

# Determinación de la carga contaminante disuelta transportada por el río Meca (Huelva, España)

*Determination of dissolved contaminant load transported by Meca river (Huelva, Spain)*

L. Galván<sup>(1)</sup>, M. Olías<sup>(1)</sup>, J.M. Nieto<sup>(2)</sup>, J.C. Cerón<sup>(1)</sup> y A.M. Sarmiento<sup>(2)</sup>

<sup>(1)</sup> Departamento de Geodinámica y Paleontología. Universidad de Huelva. Campus «El Carmen» s/n. 21071-Huelva. laura.galvan@dgyp.uhu.es

<sup>(2)</sup> Departamento de Geología. Universidad de Huelva. Campus «El Carmen» s/n. 21071-Huelva.

## ABSTRACT

The drainage network of the Odiel river (SW Spain) is intensively contaminated by acid mine drainage (AMD). The Odiel river basin drains the materials of the Iberian Pyrite Belt (IPB), a large metallogenic province hosting numerous, large scale massive sulphide deposits. The aim of this study is to quantify the contaminated load transported by the fluvial network of the Meca river, tributary of the Odiel. The Meca river is strongly affected by acid lixiviates coming from Tharsis mine, located in the northern area of the watershed. It is regulated by a reservoir which water has a pH close to 4 and high contents of Al and other toxic metals. By means of several samplings the quality of water has been obtained. Due to the shortage of stream flow gauges, a hydrological model is used to obtain flow rate data. The dissolved transported load is calculated from the correlation between contaminant concentration and flow rate. The results show that the Meca river transports enormous quantities of dissolved contaminants: 418 ton/year of Al, 121 ton/year of Zn and minor quantities of other metals. The comparison between average element average concentrations calculated from these results and the reservoir water quality shows a good agreement.

**Key words:** Acid mine drainage (AMD), Odiel river, Meca river, heavy metal, hydrological model SWAT.

Geogaceta, 43 (2007), 63-66

ISSN: 0213683X

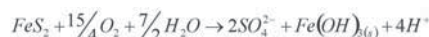
## Introducción y objetivos

La cuenca del río Odiel, que posee una extensión de 2333 km<sup>2</sup> (Fig. 1), drena una gran parte de la llamada Faja Pirítica Ibérica (FPI), que contiene importantes yacimientos de sulfuros masivos y es considerada como una de las regiones metalogénicas más importantes del mundo, con unas reservas originales de sulfuros del orden de 1700 millones de toneladas (Sáez *et al.*, 1999).

La minería en la FPI se inició hace unos 5000 años, desde entonces se han explotado más de 200 minas en diferentes épocas. Aunque en la actualidad no hay ninguna explotación de sulfuros activa, la intensa actividad minera en épocas anteriores ha dejado como herencia una gran cantidad de residuos: escombreras, restos de fundición, cenizas, pilas de minerales de baja ley, etc. donde se produce el proceso denominado drenaje ácido de minas (AMD).

El drenaje ácido de minas es una de las principales causas de contaminación del medio hídrico a nivel mundial. El más abundante de los sulfuros metálicos que se encuentran en la naturaleza es la pirita (FeS<sub>2</sub>). La oxidación de la pirita se produ-

ce cuando el mineral está expuesto al agua y al oxígeno u otro agente oxidante:



Por cada mol de pirita oxidada se liberan al medio 4 moles de protones, lo que equivale a que por cada gramo de pirita se generen aproximadamente tres gramos de ácido sulfúrico.

