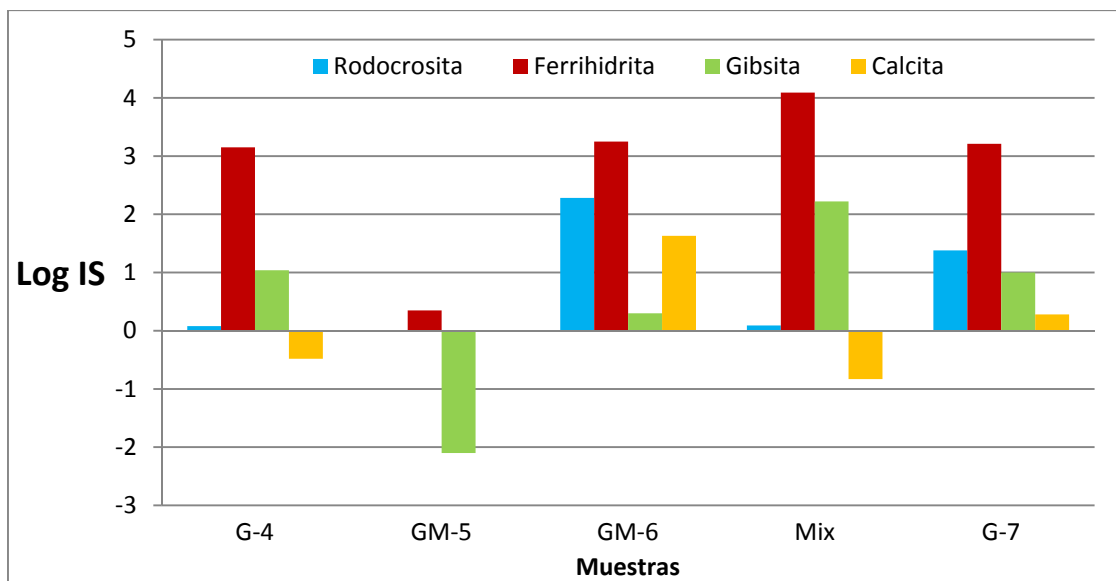


Figura 5.4. Índices de saturación (IS) para las principales fases minerales existentes en las aguas de la zona de Los Curas (río Grande) y en la mezcla teórica (Mix).

De acuerdo con los resultados obtenidos en el análisis de especiación, el Fe se presenta en las aguas superficiales principalmente en forma oxidada, como Fe^{3+} . Al analizar los índices de saturación en fases minerales que contienen Fe, se observa que estas corresponden fundamentalmente a oxihidróxidos tipo ferrihidrita, goetita, schwertmannita y lepidocrocita (tabla IV en Anexo). Dentro de estos oxihidróxidos, la ferrihidrita presenta un índice de saturación más cercano al equilibrio (entre 0.35 y 3.25 en estas muestras) y una cinética más rápida que el resto de las fases, (Larsen y Postma 2001; Pedersen et al. 2005) por lo que a priori juega un papel más importante en los procesos de disolución y precipitación en las aguas. El resto de fases minerales mencionadas aunque presentan índices de saturación mucho más elevados en las diferentes muestras, con valores entre 5.98 a 9 para goetita, 7.48 a 10.52 para lepidocrocita y 3.79 a 6.03 para Schwertmanita, no se consideran tan determinantes por su baja cinética. Así pues, la ferrihidrita es la fase mineral correspondiente al Fe que ha sido representada en el gráfico de la figura 5.4.

A diferencia de la situación que se aprecia en las aguas superficiales, según los datos obtenidos con PHREEQC, en los socavones mineros el Fe se encuentra en forma reducida Fe^{+2} o como FeSO_4 (tabla IV, Anexo) debido a que sus aguas no tienen contacto con el oxígeno atmosférico. Esta ausencia impide la formación de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y por tanto la precipitación del Fe. De este modo se justifica mediante los cálculos obtenidos por PHREEQC que el socavón de Los Curas presente las concentraciones más altas de Fe total disuelto, que llegan a alcanzar valores de 206 mg/L (2.5 mmol/L, fig.5.2 y tabla IV, Anexo). Este proceso no parece tener lugar en el socavón de El Soldado (GM-6): debido a que la muestra se toma al pie de la cascada (mencionada anteriormente), se produce una oxigenación del agua, lo que favorece la formación de fases minerales como $\text{Fe}(\text{OH})_3$ que podrían terminar precipitando y disminuyendo la concentración de Fe disuelto (fig. 5.2 y 5.4). De hecho, Hidalgo et al. (2010) muestrean las aguas del Soldado en el interior del pozo minero y obtienen concentraciones de Fe superiores a 14 mg/L, lo que indica claramente que se produce una precipitación considerable una vez que esta agua circula en superficie y se oxigena. En cualquier caso, el

aporte de Fe que realiza este socavón es elevado, con valores medios de 2.5 mg/L en el punto de vertido al río.

En este periodo seco puede observarse que, de acuerdo con los estados de saturación calculados, podrían existir procesos de precipitación de ferrihidrita (fig. 5.2, 5.4 y 5.5).

El Mn por su parte se encuentra principalmente en su forma iónica como Mn^{2+} , tanto en las aguas del río como en el socavón de Los Curas, mientras que en el socavón El Soldado se encuentra mayoritariamente como la forma compleja $MnCO_3$, la cual podría relacionarse con un proceso de disolución de rodocrosita (fig.5.4 y tabla IV, Anexo). Además, es el único drenaje de los estudiados en el río Grande que aparece sobresaturado en otras fases carbonatadas como calcita y aragonito, fases minerales que están presentes en las gangas del filón (tabla IV, Anexo). En cuanto a las fases minerales que formaría el Mn, en la figura 5.5 se observa que la fase más estable en ambientes oxidados y con pH alcalino es la rodocrosita, en tanto que en ambientes donde el carbonato presenta menor concentración sería la manganita. No obstante, el agua del socavón de Los Curas (GM-5) queda representada en el campo de Mn^{2+} , puesto que bajo las condiciones de pH y de Eh en las que se encuentra no sería capaz de formar ninguna fase mineral oxidada o carbonatada.

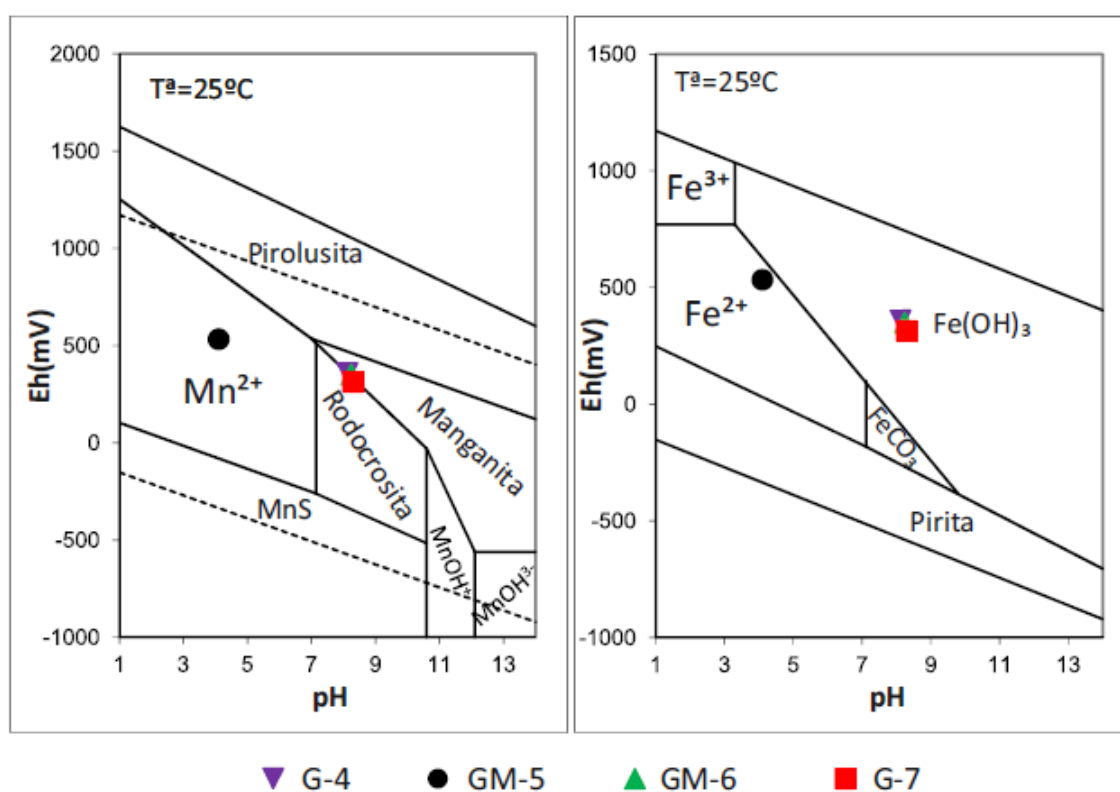


Figura 5.5. Diagramas de especiación de Eh/pH (con sistema de referencia H₂ para Eh) para Fe y Mn en las aguas de la zona de Los Curas (río Grande).

El Al se presenta mayoritariamente como especies de $Al(OH)_4^-$, excepto en el Arroyo del Pelaguindas (GM-3) y en Los Curas (GM-5) que lo hace como $AlSO_4^+$ debido al carácter ácido en estas últimas aguas (tabla IV en Anexo). En lo referente a las fases minerales, la gibsita ($Al(OH)_3$) se considera la más importante por poseer características parecidas a la ferrihidrita en cuanto a cinética y a grado de asociación con otros elementos. Las aguas alcalinas aparecen

sobresaturadas en esta fase mineral con índices de saturación entre 0.3 y 1.04, en tanto que las aguas ácidas aparecen subsaturadas en ella con un índice de saturación de -2.1 (fig. 5.4 y tabla IV en Anexo).

El Pb, por su parte, en las aguas alcalinas aparece principalmente como cerusita (PbCO_3), mientras que en los drenajes ácidos lo hace como especies sulfatadas, tipo anglesita (PbSO_4) (tabla IV en Anexo). Sin embargo, ninguna de las muestras llega a saturarse en estas fases minerales, por lo que cabe considerar que permanecen disueltas y en ningún caso podrían precipitar.

En el caso del Sr, la forma iónica predominante en todas las muestras es Sr^{2+} . La fase más común es celestina, aunque las aguas aparecen siempre subsaturadas en este mineral (tabla IV en Anexo).

Zn se presenta en diferentes formas, aunque la principal es Zn^{+2} . Solamente se presenta como $\text{Zn}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ en el caso de GM-6 por su alto carácter carbonatado. De igual modo que el caso anterior, las fases minerales qué forma se encuentran extremadamente subsaturadas (tabla IV, Anexo).

Una vez que se conocen tanto la distribución de especies disueltas como los índices de saturación para los distintos minerales que se encuentran en este contexto, se ha procedido a analizar los procesos de mezcla.

A la vista de los resultados obtenidos, cabe mencionar que, en primer lugar, la concentración de Fe, Al, Zn y Pb en G-7 es menor que en Mix; sin embargo, Mn y Sr aparecen en mayor concentración (fig. 5.2 y 5.3). El descenso de concentración de Fe, Al, Zn y Pb en G-7 con respecto a Mix podría corresponder a procesos de precipitación. Concretamente, Fe y Al podrían precipitar fundamentalmente como ferrihidrita $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y gibsita $\text{Al}(\text{OH})_3$, respectivamente. Esta hipótesis se sustenta en los resultados obtenidos para los índices de saturación que presentan en Mix valores de 4.1 para $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y 2.2 para $\text{Al}(\text{OH})_3$ mientras que en G-7, los índices de saturación para las mismas fases, se han determinado con valores de 3.2 y 1 respectivamente: como se muestra en la figura 5.4, tanto las aguas de la mezcla teórica como la real se encuentran sobresaturadas en estas fases.

Los demás elementos considerados, como Pb y Zn, parecen tener un comportamiento muy parecido al Fe y Al. De hecho, al comparar los elementos en la matriz de correlación (tabla V, Anexo), se observa que Fe, Al, Pb y Zn presentan una relación muy fuerte. Particularmente alto es el valor de correlación obtenido entre Pb, Zn y Fe: este resultado concuerda con los mecanismos de adsorción y coprecipitación ya descritos anteriormente para la ferrihidrita.

Por otra parte, Mn y Sr parecen no estar muy afectados por estos procesos. De hecho, tanto Mn como Sr son más abundantes en G-7 que en la mezcla teórica.

El incremento del Mn puede explicarse por un proceso de disolución de rodocrosita. Según se observa en el diagrama para Mn de la figura 5.5, todas las muestras se encuentran en el campo de la rodocrosita, a excepción del socavón de Los Curas (GM-5) que se encuentra en el campo del Mn^{2+} debido a su pH ácido. Esta agua al entrar en contacto con las aguas del río y

del socavón Soldado puede disolver los carbonatos de Mn que se encuentran estables en estas condiciones y producir la liberación de este elemento.

5.1.2 Periodo húmedo

Durante el invierno de 2013, y concretamente en la campaña del 26 de febrero, se registraron precipitaciones muy abundantes que se reflejaron en caudales con valores superiores a los 1000 L/s en el río Grande. En el punto G-4, situado aguas arriba del sector de estudio, se midieron caudales de 1170 L/s, mientras que los socavones mineros vertían al río Grande caudales de 5 L/s en el caso de Los Curas y por encima de 8 L/s en el caso del socavón de El Soldado. Aguas abajo, en el punto de mezcla, el caudal medido fue de 1183 L/s.

La mezcla que se quiere simular con PHREEQC se ha calculado a partir de los resultados analíticos obtenidos en los puntos G-4, GM-5 y GM-6 en esta campaña de febrero de 2013. Al igual que en el periodo seco, el cálculo de la mezcla de G-4, GM-5 y GM-6 se ha realizado usando el comando Mix y ponderando en función de los valores de caudal medidos para este periodo húmedo, que equivalen a fracciones de mezcla de 0.989, 0.0042 y 0.00676, respectivamente. En la tabla VI del Anexo se presentan los datos introducidos en el *input file* para calcular esta mezcla.

Cabe destacar que, del mismo modo que en el periodo seco, las concentraciones tanto de Fe como Mn destacan sobre las de Al, Pb, Sr y Zn (fig.5.6 y 5.7).

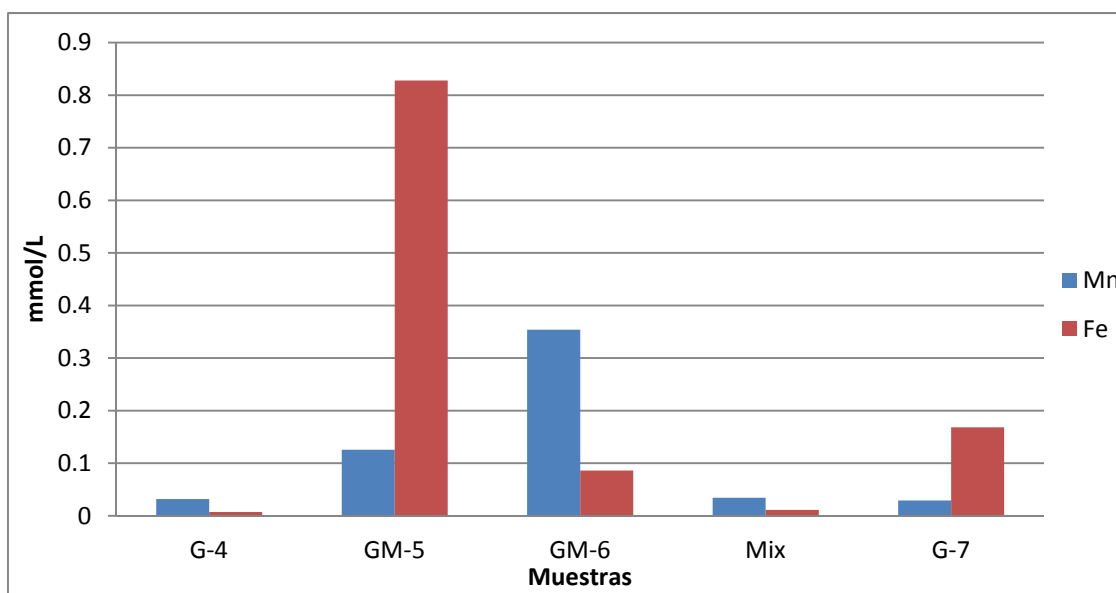


Figura 5.6. Concentraciones de Mn y Fe obtenidas en los puntos de muestreo de la zona de Los Curas (río Grande) y resultados calculados para la mezcla teórica (Mix).

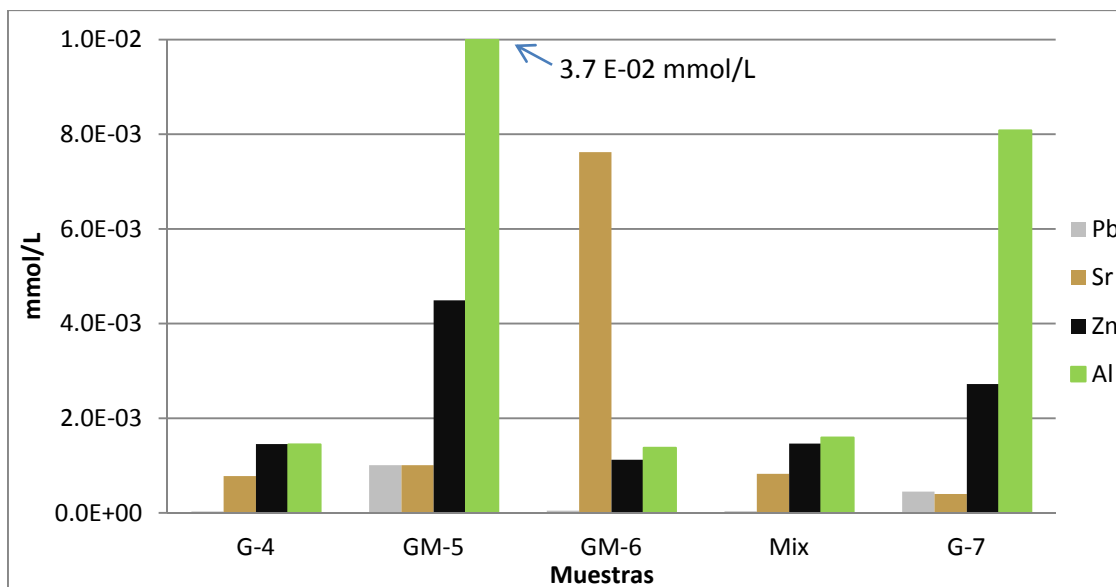


Figura 5.7. Concentraciones de Pb, Sr, Zn y Al obtenidas en los puntos de muestreo de la zona de Los Curas (río Grande) y resultados calculados para la mezcla teórica (Mix).

Los resultados obtenidos con PHREEQC muestran que, en esta ocasión, el Fe presenta una especiación idéntica al periodo seco, de modo que en las aguas superficiales y en el drenaje de El Soldado se encuentra en forma oxidada, como Fe^{+3} , formando parte principalmente de oxihidróxidos de Fe, de los que ferrihidrita sigue siendo la fase que presenta mayor interés. De igual modo, en el drenaje de Los Curas aparece en forma de FeSO_4 , por lo que el Fe está presente mayoritariamente en forma reducida. Este drenaje, al igual que en el periodo seco, es el que aporta mayor cantidad de Fe, con valores de 0.828 mmol/L para esta campaña (tabla VII, Anexo).

Los demás elementos (Mn, Al, Pb, Sr y Zn) siguen apareciendo con las mismas especiaciones que en el periodo seco, tanto para las aguas del río como para las aguas pertenecientes a los socavones mineros (tabla VII, Anexo).

Al igual que para el periodo seco, se ha realizado un balance donde se calcula la mezcla teórica Mix y se compara con G-7, para poder analizar los procesos que están ocurriendo.

En la figura 5.8 se presentan los resultados obtenidos para el análisis de los estados de saturación respecto a las mismas fases minerales que se han considerado en el periodo seco. Al igual que en la época seca, se observa un estado de sobresaturación respecto a ferrihidrita y gibsita para todas las muestras, exceptuando el socavón de Los Curas (GM-5). Este drenaje aparece subsaturado en ambas fases, a diferencia del periodo seco en el que solo se apreciaba subsaturación en gibsita.

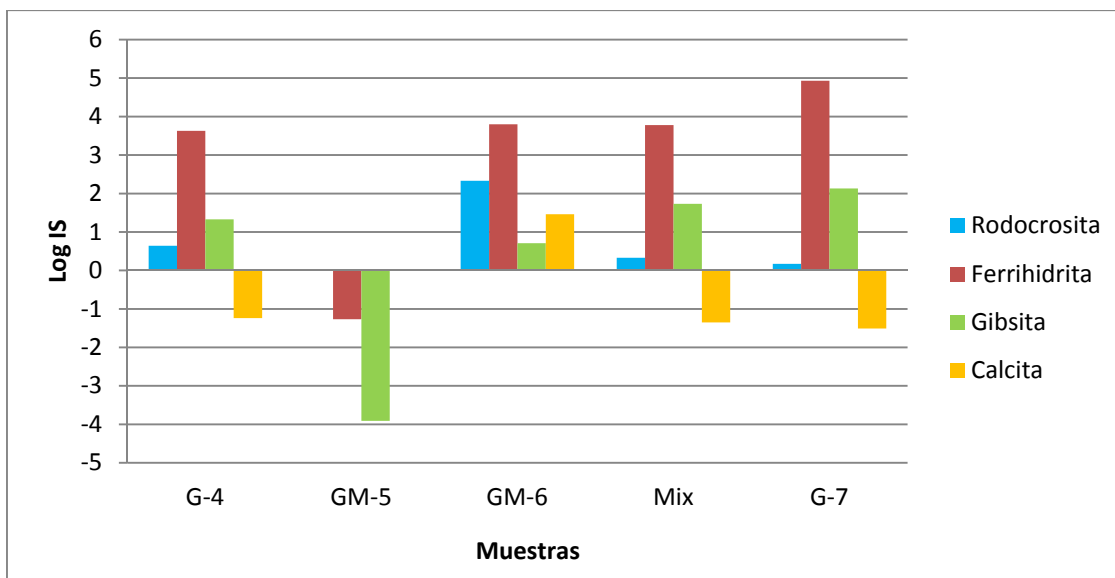


Figura 5.8. Logaritmo de los índices de saturación de las principales fases minerales existentes en la zona de Los Curas (río Grande) y en la mezcla teórica (Mix).

Esto puede ser debido a que en periodos húmedos el agua de infiltración modifica el equilibrio de pH/Eh: concretamente, se observa un descenso del pH y un aumento del Eh medido en el interior del socavón, lo que puede llevar a que el agua no alcance la saturación en ferrihidrita. De hecho, en los diagramas de especiación de la figura 5.9 se aprecia que en periodo húmedo, al tener un pH más ácido en el agua de Los Curas que en periodo seco, la muestra se sitúa en el campo de estabilidad del Fe^{2+} .

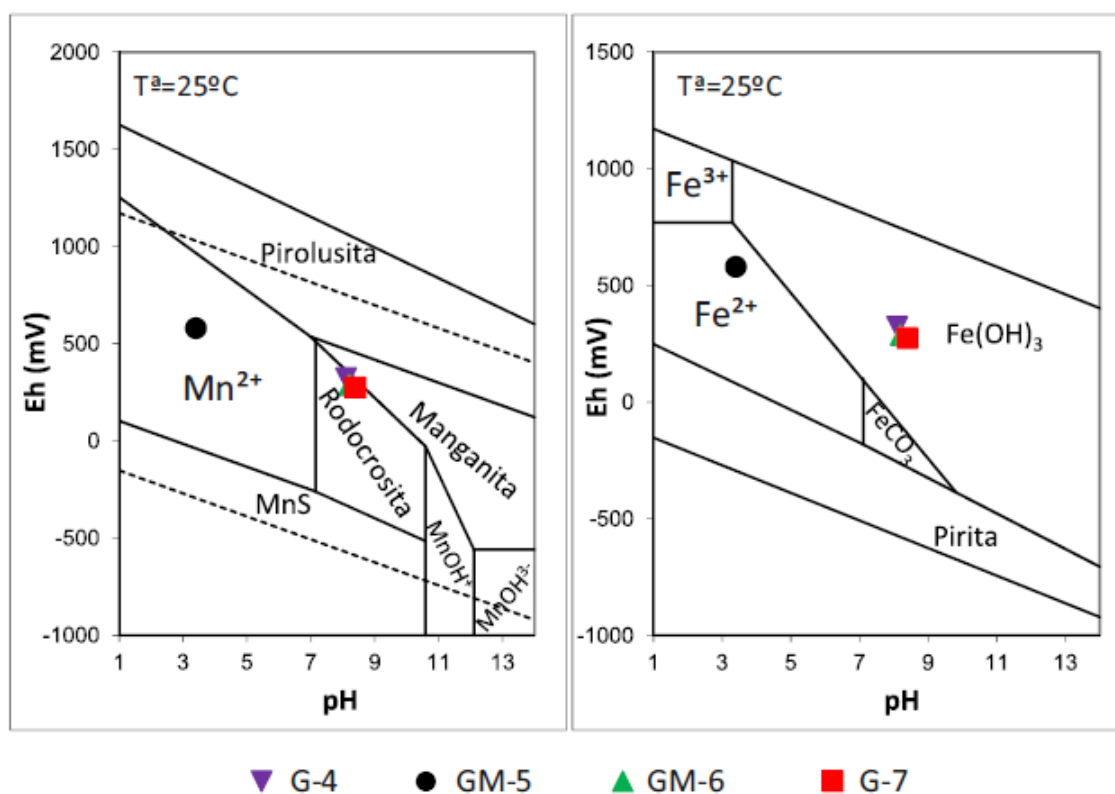


Figura 5.9. Diagramas de especiación de Eh/pH (con sistema de referencia H_2 para Eh), para Fe y Mn en las aguas de la zona de Los Curas (río Grande).

En la zona de mezcla también aparecen diferencias con respecto al periodo seco. En primer lugar, los carbonatos presentan diferente comportamiento, de manera que tanto la mezcla teórica (IS: -1.35) como la real (IS: -1.51) aparecen subsaturadas en calcita, mientras que en época seca aparecía sobresaturada la mezcla real. Esto puede deberse a que el pH en época húmeda es más bajo en el drenaje de Los Curas, por lo que al mezclarse con el agua saturada en calcita ha favorecido su disolución. Por otro lado, la rodocrosita aparece sobresaturada tanto en Mix (IS: 0.33) como en la muestra real (IS: 0.17). Esto puede deberse a que la cinética de la rodocrosita es más lenta que la de la calcita y por tanto la calcita se ha disuelto antes mientras que la rodocrosita permanece sobresaturada en la mezcla.

Al igual que en el periodo seco, se realizó una matriz de correlación para todos los constituyentes analizados (tabla VIII, Anexo). El resultado del análisis matricial indica que las asociaciones de metal(oid)es son equivalentes a las que se aprecian en periodo seco. Por lo tanto, Fe, Al, Pb y Zn tendrán un comportamiento similar entre ellos, al igual que Mn y Sr lo harán entre sí.

En lo que respecta al contenido en Al, Fe, Pb y Zn, se encuentran mayores concentraciones en G-7 que en Mix (fig. 5.6 y 5.7). Cabe mencionar que, además de los aportes de los socavones, en esta zona del río existen numerosas escombreras de mina próximas al cauce. En ellas se aprecian abundantes precipitados de colores rojizos y blanquecinos: estos minerales secundarios, fácilmente solubles, pueden ser incorporados al río en periodos de aguas altas.

Además, hay que tener en cuenta que los bajos valores de temperatura, junto con los de pH y Eh característicos de época húmeda, no favorecen la formación de precipitados como ferrihidrita y gibsita, lo que sí ocurre en época seca. De este modo, se podría explicar el incremento del contenido en Fe, Al, Pb y Zn que se registra en periodos húmedos en el punto G-7.

5.2 Río de La Campana

En el río de La Campana, el estudio se ha centrado en el paraje de La Aquisgrana, debido a que es la zona donde aparecen los vertidos más importantes y por tanto se observan procesos de contaminación sobre las aguas del río. Éste sector engloba los puntos de muestreo desde A-5 hasta A-9 (fig. 5.10).

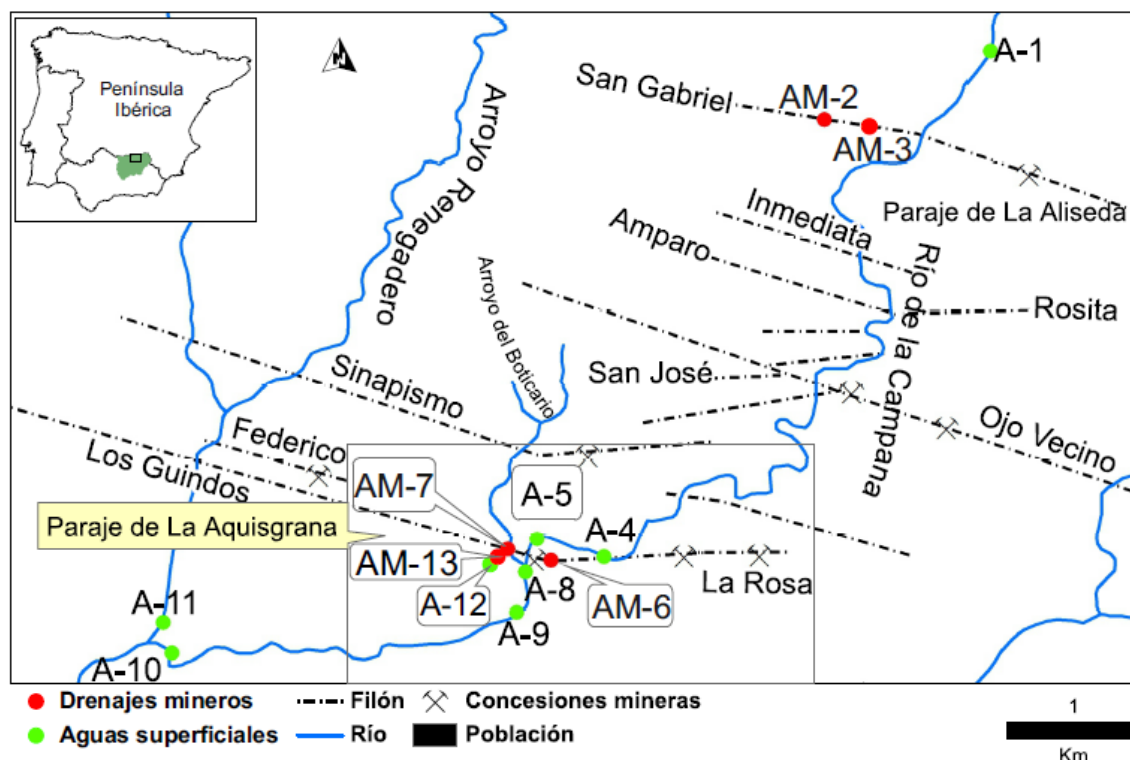


Figura 5.10. Mapa del sector del río de La Campana y localización del paraje de La Aquisgrana.

El paraje de La Aquisgrana cuenta con una serie de características que le aportan un especial interés para el estudio de los procesos que ocurren en sus aguas. Particularmente se trata de un entorno donde se concentran bastantes elementos pertenecientes a la actividad minera. Se pueden encontrar en este pequeño paraje dos socavones mineros, AM-6 (socavón de La Rosa) y AM-7 (socavón Aquisgrana), que vierten sus aguas al cauce principal, como se aprecia en la figura 5.11, y una balsa de lodos mineros que se asienta en la margen derecha del río de La Campana. Como ya se describió con anterioridad, en esta balsa se dispone de un piezómetro (AM-13) que permite muestrear la zona saturada de la escombrera (fig. 5.10).

Así mismo, bajo la balsa de lodos y mediante una conducción formada por un pequeño túnel, pasa el arroyo del Boticario (A-8), que termina desembocando en el río de La Campana. Por último, se ha muestreado el propio río de La Campana aguas arriba (A-5) y aguas abajo (A-9) de la presa de La Aquisgrana, de manera que se cubre perfectamente todo el entorno (fig.5.10).

En esta ocasión, al igual que en el río Grande, se ha llevado a cabo el estudio tanto para la época húmeda como para la seca.



Figura 5.11. Mezcla de las aguas del socavón de La Rosa (AM-6) con el río de La Campana.

5.2.1 Periodo seco

La campaña de muestreo seleccionada para realizar la modelización hidroquímica en periodo seco corresponde a finales de noviembre de 2015. Pese a estar bien avanzado el otoño, el estiaje se había prolongado hasta esta fecha, con precipitaciones prácticamente nulas en toda la región. De ahí que los caudales se encontrasen muy mermados, hasta tal punto que el arroyo del Boticario, donde se toma la muestra A-8, se encontraba seco, al igual que la lámina de agua que se forma encima de la balsa de lodos (A-12).

El caudal medido en el río de La Campana aguas arriba de la presa de La Aquisgrana, en el punto A-5, era de 11 L/s mientras que los socavones mineros de La Rosa (AM-6) y la Aquisgrana (AM-7) vertían unos caudales de 5 y 4 L/s, respectivamente. Aguas abajo de la zona de mezcla, el caudal aforado en el río fue de 20 L/s.

Al igual que en el caso del río Grande, para conocer los procesos que tienen lugar en estas aguas, se ha utilizado el método de la mezcla simple. Teniendo en cuenta los caudales y las concentraciones, se han determinado los contenidos de la muestra denominada Mix, que correspondería a la mezcla teórica de A-5, AM-6 y AM-7. Las proporciones de mezcla de cada una de ellas fueron 0.55, 0.25 y 0.2 respectivamente (tabla IX, Anexo). Por otro lado, al tener la mezcla real, que es A-9, se ha podido comparar con los valores calculados. No hay que

olvidar que la balsa de lodos mineros se encuentra depositada sobre la propia margen derecha del río y es factible que puede tener influencia sobre la calidad química de las aguas.

En lo referente a los metal(oid)es que se han analizado en estas aguas, cabe recordar que Fe y Mn son los más abundantes, mientras que Al, As, Pb, Sr y Zn aparecen en menor proporción. Las mayores concentraciones se encuentran sobre todo en los socavones mineros, así como en la zona saturada de la balsa de lodos (fig. 5.12 y 5.13).

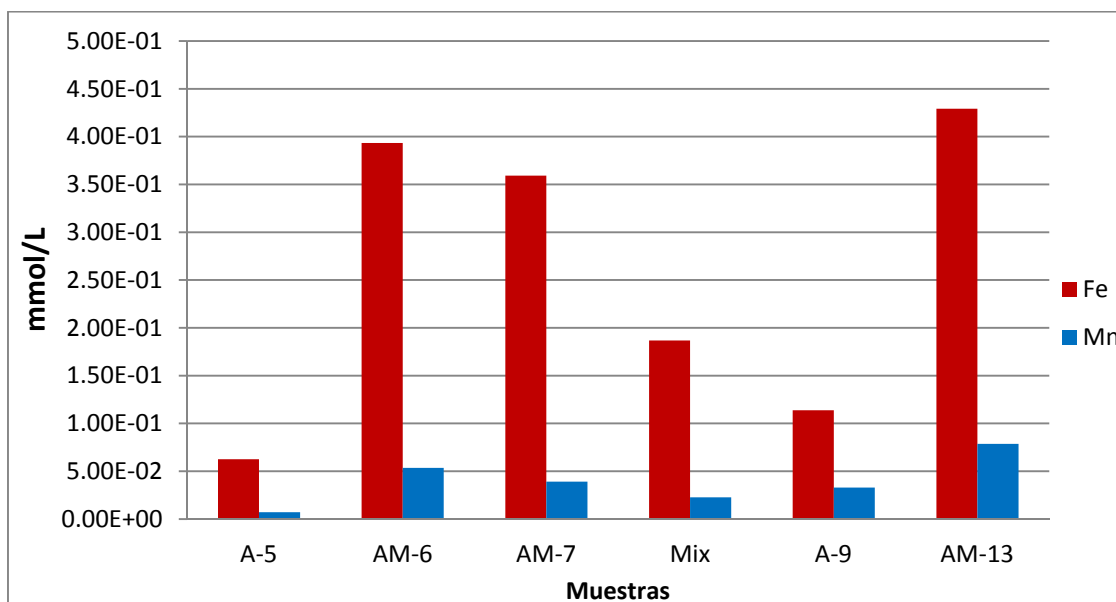


Figura 5.12. Concentraciones de Fe y Mn obtenidas en noviembre de 2015 (zona de La Aquisgrana, río de La Campana) y resultados calculados para la mezcla teórica (Mix).

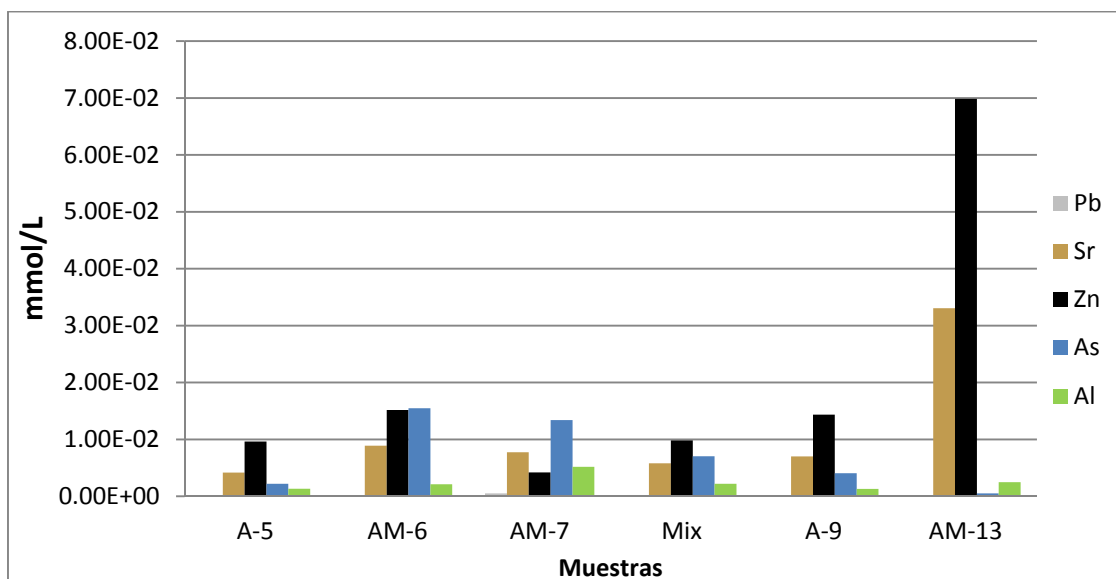


Figura 5.13. Concentraciones de Pb, Sr, Zn, As y Al obtenidas en noviembre de 2015 (zona de La Aquisgrana, río de La Campana) y resultados calculados para la mezcla teórica (Mix).

