



FACTORES CONDICIONANTES DE LA ACIDIFICACIÓN DE EMBALSES POR LIXIVIADOS MINEROS EN LA FAJA PIRÍTICA IBÉRICA

Controlling factors of reservoir acidification by mining leachates in the Iberian Pyrite Belt

Manuel Olías¹, Carlos Ruiz Cánovas¹, Raúl Moreno González¹, Francisco Macías¹ y José Miguel Nieto¹

¹ 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. manuel.olias@dgyp.uhu.es, carlos.ruiz@dgeo.uhu.es, raul.moreno@dct.uhu.es, francisco.macias@dgeo.uhu.es, jmnieto@uhu.es

Abstract: The rivers of the Iberian Pyrite Belt (IPB) have a very serious problem of contamination by acid waters from abandoned sulphide mines, intensely exploited in the past. The most extreme and well-known case is the Tinto river, but this problem affects a much greater length of fluvial courses in the Odiel river basin. Other rivers in the IPB that also receive acid leachates, although with less intensity, are the Rivera del Chanza and the Guadiamar. In 2014, the Alcolea dam began to be built on the Odiel River, mainly for agricultural use. This construction was stopped in 2017 but currently there is a strong pressure from the irrigators to resume it. Due to the conditions of the Odiel River in this area, with pH values below 4 and high concentrations of toxic metals, there is great uncertainty about the quality of the water that this reservoir will store. In this work, the quality of the water in the large reservoirs of the IPB is investigated from the analytical information of the official quality control network (period 2008 to 2021). The reservoirs not affected by acid mine waters (Jarrama and Corumbel) have pH values close to circumneutral and very low concentrations of sulphates (<12 mg/L). In the reservoirs that have intermediate levels of contamination (Andévalo and Olivargas) the pH is slightly lower, although above 7, and the sulphate content is significantly higher (~60 mg/L). However, in the case of Olivargas, the concentrations of some divalent metals from mining are relatively high and the values of Cd and Zn cause that its condition is classified as 'worse than good'. The Sancho reservoir has a much higher level of pollution and, as a consequence, presents an average pH of 3.6 and high concentrations of sulphates (average 184 mg/L) and toxic metals (Al, Cd, Cu, Fe, Zn, etc.). Depending on the concentration of sulphates, it is estimated that the conditions in the Alcolea reservoir will be similar to or worse than those in the Sancho reservoir. To ensure a good water quality in the Alcolea reservoir, it would be necessary to eliminate 70% of the acidic discharges in the Odiel River basin.

Keywords: acidic waters, sulphide mining, metal pollution, Alcolea reservoir.

Resumen: Los ríos que drenan la Faja Pirítica Ibérica (FPI) presentan un grave problema de contaminación por aguas ácidas procedentes de minas de sulfuros abandonadas. La construcción de la presa de Alcolea, localizada en el río Odiel, se empezó en 2014 pero se paralizó en 2017, aunque actualmente hay una fuerte presión de los regantes para que se retome. Debido a la acidez que presenta el río Odiel existe una gran polémica sobre la calidad del agua de este embalse. En este trabajo se investiga la calidad del agua en los grandes embalses de la FPI a partir de la información analítica de la red oficial de



control de calidad. Los embalses no afectados por aguas ácidas (Jarrama y Corumbel) tienen valores de pH próximos a neutros y muy baja concentración de sulfatos (<12 mg/L). Los embalses de Andévalo y Olivargas tienen un nivel de afección intermedio, presentan también un pH neutro aunque se tienen concentraciones más elevadas de sulfatos (~60 mg/L) y de algunos metales. El embalse del Sancho presenta un nivel de afección mucho mayor y, como consecuencia, tiene un pH medio de 3,6 y elevadas concentraciones de sulfatos (media de 184 mg/L) y metales tóxicos. Se estima que, si no se adoptan medidas de restauración, las condiciones en el embalse de Alcolea serán similares o peores a las del embalse del Sancho.

Palabras clave: aguas ácidas, minería de sulfuros, contaminación por metales, embalse de Alcolea.

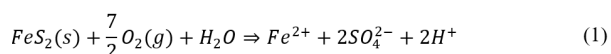
Olías, M., Ruiz Cánovas, C., Moreno González, R., Macías, F., Nieto, J.M., 2022. Factores condicionantes de la acidificación de embalses por lixiviados mineros en la Faja Pirítica Ibérica. *Revista de la Sociedad Geológica de España*, 35 (2): 28-40.

Introducción

Drenaje ácido de minas en la Faja Pirítica Ibérica

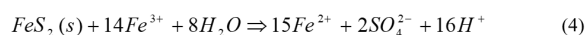
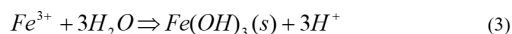
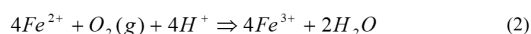
La Faja Pirítica Ibérica (FPI) se extiende desde el oeste de la provincia de Sevilla hasta la costa atlántica portuguesa, con unas dimensiones aproximadas de 230 km de largo y anchura media de 40 km. La FPI es una de las regiones metalogénicas más ricas del mundo en depósitos de sulfuros masivos, con unas reservas originales de más de 2000 millones de toneladas (Almodóvar *et al.*, 2019). Entre ellos se encuentran varios yacimientos denominados “supergigantes”, como el de Riotinto. La explotación de estos depósitos minerales se inició hace unos 5000 años, alcanzando un gran desarrollo durante la época romana. No obstante, las extracciones a gran escala para la obtención de ácido sulfúrico, plomo, cinc y, sobre todo cobre, se iniciaron a mediados del siglo XIX (Olías y Nieto, 2012). A finales del siglo XX cerraron todas las minas de sulfuros de la FPI debido al descenso del precio de las materias primas. Sin embargo, el aumento del precio del cobre desde hace unos 15 años, ha propiciado la reapertura de varias minas (Aguas Teñidas, Riotinto y Sotiel) así como el inicio de nuevas explotaciones (Cobre Las Cruces y Magdalena). En la actualidad existen varios proyectos en la FPI en distinto grado de desarrollo para la apertura de minas de sulfuros masivos.

La intensa explotación durante la segunda mitad del siglo XIX y todo el siglo XX ha dejado casi un centenar de minas abandonadas en la parte española de la FPI, que cubren una superficie aproximada de 4850 hectáreas con residuos ricos en sulfuros (Grande *et al.*, 2014). Los sulfuros, entre los cuales el más abundante es la pirita (FeS_2), son estables e insolubles cuando permanecen en el subsuelo en condiciones reductoras, pero cuando se ponen en contacto con el oxígeno se produce su oxidación generando sulfatos, ion ferroso y protones:



Si el ambiente es oxidante el ion ferroso se oxidará a fé-

rrico (reacción 2), que por encima de valores de pH próximos a 3 precipita formando hidróxido férrico (reacción 3) provocando un nuevo descenso del pH. Si el ion férrico permanece en solución puede producir la oxidación de más pirita (reacción 4).



Junto con la pirita también se oxidan el resto de sulfuros como esfalerita (ZnS), galena (PbS), calcopirita (CuFeS_2), arsenopirita (FeAsS), etc. Ello provoca que junto a hierro y sulfatos se disuelvan en el agua elevadas concentraciones de Zn, Pb, Cu, As y otros elementos tóxicos. La mayoría de ellos son poco móviles en condiciones de pH neutro o alcalino, pero a bajos valores de pH y en condiciones oxidantes su movilidad se incrementa fuertemente y permanecen en disolución.

Estas reacciones son muy lentas si se producen abióticamente. Sin embargo, su velocidad aumenta hasta en un millón de veces si son catalizadas por la acción de algunas bacterias que se desarrollan en medios ácidos (*Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans*, etc.). Si la oxidación es lenta no se genera una cantidad de protones suficiente para acidificar el medio, por lo que no se dan las condiciones para el crecimiento de estas bacterias y no se producen problemas importantes. Sin embargo, si se alcanzan condiciones ácidas las bacterias se desarrollan con facilidad, lo que hace que se oxiden más sulfuros. Es decir, se produce una retroalimentación que favorece que la oxidación de los sulfuros se incremente espectacularmente causando graves problemas ambientales.