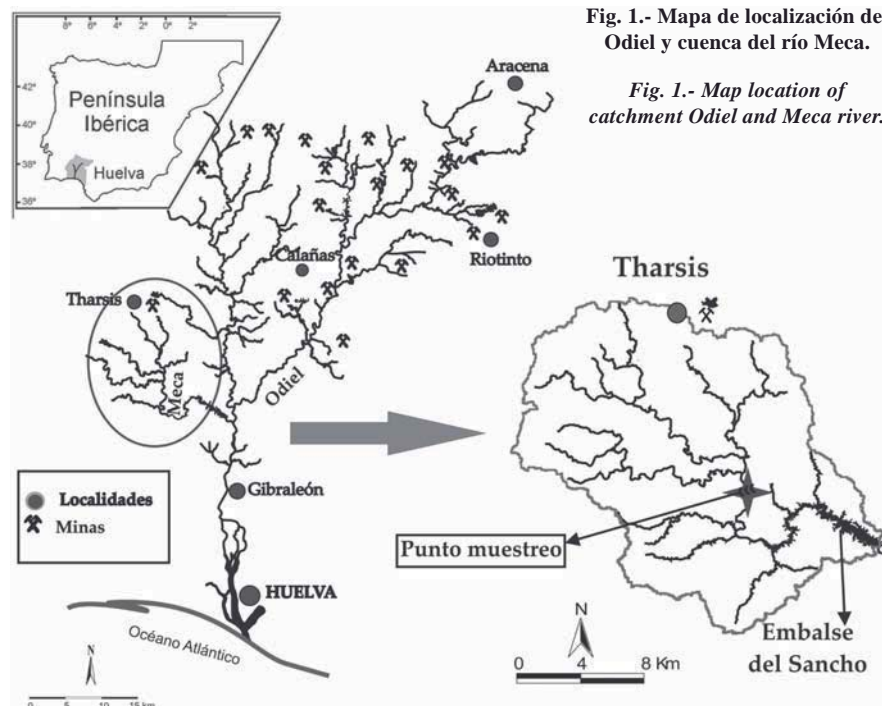


Fig. 1.- Mapa de localización del Odiel y cuenca del río Meca.

Fig. 1.- Map location of catchment Odiel and Meca river.

	Río Meca	Embalse Sancho	Embalses no afectados
Nº datos	6	8	5
pH	3.55	4.24	7.20
CE ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	1434	362	157
Al (mg/L)	45.4	2.96	0.10
As ( $\mu\text{g}/\text{L}$ )	10.7	5.51	5.10
Cu (mg/L)	34.1	12.3	10.3
Cd ( $\mu\text{g}/\text{L}$ )	35.5	< I.d	< I.d
Co ( $\mu\text{g}/\text{L}$ )	563	72	< I.d
Cr ( $\mu\text{g}/\text{L}$ )	18	< I.d	< I.d
Cu (mg/L)	7.2	0.65	< I.d
Fe (mg/L)	12.3	0.39	0.37
K (mg/L)	2.5	2.71	1.85
Li ( $\mu\text{g}/\text{L}$ )	76.2	12.1	14.4
Mg (mg/L)	67.9	13.5	7.6
Mn (mg/L)	8.9	1.71	< I.d
Na (mg/L)	35.4	16.1	9.2
Ni ( $\mu\text{g}/\text{L}$ )	252.2	30.7	5.5
Pb ( $\mu\text{g}/\text{L}$ )	239.2	16.7	12.9
Si (mg/L)	83	3.43	1.8
Sr ( $\mu\text{g}/\text{L}$ )	118	65.1	44.2
Zn (mg/L)	13.7	1.85	< I.d
SO <sub>4</sub> (mg/L)	785	121.2	19.5

Tabla II.- Carga media anual transportada por el río Meca.

Table II.- Annual mean load transported by the Meca river.

Tabla I.- Valores medios de los resultados analíticos del río Meca, embalse del Sancho y embalses no afectados por AMD (CE: Conductividad eléctrica; < I.d: por debajo del límite de detección).

Table I.- Mean values of the analytical results obtained for the Meca river, Sancho reservoir and unaffected dams (CE: Electrical conductivity; < I.d: below detection limit).