En términos generales, el Fe es el elemento con mayor concentración en todas las aguas. En las subterráneas, la especie dominante es Fe^{2+} por hallarse en lugares poco oxigenados. Sin embargo, en las muestras superficiales, como A-4 y A-9, su especie dominante

es $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (tabla X, Anexo). Al igual que en el caso del río Grande, las fases minerales más comunes son los oxihidróxidos de Fe, como ferrihidrita, goetita y schwertmannita, que darían lugar a los colores rojizos-anaranjados del lecho del cauce, junto con goetita y lepidocrocita; estos últimos aparecen descritos formando parte de la mineralogía de los filones. De la misma manera, los resultados obtenidos para los índices de saturación indican que las aguas aparecen sobresaturadas en estas fases minerales (tabla X, Anexo). Al igual que en el caso de río Grande, la ferrihidrita es la que presenta un índice de saturación más cercano al equilibrio, además de caracterizarse por una rápida cinética y gran facilidad para retener otros elementos en su superficie, como se ha mencionado anteriormente. Por este hecho es la fase mineral de Fe que ha sido representada en los gráficos (fig. 5.14).

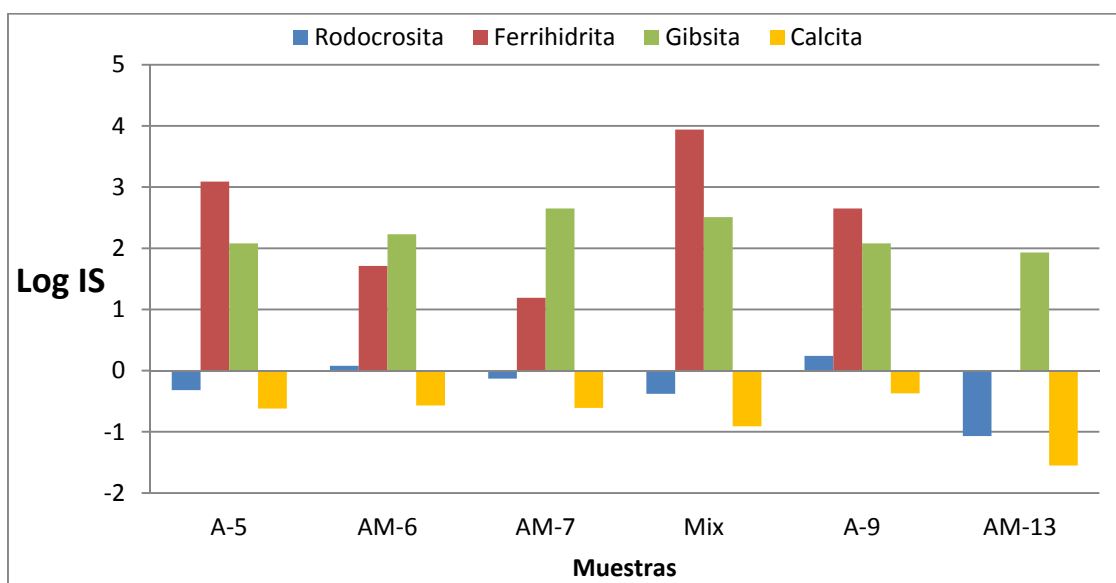


Figura 5.14. Logaritmo de los índices de saturación de las principales fases minerales existentes en la zona de La Aquisgrana (río de La Campana) y en la mezcla teórica (Mix).

El Mn aparece mayoritariamente en su forma iónica como Mn^{2+} . De las distintas fases minerales que pueden aportar Mn a la solución, la rodocrosita es la que presenta un índice de saturación más alto (tabla X Anexo), aunque en este entorno su procedencia también podría estar vinculada a la ankerita que, como ya es sabido, se encuentra en la ganga carbonatada de estos filones (Lillo, 1992).

Otro elemento que hay que destacar por su importancia es el As. Se presenta con una elevada concentración en los socavones mineros y como forma de As^{5+} principalmente (tabla X, Anexo). Según las mineralizaciones descritas en el capítulo 2, en los filones aparece arsenopirita, que sería la potencial fuente de As en este contexto. De hecho, la matriz de correlación muestra la importante relación entre Fe y As (tabla XI, Anexo), lo que concuerda con esta hipótesis.

El aluminio se presenta en menor concentración y su especie dominante en todas las aguas analizadas es $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. Por otra parte, la fase mineral principal de Al según los cálculos realizados sería la gibsita (tabla X, Anexo); todas las aguas analizadas se encuentran sobresaturadas en ella (fig.5.14).

Los resultados de la especiación indican que Sr y Zn aparecen en todas las muestras de agua principalmente en su forma iónica, mientras que como segunda especie más abundante se encuentran los sulfatos de Sr y Zn, respectivamente (tabla X, Anexo).

El plomo, a diferencia de los anteriores, se presenta mayoritariamente como la especie PbCO_3 (cerusita) tanto en aguas superficiales como subterráneas excepto en el agua contenida en el interior de la balsa que se muestra mayoritariamente como PbSO_4 (tabla X, Anexo).

Los carbonatos por su parte pueden proceder de varias fuentes como calcita, aragonito y rodocrosita, aunque no es descartable que también procedan de ankerita. El agua que drenan los filones se encuentra claramente subsaturada en calcita (fig. 5.14), por lo que estas aguas tienen la capacidad de disolver minerales carbonatados (tabla X Anexo).

Los resultados obtenidos para el contenido en metal(oid)es de la mezcla teórica aparecen reflejados en los gráficos de las figuras 5.12 y 5.13, en los que se observan dos tendencias principales. Por una parte, elementos como Fe, As, Al y Pb presentan menores concentraciones en la mezcla real (A-9) que en la teórica calculada (Mix), mientras que Mn, Sr y Zn parecen aumentar considerablemente su concentración.

Estas diferencias entre mezcla teórica y real podrían estar relacionadas con las variaciones de Eh/pH registradas en el medio. Puesto que Fe y Mn son los metal(oid)es que aparecen en mayor concentración, se han elaborado diagramas de Eh/pH para ambos elementos (fig. 5.15).

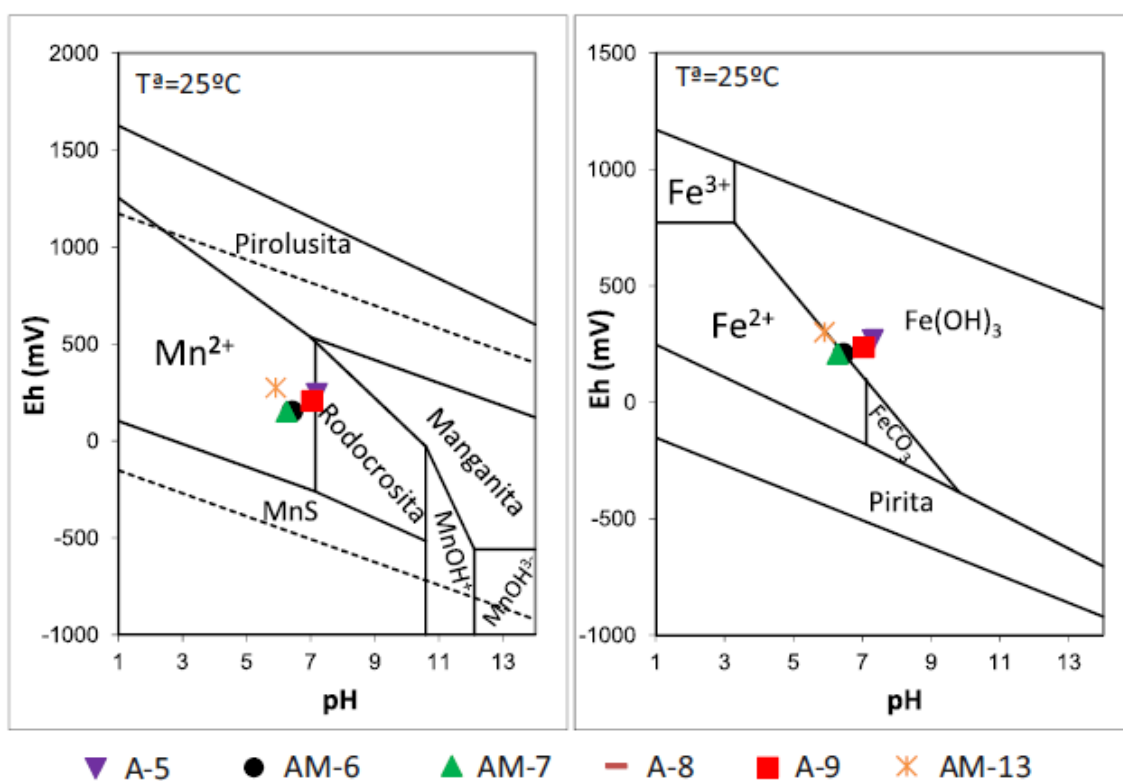


Figura 5.15. Diagramas de especiación de Eh /pH (con sistema de referencia H_2 para Eh), para Fe y Mn en las aguas de la zona de La Aquisgrana (río de La Campana).

En el gráfico correspondiente a Fe se observa que la fase disuelta que predomina en las aguas subterráneas es Fe^{2+} , lo que resulta coherente con la escasa presencia de O_2 , mientras que en las aguas superficiales la fase predominante corresponde a ferrihidrita (fig.5.15). Los resultados obtenidos muestran que la cantidad de Fe en Mix es superior a la que aparece en la mezcla real (A-9). Esta diferencia puede ser debida a un proceso de precipitación en forma de ferrihidrita. Al comparar el índice de saturación de esta especie en Mix (IS: 3.94) y A-9 (IS: 2.65) se observa que efectivamente hay un descenso del mismo, por lo que el proceso de precipitación parece ser el causante de este efecto (fig. 5.14).

En el caso del As parece ocurrir un proceso similar; en concreto, el descenso que se observa parece estar asociado a fenómenos de coprecipitación con la ferrihidrita. Esto puede venir explicado por la fuerte afinidad que presentan Fe y As, que queda reflejada en la matriz de correlación (tabla XI, Anexo).

Por otra parte, también se aprecia una alta correlación entre Al y Fe, lo que resulta coherente con una coprecipitación con el Fe, aunque también podría hacerlo en forma de gibsita que presenta un descenso entre Mix (IS: 2.51) y A-9 (IS: 2.08) (fig.5.14 y tabla XI, Anexo).

El Pb es el elemento que aparece en menor concentración. Su contenido es menor en A-9 que en la mezcla teórica Mix, pero no parece que se encuentre asociado con ninguno de los hidróxidos por lo que tiene un comportamiento más independiente (tabla XI, Anexo).

Por otro lado, existen elementos que aumentan su concentración en A-9, principalmente el Mn y en menor medida el Zn. Como fuente potencial para estos elementos cabe considerar los aportes procedentes de la zona saturada de la balsa de lodos, ya que precisamente son estas aguas la que presentan contenidos más elevados en Mn y Zn (AM-13 en fig. 5.13). Sin embargo, este efecto no se aprecia en el contenido en cloruros y sulfatos del agua de mezcla, por lo que este eventual drenaje oculto debe ser volumétricamente poco importante y no sería el responsable de esta modificación de los elementos mencionados.



Figura 5.16. Detalle de un sapo en el que observa el contraste de color entre su parte emergida y sumergida, producido por la presencia de precipitados de oxihidróxidos de Fe en el agua. De igual forma se observa este contraste entre las rocas sumergidas y las pertenecientes a la ribera. Fotografía tomada en el río de La Campana aguas abajo de A-9.

En el caso del Mn, las aguas de los socavones se sitúan en el campo de estabilidad del Mn^{2+} , mientras que las muestras de agua superficial A-5 y A-9 se sitúan prácticamente en el límite entre los campos de estabilidad de Mn^{2+} y la rodocrosita. El aporte producido por los socavones presenta un pH menor que el del río; esto implica que las aguas de la mezcla (A-9) presenten un pH más bajo que aguas arriba de los socavones (A-5). Esto se traduce en el diagrama de la figura 5.15 como un acercamiento de A-9 hacia el campo de estabilidad de Mn^{2+} con respecto al de la rodocrosita, lo que podría explicar el incremento de Mn en A-9.

5.2.2 Periodo húmedo

La campaña elegida para caracterizar los periodos húmedos corresponde a febrero de 2014. Esta campaña se llevó a cabo tras una época de precipitaciones muy abundantes, por lo que se alcanzaron caudales superiores a 500 L/s en el río de La Campana.

En estas fechas, los caudales aforados fueron de 540 L/s aguas arriba de la Aquisgrana, en A-5, 32 L/s en el arroyo del Boticario y 583 L/s aguas abajo de la escombrera, a la salida del sector de estudio (A-9). Los socavones drenaban 6 L/s en La Rosa y 5 L/s en La Aquisgrana. Estos datos de caudal, junto con las determinaciones hidroquímicas realizadas, se utilizaron para crear una simulación en PHREEQC donde se procedería a la mezcla de A-5, con los socavones AM-6 (La Rosa) y AM-7 (La Aquisgrana) y con el drenaje del arroyo del Boticario (A-8) (tabla XII, Anexo). Al igual que en casos anteriores, los caudales fueron calculados como fracción unitaria respecto al total de la mezcla. De este modo, los valores obtenidos para estas fracciones son 0.926, 0.0102, 0.0085 y 0.055, respectivamente.

Como ya se realizó en el periodo seco, también se han utilizado PHREEQC para calcular la distribución de especies disueltas y los índices de saturación en ciertas fases minerales en las muestras que corresponden a la mezcla real (A-9) y a la obtenida en el piezómetro de La Aquisgrana (AM-13) (tabla XII, Anexo).

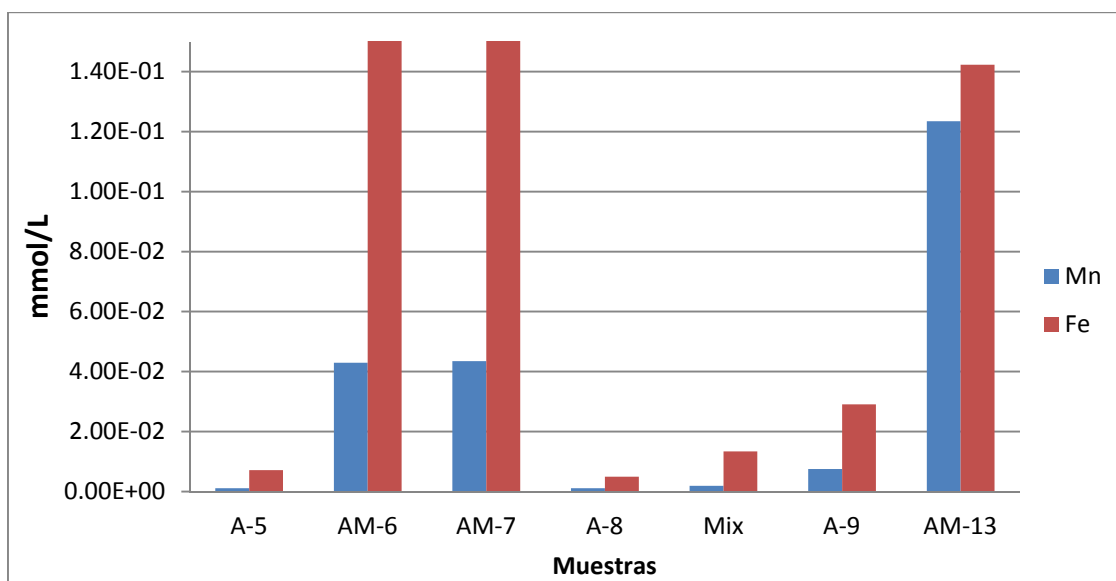


Figura 5.17. Concentraciones de Mn y Fe determinadas en los puntos de muestreo de la zona de La Aquisgrana (río de La Campana) y resultados calculados para la mezcla teórica (Mix).

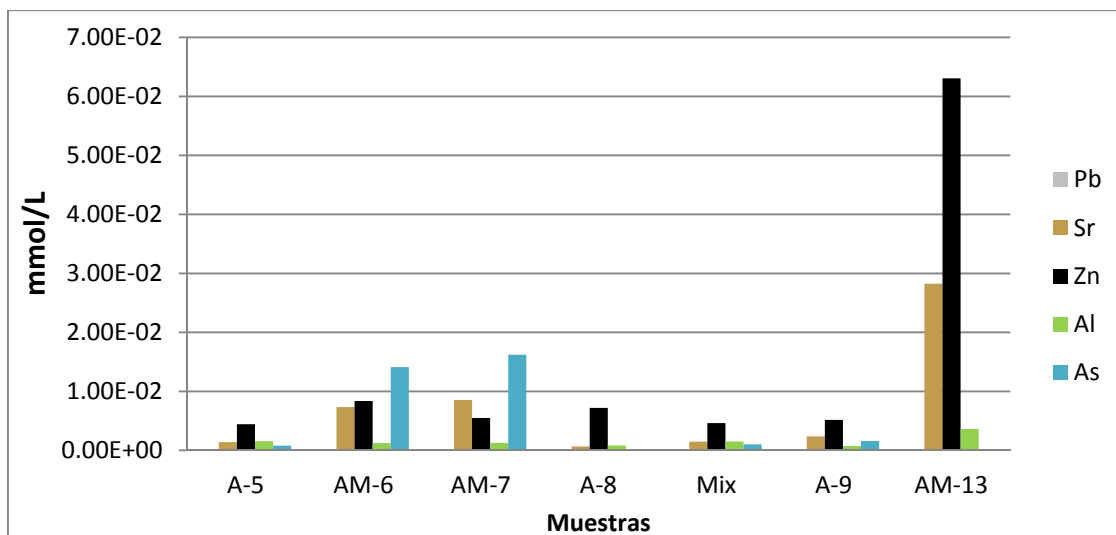


Figura 5.18. Concentraciones de Pb, Sr, Zn, Al y As obtenidas en los puntos de muestreo de la zona de La Aquisgrana (río de La Campana) y resultados calculados para la mezcla teórica (Mix).

En el caso de los elementos minoritarios y trazas, los resultados obtenidos para las especies disueltas, así como las fases minerales, son prácticamente los mismos que en periodo seco, tanto para aguas superficiales como para aguas subterráneas (tabla XIII, Anexo).

De este modo y al entrar a analizar los resultados obtenidos, se observa, por una parte, que entre Mix y A-9 hay una diferencia importante en cuanto a las concentraciones de metal(oid)es (fig. 5.17 y 5.18). Prácticamente todos los elementos aumentan su concentración en A-9 con respecto a Mix. Se observa claramente como Fe, Mn, Sr y, en menor medida, As y Zn son los que muestran este aumento.

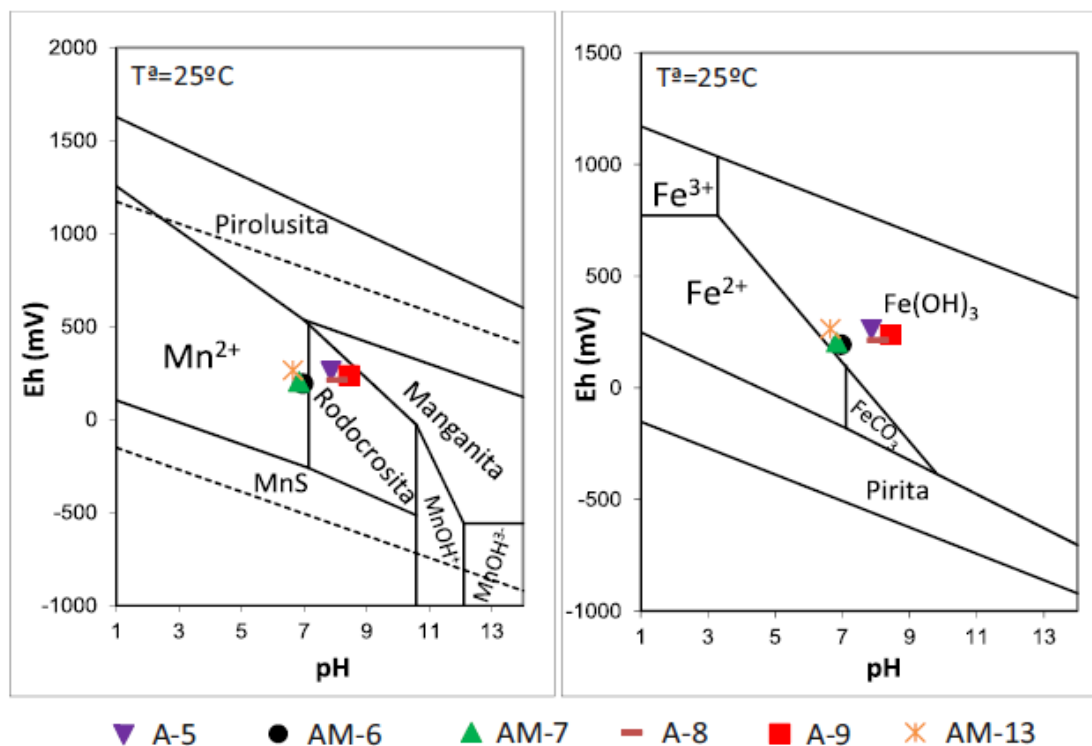


Figura 5.19. Diagramas de especiación de Eh /pH (con sistema de referencia H_2 para Eh), para Fe y Mn en las aguas de la zona de La Aquisgrana (río de La Campana).

Al igual que en periodo seco, si consideramos que este incremento puede estar asociado a un aporte de la zona saturada de la balsa de lodos, debería registrarse también un aumento de las concentraciones en sulfato y cloruros, pero este no se aprecia en los datos analizados. Por tanto, para justificar este incremento en la concentración de metal(oid)es respecto a la muestra calculada, se han analizado los resultados de especiación obtenidos con PHREEQC, así como los diagramas de Eh/pH, que permiten conocer la distribución de las principales fases minerales consideradas. Puesto que Fe y Mn son los metales que presentan mayor concentración en estas aguas, se han realizado diagramas de Eh/pH para estos elementos (fig.5.19).

En los dos diagramas se observa una marcada diferencia entre las aguas superficiales (A-5, A-8 y A-9) y las subterráneas correspondientes a la zona saturada de la balsa (AM-13) y a los socavones mineros (AM-6 y AM-7) (fig. 5.19). Al igual que ocurría en periodo seco, en el diagrama correspondiente al Fe, se aprecia que las aguas de mina están muy cerca del campo de estabilidad de Fe^{2+} . Esto se debe a que se trata de aguas con una concentración baja en oxígeno disuelto, por lo que el Fe se encuentra en estado reducido. Una vez que salen a la superficie, entran en contacto con el O_2 atmosférico y se mezclan con el agua superficial, de modo que el Fe^{2+} se oxida y da lugar a la formación de oxihidróxidos, como la ferrihidrita $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Como ya se ha comentado anteriormente, esta fase mineral presenta una superficie específica muy alta, lo que permite la adsorción de otros elementos como As, Mn y Zn.

En los drenajes mineros, también el Mn aparece mayoritariamente como Mn^{2+} (fig. 5.19). En el caso de las aguas superficiales, todas las muestras analizadas se sitúan en el campo de estabilidad de lo rodocrosita.

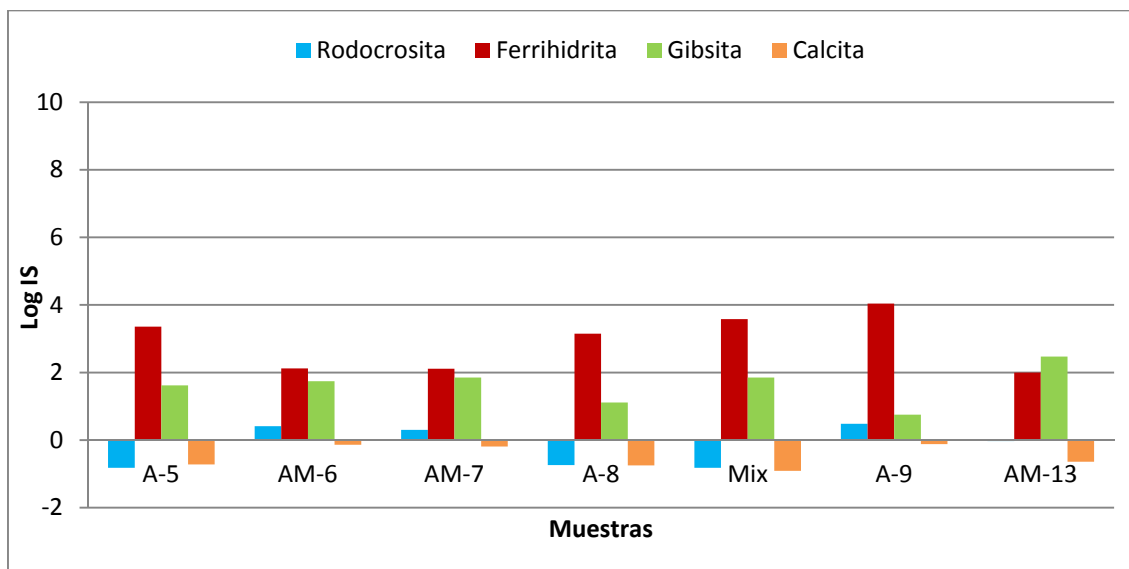


Figura 5.20. Logaritmo de los índices de saturación de las principales fases minerales formadas en la zona de La Aquisgrana (río de La Campana) y en la mezcla teórica (Mix).

Por otra parte, los cálculos de especiación realizados con PHREEQC indican que el agua de la muestra A-9 se encuentra sobresaturada en fases minerales de Fe, como ferrihidrita (IS: 4.04) y goethita (IS: 9.35), y de Mn como rodocrosita (IS: 0.48) (fig. 5.20 y tabla XIII, Anexo). Bajo estas condiciones de saturación, cabría considerar que la reacción predominante en el

agua del río fuese la precipitación de estos minerales, proceso que retiraría Fe, Mn y Zn de la fase acuosa. Esto es claramente opuesto al aumento de Fe, Mn y Zn observado en la muestra del río.

No obstante, a pesar de que el agua esté sobresaturada en estas fases minerales, las diferencias en la cinética de los procesos de precipitación y disolución podrían llevar a que este último se produzca sobre los precipitados depositados en el lecho o en las riberas del cauce. De este modo, si Mn y Zn se encuentran adheridos a ferrihidrita y goethita, serán también aportados al agua del río en el mismo proceso de disolución.

Además, el aumento en Fe y Mn observado en la muestra del río con respecto a la mezcla calculada podría estar asociado con la disolución de algunas fases minerales ricas en Fe y Mn, como la melanterita y MnSO_4 . Ambas especies minerales han sido identificadas por De la Torre et al. (2010) como precipitados secundarios que aparecen en las orillas de los ríos en esta área minera. De acuerdo con los cálculos de especiación, el agua en A-9 está poco saturada en melanterita (IS: -8.1) y sulfatos de Mn (IS: -12), y se podría considerar una reacción de disolución de estas fases para explicar el aumento de Fe y Mn medido en A-9.

Por otro lado, el Al presenta un ligero descenso en A-9 con respecto a Mix, que podría quedar justificado por la precipitación de gibsita, ya que la mezcla real presenta un índice de saturación de 0.75 para esta fase mineral siendo menor que el que se obtiene de la mezcla calculada cuyo valor es 1.85 (fig.5.20).

En el caso del As, es importante destacar que la fuente principal corresponde a los socavones mineros. Para este elemento, la concentración calculada en Mix es algo inferior a la analizada en A-9. Las especies de As (V), mayoritarias en este contexto según los resultados obtenidos con PHREEQC, presentan la característica de ser adsorbidas por ferrihidrita y goethita a pH en torno a 7. No obstante, para valores de pH superiores a 8, las cargas eléctricas que se encuentran en la superficie de estos oxihidróxidos pueden comenzar a invertirse, de manera que se puede producir una liberación de aniones que se encuentran adheridos (Pierce and Moore, 1982). Este mecanismo podría explicar el incremento en As observado en A-9, así como parte del aumento en Mn y Zn.

En resumen, los resultados obtenidos a partir del balance de mezcla en el entorno de la balsa de La Aquisgrana muestran que las aguas del río de La Campana en este tramo se encuentran afectadas principalmente por los vertidos de los socavones mineros, que provocan importantes incrementos en el contenido en sulfato y metal(oid)es disueltos. Aunque el potencial contaminante de la escombrera sea elevado, la influencia de los lixiviados sobre la calidad química del río es mínima comparada con los aportes de metal(oides) procedentes de los vertidos de los socavones mineros.

5.3 Conclusiones generales de la hidroquímica del distrito minero

El estudio realizado en las aguas de los cauces del distrito minero muestra que, de modo general, ambos ríos parten de un agua con una mineralización muy débil en cabecera, con valores de conductividad eléctrica del orden del centenar de $\mu\text{S}/\text{cm}$, debido a la escasa

solubilidad de los materiales por los que circulan. Sus aguas se caracterizan por presentar facies bicarbonatadas cálcico-magnésicas.

A lo largo del cauce se va produciendo un enriquecimiento en la mineralización de las aguas, debido fundamentalmente al aporte de aguas sulfatadas procedentes de los socavones mineros, de modo que a la salida del distrito las aguas superficiales presentan una composición química muy diferente, pasando de facies bicarbonatadas cálcico-magnésicas a facies sulfatadas cálcico-magnésicas, con valores de conductividad eléctrica superiores al millar de $\mu\text{S}/\text{cm}$. Además de modificar la facies hidroquímica de estos ríos, el aporte de los socavones produce un incremento en la concentración de ciertos metal(oid)es, como Fe, Mn, Ni, As, Al, Sr y Zn. La mayoría de los socavones presentan concentraciones de estos elementos superiores a los valores permitidos por la ley de vertidos andaluza (D109/2015), por lo que sería necesaria una intervención para tratar de corregir tales concentraciones. Los cálculos estimados sobre los elementos disueltos aportados por los vertidos mineros arrojan cifras de varias toneladas al año en el caso de Fe y Mn y cientos de kg/año en As.

En el caso del río Grande, los principales responsables de estos incrementos en las concentraciones de metal(oid)es disueltos en el agua son los filones de El Pelaguindas (GM-2) y Los Curas (GM-5), por la margen derecha, y el Soldado (GM-6) por la margen izquierda. En el caso de los Curas, es el socavón que aporta más Fe de todos los que se han estudiado, mientras que El Soldado aporta mayoritariamente Mn.

La variabilidad en la composición química de los drenajes es coherente con los resultados de estudios mineralógicos anteriores que diferenciaban entre familias de filones dentro del mismo distrito minero, aunque también indicaban la existencia de una gran variabilidad de la composición de los filones dentro de la misma familia. Esto puede observarse en el río Grande, donde los filones que vierten en la margen derecha, como El Pelaguindas (GM-2) o Los Curas (GM-5), pertenecen a los clasificados como zona de El Centenillo. A pesar de pertenecer a una misma familia de mineralización filoniana, presentan valores de pH muy diferentes, de modo que el primero se caracteriza por un drenaje alcalino mientras que Los Curas presenta generalmente un pH ácido típico de DMA. Por su parte, el filón de la margen izquierda El Soldado (GM-6) pertenece a la familia de los filones de La Carolina y aporta un agua con un pH netamente alcalino debido a la abundante presencia de carbonatos tipo ankerita, aragonito y calcita; es, además, el drenaje minero que presenta mayor mineralización de todos los estudiados.

En el caso de los filones que drenan al río de La Campana, destaca la presencia del socavón San Gabriel (AM-2), con una mineralización extremadamente débil debido a que pertenece a un túnel de investigación excavado en granito. Por su parte, el filón de La Rosa es drenado por dos socavones, AM-6 y AM-7, que vierten sus aguas al río de La Campana y presentan una importante concentración en sulfato y metal(oid)es. Destaca sobre todo el alto contenido en As que ha de provenir de las arsenopiritas descritas en estas mineralizaciones. Además, el pH del agua en estos dos puntos de vertido es alcalino debido a la presencia de carbonatos en las gangas.

Por otra parte, el estudio hidrogeoquímico de detalle realizado en el entorno de la balsa de lodos de La Aquisgrana indica que no existe un flujo difuso significativo desde la zona

saturada de la escombrera hacia el río de La Campana. El arroyo Boticario, sin embargo, sí recibe parte de este drenaje, reflejando la influencia de la balsa mayoritariamente en épocas de estiaje. En este sector, son los vertidos de los socavones mineros los que modifican sustancialmente la hidroquímica del río, debido a la elevada concentración de sulfatos y metal(oid)es que aportan en su descarga.

La mezcla de los drenajes alcalinos procedentes de algunos de los filones junto con el pH alcalino de las aguas de los ríos favorece la formación de precipitados de Fe, como ferrihidrita, y de Al, como gibsita, que actúan como sumideros reduciendo la concentración de estos elementos, y otros como As y Zn, en las aguas de los ríos. Además, la disminución de las concentraciones disueltas de estos elementos también se produce por el efecto de dilución que produce el aumento del caudal del río, sobre todo en épocas húmedas.

El estudio de las variaciones temporales ha mostrado que, como norma general, en épocas húmedas el grado de mineralización de las aguas es menor que en épocas secas. No obstante, también hay que destacar que, en periodos de final de estiaje, cuando ocurren las primeras lluvias intensas, se producen lavados de los precipitados generados sobre la superficie de cauces y escombreras, lo que incrementa la concentración de sulfatos y metal(oid)es en las aguas de escorrentía.

El río Grande siempre presenta un caudal mínimo de base, al estar regulado por el embalse del Centenillo, lo que supone el transporte de metal(oid)es en todas las épocas del año. En el río de La Campana no se da esta circunstancia, por lo que en épocas de estiaje el caudal que circula corresponde solamente a los vertidos procedentes de los socavones mineros. Además, recibe la descarga de un mayor número de socavones mineros, lo que hace que a la salida del distrito presente unas aguas con concentraciones más elevadas en metal(oid)es que en el caso del río Grande.

En cualquier caso, ambos ríos presentan contenidos en metal(oid)es que superan las concentraciones máximas admisibles (CMA) establecidas por las normas de calidad ambiental para aguas superficiales (RD 87/2015), en algunos casos durante todas las épocas del año. Esto indica que tanto el río Grande como el de La Campana se encuentran contaminados por los restos de la actividad minera y que transportan estos contaminantes aguas abajo, añadiendo otro problema como es el transporte de los mismos hasta el embalse del Rumblar.



Capítulo 6. Balsas de flotación

6.1 Balsa de La Aquisgrana

6.1.1 Análisis fisicoquímicos de los sedimentos de la balsa

Los análisis fisicoquímicos realizados en los sedimentos de la balsa de lodos se materializaron gracias a los sondeos con recuperación de testigo inalterado realizados en el seno de la balsa, que extrajeron material hasta 39.4 metros de profundidad (fig. 6.1).

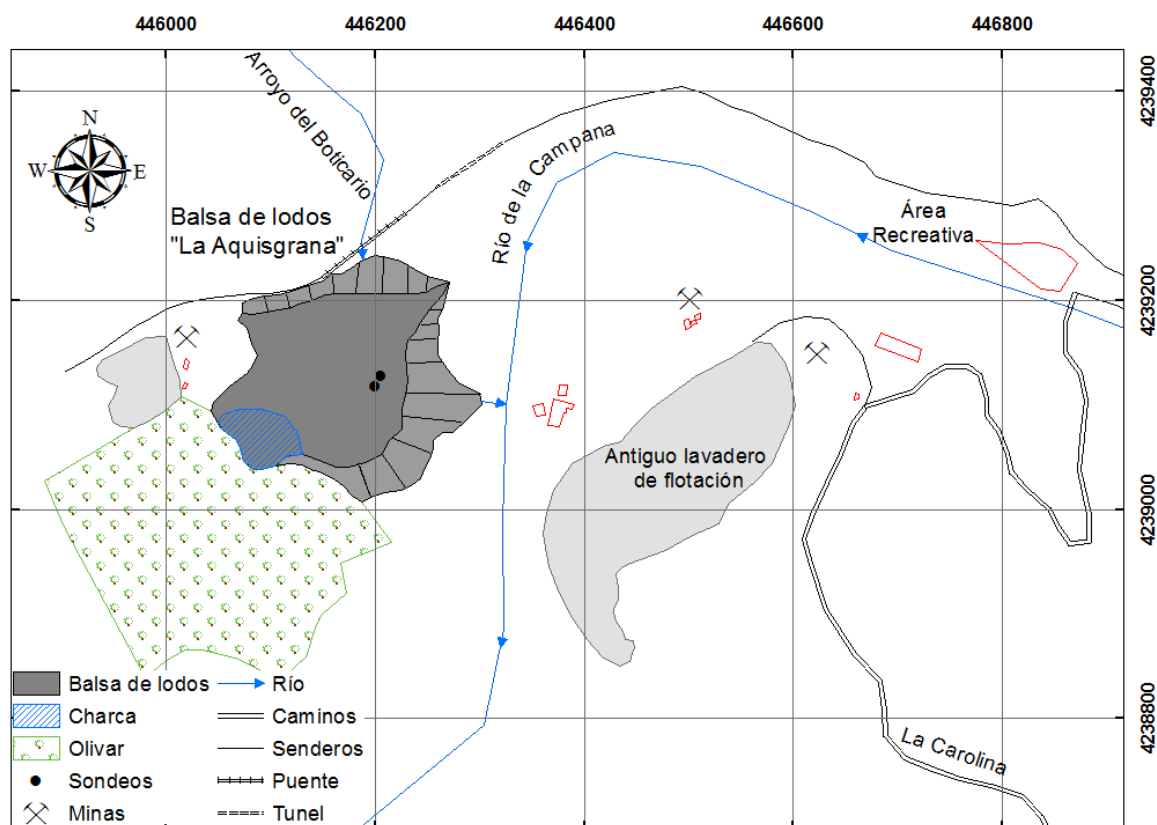


Figura 6.1. Localización de los sondeos de investigación en la balsa de lodos de La Aquisgrana.

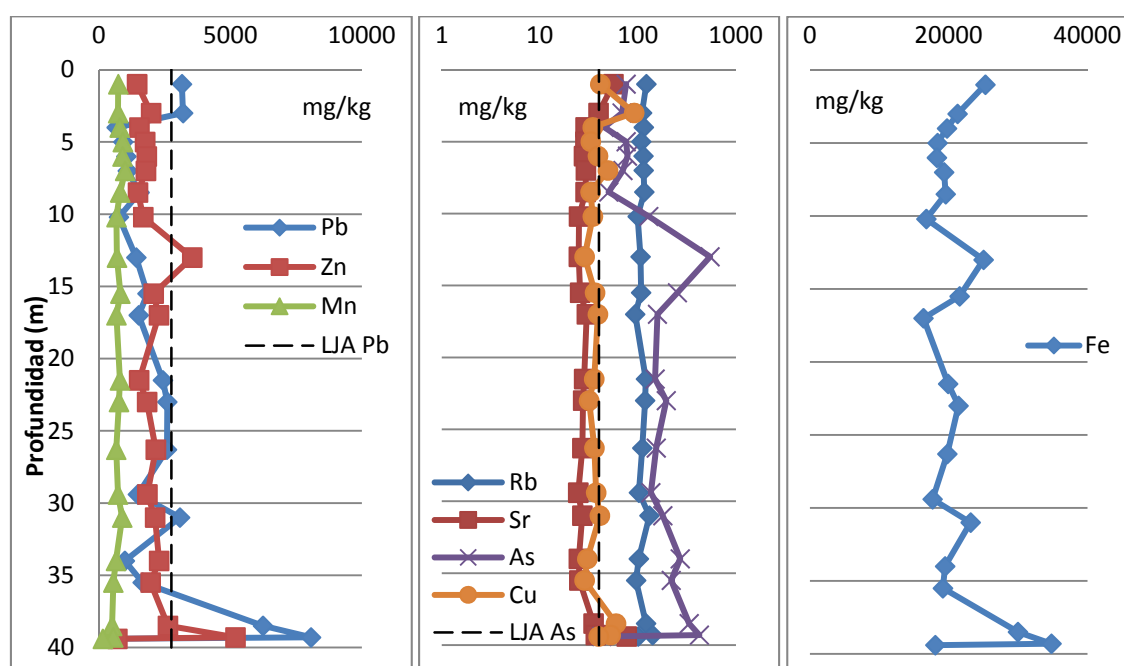
Estos análisis han resultado fundamentales para el conocimiento de las características fisicoquímicas que presenta. La selección de los tramos donde se han llevado a cabo los análisis se hizo siguiendo criterios de cambio de color, textura y presencia de humedad principalmente.

