

Modelización hidrogeoquímica de una red fluvial afectada por drenaje ácido de mina (cuenca del río Odiel): situación actual y repercusión de posibles actuaciones de remediación

Hydrogeochemical model of an acid mine drainage affected watershed (Odiel River Basin): current state and possible remediations actions

Jonatan Romero-Matos, Francisco Macías, Manuel Olías, M^a Dolores Basallote, Ricardo Millán-Becerro, Jose Miguel Nieto

Departamento de Ciencias de la Tierra y Centro de Investigación en Recursos Minerales, Salud y Medio Ambiente (RENSMA).
Universidad de Huelva, Campus "El Carmen" s/n, 21007, Huelva, España.

jonatan.romero@dct.uhu.es francisco.macias@dgeo.uhu.es manuel.olias@dgyo.uhu.es maria.basallote@dct.uhu.es ricardo.millan@dct.uhu.es jmnieto@uhu.es

ABSTRACT

The current situation of the Odiel River basin, severely polluted by acid mine drainage (AMD), calls for the design of a hydrogeochemical predictive model which matches the actual hydrochemical conditions along the watershed. The model allows an individual or combined evaluation of the different river courses within the basin, assessing the pollution grade of each one, the acid and metal load contribution of the leachates and the results of their mixing within the watershed confluences. Given the uncertainties associated to the future construction of the Alcolea reservoir and the pressures exerted by the European Water Framework Directive, the model could be a useful tool for simulating remediation actions in the basin and evaluate their impact on the water quality. Therefore, reduction of 50% and 100% of the pollutant load delivered by the Riotinto, Tharsis and San Telmo mines has been modeled. It is estimated that the concentration of Al, Fe, SO₄ would decrease significantly in the lower part of the Odiel basin, where the future dam will be located.

Key-words: Odiel River basin, acid mine drainage, geochemical model, pollutant load, Alcolea reservoir.

RESUMEN

El estado actual de la cuenca del río Odiel, gravemente contaminada por drenaje ácido de mina (AMD), requiere del desarrollo de un modelo hidrogeoquímico predictivo que refleje las condiciones hidroquímicas actuales a lo largo de la cuenca. El modelo permite evaluar de forma individual y conjunta los numerosos cursos fluviales que conforman la cuenca, determinando el grado de contaminación de cada uno, el aporte de acidez y metales de los lixiviados y los resultados de su mezcla en las confluencias. Ante las incertidumbres de la futura construcción del embalse de Alcolea y las presiones que ejerce la Directiva Marco del Agua, el modelo puede ser muy útil para simular actuaciones de remediación en la cuenca y cómo éstas afectarían a la calidad del agua. De este modo, se han modelizado reducciones del 50% y 100% de la carga contaminante que las minas de Riotinto, Tharsis y San Telmo aportan a la cuenca. Se estima que las concentraciones Al, Fe y SO₄ disminuirían notablemente en la parte baja del Odiel donde está planificada la obra de la futura presa.

Palabras clave: Cuenca río Odiel, drenaje ácido de mina, modelo geoquímico, carga contaminante, presa de Alcolea.

Geogaceta, 73 (2023), 27-30
<https://doi.org/10.55407/geogaceta95132>
ISSN (versión impresa): 0213-683X
ISSN (Internet): 2173-6545

Fecha de recepción: 21/06/2022

Fecha de revisión: 28/10/2022

Fecha de aceptación: 02/12/2022

Introducción

El impacto del drenaje ácido de mina (AMD) constituye actualmente uno de los problemas medioambientales más severos en el medio hídrico (Cánovas et al., 2007). La cuenca del río Odiel es un claro ejemplo a nivel mundial de una red fluvial intensamente afectada por lixiviados ácidos de origen minero, transportando una gran carga de contaminantes hacia el estuario de la Ría de Huelva y el golfo de Cádiz, y por ende el océano Atlántico (Nieto et al., 2013). La liberación de acidez y metales, y la longevidad del proceso, suponen una fuente de contaminación de gran envergadura cuyo tratamiento o posibles soluciones han sido objeto de investigación en los últimos

años (Ayora et al., 2013).