En condiciones naturales la mayor parte de los yacimientos de sulfuros permanecen enterrados en el subsuelo bajo condiciones anóxicas. Sólo una pequeña parte de los sulfuros afloran y están expuestos a la acción del oxígeno y agua. Las actividades mineras hacen que la oxidación natural de la pirita se incremente enormemente, de forma que la generación de aguas ácidas se multiplica por varios órdenes de magnitud, entre 10 y 1000 veces (Nordstrom, 2015).

Este proceso, conocido como drenaje ácido de minas (AMD por sus iniciales en inglés) continuará hasta que se oxiden todos los sulfuros de los residuos mineros, de forma que se seguirán produciendo lixiviados ácidos durante centenares o, incluso, miles de años (Younger, 1997). Ello se comprueba en minas de sulfuros de la provincia de Huelva que cesaron su actividad a principios del siglo XX y dónde todavía se siguen produciendo lixiviados ácidos muy contaminantes (Confesionarios, Poderosa, El Carpio, Campanario, etc.).

El AMD es un proceso habitual en las minas de sulfuros, y también de carbón (pues éste contiene pequeñas cantidades de sulfuros), convirtiéndose en una de las principales causas de degradación de los recursos hídricos a nivel mundial. La minería moderna dispone de la tecnología para evitar estos problemas. Sin embargo, en zonas de minería histórica como la FPI el problema es la gran cantidad de minas de sulfuros abandonadas, junto con la baja o nula capacidad de neutralización de los materiales de la zona en los que apenas existen carbonatos, de forma que se alcanzan valores extremos de contaminación, sin paragón a nivel mundial. El caso más conocido es el del río Tinto, que mantiene un pH próximo a 2,5 y altas concentraciones de metales desde su cabecera en el distrito minero hasta su desembocadura en la ría de Huelva. No obstante, la cuenca del río Odiel también está profundamente afectada (Sánchez España *et al.*, 2005a), de forma que la longitud de los tramos afectados y la cantidad de contaminantes transportados es superior en el río Odiel (Nieto *et al.*, 2007). Otros

ríos de la FPI que reciben este tipo de contaminación, aunque de una forma menos intensa, son: el Agrio en la cuenca del Guadiamar y varios afluentes de la riera del Chanza (Fig. 1). Los cursos intensamente afectados no presentan peces ni ningún tipo de vida superior, incluso la vegetación de ribera está ausente en la mayoría de los tramos, sólo bacterias y algas extremófilas especialmente adaptadas a las condiciones ácidas.

Este problema también afecta al estuario de la Ría de Huelva. Cuando las aguas ácidas de los ríos Tinto y Odiel se mezclan con el agua marina la mayoría de los metales de origen minero precipitan, acumulándose en los sedimentos del fondo. Los organismos que viven en estos hábitats incorporan algunos elementos tóxicos que de esta forma entran en la cadena trófica, haciendo que los niveles de metales de los peces y moluscos de la ría de Huelva sean muy elevados (e.g. Oliva *et al.*, 2013). Además, algunos elementos más móviles en condiciones de pH neutro como As, Cd o Ni pueden permanecer disueltos en el agua e incluso alcanzar las aguas del océano Atlántico (Hierro *et al.*, 2014).

Antecedentes y objetivos

La calidad del agua de los embalses está fuertemente condicionada por las actividades que se realizan en sus cuencas vertientes (Igarashi y Oyama, 1999; Rinke *et al.*, 2013; Cánovas *et al.*, 2016). En la parte española de la FPI existen 5 grandes embalses con capacidad mayor de 10 hm³

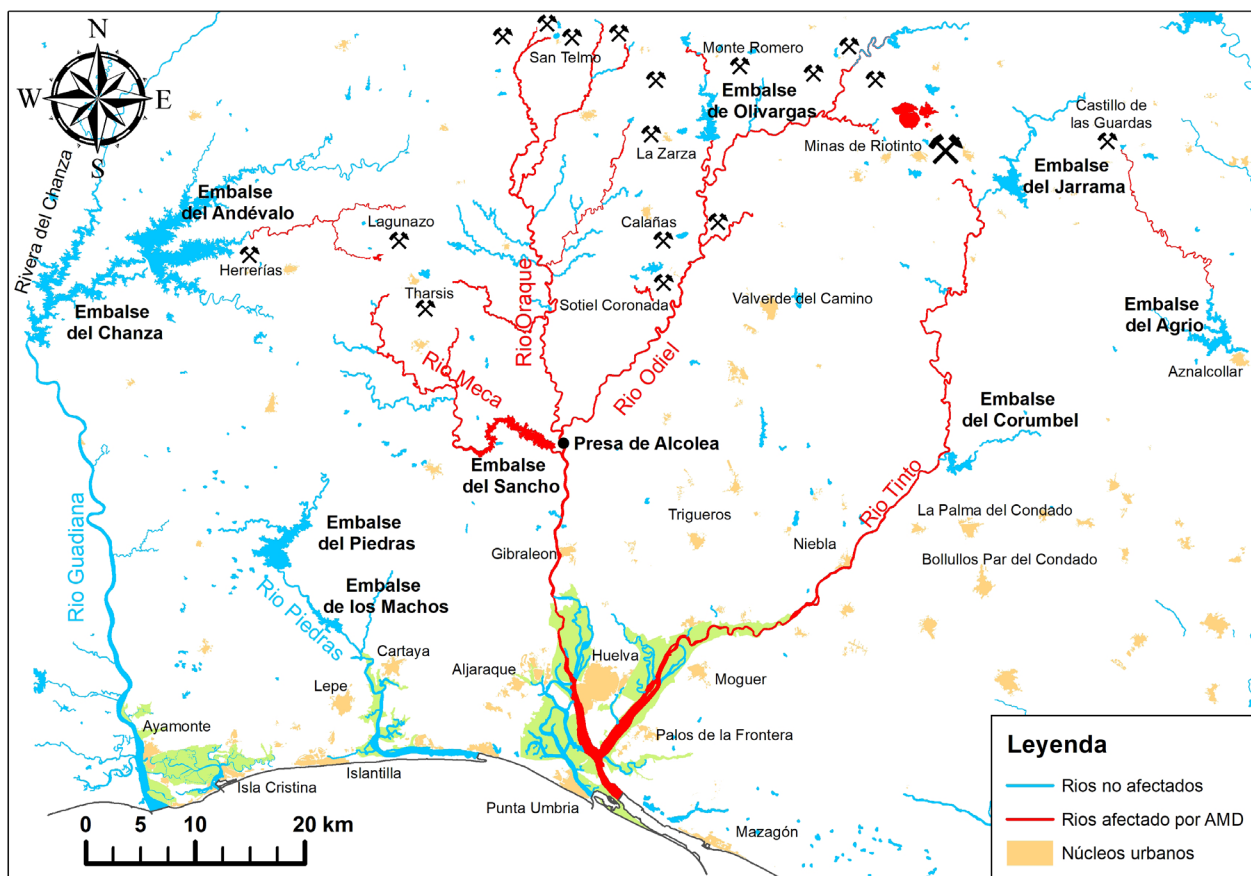


Fig. 1.- Ríos y embalses de la parte española de la FPI, con los tramos afectados por AMD y las principales minas de sulfuros.

que reciben lixiviados mineros: Sancho y Olivargas en la cuenca del río Odiel, Andévalo y Chanza en la cuenca de la rivera del Chanza, y Agrio en la cuenca del río Guadamar (Fig. 1). Además, en 2014 se inició en la confluencia de los ríos Oraque y Odiel la construcción de la presa de Alcolea con una capacidad de embalse prevista de 246 hm³. Esta obra quedó paralizada en 2017 por problemas con las empresas concesionarias, estando actualmente construida aproximadamente el 25% de la presa.