De este modo se han estudiado 21 muestras a lo largo de un perfil vertical, en las cuales se ha analizado el contenido en metales totales (As, Cu, Fe, Mn, Pb, Rb, Sr y Zn), pH, textura, CaCO_3 , sulfuro, humedad y carbono orgánico total (C.O.T.) (tablas 6.1 y 6.2).

En lo referente a los elementos metálicos y semimetálicos, el Fe destaca sobre los demás con unas concentraciones medias de 21186 mg/kg. Le siguen en abundancia Pb y Zn, con contenidos medios de un orden de magnitud menor y con valores en torno a 2200 mg/kg. Ya en menores concentraciones se encuentran Mn, Rb, As, Sr y Cu, con algún centenar de mg/kg (tabla 6.1).

Tabla 6.1. Contenido en los principales metales y metaloides de los sedimentos de la balsa de La Aquisgrana.

		mg/kg							
	Prof. muestra (m)	Pb	Zn	Cu	As	Mn	Sr	Rb	Fe
Sedimentos	1	3153	1442	41	76	728	56	122	25279
	3	3195	1977	91	69	722	40	110	21267
	4	664	1528	35	45	780	29	115	19746
	5	916	1747	33	76	900	29	108	18384
	6	1033	1812	39	78	888	28	114	18284
	7	1084	1778	49	70	987	29	114	19329
	8.5	1534	1476	33	50	798	29	116	19554
	10.2	751	1675	35	129	657	25	99	16763
	13	1412	3540	29	544	676	25	106	25015
	15.5	1838	2071	37	253	805	26	108	21558
	17	1504	2273	39	158	655	30	94	16353
	21.5	2424	1521	36	150	790	28	120	19908
	23	2591	1821	32	194	751	28	118	21401
	26.3	2579	2156	36	154	647	27	111	19789
	29.4	1471	1833	37	135	713	25	102	17672
	31	3075	2127	41	179	875	27	131	23148
	34	976	2280	30	270	640	25	102	19473
	35.5	1655	1956	29	218	537	25	96	19152
	38.5	6237	2616	60	333	492	35	121	29965
	39.3	8065	5186	53	423	534	37	141	34793
Filitas	39.4	485	692	40	43	138	77	101	18063
	Contenido medio	2308	2141	63	180	729	30	112	21186
	Máx. permitido	2750	10000	10000	40				

**Figura 6.2.** Variación con la profundidad de los principales elementos analizados en los sedimentos de La Aquisgrana y límites establecidos por la Junta de Andalucía (LJA) para suelos contaminados.

El estudio de la distribución de los metal(oid)es con la profundidad ha mostrado, desde la superficie hasta los 35 metros de profundidad, unos perfiles con variaciones muy diferentes para cada elemento de manera individual, lo que indicaría que no tienen un patrón común de comportamiento (fig. 6.2).

No obstante, se observa una excepción para Fe y As, donde sí parece existir una relación puesto que los perfiles de distribución son prácticamente iguales. Esta correlación puede ser debida a la formación de hidróxidos tipo ferrihidrita, que adhieren As a su superficie y que deben estar presentes en el depósito. Por su parte, la franja comprendida entre 35 y 39 metros de profundidad, que coincide con la zona saturada de la balsa, presenta una alta concentración de todos los metal(oid)es analizados. Este incremento podría ser el resultado de una movilización conjunta de los mismos producida por un proceso de oxidación, el cual se estudia con detalle en el apartado 6.1.3.

Los resultados obtenidos para el resto de parámetros analizados (pH, textura, CaCO_3 , sulfuro, humedad y carbono orgánico total (C.O.T.)) se presentan en la tabla 6.2.

Tabla 6.2. Resultados obtenidos para los diferentes parámetros fisicoquímicos analizados en los sedimentos de La Aquisgrana.

	Prof. Muestra (m)	pH	CaCO_3 (%)	S^{2-} (%)	Humedad (%)	C.O.T. (%)	Arcilla (%)	Limo (%)	Arena (%)
Sedimentos	1	7.7	2.2	0.3	12.3	0.27	15	15	70
	3	8.0	4.4	0.4	10.1	0.29	30	32.5	37.5
	4	8.0	6.6	0.4	12.2	0.28	15	15	70
	5	8.3	8.0	0.4	14.1	0.28	20	15	65
	6	8.2	8.6	0.4	11.4	0.10	25	25	50
	7	8.3	8.2	0.5	10.0	0.10	15	15	70
	8.5	8.1	4.9	0.4	8.4	0.28	20	20	60
	10.2	8.0	3.1	0.2	18.6	0.34	20	20	60
	13	6.8	0.9	0.5	30.6	0.20	20	25	55
	15.5	8.0	2.4	0.0	8.6	0.37	20	25	55
	17	7.7	2.9	0.4	11.7	0.29	15	17.5	67.5
	21.5	7.7	4.3	0.3	25.6	0.18	37.5	32.5	30
	23	7.6	3.4	0.6	10.7	0.39	30	50	20
	26.3	7.6	3.2	0.5	20.0	0.19	25	30	45
	29.4	7.8	3.3	0.6	24.5	0.28	25	40	35
	31	7.5	3.1	0.3	34.2	0.18	40	50	10
	34	7.5	1.7	0.4	18.7	0.47	20	25	55
	35.5	7.2	1.8	0.5	24.8	0.27	15	25	60
	38.5	7.0	1.4	0.4	29.4	0.19	35	35	30
	39.3	6.7	2.1	0.2	25.4	0.13	40	45	15
Filitas	39.4	6.5	0.7	0.3	20.9	2.17	17.5	25	57.5
	Máximo	8.3	8.6	0.6	34.2	2.17	40	50	70
	Mínimo	6.7	0.9	0	8.4	0.1	15	15	10
	Media	7.6	3.68	0.38	18.2	0.35	23.8	27.7	48.5

La figura 6.3 permite deducir la existencia de ciertas relaciones entre los diferentes parámetros físico-químicos estudiados. En primer lugar, se aprecia la clara correlación entre pH y CaCO_3 , con perfiles que presentan una tendencia similar (fig.6.3). Como puede observarse, los

sedimentos de la balsa presentan valores de pH alcalinos debido a la adición de sustancias elevadoras de pH, como CaCO_3 , para la obtención de los metales deseados.

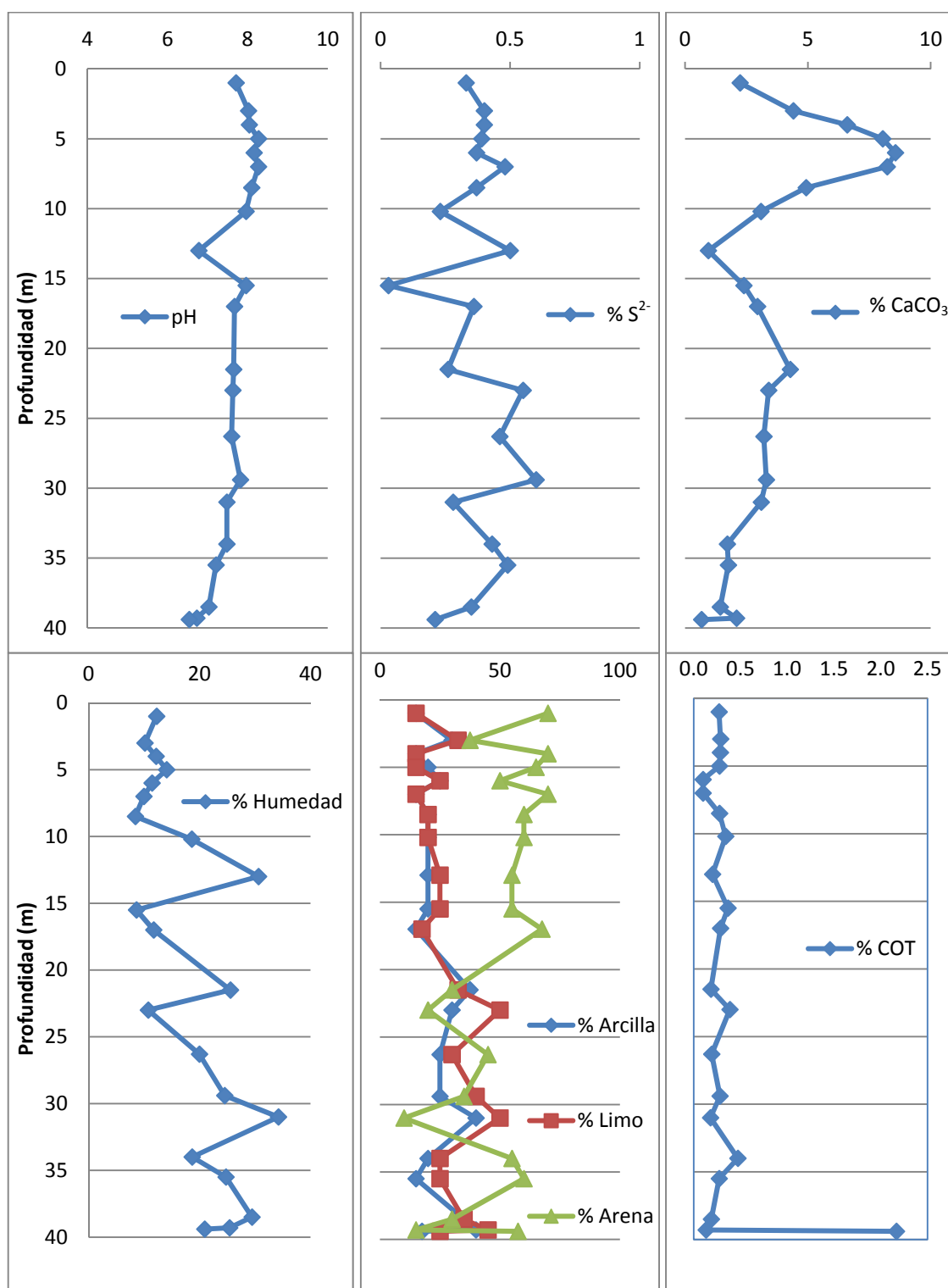


Figura 6.3. Variación con la profundidad de parámetros fisicoquímicos de los sedimentos de La Aquisgrana.

Por su parte S^{2-} no presenta de modo general asociaciones con otros parámetros salvo entre 10 y 15 metros de profundidad donde parece coincidir con Zn, As y Fe por lo que podría explicarse mediante la presencia de esfalerita y arsenopirita con los materiales procesados. (fig. 6.2 y 6.3).

Otros parámetros que presentan correlación son la humedad y la textura. La fracción arena tiene presencia mayoritaria sobre todo en los 10 metros superficiales, mientras que a partir de este punto predomina la fracción fina con pequeños niveles de fracción arena intercalados, coincidiendo con el incremento de humedad (fig.6.3). Además, los perfiles de humedad y textura también presentan coincidencias con los perfiles de los elementos metálicos y metaloides a 13 metros, 31 metros y entre 38 y 39 metros. De modo general, los valores máximos en humedad coinciden con las concentraciones máximas de los elementos metálicos y metaloides, que a su vez son coincidentes con los incrementos en el contenido en limos y arcillas (fig. 6.2 y 6.3).

Por otra parte, los resultados obtenidos indican que el porcentaje de carbono orgánico total (C.O.T.) es muy bajo. Por tanto, el carbono total va a estar compuesto casi en su totalidad por carbono inorgánico, fundamentalmente por CaCO_3 , como se aprecia en la figura 6.3.

A la vista de los resultados obtenidos, cabe diferenciar entre los procesos identificados en la zona no saturada y en la zona saturada de la balsa. En la primera, aparte de las relaciones más obvias, como son el incremento de humedad en presencia de material fino y la dependencia del pH de la concentración de CaCO_3 , también se observa, de modo general, una correspondencia entre texturas finas e incremento de la mineralización. No obstante, no existen apenas relaciones entre los metal(oid)es, salvo entre Fe y As, lo que permite deducir un comportamiento aleatorio de los mismos. Por el contrario, la zona saturada presenta una zona de acumulación de metal(oid)es, lo que evidencia la existencia de procesos de movilización y por tanto de un patrón común de comportamiento.

Finalmente, se han comparado las concentraciones de los metal(oid)es estudiados en los sedimentos con los niveles permitidos por la Junta de Andalucía para suelos industriales (D18/2015), puesto que no existe ninguna ley para contenido en balsas de lodos o en zonas mineras. El Fe, a pesar de encontrarse como el elemento con mayor concentración, no vulnera ninguna norma de calidad, puesto que no está considerado como elemento nocivo. Son precisamente Pb y As los elementos que presentan concentraciones superiores a estos límites.

El S^{2-} , por su parte, también supera el límite establecido según el RD 777/2012 y el artículo 3.3 de la directiva europea (2006/21/CE), que contemplan como 0.1 % en peso el valor límite para la concentración de sulfuros como residuo inerte.

6.1.2 Análisis de datos registrados en los sensores

Los datos registrados por los sensores han contribuido al análisis del potencial contaminante de la balsa de lodos. Como se ha descrito en el capítulo 3, estos sensores han registrado datos de humedad, temperatura, oxígeno y conductividad eléctrica del agua de poro (C.E.p.) a diferentes profundidades. Durante tres años se han estado registrando estos datos, lo que ha permitido, en primer lugar, caracterizar la balsa de lodos y, en segundo lugar, conocer la evolución temporal de estos parámetros en la misma. En la fig. 6.4 se muestra la instalación en superficie donde se pueden observar los data loggers recopilando datos. Por otra parte, los datos registrados por los sensores se muestran en la figura 6.5.

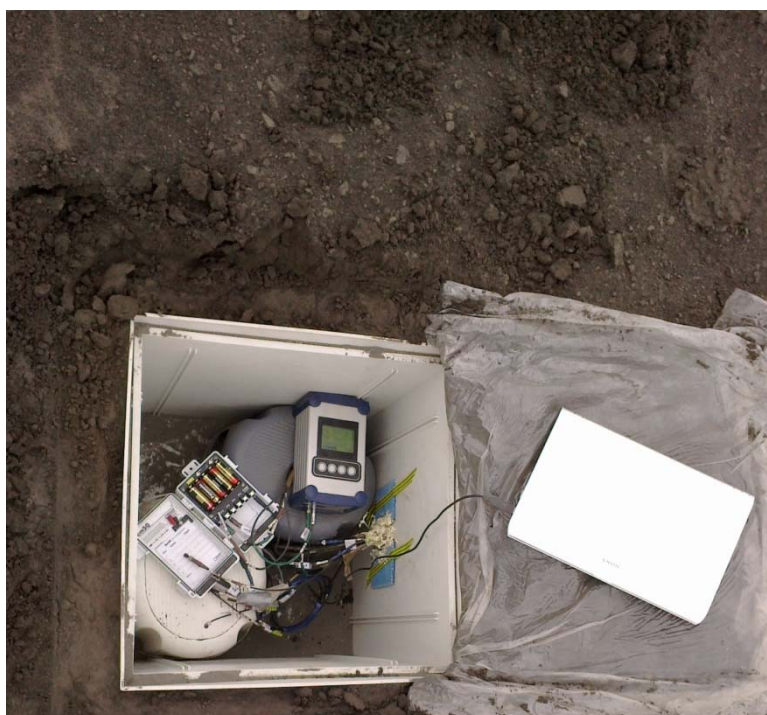


Figura 6.4. Data logger recogiendo los datos medidos por los sensores en la balsa de La Aquisgrana.

Al entrar en detalle es necesario destacar que el primer grupo de sensores fue ubicado a 35.5 metros de profundidad, a 1 metro bajo la superficie freática. Se trata de un prototipo diseñado exclusivamente para cubrir estas profundidades, puesto que en ningún trabajo conocido se ha llegado a superar la decena de metros.

Los siguientes grupos de sensores fueron colocados a 23 y 13 metros de profundidad, en lo que se consideraría como una zona intermedia de la balsa de lodos, mientras que el resto de sensores se instalaron en la zona superficial a 6, 5, 3 y 1 metro de profundidad. Esta distribución permitió conocer con más detalle la zona superficial de la balsa de lodos que es donde se producen la mayoría de los procesos.

Los datos obtenidos permiten deducir que los valores a partir de los 6 metros hasta los 35.5 metros son mayoritariamente estables, mientras que desde la superficie hasta los 6 metros de profundidad los registros de humedad, C.E.p. y temperatura presentan diferentes valores en el tiempo. Esto es debido a su proximidad a la superficie, por lo que se encuentran condicionados por los agentes atmosféricos (fig. 6.5). Además, cabe destacar que solo se identifica la presencia de O_2 en los sedimentos en esta franja superficial, mientras que a partir de 6 metros y hasta la base de filitas la concentración de oxígeno es nula. Por tanto, los datos obtenidos permiten diferenciar dos zonas dentro de la balsa de lodos: una zona oxidada y otra no oxidada.

En la zona no oxidada cabe destacar la relación entre humedad y C.E.p. Dado que la C.E.p. depende en gran parte de la humedad contenida en los sedimentos, en la zona saturada el valor de la C.E.p es superior al resto de la balsa (fig. 6.5).

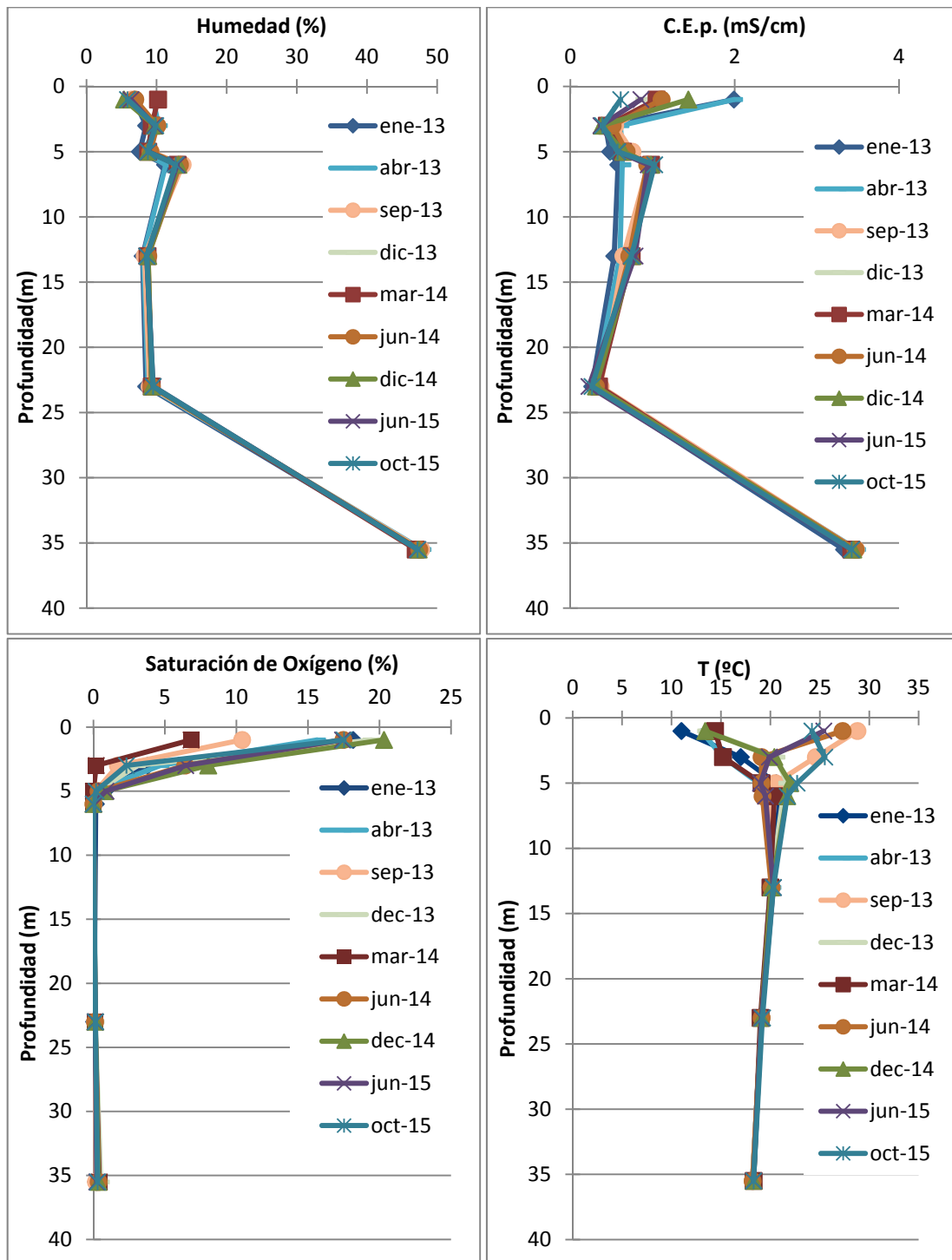


Figura 6.5. Variación con la profundidad de humedad, conductividad eléctrica del agua de poro (C.E.p.), saturación de oxígeno y temperatura en la balsa de La Aquisgrana (registros realizados entre enero de 2013 y octubre de 2015).

Ya fuera de la zona saturada, como era de esperar, se observa un fuerte descenso en la humedad en el tramo central de la balsa de lodos, que se corresponde con una bajada en el valor de la C.E.p. No obstante, es importante destacar que a pesar de presentar valores de humedad muy parecidos entre 23 y 13 metros, no ocurre lo mismo con la C.E.p., que aparece incrementada a 13 metros. Esto podría explicarse por la presencia de niveles con diferente contenido mineral. Esto concuerda con lo determinado en el apartado anterior que refleja que a 13 metros el nivel se encuentra enriquecido en Zn, As, Fe y S^{2-} .

En la zona comprendida desde 6 metros hasta la superficie se vuelve a observar una relación directa entre humedad y C.E.p. Cabe señalar, sin embargo, que en el sensor más superficial (a 1 metro de profundidad) el rango de variación de la C.E.p. asociado a los incrementos de humedad es mucho mayor que en el resto del perfil. Esto podría deberse a que esta franja funciona como una zona de reconcentración y formación de precipitados salinos, altamente solubles, de modo que las variaciones en el contenido de humedad producen fuertes variaciones en la C.E.p. Este fenómeno es frecuente en embalses de lodos mineros localizados bajo clima mediterráneo, donde las altas tasas de evaporación favorecen la precipitación en los poros de eflorescencias salinas ricas en metales. Durante los meses de lluvia, estos minerales secundarios pueden disolverse e incorporarse al agua de filtración (Hammarstrom 2005; Smuda et al. 2007).

Otro aspecto a considerar es la disminución en el contenido de oxígeno registrada en estos 6 primeros metros. En otros estudios similares en balsas de lodos se observa que el contenido en O_2 depende, entre otros factores, de la cantidad de humedad de agua en los poros, ya que el efecto de difusión del oxígeno es muy superior en el aire con respecto al agua (Morth y Smith, 1996; Aachib et al., 2004); también influyen de manera significativa el tamaño de grano de las partículas, la tortuosidad que presenten los huecos de los sedimentos, la cantidad de sulfuros, el carbono orgánico y la presencia de capas cementadas (Kohfahl et al., 2010; Lindsay et al., 2015).

En esta balsa de lodos es importante destacar que la presencia de carbono orgánico es muy escasa, por lo que no se considera un factor determinante en el consumo de oxígeno. Por su parte, el bajo contenido en humedad implica que la mayoría de los poros se encuentren llenos de aire por lo que se favorece el proceso de difusión de oxígeno, lo que facilitaría la entrada del mismo en el interior de la balsa de lodos. No obstante, lo que realmente produce que el límite de oxidación se encuentre a 5 metros de profundidad es el alto contenido en S^{2-} . Su alta concentración favorece el consumo de oxígeno e impide que penetre hacia mayor profundidad. Además, es necesario mencionar que los primeros metros de la balsa no presentan una textura arenosa homogénea, sino que también hay pequeños niveles arcillosos que sirven como pequeñas barreras favoreciendo la tortuosidad del camino del oxígeno hacia el interior de la balsa. Además, Alakangas et al. (2010) han realizado estudios en balsas de lodos y han concluido que, en los primeros años tras el depósito de los lodos, la capacidad de oxidación del S^{2-} es superior y a medida que va pasando el tiempo esta capacidad va disminuyendo, es decir, la velocidad con la que avanza el frente de oxidación no es constante puesto que el gradiente de concentración de O_2 es decreciente. Dicho de otro modo, el descenso en la velocidad de oxidación del S^{2-} con el tiempo se debe a la mayor distancia que tiene que recorrer el oxígeno para llegar a los sulfuros no oxidados. Esto queda reflejado en la primera ley de Fick, como ya se ha comentado en el apartado 1.2.1.

También es importante mencionar la velocidad a la que ha ocurrido la oxidación en esta balsa de lodos. De los estudios realizados sobre el avance de los frentes de oxidación en balsas de lodos, hay que destacar que existe una amplia variedad dependiendo fundamentalmente del clima. Por ejemplo, en contextos de clima húmedo, Romano et al. (2003) determinaron que el frente de oxidación había penetrado 1 metro después de 100 años en una balsa inundada, localizada en Tasmania (Australia). Kohfahl (2003) estudia balsas de lodos en Lusatian (Alemania) con espesores oxidados de 10 metros en 30 años, y obtiene en ensayos de columnas sobre los

sedimentos velocidades de oxidación en torno a 2 m/año. Moncur et al. (2005) propone un modelo por el cual el frente de oxidación avanzaría 50 cm después de 70 años, pero bajo un hardpan en unas balsas situadas en Sherridon (Canada). Schuwirth et al. (2007) estudian balsas de lodos con elevados contenidos en S^{2-} en climas templados, en Rhineland-Palatinate (Alemania), donde encuentran profundidades de oxidación de 0.7 metros tras 45 años. Alakangas et al. (2010) han estudiado balsas de lodos bajo condiciones húmedas en Laver (Suecia) y han obtenido velocidades de oxidación de 2.8 cm/año. Por otra parte, en zonas de clima templado y semiárido resultan de interés los trabajos realizados por Dold y Fontboté (2001), que estiman la velocidad de avance del frente de oxidación en 1 metro cada 40 años en presas situadas en Cauquenes (Chile). Así mismo, Hayes et al. (2014) obtienen en balsas de lodos situadas en Dewey-Humboldt, Arizona (USA), velocidades de oxidación de 55 cm en más de 50 años en lodos mineros con un contenido medio de S^{2-} del 10%. Por tanto, y puesto que en la balsa de la Aquisgrana el espesor oxidado es de 5 metros en algo más de 30 años, se puede decir que la velocidad de oxidación sería de unos 15 cm anuales. Esto supone que el avance de la oxidación se puede considerar más elevado que en otras balsas de climas semiáridos.

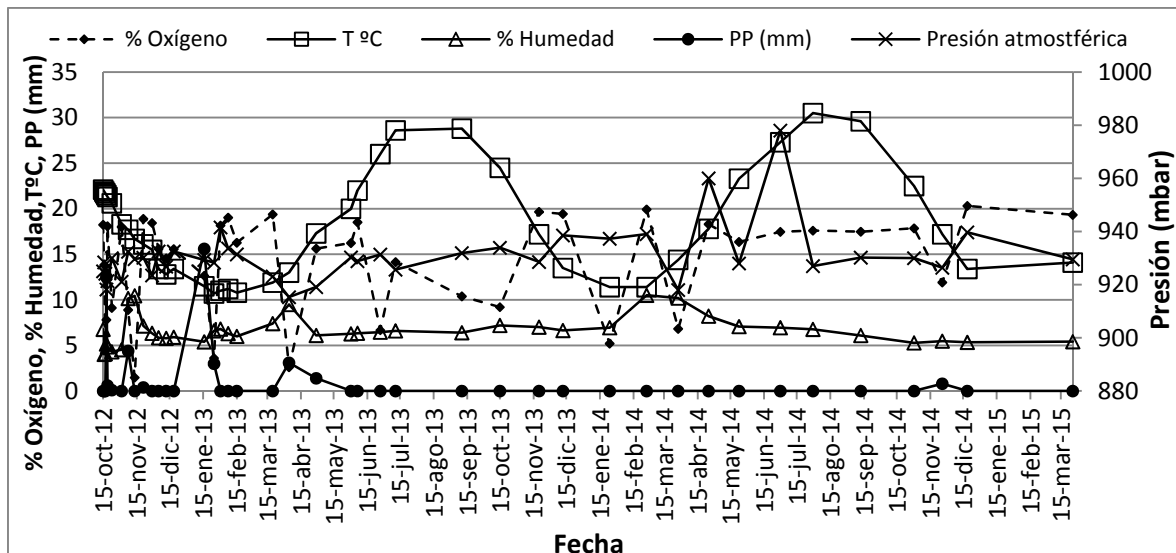


Figura 6.6. Comparación de la variación del contenido en oxígeno con las diferentes variables registradas a 1 metro de profundidad en la balsa de La Aquisgrana.

Por otro lado, los datos registrados por los sensores de O_2 muestran que en la zona oxidada existe una fuerte variación en la concentración de oxígeno a una misma profundidad. En el caso de los datos registrados a 1 metro de profundidad existen variaciones entre 6 y 20 % (fig. 6.5). Para tratar de explicar esta circunstancia se han realizado comparaciones de los datos de oxígeno con presión atmosférica, temperatura y humedad, pero en ninguno de los casos aparece una correlación que justifique estos cambios (fig. 6.6).

6.1.3 Análisis de la zona saturada de la balsa

En los capítulos 4 y 5 ya se han abordado en detalle tanto la caracterización hidroquímica de las aguas en el entorno de la balsa de lodos de La Aquisgrana como el análisis de los procesos de mezcla entre las aguas de drenajes mineros y el río de La Campana. Los puntos de muestreo de estas aguas aparecen localizados en la figura 6.7.

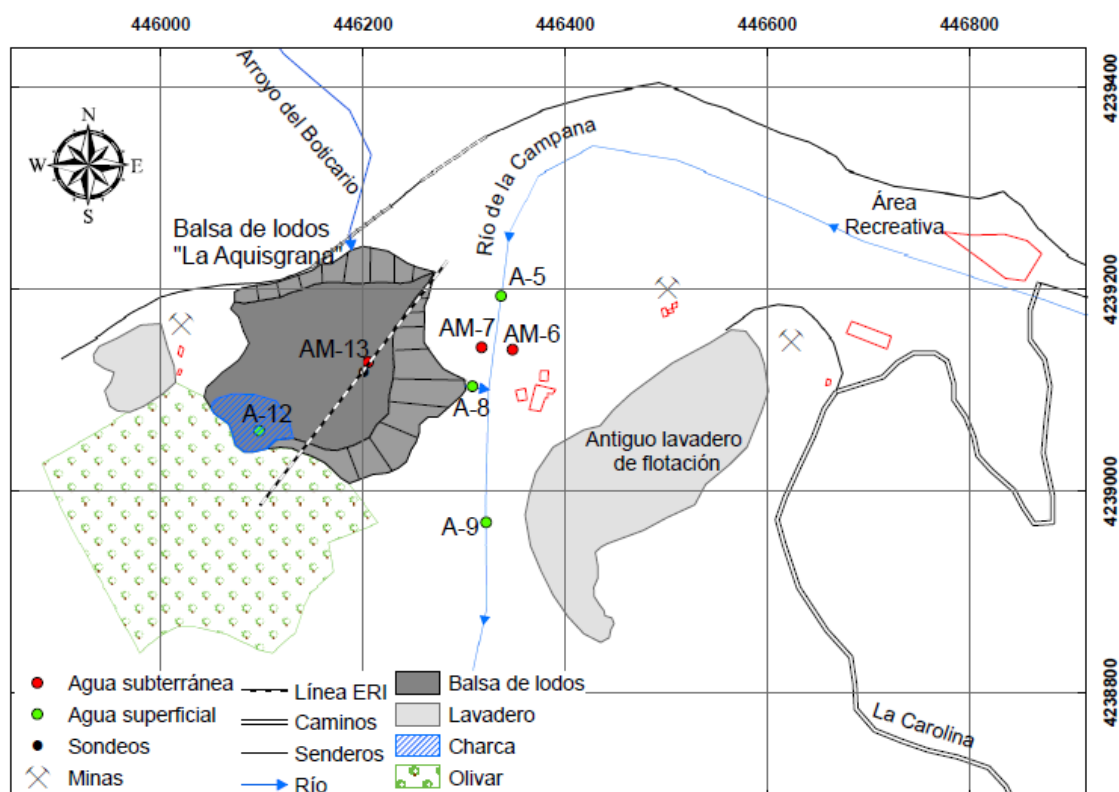


Figura 6.7. Mapa de situación de la balsa de lodos de La Aquisgrana y localización de puntos de muestreo.

De los resultados obtenidos, cabe destacar que el agua de la zona saturada de la escombrera se caracteriza por valores elevados de conductividad, que varían entre 3.14 y 3.33 mS/cm, con temperaturas de 17 a 20.7 °C, valores de pH de 5.9 a 6.9 y contenidos en oxígeno de 2 a 6 mg/L. Esta agua de carácter alcalino presenta elevados contenidos en sulfatos (2495 mg/L), calcio (570 mg/L), Fe (20 mg/L), Mn (16 mg/L) y Zn (7 mg/L). También presenta concentraciones significativas de As (5-30 µg/L) y Pb (10-50 µg/L).

Por otra parte, cabe recordar que la información aportada por las técnicas de tomografía eléctrica (ERI) y los sondeos mecánicos ha permitido conocer la estructura interna, así como las dimensiones de la balsa. De este modo, se ha comprobado que los residuos de la balsa no presentan ningún tipo de aislamiento sobre el suelo en el que se asientan, por lo que los lixiviados generados en el núcleo de la escombrera se encuentran en contacto directo con el zócalo paleozoico. Además, en lo referente a drenajes procedentes de la zona saturada, parece ser que existen pequeñas filtraciones de la balsa que son recogidas por el arroyo Boticario. Se ha constatado que, durante el estiaje, cuando el caudal es mínimo, la conductividad eléctrica del agua del arroyo presenta valores máximos y con contenido en O₂ cercano a 5 mg/L, similares a los registrados en la zona saturada de la escombrera. En esta época del año, la zona de salida del dren presenta tonalidades de color rojizo, debido a la precipitación de oxihidróxidos de Fe. Los resultados obtenidos a partir del balance de mezcla en el entorno de la balsa de La Aquisgrana muestran que las aguas del río de La Campana en este tramo se encuentran influenciadas principalmente por los vertidos de los socavones mineros, que provocan importantes incrementos en el contenido en sulfato y metal(oid)es. Aunque el potencial contaminante de la escombrera sea elevado, la contribución final de la misma a las aguas del río es mínima en relación a los vertidos de los socavones mineros.

Por su parte, la zona saturada registró importantes variaciones estacionales tanto en el nivel del agua como en el contenido de oxígeno disuelto. Considerando el régimen de baja precipitación en el área de estudio, el espesor de la zona no saturada (más de 30 metros) y la casi completa ausencia de oxígeno por encima de la zona saturada, la tasa de recarga por infiltración vertical es probablemente escasa. Las filitas exhiben un comportamiento hidrogeológico generalmente impermeable, y ningún nivel local de agua subterránea está asociado con estos materiales. La zona milonitizada y fracturada, que se identificó en el sector SW de la balsa de lodos, podría estar actuando como una zona de infiltración preferencial para el flujo subsuperficial. De acuerdo con la interpretación del perfil ERI, esta zona fracturada está en contacto con la balsa de lodos y podría contribuir a la recarga lateral del núcleo saturado de la balsa. La zona saturada (los 4 metros más profundos de la balsa de lodos) coincide con las concentraciones más altas de metal(oid)es en los sedimentos. Además, el agua presenta contenidos elevados de sulfato, hierro, manganeso y zinc, lo que podría ser el resultado de un proceso de movilización de metales. El aumento en esta zona profunda de la concentración de metal(oid)es con respecto al resto del perfil de la balsa se puede atribuir a un proceso de oxidación de sulfuros asociado a la entrada de oxígeno por el flujo lateral de aguas subterráneas (2-6 mg/L de oxígeno disuelto). Cabe destacar que a pesar de esta entrada de oxígeno no se ha producido la generación de drenaje ácido de mina. Esto es debido a un proceso de neutralización como consecuencia del consumo de carbonato presente en los sedimentos, lo que resulta coherente con la existencia de bajas concentraciones de CaCO_3 a esta profundidad, entre 34 y 39 metros.

6.2 Balsa de La Manzana

6.2.1 Análisis de datos fisicoquímicos de los sedimentos de la balsa

Como en el caso anterior, en esta balsa también se han realizado estudios de los sedimentos que se obtuvieron en las campañas de sondeos realizados en la misma (fig. 6.8).