La Directiva Europea Marco del Agua, cuyo objetivo principal es alcanzar un buen estado químico y ecológico para las aguas europeas, y la construcción de la futura presa de Alcolea, sobre la que existen serias dudas sobre la calidad final del agua (Olías et al., 2011), obligan a tomar medidas de restauración en la cuenca.

Por ello, es necesario disponer de un modelo hidrogeoquímico que represente la situación actual de la contaminación y sirva como herramienta de gestión de la cuenca del Odiel. El modelo propuesto en este trabajo permitirá además investigar las mejoras de las medidas de restauración a nivel de cuenca y, especialmente, en la futura presa de Alcolea, cuya construcción en la actualidad está

interrumpida, pero existe una fuerte presión de los regantes para que se reanude.

Metodología

Descripción del área de estudio

La cuenca del río Odiel (Fig. 1) discurre en su mayor parte por la Faja Pirítica Ibérica (FPI), una de las mayores provincias metalogénicas de sulfuros masivos polimetálicos del mundo (>1.600 Mt; Tornos, 2006). La minería histórica de esta zona, que se remonta al III Milenio antes de nuestra era, y sobre todo la actividad minera contemporánea, desarrollada desde mediados del siglo XIX a mediados del siglo XX, ha dejado grandes volúmenes de residuos ricos en sulfuros, que en

condiciones atmosféricas producen AMD por disolución oxidativa.

Su consecuencia inmediata es la total degradación de la mayor parte de la red fluvial del río Odiel (Nieto et al., 2007; Sarmiento et al., 2009), con 427 km afectados de un total de 1.149 (Sarmiento et al., 2009).

Muestreo y análisis

Durante una campaña realizada en enero de 2022, representando condiciones de caudales medios (máx.: 704 L/s; mín.: 0.05 L/s), se realizó un muestreo extensivo incluyendo vertidos de AMD, cursos de aguas limpias, y principales confluencias de la cuenca. Diferentes parámetros fisicoquímicos fueron medidos en campo utilizando una sonda multiparamétrica previamente calibrada así como aforos con molinete. Así se obtuvieron datos de pH, conductividad eléctrica (CE), potencial redox (ORP), temperatura y caudal. Las muestras de agua fueron filtradas con filtros de nitrato de celulosa (0.45 μ m) y aciduladas al 2% con HNO₃ suprapuro, antes del aná-

lisis de elementos mayoritarios mediante ICP-OES. Para aquellas muestras con un pH superior a 4 se determinó también alcalinidad.

Modelo conceptual

El modelo hidrogeoquímico se ha construido con el código PHREEQC v3.7 (Parkhurst y Appelo, 2013) utilizando la base de datos termodinámicos WATEQ4f (Ball y Nordstrom, 1991), ampliada con información termodinámica de las principales fases minerales presentes en los AMD de la cuenca del Odiel.

El modelo se basa en un conjunto de mezclas modelizadas como análogos a los puntos de confluencia muestreados, dadas las numerosas confluencias existentes en la cuenca del Odiel. Se utilizó el comando "MIX" que permite mezclar dos o más soluciones acuosas en diferentes ratios de mezcla. Cada ratio supone teóricamente cuánto aporta cada miembro a la mezcla final. Cada miembro se define como una solución con el comando "SOLUTION_SPREAD" incluyendo los parámetros fisicoquímicos y concentra-

ciones de elementos, obtenidos experimentalmente y en campo. Acoplado el comando "EQUILIBRIUM_PHASES" se incluyen las reacciones de equilibrio con fases minerales de Fe y Al (schwertmanita y basaluminita), y con la atmósfera.

Consecuentemente, cada mezcla modelizada y equilibrada se irá mezclando de nuevo aguas abajo en nuevas confluencias hasta alcanzar una modelización global de la cuenca. De esta manera, el modelo permite estimar cambios en los parámetros fisicoquímicos, la evolución de las concentraciones de metales y variaciones en los índices de saturación de las fases minerales (precipitación, disolución o equilibrio). Para la validación, se comparan los valores modelizados con los valores reales medidos en cada confluencia.