Existe una gran polémica sobre el embalse de Alcolea, pues la zona del río Odiel donde se localiza la presa está intensamente afectada por AMD. En el proyecto de esta obra se prevé una buena calidad del agua debido a los procesos de dilución de contaminantes durante las avenidas y su posterior precipitación y sedimentación en el vaso del embalse (DGOHCA, 1996). Sin embargo, nuestros trabajos previos indican que, si no se eliminan los vertidos ácidos de su cuenca, el agua será ácida y tendrá elevadas concentraciones de metales de origen minero como Al, Cu, Cd, Mn y Zn (Olías *et al.*, 2007 y 2011). En este contexto, los regantes presionan para que se reanuden las obras con el argumento de que la calidad del agua en Alcolea será adecuada puesto que los embalses de Olivargas, Chanza y Andévalo también reciben lixiviados de mina y presentan valores de pH neutros (e.g. Huelva Información, 14 de octubre de 2021).

El objetivo de este trabajo es analizar las diferencias en los embalses de la FPI que reciben AMD, compararlos con los que no están afectados por estos procesos de la misma zona, y analizar las causas que controlan el pH y contenido en metales de origen minero en el agua almacenada. Ello es de gran interés para prever la calidad del agua en embalses de otras zonas afectadas por AMD, así como para el embalse de Alcolea en el caso de que se finalice su construcción.

Metodología

Los embalses inicialmente considerados en este trabajo son aquellos de la FPI dedicados al suministro de agua (uso urbano, agrícola o industrial) con una capacidad mayor de 10 hm³: Jarrama, Corumbel (también llamado Corumbel Bajo), Olivargas (también llamado Sotiel-Olivargas), Sancho, Andévalo y Chanza. Hay que señalar que el embalse del Corumbel se encuentra en el límite entre la FPI y los materiales neógenos de la cuenca del Guadalquivir. Los datos se han descargado de la página web de la Junta de Andalucía, comprendiendo el periodo de datos disponibles desde 2008 hasta 2021 de la red de control de calidad del agua DMA (Directiva Marco del Agua). No se han incluido los embalses del Piedras y Los Machos (Fig. 1) pues se utilizan como grandes depósitos reguladores del agua que se bombea desde el embalse del Chanza, de forma que la calidad del agua que almacenan está muy condicionada por estos aportes. Tampoco se ha incluido el embalse del Agrio, en la cuenca del río Guadamar, que recibe aportes ácidos de la mina abandonada de Castillo de Las Guardas, pues no hay datos disponibles desde el año 2007, además de que los controles analíticos en el Agrio son diferentes del resto de los incluidos en este trabajo, pues pertenece a la cuenca del Guadalquivir, mientras que los de los ríos Tinto, Odiel y rivera del Chanza son gestionados por la Junta de Andalucía. En la tabla 1 se muestran las características de los embalses finalmente investigados.

Los análisis se realizaron en el Laboratorio de Calidad Ambiental de la Junta de Andalucía en Huelva, especializado en la determinación de metales traza. Las variables consideradas en este estudio han sido los parámetros físico-químicos (pH y conductividad eléctrica medidos *in situ*), los iones mayoritarios (alcalinidad, SO₄, Cl, Ca, Mg,

	Río regulado	Capacid. hm ³	Superf. cuenca km ²	Aportac. media hm ³ /año	Uso	Año	Principales minas productoras de lixiviados ácidos mineros
Jarrama	Jarrama (cuenca Tinto)	39	160	33	Urbano	1998	NO
Corumbel	Corumbel (cuenca Tinto)	18	174	27	Urbano, regadío	1987	NO
Andévalo	Cobica y Malagón (cuenca rivera del Chanza)	634	738	120	Urbano, regadío, industrial	2003	Lagunazo, Herrerías
Olivargas	Olivargas (cuenca Odiel)	28	168	51	Urbano, regadío, industrial	1982	Cueva de la Mora, Monte Romero, Angelita, Antigua Aguas Teñidas
Sancho	Meca (cuenca Odiel)	58	314	32	Industrial	1962 (recrecida en 1972)	Tharsis (Filón Centro, Filón Sur, Esperanza), Prado Vicioso, La Lapilla, La Sabina, Vulcano, Antigua Almagrera
Alcolea	Oraque y Odiel (cuenca Odiel)	246	1659	331	Regadío, urbano, industrial, hidroeléctrico	Inicio obras en 2014 (paralizada desde 2017)	Ríotinto, Concepción, San Platón, Esperanza, El Soldado, Poderosa, Angostura, San Miguel, Angostura, La Zarza, Almagrera, Tinto Santa Rosa, Gloria, Los Bueyes, Las Viñas, Sotiel, Campanario, Torerera, El Carpio, San Telmo, Lomero-Poyatos, Confesionarios, Perrunal, Tharsis (zona Filón Norte y Sierra Bullones) y las que vierten al embalse del Olivargas

Tabla 1.- Características de los embalses estudiados.

Na y K) y elementos minoritarios y trazas (As, B, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn). Aunque en la red de control también se analizan otros elementos (Be, Ba, Cr, Se, etc.), el número de determinaciones disponibles es mucho menor, por lo que no se tienen en cuenta en este trabajo.

En cuanto a los valores de pH y conductividad eléctrica, se han considerados los tomados *in situ* en la superficie del agua junto a la presa. Los datos del embalse del Chanza mostraron numerosos valores anómalos con elevadas conductividades eléctricas ($>1000 \mu\text{S}/\text{cm}$) y concentraciones de iones (por ejemplo, concentraciones de Cl superiores a $200 \text{ mg}/\text{L}$) que deben ser erróneos. A este respecto, en este embalse hay dos puntos muy próximos, uno tomado aguas arriba de la presa que es el que se consideró en este trabajo (código TOP0070; toma El Granado) y el otro justo debajo (código TOP0073; captación Bocachanza) donde se toma el agua una vez que se mezcla con el río Guadiana, y que tiene una salinidad mucho mayor, por lo que probablemente existan errores con la procedencia de algunas muestras. Debido a estos problemas, el embalse del Chanza no se tendrá en cuenta en este estudio. Por último, para modelizar la relación entre la concentración de sulfatos y el pH en los embalses se ha utilizado el código hidrogeoquímico PHREEQC (Parkhurst y Appelo, 2013).

Resultados y discusión

Hidrogeoquímica de los embalses de la Faja Pirítica Ibérica

En la tabla 2 se muestra un resumen de los resultados en los cinco embalses finalmente considerados. El número de determinaciones varía dependiendo de los distintos elementos y características físico-químicas, siendo menor en el embalse el Sancho (entre 46 y 84) y mayor para el Andévalo (entre 99 y 155).

Como es lógico, los embalses que no reciben AMD (Jarrama y Corumbel) son los que tienen pH más elevados (valores medios de 7,7 y 8,0, respectivamente). En los embalses de Olivargas y Andévalo los valores son ligeramente más bajos (medias de 7,4 y 7,5, respectivamente) mientras que el Sancho destaca por su acidez (pH medio de 3,6; Fig. 2). A este respecto, existen tres sistemas principales de tamponamiento de pH en los medios afectados por AMD: 1) el Fe que tampona el pH por debajo de un valor aproximado de 3,5; 2) el Al entre valores de pH de aproximadamente 4 y 5, y 3) los bicarbonatos y carbonatos (alcalinidad), por encima de pH 5,5. En casi todos los embalses los valores de pH son neutros y varían poco debido a que está tamponado por el sistema

carbonatado, excepto en el del Sancho, donde debe estar controlado por el tamponamiento del Fe.

El menor valor de la conductividad eléctrica se observa en el embalse del Jarrama (media de $125 \mu\text{S}/\text{cm}$) mientras que el mayor se encuentra en el Sancho ($584 \mu\text{S}/\text{cm}$). En los tres restantes la conductividad eléctrica es próxima a $250 \mu\text{S}/\text{cm}$ (Tabla 2 y Fig. 2). En el Corumbel la conductividad (media de $272 \mu\text{S}/\text{cm}$) es mucho mayor que en el del Jarrama, a pesar de que ninguno de los dos está afectado por AMD. Esta gran diferencia se debe a los mayores contenidos de alcalinidad en el Corumbel, así como en Ca, Cl y Na (Tabla 2). Las aguas del Corumbel y Jarrama son bicarbonatadas y las del Sancho claramente sulfatadas (Fig. 3). Las del Andévalo y Olivargas se encuentran aproximadamente alineadas entre las de Corumbel/Jarrama y Sancho.