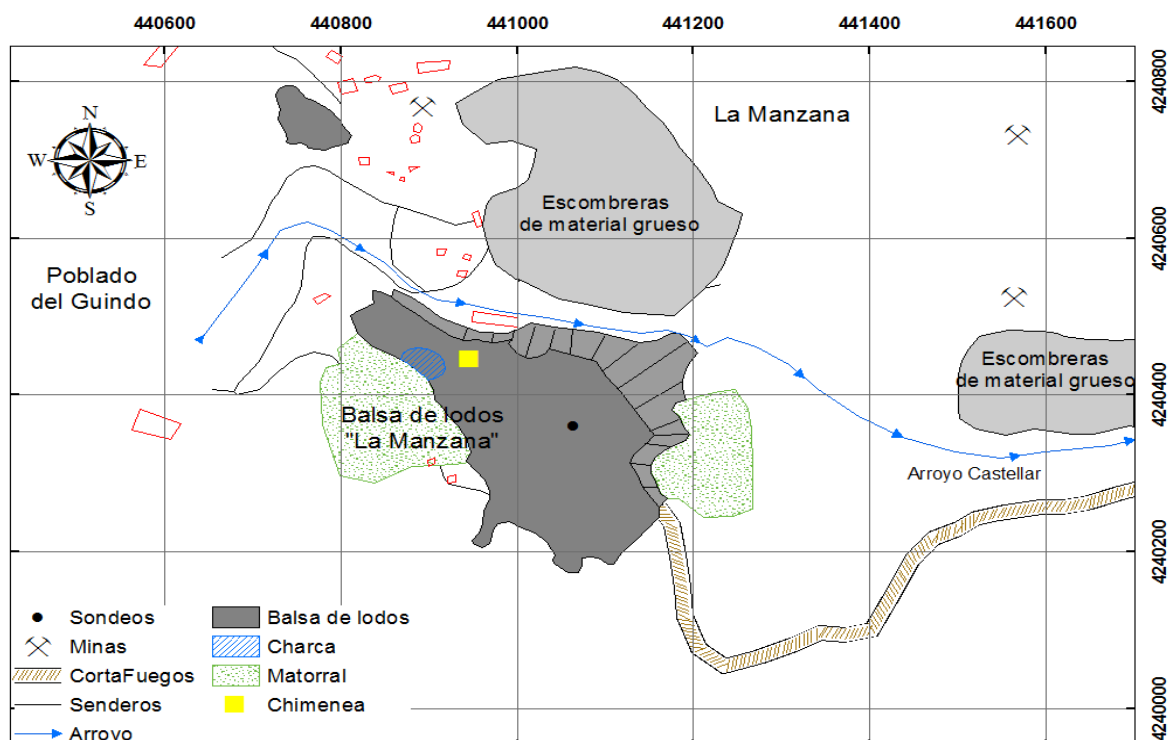


Figura 6.8. Localización de los sondeos de investigación en la balsa de lodos de La Manzana.

El número de muestras obtenidas fue en total de 16, a lo largo de un perfil vertical que alcanzó una profundidad de 27.1 metros. La elección de estas se realizó en base a los mismos criterios que en el caso de La Aquisgrana. Las determinaciones realizadas han sido pH, textura, CaCO_3 , sulfuro, humedad, carbono orgánico total (C.O.T.) y contenido total en metal(oid)es (As, Cu, Fe, Mn, Pb, Rb, Sr y Zn).

Las cantidades de metales y metaloides obtenidas en los sedimentos están recogidas en la tabla 6.3. En ella se observa que los elementos más abundantes son Fe, Pb, Mn, As y Zn. Al igual que en el caso anterior de La Aquisgrana, el Fe sigue siendo el elemento de mayor riqueza, con concentraciones medias de 16448 mg/kg. El Pb es el siguiente elemento en abundancia y presenta una concentración media cercana a 1400 mg/kg. Mn, As y Zn se encuentran en concentraciones menores; de este modo, la balsa contiene 517 mg/kg de Mn, 159 mg/kg de As y 126 mg/kg de Zn. Cu, Sr y Rb también se han identificado, pero en cantidades pequeñas. En esta presa de lodos, solo Pb (en la muestra obtenida a 5.9 metros de profundidad) y As (en todas las muestras) superan claramente el umbral máximo permitido por la ley en suelos de uso industrial (Junta de Andalucía, D18/2015).

Tabla 6.3. Contenido en metales y metaloides presentes en los sedimentos de balsa de lodos de La Manzana.

		mg/kg							
	Prof. muestra (m)	Pb	Zn	Cu	As	Mn	Sr	Rb	Fe
Sedimentos	1	1118.3	144.6	10.0	251.1	379.7	17.4	69.8	11486.0
	2.5	1108.0	159.7	11.0	157.0	511.5	22.1	74.8	16882.5
	4	1862.7	140.6	13.4	221.1	402.1	21.7	69.2	13849.5
	5.9	3096.8	197.3	14.6	154.7	366.3	23.5	71.0	14403.1
	6.1	2577.3	175.7	23.5	158.6	365.4	20.5	73.8	13469.0
	8	788.7	173.7	9.9	119.0	758.2	22.1	75.1	15132.4
	11.7	712.3	191.8	7.3	122.4	584.7	20.1	72.9	17576.6
	14.6	916.7	52.2	7.1	211.1	368.9	16.2	71.3	12812.3
	16.7	887.6	124.9	9.3	115.2	571.4	23.0	77.9	18061.7
	18.4	1203.1	134.8	9.7	135.2	572.3	21.1	82.4	18071.0
	21.8	1185.2	76.6	8.8	140.9	724.8	20.1	68.8	19487.6
	23	1303.5	116.0	9.1	115.9	695.1	21.5	80.9	18580.9
	24.3	716.3	86.8	-	98.8	493.6	16.7	70.8	14436.0
	26.3	2364.0	90.7	10.4	246.7	553.1	20.8	75.5	16666.1
	26.9	2380.6	128.7	10.9	267.5	873.1	21.3	76.7	26289.2
Filitas	27.1	148.0	18.4	10.9	23.4	51.8	123.9	163.3	15970.8
	Contenido medio	1398	126	11	159	517	27	79.6	16448
	Máx. permitido	2750	10000	10000	40				



Figura 6.9. Chimenea de drenaje de La Manzana.

El gráfico de la fig. 6.10 muestra la variación en profundidad de los metales y metaloides que han sido analizados en esta balsa de lodos.

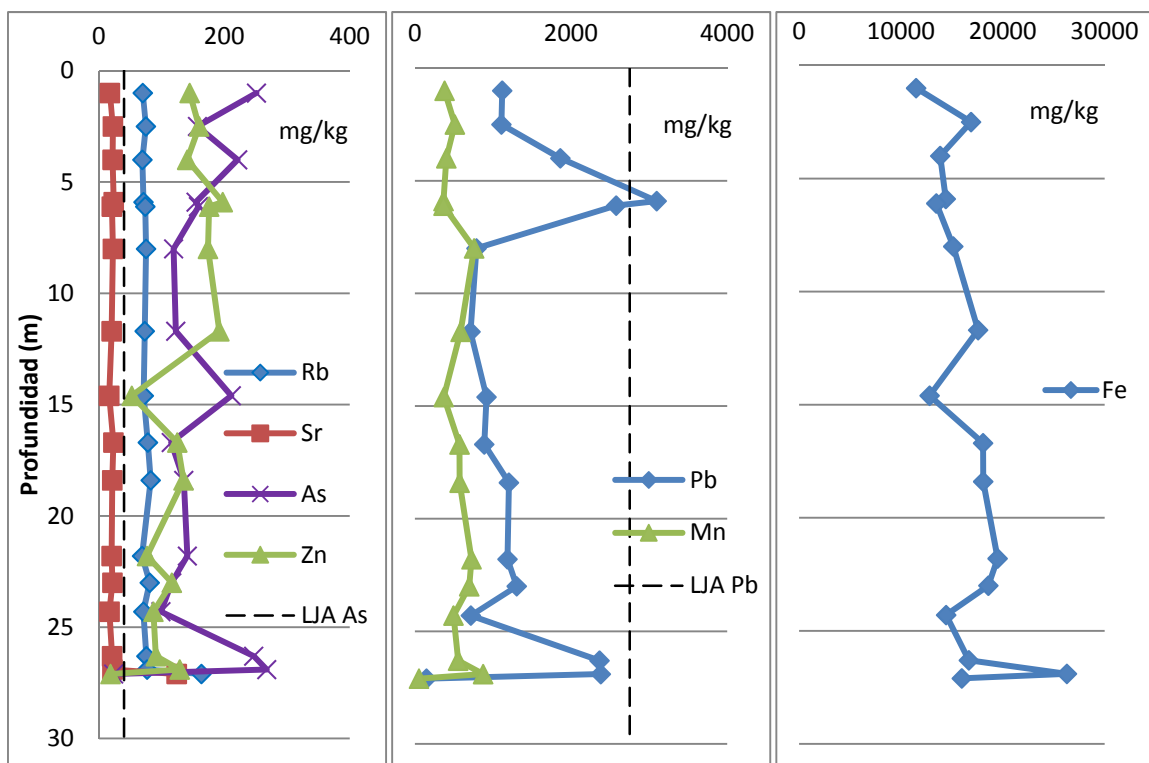


Figura 6.10. Variación en profundidad de la concentración de metales y metaloides en los sedimentos de la balsa de La Manzana y límites establecidos por la Junta de Andalucía (LJA) para suelos contaminados.

La distribución de los metal(oid)es en profundidad permite identificar una relación clara entre los perfiles de Fe y Zn, aunque también presenta parecido con ellos el perfil de Mn. As y Pb se muestran más independientes, sin tener relación prácticamente con ninguno de los otros elementos. Por otro lado, cabe destacar que existe un tramo en el perfil entre los 4 y 6.1 metros

de profundidad donde se han apreciado importantes variaciones, especialmente en el caso del Pb. Esta pequeña franja, más concretamente en torno a los 6 metros de profundidad, va a representar una zona de cambios como se verá en los siguientes apartados.

Textura, pH, CaCO_3 , sulfuro, humedad y carbono orgánico total (C.O.T.) han sido otros de los parámetros analizados (tabla 6.4).

Tabla 6.4. Resultados obtenidos para los diferentes parámetros fisicoquímicos analizados en los sedimentos de La Manzana.

	Prof. Muestra (m)	pH	CaCO_3 (%)	S^{2-} (%)	Humedad (%)	C.O.T. (%)	Arcilla (%)	Limo (%)	Arena (%)
Sedimentos	1	8	5.4	0.11	9.0	0.5	5	5	90
	2.5	8.1	5.2	0.23	16.2	0.4	12.5	27.5	60
	4	8.2	4.1	0.23	8	0.5	15	20	65
	5.9	7.7	3.2	0.27	12.5	0.4	10	22.5	67.5
	6.1	7.8	3.7	0.23	12.7	0.4	17.5	22.5	60
	8	7.6	5.2	0.27	15.6	0.3	10	15	75
	11.7	8.1	5.8	0.28	10.6	0.7	15	20	65
	14.6	7.8	4.2	0.23	10.7	0.6	15	25	60
	16.7	7.8	4.8	0.25	14.2	0.6	15	35	50
	18.4	7.9	5.5	0.28	13.2	0.6	25	30	45
	21.8	8	6.5	0.25	15.9	0.7	15	40	45
	23	8	5.2	0.17	19.2	0.6	20	30	50
	24.3	8	5.6	0.12	16.9	0.6	15	20	65
	26.3	7.9	4.6	0.17	22.0	0.5	20	35	45
	26.9	7.8	4.6	0.29	24.7	0.5	22.5	35	42.5
Filitas	27.1	7.1	1.5	0.4	19.5	1.3	20	12.5	67.5
	Máximo	8.2	6.4	0.4	24.9	1.3	25	40	90
	Mínimo	7.7	3.2	0.11	8	0.3	5	5	42.5
	Media	7.8	4.7	0.2	15.1	0.57	15.8	24.7	59.5

En lo referente al pH, cabe destacar que se presenta con valores cercanos a 8 en todo el perfil de sedimentos, llegando a ser de 7.1 en las filitas. El valor máximo es de 8.2, que se encuentra a 4 metros de profundidad, y el mínimo es de 7.6, a 8 metros de profundidad. Este valor de pH alcalino se considera asociado, como en el caso de La Aquisgrana, a los aditivos (mayoritariamente carbonatos) incorporados para favorecer la extracción de la galena.

Los valores de CaCO_3 en La Manzana se encuentran entre 6.5 y 3.2 %. Salvo en algunos puntos, presentan una concentración más elevada y regular que en La Aquisgrana.

En cuanto al contenido en carbono orgánico total (C.O.T.), cabe destacar que es bajo, pero con cantidades prácticamente el doble a las encontradas en La Aquisgrana, con valores entre 0.3 y 0.7 %. Se observa como desde la superficie hasta los 11.7 metros los residuos mineros presentan los valores mínimos registrados y a partir de esa profundidad el contenido aumenta y se mantiene más o menos constante.

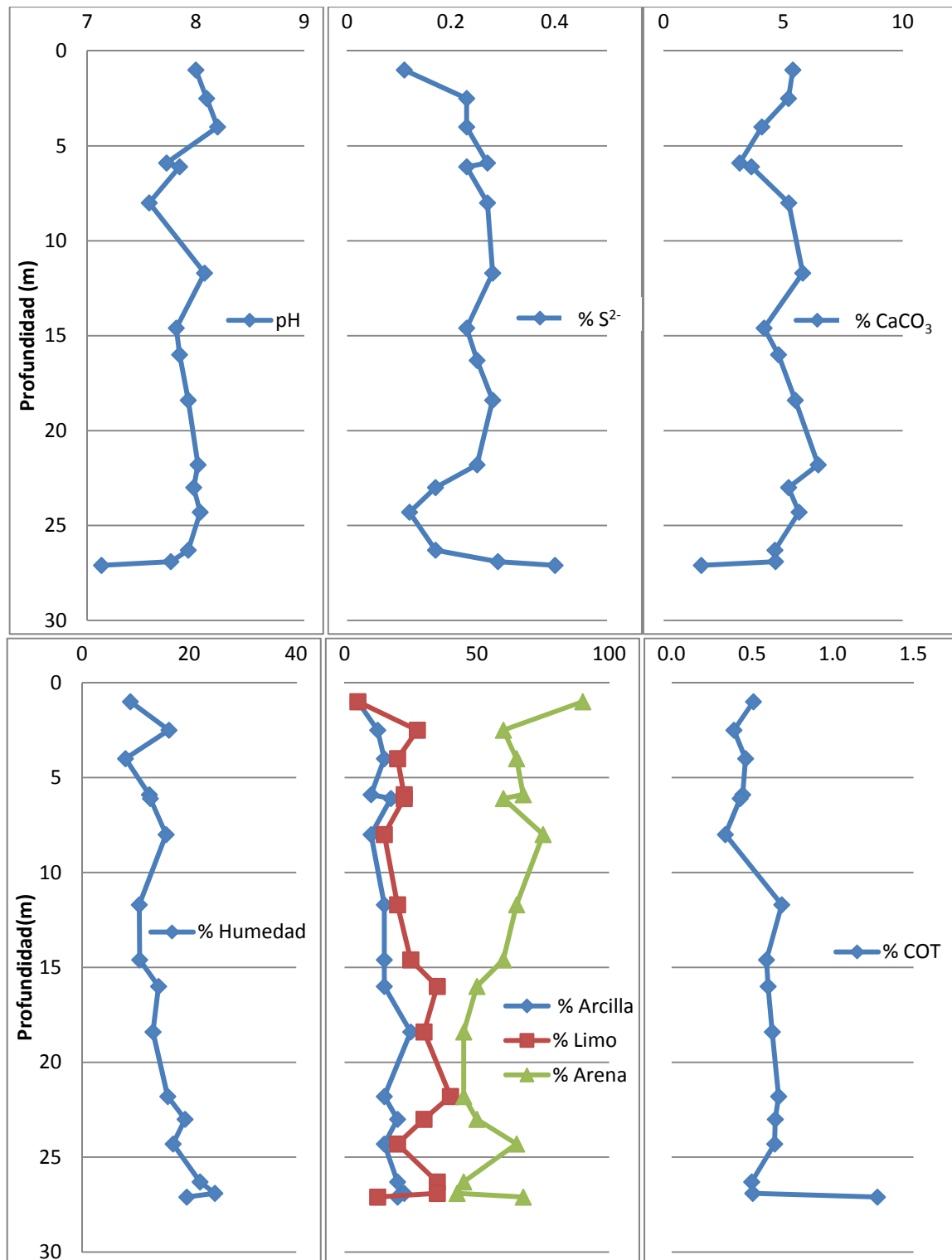


Figura 6.11. Variación en profundidad de parámetros fisicoquímicos de los sedimentos de La Manzana.

Al igual que en el caso de la Aquisgrana, los resultados obtenidos indican que el porcentaje de carbono orgánico total (C.O.T.) es bajo. Por tanto, el carbono total va a estar compuesto casi en su totalidad por carbono inorgánico, fundamentalmente por CaCO_3 (fig. 6.11).

El contenido en S^{2-} no supera en ningún caso el 0.3% y sus valores varían entre 0.11 y 0.28 % en los sedimentos de la balsa. Presenta menor cantidad de sulfuros que La Aquisgrana, pero esto se corresponde también con una menor concentración de todos los metal(oid)es estudiados

hasta el momento. En cualquier caso, sigue superando el límite establecido por la Unión Europea en su directiva 2006/21CE para residuos.

La humedad determinada en laboratorio es otro de los parámetros que se ha tenido en cuenta. En este caso, corresponde a condiciones de estiaje, ya que los sondeos se perforaron en junio de 2013. Los valores más elevados se encuentran en torno al 25%, que es la zona saturada.

En el caso de la textura presentada por estos sedimentos, cabe destacar que mayoritariamente está constituida por una componente arenosa y en menor medida contiene limos y arcillas (fig. 6.11 y tabla 6.4). No obstante, presenta variaciones en profundidad que hacen pensar que la balsa de lodos no tiene una textura arenosa uniforme, sino que existen pequeñas laminaciones de niveles de finos intercaladas.

La comparación de los perfiles estudiados permite conocer las relaciones existentes entre los parámetros analizados y de este modo poder comprender lo que puede estar ocurriendo en el interior de la balsa minera. De modo general, se observa una correspondencia entre los perfiles de pH y el CaCO_3 , tal y como era de esperar. Con respecto a los metal(oid)es, cabe destacar que el sulfuro presenta una fuerte relación con el Fe, y este a su vez con Zn y Mn, con perfiles prácticamente idénticos. Esto parece indicar que las condiciones tras el proceso de depósito favorecieron un comportamiento parecido entre ellos. Sin embargo, As y Pb tienen unos perfiles diferentes al resto. En el caso del As podría deberse al efecto del pH elevado que existe en la balsa de lodos y que podría favorecer su liberación y movilización en el seno de la balsa. Por su parte, el Pb experimenta un elevado incremento a los 6 metros de profundidad con valores que superan los 3000 mg/kg, que coincide con un incremento de S^{2-} y del material fino, y con valores mínimos de CaCO_3 y pH. Este incremento podría deberse a que el Pb se encuentra ligado a los sulfuros y es liberado por la bajada de pH y la baja concentración de CaCO_3 .

Precisamente, se observa que las concentraciones de metal(oid)es presentan una fuerte relación con el perfil de distribución de texturas. Hay que destacar que la fracción fina es la que parece tener mayor relación con la concentración metálica, como se observa a las profundidades de 6 y 26.9 metros. Del mismo modo, esta fracción fina presenta una fuerte relación con la humedad, que a su vez lo hace con el contenido metálico. Justo al contrario ocurre cuando se produce un aumento en el contenido de arenas, como en 24.6 metros, con el cual se produce uno de los mínimos relativos en cuanto a concentración metálica, así como en humedad.

Por otro lado, existe un mínimo relativo a 14.6 metros en casi todos los perfiles de metal(oid)es, así como de carbonatos, pH y S^{2-} . Este descenso puede atribuirse a ser un nivel de granulometría más grosera, puesto que como se ha visto anteriormente todos estos constituyentes parecen estar más relacionados con la fracción arcilla que con otra fracción.

6.2.2 Análisis de datos registrados por los sensores

Los datos recogidos por los sensores se muestran en la figura 6.12 e incluyen un periodo de registro de dos años de duración. Tal y como se ha descrito en el capítulo de metodología, los resultados presentados en el gráfico de la figura 6.12 recogen como primer registro el correspondiente a octubre de 2013, tres meses tras la instalación de los sensores.

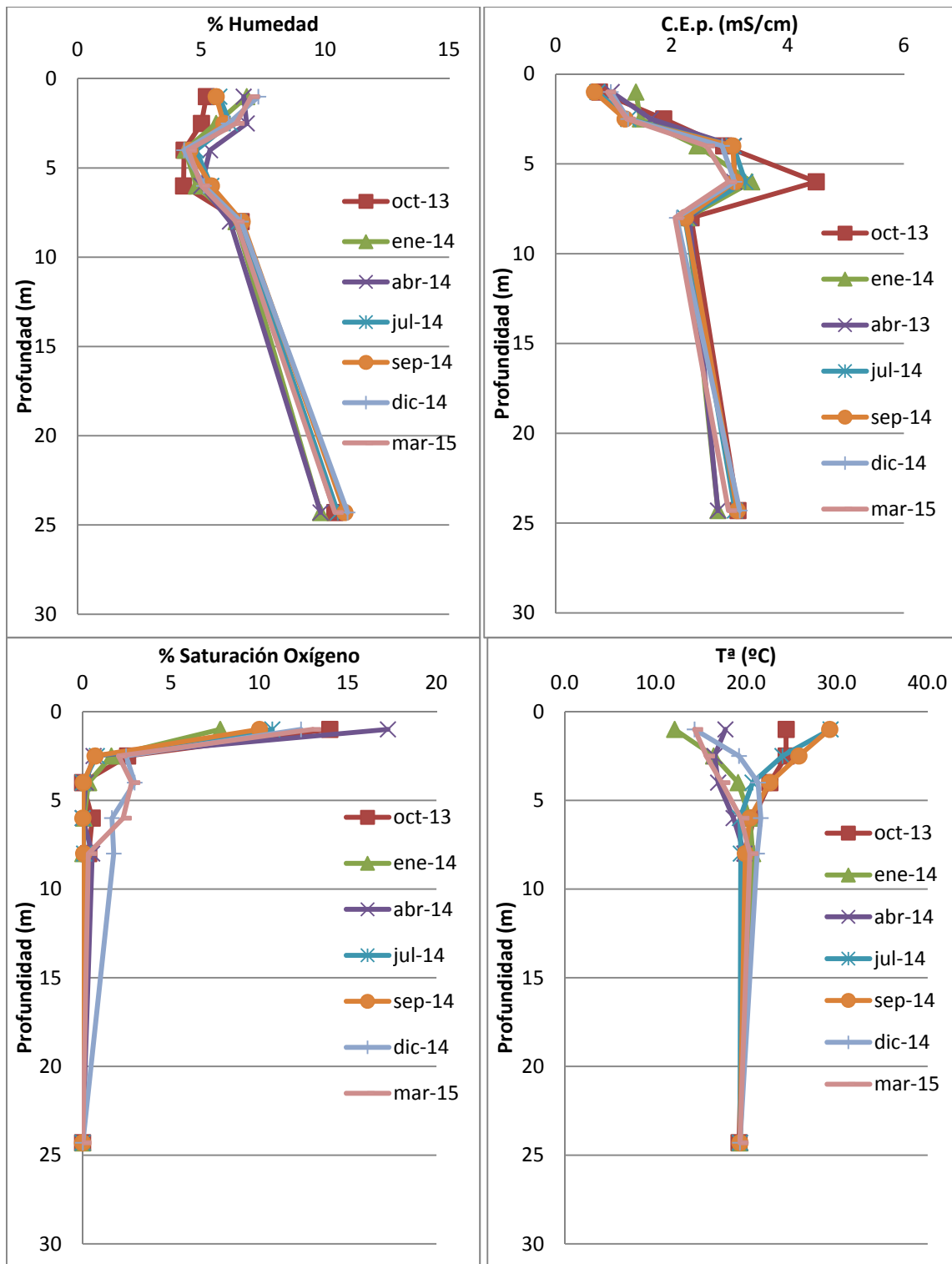


Figura 6.12. Variación con la profundidad de humedad, conductividad eléctrica (C.E.p.), saturación de oxígeno y temperatura en la balsa de La Manzana (registros realizados entre octubre de 2013 y marzo de 2015).

En los gráficos de la figura 6.12 se presentan las medidas de humedad, temperatura, C.E.p. y oxígeno obtenidas por los sensores en las diferentes profundidades.

El primer grupo de sensores se ubicó a 24.30 metros de profundidad, un par de metros por encima de la superficie freática.

En esta ocasión, todo el espesor de la balsa de lodos que ha sido monitorizado por los sensores se encuentra fuera de la zona saturada. Las pequeñas variaciones que muestran los datos de humedad se deben al efecto de las oscilaciones del nivel freático que se encuentra un par de metros por debajo. De este modo, al subir el nivel freático, la humedad se incrementa y con ella el valor de la C.E.p. Estos valores reflejan que se trata de sedimentos con un alto contenido salino: de hecho, muestran mayores valores de C.E.p. que en La Aquisgrana, pese a presentar menor humedad en sus sedimentos.

Claramente, los 6 metros más superficiales son los que presentan mayor respuesta a las variaciones meteorológicas. La temperatura es prueba de ello, puesto que es a esta profundidad donde parece estabilizarse y sufrir leves variaciones. Destaca en este tramo superior la escasez de humedad, con valores siempre inferiores a 7,5 %. El valor de la C.E.p. aumenta a medida que se profundiza, desde 0.6 mS/cm en superficie hasta llegar a los 6 metros, donde se registra un pico máximo muy característico con valores que superan en algunos casos los 4 mS/cm, lo que puede indicar la existencia de una zona de concentración mineral (fig. 6.12).

Se observa que en general la cantidad de O_2 desciende a los 3 metros, pero en algunos casos el O_2 se ha encontrado presente en pequeñas cantidades hasta llegar a los 8 metros de profundidad. Normalmente esto ha ocurrido en épocas húmedas y tras un evento lluvioso, lo que podría explicarse mediante una introducción del O_2 por la propia agua de infiltración. En cuanto a la saturación de oxígeno se podría decir, en una primera interpretación, que el límite de oxidación se encuentra a los 3 metros, donde desaparece el oxígeno disuelto durante la mayor parte del año.

Al comparar los datos registrados por los sensores con los procedentes del análisis de los sedimentos, se podría decir que la parte oxidada de la balsa de lodos coincide con una zona de lavado. Concretamente, en superficie se observan los valores más bajos de pH, así como de C.E.p., S^{2-} y metal(oid)es, que van aumentando a medida que se profundiza en el interior de la balsa. Desde los 3 metros en adelante se produce un incremento progresivo, particularmente de las concentraciones de S^{2-} , Zn y Pb, hasta los 6 metros de profundidad, donde este último elemento alcanza su valor máximo (>3000 mg/kg). Este aumento se correlaciona perfectamente con el pico máximo de la C.E.p. registrado por los sensores (fig.6.10 y 6.12); además, este nivel también presenta un incremento en la fracción fina. Con estos datos cabe interpretar que a los 6 metros se localiza un nivel de acumulación, enriquecido en metal(oid)es.

En cuanto al escaso desarrollo de la zona superior oxidada, varios factores son los encargados de que el nivel de oxidación se sitúe a tan solo 3 metros de profundidad y no haya avanzado más, como ocurre en la balsa de La Aquisgrana. Claramente influye la concentración de S^{2-} , que es el encargado de consumir gran parte del oxígeno que penetra en los sedimentos de la balsa, aunque en esta ocasión su concentración es menor que en La Aquisgrana. No obstante, es importante destacar que la concentración de carbono orgánico es el doble que en el caso de La Aquisgrana. Otro factor a tener en cuenta en esta balsa es la humedad, puesto que las medidas realizadas en laboratorio indican que aumenta hasta 16 % a 2.5 metros de profundidad, en un pequeño nivel de finos. Este incremento no ha sido detectado por los sensores debido a que se trata de niveles de muy pocos centímetros de espesor. Por tanto, esta mayor humedad ligada a un incremento en la concentración de finos puede contribuir a disminuir la difusividad del oxígeno y hacer que el espesor oxidado sea menor que en el caso de La Aquisgrana, a pesar de haya

transcurrido el mismo tiempo desde su clausura. En cualquier caso, la velocidad de oxidación en esta balsa de lodos sería de unos 10 cm/año, por lo que se considera elevada comparada con los estudios de otras balsas de características parecidas.

Por otro lado, al igual que en el caso de La Aquisgrana, se producen fluctuaciones muy importantes en el contenido de oxígeno en los primeros metros. En este caso también se realizó un estudio comparativo con otras de las variables analizadas (fig. 6.13).

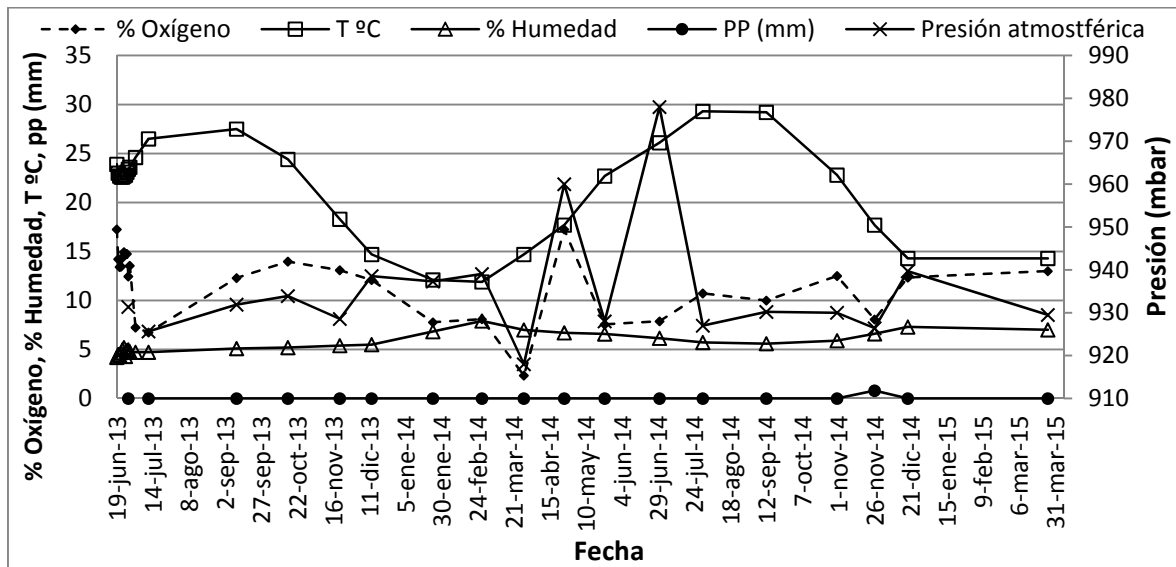


Figura 6.13. Comparación de la variación del contenido en oxígeno con las diferentes variables registradas a 1 metro de profundidad en la balsa de La Manzana.

Ninguna de las variables consideradas, como humedad, temperatura, presión atmosférica o precipitación, parecen justificar las oscilaciones de la concentración de oxígeno registradas.

6.2.3 Análisis de las aguas del interior y del entorno de la balsa

La balsa de lodos de La Manzana presenta una serie de puntos de agua, tanto en su seno como en los alrededores, que tienen un gran interés para su estudio hidroquímico. En concreto, son cinco puntos los que se han muestreado y han permitido realizar este estudio. En la figura 6.14 se indica la localización de estos puntos de muestreo, identificados con la letra M cuando corresponden a aguas superficiales y como MM en el caso de las aguas de mina de La Manzana. Así pues, el primer punto corresponde a un pequeño arroyo aguas arriba de la balsa que solo presenta agua en épocas de precipitación, pero que recoge las aguas de una serie de escombreras de gruesos que se encuentran en la zona de cabecera (M-1). El punto MM-2 corresponde a un pequeño dren situado en el pie de la balsa minera y que recoge el lixiviado de la balsa. Otro punto es MM-3: se trata del piezómetro instalado para este estudio en el sector central de la balsa y que permite muestrear la zona saturada. M-4 es una pequeña charca que se forma en épocas húmedas en el borde NW de la balsa, mientras que M-5 se localiza a unos 2 metros aguas abajo de la zona de descarga del dren de la balsa y corresponde a un pequeño arroyo donde terminan mezclándose los drenajes procedentes de la balsa y las aguas superficiales que la circundan. Cabe señalar que en épocas de estiaje el agua que circula por este punto corresponde en su totalidad al agua del drenaje de la balsa (fig. 6.14). Además, es importante mencionar que los años en los que

se ha realizado este estudio hidroquímico el estiaje se ha prolongado hasta bien entrado el otoño. Concretamente, en 2013, durante todo el verano y hasta finales del mes de diciembre no se registraron importantes precipitaciones. Por su parte, en 2014 las primeras lluvias tras el verano se iniciaron en noviembre.

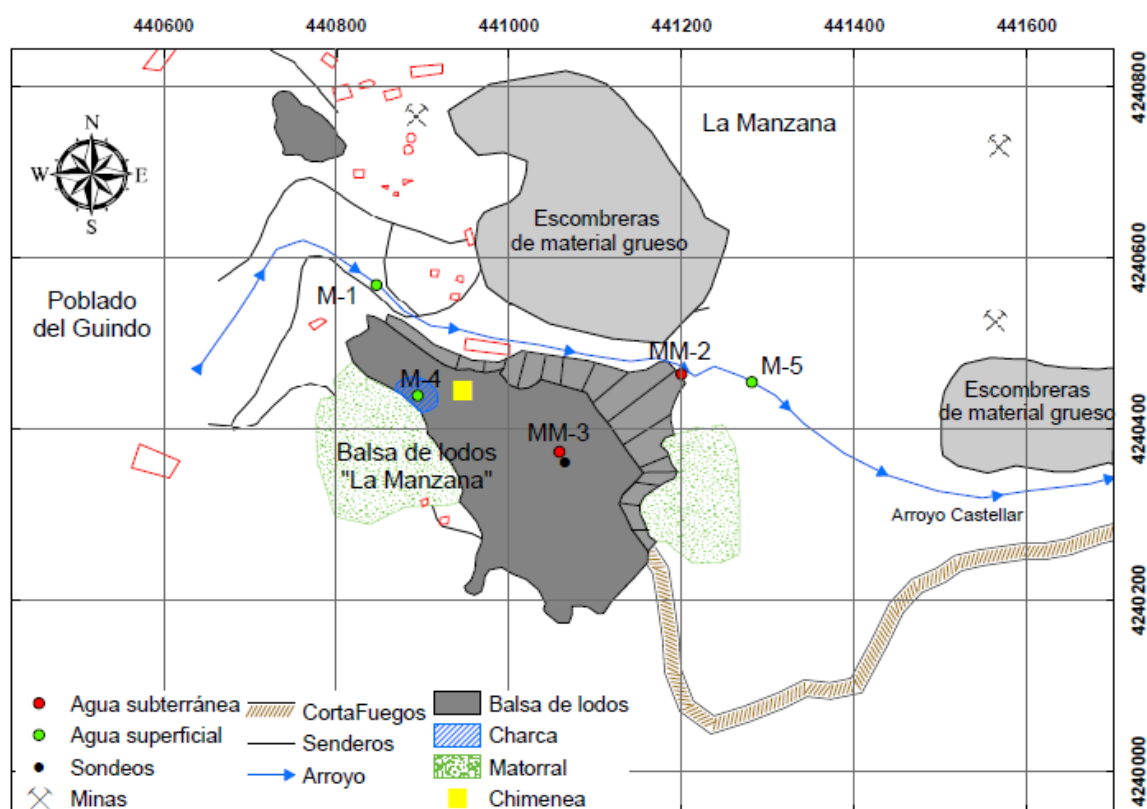


Figura 6.14. Mapa de situación de la balsa de lodos de La Manzana y localización de los puntos de muestreo de aguas.

Para estas aguas se han determinado in situ parámetros fisicoquímicos (pH, temperatura, conductividad eléctrica, Eh y contenido en oxígeno disuelto) y se han analizado constituyentes mayoritarios, minoritarios y trazas (tablas 6.5 y 6.6; tabla XV A y B, Anexo).

En total se realizaron 15 campañas de muestreo de aguas. Solo en seis se han analizado constituyentes mayoritarios, mientras que los elementos minoritarios y trazas se han analizado en todas las campañas.

Los resultados obtenidos para constituyentes mayoritarios se han representado en el diagrama de Piper de la figura 6.15.

Tabla 6.5. Parámetros fisicoquímicos y constituyentes mayoritarios en las aguas del entorno de La Manzana registradas durante las diferentes campañas llevadas a cabo entre 2013 y 2014. La profundidad del nivel piezométrico aparece resaltada en negrita; nd, no detectado; nm, no medido.

Código	Toponimia	Fecha-Campaña	C.E. ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	T °C	pH	eH (mVol)	O ₂ (mg/L)	Q (L/s)/ Prof.(m)	Concentración (mg/L)							
									Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	NO ₃ ²⁻
M-1	Arroyo Castellar (aguas arriba)	21/03/2013	266	11.6	7.5	387.2	10.2	15	19.3	12.5	3	0.6	8	85.3	42.6	nd
		05/04/2013	306	11.8	8.3	309.2	10.6	12	22.1	16	6.7	2.1	9.9	98.3	48.8	1.8
MM-2	Dren La Manzana	05/04/2013	1261	13.9	7.2	278.3	10.2	5	96.2	104	13.5	12.4	19.2	637.8	91.5	14.3
		07/11/2013	3670	18.2	6.6	249.4	7.5	2.5	390.5	435.7	34.4	50.4	33.8	2478	109.8	7
		27/02/2014	1300	13.6	7.1	265.2	9.3	4	107.4	111	15.8	14.6	19.2	657	91.5	3.6
		30/06/2014	3090	17.9	6.5	277.9	7.7	1	305.5	354.2	31.5	44.8	34.7	2175	109.8	7.3
MM-3	Piezómetro La Manzana	02/07/2013	4070	21.7	6.6	180.3	2.3	26.41	562.1	408.3	23	109.2	16.4	2993	170.8	6.7
		07/11/2013	3980	18.5	6.9	314.9	3.6	27.27	520.3	389.1	34.2	96.2	17.3	2678.6	176.9	7.1
M-4	Charca La Manzana	05/04/2013	404	12.3	8.4	362.4	11.7	nm	31	19.9	9.3	9.4	15.7	106.4	97.6	5
		27/02/2014	657	11.8	7.9	357.6	14.2	nm	42.6	35.2	18.8	13.6	28.3	199.7	61	1.9
M-5	Arroyo Castellar (aguas abajo)	05/04/2013	659	12.3	8.1	265.7	10.9	30	52.51	46	6.7	4	11	315.8	61	2.9
		27/02/2014	1291	12.3	7.4	206.6	10.3	10	111.8	117	11.8	10.8	15.6	650.3	73.2	3.9
		30/06/2014	3230	20	6.7	277.9	7.7	1	305.5	354.2	31.5	44.8	34.7	2175	109.8	7.3

Tabla 6.6. Parámetros fisicoquímicos y contenidos en metal(oid)es en las aguas del entorno y del dren La Manzana registradas durante las diferentes campañas llevadas a cabo entre 2013 y 2014 (nd: no detectado; nm: no medido).