El modelo, una vez calibrado, se ha aplicado a dos escenarios de reducción de la carga contaminante del río Agrio (Minas de Riotinto), la riera de Aguas Agrias (Minas de Tharsis) y la riera de la Panera (Mina de San Telmo), que constituyen los puntos principales de contaminación de la cuenca (Sarmiento et al., 2009). Se ha simulado una reducción del 50% y 100% de la carga contaminante de estos vertidos, estimando así como afectarían futuras actuaciones de remediación sobre la calidad del agua de la cuenca.

Resultados y discusión

Validación del modelo

La Figura 2 muestra los resultados del modelo de mezclas comparándolos con los datos medidos en el muestreo realizado en esos mismos puntos y la línea teórica de mezcla que indica la bondad del modelo mediante miembros extremos conservativos.

Como se aprecia, el Al y SO₄ tienen un comportamiento cuasi conservativo en el modelo en la mayoría de puntos de muestreo, a excepción de aquellos donde se han medido valores de pH por encima de 4, donde se inicia la precipitación de basaluminita. Gracias a su comportamiento conservativo son muy útiles para validar las mezclas del modelo. Si bien hay diferencias (un máximo de 15% para Al y un 40% para SO₄), generalmente las concentraciones modelizadas son similares a las medidas. Las principales diferencias deben atribuirse a la entrada difusa

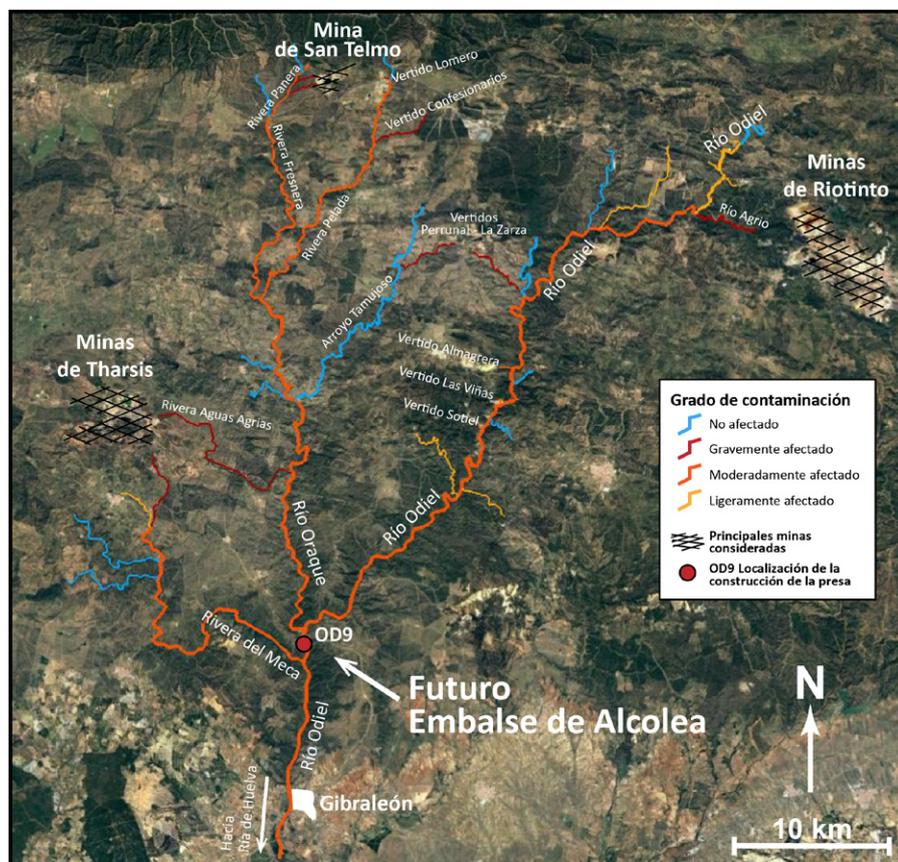


Figura 1.- Localización de los puntos de confluencias modelizados. Los colores indican el grado de afectación de los cursos fluviales (resultado de este trabajo). Ver figura en color en la web.

Figure 1.- Location of modeled confluence points. The colors indicate the affection degree of river courses (result of this work). See color figure in the web.

de aguas limpias, la lenta cinética de las reacciones de equilibrio de la basaluminita en algunos puntos ($\text{pH} > 4$) y cuestiones espaciales relacionadas con el punto de control de cada confluencia.