Puesto que los valores de pH varían muy poco, al estar tamponados, la alcalinidad es un mejor indicador para investigar el balance entre aportes ácidos y alcalinos. Así, en el embalse del Sancho su valor es cero debido a sus condiciones ácidas. En el Andévalo y Olivargas se observan valores bajos de alcalinidad (media próxima a $25 \text{ mg}/\text{L}$ de CaCO_3), mientras que en el Jarrama es algo más elevada ($37 \text{ mg}/\text{L}$ de CaCO_3) y mucho mayor en el Corumbel como se ha indicado anteriormente ($88 \text{ mg}/\text{L}$ de CaCO_3 ; Tabla 2). Esta mayor alcalinidad se debe a que el Corumbel recibe arroyos que discurren por los materiales neógenos de la cuenca del Guadalquivir, concretamente margas del Mioceno ricas en carbonatos. La cuenca de drenaje del resto de embalses estudiados discurre exclusivamente por materiales silíceos paleozoicos de la FPI, que aportan una baja alcalinidad y, por tanto, son muy vulnerables frente a la acidificación.

Por otro lado, el contenido en sulfatos es un excelente

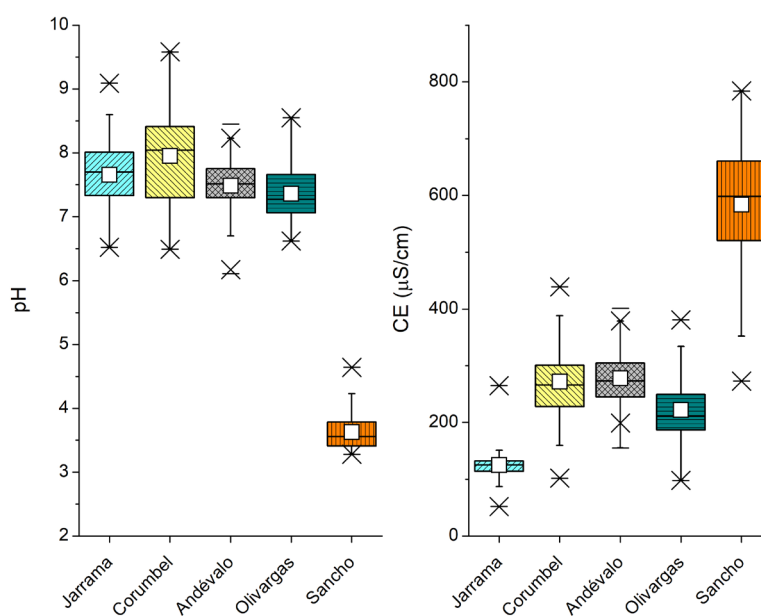


Fig. 2.- Gráficos de caja de los valores de pH y conductividad eléctrica. La longitud de cada caja representa el rango intercuartil (50% de los valores), la línea horizontal en la caja representa la mediana mientras que el cuadrado blanco representa la media. Las líneas de caja comprenden los valores mínimos y máximos, excluyendo los valores atípicos u 'outliers', que son 1,5 veces mayores a la longitud de la caja (representados por el símbolo x).

indicador del grado de afección por drenaje ácido de minas, puesto que su concentración en los lixiviados ácidos mineros es muy elevada (hasta 408 g/L; Moreno González *et al.*, 2020) en relación a las concentraciones que se encuentran en los ríos de la FPI no afectados por la contaminación minera (<25 mg/L, Olías *et al.*, 2012). Aunque los sulfatos precipitan junto con el hierro al ascender el pH, formando parte de minerales como jarosita ($\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) o schwertmannita ($\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_4$), las concentraciones disueltas de sulfatos son tan elevadas que la cantidad retirada del agua por la precipitación de estos minerales es despreciable. En los embalses estudiados la mayor concentración de sulfatos se encuentra en el Sancho (media de 184 mg/L; Tabla 2) que tiene pH ácido, reflejando la mayor

influencia de la contaminación minera. Como era previsible, los valores más bajos de sulfatos se presentan en los embalses no afectados, Jarrama y Corumbel (11 y 12 mg/L, respectivamente). Los embalses de Andévalo y Olivargas tienen unas concentraciones intermedias de sulfatos (57 y 63 mg/L, respectivamente), indicando un nivel de afección por aguas ácidas inferior al del Sancho.

Así mismo, las concentraciones de metales típicos de AMD (Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn) son notablemente superiores en el embalse del Sancho, en conformidad con su bajo pH y alta conductividad eléctrica. Así, se tienen valores medios de 835 µg/L de Fe, 2337 µg/L de Mn, 3064 µg/L de Zn, etc. (Tabla 2 y Fig. 4). Las características del embalse del Sancho, con un gran volumen de agua almace-

	pH	CE µS/cm	SO ₄ mg/L	Alcal. mg/L CaCO ₃	Cl mg/L	Ca mg/L	Mg mg/L	Na mg/L	K mg/L	As µg/L	Cd µg/L	Cu µg/L	Fe µg/L	Mn µg/L	Ni µg/L	Pb µg/L	Zn µg/L
JARRAMA																	
Nº análisis	79	79	80	80	80	80	80	79	79	79	79	79	79	78	79	79	79
Nº datos>LC	79	79	74	80	75	79	74	77	74	70	15	71	66	61	24	21	30
Media	7,7	125	11	36	11	10	5	9,4	1,3	1,9	0,08	4,2	90	15	0,8	0,7	18
Mediana	7,7	125	11	37	10	9	5	9,2	1,3	1,9	0,05	3,6	57	5	0,7	0,4	12
Mínimo	6,5	52	3	15	4	6	2	6,1	0,9	1,2	0,03	1,7	6	1	0,5	0,3	5
Máximo	9,1	265	38	57	22	66	9	18	2,2	3,0	0,31	20,4	440	248	2,4	4,2	84
Desv. Est.	0,5	24	4	6	4	7	1	1,8	0,3	0,3	0,1	2,4	97	35	0,4	0,9	17
CORUMBEL																	
Nº análisis	79	79	79	79	79	79	79	79	79	79	79	79	79	77	79	79	79
Nº datos>LC	79	79	76	79	77	79	76	79	75	75	15	73	73	62	43	10	33
Media	8,0	272	12	88	24	30	7	18	2,0	8,1	0,05	2,2	57	28	0,8	0,5	21
Mediana	8,0	266	9	89	25	29	7	17	2,0	6,1	0,03	1,9	28	4	0,7	0,4	13
Mínimo	6,5	102	4	45	5	13	4	6,3	1,2	1,9	0,03	0,6	5	1	0,5	0,3	5
Máximo	9,6	439	69	140	39	51	10	32	5,3	32,5	0,15	15,0	344	327	3,2	1,1	169
Desv. Est.	0,7	66	10	23	7	8	1	4,3	0,6	6,7	0,04	1,8	74	61	0,4	0,3	30
ANDEVALO																	
Nº análisis	154	154	155	103	155	99	99	102	102	154	154	154	154	154	154	154	154
Nº datos>LC	154	154	155	100	155	99	99	101	99	113	39	138	99	129	43	6	84
Media	7,5	278	57	25	31	14	11	20	3,1	0,5	0,06	5,3	51	41	1,6	0,4	29
Mediana	7,5	273	55	26	30	14	11	20	3,1	0,5	0,04	3,0	20	16	0,7	0,4	17
Mínimo	6,1	155	10	13	5	11	8	15	2,4	0,3	0,03	1,0	5	1	0,5	0,3	5
Máximo	8,5	401	85	31	56	18	14	25	5,8	0,7	0,47	45,0	336	552	34	0,7	110
Desv. Est.	0,4	44	12	3	8	2	1	2,3	0,4	0,1	0,07	6,6	68	66	5,1	0,2	26
OLIVARGAS																	
Nº análisis	49	56	50	50	50	62	62	50	50	50	84	50	0	50	50	50	51
Nº datos>LC	49	56	50	42	50	62	59	50	44	41	79	49	42	50	40	16	51
Media	7,4	222	63	24	14	17	10	13	1,7	1,6	0,5	14	119	269	2,4	1,3	411
Mediana	7,3	211	56	25	13	14	9	11	1,6	1,3	0,4	8	79	131	2,3	1,1	388
Mínimo	6,6	98	11	13	5	8	6	7	1,0	0,6	0,0	3	9	1	0,8	0,3	55
Máximo	8,6	381	138	35	31	44	25	22	4,2	6,0	2,0	90	790	1503	4,3	3,4	1006
Desv. Est.	0,5	59	28	5	5	7	3	3,8	0,7	0,9	0,4	16	142	309	0,9	0,8	248
SANCHO																	
Nº análisis	44	52	46	46	46	58	58	46	46	46	84	46	46	46	84	84	46
Nº datos>LC	44	52	46	0	46	58	58	46	40	36	84	46	46	46	83	76	46
Media	3,6	584	184	-	33	19	22	23	3,0	0,6	6,6	913	835	2337	46	11,0	3064
Mediana	3,6	599	189	-	31	18	22	22	2,9	0,5	6,9	956	652	2393	45	10,3	3011
Mínimo	3,3	273	88	-	10	10	5	7	1,9	0,3	1,0	353	157	205	22	4,4	1617
Máximo	4,6	784	276	-	89	56	33	33	5,1	1,8	9,5	1287	2721	3765	62	19,8	4612
Desv. Est.	0,3	108	52	-	13	6,2	5	5	0,7	0,3	1,7	239	558	758	9	3,8	818