Carga anual transportada (toneladas)

Al	418
Ca	561
Cd	0.20
Co	6.0
K	38
Li	0.62
Mg	918
Mn	81
Na	798
Ni	2.0
Pb	0.30
Si	101
Sr	2.0
Zn	121
SO <sub>4</sub>	8024

La red fluvial del río Odiel está casi en su totalidad afectada por este fenómeno. El río Meca es un afluente del Odiel, por su margen derecha, con una cuenca de 315 km<sup>2</sup> de superficie. Este río está intensamente contaminado por los lixiviados ácidos procedentes de las instalaciones mineras de Tharsis y La Lapi-lla y presenta un pH en torno a 3 la mayor parte del año. La cuenca del Meca está regulada por el Embalse del Sancho (de 58 hm<sup>3</sup> de capacidad) que tiene aguas ácidas y elevadas concentraciones de metales tóxicos disueltos. El objetivo del presente estudio es determinar la carga contaminante transportada por la red fluvial del río Meca.

## Metodología

### Análisis hidroquímicos

Se tomaron varias muestras de aguas en un punto del río Meca (Fig. 1), situado antes del embalse del Sancho, durante los años hidrológicos 2003/04 a 2005/06. Este punto recoge las aguas de numerosos arroyos contaminados por aguas ácidas de minas.

*In situ* se determinaron los parámetros físico-químicos: pH, conductividad eléctrica, potencial redox, oxígeno disuelto y temperatura. Las muestras se recogieron en botes de polietileno de alta densidad,

previamente lavados con ácido nítrico al 10% y enjuagados con agua mili-Q (18.2 Mw) para los cationes y solamente con agua mili-Q para los aniones. Además fueron filtradas a través de una membrana de teflón de 0,45mm de tamaño de poro y las destinadas a la determinación de cationes aciduladas con ácido nítrico de calidad suprapur para mantenerlas a un pH < 2. Las muestras fueron almacenadas hasta su análisis a una temperatura de 4°C. Los elementos se analizaron en los Servicios Centrales de I+D de la Universidad de Huelva mediante ICP-OES (Sarmiento, 2007). También se han muestreado varios embalses de la cuenca del río Odiel que no están afectados por drenaje ácido de minas.

### Modelo SWAT

Debido a la inexistencia de estaciones de aforo en la cuenca, los caudales se obtuvieron mediante la aplicación del modelo hidrológico SWAT (Soil and Water Assessment Tool) a la cuenca del río Meca. SWAT nos permite simular cuencas hidrológicas complejas para largos periodos de tiempo, obteniendo una predicción del comportamiento de la cuenca (Neitsch *et al.*, 2002).

El modelo está constituido por una serie de módulos, los cuales se emplean para simular distintos procesos

hidrológicos. Este modelo, junto con la interface de Arc View GIS 3.2 denominada AVSWAT (Di Luzio *et al.*, 2002), permite obtener las redes de drenaje y las subcuencas a partir del Modelo Digital de Elevaciones (MDE) y calcula el balance diario de agua a partir de datos meteorológicos, tipos de suelos y usos de la tierra. El modelo se ha validado y calibrado con los datos de aportes diarios al Embalse del Sancho (Galván *et al.*, 2007).

### Cálculo de la carga contaminante

Puesto que la concentración de metales disueltos depende enormemente de las variaciones de caudal, se puede obtener una estimación de la carga contaminante estableciendo correlaciones entre el caudal y la concentración de elementos disueltos (Olías *et al.*, 2006). Esta relación se expresa frecuentemente usando una ecuación exponencial (Sullivan y Drever, 2001; Igarashi *et al.*, 2003):

$$C = \alpha Q^{\beta}$$

donde C es la concentración del elemento, Q es el caudal y  $\alpha$  y  $\beta$  son constantes que varían en función del elemento. A partir del caudal diario obtenido gracias a la aplicación del modelo a la cuenca del Meca y de las relaciones entre concentración de sustancias y caudal, podremos

conocer la concentración en aquellos días en los que no ha habido muestro y, por tanto, estimar la carga disuelta transportada por el río.