Hay algunas diferencias en las concentraciones de Fe modelizadas y medidas, con comportamientos diferentes además entre las tres subcuencas. Los valores modelizados de Fe son generalmente mayores en algunos puntos de la subcuenca del Oraque (Fig. 2), y con ajustes muy buenos en las subcuencas del Odiel y Meca. Estas diferencias se deben al comportamiento no conservativo del Fe en este tipo de aguas con valores de pH ácido. Además, el modelo no considera procesos de transporte reactivo ni cinética de reacciones de las fases minerales de Fe. En su lugar, el modelo considera que cuando una mezcla está sobresaturada en schwertmannita, debe precipitar Fe (III) hasta alcanzar el equilibrio, manteniendo en disolución el Fe (II). Esto dependerá de la constante de solubilidad utilizada y la disponibilidad de Fe (III), que se calcula en PHREEQC a partir del potencial redox. Hay que considerar también dónde se ha tomado la muestra, puesto que aguas abajo ocurren reacciones de transporte reactivo o mezcla con aguas limpias (o contaminadas) que no se tienen en cuenta y modifican la hidroquímica original de la mezcla. Por último, tampoco se tiene en cuenta la oxidación de Fe (II) a Fe (III) catalizada por bacterias, cuestión importante para la precipitación de Fe en forma de schwertmannita.

Para solucionar estas limitaciones del modelo y conseguir mejores ajustes, se ha ido variando la constante de solubilidad de la schwertmannita dentro de un rango empírico ($\log K$ 5.8 – 25, Caraballo et al., 2013), ajustando las concentraciones modelizadas a los valores medidos.

Los valores de pH modelizados están muy influenciados por todos estos procesos (e.g., limitación de transporte reactivo y cinética del Fe). Los valores modelizados más altos que los medidos coinciden también con concentraciones modelizadas de Fe mayores a las medidas. En estos puntos debe haber precipitado más Fe del que predice el modelo, liberándose protones por la precipitación de schwertmannita y, por tanto, disminuyendo el pH. Por el contrario, los valores de pH modelizados menores a los medidos se deben a la imposición de equilibrio respecto a schwertmannita, sin tener en cuenta la cinética de estas reacciones,