Código	Toponimia	Fecha-Campaña	C.E. ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	T °C	pH	eH (mVol)	O ₂ (mg/L)	Q (L/s)/ Prof.(m)	Concentración ($\mu\text{g}/\text{L}$)															
									Al	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Ga	Mn	Ni	Pb	Rb	Se	Sr	Zn
M-1	Arroyo Castellar (aguas arriba)	21/03/2013	266	11.6	7.5	387.2	10.2	15	45	4	43	1	1	1	1	312	2	5	2	7	5	nd	73	61
		05/04/2013	306	11.8	8.3	309.2	10.6	12	53	6	51	2	2	1	3	386	3	7	4	12	4	nd	80	84
MM-2	Dren La Manzana	21/03/2013	1360	13.6	6.5	241.1	9.8	3	39	9	33	3	73	nd	3	8144	2	1190	47	11	10	nd	158	287
		05/04/2013	1261	13.9	7.2	278.3	10.2	5	26	8	38	2	73	nd	1	9002	2	1200	47	7	10	1	164	189
		07/11/2013	3670	18.2	6.6	249.4	7.5	2.5	488	39	24	2	366	2	72	49533	22	7604	256	108	20	1	309	333
		12/12/2013	3650	18.3	6.2	272.2	7.6	3	38	14	32	nd	4	1	25	1045	30	3021	5	12	28	1	477	549
		24/01/2014	2070	15.6	6.5	294	8.5	3	70	43	47	3	207	4	5	13348	2	2983	142	57	29	2	440	418
		27/02/2014	1300	13.6	7.1	265.2	9.3	4	53	28	52	2	136	3	3	10701	3	2016	95	25	19	2	285	467
		28/03/2014	3320	16	6.7	299.6	7.7	1	66	39	45	3	290	1	3	20108	2	3844	180	49	35	2	435	296
		25/04/2014	2540	17.4	6	330.1	7.1	2	204	52	nm	11	413	2	6	25067	4	5378	260	47	45	1	520	1250
		23/05/2014	3230	17.9	6.5	368.4	6.7	1	100	34	nm	3	361	1	2	24035	35	4444	211	31	33	2	341	323
		30/06/2014	3090	17.9	6.5	277.9	7.7	1	68	38	nm	3	420	1	5	24972	26	4993	304	27	40	2	409	627
		30/07/2014	2850	17.4	6.4	295.2	7.8	1	74	39	nm	4	433	2	4	21751	23	5106	252	28	42	2	422	379
		12/09/2014	2540	16	6.2	320.5	5.9	3	244	47	nm	4	588	1	3	25238	2	5907	350	20	56	2	620	505
		31/10/2014	2070	15.6	6.1	nm	nm	1	366	65	nm	3	567	1	8	21846	2	5738	340	79	57	2	637	640
		26/11/2014	1360	13.9	6	nm	4.6	2	215	48	nm	3	499	nd	5	24333	3	5332	295	26	52	2	581	496
		19/12/2014	1300	13.6	5.9	nm	4.5	4	345	54	nm	3	565	1	4	23369	2	5816	333	46	54	2	614	511

Tabla 6.6 (continuación). Parámetros fisicoquímicos y contenidos en metal(oid)es en las aguas del entorno y del piezómetro de La Manzana registradas durante las diferentes campañas llevadas a cabo entre 2013 y 2014 (nd: no detectado; nm: no medido).

Código	Toponimia	Fecha-Campaña	C.E. ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	T °C	pH	eH (mVol)	O ₂ (mg/L)	Q (L/s)/ Prof.(m)	Concentración ($\mu\text{g}/\text{L}$)															
									Al	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Ga	Mn	Ni	Pb	Rb	Se	Sr	Zn
MM-3	Piezómetro La Manzana	02/07/2013	4070	21.7	6.6	180.3	2.3	26.41	16	48	29	nd	22	nd	3	12997	1	3537	22	18	57	1	678	125
		07/11/2013	3980	18.5	6.9	314.9	3.6	27.27	13	25	27	nd	5	1	nd	1770	25	1426	7	nd	25	1	429	55
		12/12/2013	4210	19.2	6.8	328.7	4.9	27.46	82	36	17	2	391	1	5	27909	55	4962	272	4	22	1	346	470
		24/01/2014	3940	18.2	6.8	336	4.7	27.52	22	nd	nd	nd	24	3	7	2374	470	4060	28	nd	nd	nd	1	859
		31/10/2014	3950	21.5	6.4	nm	nm	27.38	29	31	nd	1	5	nd	23	1276	2	1592	8	27	54	2	786	379
		26/11/2014	1869	19	6.6	nm	3.03	27.09	17	22	nd	1	9	nd	5	688	4	2068	5	28	32	nd	394	288
		19/12/2014	3680	20.4	6.6	nm	2.33	27.33	60	23	nd	3	13	1	9	1149	4	2727	11	62	47	2	666	323
M-4	Charca La Manzana	21/03/2013	316	14.5	8.3	401	11.5	nm	55	7	81	3	2	1	6	479	4	19	7	17	4	4	73	152
		05/04/2013	404	12.3	8.4	362.4	11.7	nm	39	13	89	2	67	1	4	508	4	9	8	15	5	3	92	148
		24/01/2014	900	10.7	8	340	11.3	nm	77	24	62	2	67	3	4	660	3	479	34	42	16	2	247	334
		27/02/2014	657	11.8	7.9	357.6	14.2	nm	50	10	108	1	15	3	3	546	5	300	53	19	7	2	155	397
		28/03/2014	1640	17.7	4.4	425.7	11	nm	1664	32	84	4	8	1	17	616	4	1090	123	829	8	2	164	820
		25/04/2014	982	24.1	3.5	466.2	10.8	nm	1567	32	nd	8	67	3	15	1481	6	1049	157	902	15	3	168	1317
		21/03/2013	670	13.1	8.3	227.8	10.6	20	11	5	41	2	23	nd	2	2261	3	427	17	10	6	nd	91	143
M-5	Arroyo Castellar (aguas abajo)	05/04/2013	659	12.3	8.1	265.7	10.9	30	27	9	63	2	11	nd	2	1827	3	211	10	11	5	nd	91	157
		24/01/2014	2080	12.2	7	237.4	9.9	9	31	24	24	2	83	2	3	4191	1	1250	74	21	21	3	347	23
		27/02/2014	1291	12.3	7.4	206.6	10.3	10	39	13	43	1	78	4	2	6064	2	1162	59	36	15	2	260	208
		28/03/2014	2420	14.3	7.1	203.9	9.3	4	29	17	39	2	141	nd	2	9892	2	2026	107	17	24	2	327	154
		25/04/2014	2410	15.2	7.3	214	9.2	4	39	29	nd	3	207	1	2	13051	3	2815	154	16	36	1	440	319
		23/05/2014	2910	17.3	6.7	nm	8.5	2	34	20	nd	3	148	2	3	10226	26	1983	101	35	25	2	291	184
		30/06/2014	3230	20	6.7	277.9	7.7	1	68	38	nd	3	420	1	5	24972	26	4993	304	27	40	2	409	627
		30/07/2014	3340	20	6.5	nm	7.8	1	74	39	nd	4	433	2	4	21751	23	5106	252	28	42	2	422	379
		12/09/2014	3420	20.7	6.5	nm	5.9	3	244	47	nd	4	588	1	3	25238	2	5907	350	20	56	2	620	505
		31/10/2014	3580	19.6	6.1	nm	nm	1	366	65	nd	3	567	1	8	21847	2	5739	340	79	57	2	637	640
		26/11/2014	1793	15.6	7.1	nm	4.8	2	45	24	nd	2	152	1	3	11274	2	1900	109	18	36	1	468	273
		19/12/2014	3350	13.9	6.9	nm	6.4	5	96	31	nd	2	201	1	4	11671	2	2388	159	26	38	2	493	352

El punto MM-2 corresponde al dren situado en la base de la balsa (fig. 6.14 y 6.16). Como se ha descrito anteriormente, es el encargado de recoger los lixiviados de la balsa y el drenaje de un filón situado al norte. Al igual que ocurría en el caso de La Aquisgrana, esta balsa también contiene los aditivos de carácter alcalino utilizados para una extracción óptima de la galena. El valor de la conductividad eléctrica varía entre 1260 $\mu\text{S}/\text{cm}$, en épocas húmedas, hasta 3670 $\mu\text{S}/\text{cm}$

en estiaje, por lo que cabe considerar que este dren recibe aportes externos como puede ser la entrada por la chimenea de drenaje que se encuentra al descubierto y es una zona de entrada preferencial del agua superficial. Esto podría justificar también el rango de pH detectado en la zona de salida, que varía desde aguas de carácter ácido (pH de 5.9) hasta netamente alcalinas (pH de 7.2). El agua superficial junto con los lixiviados puede producir mezclas, de modo que la salida a través del dren hace que tengan unas características intermedias en épocas húmedas. De hecho, se detectan los valores más constantes de pH en épocas de estiaje, en torno a 6.5, por lo que se deduce que estas aguas corresponden al drenaje del filón, en tanto que las variaciones en los valores de pH se registran en épocas húmedas, al mezclarse con el agua superficial que entra al dren a través de la chimenea. La temperatura también ha variado desde 13 hasta 18.3 °C. Los valores más constantes se han registrado en épocas secas y se sitúan cercanos a los 18 °C; esto refuerza la idea de que en esta época el drenaje corresponde solamente al de las aguas subterráneas. También se aprecian importantes variaciones estacionales en el contenido en O₂, que varía entre 4.5 y 10 mg/L, e igual ocurre con el valor de Eh que varía entre 240 y 368 mV. Por otra parte, se han medido los caudales de vertido que presentan valores en torno a 1 L/s en épocas de estiaje y 5 L/s en épocas húmedas. Los constituyentes mayoritarios también reflejan esta variación estacional: los contenidos en SO₄²⁻ varían entre 600 mg/L en épocas húmedas y más de 2000 mg/L en épocas de estiaje: Por su parte, los cationes como Ca²⁺ y Mg²⁺ también reflejan estas variaciones estacionales. El Ca²⁺ presenta concentraciones máximas, con valores que superan los 300 mg/L, en los periodos de estiaje, mientras que en periodos húmedos se encuentran en torno a 100 mg/L. Por su parte, el Mg²⁺ presenta valores cercanos a 400 mg/L en épocas secas y de algo más de 100 mg/L en épocas húmedas (tablas 6.5. y XVA, Anexo). La facies hidroquímica es sulfatada magnésica (fig.6.15).

En cuanto a los elementos minoritarios y trazas, hay que destacar que como siempre el Fe es el que presenta mayor concentración, con valores entre 1000 y 49000 µg/L, seguido de Mn con concentraciones variables de 1000 a 7600 µg/L. El siguiente más abundante es el Sr, con cantidades entre 150 y 600 µg/L, y ya con cantidades menores aparecen Zn, Al y Pb (tablas 6.6. y XVB, Anexo). Por otro lado, la evolución temporal del contenido en metales y metaloides revela que generalmente las mayores concentraciones se producen en periodos secos, mientras que en periodos húmedos las concentraciones han mostrado tener los valores más bajos. Principalmente ha de deberse a que la chimenea en épocas secas no recoge las aguas de superficie y puesto que en la mayor parte del verano la balsa no presenta zona saturada, el drenaje corresponde al filón. Sin embargo, en épocas húmedas esta chimenea es un punto de entrada de agua superficial al interior de la balsa, hacia la zona del colector del dren.

En el drenaje de verano, en ausencia de zona saturada en la balsa y de ninguna otra circulación superficial, lo que los datos nos marcan son las características del filón. Por tanto, lo que ocurre en épocas húmedas es una modificación de estos parámetros estables debido al efecto de las precipitaciones.

Otra de las muestras que se han tomado corresponde al piezómetro que se encuentra en la balsa de lodos (MM-3). El espesor saturado máximo registrado corresponde a 90 cm. La zona saturada no parece presentar un gran desarrollo en el conjunto de la escombrera, de modo que en las épocas de verano el piezómetro ha llegado a estar seco. Las características fisicoquímicas que presenta son bastante constantes, con pH entre 6.4 y 6.9 y una conductividad eléctrica con

valores medios de 3700 $\mu\text{S}/\text{cm}$. La temperatura es muy indicativa de su naturaleza subterránea, con un valor en torno a 20 °C. El Eh varía entre 180 y 336 mV., y el contenido en O_2 se encuentra entre 2 y 4.9 mg/L.

La facies de esta agua es sulfatada magnésica (fig. 6.15). El contenido en sulfatos es superior a 2800 mg/L, mientras que el HCO_3^- es de poco más de 160 mg/L. Para el caso de los cationes, el Ca^{2+} presenta cantidades superiores a 500 mg/L, seguido de Mg^{2+} , con cantidades en torno a 400 mg/L. Na^+ y K^+ presentan cantidades menores (tabla 6.5. y tabla XVA en Anexo). En cuanto a los elementos minoritarios y trazas, el Fe es el elemento traza más abundante, con valores entre 688 y 27000 $\mu\text{g}/\text{L}$, seguido de Mn, que presenta valores entre 1400 y más de 4000 $\mu\text{g}/\text{L}$. El Sr se muestra como el siguiente elemento más abundante, con concentraciones entre 346 y 786 $\mu\text{g}/\text{L}$. El Zn presenta cantidades menores, aunque llega a alcanzar concentraciones de 860 $\mu\text{g}/\text{L}$, mientras que los demás elementos se encuentran en cantidad mucho menor (tabla 6.6 y tabla XVB en Anexo). Estas variaciones en el contenido metálico se relacionan con los cambios en el nivel del agua en el interior de la balsa, de modo que las mayores concentraciones se suelen dar cuando el agua del piezómetro se encuentra muy cercano a la base de la balsa, es decir, tanto cuando está a punto de secarse como cuando comienza a recuperarse.



Figura 6.16. Drenaje procedente de la balsa de lodos de La Manzana.

M-4 corresponde a una pequeña lámina de agua que se acumula en el sector NW de la superficie de la balsa en épocas húmedas. Se trata de un agua sulfatada magnésica a magnésico-cálcica (fig.6.15), con pH que ha variado desde 3,5 a más de 8. Su carácter efímero hace que la

conductividad eléctrica sea bastante variable, dependiendo del grado de evaporación en el momento del muestreo. Así, se han registrado valores entre 316 $\mu\text{S/cm}$ y 1640 $\mu\text{S/cm}$, siendo los más elevados los medidos en periodos próximos a su total evaporación. La temperatura oscila entre 10 y 24 $^{\circ}\text{C}$ y la cantidad de oxígeno ha estado entre 10.8 y 14.2 mg/L. Podría tratarse de un agua superficial con microorganismos que producen oxígeno, y por eso presenta estos valores tan elevados. Pese a tratarse de agua superficial, el contenido en sulfatos se acerca a los 200 mg/L. En lo que se refiere a metales, el Fe es el más abundante, con concentraciones entre 400 y 1400 $\mu\text{g/L}$, seguido de Mn con valores entre 9 y algo más de 1000 $\mu\text{g/L}$. El Al en estas aguas también se encuentra presente con valores entre 50 y 1600 $\mu\text{g/L}$, mientras que el Zn está entre 150 y 1300 $\mu\text{g/L}$ y el Sr entre 70 y 250 $\mu\text{g/L}$. El Pb también aparece con valores entre 15 y 900 $\mu\text{g/L}$ (tablas 6.5 y 6.6; tabla XVA y B en Anexo). Es importante destacar que las dos últimas campañas se realizaron en condiciones más secas que las anteriores. Por tanto, los datos muestran que los valores de las aguas menos conductivas se registran en periodos más húmedos tras las precipitaciones, mientras que los valores de conductividades eléctricas más altas se registran cuando la balsa estaba más próxima a su evaporación. Bajo estas últimas condiciones, el agua de la charca puede llegar a tener un pH ácido que coincide con un incremento en la concentración de metal(oid)es con respecto a las campañas más húmedas.

Por otro lado, M-5 corresponde al arroyo que recoge las aguas de todo el entorno de la balsa. Cabe destacar que en épocas secas la única agua que parece llevar es la del dren, MM-2, puesto que no se ha detectado ningún aporte más en la zona. La naturaleza de esta agua es sulfatada magnésica (fig. 6.15). Presenta unas características fisicoquímicas variables en el tiempo, de modo que el pH se encuentra entre 6.1 y 8.3, la conductividad eléctrica oscila entre 660 y 3580 $\mu\text{S/cm}$, la temperatura se ha medido entre 12 y 20 $^{\circ}\text{C}$ y la concentración de oxígeno entre 4.8 y 10.9 mg/L. En el caso de los constituyentes mayoritarios, cabe destacar el sulfato, con concentraciones de 315 a más de 2000 mg/L, mientras que HCO_3^- , Ca^{2+} y Mg^{2+} presentan valores que oscilan entre 45 y 354 mg/L. Al igual que ocurría con los drenajes analizados aguas arriba, el Fe presenta variaciones de hasta un orden de magnitud dependiendo de la época del año, debido a la incidencia de la mezcla de agua superficial con los drenajes de la balsa de lodos. Lo mismo ocurre para Mn, Sr y Zn (tabla 6.5. y 6.6; tablas XVA y B en Anexo).

Si consideramos los resultados obtenidos en los puntos muestreados tanto en el interior como en el entorno de la balsa de lodos, podemos indicar que se trata de unas aguas fuertemente influenciadas por los residuos mineros. Por una parte, podemos mencionar el agua procedente de la zona saturada de la balsa de lodos (MM-2 y MM-3). La primera, que es la correspondiente al drenaje por el pie de la balsa, presenta una gran variabilidad a lo largo del tiempo debido a la mezcla con los aportes desde la chimenea de drenaje. Por otro lado, se aprecia claramente la influencia del drenaje del filón, puesto que las cantidades de Fe, Mn, son muy superiores en general en el dren de la balsa (MM-2) con respecto al piezómetro (MM-3). Además, en épocas de estiaje, el piezómetro (MM-3) se ha encontrado seco en muchas ocasiones, mientras que el dren (MM-2) ha continuado vertiendo agua.

Cabe destacar, por tanto, que el entorno minero aporta durante todo el año aguas sulfatadas y cargadas en metales y metaloides, incrementándose la concentración en los periodos de estiaje.

Desde el punto de vista de la legislación ambiental vigente, las afecciones producidas por esta balsa minera representan una amenaza seria para el medio ambiente. Por una parte, el drenaje presenta un aporte importante de metal(oid)es, con valores medios de Fe ($>20000 \mu\text{g/L}$) y Mn ($>4000 \mu\text{g/L}$), que superan los valores del límite de vertido recogidos en el decreto 109/2015 de la Junta de Andalucía. Por otra parte, los valores registrados, sobre todo en periodos de estiaje, en el drenaje del arroyo incumplen las normas de calidad ambiental (RD817/2015) debido a que As ($65 \mu\text{g/L}$), Ni ($350 \mu\text{g/L}$), Pb ($79 \mu\text{g/L}$) y Zn ($640 \mu\text{g/L}$) superan claramente los límites establecidos por este Real Decreto.

En general, cabe destacar que, al igual que en el caso de La Aquisgrana, esta balsa se presenta desprovista de un aislamiento sobre el suelo y la superficie, con objeto de amortiguar los cambios que producen sobre ella los agentes atmosféricos. Esta falta de protección, empezando por la zona superficial, ha favorecido los procesos de lavado y oxidación de los sedimentos en los metros más superficiales. Los datos registrados por los sensores han permitido identificar una zona a 6 metros de profundidad donde se producen grandes concentraciones salinas, que coincide con niveles de material fino que retienen elementos metálicos y no metálicos. Así mismo, gracias a los sensores se ha identificado, a 3 metros de profundidad, la zona donde se produce la desaparición del contenido en oxígeno disuelto debido a que es consumido principalmente por la oxidación de S^{2-} y, en menor medida, por el carbono orgánico contenido en los sedimentos.

Por otro lado, en este caso, al igual que en La Aquisgrana, no se descarta la entrada de agua por zonas laterales de contacto con el sustrato filítico, que facilitaría el flujo hacia la zona saturada. Además, esta balsa presenta un dren basal a través del cual se produce una descarga importante de elementos considerados ambientalmente tóxicos como As, Ni, Pb y Zn.



Capítulo 7. Conclusiones y recomendaciones

El distrito minero de La Carolina fue uno de los más importantes productores de plomo a nivel mundial durante finales del siglo XIX y principios del XX. Debido a la intensa actividad extractiva realizada, gran cantidad de restos han quedado diseminados por todo el paisaje. Concretamente socavones, escombreras de gruesos y balsas de lodos mineros constituyen los principales elementos que tiene un carácter potencialmente contaminante.

Tanto las balsas de lodos como los socavones mineros contienen importantes concentraciones de Fe, Mn, As, Pb, Sr, Zn y S^{2-} que son aportados al medio hídrico mediante drenajes y lixiviados. Este hecho condiciona claramente el equilibrio natural de las aguas y los suelos de su entorno. Cabe destacar que se ha detectado una variabilidad espacial muy importante en el quimismo de estos drenajes que se encuentra relacionada con variaciones en la composición mineralógica de los filones.

Las descargas procedentes de los huecos mineros inundados son recogidas por los dos ríos principales que surcan esta zona del distrito minero: se trata del río Grande y el río de La Campana.

El río Grande se encarga de drenar las aguas de la zona oeste del distrito minero. En su recorrido recoge las aguas que aportan los socavones mineros pertenecientes a los filones Pelaguindas, Los Curas y El Soldado, entre otros. Los dos primeros presentan la particularidad de contener ankerita como ganga carbonatada, en tanto que el Soldado es un filón que además de ankerita presenta calcita y aragonito.

El drenaje del socavón Pelaguindas presenta un pH medio de 6.3, mientras que el de Los Curas drena aguas con valores de pH entre 3 y 6. Ambos socavones drenan aguas con un alto contenido en SO_4^{2-} , Fe y Mn, con valores que en ocasiones superan los 2000 mg/L, 100 mg/L y 28 mg/L, respectivamente. A diferencia de los dos socavones anteriores, El Soldado, que pertenece a la zona de mineralización de La Carolina, aporta aguas con pH netamente alcalino debido al contacto del agua con las gangas carbonatadas que aportan un contenido en bicarbonato en torno a 500 mg/L. Este hecho no impide que los drenajes de este filón contengan importantes concentraciones de SO_4^{2-} (>2500 mg/L), Fe (2.5 mg/L) o Mn (19 mg/L), aunque sí es cierto que estos valores de pH crean las condiciones necesarias para la formación de minerales secundarios tipo ferrihidrita que disminuyen la concentración metálica mediante procesos de precipitación, adsorción y coprecipitación. Debido fundamentalmente a estos procesos, se ha detectado que el drenaje de estos socavones no supera los límites de vertido a aguas superficiales, según el decreto D109/2015 de la Junta de Andalucía, en ninguno de los metal(oid)es analizados aguas abajo de la zona de mezcla.

El río Grande se ha visto bastante afectado por estos drenajes. En su cabecera presenta unas características hidroquímicas con aguas de facies bicarbonatada cálcico-magnésica, que difieren claramente a las obtenidas a la salida del distrito, donde son sulfatadas magnésico-cálcicas. Esta evolución se produce debido a los vertidos que aportan los socavones mineros. En lo que respecta a las concentraciones de elementos minoritarios y trazas, como Fe, Mn, As, Pb, etc., los estudios espaciales realizados han mostrado un incremento de estos a medida que el río avanzaba aguas abajo debido al aporte de los socavones mineros. Por su parte, los estudios temporales permitieron apreciar que en épocas húmedas se produce una clara disminución de la mineralización de las aguas a la salida del

distrito minero, debida principalmente a los procesos de dilución. La situación es bien diferente en épocas de estiaje, cuando se registra una mayor concentración de todos estos elementos a la salida del distrito, ya que una parte muy importante del caudal que circula por el cauce corresponde a los drenajes de los socavones.

En estos periodos de aguas bajas se observa que la concentración de elementos minoritarios y traza desciende considerablemente entre la zona de mezcla aguas abajo de Los Curas y el último punto muestreado a la salida del distrito minero. Este fenómeno ocurre debido a que las características fisicoquímicas del agua del río Grande permiten la formación de minerales secundarios como la ferrihidrita, caracterizada por una elevada capacidad de adsorción y una cinética rápida. De este modo se explicaría la bajada de concentraciones de As, Fe y Mn disueltos en las aguas en esta zona del río. No obstante, al finalizar el estiaje, y asociados a los primeros episodios de precipitaciones intensas, se detectaron incrementos sustanciales en la concentración de sales disueltas en las aguas a la salida del distrito minero. Estos incrementos se asocian a un proceso de lavado de los precipitados que se habían acumulado en las épocas de estiaje en las riberas del río.

Según los resultados obtenidos, se puede decir que el río Grande transporta altas concentraciones de metal(oid)es a lo largo del año, de manera que supera los límites máximos de concentración en Cd, Pb, y Zn establecidos por la normativa de calidad ambiental de las aguas superficiales.

El río de La Campana, por su parte, presenta mayor cantidad de elementos mineros que afectan al equilibrio químico de sus aguas. En este caso no sólo se encuentra afectado por los drenajes de los socavones, sino que además cuenta con la presencia de balsas de lodos que se encuentran ubicadas junto al cauce del río. En la zona de cabecera, el agua presenta una facies hidroquímica de tipo bicarbonatada cálcica, pero se modifica a medida que discurre por el distrito minero. Los principales socavones que vierten sus aguas al río de La Campana son San Gabriel, La Rosa y La Aquisgrana, siendo estos dos últimos los que más interés presentan debido a que se encuentran en el entorno de una de las balsas mineras más importantes de la zona, como es la de La Aquisgrana.

Tanto el socavón de La Aquisgrana como el de La Rosa pertenecen al mismo filón, pero lo drenan desde diferentes márgenes del río. Presentan altas concentraciones de SO_4^{2-} (>500 mg/L), Fe (>15 mg/L), Mn (>1.8 mg/L) y As (>0.7 mg/L), fundamentalmente. Esto da lugar a una modificación de las concentraciones en el agua del río de La Campana, que evoluciona a hidrofacies sulfatadas cálcico-magnésicas, así como a incrementos en las concentraciones de Fe, Mn, Sr y Zn, entre otros, aguas abajo de la propia balsa de lodos.

El río de La Campana a lo largo de todo su curso también presenta cambios en la concentración de sulfatos, así como en los elementos minoritarios y trazas, relacionados con cambios estacionales. Así, debido a procesos de dilución, en épocas húmedas se produce una disminución en la mineralización de las aguas del río a la salida del distrito, mientras que en épocas secas el río prácticamente se alimenta de los socavones, por lo que la concentración de sulfatos y metal(oid)es se incrementa. No obstante, entre el punto aguas abajo del entorno de La Aquisgrana y la salida del distrito las concentraciones metálicas disminuyen en estas épocas secas debido a la formación de precipitados de Fe que, como en el caso anterior, favorecen la

adsorción y coprecipitación de otros elementos como As, Mn y Pb. Pero no solamente ocurre en este tramo del río. Aguas arriba, en ciertos tramos, el río permanece seco favoreciendo la acumulación de precipitados salinos enriquecidos en elementos metálicos. Ocurre por tanto que, al igual que para el río Grande, con las primeras lluvias de otoño se produce un lavado de estos precipitados y el río presenta las máximas concentraciones en sulfatos y metal(oid)es disueltos en estos periodos.

En cualquier caso, el río de La Campana presenta en casi todas las épocas del año concentraciones de As, Cd, Pb y Zn por encima de los valores límite para calidad ambiental de las aguas superficiales establecido por el Real Decreto 817/2015.

Por otra parte, se ha llevado a cabo el estudio del contenido en elementos metálicos y semimetálicos en las balsas de lodos de La Manzana y de La Aquisgrana. A tenor de los resultados obtenidos en este trabajo, se aprecia que en ambos casos hay una elevada concentración en metal(oid)es. El Fe es el elemento principal, llegando a alcanzar concentraciones superiores a 20000 mg/kg en La Aquisgrana y un poco inferiores en La Manzana. Por otro lado, Pb y Zn también presentan valores que superan 2000 mg/kg en La Aquisgrana, siendo alrededor de 1000 mg/kg para Pb y de 500 mg/kg para Zn en La Manzana. Principalmente, hay que destacar que ambas balsas contienen elevadas concentraciones de As y Pb, que sobrepasan los límites establecidos para suelos contaminados por el Decreto 18/2015 de la Junta de Andalucía.

Estas determinaciones se complementan con los datos de temperatura, humedad, conductividad eléctrica y oxígeno registrados por los sensores instalados en las balsas. Las medidas de temperatura, humedad y conductividad eléctrica presentaron variaciones estacionales asociadas a los cambios producidos por las condiciones atmosféricas en los 6 metros superficiales.

Por su parte, las medidas registradas por los sensores de O₂ mostraron que ambas balsas de lodos presentan un espesor de sedimentos oxidados que se corresponde con los 3-5 metros superficiales. En el caso de La Aquisgrana, se observa la ausencia de oxígeno a partir de los 5 metros de profundidad, salvo en algunos casos de eventos lluviosos, cuando su presencia se ha registrado a 6 metros de profundidad, debido a la introducción del oxígeno por la propia agua de infiltración. Es importante destacar que el descenso en la cantidad de O₂ en el interior de la balsa se debe al alto contenido en S²⁻ que presentan los sedimentos de la misma.

En el caso de La Manzana, los sensores midieron concentraciones de oxígeno en ausencia de precipitaciones hasta 3 metros de profundidad y en épocas húmedas, bajo eventos de abundante precipitación, se ha registrado hasta 8 metros, siendo este efecto causado por las aguas de infiltración, como se ha citado anteriormente. En el caso de esta balsa la causa del descenso en el nivel de O₂ se debe al consumo producido por la oxidación de sulfuro y de carbono orgánico.

Este espesor oxidado se ha desarrollado bajo condiciones de semi-aridez y tras más de 30 años de abandono. Al compararlo con los estudios de otras balsas de lodos realizados en zonas con condiciones climáticas parecidas, se observa que la potencia de la zona oxidada en La Manzana y La Aquisgrana es superior a las halladas en los estudios antes mencionados y del

mismo modo ocurre con la velocidad de oxidación. No obstante, cabe destacar que aún queda un importante espesor sin oxidar, por lo que las balsas presentan un elevado potencial contaminante. Además, estos años de abandono también han tenido un efecto negativo sobre la estabilidad de las balsas, de manera que tanto el pie como los taludes se encuentran muy erosionados, lo que puede facilitar el desprendimiento de parte de ellas, así como la dispersión de sus sedimentos, tal y como se observa en las proximidades a las mismas.

Por tanto, la recomendación para el caso de las balsas sería, en primer lugar, llevar a cabo una intervención para mejorar la estabilidad de balsas, como puede ser la instalación de muros o bermas de contención en el pie. De este modo, se pretende evitar la socavación del mismo por medio de las aguas de escorrentía superficial y así tratar de evitar posibles deslizamientos, así como la dispersión del material sin oxidar de la escombrera por los alrededores. El sellado de las mismas no se recomienda porque, en las tareas que se llevan a cabo para ello, se comprometería seriamente la estabilidad de las balsas.

No obstante, es importante destacar que, en el entorno de La Aquisgrana, aparte del flujo subsuperficial que pueda aportar la balsa, el drenaje del filón de La Rosa es mucho más contaminante y tiene un papel más influyente en la química del río que la propia balsa de lodos.

En cualquier caso, los resultados obtenidos indican que ambos ríos presentan unas características fisicoquímicas que en determinadas épocas del año favorecen la precipitación de metales y metaloides, lo que les confiere una cierta capacidad de autodepuración. No obstante, resulta insuficiente para poder atenuar las elevadas concentraciones de As, Cd, Pb y Zn que transportan, y que superan los límites establecidos por la normativa de calidad ambiental de las aguas superficiales.

Finalmente, cabe hacer algunas recomendaciones referidas a posibles acciones de mejora de la calidad química de estos ríos. En lo que respecta a los socavones mineros, los caudales de vertido y el contenido en metal(oid)es hacen que Pelaguindas, Los Curas y La Rosa (en ambas márgenes del río) sean los drenajes mineros que requerirían un tratamiento corrector más inmediato. Una opción que podría ser viable en esta zona sería la aplicación de tratamientos pasivos de mejora.

En lo referente al socavón de Los Curas, debido al poco espacio que hay entre su salida y el cauce del río, una buena opción de remediación sería la instalación de minibiorreactores. Éstos consisten en neutralizar el pH ácido de un drenaje minero mediante la mezcla de carbonatos, carbono orgánico y bacterias sulfato reductoras, de modo que consiguen elevar el pH. Se utilizan para drenajes con caudal pequeño, como es el caso de este socavón.

En el caso del Pelaguindas y La Rosa también sería viable la instalación de minibiorreactores; no obstante, debido a las características orográficas y del terreno admiten otros tratamientos pasivos alternativos que pueden ser adecuados en este contexto, como es el caso de los canales de oxidación. Este método se basa en aprovechar la diferencia de cota del terreno por el que circula el drenaje, de modo que se crean desniveles en el cauce a modo de escalón para oxigenar el agua y producir la precipitación del Fe en forma de hidróxidos. De hecho, en la actualidad el propio drenaje realiza este proceso de forma natural, por lo que solo

habría que proceder a la modificación del cauce, impermeabilizándolo y creando pequeñas cascadas, mediante la instalación de unos escalones, para intensificar el proceso de oxidación del drenaje y favorecer la retirada de los metales disueltos en el agua.



Chapter 7. Conclusions and recommendations

The mining district of La Carolina was one of the most important producers of lead worldwide during the late nineteenth and early twentieth centuries. Due to the intense extractive activity carried out, a large amount of remains has been scattered throughout the district. Concretely, adits, coarse dumps and tailings impoundment are the main elements that have a potentially contaminating character.

Tailings impoundment and the adits contain important concentrations of Fe, Mn, As, Pb, Sr, Zn and S^{2-} that are supplied to the environment through drainages and leachates. This fact clearly conditions the natural balance of the waters and soils of its environment. It should be noted that a very important spatial variability has been detected in the chemical composition of these drainages that is related to variations in the mineralogical composition of the veins.

The discharges from the flooded mining holes are collected by the two main rivers that run through this area of the mining district: the Grande river and La Campana river.

Grande river is responsible for draining the waters of the western area of the mining district. In its route it collects the waters that contribute the adits belonging to the veins Pelaguindas, Los Curas and El Soldado, among others. The first two present the peculiarity of containing ankerite as a carbonate gangue, while El Soldado is a vein that, in addition to ankerite, has calcite and aragonite.

The drainage of the Pelaguindas aditt has an average pH of 6.3 while that of Los Curas drains waters with pH values between 3 and 6. Both adits drain waters containing a high content of SO_4^{2-} , Fe and Mn, with values that sometimes they exceed 2000 mg/L, 100 mg/L and 28 mg/L respectively. Unlike the two previous adits El Soldado, which belongs to the La Carolina mineralization zone, provides water with a clearly alkaline pH due to water contact with carbonated gangue that provide a bicarbonate content of around 500 mg/L. This fact does not prevent the drains of this aditt from containing significant concentrations of SO_4^{2-} (> 2600 mg/L), Fe (2.5 mg/L) or Mn (19 mg/L) on average, although it is certain that these values of pH create the necessary conditions for the formation of secondary minerals such as ferrihydrite that reduce the metal concentration through the processes of precipitation, adsorption and coprecipitation. Due mainly to these processes, it has been detected that the drainage of these adits does not exceed the limits of discharge to surface waters, according to the law D109/2015 of the Andalusian government, in none of the metal(oid)s analyzed downstream of the mixing zone.

Grande river has been affected by these drainages. In its head it presents waters with hydrochemical facies bicarbonated calcium-magnesium, which clearly differ from those obtained at the exit of the district, where they are magnesium-calcium sulphates. This evolution takes place due to the drainages that contribute the adits. With regard to the concentrations of trace elements and trace elements, such as Fe, Mn, As, Pb, etc., the spatial studies carried out have shown an increase of these as the river progressed downstream due to the contribution of the adits. On the other hand, the temporary studies allowed to appreciate that in wet times there is a clear decrease in the mineralization of the waters at the exit of the mining district, due mainly to the dilution processes. The situation is very different in times of low water, when there is a greater concentration of all these elements at the exit of

the district, since a very important part of the flow that circulates on the river corresponds to the drainages of the adits.

In these periods of low water it is observed that the concentration of minor elements and trace descends considerably between the mixing zone downstream of Los Curas and the last point sampled at the exit of the mining district. This phenomenon occurs because of the physicochemical characteristics of water belong to Grande river allow the formation of secondary minerals such as ferrihydrite, characterized by a high adsorption capacity and rapid kinetics. This would explain the decrease in concentrations of As, Fe and Mn, dissolved in the waters in this area of the river. However, at the end of the dry season, and associated with the first episodes of intense rainfall, substantial increases were detected in the concentration of dissolved salts in the waters leaving the mining district. These increases are associated with a process of washing the precipitates that had accumulated during the dry season on the riverbanks.

According to the results obtained, it can be said that the Rio Grande carries high concentrations of metal(oid)s throughout the year, so that it exceeds the maximum concentration limits in Cd, Pb, and Zn established by the environmental quality regulations of surface water.

The river of La Campana, for its part, presents a greater quantity of mining elements that affect the chemical equilibrium of its waters. In this case it is not only affected by the drainages of the adits, but also has the presence of tailings impoundments that are located next to the river bed. In the header zone, the water has a hydrochemical facies of bicarbonated calcium type, but it is modified as it passes through the mining district. The main adits that pour their waters into the La Campana river are San Gabriel, La Rosa and La Aquisgrana, these last two being the most interesting due to the fact that they are in the vicinity of one of the most important tailings impoundment in the area, as is that of La Aquisgrana.

Both the La Aquisgrana and La Rosa adits belong to the same vein but it is drained from different rivers banks. They have high concentrations of SO_4^{2-} ($> 500 \text{ mg/L}$), Fe ($> 15 \text{ mg/L}$), Mn ($> 1.9 \text{ mg/L}$) and As ($> 0.7 \text{ mg/L}$), mainly. This leads to a modification of the concentrations in the water of the La Campana river, which evolves into calcium-magnesium sulphated hydrofacies as well as increases in the concentrations of Fe, Mn, Sr, Zn etc., downstream of the tailing impoundment.

The river of La Campana, throughout its course also presents changes in the concentration of sulphates, as well as in the minority elements and traces, related to seasonal changes, so that in humid times due to dilution processes there is a decrease in the concentration of constituents at the exit of the district, while in dry times the river is practically fed by the adits, so the concentration of sulfates and metal (oid) is increased. However, between the downstream point of the Aquisgrana environment and the exit from the district the metallic concentrations decrease in these dry times due to the formation of Fe precipitates that, as in the previous case, favor the adsorption and coprecipitation of other elements such as As, Mn and Pb.

But not only happens in this stretch of the river. Upstream, in certain sections, the river remains dry favoring the accumulation of saline precipitates enriched in metallic elements. It therefore happens that, as for the Grande river, with the first rains of the wet season, a wash of these precipitates takes place so that the river reaches the maximum concentrations in sulfates and metal(oid) is in these times.

In any case, La Campana river has concentrations of As, Cd, Pb and Zn in almost all times of the year above the limit values for environmental quality of surface water established by Spanish Royal Decree 817/2015.

On the other hand, the study of the content of metallic and semi-metallic elements in the tailings impoundments of La Manzana and La Aquisgrana has been carried out. Based on the results obtained in this work, it is appreciated that in both cases there is a high metal(oid)s concentration. Fe is the main element, reaching concentrations above 20000 mg/kg in La Aquisgrana and a little lower in La Manzana. On the other hand, Pb and Zn also present values that exceed 2000 mg/kg in La Aquisgrana, being around 1000 mg/kg for Pb and about 100 mg/kg for Zn in La Manzana. Mainly, it should be noted that both tailings contain high concentrations of As and Pb, which exceed the limits established for contaminated soils as stated in (D18/2015) by Andalusian government.