**Resultados e interpretación**

En la tabla I podemos observar los valores medios de los parámetros analizados en el río Meca, el embalse del Sancho y los embalses no afectados. Tanto el embalse del Sancho como el río Meca presentan aguas ácidas y elevada conductividad eléctrica y concentraciones de metales pesados y metaloides. En el embalse del Sancho se observa una cierta mejoría con respecto a las aguas del río Meca debido a los procesos de dilución de los contaminantes que se producen durante las grandes avenidas. Con estos valores de pH (próximos a 4.2) la mayoría de los elementos contaminantes quedan en disolución, aunque precipita el Fe, como se comprueba por su baja concentración en el embalse (Olías *et al.*, 2007).

Los embalses que no reciben lixiviados ácidos presentan valores de pH próximos a neutros y una baja mineralización (conductividad eléctrica media de 157 mS/cm). Son aguas bicarbonatadas con un bajo contenido en sulfatos (media de 19.5 mg/L).

Con los datos de caudales obtenidos a partir del modelo hidrológico SWAT para el punto de control de calidad del río Meca, se han establecido las relaciones con la concentración de los diferentes elementos analizados (Fig. 2).

Sin embargo, algunos elementos tóxicos, como Cu, Fe y As, no presentan buenas relaciones con el caudal por lo que no podemos estimarlos a partir de éste último (Fig. 3). Esta ausencia de correlación se debe a que en su concentración influyen otros procesos además de la dilución por el aumento de caudal. Así el Fe es el elemento que tampona el pH en el río Meca, con lo cual durante una crecida tiende a precipitar como oxihidroxisulfatos férricos. Sin embargo durante la avenida se produce un descenso del potencial redox del medio, con lo cual puede aumentar la proporción de Fe<sup>2+</sup> y la concentración de Fe total. El cobre y, sobre todo, el arsénico también están afectados por estos procesos pues son fuertemente adsorbidos por los precipitados de Fe.

A partir de las relaciones entre caudal y concentración de elementos obtenemos la concentración de cada elemento para cada día, y multiplicándola por la aportación diaria, la carga transportada ese día. Realizando la sumatoria de los valores

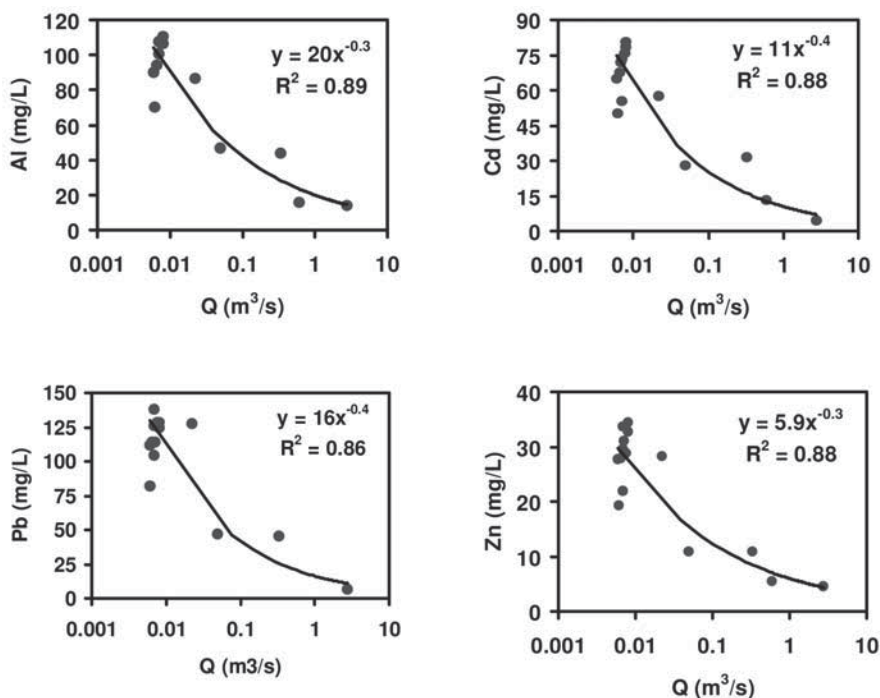


Fig. 2.- Algunos ejemplos de las relaciones entre el caudal y la concentración de elementos.