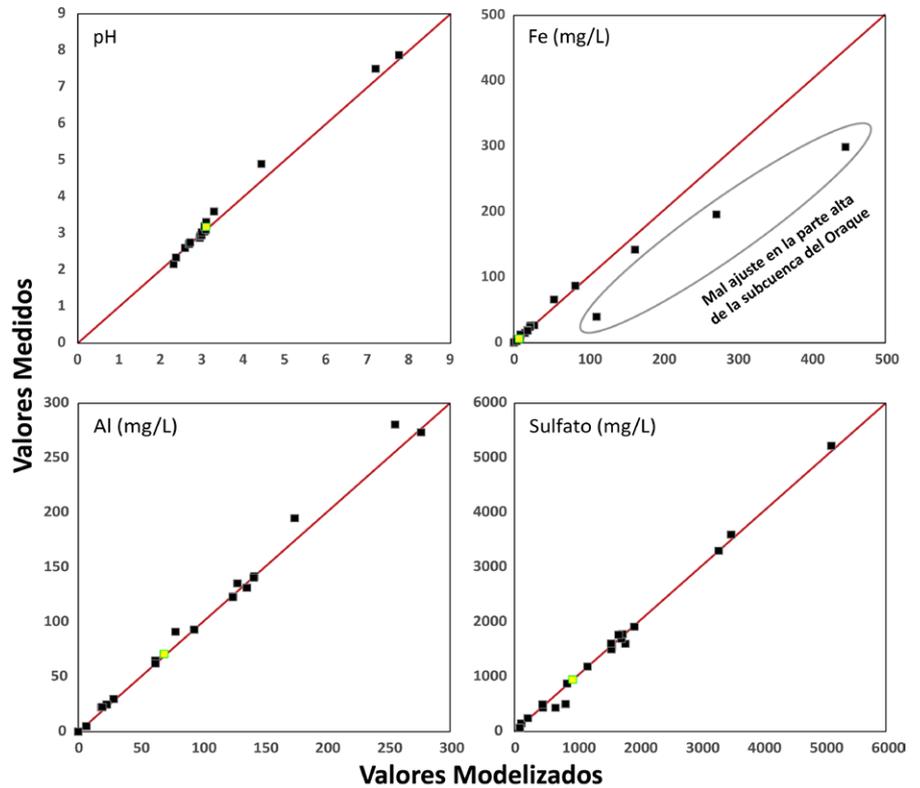


Figura 2.- Resultados del modelo geoquímico de las principales confluencias de la cuenca del Odiel y comparativa con datos medidos. Línea roja: línea teórica de mezclas. Marcador amarillo: OD9, localización de la futura presa de Alcolea. Ver figura en color en la web.

Figure 2.- Results of the geochemical model of Odiel watershed main confluences and comparison with measured data. Red line: theoretical mixing line. Yellow point: location of future Alcolea reservoir. See color figure in web.

sobreestimándose de este modo la precipitación de Fe. No obstante, se observa que al ajustar las constantes de solubilidad de la schwertmannita para validar las concentraciones de Fe, el pH modelizado queda muy cercano al pH medido en campo.

Reducción de carga contaminante

Teniendo en cuenta estas limitaciones, se muestran los resultados obtenidos contemplando una reducción del 50% y 100% de la carga contaminante de los vertidos de Riotinto, Tharsis y San Telmo; el primero en la subcuenca del Odiel y los dos últimos en la del Oraque. Por motivos de simplificación y objetivo del trabajo, solo se presentan los resultados de la calidad hidroquímica tras la confluencia del río Odiel y Oraque, en el punto donde se encuentra la futura presa de Alcolea (Tabla I).

En comparación con el modelo original, las concentraciones de Al, Fe y SO_4 disminuyen significativamente, por lo que se estima que las actuaciones de remediación sobre los tres puntos pro-

puestos mejorarían de forma sustancial la calidad del agua que embalsaría la presa de Alcolea. Para una reducción del 100% de la carga, las concentraciones de Al, Fe y SO_4 disminuirían un 98.6%, 99.8% y 82.8% respectivamente, frente a los valores iniciales modelizados.

Por otro lado, se observa que el pH no aumenta significativamente, ni aun reduciendo al 100% la carga contaminante de los tres vertidos más contaminantes de la cuenca, suponiendo que estos estarían constituidos por aguas con un pH neutro. Otros lixiviados menores con valores de pH bajos afectan drásticamente al pH modelizado disminuyéndolo en las mezclas. Por ejemplo, el modelo muestra que la confluencia de los lixiviados de San Telmo con una reducción al 100% (pH 7) con la rivera de la Panera (pH 6.47, caudal 4.5 L/s) y el lixiviado ácido de la mina El Carpio (pH 2.44, caudal 0.7 L/s), generaría una mezcla final con un pH de 2.65. Esto se debe a la naturaleza logarítmica del pH y a la acidez generadas por la precipitación de Fe y Al, de forma que aunque el caudal de El Carpio sea muy bajo, su enorme acidez baja drástica-

		pH	Al (mg/L)	Fe (mg/L)	SO ₄ (mg/L)	
OD9 - Río Odiel después de confluencia con Oraque		3.18	70.72	5.98	950.15	
OD9 - Modelizado		3.06	69.11	6.52	941.76	
Reducción de carga contaminante	50%	OD9 - Modelizado	3.34	35.96	1.11	548.46
	100%	OD9 - Modelizado	4.76	0.97	0.01	161.64

Tabla I.- Condiciones hidroquímicas del agua que llegaría al embalse de Alcolea (OD9, ver Figuras 1 y 2). Resultados de modelizar reducciones de la carga contaminante de los principales vertidos.