Tabla 2.- Resumen estadístico de los resultados disponibles en los embalses estudiados en el periodo 2008-2021 (CE: conductividad eléctrica, Alcal.: alcalinidad, LC: Límite de cuantificación).

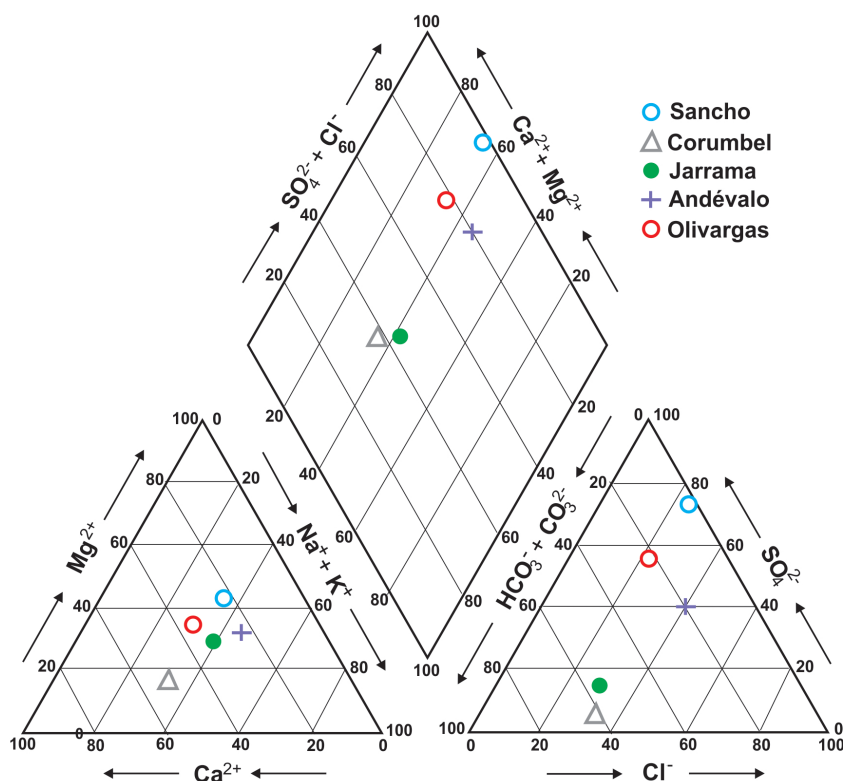


Fig. 3.- Diagrama de Piper representando los valores medios de los embalses estudiados.

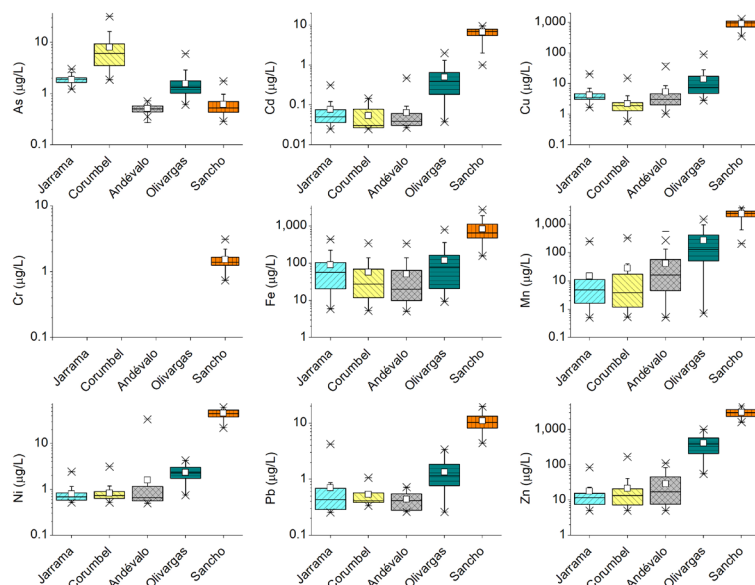


Fig. 4.- Gráfico de caja de elementos contaminantes procedentes de las aguas ácidas de mina (ver pie de Fig. 2 para explicación de los símbolos).

nada, bajos valores de pH y altas concentraciones de metales de origen minero hacen de este embalse un caso extremo a nivel mundial de contaminación por AMD (Cánovas *et al.*, 2016), en comparación con otros embalses y lagos del mundo afectados por este proceso (Igarashi y Oyama, 1999; Nordstrom *et al.*, 1999; Munk y Faure, 2004; Schutlze *et al.*, 2010). En los embalses no afectados (Jarrama y Corumbel) y en el Andévalo las concentraciones de estos elementos son significativamente menores (valores medios de Fe, Mn y Zn menores a 100 µg/L y de Cd, Cr, Ni y Pb me-

nores a 2 µg/L; Tabla 2 y Fig. 4). En el Olivargas se observan concentraciones mayores que en los embalses anteriores, pero significativamente menores que en el Sancho (medias de 119 µg/L de Fe, 269 µg/L de Mn y 411 µg/L de Zn). Aunque los valores de sulfatos en los embalses de Andévalo y Olivargas son similares, las concentraciones de Cd y Zn son claramente mayores en este último, debido a que los lixiviados ácidos que recibe el Olivargas son muy ricos en estos elementos provenientes principalmente de la mina Monte Romero (Sarmiento *et al.*, 2009; Galván *et al.*, 2021). De este modo, las concentraciones de Cd y Zn en el agua del embalse del Olivargas superan los límites establecidos en las normas de calidad ambiental (RD Real Decreto 817/2015, de 11 de septiembre, por el que se establecen los criterios de seguimiento y evaluación del estado de las aguas superficiales y las normas de calidad ambiental), haciendo que esta masa de agua se clasifique con un estado final 'peor que bueno' según el Plan Hidrológico del Tinto, Odiel y Piedras (Galván *et al.*, 2021).

Una excepción al comportamiento anterior (mayores concentraciones de elementos de origen minero en el Sancho) es la concentración de As, claramente mayor en el embalse de Corumbel (media de 8.1 µg/L frente a valores inferiores a 2 µg/L en el resto; Tabla 2 y Fig. 4). Aunque el As alcanza elevadas concentraciones en los lixiviados ácidos de las zonas mineras abandonadas, es retirado rápidamente del agua cuando precipita el hierro (e.g. Moreno González *et al.*, 2020), de forma que su concentración decrece conforme nos alejamos de las minas. Por ello, en los embalses

afectados por drenajes ácidos (Sancho, Olivargas y Andévalo) se observa una baja concentración de este elemento. Las elevadas concentraciones de As en el Corumbel, con un valor medio próximo al considerado en la reglamentación española para aguas de consumo humano (10 µg/L, RD140/2003) y picos que superan puntualmente este valor (máximo de 32,5 µg/L), deberían ser objeto de una investigación detallada.