Fig.2.- Some relationship between discharge and element concentration.

diarios obtenemos la carga transportada anual. Sólo usaremos para este cálculo aquellas relaciones con un coeficiente de determinación ( $R^2$ ) superior a 0.80 (Tabla II). Se comprueba que en el punto de control, el río Meca transporta enormes cantidades de contaminantes: 418 t/año de Al, 8024 t/año de SO<sub>4</sub>, 121 t/año de Zn, etc.

Podemos validar la metodología aplicada dividiendo la carga contaminante anual por la aportación en ese periodo y comparándola con la composición real del agua en el embalse. Sin embargo, el punto muestreado recoge la escorrentía del 60% de la cuenca (Fig. 1), mientras que el resto de la superficie es drenada por arroyos no afectados por drenaje ácido de mina y que, por lo tanto, presentan buena calidad del agua.

Para obtener la calidad final del agua en el embalse se deben tener en cuenta estos aportes no contaminados. Para ello se ha considerado que la composición química del agua que se genera en estas zonas es igual a la que se tiene en los embalses no afectados de la cuenca (Tabla I). La composición final del embalse será una mezcla de la concentración obtenida en el punto de muestreo a partir de la carga contaminante anual (60%) y de la concentración de los embalses no afectados (40%).

De esta forma se han obtenido los valores mostrados en la tabla III. Se comprueba que, en general, hay un buen ajuste entre los valores analizados en el embalse del Sancho y los calculados, lo que valida la metodología empleada. La concentración de Al calculada es superior a

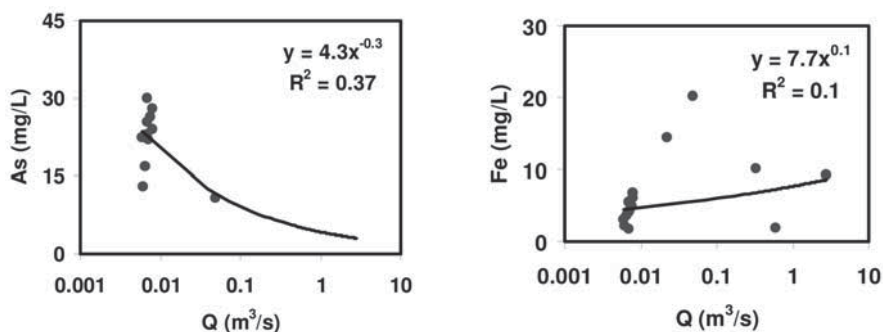


Fig. 3.- Ejemplos de elementos que no presentan buenas relaciones con el caudal

Fig. 3.- Examples of elements without correlation with discharge

	<i>Valores analizados</i>	<i>Valores calculados</i>
Al (mg/L)	2.96	5.26
Ca (mg/L)	12.3	10.9
Cd (µg/L)	< 1.d	2.42
Co (µg/L)	72.0	77.6
K (mg/L)	2.71	1.22
Li (µg/L)	12.1	13.1
Mg (mg/L)	13.5	14.2
Mn (mg/L)	1.71	0.99
Na (mg/L)	16.1	13.4
Ni (µg/L)	30.7	29.0
Pb (µg/L)	16.7	8.56
Si (mg/L)	3.43	1.92
Sr (µg/L)	65.1	38.8
Zn (mg/L)	1.85	1.55
SO <sub>4</sub> (mg/L)	121.2	106.6

**Tabla III.- Valores analizados y simulados en el embalse del Sancho.**

**Table III.- Analyzed and simulated values in Sancho dam.**

la real, lo que indica una precipitación de este compuesto (que controla el pH del agua en el embalse). En el contenido en Pb se observa lo contrario, el valor real analizado es superior al calculado, ello puede deberse a un transporte de Pb asociado a la materia en suspensión (no analizada) y su posterior desorción en el embalse. Se observan otras diferencias importantes entre valores analizados y calculados para las concentraciones de K, Si y Sr.