These determinations are complemented with the data of temperature, humidity, electrical conductivity and oxygen recorded by the sensors installed in the tailings. The measurements of temperature, humidity and electrical conductivity showed seasonal variations associated to the changes produced by the atmospheric conditions in the 6 surface meters.

On the other hand, the measurements recorded by the O₂ sensors showed that both tailings impoundments have a thickness of oxidized sediments that corresponds to the 3-5 surface meters. In the case of La Aquisgrana, the absence of oxygen is observed from 5 meters deep, except in some cases of rainy events, when its presence has been recorded at 6 meters deep, due to the introduction of the same by the own infiltration water. It is important to note that the decrease in the amount of O₂ inside the tailing is due to the high content of S²⁻ that the sediments present in it.

In the case of La Manzana, the sensors measured oxygen concentrations in the absence of rainfall up to 3 meters deep and in humid times, under heavy precipitation events, up to 8 meters has been recorded, this effect being caused by the infiltration waters, as mentioned above. In the case of this tailing, the cause of the decrease in the level of O₂ is due to the consumption produced by the oxidation of sulfur and organic carbon.

This oxidized thickness has developed under semi-arid conditions and after more than 30 years of abandonment. When compared to the studies of other tailings impoundments carried out in areas with similar climatic conditions, it is observed that the thickness of the oxidized zone in La Manzana and La Aquisgrana is higher than those found in the aforementioned studies and in the same way it occurs with the oxidation speed. However, it should be noted that there is still an important thickness without oxidizing, so the tailings have a high polluting potential. In addition, these years of abandonment have also had a negative

effect on the stability of the tailings, so that both the foot and the slopes are very eroded, which may facilitate the landslide of part of them, as well as the dispersion of their sediments, as observed in the vicinity of them.

Therefore, the recommendation for the case of tailings would be, to first, an intervention is proposed to improve the stability of mine tailings, such as the installation of walls or roadsides of containment in the foot. In this way, it is intended to avoid undermine it by means of surface runoff waters and thus try to avoid possible landslides as well as the dispersion of the material from the mine tailing in the surroundings. The sealing of the same is not recommended because, in the tasks that are carried out for it, the stability of the tailings would be seriously compromised.

However, it is important to note that, in the surroundings of La Aquisgrana, apart from the subsurface flow that the tailing impoundment can provide, the drainage of the La Rosa adits is more polluting and has a more influential role in the chemistry of the river than its own mine tailing.

In any case, the results obtained indicate that both rivers have physicochemical characteristics that at certain times of the year favor the precipitation of metals and metalloids, which gives them a certain capacity for self-purification. However, it is insufficient to mitigate the high concentrations of As, Cd, Pb and Zn that they transport, and that exceed the limits established by the environmental quality regulations of surface water.

Finally, some recommendations should be made regarding possible actions to improve the chemical quality of these rivers. Regarding to the adits, the flows and the metal(oid)s content produce that Pelaguindas, Los Curas and La Rosa (on both banks of the river) are the mining discharges that would require a more immediate corrective treatment. One option that could be viable in this area would be the application of passive improvement treatments.

Regarding the Los Curas aditt, due to the little space between the outlet and the riverbed, a good remediation option would be the installation of minibioreactors. These consist of neutralizing the acid pH of a mining drain by mixing carbonates, organic carbon and reducing sulphate bacteria, so that they raise the pH. They are used for drainage with small flow, as is the case of this aditt.

In the case of Pelaguindas and La Rosa, the installation of mini-bioreactors would also be feasible, however, due to orographic and land characteristics, they allow other alternative passive treatments that may be favorable, such as the oxidation channels method. This method consists of taking advantage of the height difference of the terrain through which the drainage circulates, so that slopes are created in the channel as a step to oxygenate the water and produce the precipitation of Fe in the form of hydroxides. In fact, currently the drainage itself performs this process naturally, so it would only have to proceed to modify the channel, waterproofing it and creating small waterfalls, by installing some steps, to favor the oxidation of drainage and it would also have located the precipitates to prevent them from dispersing throughout the area. The difference between them is that in the case of Pelaguindas the pH is more acid and therefore carbonates would have to be added to the channel, while in La Rosa it is not necessary due to its alkaline pH.



8. Referencias

- Aachib M., Mbonimpa M., Aubertinand M. (2004). Laboratory measurements and predictive equations for gas diffusion coefficient of unsaturated soils. 55th Canadian Geotechnical Conference and 3rd joint IAH-CNC and CGS Groundwater Specialty Conference, Niagara Falls, Ontario: 163-72.
- Agenda 21 Provincia de Jaén (2005).
<http://www.agenda21jaen.com/aplicaciones/documentacion/diagnosis-tecnica-provincial.html>
- Alakangas L., Öhlander B., Lundberg A. (2010). Estimation of temporal changes in oxidation rates of sulphides in copper mine tailings at Laver, Northern Sweden. *Science of the Total Environment*. 408: 1386-1392.
- Alice O., Rute A., Ladeira A.C. (2013). The Application of MnO₂ in the removal of Manganese from Acid Mine Water. *Water, Air, & Soil Pollution*. 224: 1690.
- Amente, G., Baker, J.M., Reece, C.F. (2000). Estimation of Soil Solution Electrical Conductivity from Bulk Soil Electrical Conductivity in Sandy Soils. *Soil Science Society of America Journal*. 64: 1931-1939.
- Amos R. T., Blowes D.W., Bailey B.L., Sego D.C., Smith L., Ritchie A. I. M. (2015). Waste-rock hydrogeology and Geochemistry. *Applied Geochemistry*. 57: 140-156.
- Alpers C. N., Nordstrom D. K., Thomson 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 sulphide Oxidation*. American Chemical Society.
- Azcárate J.E., Argüelles A. (1971). Evolución tectónica y estructuras filonianas en el distrito de Linares. Congreso Hispano-Luso-Americano de Geología Económica, Madrid-Lisboa. Vol. 1: 17-32.
- Beckett P.H.T. (1989). The use of extractants in studies on trace metals in soils, sewage sludge, and sludge-treated soils. In: *Advances in Soil Science*. B.A. Stewart (Ed.) Springer-Verlag. New York. 9: 143-176.
- Bejan D., Bunce N.J. (2015). Acid mine drainage: electrochemical approaches to prevention and remediation of acidity and toxic metals. *Journal of Applied Electrochemistry*. 45: 1239-1254.
- Bigham J. M., Schwertmann U., Phab G. (1996 a). Influence of pH on mineral speciation in a bioreactor simulating acid mine drainage. *Applied Geochemistry*. 11: 845-849.
- Blowes D. W., Ptacek C. J., Jambor J. L., Weisener C. G. (2004). The geochemistry of acid mine drainage. En: *Treatise on geochemistry*. *Environmental Geochemistry*. 9: 149-204.
- Buckby T., Black S., Coleman M.L., y Hodson, M.E. (2003). Fe-sulphate rich evaporative mineral precipitates from the río Tinto, southwest Spain. *Mineralogical Magazine*. 67 (2): 263-278.
- Chao T.T., Zhou, L. (1983). Extraction techniques for selective dissolution of amorphous iron oxides from soil and sediments. *Soil Science Society of America, Proceedings*. 36: 764-768.
- Craw D., Howell R. J. (2014). The characterization of Arsenic in mine waste. *Reviews in mineralogy and geochemistry*. 79: 473-505.

- Daoud J., Karamanev D. (2006). Formation of jarosite during Fe^{2+} oxidation by *Acidithiobacillus ferrooxidans*. *Minerals Engineering*. 19: 960-967.
- DEA 100 (2009). Datos Espaciales de Andalucía.
<https://www.juntadeandalucia.es/institutodeestadisticaycartografia/DERA/index.htm>
- De La Torre López M.J., Campos Suñol M.J., Hidalgo Estévez M.C, (2010). Estudio Mineralógico de las Escombreras en el Distrito Minero de La Carolina (Jaén, España). *Macla*. 13: 213-214.
- Decreto 18/2015. Reglamento que regula el régimen aplicable a los suelos contaminados. Consejería de Medio Ambiente y Ordenación del Territorio. Boletín Oficial de la Junta de Andalucía. Número 38. Página 28.
- Decreto 109/2015. Reglamento de Vertidos al Dominio Público Hidráulico y al Dominio Público Marítimo-Terrestre de Andalucía. Consejería de Medio Ambiente y Ordenación del Territorio. Boletín Oficial de la Junta de Andalucía. Número 89. Página 22.
- Directiva 2000/60/CE L 327/1, del Parlamento Europeo y del Consejo por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas. Diario Oficial de la Unión Europea.
- Directiva 2006/21/CE L.102/15, del Parlamento Europeo y del Consejo sobre la gestión de los residuos de industrias extractivas y por la que se modifica la Directiva 2004/35/CE. Diario Oficial de la Unión Europea.
- Directiva 2008/105/CE., del Parlamento Europeo y del Consejo relativa a las normas de calidad ambiental en el ámbito de la política de aguas, por la que se modifican y derogan ulteriormente las Directivas 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE y 86/280/CEE del Consejo, y por la que se modifica la Directiva 2000/60/CE. Diario Oficial de la Unión Europea.
- Doblas M., López-Ruiz J., Oyarzun R., Mahecha V., Sanchez Y., Hoyos M., Cebriá J.M., Capote R., Hernández J.L., Lillo J., Lunar R., Ramos A., Sopeña A. (1994 b). Extensional tectonics in the central Iberian Peninsula during the Variscan to Alpine transition. *Tectonophysics*. Volume. 238, Issues; 1-4, 15: 95-116. Late Orogenic Extension.
- Doblas M., Oyarzun R., Sopeña A., López J., Capote R., Hernández J.L., Hoyos M., Rosario Lunar R., Sánchez Y. (1994 a). Variscan-late Variscan-early Alpine progressive extensional collapse of central Spain. [Effondrement extensif progressif varisque - Tardihercynienéo-Alpin du centre de l'Espagne]. *Geodinamica Acta*. Volume 7, Issue 1: 1-14.
- Dold B. (2006). Element flows associated with marine shore mine tailings deposits. *Environmental Science & Technology*. 40: 752–758
- Dold B. y Fontboté L. (2001). Element cycling and secondary mineralogy in porphyry copper tailings as a function of climate, primary mineralogy, and mineral processing. *Journal of Geochemical Exploration*. 74: 3-55.

- Downing B.W. (2014). The microbiology of acid drainage. Acid drainage, rock drainage, and acid sulfate soils In: Jacobs J.A., Lehr J.H., Testa S.M. (Eds.). Wiley, Hoboken: 61-65.
- Elberling B., Nicholson R.V., Scharer, J.M. (1994). A combined kinetic and diffusion model for pyrite oxidation in tailings: a change in controls with time. *Journal of Hydrology*. 157: 47-60.
- El Mabrouki K., Carrillo C., Benavente J., e Hidalgo M.C. (2001). Estudio de la capacidad de adsorción del manganeso en suelos y sedimentos fluviales del distrito minero de Linares (Jaén). *Geogaceta*. 29: 47-49.
- El Mabrouki K., Hidalgo-García J.M., Hidalgo M.C. y Benavente J. (2003). Distribución de los contenidos de Fe y Pb en escombreras, suelos y sedimentos del distrito minero de Linares (Jaén). *Geogaceta*. 33.
- ERMITE-Consortium (2004). Mining impacts on fresh water environment: technical and managerial guidelines for catchment scale management. Younger P.L., Wolkersdorfer Ch. (Ed.) *Mine, Water and the Environment*. 23: S2-S80.
- Evangelous V. P. (1998). Pyrite chemistry: The key for abatement of acid mine drainage. En: *Acidic mining lakes*. Springer. (Ed). Geller W., Klapper H., Salomons W. 197-222.
- Evangelous V. P., Zhang Y. L. (1995). A review: pyrite oxidation mechanisms and acid mine drainage prevention. *Environmental Science and Technology*. 25(2): 141-199.
- Fontboté J.M. (1982). Mapa y memoria explicativa de la hoja 70 (Linares) del Mapa Geológico de España, a escala 1:200.000. IGME, Madrid.
- Garland R.M. (2011). Acid mine drainage – can it affect human health? *Environmental Science*. 7 (4): 46-47.
- Google Maps (2019). La Aquisgrana.
<https://www.google.com/maps/place/23200+La+Carolina,+Ja%C3%A9n/@38.297759,-3.6192365,1172m/data=!3m1!1e3!4m5!3m4!1s0xd6ea28e1839e3cf:0x4e2fd70836448a01!8m2!3d38.2742645!4d-3.6141819>
- Google Maps (2019). La Manzana.
<https://www.google.com/maps/place/23200+La+Carolina,+Ja%C3%A9n/@38.3089904,-3.6769147,1172m/data=!3m1!1e3!4m5!3m4!1s0xd6ea28e1839e3cf:0x4e2fd70836448a01!8m2!3d38.2742645!4d-3.6141819>
- Gutiérrez F. (2007). Minería en Sierra Morena, El distrito minero de La Carolina. Ilustre Colegio Oficial de Ingenieros de Minas de Linares.
- Hammarstrom J.M., Seal R.R., Meier A.L., Kornfeld J.M. (2005). Secondary sulfate minerals associated with acid drainage in the eastern US: recycling of the metals and acidity in surficial environments. *Chemical Geology*. 215: 407-431.
- Hayes S. M., Root R. A., Perdrial N., Maier R. M., Chorover J. (2014). Surficial weathering of iron sulfide mine tailings under semi-arid climate. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 141: 240-257

- Heikkinen P.M., Räisänen M.L., Johnson R.H. (2009). Geochemical characterization of seepage and drainage water quality from two sulphide mine tailings impoundments: acid mine drainage versus neutral mine drainage. *Mine Water and the Environment*. 28: 30-49.
- Hidalgo M.C., Rey J., Benavente J., Martínez J. (2010). Hydrogeochemistry of abandoned Pb Sulphide mines: the mining district of La Carolina (southern Spain). *Environmental Earth Sciences*. 61: 37-46.
- Holmes P. R., Crundwell F. K. (2000). The kinetics of the oxidation of pyrite by ferric ions and dissolved oxygen: An electrochemical study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 64(2): 263-274.
- IGME (1977). Mapa y Memoria explicativa de la hoja Nº 884 (La Carolina) del mapa Geológico de España, escala 1:50.000. IGME, Madrid.
- Inventario nacional de balsas de lodos mineros, IGME. (1985).
<http://www.igme.es/actividadesIGME/lineas/RMeIA.htm>
- Johnson D.B., Hallberg K.B. (2005) Acid mine drainage remediation options: a review. *Science of the Total Environment*. 338: 3-14
- Jones K.C, Peterson P.J., Davies B.E. (1984). Extraction of silver from soils and its determination by atomic absorption spectrometry. *Geoderma*. 33(2).
- Julivert M., Fontboté J.M., Ribeiro A., Conde L.E. (1972). Mapa tectónico de la Península ibérica y Baleares 1:1.000.000. Memoria Explicativa. IGME, Madrid.
- Kohfahl C. (2003). The influence of water table oscillations on pyrite weathering and acidification in open pit lignite mines. Column studies and modeling of hydrogeochemical processes in the LOHSA storage system, Germany. Thesis Doctoral, Freie Universität, Berlin.
- Kohfahl C., Pekdeger A. (2006). Rising groundwater tables in partly oxidized pyrite bearing dump-sediments: Column study and modelling approach. *Journal of Hydrology*. 331: 703-718. DOI: 10.1016/j.jhydrol.2006.06.011.
- Kohfahl C. and Pekdeger A. (2007). Long-term predictions of sulphate release by pyrite weathering from heap sediments into the ground- and surface water. *Water-rock interaction, vols. 1 and 2, Kunming (China)*. 1: 335-338.
- Kohfahl C., Greskowiak J., Pekdeger A. (2007) Effective diffusion and microbiologic activity as constraints describing pyrite oxidation in abandoned lignite mines. *Applied Geochemistry*. 22: 1-16.
- Kohfahl C., Brown P.L., Linklater C.M., Mazur K., Irannejad P., Pekdeger A. (2008). The impact of pyrite variability, dispersive transport and precipitation of secondary phases on the sulphate release due to pyrite weathering. *Applied Geochemistry*. 23: 3783-3798. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2008.10.001.
- Kohfahl C., Graupner T., Fetzner C., Pekdeger A. (2010). The impact of cemented layers and hardpans on oxygen diffusivity in mining waste heaps. A field study of the Halsbrücke lead-zinc mine tailings (Germany). *Science of The Total Environment*. 408 (23): 5932-5939.

- Kohfahl C., Graupner T., Fetzer C., Holzbecher E., Pekdeger A. (2011). The impact of hardpans and cemented layers on oxygen diffusivity in mining waste heaps: Diffusion experiments and modelling studies. *Science of the Total Environment*. 409: 3197-3205. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2011.04.055.
- Langmuir D. (1997). *Aqueous environmental geochemistry*.
- Lalinská-Voleková B., Majzlan J., Klimko T., Chovan M., Kučerová G., Michňová J., Hovorič R., Göttlicher J., Steininger R. (2012). Mineralogy of weathering products of FeAs-Sb mine wastes and soils at several Sb deposits in Slovakia. *Canadian Mineralogist*. 50: 481-500.
- Larsen O., Postma D. (2001). Kinetics of reductive bulk dissolution of lepidocrocite, ferrihydrite, and goethite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 65, No. 9: 1367-1379.
- Lillo F.J. (1992). *Geology and geochemistry of Linares-La Carolina Pb-ore field (Southeastern border of the Hesperian Massif)*. Ph.D. thesis, University of Leeds.
- Lillo F.J., Pieren A., Hernandez-Samaniego A., Olive A., Carreras F., Gutiérrez-Marco J.C., Sarmiento G.N., Fernández D.C. (1998). Mapa memoria explicativa de la hoja 862 (Santa Elena) del Mapa Geológico 1:50.000 IGME, Madrid.
- Lindsay M.B.J., Condon P.D., Jambor J.L., Lear K.G., Blowes D.W., Ptacek C.J. (2009a). Mineralogical, geochemical, and microbial investigation of a sulfide-rich tailings deposit characterized by neutral drainage. *Applied Geochemistry*. 24: 2212-2221.
- Lindsay M.B.J., Moncur M.C., Bain J.G., Jambor J.L., Ptacek C.J., Blowes D.W. (2015). Geochemical and mineralogical aspects of sulfide mine tailings. *Applied Geochemistry*. 57: 157-177.
- Louma S.N., Jenne E.A. (1976). Estimating bio-availability of sediments-bound trace metals with chemical extractants. *Trace Substances in Environmental Health*. 10: 343-351.
- Luther G. W. (1987). Pyrite oxidation and reduction: molecular orbital theory considerations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 51: 3193-3199.
- Lv C.C., Ding J. , Qian P., Li Q.C., Ye S.F., Chen Y.F. (2014). Comprehensive recovery of metals from cyanidation tailing. *Minerals Engineering*. 70: 141-147.
- Majzlan J., Lalinská B., Chovan M., Bläß U., Brecht B., Göttlicher J., Steininger R., Hug K., Ziegler S., Gescher J. (2011). A mineralogical, geochemical, and microbiological assessment of the antimony- and arsenic-rich neutral mine drainage tailings near Pezinok, Slovakia. *American Mineralogist*. 96: 1-13.
- Marañés A., Sánchez J., De Haro S., Sánchez S., Del Moral F. (1998). *Análisis de suelos. Metodología e interpretación*. Universidad de Almería, Servicio de publicaciones. 184p.
- Martínez J. (2002). *Caracterización geoquímica y ambiental de los suelos en el sector minero de Linares*. Ph.D. thesis, Universidad Politécnica de Madrid.

- Martínez J., Llamas J.F., De Miguel E., Rey J., Hidalgo, M.C. (2008 a). Soil contamination from urban and industrial activity: example of the mining district of Linares (southern Spain). *Environmental Geology*. 54: 669-677.
- Martínez J., Llamas J.F., De Miguel E., Rey J., Hidalgo, M.C. (2008 b). Multivariate analysis of contamination in the mining district of Linares (Jaen, Spain). *Applied Geochemistry*. 23: 2324-2336.
- Martínez J., Rey J., Hidalgo M.C, Benavente J. (2012). Characterizing Abandoned Mining Dams by Geophysical (ERI) and Geochemical Methods: The Linares-La Carolina District (Southern Spain) Water, Air, & Soil Pollution. Volume 223, Issue 6: 2955-2968.
- Martínez J., Rey J., Hidalgo M.C, Garrido J., Rojas D. (2014). Influence of measurement conditions on the resolution of electrical resistivity imaging: The example of abandoned mining dams in the La Carolina District (Southern Spain). *International Journal of Mineral Processing*. 133: 67-72.
- Martínez J., Hidalgo M.C., Rey J., Garrido J., Kohfahl C., Benavente J., Rojas D. (2016). A multidisciplinary characterization of a tailings pond in the Linares-La Carolina mining district, Spain. *Journal of Geochemical Exploration*. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gexplo.2015.12.013>
- Mbonimpa M., Aubertin M., Aachib M., Bussière B. (2003). Diffusion and consumption of oxygen in unsaturated cover materials. *Canadian Geotechnical Journal*. 40: 916-32.
- McLaren R.G., Crawford D.V. (1973) Studies on soil copper. I. The fractionation of Cu in soils. *Journal of Soil Science*. 24: 172-181.
- Medio Ambiente Junta de Andalucía. (2016).
http://www.juntadeandalucia.es/medioambiente/site/porta/web/menuitem.7e1cf46ddf59bb227a9ebe205510e1ca/?vgnnextoid=998f89ca8b137010VgnVCM1000000624e50aRCRD&vgnnextchannel=eafac414cc389210VgnVCM10000055011eacRCRD&lr=lang_es&vgnsecondoid=039cd9342e588410VgnVCM1
- Moncur, M.C., Ptacek C.J., Blowes D.W., Jambor J.L.(2005). Release, transport and attenuation of metals from an old tailings impoundment. *Applied Geochemistry*. 20: 639-659.
- Morth A. H. y Smith E. E. (1996). Kinetics of the sulfide-tosulfate reaction. *American Chemical Society*. 10: 83-92.
- Navarro, M.C., Pérez-Sirvent, C., Matínez-Sánchez, M.J., Vidal, J., Tovar, P.J., Bech, J. (2008). Abandoned mine sites as a source of contamination by heavy metals: A case study in a semi-arid zone. *Journal of Geochemical Exploration*. 96: 183-193.
- Nordstrom, D. K., Wilde, F. D. (1998). Reduction-oxidation potential (electrode method). *Field measurements*. U.S. Geological Survey Techniques of Water-Resources Investigations. 9(A6): 20.
- Nordstrom D.K., Alpers, C.N. (1999 b). Negative pH, efflorescent mineralogy, and consequences for environmental restoration at the Iron Mountain Superfund site, California. *Proceedings of the national Academy of Sciences of the USA*. 96 (7): 3455-3462.

- Nordstrom, D.K. y Archer, D.G. (2002). Arsenic Thermodynamic Data and Environmental Geochemistry, in Welch, A.H., and Stollenwerk, K.G., eds., Arsenic in Ground Water: Geochemistry and Occurrence: Boston, Kluwer Academic Publishers. 1-26.
- Nordstrom D.K. (2011 a). Hydrogeochemical processes governing the origin, transport and fate of major and trace elements from mine wastes and mineralized rock to surface waters. *Applied Geochemistry*. 26: 1777-1791.
- Nordstrom D.K. (2011b). Mine waters: acidic to circumneutral. *Elements*. 7: 393-398.
- Parkhurst, D.L., 1995. User's guide to PHREEQC - a computer program for speciation, reaction path, advective-transport, and inverse geochemical calculations. U.S. Geological Survey Water Resources Invest. Rep. 95-4227, 1-143.
- Parkhurst D.L., 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. Chapter 43 of Section A, Groundwater Book 6, Modeling Techniques. U.S. Geological Survey, Denver, Colorado.
- Pedersen H.D., Postma D., Jakobsen R., Larsen O.(2005). Fast transformation of iron oxyhydroxides by the catalytic action of aqueous Fe(II). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 69, No. 16: 3967-3977.
- Pierce, M.L., Moore, C.B. (1982). Adsorption of arsenite and arsenate on amorphous iron hydroxide. *Water Research*. 16: 1247-1253.
- Plumlee G.S., Smith K.S., Montour M.R., Ficklin W.H., Mosier E.L. (1999). Geologic controls on the composition of natural waters and mine waters draining diverse mineral-deposit types. En: *Reviews in economic geology*, Vol. 6B. The environmental geochemistry of mineral deposits. Society of Economic Geologists. INC. (Ed.) Filipek, L.H. y Plumlee, G. S: 373-432.
- Plummer L.N. (1992). Geochemical modeling of water-rock interaction: Past, present, future. *Water-Rock Interaction*, kharaka y Maest (eds). 23-31.
- Preint A., Mull R. (1998). Oxygen as a limiting factor for pyrite weathering in the Overburden of open pit lignite areas. En: *Acidic mining lakes*, Springer. (Ed.) Geller, W., Klapper, H. y Salomons, W: 237-250.
- PreSens (2011). Instruction Manual. Oxygen Sensor Spots PSt3 / PSt6.
- Real Decreto 777/2012, de 4 de mayo, por el que se modifica el Real Decreto 975/2009, de 12 de junio, sobre gestión de los residuos de las industrias extractivas y de protección y rehabilitación del espacio afectado por las actividades mineras. Número 118 Sección I. Página 35903.
- Real Decreto 817/2015. Criterios de seguimiento y evaluación del estado de las aguas superficiales y las normas de calidad ambiental. Ministerio de agricultura, alimentación y medio ambiente. Boletín Oficial del Estado. Número 219. Sección I. Página 80582

- Redwan, M., Rammlmair, D. (2012). Influence of climate, mineralogy and mineral processing on the weathering behaviour within two, low-sulfide, high-carbonate, gold mine tailings in the Eastern Desert of Egypt. *Environmental Earth Science*. <http://doi.org/10.1007/s1265-011-1460-7>.
- Rendell P.A., Batley G.E., and Cameron A.J. (1980). Adsorption as a control of metal concentrations in sediment extracts. *Environmental Science & Technology*. 14:314-318.
- Richards L.A. (1954). Diagnosis and improvement of saline and alkaline soils. United States Salinity Laboratory Staff. *Agriculture Handbook*, Nº 60. U.S. Dept Agric. Washington.
- Rimstidt J. D., Vaughan D. J. (2003). Pyrite oxidation: A state-of-the-art assessment of the reaction mechanism. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 65(5): 873-880.
- Ríos S. (1977). Estudio del metalotecto plumbífero del Ordoviense (La Carolina- Santa Elena, Sierra morena Oriental, Provincia de Jaén) PhD Thesis, Polytechnic University of Madrid.
- Rodríguez M. A., Palero F.J., Martín A. (2000). Caracteres geoquímicos del filón "El Cobre" distrito de Linares-La Carolina (Jaén), España. *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*. 23: 1-16.
- Rojas D. (2010). Caracterización ambiental preliminar de las escombreras del distrito minero de Linares-La Carolina. Trabajo fin de máster. Universidad de Málaga.
- Rojas D., Benavente J., Hidalgo M.C., Rey J., Martínez J. (2012). Contenido total y fraccionamiento de metales y semimetales en las escombreras del distrito minero de Linares-La Carolina (Jaén). En: *Resúmenes extendidos del VIII Congreso Geológico de España*. CD anexo a *GeoTemas 13* (Eds). Fernández L.P., Fernández A., Cuesta A., Bahamonde J.R: 1495-1498.
- Romano, C.G., Mayer, K.U., Jones, D.R., Ellerbroek, D.A., Blowes, D.W. (2003). Effectiveness of various cover scenarios on the rate of sulfide oxidation of mine tailings. *Journal of Hydrology*. 271, 171-187.
- Root, R.A., Hayes, S.M., Hammond, C.M., Maier, R.M, Chorover, J. (2015). Toxic metal(loid) speciation during weathering of iron sulfide mine tailings under semi-arid climate. *Applied Geochemistry*. 62: 131-149.
- Sahoo P.K., Kim K., Equeenuddin S.M., Powel M.A. (2013). Current approaches for mitigating acid mine drainage. In: Whitacre D.M. (Ed) *Reviews of environmental contamination and toxicology*, Springer. New York; 226: 1-32.
- Sánchez V., Aparicio A. (1969). Estudio de Minerales y Rocas. Estudio petrológico de los afloramientos graníticos de Santa Elena y Linares (Jaén). *Boletín Geológico y Minero*. 344-351.
- Schuwirth N., Voegelin A., Kretzschmar R. and Hofmann T. (2007). Vertical distribution and speciation of trace metals in weathering flotation residues of a zinc/lead sulfide mine. *Journal of Environmental Quality*. 36: 61-69.
- Simate G.S., Ndlovu S. (2014). Acid mine drainage: Challenges and opportunities. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2: 1785-1803

- Singer P. C., Stumm W. (1970). Acidic mine drainage: the rate determining step. *Science*. 167: 1121-1123.
- Skousen J., Rose A., Geidel G., Foreman J., Evans R., Hellier W. and members of the Avoidance and Remediation Working Group of the Acid Drainage Technology Initiative (ADTI) (1998). Handbook of technologies for avoidance and remediation of acid mine drainage. National Mine Land Reclamation Center, Morgantown p. 131
- Skousen J., Zipper C. E., Rose A., Ziemkiewicz P. F., Nairn R, McDonald L. M., Kleinmann R. L.(2016). Review of Passive Systems for Acid Mine Drainage Treatment. *Mine Water and the Environment*. DOI 10.1007/s10230-016-0417-1
- Smuda, J., Dold, B., Friese, K., Morgenstern, P., Glaesser, W. (2007). Mineralogical and geochemical study of element mobility at the sulfide-rich Excelsior waste rock dump from the polymetallic Zn–Pb–(Ag–Bi–Cu) deposit, Cerro de Pasco, Peru. *Journal of Geochemical Exploration*. 92: 97-110.
- Smuda J., Dold B., Spangenberg J.E., Friese K., Kobek M.R., Bustos C.A., Pfeifer H.R. (2014). Element cycling during the transition from alkaline to acidic environment in an active porphyry copper tailings impoundment, Chuquicamata , Chile. *Journal of Geochemical Exploration*.140: 23-40.
- Song S., Lopez A., Reyes J.L., Lara C. (2001). Flocculation of galena and sphalerite fines. *Minerals Engineering*. 14(1): 87-98.
- Sposito G., Lund L.J., Chang A.C. (1982). Trace metal chemistry in arid-zone field soils amended with sewage sludge. I: Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in solid phases. *Soil Science Society of America Journal*. 46: 260-264.
- Troeh F.R., Jalal D.J., Kirkham D. (1982). Gaseous diffusion equations for porous materials. *Geoderma*. 27: 239–53.
- Trumm D., Pope J. (2015). Passive Treatment of Neutral Mine Drainage at a Metal Mine in New Zealand Using an Oxidizing System and Slag Leaching Bed. *Mine Water and the Environment*. 34: 430–441
- UNE-EN 1744-1 (2015). <https://www.une.org/encuentra-tu-norma/busca-tu-norma/norma/?c=N0051093>
- Ure A.M. (1995). Methods of analysis for heavy metals in soils. In: B.J. Alloway (ed.) *Heavy metals in soils*; 58-102. (2nd ed). Blackie Academic and Professional. Glasgow. UK.
- U.S. EPA (1998) Principles of Environmental Impact Assessment Review: Appendix A: Environmental Impact Assessment Checklist.
- Viets F. G. Jr. (1962). Micronutrient Availability, Chemistry and Availability of Micronutrients in Soils. *J. Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 10 (3): 174-178
- Wilhelm, E., Battino, R., Wilcock, R.J. (1977). Low-pressure solubility of gases in liquid water. *Chemical Review*. 77: 219-262.

Younger P.L., Banwart S.A., Hedin R.S. (2002). Mine water. Hydrology, Pollution, Remediation. Kluwer Academic Publishers, 442 pp.



9. Anexo

Tabla I.A. Características fisicoquímicas de las aguas en el sector del río Grande: valores máximos, mínimos, media y mediana desde G-1 a G-4 (nd, no detectado; nm, no medido).

CÓD	G-1	G-1	G-1	G-1	GM-2	GM-2	GM-2	GM-2	GM-3	GM-3	GM-3	GM-3	G-4	G-4	G-4	G-4
	Media	Mediana	Máx	Mín	Media	Mediana	Máx	Mín	Media	Mediana	Máx	Mín	Media	Mediana	Máx	Mín
C.E. ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	98.6	98.0	170.0	53.0	2561.3	2630.0	3110.0	1953.0	2360.0	2410.0	2620.0	1950.0	352.3	287.5	844.0	93.0
T ($^{\circ}\text{C}$)	18.2	17.9	25.9	9.2	20.8	20.8	21.8	19.5	18.1	18.4	21.7	13.5	16.5	16.6	23.1	7.0
pH	7.2	7.7	8.0	5.7	6.3	6.2	6.9	6.0	3.4	3.3	4.0	3.2	8.0	8.1	8.8	6.8
Eh (mVol)	444.6	459.0	550.0	325.0	225.7	226.5	258.0	202.0	610.0	612.0	655.0	520.0	332.9	335.5	375.0	285.0
O ₂ (mg/L)	9.2	9.3	11.2	7.4	6.1	6.2	7.3	4.6	9.3	9.1	10.6	8.4	8.7	8.4	12.0	6.2
Q (L/s)	240.9	77.5	945.0	8.0	4.5	5.0	5.0	3.0	4.9	4.0	11.0	3.0	288.3	53.5	1170.0	5.0
Ca ²⁺ (mg/L)	9.4	9.1	14.3	4.5	230.3	240.4	324.9	124.5	216.7	203.6	337.0	134.7	32.4	24.5	70.0	7.0
Mg ²⁺ (mg/L)	5.1	4.7	11.2	2.8	227.1	225.0	329.7	142.5	197.8	180.7	295.7	100.0	22.8	17.8	64.2	5.3
Na ⁺ (mg/L)	3.5	2.9	6.8	2.1	16.8	13.8	30.0	7.3	21.3	11.5	81.3	8.2	5.6	4.8	14.5	2.0
K ⁺ (mg/L)	1.0	1.0	2.0	0.4	11.8	13.7	15.5	1.0	10.1	10.9	13.8	1.6	1.8	1.4	4.2	0.5
Cl ⁻ (mg/L)	7.8	7.4	12.4	5.0	23.6	21.2	35.5	14.8	27.1	22.9	62.1	14.0	8.6	7.9	16.0	5.3
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	9.9	7.8	21.6	4.7	1481.7	1441.1	2013.4	988.8	1333.7	1192.3	1788.6	1052.3	131.0	75.6	374.4	24.9
HCO ₃ ⁻ (mg/L)	43.4	45.8	82.4	12.2	148.8	146.4	256.2	36.6	nm	nm	nm	nm	60.4	45.8	115.9	24.4
NO ₃ ²⁻ (mg/L)	1.9	1.7	3.6	0.7	2.9	2.7	7.2	0.4	3.8	3.4	7.4	0.6	1.6	1.5	2.9	0.5
Al ($\mu\text{g}/\text{L}$)	97	33	316	9	21	22	26	11	1768	1792	2908	1166	20	19	39	6
As ($\mu\text{g}/\text{L}$)	4	3	10	1	57	52	124	25	6	6	11	2	5	5	11	1
Ba ($\mu\text{g}/\text{L}$)	nm	nm	nm	nm	17	15	25	7	16	15	26	8	27	19	62	2
Cd ($\mu\text{g}/\text{L}$)	2	2	5	1	6	5	16	2	13	12	17	9	1	1	2	1
Co ($\mu\text{g}/\text{L}$)	6	2	17	1	108	107	155	51	126	119	207	88	1	1	2	1
Cr ($\mu\text{g}/\text{L}$)	1	1	2	1	2	1	5	1	1	1	1	1	2	2	3	1
Cu ($\mu\text{g}/\text{L}$)	7	2	33	1	1	1	3	1	16	14	32	4	2	2	4	1
Fe ($\mu\text{g}/\text{L}$)	432	176	2584	88	81953	82530	116411	42721	6762	4357	23008	2422	272	215	544	58
Ga ($\mu\text{g}/\text{L}$)	7	2	32	1	5	1	26	1	4	1	20	1	8	2	36	1
Mn ($\mu\text{g}/\text{L}$)	1116	330	3649	97	19744	19394	27131	9923	25263	23406	41969	20458	619	295	2591	74
Ni ($\mu\text{g}/\text{L}$)	8	3	24	1	198	194	290	86	190	186	299	117	5	4	11	2
Pb ($\mu\text{g}/\text{L}$)	54	28	174	4	15	10	38	4	1089	1065	1992	618	19	17	46	1
Rb ($\mu\text{g}/\text{L}$)	2	2	3	1	24	24	37	10	20	22	28	10	3	3	7	1
Se ($\mu\text{g}/\text{L}$)	1	1	2	1	2	1	3	1	1	1	2	1	1	1	1	1
Sr ($\mu\text{g}/\text{L}$)	38	34	59	21	407	421	623	147	374	378	534	237	78	71	164	31
V ($\mu\text{g}/\text{L}$)	2	2	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Zn ($\mu\text{g}/\text{L}$)	323	297	1135	36	2679	2701	3700	1026	2876	2893	4154	2133	253	216	570	56

Tabla I.B. Características fisicoquímicas de las aguas en el sector del río Grande: valores máximos, mínimos, media y mediana desde GM-5 a G-8 (nd, no detectado; nm, no medido).