Table I.- Hydrochemical conditions of the water reaching the Alcolea reservoir (OD9, see Figures 1 and 2). Results of modeling reductions in the pollutant loads of the main discharges.

mente el pH en la confluencia. El modelo muestra una mejora progresiva aguas abajo de la Panera-Fresnera hasta que confluye con la rivera Pelada, contaminada por las minas de Lomero-Poyatos y Confesionarios, donde aumentan ligeramente las concentraciones. Mejora de nuevo en la confluencia del Oraque y Tamujoso (ligeramente afectado) y en la confluencia con Aguas Agrias (vertido de Tharsis reducido al 100%). El modelo de la confluencia del río Odiel con el río Agrio tratado resulta en un agua de pH 4.58. Sin embargo, cuando recibe otros lixiviados aguas abajo (La Zarza, Almagrera, Las Viñas, Sotiel) disminuye ligeramente, volviendo a aumentar en la parte baja de la cuenca (Alcolea y Gibráleón).

Esto demuestra la importancia que pueden tener otros vertidos menores en la contaminación de la cuenca del Odiel. Habría que tener en cuenta que en períodos húmedos el pH aumentaría por dilución con aguas de lluvia, pero en períodos secos, donde el único aporte de escorrentía procede de los lixiviados mineros, el pH disminuiría.

Conclusiones

El modelo construido es una primera aproximación para predecir las condicio-

nes de calidad del agua a lo largo de la cuenca del Odiel.

La modelización de reducciones en la carga contaminante de tres vertidos principales de la cuenca del Odiel (Rio-tinto, Tharsis y San Telmo) muestra una mejoría muy significativa de la calidad del agua que llegaría al futuro embalse de Alcolea.

Para una reducción óptima al 100% de la carga contaminante de estos vertidos, las concentraciones de Al y Fe disminuyen en torno a un 98% y las de SO₄ alrededor de 82%, aunque el pH se siga manteniendo ácido (pH 4.76) debido a otros vertidos de menor entidad.

Contribución de los autores

Romero-Matos, J.: Estructura del trabajo, análisis, metodología, figuras. **Macías, F.:** Análisis, supervisión. **Olías, M.:** Metodología, revisión. **Basallote, M. D.:** Metodología. **Millán-Becerro, R.:** Metodología. **Nieto, J.M.:** Coordinación, supervisión, revisión.

Agradecimientos

El presente trabajo ha sido financiado por el proyecto TRAMPA (Ref. PID2020-119196RB-C21) del Ministerio de Ciencia,

Innovación y Universidades. J. Romero-Matos es beneficiario de una beca FPU (Ministerio de Universidades, ref. FPU20/04441).

Nuestro agradecimiento a los revisores anónimos y al editor Dr. Aitor Cambeses, por sus comentarios y recomendaciones.

Referencias

- Ayora, C., Caraballo, M. A., Macías, F., Rötting, T. S., Carrera, J. y Nieto, J. M. (2013). *Environmental Science and Pollution Research*, 20(11), 7837-7853. <https://doi.org/f5d97p>
- Ball, J. W. y Nordstrom, D. K. (1991). <https://doi.org/hx68>
- Cánovas, C. R., Olías, M., Nieto, J. M., Sarmiento, A. M. y Cerón, J. C. (2007). *Science of the Total Environment*, 373(1), 363-382. <https://doi.org/fn7z3m>
- Caraballo, M.A., Rimstidt, J.D., Macías, F., Nieto, J.M. y Hochella, M.F. (2013). *Chemical Geology*, 360-361, 22-31. <https://doi.org/gbd7fg>
- Moreno-González, R., Macías, F., Olías, M. y Cánovas, C. R. (2022). *Environmental Pollution*, 295, 118697. <https://doi.org/jkqs>
- Nieto, J.M., Sarmiento, A.M., Olías, M., Cánovas, C.R., Riba, I., Kalman, J. y Delvallés T.A. (2007). *Environment International*, 33, 445-455. <https://doi.org/fh2m3d>
- Olías, M., Nieto, J.M., Sarmiento, A.M., Cánovas, C.R. y Galván, L. (2011). *Water Resources Management*, 25(1), 201-215. <https://doi.org/dbm984>
- Parkhurst, D.L. y Appelo, C.A.J. (2013). <https://doi.org/ggc7nx>
- Sarmiento, A. M., Nieto, J. M., Olías, M. y Cánovas, C. R. (2009). *Applied Geochemistry*, 24(4), 697-714. <https://doi.org/dcg6n6>