Si comparamos los valores del Sancho con los obtenidos en este embalse en el periodo 2002/2007 por Olías *et*

al. (2011) se comprueba que se ha producido un significativo empeoramiento de sus condiciones a partir de 2008 (Tabla 3). El pH ha descendido de 4,2 a 3,6 y las concentraciones de sulfatos, Cu, Fe Mn, Ni y Zn han ascendido notablemente (entre un 37% y un 112%). Esta evolución se atribuye al incremento del aporte de metales y acidez debido al cierre total de la mina Tharsis, con la consiguiente paralización de las actuaciones de los bombeos para el desagüe de la mina y otras actuaciones de control medioambiental (Cánovas *et al.*, 2016).

	Periodo 2002-2007	Periodo 2008-2021	Diferencia (%)
pH	4,2	3,6	-14%
C.E. ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	362	584	61%
SO_4 (mg/L)	121	184	52%
Cd ($\mu\text{g}/\text{L}$)	<1	6,6	-
Cu ($\mu\text{g}/\text{L}$)	650	913	40%
Fe ($\mu\text{g}/\text{L}$)	390	835	114%
Mn ($\mu\text{g}/\text{L}$)	1710	2337	37%
Ni ($\mu\text{g}/\text{L}$)	31	46	48%
Zn ($\mu\text{g}/\text{L}$)	1850	3064	66%

Tabla 3.- Comparación de los resultados obtenidos en el embalse del Sancho durante el periodo 2002 a 2007 (Olías *et al.*, 2011) y en el periodo 2008 a 2021 obtenidos en el presente trabajo.

Por otro lado, se ha intentado comparar los valores obtenidos en este trabajo con los resultados previos de otras investigaciones sobre los embalses de la FPI (e.g. Grande *et al.*, 2013). Sin embargo, los resultados de estos autores son muy diferentes pues tomaron las muestras de agua en la cola de los embalses, muy cerca de la entrada de los aportes

fluviales, por lo que varían ampliamente dependiendo del periodo del año y del porcentaje de mezcla entre el agua fluvial y el agua almacenada en el embalse.

En la figura 5 se comprueba cómo con el descenso de pH, especialmente con valores menores a 5, se incrementan intensamente las concentraciones de elementos de origen minero: sulfatos, Cd, Zn y especialmente Fe. Así mismo, se observa que los embalses de Jarrama y Corumbel presentan las menores concentraciones de sulfatos, Zn y Cd, destacando las elevadas concentraciones en el Olivargas en comparación con las del Andévalo por las altas concentraciones de estos elementos en los vertidos de la mina Monte Romero comentadas previamente. Las concentraciones de Fe en los embalses de Jarrama y Corumbel son semejantes que las del Olivargas y Andévalo pues, aunque los primeros reciben unos aportes de Fe mucho menores, los valores de pH próximos a neutros hacen que el Fe^{3+} precipite (Sánchez España *et al.*, 2005b). Es decir, el Fe se comporta como un elemento no conservativo mientras que sulfatos y, en menor medida otros elementos como Cd y Zn, pueden permanecer disueltos en el agua (son conservativos). Los metales que precipitan se acumulan en los sedimentos del fondo de los embalses (Sarmiento *et al.*, 2009; Torres *et al.*, 2013 y 2016).

No obstante, se observa una gran dispersión de las concentraciones (Fig. 5) debida a: 1) La dilución producida durante los periodos de fuertes avenidas y, por el contrario, mayores concentraciones de los aportes durante los periodos secos, 2) La existencia de procesos de estratificación térmica durante la primavera y verano, que provoca diferencias de calidad entre el epilimnion (capa superficial) e hipolimnion (capa profunda), de forma que en este último

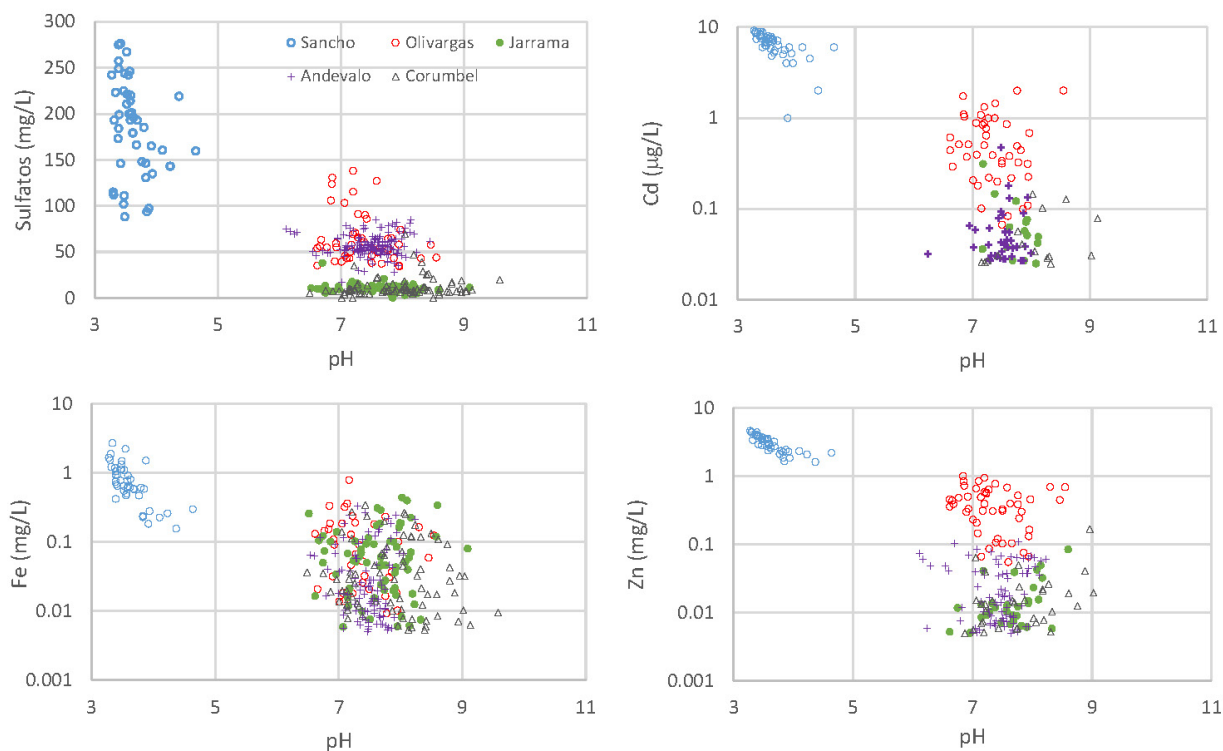


Fig. 5.- Relación entre el pH y las concentraciones de sulfatos, Fe, Cd y Zn en los embalses estudiados.

se puede agotar el oxígeno disuelto y alcanzar condiciones reductoras, 3) La concentración por evaporación durante el estiaje en la capa superficial y, 4) La variación en los aportes de contaminantes de origen minero, como el empeoramiento comentado en el embalse del Sancho en los últimos años (Cánovas *et al.*, 2016), o vertidos accidentales de aguas ácidas (Jofre-Meléndez *et al.*, 2017).

Las concentraciones habituales de elementos de origen minero en los tributarios de los embalses afectados por AMD son muy superiores a las que se tienen en los embalses (DGOHCA, 1996; ACUAES, 2010; Cánovas *et al.*, 2016). Esto se debe a: 1) La dilución de las concentraciones en los embalses producidas durante las grandes avenidas y 2) La precipitación de Fe a valores de pH por encima de aproximadamente 3.5 y de Al en torno a 5, junto con la coprecipitación de otros metales como Pb, Cu, etc. Sin embargo, el factor más importante en la calidad final del agua es el balance entre la acidez y alcalinidad que reciben. Si los vertidos ácidos mineros sobrepasan los aportes de alcalinidad, el pH será ácido lo que provoca que se incremente fuertemente la solubilidad y concentraciones de metales tóxicos.