CÓD	GM-5	GM-5	GM-5	GM-5	GM-6	GM-6	GM-6	GM-6	G-7	G-7	G-7	G-7	G-8	G-8	G-8	G-8
	Media	Mediana	Máx	Mín	Media	Mediana	Máx	Mín	Media	Mediana	Máx	Mín	Media	Mediana	Máx	Mín
C.E. ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	2777.0	2780.0	3030.0	2560.0	4080.0	4070.0	4250.0	3960.0	713.5	529.0	1650.0	134.0	713.2	600.5	1611.0	134.0
T ($^{\circ}\text{C}$)	18.5	19.0	21.9	12.1	22.0	21.4	23.6	20.6	16.2	14.1	23.7	7.8	18.6	18.4	26.8	8.6
pH	4.9	5.3	6.4	3.4	8.1	8.2	8.3	7.8	8.2	8.3	8.5	7.4	7.8	7.9	8.3	7.1
Eh (mVol)	413.8	358.5	580.0	240.0	333.0	348.0	372.0	287.0	312.5	307.0	390.0	264.0	359.4	356.0	401.0	315.0
O ₂ (mg/L)	8.2	8.3	10.3	6.4	8.5	8.5	9.0	8.0	9.1	9.2	11.8	6.7	9.2	9.4	12.0	7.3
Q (L/s)	3.3	3.0	5.0	2.0	7.9	8.0	10.0	5.0	360.0	121.5	1183.0	20.0	362.6	183.5	1210.0	26.0
Ca ²⁺ (mg/L)	318.3	339.2	397.8	152.3	536.4	537.9	594.1	413.7	71.1	56.6	165.2	11.3	67.2	51.1	171.5	9.9
Mg ²⁺ (mg/L)	157.9	157.9	189.9	87.6	401.5	420.6	464.5	212.5	51.5	41.2	123.4	7.0	51.8	41.0	131.8	7.0
Na ⁺ (mg/L)	18.6	15.3	35.0	10.8	32.5	32.0	43.0	27.5	11.9	6.9	52.0	2.4	9.3	8.8	22.0	2.4
K ⁺ (mg/L)	7.7	8.2	13.0	0.5	19.4	19.0	21.2	17.5	3.0	2.4	6.6	0.4	3.1	2.0	6.7	1.0
Cl ⁻ (mg/L)	26.5	21.8	60.4	16.0	28.5	27.0	43.3	20.9	10.0	9.7	19.2	5.5	11.4	9.2	24.9	5.5
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	1608.6	1644.9	2061.4	1070.1	2635.1	2675.6	3012.0	1724.2	325.9	241.5	747.0	41.8	316.1	219.5	867.1	37.7
HCO ₃ ⁻ (mg/L)	24.4	24.4	42.7	6.1	488.7	524.6	530.7	286.7	89.8	67.1	155.6	30.5	74.1	70.2	134.2	24.4
NO ₃ ²⁻ (mg/L)	7.4	6.0	24.4	1.4	9.1	7.7	14.6	2.0	2.1	1.9	3.8	1.0	1.6	1.6	2.8	0.4
Al ($\mu\text{g}/\text{L}$)	832	387	3257	71	19	20	37	6	48	25	218	6	25	18	95	11
As ($\mu\text{g}/\text{L}$)	29	24	62	11	40	37	86	10	12	5	52	1	5	3	15	1
Ba ($\mu\text{g}/\text{L}$)	16	16	35	4	15	14	22	10	24	18	46	7	36	37	80	10
Cd ($\mu\text{g}/\text{L}$)	2	1	4	1	nm	nm	nd	nd	1	1	1	1	1	1	1	1
Co ($\mu\text{g}/\text{L}$)	182	183	272	61	10	11	15	4	5	3	14	2	2	1	3	1
Cr ($\mu\text{g}/\text{L}$)	4	3	9	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Cu ($\mu\text{g}/\text{L}$)	106	77	364	20	3	2	6	1	7	3	29	1	4	2	13	1
Fe ($\mu\text{g}/\text{L}$)	140627	142013	206534	46138	2542	1713	5012	1369	2556	485	9395	180	396	330	1051	174
Ga ($\mu\text{g}/\text{L}$)	8	1	31	1	6	1	17	1	9	2	31	1	8	3	40	1
Mn ($\mu\text{g}/\text{L}$)	19738	19571	28151	6890	19355	18132	29302	14408	2391	1928	5283	726	315	304	742	145
Ni ($\mu\text{g}/\text{L}$)	360	353	742	148	15	16	18	8	12	9	33	4	11	9	20	5
Pb ($\mu\text{g}/\text{L}$)	98	22	389	1	13	10	31	4	19	7	93	2	40	12	256	4
Rb ($\mu\text{g}/\text{L}$)	35	39	48	11	57	56	85	29	9	7	21	3	7	6	17	1
Se ($\mu\text{g}/\text{L}$)	2	2	3	1	2	2	5	1	1	1	2	1	1	1	1	1
Sr ($\mu\text{g}/\text{L}$)	281	275	530	88	816	685	1292	524	125	93	301	35	133	86	319	42
V ($\mu\text{g}/\text{L}$)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Zn ($\mu\text{g}/\text{L}$)	735	669	1232	293	60	39	182	25	236	167	755	53	262	271	427	86

Tabla II.A. Características fisicoquímicas de las aguas en el sector del río de La Campana: valores máximos, mínimos, media y mediana desde A-1 hasta A-4 (nd, no detectado; nm, no medido).

CÓD	A-1	A-1	A-1	A-1	AM-2	AM-2	AM-2	AM-2	AM-3	AM-3	AM-3	AM-3	A-4	A-4	A-4	A-4
	Media	Mediana	Máy	Mín	Media	Mediana	Máy	Mín	Media	Mediana	Máy	Mín	Media	Mediana	Máy	Mín
C.E. ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	128.1	121.5	216.0	80.0	276.6	272.0	342.0	247.0	220.2	254.0	268.0	78.0	357.0	321.0	670.0	147.0
T ($^{\circ}\text{C}$)	14.2	14.9	19.1	8.2	19.7	19.4	21.0	18.9	16.9	17.5	21.4	10.2	14.7	16.7	17.2	9.0
pH	7.4	7.5	8.2	6.4	6.2	6.3	6.4	5.7	7.4	7.5	7.9	6.5	8.0	8.0	8.3	7.7
eH (mVol)	346.6	341.5	388.0	319.7	290.4	290.0	352.0	244.4	306.4	309.7	361.0	225.0	327.2	325.8	353.0	304.5
O ₂ (mg/L)	8.3	8.1	11.6	5.2	4.6	4.0	7.7	2.6	8.4	8.3	10.6	6.9	10.1	10.0	11.8	8.8
Q (L/s)	27.9	3.5	140.0	0.5	5.4	5.0	8.0	4.0	5.9	5.0	15.0	3.0	86.0	16.5	324.0	3.0
Ca ²⁺ (mg/L)	11.6	10.9	18.2	7.3	20.8	19.0	26.6	17.7	16.9	19.4	21.2	4.9	35.8	31.3	75.0	12.2
Mg ²⁺ (mg/L)	5.7	5.7	9.7	3.8	14.8	14.7	17.0	13.0	12.3	14.2	15.6	3.6	16.9	15.3	31.5	6.4
Na ⁺ (mg/L)	4.6	4.0	8.2	2.1	8.8	8.7	12.0	5.0	7.3	8.0	12.5	2.9	9.1	9.2	12.9	4.8
K ⁺ (mg/L)	1.4	1.4	2.0	0.4	4.7	5.6	6.5	0.5	3.4	3.4	5.9	0.5	2.2	2.0	4.1	0.5
Cl ⁻ (mg/L)	7.7	7.0	11.6	4.3	8.5	7.9	12.4	6.3	7.7	6.9	14.2	4.9	9.8	10.3	14.2	6.3
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	19.4	14.4	39.8	12.2	27.8	28.7	36.5	13.4	23.5	23.1	43.0	9.4	108.1	77.3	275.8	20.0
HCO ₃ ⁻ (mg/L)	48.8	42.8	94.6	36.6	129.5	134.2	152.6	103.7	107.4	119.0	155.6	24.4	73.7	73.2	106.8	36.6
NO ₃ ²⁻ (mg/L)	1.9	1.3	7.7	0.5	1.8	1.4	5.4	0.2	1.2	1.4	1.6	0.3	1.6	1.4	2.9	0.7
Al ($\mu\text{g}/\text{L}$)	12	10	28	4	44	36	102	20	18	14	55	7	32	28	48	13
As ($\mu\text{g}/\text{L}$)	4	3	9	1	9	8	16	4	9	3	65	1	12	12	24	1
Ba ($\mu\text{g}/\text{L}$)	73	49	273	23	153	114	373	100	114	120	167	50	66	34	209	24
Cd ($\mu\text{g}/\text{L}$)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2	1
Co ($\mu\text{g}/\text{L}$)	2	2	4	1	7	7	10	4	2	2	7	1	2	1	3	1
Cr ($\mu\text{g}/\text{L}$)	1	1	3	1	1	1	1	1	2	1	3	1	1	1	1	1
Cu ($\mu\text{g}/\text{L}$)	4	4	9	1	7	4	28	1	2	2	5	1	4	3	6	2
Fe ($\mu\text{g}/\text{L}$)	173	166	390	10	4629	4438	8261	1797	511	326	1819	116	600	336	1717	65
Ga ($\mu\text{g}/\text{L}$)	14	4	68	1	30	8	120	4	28	7	124	2	8	4	25	1
Mn ($\mu\text{g}/\text{L}$)	95	77	215	23	838	808	1188	625	376	303	886	34	132	134	228	33
Ni ($\mu\text{g}/\text{L}$)	3	3	5	2	9	9	16	6	4	4	9	2	7	7	11	3
Pb ($\mu\text{g}/\text{L}$)	5	2	24	1	13	6	40	1	10	7	35	1	82	54	290	13
Rb ($\mu\text{g}/\text{L}$)	3	3	5	1	23	23	34	13	17	20	26	4	4	5	6	2
Se ($\mu\text{g}/\text{L}$)	1	1	2	1	4	1	13	1	1	1	2	1	1	1	2	1
Sr ($\mu\text{g}/\text{L}$)	42	44	66	21	38	35	49	27	28	29	36	16	102	82	204	60
Zn ($\mu\text{g}/\text{L}$)	145	138	325	12	168	158	314	49	142	104	340	55	359	383	523	188

Tabla II.B. Características fisicoquímicas de las aguas en el sector del río de La Campana: valores máximos, mínimos, media y mediana desde A-5 hasta A-8 (nd, no detectado; nm, no medido).

CÓD	A-5	A-5	A-5	A-5	A-M6	A-M6	A-M6	A-M6	A-M7	A-M7	A-M7	A-M7	A-8	A-8	A-8	A-8
	Media	Mediana	Máx	Mín	Media	Mediana	Máx	Mín	Media	Mediana	Máx	Mín	Media	Mediana	Máx	Mín
C.E. ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	325.2	279.5	650.0	147.0	1428.3	1431.0	1585.0	1310.0	1544.7	1517.0	1760.0	1409.0	470.4	259.0	1470.0	184.0
T ($^{\circ}\text{C}$)	12.6	9.9	21.3	9.0	23.0	23.1	24.0	21.8	22.7	22.9	23.8	21.6	13.4	14.7	17.0	9.4
pH	7.9	8.0	8.4	7.3	6.8	6.8	7.0	6.5	6.7	6.7	6.9	6.4	7.7	7.5	8.3	7.4
eH (mVol)	328.2	326.7	413.0	260.0	193.2	188.1	234.8	167.3	197.7	194.6	235.0	170.3	279.3	232.4	406.0	197.5
O ₂ (mg/L)	9.5	10.2	11.8	5.4	4.1	3.9	6.9	2.5	2.2	1.5	5.3	0.1	10.1	9.8	11.6	9.2
Q (L/s)	216.5	169.5	540.0	11.0	6.8	7.0	11.0	3.0	4.7	5.0	7.2	3.0	23.9	19.0	75.0	0.5
Ca ²⁺ (mg/L)	29.4	24.4	58.8	12.2	194.9	200.5	222.3	115.0	239.2	239.4	269.7	212.0	53.2	24.1	201.6	17.9
Mg ²⁺ (mg/L)	13.0	11.2	26.4	6.4	63.9	64.9	71.9	49.0	72.7	71.7	83.3	66.2	21.5	10.2	86.8	2.0
Na ⁺ (mg/L)	9.3	7.5	21.0	5.1	29.4	26.3	65.0	23.1	27.3	27.1	29.5	24.8	9.0	8.0	20.6	5.2
K ⁺ (mg/L)	2.9	2.3	6.6	1.9	11.1	12.0	13.2	1.0	13.4	13.2	15.0	12.0	7.2	3.4	29.1	2.3
Cl ⁻ (mg/L)	11.0	8.2	27.9	5.9	13.5	11.8	28.4	10.0	11.3	11.6	12.9	10.0	8.8	8.1	15.9	6.0
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	81.7	64.9	210.6	34.0	580.8	594.7	695.7	355.6	693.3	672.0	830.9	635.0	188.8	63.9	779.7	41.1
HCO ₃ ⁻ (mg/L)	72.7	68.6	118.0	36.6	257.9	252.1	347.7	192.2	288.5	281.9	378.2	231.8	63.0	67.1	91.0	36.6
NO ₃ ²⁻ (mg/L)	2.7	2.4	4.6	1.5	1.8	2.0	2.8	0.4	4.3	2.7	7.6	2.7	5.8	4.8	12.1	3.0
Al ($\mu\text{g}/\text{L}$)	31	32	46	10	28	23	77	5	30	26	140	4	27	18	114	3
As ($\mu\text{g}/\text{L}$)	41	24	164	4	758	795	1157	437	824	789	1213	515	17	17	39	nd
Ba ($\mu\text{g}/\text{L}$)	68	66	109	26	34	24	64	15	28	23	59	12	70	62	120	35
Cd ($\mu\text{g}/\text{L}$)	2	2	4	1	2	1	3	1	2	1	3	1	3	3	6	1
Co ($\mu\text{g}/\text{L}$)	2	2	5	1	8	7	18	3	6	5	12	3	22	11	80	1
Cr ($\mu\text{g}/\text{L}$)	2	2	4	1	1	1	3	1	3	1	7	1	3	2	8	1
Cu ($\mu\text{g}/\text{L}$)	4	4	7	nd	3	2	24	1	3	2	23	1	2	2	5	1
Fe ($\mu\text{g}/\text{L}$)	885	641	3490	93	16147	15416	25389	10232	17478	17147	27567	13028	1048	782	3402	276
Ga ($\mu\text{g}/\text{L}$)	13	5	90	1	10	2	48	1	9	2	37	1	13	4	82	2
Mn ($\mu\text{g}/\text{L}$)	118	64	390	5	1988	1933	3020	1171	1918	1863	2859	1389	1049	508	4223	41
Ni ($\mu\text{g}/\text{L}$)	6	6	12	3	12	10	34	6	9	8	12	6	17	10	58	2
Pb ($\mu\text{g}/\text{L}$)	36	38	59	13	22	21	60	4	23	18	102	2	19	11	80	2
Rb ($\mu\text{g}/\text{L}$)	5	4	13	1	44	45	74	19	47	44	69	21	6	4	20	1
Se ($\mu\text{g}/\text{L}$)	2	1	3	1	1	1	4	1	2	1	4	1	1	1	3	1
Sr ($\mu\text{g}/\text{L}$)	118	93	364	60	485	519	777	272	529	532	773	302	172	129	523	47
Zn($\mu\text{g}/\text{L}$)	335	324	630	188	433	414	990	200	206	180	505	43	701	651	1348	309

Tabla II.C Características fisicoquímicas de las aguas en el sector del río de La Campana: valores máximos, mínimos, media y mediana desde A-9 hasta A-11, incluyendo las muestras obtenidas en la balsa de La Aquisgrana (A-12 y AM-13) (nd, no detectado; nm, no medido).

CÓD	A-9	A-9	A-9	A-9	A-10	A-10	A-10	A-10	A-11	A-11	A-11	A-11	A-12	A-12	AM-13	AM-13	AM-13	AM-13
	Media	Mediana	Máx	Mín	Media	Mediana	Máx	Mín	Media	Mediana	Máx	Mín	Máx	Mín	Media	Mediana	Máx	Mín
C.E. (μS/cm)	667.7	535.0	1390.0	244.0	968.0	982.5	1888.0	300.0	698.0	615.0	1330.0	119.0	115.0	114.0	3225.0	3250.0	3300.0	2990.0
T (°C)	14.3	13.5	23.0	6.8	16.1	16.8	24.2	7.5	14.3	13.4	22.0	6.5	21.3	10.1	18.8	19.3	21.2	16.0
pH	7.7	7.4	8.4	7.1	7.9	8.0	8.3	7.4	7.9	7.9	8.5	7.1	8.7	7.5	6.5	6.6	6.9	5.8
Eh (mVol)	261.1	237.6	357.6	204.0	316.2	311.8	365.0	252.9	350.4	351.9	385.0	313.8	389.7	328.3	234.4	233.9	286.0	149.0
O ₂ (mg/L)	8.7	9.3	12.5	4.5	8.6	8.5	12.0	5.8	9.1	9.2	12.3	6.0	10.9	5.7	3.8	3.8	5.6	1.8
Q (L/s)/ Prof.(m)	227.3	159.0	583.0	13.0	115.8	46.5	466.0	10.0	82.9	20.0	400.0	0	nm	nm	35.0	34.9	36.7	34.1
Ca ²⁺ (mg/L)	79.5	43.9	197.8	24.5	111.2	111.8	184.4	31.0	63.3	52.5	127.5	8.7	18.7	17.0	541.7	545.9	609.0	480.0
Mg ²⁺ (mg/L)	27.7	18.1	62.9	10.3	32.5	29.7	52.1	10.5	43.0	38.0	87.5	5.8	4.1	3.0	129.4	127.8	151.8	111.0
Na ⁺ (mg/L)	13.7	11.1	24.9	5.8	37.7	38.9	86.0	9.0	16.2	13.4	54.0	3.6	0.9	0.9	52.3	52.4	56.2	45.0
K ⁺ (mg/L)	5.3	3.2	11.9	2.2	6.7	7.7	12.0	0.8	3.5	2.2	12.0	0.5	5.2	3.1	141.6	143.0	172.0	117.9
Cl ⁻ (mg/L)	10.9	9.6	19.5	7.4	45.4	46.2	108.3	9.5	18.3	11.0	76.3	5.3	5.1	2.7	46.1	37.9	75.0	26.0
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	229.6	133.6	584.9	58.4	340.3	309.6	1037.2	68.0	263.2	209.5	503.4	20.8	21.8	16.8	2109.2	2080.9	2495.0	1923.0
HCO ₃ ⁻ (mg/L)	129.5	106.8	262.3	54.9	150.9	158.6	213.5	75.0	96.7	91.5	237.9	36.6	70.8	48.8	60.7	62.0	97.6	16.0
NO ₃ ²⁻ (mg/L)	3.3	3.0	5.4	1.4	10.1	8.9	21.2	4.0	1.6	1.5	2.9	0.9	2.0	2.0	40.9	7.7	205.5	4.0
Al (μg/L)	28	26	80	3	15	14	29	2	15	9	41	4	51	31	36	26	119	5
As (μg/L)	148	109	341	13	70	14	579	1	8	6	28	1	11	5	23	21	50	2
Ba (μg/L)	55	58	98	18	57	50	87	29	54	49	91	21	151	132	28	18	70	9
Cd (μg/L)	2	2	6	1	1	1	2	1	1	1	1	1	2	1	12	9	28	5
Co (μg/L)	7	6	16	1	2	2	4	1	1	1	3	1	2	1	83	76	278	32
Cr (μg/L)	3	2	5	1	1	1	1	1	1	1	2	1	1	1	2	1	4	1
Cu (μg/L)	4	3	9	1	3	3	5	1	2	2	4	1	5	4	13	5	70	2
Fe (μg/L)	5392	3953	28004	359	495	448	916	313	306	273	563	125	400	175	12951	13078	24040	691
Ga (μg/L)	10	4	44	1	15	3	75	1	6	3	33	1	7	5	7	2	26	1
Mn (μg/L)	1028	839	2711	91	494	247	1360	120	305	271	930	46	224	61	4587	4078	16001	217
Ni (μg/L)	11	9	23	3	7	6	9	3	6	6	11	2	3	3	92	73	353	24
Pb (μg/L)	31	29	91	1	23	17	57	5	13	13	25	3	18	18	24	22	58	2
Rb (μg/L)	22	18	54	3	9	10	15	1	4	4	12	1	3	3	92	93	158	37
Se (μg/L)	2	2	2	1	1	1	4	nd	2	1	4	1	1	1	3	2	6	1
Sr (μg/L)	384	383	1185	72	229	234	385	64	141	97	356	30	41	27	77238	2467	403246	109
Zn (μg/L)	504	493	1193	184	307	236	681	102	457	428	795	177	425	325	2994	2850	7134	1050

Tabla III. Fichero de entrada (input) de PHREEQC: el apartado de Phases contiene algunas fases minerales que no estaban incluidas en la bases de datos pero que han sido introducidas puesto que se encuentran presentes en las aguas y son importantes para los cálculos. El resto de la tabla contiene las soluciones del entorno de Los Curas, así como las proporciones para el cálculo de la mezcla para el periodo de noviembre de 2013 (seco).

PHASES	FORMULA	Log_K	Delta_H (kcal)
Arsenopyrite	FeAsS + 3.25O2 + 1.5H2O = Fe+2 + SO4-2 + H3AsO4	47	-325.79
Schwertmannite	FeO(OH)0.75(SO4)0.125 +2.75 H+ = Fe+3 +0.125SO4-2 + 1.75H2O	1.2	56.76
Lepidocrocite	FeO(OH) + 3H+ = Fe+3 + 2H2O	-2.51	-15.03
Plumbojarosite	PbFe6(SO4)4(OH)12 + 12H+ = Pb+2 + 6Fe+3 + 4SO4-2 +12H2O	-24.3	-951.8

	SOLUTION 1	SOLUTION 2	SOLUTION 3	SOLUTION 4
Sample point	G-4	GM-5	GM-6	G-7
temp	14	17.7	21.4	14.7
pH	8.1	4.1	8.2	8.3
pe	6.29	9.24	5.98	5.5

redox	Pe			
units	mg/L			
density	1			

Alkalinity as HCO3 ⁻	37	-	550	73	mg/L
Ca	32	398	594	73	
Cl	7	20	21	7	
K	2	8	21	3	
Mg	26	190	465	56	
N(5)	2	-	7	2	
Na	5	14	35	7	
O(0)	9	9.2	8.9	9.2	
S(6)	145	2061	2675	329	

Al	32	1137	20	51	µg/L
As	8	62	71	16	
Ba	18	35	11	18	
Fe	401	139398	1530	522	
Mn	388	19548	14583	3607	
Ni	6	332	8	8	
Pb	31	112	4	3	
Sr	33	168	524	103	
Zn	221	604	32	155	

-water 1 # kg					
---------------	--	--	--	--	--

END	
MIX 1	
1	0.89
2	0.04
3	0.068
END	

Tabla IV. Extracto simplificado del fichero de salida (output) de PHREEQC correspondiente a la simulación de la mezcla de aguas en el río Grande para el periodo de noviembre de 2013 (seco). Incluye las concentraciones de los elementos mayoritarios y minoritarios/trazas así como los índices de saturación para las principales fases minerales, tanto de la muestra teórica (MIX) como de los demás puntos considerados. El valor resaltado en negrita en la muestra GM-5 corresponde a la especie Zn(SO₄).

	Muestra				
	G-4	GM-5	GM-6	MIX	G-7
pH	8.1	4.1	8.2	7.21	8.3
Pe	6.2	9.2	5.9	14.2	5.5
Componentes	Concentración (mmol/L)				
Al (total disuelto)	1.19E-03	4.23E-02	7.45E-04	2.80E-03	1.89E-03
Al(OH) ₄ ⁻	1.18E-03	1.49E-10	7.42E-04	2.63E-03	1.89E-03
AlSO ₄ ⁺	8.68E-12	3.03E-02	2.56E-12	1.14E-07	3.44E-12
As (total disuelto)	1.07E-04	8.30E-04	9.52E-04	1.93E-04	2.14E-04
As(3)	3.24E-20	1.62E-12	8.18E-20	9.33E-33	3.30E-19
As(5)	1.068E-04	8.30E-04	9.52E-04	1.93E-04	2.14E-04
Ba	1.31E-04	2.56E-04	8.04E-05	1.33E-04	1.31E-04
Alcalinidad	6.07E-01	0.00E+00	8.23E+00	1.10E+00	1.20E+00
Ca	7.99E-01	9.96E+00	1.49E+01	2.13E+00	1.82E+00
Cl	1.98E-01	5.66E-01	5.95E-01	2.39E-01	1.98E-01
Cu	0.00E+00	2.73E-03	0.00E+00	1.09E-04	1.58E-05
Fe (total disuelto)	7.18E-03	2.50E+00	2.75E-02	1.09E-01	9.35E-03
Fe(2)	9.06E-07	2.47E+00	2.36E-06	3.98E-11	1.99E-06
Fe+2	7.58E-07	1.69E+00	1.09E-06	3.17E-11	1.46E-06
FeSO ₄	7.45E-08	7.80E-01	4.93E-07	5.89E-12	2.41E-07
Fe(3)	7.18E-03	3.53E-02	2.75E-02	1.09E-01	9.35E-03
Fe(OH) ₃	6.04E-03	1.67E-05	2.24E-02	5.88E-02	7.78E-03
Fe(OH) ₂ ⁺	6.66E-04	1.75E-02	1.63E-03	4.91E-02	5.40E-04
K	5.12E-02	2.05E-04	5.39E-01	8.24E-02	7.68E-02
Mg	1.07E+00	7.84E+00	1.92E+01	2.58E+00	2.31E+00
Mn (total disuelto)	7.06E-03	3.57E-01	2.67E-01	3.88E-02	6.57E-02
Mn2 ⁺	5.55E-03	2.44E-01	8.85E-02	3.06E-02	4.14E-02
MnCO ₃	7.65E-04	-	1.14E-01	8.00E-04	1.49E-02
N	1.43E-01	0.00E+00	5.02E-01	1.62E-01	1.43E-01
Na	2.18E-01	6.11E-01	1.53E+00	3.23E-01	3.05E-01
Ni	1.02E-04	5.67E-03	1.37E-04	3.28E-04	1.36E-04
Pb (total disuelto)	1.50E-04	5.42E-04	1.94E-05	1.57E-04	1.45E-05
PbCO ₃	1.32E-04	-	1.52E-05	1.09E-04	1.32E-05
PbSO ₄	1.68E-06	3.16E-04	8.26E-08	1.37E-05	1.07E-07
S	1.51E+00	2.15E+01	2.80E+01	4.11E+00	3.43E+00
Sr (total disuelto)	3.77E-04	1.92E-03	6.01E-03	8.22E-04	1.18E-03
Sr2 ⁺	3.361E-04	1.26E-03	3.88E-03	6.72E-04	9.79E-04
Zn (total disuelto)	3.38E-03	9.27E-03	4.92E-04	3.42E-03	2.37E-03
Zn+2	1.92E-03	5.32E-03	3.97E-05	2.39E-03	8.32E-04
Zn(CO ₃) ₂ ⁻² / Zn(SO ₄)	4.78E-05	3.51E-03	2.72E-04	2.84E-06	1.79E-04
Fase	Índice de saturación				
Akaganeita	7.61	4.96	8	8.85	7.7
Anglesita	-3.68	-1.42	-5	-2.76	-4.89
Arsenopirita	-70.82	-54.8	-63.3	-72.44	-69.88
Calcita	-0.48	-	1.63	-0.83	0.28
Celestita	-3.02	-1.80	-1.35	-2.45	-2.34
Cerussita	-0.85	-	-1.87	-0.95	-1.86
Dolomita	-0.85	-	3.46	-1.59	0.65
Ferrihidrita	3.15	0.35	3.25	4.09	3.21
Gibbsita	1.04	-2.1	0.3	2.22	1
Goetita	8.36	5.98	9.01	9.6	8.72
Jarosita Na	-5.68	0.34	-2.53	0.68	-5.33
Jarosita K	-2.24	0.88	0.98	4.15	-1.89
Jarosita H	-10.5	-0.69	-7.86	-3.38	-10.47
Lepidocrocita	10.13	7.48	10.52	11.1	10.22
Plumbojarosita	-23.41	-2.18	-3.96	-8.89	-22.86
Pirolusita	-3.63	-11.64	-1.62	9.65	-3.46
Rodocrosita	0.08	-	2.28	0.09	1.38
Schwertmanita	6.03	3.79	5.12	7.14	5.97
Smithsonita	-1.59	-	-2.22	-2.23	-1.53
Strontianita	-2.95	-	-0.94	-3.39	-2.06
Siderita	-4.05	-	-2.98	-9.16	-3.33
Zincosita	-12.43	-11.16	-13.12	-12.03	-12.55

Tabla V. Matriz de correlación en la que observan las relaciones directas (amarillo) e inversas (verde) entre parámetros fisicoquímicos y constituyentes del agua en el sector de Los Curas del río Grande en periodo seco.

	C.E.	pH	Eh	O ₂	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	NO ₃ ²⁻	Al	Mn	Fe	As	Pb	Ba	Cu	Ni	Sr	Zn
C.E.	1.00																					
pH	-0.33	1.00																				
Eh	0.37	-0.99	1.00																			
O ₂	-0.36	-0.54	0.40	1.00																		
Ca ²⁺	1.00	-0.30	0.35	-0.39	1.00																	
Mg ²⁺	0.95	-0.01	0.07	-0.58	0.96	1.00																
Na ⁺	0.93	0.04	0.02	-0.61	0.94	1.00	1.00															
K ⁺	0.93	0.06	0.01	-0.62	0.94	1.00	1.00	1.00														
Cl ⁻	0.98	-0.51	0.56	-0.23	0.97	0.86	0.84	0.83	1.00													
SO ₄ ²⁻	1.00	-0.40	0.44	-0.32	0.99	0.92	0.90	0.90	0.99	1.00												
HCO ₃ ⁻	0.70	0.44	-0.38	-0.77	0.72	0.89	0.92	0.92	0.54	0.65	1.00											
NO ₃ ²⁻	1.00	0.12	0.33	-0.75	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00										
Al	0.32	-1.00	0.98	0.57	0.29	0.00	-0.05	-0.07	0.50	0.39	-0.45	-0.79	1.00									
Mn	0.88	-0.73	0.74	0.08	0.86	0.68	0.64	0.63	0.95	0.91	0.28	0.98	0.73	1.00								
Fe	0.34	-1.00	0.98	0.55	0.31	0.03	-0.03	-0.04	0.52	0.41	-0.43	1.00	1.00	0.74	1.00							
As	0.99	-0.46	0.50	-0.23	0.98	0.89	0.86	0.86	1.00	1.00	0.59	0.99	0.45	0.94	0.47	1.00						
Pb	0.19	-0.98	0.98	0.49	0.17	-0.12	-0.17	-0.18	0.39	0.26	-0.54	-0.49	0.97	0.60	0.97	0.32	1.00					
Ba	0.00	-0.94	0.90	0.74	-0.03	-0.32	-0.37	-0.38	0.20	0.07	-0.71	-1.00	0.95	0.47	0.94	0.14	0.95	1.00				
Cu	0.33	-1.00	0.98	0.56	0.30	0.02	-0.04	-0.05	0.52	0.40	-0.44	-0.82	1.00	0.74	1.00	0.47	0.97	0.94	1.00			
Ni	0.34	-1.00	0.98	0.56	0.31	0.02	-0.03	-0.05	0.52	0.40	-0.43	0.48	1.00	0.74	1.00	0.47	0.97	0.94	1.00	1.00		
Sr	0.90	0.13	-0.08	-0.61	0.91	0.99	0.99	0.99	0.78	0.86	0.94	0.99	-0.14	0.58	-0.11	0.82	-0.26	-0.45	-0.12	-0.12	1.00	
Zn	0.03	-0.95	0.93	0.65	0.00	-0.29	-0.34	-0.35	0.23	0.10	-0.69	-0.94	0.95	0.49	0.95	0.17	0.98	0.99	0.95	0.95	-0.42	1.00

Tabla VI. Fichero de entrada (input) de PHREEQC: el apartado de Phases contiene algunas fases minerales que no estaban incluidas en la bases de datos pero que han sido introducidas puesto que se encuentran presentes en las aguas y son importantes para los cálculos. El resto de la tabla contiene las soluciones del entorno de Los Curas, así como las proporciones para el cálculo de la mezcla para el periodo de febrero de 2013 (húmedo).

PHASES	FORMULA	Log_K	Delta_H (kcal)
Arsenopyrite	FeAsS + 3.25O2 + 1.5H2O = Fe+2 + SO4-2 + H3AsO4	47	-325.79
Schwertmannite	FeO(OH)0.75(SO4)0.125 +2.75 H+ = Fe+3 +0.125SO4-2 + 1.75H2O	1.2	56.76
Lepidocrocite	FeO(OH) + 3H+ = Fe+3 + 2H2O	-2.51	-15.03
Plumbojarosite	PbFe6(SO4)4(OH)12 + 12H+ = Pb+2 + 6Fe+3 + 4SO4-2 +12H2O	-24.3	-951.8

	SOLUTION 1	SOLUTION 2	SOLUTION 3	SOLUTION 4
Sample point	G-4	GM-5	GM-6	G-7
temp	7	12.1	20.6	7.8
pH	8.3	3.6	8.1	8.2
pe	6	9.7	5.4	4.7

redox	Pe mg/L 1				
units					
density					
Alkalinity as HCO3 ⁻	19	-	520	20	
Ca	7	332	517	11	mg/L
Cl	6	21	26	6	
K	1	11	18	1	
Mg	5	170	410	7	
N(5)	0.69	3	-	2	
Na	3	22	32	2	
O(0)	12	10.3	9	11.8	
S(6)	25	1680	2670	40	
Al	39	996	37	218	µg/L
As	3	11	13	4	
Ba	0.01	4	13	11	
Fe	414	46138	4793	9395	
Mn	1754	6890	19369	1595	
Ni	3	148	18	33	
Pb	6	208	10	93	
Sr	0.068	88	665	35	
Zn	95	239	73	178	
-water 1 # kg					

END	
MIX 1	
1	0.989
2	0.0042
3	0.00676
FND	

Tabla VII. Extracto simplificado del fichero de salida (output) de PHREEQC correspondiente a la simulación de la mezcla de aguas en el río Grande para el periodo de febrero de 2013 (húmedo). Incluye las concentraciones de los elementos mayoritarios y minoritarios/trazas así como los índices de saturación, para las principales fases minerales, tanto de la muestra teórica (MIX) como de los demás puntos considerados.

	Muestra				
	G-4	GM-5	GM-6	MIX	G-7
pH	8.3	3.6	8.1	7.5	8.2
pe	5.8	9.4	5.4	11.7	4.5
Componentes	Concentración (mmol/L)				
Al (total disuelto)	1.45E-03	3.70E-02	1.38E-03	2.81E-03	8.08E-03
Al(OH)4-	1.44E-03	3.70E-13	1.37E-03	1.58E-03	8.05E-03
AlSO4+	2.20E-12	2.67E-02	1.54E-11	1.42E-10	3.85E-11
Alcalinidad	3.93E-01	-	8.64E+00	8.42E-01	4.92E-01
As (total disuelto)	4.00E-05	1.47E-04	1.74E-04	5.25E-05	5.34E-05
As(3)	3.16E-20	2.81E-12	5.86E-19	2.04E-35	3.44E-17
As(5)	4.01E-05	1.47E-04	1.74E-04	4.14E-05	5.34E-05
Ba	7.28E-05	2.92E-05	9.51E-05	7.25E-05	8.01E-05
Ca	1.75E-01	7.83E+00	1.30E+01	1.26E+00	2.75E-01
Cl	1.69E-01	6.78E-01	7.37E-01	2.24E-01	1.69E-01
Cu	4.72E-05	1.80E-03	9.48E-05	1.18E-04	4.56E-04
Fe (total disuelto)	7.41E-03	8.28E-01	8.62E-02	4.39E-02	1.68E-01
Fe(2)	1.64E-06	8.21E-01	6.22E-05	1.56E-13	1.23E-03
Fe+2	1.50E-06	5.90E-01	2.95E-05	1.43E-13	1.15E-03
FeSO4	3.32E-08	2.31E-01	1.44E-05	5.75E-15	3.87E-05
Fe(3)	7.41E-03	6.84E-03	8.61E-02	1.14E-02	1.67E-01
Fe(OH)3	6.27E-03	1.73E-07	7.09E-02	9.04E-03	1.41E-01
Fe(OH)2+	5.87E-04	1.63E-03	6.71E-03	2.03E-03	1.61E-02
K	2.56E-02	2.31E-01	4.62E-01	6.06E-02	2.56E-02
Mg	2.06E-01	6.35E+00	1.69E+01	1.48E+00	2.88E-01
Mn (total disuelto)	3.19E-02	1.26E-01	3.54E-01	5.55E-02	2.90E-02
Mn2+	2.77E-02	9.05E-02	1.28E-01	2.93E-02	2.69E-02
MnCO3	2.99E-03	-	1.29E-01	1.47E-03	1.01E-03
N(5)	4.93E-02	2.15E-01	-	5.26E-02	1.43E-01
Na	1.31E-01	8.28E-01	1.40E+00	2.36E-01	8.70E-02
Ni	5.11E-05	2.53E-03	3.08E-04	1.62E-04	5.62E-04
Pb (total disuelto)	2.90E-05	1.01E-03	4.85E-05	6.78E-05	4.49E-04
PbCO3	2.38E-05	-	3.98E-05	2.63E-05	3.00E-04
PbSO4	1.00E-07	5.79E-04	3.02E-07	4.30E-07	5.43E-06
S	2.60E-01	1.67E+01	2.80E+01	2.61E+00	4.16E-01
Sr (total disuelto)	7.76E-04	1.01E-03	7.62E-03	1.21E-03	4.00E-04
Sr2+	7.54E-04	6.88E-04	4.80E-03	7.83E-04	3.83E-04
Zn (total disuelto)	1.45E-03	4.49E-03	1.12E-03	1.55E-03	2.72E-03
Zn+2	8.00E-04	2.70E-03	1.27E-04	1.11E-03	1.87E-03
Fase	Índice de saturación				
Akaganeita	7.47	3.4	8.54	8.2	8.83
Anglesita	-5.15	-1.17	-4.44	-3.53	-3.57
Arsenopirita	-68.18	-53.8	-63.48	-70.42	-64.74
Aragonito	-1.09	-	1.31	-0.82	-1.14
Calcita	-0.94	-	1.46	-1.35	-1.51
Celestita	-3.23	-2.09	-1.22	-2.96	-3.36
Cerusita	-1.64	-	-1.44	-1.3	-0.47
Dolomita	-1.75	-	3.1	-1.21	-1.91
Ferrihidrita	2.77	-1.3	3.84	3.78	4.93
Gibbsita	0.64	-3.45	0.74	1.73	2.13
Goetita	8.48	4.41	9.55	9.21	9.84
Jarosita Na	-8.37	-2.9	-0.56	-2	-3.79
Jarosita K	-5.09	0.53	2.94	1.4	-0.34
Jarosita H	-12.89	-3.46	-5.82	-6	-8.04
Lepidocrocita	9.98	5.91	11.05	10.7	11.34
PlumboJarosita	-15.47	-3.44	-2.55	-2.42	-4.56
Pirolusita	-2.05	-13.2	-3.23	6.91	-5
Rodocrosita	0.9	-	1.61	0.33	0.17
Schwertmanita	4.63	1.92	5.94	5.66	6.04
Smithsonita	-1.84	-	-1.84	-2.18	-1.72
Strontianita	-2.48	-	-0.95	-2.78	-3.02
Siderita	-4.59	-	-1.51	-7.95	-1.9
Zincosita	-13.18	-11.38	-12.66	-12.23	-12.64

Tabla VIII. Matriz de correlación en la que se observan las relaciones directas (amarillo) e inversas (verde) entre parámetros fisicoquímicos y constituyentes del agua en el sector de Los Curas del río Grande en periodo húmedo.