### Resumen y conclusiones

Se ha calculado la carga de elementos disueltos transportada por el río Meca, afluente del Odiel, mediante las relaciones existentes entre datos de caudal y concentración de elementos en el agua. Debido a la falta de estaciones de aforos, los datos de caudales se han obtenido de un modelo hidrológico de la cuenca, previamente calibrado (Galván *et al.*, 2007). A partir de varios muestreos en un punto que recoge todos los arroyos contaminados por AMD (Sarmiento, 2007), se ha caracterizado la calidad del agua del río Meca.

Las relaciones obtenidas entre caudal y concentración presentan excelentes coeficientes de determinación ( $R^2 > 0,80$ )

excepto para algunos elementos como Cu, Fe y As, para los cuales no se ha podido obtener la carga transportada debido a su falta de correlación con el caudal.

Los resultados obtenidos muestran que el río Meca transporta enormes cantidades de elementos tóxicos disueltos, siendo los más destacados el Al (418 t/año), Zn (121 t/año), Mn (81 t/año). La cantidad transportada de Co, Ni y otros elementos tóxicos es bastante inferior (< 10 t/año).

La metodología utilizada se ha validado dividiendo estos valores de carga contaminante por la aportación anual y comparándola con los análisis del embalse del Sancho. Para ello es necesario ponderar la composición obtenida en el punto de muestreo con los aportes de agua de buena calidad de los arroyos de la cuenca no afectados por drenaje ácido de mina.

Los valores calculados y analizados de la composición del agua en el embalse muestran un buen ajuste, aunque existen algunas diferencias significativas. Así, la concentración de Al en el embalse es inferior a la estimada, lo que indica una precipitación de este elemento, que está tamponando el pH del agua en el embalse. Por el contrario, la concentración de Pb calculada es menor que la observada

en el embalse, lo que podría deberse al Pb transportado con la materia en suspensión y su posterior desorción en el embalse. También existen diferencias apreciables en el contenido de K, Si y Sr.

### Agradecimientos

Este trabajo se ha realizado en el marco del Convenio firmado entre la Universidad de Huelva y la Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía titulado «Caracterización de la contaminación minera, tratamiento de efluentes ácidos de mina, modelización hidrológica de la cuenca del río Odiel y estudio de aportes a la Ría de Huelva» y gracias a una beca del Programa de Formación del Profesorado Universitario del Ministerio de Educación y Ciencia.

### Referencias

- Di Luzio, M., Srinivasan, R., Arnold, J.G., y Neitsch, S.L. (2002). *Arcview Interface for SWAT2000. User's Guide*. Blackland Research and Extension Center. Texas Agricultural Experiment Station, Texas, USA, 342 p.
- Galván, L., Olías, M., Fernández de Villarán, R. y Domingo-Santos, J.M. (2007). *Geogaceta*, 42, 63-66.
- Igarashi, T., Hataya, R. y Oyama, T. (2003). *Journal of Geochemical Exploration*, 77, 151-165.
- Neitsch, S.L., Arnold, J.G., Kiniry, J.R., Williams, J.R., y King, K.W. (2002). *Soil and Water Assessment Tool. Theoretical Documentation. Version 2000*, Texas Water Resources Institute Report TR-191, Texas, USA, 458 p.
- Olías, M., Cánovas, C.R., Nieto, J.M. y Sarmiento, A.M. (2006). *Applied Geochemistry*, 21, 1733-1749.
- Olías, M., Nieto, J.M., Galván, L., Sarmiento, A.M. y Cánovas, C.R. (2007). *Geogaceta*, 42, 59-62.
- Sáez, R., Pascual, E., Toscano, M. y Almodóvar, G.R. (1999). *Mineralium Deposita*, 34, 549-570.
- Sarmiento, A.M., (2007). *Estudio de la contaminación por drenajes ácidos de mina de las aguas superficiales en la cuenca del río Odiel (SO España)*. Tesis Doctoral, Univ. de Huelva. 395 pp.
- Sullivan, A.B. y Drever, J.I. (2001). *Journal of Hydrology*, 252, 237-250.