Comparación de los aportes de acidez a los embalses

Como se ha comentado, la concentración de sulfatos en las aguas superficiales de la FPI es un buen indicador de la contaminación por lixiviados ácidos mineros. En general, los sulfatos disueltos en el agua proceden fundamentalmente de los aerosoles atmosféricos aportados por las precipitaciones. Así, las concentraciones encontradas en los embalses del Jarrama y Corumbel (media de 11,5 mg/L)

pueden considerarse como valor de fondo en los embalses de la FPI no afectados por AMD. Los lixiviados ácidos de mina aportan grandes cantidades de sulfatos disueltos al agua, definiendo el 'exceso de sulfatos' como la concentración en cada embalse menos 11,5 mg/L de valor de fondo y multiplicando este 'exceso' por la aportación media a cada embalse, podemos obtener la acidez protónica que reciben procedente de las aguas ácidas de mina, puesto que 1 mol de SO_4 equivale a 1 mol de H_2SO_4 (reacción 1).

En la tabla 4 se calcula esta aportación como toneladas equivalentes de H_2SO_4 . El embalse del Olivargas recibe 2700 toneladas de H_2SO_4 al año, mientras que en los embalses de Andévalo y Sancho se obtienen valores próximos a 5600 toneladas. No obstante, en el embalse del Sancho la repercusión de la carga de acidez es mucho mayor que en el Andévalo, pues su aportación media anual es mucho menor. Dividiendo la acidez recibida por la aportación se obtiene que el embalse del Sancho recibe una carga contaminante por volumen de agua muy superior (176 toneladas de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{hm}^3$), 3,8 veces más que la que recibe el Andévalo (46 toneladas de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{hm}^3$) y 3,3 veces más que la del Olivargas (56 toneladas de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{hm}^3$).

Los valores de pH de Olivargas y Andévalo sólo son ligeramente menores que los de los embalses no afectados (Jarrama y Corumbel) debido a que el pH está tamponado por la alcalinidad del agua. Sin embargo, si se agotara la alcalinidad el pH disminuiría bruscamente. Como se ha comentado previamente, esto tiene importantísimas repercusiones en la calidad del agua, pues con valores de pH neutro la mayoría de los metales tóxicos (como Al, Fe, Cu y Pb) precipitan o coprecipitan y se acumulan en los sedimentos del fondo del embalse. No obstante, elementos más móviles

como Cd, Mn y Zn pueden seguir en concentraciones todavía peligrosas, como ocurre en el Olivargas, aunque mucho menores de las que se alcanzan con valores de pH ácidos.

Implicaciones para la calidad del agua del embalse de Alcolea

El embalse del Sancho tiene una concentración media de sulfatos de 184 mg/L y condiciones ácidas, mientras que los del Olivargas y Andévalo presentan concentraciones de sulfatos próximas a 60 mg/L con valores de pH alrededor de 7,5 y los del Jarrama y Corumbel pH próximos a 8 y concentraciones de sulfatos menores a 12 mg/L. Podemos estimar la concentración máxima de sulfatos con la que un embalse de la FPI tendría un valor de pH neutro a partir de la mezcla del agua del Sancho con las aguas de escorrentía no afectadas por drenajes ácidos de mina, representadas por el embalse del Jarrama (como se ha comentado,

	Aportación hm ³	Sulfatos mg/L	Exceso sulfatos mg/L	Acidez recibida ton H_2SO_4	Acidez recibida ton $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{hm}^3$
Olivargas	51	63	51,5	2681	53
Andévalo	120	57	45,5	5574	46
Sancho	32	184	172,5	5635	176

Tabla 4.- Cálculo de la acidez protónica de origen minero que reciben anualmente los embalses de Sancho, Andévalo y Olivargas.

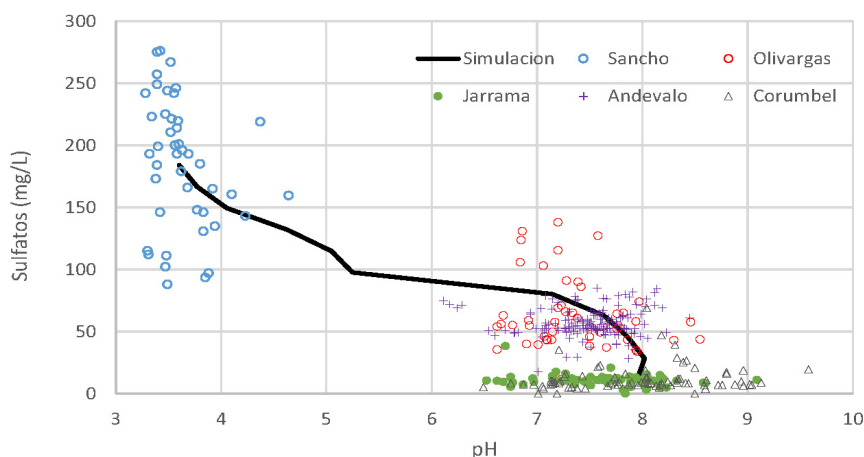


Fig. 6.- Modelo hidrogeoquímico de los valores de pH en función del contenido en sulfatos para la FPI y valores analizados en los embalses estudiados.

el embalse del Corumbel tiene una mayor alcalinidad debido a que su cuenca recibe tributarios de materiales neógenos y por tanto no es representativo de la zona de la FPI). Debido a su influencia sobre el pH, es necesario considerar la concentración de Al en el embalse del Sancho que no es determinada en la red de control oficial de la Junta de Andalucía. Para ello, se ha tomado un valor de 5 mg/L obtenido por Cánovas *et al.* (2016) para este embalse. Los cálculos se han realizado con el programa de simulación hidrogeoquímica PHREEQC, considerando la precipitación de Al como Al(OH)₃, la precipitación de Fe en forma de schwertmannita y el equilibrio con la atmósfera.

Los resultados se presentan en la figura 6. Se observa que hasta unos 80 mg/L de sulfatos, la alcalinidad del agua mantiene los valores de pH por encima de 7. Con valores superiores a 80 mg/L el pH disminuye rápidamente hasta 5,2 debido al agotamiento de la alcalinidad. Entre pH 5,2 y 5,0 se comprueba el efecto de tamponamiento de Al (la pendiente de la curva se incrementa). Por debajo de pH 5, equivalente a una concentración de sulfatos de unos 120 mg/L, se agota la capacidad de tamponamiento del Al y el pH vuelve a decrecer más rápidamente hasta un pH próximo a 4, cuando comienza la precipitación de Fe. Ello implica que sería necesario reducir los vertidos ácidos en la cuenca del Odiel entre el 45% (para llegar a una concentración de sulfatos del 120 mg/L y un pH de aproximadamente 5,5) y el 70% (para conseguir una concentración de sulfatos de 80 mg/L y un pH por encima de 7).

En la tabla 5 se exponen los valores medios de sulfatos estimados para la presa de Alcolea en los distintos estudios previos disponibles. El estudio de calidad del agua considerado en el proyecto de la presa está basado en una concentración media ponderada con el caudal de cada muestra en Gibrleón a partir de datos de 1974 a 1995 (DGOHCA, 1996). A pesar de obtener una concentración de sulfatos de 292 mg/L y elevadas concentraciones de Cu, Fe, Mn y Zn (Tabla 5), este informe considera que el agua será utilizable sin necesidad de tratamiento debido a 'efectos mejorantes, de difícil evaluación y por lo tanto no contabilizados en el estudio' como son: 1) La reducción de la actividad minera, la regeneración de escombreras y vertederos y el control en origen de las fuentes de contaminación; 2) La decantación de metales pesados por el aumento del pH del agua; y 3) La inhibición de la actividad de las bacterias que catalizan la reacción ácida de los sulfuros metálicos al aumentar el pH. Sin embargo, las actuaciones de recuperación que se realizaron no fueron bien diseñadas y no tuvieron una repercusión a escala de cuenca (Sáinz *et al.*, 2003). Por otro lado, para que se produzca la 'decantación' de los metales es necesario que previamente se produzca su precipitación/coprecipitación, para lo que se necesitan que se alcancen valores de pH próximos a neutro (e incluso así pueden existir algunos, como Cd y Zn que permanezcan en el agua en concentraciones altas). Respecto a

la inhibición de la actividad de las bacterias que catalizan la reacción de oxidación de los sulfuros, éstas se producen en las zonas mineras donde se encuentran los residuos mineros, pero no actúan una vez que los productos de oxidación de los sulfuros (sulfatos y metales) llegan a la red fluvial o a los embalses.