	C.E.	pH	Eh	O ₂	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻	Al	Mn	Fe	As	Pb	Ba	Cu	Ni	Sr	Zn
C.E.	1.00																					
pH	-0.34	1.00																				
Eh	0.31	-1.00	1.00																			
O ₂	-1.00	0.37	-0.34	1.00																		
Ca ²⁺	1.00	-0.25	0.22	-0.99	1.00																	
Mg ²⁺	0.95	-0.02	0.00	-0.94	0.97	1.00																
Na ⁺	0.96	-0.07	0.04	-0.95	0.98	1.00	1.00															
K ⁺	0.93	0.05	-0.07	-0.91	0.96	1.00	0.99	1.00														
Cl ⁻	0.98	-0.17	0.14	-0.98	1.00	0.99	1.00	0.98	1.00													
SO ₄ ²⁻	1.00	-0.31	0.28	-1.00	1.00	0.96	0.97	0.94	0.99	1.00												
HCO ₃ ⁻	0.73	0.40	-0.42	-0.70	0.79	0.91	0.89	0.93	0.84	0.75	1.00											
NO ₃ ⁻	0.95	-0.02	-0.01	-0.94	0.97	1.00	1.00	1.00	0.99	0.96	0.91	1.00										
Al	0.33	-1.00	0.99	-0.36	0.24	0.01	0.06	-0.05	0.16	0.30	-0.41	0.01	1.00									
Mn	0.93	-0.66	0.64	-0.94	0.89	0.76	0.79	0.72	0.85	0.92	0.42	0.76	0.66	1.00								
Fe	0.34	-1.00	0.99	-0.37	0.25	0.03	0.07	-0.04	0.17	0.31	-0.40	0.02	1.00	0.67	1.00							
As	0.99	-0.48	0.44	-0.99	0.97	0.89	0.91	0.85	0.94	0.98	0.61	0.88	0.47	0.97	0.48	1.00						
Pb	0.36	-1.00	0.99	-0.39	0.28	0.05	0.10	-0.02	0.19	0.34	-0.38	0.05	1.00	0.69	1.00	0.50	1.00					
Ba	-0.66	0.35	-0.39	0.68	-0.66	-0.61	-0.62	-0.58	-0.64	-0.66	-0.41	-0.61	-0.31	-0.65	-0.31	-0.62	-0.36	1.00				
Cu	0.33	-1.00	0.99	-0.36	0.24	0.02	0.06	-0.05	0.16	0.30	-0.41	0.01	1.00	0.66	1.00	0.47	1.00	-0.31	1.00			
Ni	0.35	-1.00	0.99	-0.38	0.26	0.03	0.08	-0.03	0.18	0.32	-0.39	0.03	1.00	0.67	1.00	0.49	1.00	-0.32	1.00	1.00		
Sr	0.93	0.04	-0.07	-0.91	0.96	1.00	0.99	1.00	0.98	0.94	0.93	1.00	-0.05	0.72	-0.04	0.85	-0.02	-0.58	-0.05	-0.03	1.00	
Zn	0.32	-1.00	0.99	-0.35	0.23	0.00	0.05	-0.06	0.15	0.29	-0.42	0.00	1.00	0.65	1.00	0.46	1.00	-0.30	1.00	1.00	-0.06	1.00

Tabla IX. Fichero de entrada (input) de PHREEQC: el apartado de Phases contiene algunas fases minerales que no estaban incluidas en la base de datos pero que han sido introducidas puesto que se encuentran presentes en las aguas y son importantes para los cálculos. El resto de la tabla contiene las soluciones del entorno de La Aquisgrana, así como las proporciones para el cálculo de la mezcla para el periodo de noviembre de 2015 (seco).

PHASES	FORMULA				Log_K	Delta_H (kcal)
Arsenopyrite	$\text{FeAsS} + 3.25\text{O}_2 + 1.5\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}^{+2} + \text{SO}_4^{-2} + \text{H}_3\text{AsO}_4$				47	-325.79
Schwertmannite	$\text{FeO}(\text{OH})0.75(\text{SO}_4)0.125 + 2.75 \text{H}^+ = \text{Fe}^{+3} + 0.125\text{SO}_4^{-2} + 1.75\text{H}_2\text{O}$				1.2	56.76
Lepidocrocite	$\text{FeO}(\text{OH}) + 3\text{H}^+ = \text{Fe}^{+3} + 2\text{H}_2\text{O}$				-2.51	-15.03
Plumbojarosite	$\text{PbFe}_6(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_{12} + 12\text{H}^+ = \text{Pb}^{+2} + 6\text{Fe}^{+3} + 4\text{SO}_4^{-2} + 12\text{H}_2\text{O}$				-24.3	-951.8

	SOLUTION 1	SOLUTION 2	SOLUTION 3	SOLUTION 4	SOLUTION 5
Sample point	A-5	AM-6	AM-7	A-9	AM-13
temp	9.8	22.3	21.9	13.5	16.9
pH	7.30	6.5	6.4	7	6
pe	4.9	3.2	3.1	3.5	4.9

redox	Pe				
units	mg/L				
density	1				

Alkalinity as HCO_3^-	118	230	255	174.5	56.7	mg/L
Ca	58.8	199	212	133.4	499.6	
Cl	27.9	10	10	19.5	75.3	
K	6.6	12	13	8.8	171.7	
Mg	26.4	66	68	47.1	121.9	
N(5)	4.6	-	-	2.7	4	
Na	21	26	27	24.9	50.7	
O(0)	5.4	4.4	5	4.5	4.3	
S(6)	210.6	639	652	414.4	2066	
Al	36	57	140	35	66	$\mu\text{g/L}$
As	137	1158	1000	304	39	
Ba	108	58	59	80	65	
Fe	3490	21943	20036	6344	23897	
Mn	390	2935	2148	1809	4309	
Ni	11	34	10	23	163	
Pb	36	43	102	13	29	
Sr	363	777	676	613	2887	
Zn	629	990	273	936	4552	
-water 1 # kg						

END	
MIX 1	
1	0.55
2	0.25
3	0.2
END	

Tabla X. Extracto simplificado del fichero de salida (output) de PHREEQC correspondiente a la simulación de la mezcla de aguas en el entorno de La Aquisgrana para el periodo de noviembre de 2015 (seco). Incluye las concentraciones de los elementos mayoritarios y minoritarios/trazas, así como los índices de saturación para las principales fases minerales, tanto de la muestra teórica (MIX) como de los demás puntos considerados.

	Muestra					
	A-5	AM-6	AM-7	Mix	A-9	AM-13
pH	7.3	6.5	6.4	6.5	7	6
pe	4.9	3.2	3.1	14.8	3.5	4.9
Componentes	Concentración (mmol/L)					
Al (total disuelto)	1.32E-03	2.11E-03	5.19E-03	2.29E-03	1.29E-03	2.47E-03
Al(OH)4-/ALSO4+	1.24E-03	1.28E-03	2.54E-03	1.24E-03	1.14E-03	7.47E-04
As (total disuelto)	2.19E-03	1.55E-02	1.34E-02	7.75E-03	4.06E-03	5.18E-04
As(3)	8.21E-13	8.61E-07	2.64E-06	5.60E-30	3.64E-09	9.92E-10
As(5)	2.19E-03	1.55E-02	1.34E-02	7.75E-03	4.06E-03	5.18E-04
Ba	7.92E-04	4.29E-04	4.32E-04	6.30E-04	5.89E-04	4.79E-04
Alcalinidad	1.94E+00	3.77E+00	4.18E+00	4.15E+00	2.86E+00	9.32E-01
Ca	1.47E+00	4.97E+00	5.30E+00	3.11E+00	3.33E+00	1.25E+01
Cl	7.87E-01	2.82E-01	2.82E-01	5.60E-01	5.51E-01	2.13E+00
Fe (total disuelto)	6.25E-02	3.93E-01	3.59E-01	2.05E-01	1.14E-01	4.29E-01
Fe(2)	3.62E-02	3.93E-01	3.59E-01	8.05E-10	1.12E-01	4.28E-01
Fe+2	2.88E-02	2.68E-01	2.42E-01	5.99E-10	8.26E-02	2.83E-01
FeSO4	3.18E-03	6.88E-02	6.16E-02	1.09E-10	1.46E-02	1.33E-01
Fe(3)	2.64E-02	4.97E-04	1.99E-04	2.05E-01	1.34E-03	8.01E-04
Fe(OH)3	1.41E-02	1.18E-04	3.88E-05	4.39E-02	5.73E-04	5.39E-05
K	1.69E-01	3.07E-01	3.33E-01	2.36E-01	2.25E-01	4.41E+00
Mg	1.09E+00	2.72E+00	2.80E+00	1.84E+00	1.94E+00	5.03E+00
Mn (total disuelto)	7.11E-03	5.35E-02	3.92E-02	2.51E-02	3.30E-02	7.87E-02
Mn2+	5.55E-03	3.67E-02	2.66E-02	1.88E-02	2.40E-02	5.22E-02
MnSO4/MnHCO3+	6.21E-04	9.41E-03	6.76E-03	3.41E-03	4.20E-03	2.43E-02
N	3.29E-01	-	-	1.81E-01	1.93E-01	2.87E-01
Na(Charge Balance)	2.00E+00	1.13E+00	1.18E+00	1.63E+00	1.08E+00	2.21E+00
Ni	1.96E-04	5.85E-04	1.78E-04	2.90E-04	3.93E-04	2.79E-03
Pb (total disuelto)	1.74E-04	2.10E-04	4.95E-04	2.47E-04	6.63E-05	1.43E-04
PbCO3/PbSO4	1.42E-04	1.14E-04	2.45E-04	1.29E-04	5.03E-05	2.43E-02
S	2.19E+00	6.66E+00	6.80E+00	4.23E+00	4.32E+00	2.16E+01
Sr (total disuelto)	4.16E-03	8.88E-03	7.73E-03	6.05E-03	7.01E-03	3.31E-02
Sr2+	3.63E-03	6.77E-03	5.89E-03	4.93E-03	5.73E-03	2.15E-02
SrSO4	4.86E-04	1.92E-03	1.66E-03	1.05E-03	1.19E-03	1.15E-02
Zn (total disuelto)	9.63E-03	1.52E-02	4.19E-03	9.93E-03	1.43E-02	6.99E-02
Zn+2	6.45E-03	9.07E-03	2.48E-03	6.56E-03	8.89E-03	3.84E-02
Zn(SO4)	1.11E-03	3.16E-03	8.60E-04	1.76E-03	2.35E-03	2.59E-02
Fase	Índice de saturación					
Akaganeita	7.39	6.49	6.12	8.43	7.09	4.59
Alunita	1.15	4.3	5.91	4.89	2.27	7.07
Anglesita	-3.15	-2.58	-2.19	-2.48	-3.37	-2.06
Arsenopirita	-66.41	-52.23	-52.74	-66.9	-61.63	-57.33
Aragonito	-0.78	-0.72	-0.76	-1.04	-0.53	-1.7
Calcita	-0.62	-0.57	-0.61	-0.89	-0.37	-1.55
Celestita	-1.89	-1.36	-1.43	-1.60	-1.53	-0.56
Cerussita	-0.76	-1.02	-0.68	-0.88	-1.26	-2.05
Diasporo	3.24	3.45	3.86	3.69	3.26	3.12
Dolomita	-1.47	-1.32	-1.41	-2	-1.01	-3.47
Ferrihidrita	3.79	0.91	0.45	3.94	2.65	0.91
Gibbsita	2.08	2.23	2.65	2.51	2.08	1.93
Goetita	9.12	6.7	6.23	9.46	7.62	6.51
Jarosita Na	-0.54	-5.23	-6.31	2.87	-4.2	-3.16
Jarosita K	2.5	-1.83	-2.9	6.08	-0.81	1.16
Jarosita H	-5.74	-8.73	-9.75	-1.21	-8.67	-6.68
Lepidocrocita	10.6	8.21	7.74	10.95	9.12	8.01
Plumbosjarosita	-24.61	-4.39	-7.08	-4.02	-22.99	-12.79
Pirolusita	-10.37	-14.09	-14.9	7.95	-12.93	-13.52
Rodocrosita	-0.32	0.08	-0.13	-0.35	0.24	-1.07
Schwertmanita	7.53	3.03	2.66	7.03	5.42	3.99
Smithsonita	-1.5	-1.68	-2.31	-2	-1.4	-2.39
Strontianita	-2.29	-2.51	-2.64	-2.75	-2.19	-3.29
Siderita	0.12	0.69	0.58	-8.11	0.5	-0.59
Zincosita	-12.03	-11	-11.58	-11.57	-11.53	-10.33

Tabla XI. Matriz de correlación en la que observan las relaciones directas (amarillo) e inversas (verde) entre parámetros fisicoquímicos y constituyentes del agua en el sector de La Aquisgrana, en el río de La Campana, en periodo seco.

	C.E.	pH	O ₂	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Al	As	Ba	Cd	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Se	Sr	Zn
C.E.	1.00																					
pH	-0.95	1.00																				
O ₂	-0.70	0.43	1.00																			
Ca ²⁺	0.99	-0.97	-0.59	1.00																		
Mg ²⁺	0.99	-0.97	-0.62	1.00	1.00																	
Na ⁺	0.97	-0.92	-0.66	0.98	0.98	1.00																
K ⁺	0.97	-0.99	-0.51	0.99	0.99	0.96	1.00															
Cl ⁻	-0.99	0.98	0.61	-1.00	-1.00	-0.97	-0.99	1.00														
SO ₄ ²⁻	0.99	-0.98	-0.60	1.00	1.00	0.97	0.99	-1.00	1.00													
HCO ₃ ⁻	0.97	-0.99	-0.50	0.99	0.99	0.97	1.00	-0.99	0.99	1.00												
Al	0.59	-0.79	0.13	0.71	0.68	0.66	0.76	-0.67	0.69	0.78	1.00											
As	0.93	-0.96	-0.48	0.92	0.93	0.84	0.95	-0.95	0.95	0.92	0.63	1.00										
Ba	-1.00	0.95	0.67	-1.00	-1.00	-0.98	-0.98	1.00	-0.99	-0.98	-0.63	-0.92	1.00									
Cd	-0.64	0.85	-0.10	-0.74	-0.72	-0.67	-0.80	0.72	-0.74	-0.81	-0.99	-0.73	0.67	1.00								
Cu	0.84	-0.94	-0.30	0.86	0.86	0.75	0.91	-0.88	0.88	0.87	0.69	0.98	-0.84	-0.80	1.00							
Fe	0.93	-0.97	-0.47	0.94	0.94	0.85	0.96	-0.95	0.95	0.93	0.67	1.00	-0.93	-0.76	0.98	1.00						
Mn	0.97	-0.84	-0.84	0.92	0.93	0.91	0.88	-0.93	0.93	0.87	0.36	0.87	-0.95	-0.43	0.76	0.87	1.00					
Ni	0.49	-0.24	-0.88	0.35	0.39	0.35	0.29	-0.41	0.39	0.25	-0.40	0.42	-0.44	0.31	0.28	0.38	0.70	1.00				
Pb	0.48	-0.73	0.29	0.60	0.58	0.52	0.67	-0.58	0.59	0.68	0.97	0.61	-0.52	-0.98	0.71	0.64	0.25	-0.46	1.00			
Se	-0.33	0.62	-0.44	-0.44	-0.42	-0.32	-0.54	0.43	-0.45	-0.52	-0.86	-0.55	0.35	0.90	-0.69	-0.57	-0.11	0.48	-0.96	1.00		
Sr	0.98	-0.86	-0.83	0.93	0.95	0.94	0.90	-0.95	0.94	0.89	0.41	0.87	-0.97	-0.46	0.75	0.86	1.00	0.65	0.28	-0.12	1.00	
Zn	0.01	0.28	-0.68	-0.14	-0.11	-0.10	-0.22	0.09	-0.12	-0.25	-0.80	-0.10	0.04	0.75	-0.24	-0.14	0.27	0.86	-0.85	0.84	0.22	1.00

Tabla XII. Fichero de entrada (input) de PHREEQC: el apartado de Phases contiene algunas fases minerales que no estaban incluidas en la base de datos pero que han sido introducidas puesto que se encuentran presentes en las aguas y son importantes para los cálculos. El resto de la tabla contiene las soluciones del entorno de La Aquisgrana, así como las proporciones para el cálculo de la mezcla para el periodo de febrero de 2014 (húmedo).

PHASES	FORMULA	Log_K	Delta_H (kcal)
Arsenopyrite	$\text{FeAsS} + 3.25\text{O}_2 + 1.5\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}^{+2} + \text{SO}_4^{-2} + \text{H}_3\text{AsO}_4$	47	-325.79
Schwertmannite	$\text{FeO(OH)}0.75(\text{SO}_4)0.125 + 2.75 \text{H}^+ = \text{Fe}^{+3} + 0.125\text{SO}_4^{-2} + 1.75\text{H}_2\text{O}$	1.2	56.76
Lepidocrocite	$\text{FeO(OH)} + 3\text{H}^+ = \text{Fe}^{+3} + 2\text{H}_2\text{O}$	-2.51	-15.03
Plumbojarosite	$\text{PbFe}_6(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_{12} + 12\text{H}^+ = \text{Pb}^{+2} + 6\text{Fe}^{+3} + 4\text{SO}_4^{-2} + 12\text{H}_2\text{O}$	-24.3	-951.8

SOLUTION 1							SOLUTION 2	SOLUTION 3	SOLUTION 4	SOLUTION 5	SOLUTION 6
Sample point	A-5	AM-6	AM-7	A-8	A-9	AM-13					
temp	10	22.7	21.6	10.8	9.7	20					
pH	7.9	6.9	6.8	8	8.4	6.6					
pe	4.6	3.28	3.47	3.7	4.2	4.6					
redox	pe mg/L 1										
units											
density											
Alkalinity as HCO ₃ ⁻	48.8	244	232	36.6	54.9	85.4	mg/L				
Ca	23.6	190	234	17.9	24.5	569.6					
Cl	7.5	11	12	7.3	7.3	32					
K	1.9	11.7	13	2.3	2.1	136.9					
Mg	9	61	70	8.7	10.3	135.4					
N(5)	3	2.7	2.7	4.2	3.2	7.7					
Na	5.4	23	27	5.2	5.8	51.3					
O(0)	11	3.7	1.7	11.1	10.8	3.5					
S(6)	45	551	650	41	58.5	2058.3					
Al	42	33	34	22	20	97	µg/L				
As	59	1057	1213	11	118	16					
Ba	107	54	42	120	72	17					
Fe	398	1833	2057	276	1624	7922					
Mn	62	235	238	62	412	6765					
Ni	7	16	12	3	9	92					
Pb	39	32	31	39	9	20					
Sr	123	643	747	59	207	2467					
Zn	290	547	359	470	337	4109					
-water 1 # kg											

END

MIX 1

1 0.926

2 0.0102

3 0.0085

4 0.055

END

Tabla XIII. Extracto simplificado del fichero de salida (output) de PHREEQC correspondiente a la simulación de la mezcla de aguas en el entorno de La Aquisgrana para el periodo de febrero de 2014 (húmedo). Incluye las concentraciones de los elementos mayoritarios y minoritarios/trazas, así como los índices de saturación para las principales fases minerales, tanto de la muestra teórica (MIX) como de los demás puntos considerados.

	Muestra						
	A-5	AM-6	AM-7	A-8	Mix	A-9	AM-13
pH	7.8	6.9	6.8	8	7.6	8.4	6.6
pe	4.6	3.2	3.5	3.7	14.3	4.2	4.6
Componentes	Concentración (mmol/L)						
Al (total disuelto)	1.56E-03	1.22E-03	1.26E-03	8.16E-04	1.51E-03	7.41E-04	3.62E-03
Al(OH)4-	1.54E-03	1.08E-03	1.07E-03	8.11E-04	1.48E-03	7.40E-04	2.53E-03
Al(OH)2+/Al(OH)3	1.21E-05	7.53E-05	1.13E-04	4.12E-06	2.11E-05	1.57E-06	7.37E-04
As (total disuelto)	7.88E-04	1.41E-02	1.62E-02	1.47E-04	1.02E-03	1.58E-03	2.13E-04
As(3)	1.05E-14	2.36E-08	2.31E-08	2.03E-14	4.18E-33	8.81E-16	8.47E-12
As(5)	7.88E-04	1.41E-02	1.62E-02	1.47E-04	1.02E-03	1.58E-03	2.13E-04
Ba	7.79E-04	3.94E-04	3.06E-04	8.74E-04	7.77E-04	5.24E-04	1.29E-04
Alcalinidad	8.00E-01	4.00E+00	3.81E+00	6.00E-01	8.76E-01	9.00E-01	1.40E+00
Ca	5.88E-01	4.75E+00	5.85E+00	4.46E-01	6.68E-01	6.12E-01	1.43E+01
Cl	2.12E-01	3.11E-01	3.39E-01	2.06E-01	2.14E-01	2.06E-01	9.08E-01
Fe (total disuelto)	7.13E-03	3.29E-01	3.69E-01	4.94E-03	1.34E-02	2.91E-02	1.42E-01
Fe(2)	4.20E-04	3.24E-01	3.65E-01	5.16E-04	7.79E-13	1.12E-04	1.37E-01
Fe+2	3.71E-04	2.21E-01	2.50E-01	4.57E-04	6.92E-13	8.93E-05	8.96E-02
FeSO4	1.30E-05	5.09E-02	6.10E-02	1.54E-05	2.88E-14	3.92E-06	4.20E-02
Fe(3)	6.71E-03	4.59E-03	4.39E-03	4.43E-03	1.34E-02	2.90E-02	4.98E-03
Fe(OH)3	5.31E-03	2.03E-03	1.71E-03	3.69E-03	9.35E-03	2.42E-02	1.33E-03
Fe(OH)2+	1.20E-03	2.54E-03	2.66E-03	5.18E-04	3.82E-03	1.50E-03	3.64E-03
K	4.98E-02	2.99E-01	3.33E-01	5.87E-02	5.52E-02	5.37E-02	3.51E+00
Mg	3.71E-01	2.51E+00	2.88E+00	3.57E-01	4.14E-01	4.23E-01	5.59E+00
Mn (total disuelto)	1.13E-03	4.29E-02	4.35E-02	1.13E-03	1.92E-03	7.50E-03	1.24E-01
Mn2+	9.44E-04	2.90E-02	2.97E-02	9.38E-04	1.64E-03	4.96E-03	8.08E-02
MnSO4/MnCO3	1.01E-04	6.68E-03	7.24E-03	1.20E-04	1.00E-04	2.03E-03	3.77E-02
N	2.14E-01	1.93E-01	1.93E-01	3.00E-01	2.19E-01	2.29E-01	5.54E-01
Na	2.33E-01	1.00E+00	1.18E+00	2.27E-01	2.49E-01	2.52E-01	2.24E+00
Ni	1.19E-04	2.73E-04	2.05E-04	5.11E-05	1.18E-04	1.53E-04	1.57E-03
Pb (total disuelto)	1.88E-04	1.55E-04	1.50E-04	1.88E-04	1.88E-04	4.35E-05	9.87E-05
PbCO3/PbSO4	1.67E-04	1.17E-04	1.06E-04	1.67E-04	1.59E-04	3.97E-05	3.27E-05
S	4.68E-01	5.74E+00	6.78E+00	4.28E-01	5.73E-01	6.08E-01	2.15E+01
Sr (total disuelto)	1.40E-03	7.35E-03	8.54E-03	6.74E-04	1.49E-03	2.36E-03	2.83E-02
Sr2+	1.34E-03	5.72E-03	6.58E-03	6.44E-04	1.41E-03	2.23E-03	1.85E-02
SrSO4	5.68E-05	1.45E-03	1.78E-03	2.62E-05	7.08E-05	1.19E-04	9.65E-03
Zn (total disuelto)	4.44E-03	8.38E-03	5.50E-03	7.19E-03	4.64E-03	5.16E-03	6.31E-02
Zn+2	2.99E-03	4.80E-03	3.21E-03	4.47E-03	3.49E-03	1.64E-03	3.45E-02
ZnCO3/Zn(SO4)	8.01E-04	1.50E-03	1.07E-03	1.44E-03	5.35E-04	1.68E-03	2.25E-02
Fase	Índice de saturación						
Akaganeita	7.47	6.93	6.88	7.48	7.9	8.32	6.7
Anglesita	-5.15	-3.06	-2.94	-3.96	-3.56	-4.96	-2.41
Arsenopirita	-68.18	-52.38	-51.98	-71.3	-78.8	-72.54	-56.11
Aragonito	-1.09	-0.29	-0.33	-0.91	-1.06	-0.28	-0.78
Calcita	-0.94	-0.14	-0.19	-0.75	-0.91	-0.12	-0.64
Celestita	-2.82	-1.49	-1.39	-3.17	-2.73	-2.50	-0.65
Cerussita	-1.64	-1.01	-1.04	-0.71	-0.72	-1.32	-1.55
Dolomita	-1.75	-0.47	-0.59	-1.68	-2.11	-0.5	-1.62
Ferrihidrita	2.77	2.12	2.11	3.15	3.58	4.04	2
Gibbsita	0.64	1.74	1.85	1.11	1.85	0.75	2.47
Goetita	8.48	7.93	7.88	8.51	8.92	9.35	7.71
Jarosita Na	-8.37	-2.92	-2.67	-6.76	-3.9	-5.03	-1.56
Jarosita K	-5.09	0.51	0.75	-3.24	-0.44	-1.58	2.61
Jarosita H	-12.89	-6.75	-6.55	-11.73	-8.48	-10.47	-5.58
Lepidocrocita	9.98	9.44	9.39	10	10.41	10.84	9.22
Plumbojarosita	-15.47	0.79	-1.19	-33.01	-28.32	-33.4	-2.91
Pirolusita	-2.05	-12.37	-12.45	-10.29	9.32	-7.26	-11.07
Rodocrosita	0.9	0.41	0.3	-0.74	-0.82	0.48	-0.03
Schwertmanita	4.63	4.08	4.26	6.47	7.11	7.45	4.47
Smithsonita	-1.84	-1.51	-1.82	-1.3	-1.74	-1.25	-1.56
Strontianita	-2.48	-2.15	-2.11	-2.7	-2.68	-1.65	-2.52
Siderita	-4.59	1.05	0.97	-1.33	-10.48	-1.54	-0.23
Zincosita	-13.18	-11.3	-11.5	-12.67	-12.71	-13.04	-10.25

Tabla XIV. Matriz de correlación: relaciones directas (amarillo) e inversas (verde) entre parámetros fisicoquímicos y constituyentes del agua en el sector de La Aquisgrana (río de La Campana) en periodo húmedo.

	C.E.	pH	Eh	O ₂	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻	Al	As	Fe	Mn	Pb	Ba	Cd	Cu	Ni	Sr	Zn
C.E.	1.00																						
pH	-0.95	1.00																					
Eh	-0.76	0.68	1.00																				
O ₂	-1.00	0.95	0.74	1.00																			
Ca ²⁺	1.00	-0.95	-0.73	-1.00	1.00																		
Mg ²⁺	1.00	-0.95	-0.76	-1.00	1.00	1.00																	
Na ⁺	1.00	-0.95	-0.75	-1.00	1.00	1.00	1.00																
K ⁺	1.00	-0.95	-0.77	-1.00	1.00	1.00	1.00	1.00															
Cl ⁻	1.00	-0.96	-0.75	-0.99	0.99	1.00	0.99	1.00	1.00														
SO ₄ ²⁻	1.00	-0.95	-0.75	-1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00													
HCO ₃ ⁻	0.99	-0.94	-0.75	-0.98	0.98	0.99	0.99	0.99	1.00	0.99	1.00												
NO ₃ ⁻	-0.63	0.53	-0.03	0.63	-0.64	-0.62	-0.62	-0.59	-0.64	-0.62	-0.66	1.00											
Al	0.35	-0.56	0.20	-0.35	0.36	0.35	0.35	0.34	0.38	0.35	0.36	-0.56	1.00										
As	1.00	-0.94	-0.74	-1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.99	-0.66	0.35	1.00									
Fe	1.00	-0.94	-0.76	-1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.99	-0.63	0.33	1.00	1.00								
Mn	0.99	-0.91	-0.77	-0.98	0.98	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	1.00	-0.65	0.29	0.99	1.00	1.00							
Pb	0.07	-0.38	-0.11	-0.08	0.09	0.09	0.09	0.10	0.11	0.08	0.07	0.26	0.55	0.05	0.06	-0.01	1.00						
Ba	-0.87	0.69	0.55	0.86	-0.86	-0.86	-0.86	-0.85	-0.85	-0.86	-0.87	0.79	-0.15	-0.88	-0.88	-0.90	0.41	1.00					
Cd	-0.65	0.82	0.18	0.67	-0.68	-0.65	-0.66	-0.65	-0.66	-0.66	-0.62	0.45	-0.88	-0.64	-0.63	-0.57	-0.60	0.36	1.00				
Cu	-0.50	0.39	0.87	0.51	-0.50	-0.50	-0.51	-0.53	-0.46	-0.51	-0.44	-0.51	0.49	-0.48	-0.50	-0.49	-0.02	0.33	-0.02	1.00			
Ni	0.83	-0.71	-0.52	-0.80	0.80	0.82	0.81	0.80	0.84	0.81	0.88	-0.87	0.32	0.84	0.84	0.88	-0.24	-0.89	-0.39	-0.12	1.00		
Sr	0.99	-0.91	-0.70	-0.99	0.99	0.99	0.99	0.98	0.98	0.99	0.98	-0.73	0.33	0.99	0.99	0.99	-0.05	-0.93	-0.61	-0.45	0.86	1.00	
Zn	0.39	-0.38	-0.81	-0.34	0.34	0.38	0.37	0.40	0.41	0.37	0.45	0.04	-0.25	0.36	0.39	0.42	0.24	-0.14	0.09	-0.58	0.35	0.30	1.00

Tabla XV Error! No hay texto con el estilo especificado en el documento..**A.** Caracterización hidroquímica de las aguas muestreadas en el entorno de la balsa de La Manzana: parámetros físicoquímicos y constituyentes mayoritarios (nd, no detectado; nm, no medido).

CÓD	M-1	M-1	MM-2	MM-2	MM-2	MM-2	MM-3	MM-3	MM-3	MM-3	M-4	M-4	M-4	M-4	M-5	M-5	M-5	M-5
	Máx	Mín	Media	Mediana	Máx	Mín	Media	Mediana	Máx	Mín	Media	Mediana	Máx	Mín	Media	Mediana	Máx	Mín
C.E. ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	306.0	266.0	2374.1	2540.0	3670.0	1261.0	3671.3	3950.0	4210.0	1869.0	816.5	778.5	1640.0	316.0	2396.4	2420.0	3580.0	659.0
T ($^{\circ}\text{C}$)	11.8	11.6	15.9	16.0	18.3	13.6	19.8	19.2	21.7	18.2	15.2	13.4	24.1	10.7	15.9	15.2	20.7	12.2
pH	8.3	7.5	6.4	6.5	7.2	5.9	6.7	6.6	6.9	6.4	6.8	8.0	8.4	3.5	7.1	7.0	8.3	6.1
Eh (mVol)	387.2	309.2	291.0	286.2	368.4	241.1	290.0	321.8	336.0	180.3	392.2	381.7	466.2	340.0	233.3	227.8	277.9	203.9
O ₂ (mg/L)	10.6	10.2	7.5	7.7	10.2	4.5	3.5	3.3	4.9	2.3	11.8	11.4	14.2	10.8	8.4	8.9	10.9	4.8
Q (L/s)/Prof (m)	15.0	12.0	2.4	2.5	5.0	1.0	27.2	27.3	27.5	26.4	nm	nm	nm	nm	7.1	4.0	30.0	1.0
Ca ²⁺ (mg/L)	22.1	19.3	224.9	206.5	390.5	96.2	541.2	541.2	562.1	520.3	36.8	36.8	42.6	31.0	156.6	111.8	305.5	52.5
Mg ²⁺ (mg/L)	16.0	12.5	251.2	232.6	435.7	104.0	398.7	398.7	408.3	389.1	27.6	27.6	35.2	19.9	172.4	117.0	354.2	46.0
Na ⁺ (mg/L)	6.7	3.0	23.8	23.7	34.4	13.5	28.6	28.6	34.2	23.0	14.1	14.1	18.8	9.3	16.7	11.8	31.5	6.7
K ⁺ (mg/L)	2.1	0.6	30.6	29.7	50.4	12.4	102.7	102.7	109.2	96.2	11.5	11.5	13.6	9.4	19.9	10.8	44.8	4.0
Cl ⁻ (mg/L)	9.9	8.0	26.7	26.5	34.7	19.2	16.9	16.9	17.3	16.4	22.0	22.0	28.3	15.7	20.4	15.6	34.7	11.0
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	98.3	85.3	1487.0	1416.0	2478.0	637.8	2835.8	2835.8	2993.0	2678.6	153.1	153.1	199.7	106.4	1047.0	650.3	2175.0	315.8
HCO ₃ ⁻ (mg/L)	48.8	42.6	100.7	100.7	109.8	91.5	173.9	173.9	176.9	170.8	79.3	79.3	97.6	61.0	81.3	73.2	109.8	61.0
NO ₃ ²⁻ (mg/L)	1.8	1.8	8.1	7.2	14.3	3.6	6.9	6.9	7.1	6.7	3.5	3.5	5.0	1.9	4.7	3.9	7.3	2.9

Tabla XV.B. Caracterización hidroquímica de las aguas muestreadas en el entorno de la balsa de La Manzana: contenido en metal(oid)es (nd, no detectado; nm, no medido).

CÓD	M-1	M-1	MM-2	MM-2	MM-2	MM-2	MM-3	MM-3	MM-3	MM-3	M-4	M-4	M-4	M-4	M-5	M-5	M-5	M-5
	Máx	Mín	Media	Mediana	Máx	Mín	Media	Mediana	Máx	Mín	Media	Mediana	Máx	Mín	Media	Mediana	Máx	Mín
Al (µg/L)	53	45	160	74	488	26	34	22	82	13	575	66	1664	39	85	39	366	11
As (µg/L)	6	4	37	39	65	8	31	28	48	22	20	19	32	7	28	24	65	5
Ba (µg/L)	51	43	39	38	52	24	24	27	29	17	85	84	108	62	42	41	63	24
Cd (µg/L)	2	1	4	3	11	2	2	2	3	1	3	3	8	1	3	2	4	1
Co (µg/L)	2	1	333	366	588	4	67	13	391	5	38	41	67	2	235	152	588	11
Cr (µg/L)	1	1	2	1	4	1	2	1	3	1	2	2	3	1	2	1	4	1
Cu (µg/L)	3	1	10	4	72	1	9	6	23	3	8	5	17	3	3	3	8	2
Fe (µg/L)	386	312	20166	21846	49533	1045	6880	1770	27909	688	715	581	1481	479	12636	11274	25238	1827
Ga (µg/L)	3	2	11	3	35	2	80	4	470	1	4	4	6	3	7	2	26	1
Mn (µg/L)	7	5	4305	4993	7604	1190	2910	2727	4962	1426	491	390	1090	9	2762	2026	5907	211
Ni (µg/L)	4	2	208	252	350	5	50	11	272	5	64	44	157	7	157	109	350	10
Pb (µg/L)	12	7	38	28	108	7	28	27	62	4	304	31	902	15	26	21	79	10
Rb (µg/L)	5	4	35	35	57	10	40	40	57	22	9	8	16	4	31	36	57	5
Se (µg/L)	0	0	2	2	2	1	1	1	2	1	3	3	4	2	2	2	3	1
Sr (µg/L)	80	73	427	435	637	158	471	429	786	1	150	160	247	73	377	409	637	91
Zn (µg/L)	84	61	485	467	1250	189	357	323	859	55	528	366	1317	148	305	273	640	23



10. Publicaciones

Publicaciones

- Hidalgo M.C., Rey J., Martínez J., De La Torre M.J., Rojas D. (2016). Arsenic mobilization from an abandoned smelting slag dump in the Linares mining district, Spain. *Arsenic Research and Global Sustainability*. 195-196 ISBN-13: 978-1138029415
- Martínez J., Hidalgo M.C., Rey J., Garrido J., Kohfahl C., Benavente J., Rojas D. (2016). A multidisciplinary characterization of a tailings pond in the Linares-La Carolina mining district, Spain. *Journal of Geochemical Exploration*. 162: 62-71
- Martínez J., Rey J., Hidalgo M.C., Garrido J., Rojas D. (2014). Influence of measurement conditions on the resolution of electrical resistivity imaging: The example of abandoned mining dams in the La Carolina District (Southern Spain). *International Journal of Mineral Processing*. 133: 67-72
- Rey J., Martínez J., Hidalgo M.C., Rojas D. (2013). Heavy metal pollution in the Quaternary Garza basin: A multidisciplinary study of the environmental risks posed by mining (Linares, southern Spain). *Catena*. 110:234-242
- Rojas D., Benavente J., Hidalgo M.C., Rey J., Martínez J. (2012). Contenido total y fraccionamiento de metales y semimetales en las escombreras del distrito minero de Linares-La Carolina (Jaén). *Geotemas*. 13: 1495-1498
- Rojas D., Hidalgo M.C., Benavente J., Kohfahl C., Rey J., Martínez J. (2012). Variación de las propiedades fisicoquímicas del río Grande a través del distrito minero de La Carolina (Jaén). *Publicaciones del Instituto Geológico y Minero de España Serie Hidrogeológica y Aguas Subterráneas N°30.Tomo I*.
- Rojas D., Hidalgo M.C., Kohfahl C., Rey J., Martínez J., Benavente J. (2019). Oxidation dynamics and composition of the flotation plant derived tailings impoundment Aquisgrana (Spain). *Journal: Water, Air, & Soil Pollution*. DOI: 10.1007/s11270-019-4190-1

Congresos

- Hidalgo M.C., Rojas D., Benavente J., Rey J., Martínez J., De La Torre M.J. (2014). Contaminación de aguas y suelos en el entorno de una escombrera de fundición (distrito minero de Linares, Jaén). *Congreso: II Congreso Ibérico De Las Aguas Subterráneas*. Valencia (España).
- Hidalgo M.C., Rojas D., Kohfahl C., Rey J., Martínez J., De La Torre M.J., Benavente J. (2015). Use of oxygen sensors and TDR probes for in situ monitoring of tailings impoundments (Jaen, Spain). *Congreso: International Mine Water Association Meeting- ICARD-IMWA*. Santiago de Chile (Chile).
- Kohfahl C., Rojas D., Hidalgo M.C., Rey J., Martínez J., Benavente J. (2013). Dynamics and control of oxygen input and water-rock interaction in a tailings disposal of a former

lead mine flotation plant in La Carolina/southern Spain. Congreso: IAH - The World-Wide Groundwater Organisation. Perth (Australia).

Martínez J., Rey J., Hidalgo M.C., Garrido J., Rojas D., Kohfahl C., Benavente J. (2015). Characterizing abandoned mining dams by geophysical methods (ERI) and sounding: La Carolina District (Southern Spain). Congreso: International Mine Water Association Meeting- ICARD-IMWA. Santiago de Chile (Chile).

Rey J., Martínez J., Hidalgo M.C., Garrido J., Rojas D. (2015). Electrical resistivity imaging in abandoned mining dams: the influence of measurement conditions (La Carolina District, Southern Spain). Congreso: International Mine Water Association Meeting- ICARD-IMWA. Santiago de Chile (Chile).

Rojas D., Kohfahl C., Hidalgo M.C., Benavente J., Rey J., Martínez J. (2013). Monitorización de variables ambientales en antiguas balsas de lodos de minería metálica (La Carolina, Jaén). X Simposio de Hidrogeología. Granada (España).