En el proyecto de modificación de la presa (ACUAES, 2010), se revisan los datos sobre la calidad del agua y se estima, en función de la comparación de la reducción de los valores observados entre el río Meca y el embalse del Sancho a partir de un único muestreo, y considerando numerosas simplificaciones, que tendría un pH entre 5,04 y 5,54, concentraciones de Fe entre 7,78 y 9,15 mg/L, de Zn entre 4,90 y 5,76, etc. (Tabla 5). No obstante, como en el estudio anterior, también se considera que la reducción de la actividad minera y otros procesos de dudosa efectividad, como la inhibición de la actividad de las bacterias que catalizan la oxidación de los sulfuros al aumentar el pH, producirían la mejora de estos valores.

En nuestros estudios previos (Olías *et al.*, 2007 y 2011) se realiza una estimación a partir de la carga contaminante anual del río Odiel en Gibrleón (periodo 1995/2003), calculada mediante las relaciones que existen entre caudal y concentración de contaminantes (Tabla 5). El valor de 157 mg/L de sulfatos se obtuvo en un periodo más lluvioso de lo habitual, con lo que la concentración de sulfatos debe ser menor que en condiciones de precipitación normales. Además, los cálculos se realizan para el río Odiel en Gibrleón y la composición del agua del embalse de Alcolea sería algo peor que la obtenida en Gibrleón, pues entre estos dos puntos el Odiel recibe aguas de escorrentía de zonas no afectadas por drenaje ácido de mina que producen una dilución adicional. Es decir, este valor de 157 mg/L debe considerarse como un umbral mínimo.

En el informe del CEDEX (2011) se revisan los datos obtenidos en estudios previos y se incide sobre la incertidumbre en la calidad final del agua del embalse. De este modo, se indica que será necesario un tratamiento de neutralización para utilizar el agua para riego agrícola. El coste de este tratamiento se estima entre 0,033 y 0,055 €/m³, aunque no se incluyen el tratamiento y depósito de lodos y otras medidas adicionales que podrían ser necesarias dependiendo de la calidad final del agua, que incrementarían notablemente las cifras anteriores. En el trabajo de AYESA (2012) también se consideran los datos iniciales del estudio

	DGOHCA 1996	Hidroguadiana* 1999	ACUAES 2010	Olías <i>et al.</i> , 2007 y 2011	AYESA 2012
pH		5	5,05-5,54		3,46
CE (µS/cm)	720	650	558-657		592,55
SO ₄ (mg/L)	292			157	240,61
Cd (mg/L)	0,03	0,005	<0,005	0,008	0,018
Cu (mg/L)	2,8	3,2	2,73-3,21	1,34	2,17
Fe (mg/L)	2,5	9	7,77-9,15	3,05	0,98
Mn (mg/L)	2,3	3,7	3,16-3,72	1,55	2,04
Pb (mg/L)		0,05	<0,05	0,013	
Zn (mg/L)	5,3	5,8	4,90-5,76	2,79	3,63

Tabla 5.- Estimaciones obtenidas de la calidad del embalse de Alcolea por los estudios previos (*datos en CEDEX, 2011).

de calidad del agua del proyecto de la presa (DGOHCA, 1996) a los que se aplica una reducción en base a la mejora de la calidad del agua observada en el periodo 1999/2007. No obstante, considera que el agua del embalse podría necesitar un tratamiento adicional para eliminar las altas concentraciones de metales tóxicos, previamente a poder ser utilizada para abastecimiento urbano o riego agrícola, con un coste entre 0,08 y 0,20 euros/m³.

Corominas *et al.* (2020) alertan de que los estudios para la realización de la presa que concluyen que la calidad del agua será de buena calidad carecen de justificación científica. Además, concluyen que el análisis de costes realizado por la administración es inadecuado y que la obra no es viable económicamente. Por el contrario, en un informe del Instituto Deltares (Países Bajos) encargado por la Junta de Andalucía se establecía que el pH del agua en el embalse de Alcolea tendría un pH mínimo de 6.39 (Dionisio Pires, 2021a). Sin embargo, este organismo rectificó sus conclusiones poco después en una adenda al informe original, reconociendo que su estudio se basó en pocos datos, contiene numerosos errores y que existe una elevada incertidumbre sobre la calidad del agua en el embalse Alcolea (Dionisio Pires, 2021b). Por último, en otro informe reciente se recomienda, antes de continuar con la construcción de la presa, efectuar un seguimiento exhaustivo de las condiciones en la cuenca y realizar un modelo hidroquímico, como medio de predecir con mayor precisión la calidad del agua en el embalse de Alcolea (CEDEX, 2022).

En la tabla 5 se observa que las concentraciones de sulfatos estimadas para el embalse de Alcolea en los estudios previos disponibles varían entre 157 mg/L y 292 mg/L. Con estos valores y en función de la simulación realizada con PHREEQC las aguas tendrían condiciones ácidas (pH inferior a 4; Fig. 6).

En resumen, en la situación actual el embalse de Alcolea tendría condiciones ácidas y concentraciones elevadas de metales tóxicos, parecidas a las del embalse del Sancho, lo que obligaría a un tratamiento del agua mediante neutralización antes de su utilización para el riego agrícola o abastecimiento urbano. Para conseguir un agua de buena calidad sería necesario una notable reducción de los vertidos ácidos en la cuenca, entre el 45 y el 70%. En los años 90 del siglo pasado ya se realizaron una serie de actuaciones en el marco de un Plan Corrector que, como se ha comentado, no dieron un resultado positivo (Sáinz *et al.*, 2003). Un avance prometedor en el tratamiento de aguas ácidas de minas con muy elevadas concentraciones de metales, como las de la FPI, es el sistema Substrato Alcalino Disperso (DAS por sus iniciales en inglés; Macías *et al.*, 2017). Esta tecnología se basa en un tratamiento pasivo de focos puntuales de AMD, sin energía y con escaso mantenimiento, y ya se han probado a escala real en las minas Esperanza y Concepción con buenos resultados (Orden *et al.*, 2021). En la actualidad, el gran reto es como reducir los aportes ácidos de tipo difuso de las escombreras y otras instalaciones mineras que generan una gran cantidad de contaminantes durante los periodos lluviosos. Para ello, es necesario que las administraciones implicadas realicen un esfuerzo de inversión para restaurar las zonas degradadas,

además de continuar con la investigación de métodos efectivos y sostenibles.

A este respecto, el desarrollo de la minería moderna en la FPI, impulsada actualmente por los elevados precios del Cu, supone una oportunidad para revertir parte de los beneficios generados en la restauración de zonas mineras abandonadas.

Por otro lado, también sería necesario un mejor conocimiento del estado de las cortas mineras inundadas con aguas ácidas de mina, que podrían producir vertidos accidentales como el ocasionado en mayo de 2017 desde la corta de la Zarza, que provocó que 300.000 m³ de aguas ácidas con niveles de contaminación extremos produjeran un gran impacto en el río Odiel (Olías *et al.*, 2019). Si llegaran hasta un embalse vertidos de este tipo tendrían un impacto catastrófico sobre la calidad del agua.

Conclusiones

La composición del agua del embalse del Jarrama, considerada como representativa de las zonas de la FPI no afectadas por aguas ácidas de mina, presenta valores medios de pH de 7,7, conductividad eléctrica de 125 µg/L y una baja alcalinidad (36 mg/L de CaCO₃). Ello pone de manifiesto la escasa capacidad de neutralización de los materiales de la FPI y la elevada vulnerabilidad de las aguas superficiales frente a vertidos ácidos. El embalse del Corumbel tiene una mayor conductividad eléctrica (272 µS/cm) y alcalinidad (88 mg/L de CaCO₃) debido a que recibe aportes de zonas que drenan materiales neógenos carbonatados, además de la FPI. Las concentraciones de metales (Fe, Cd, Cu, Mn, Pb, Zn) en estos embalses son bajas y no generan ningún problema. No obstante, en el embalse del Corumbel se detecta una elevada concentración de As (media de 8,1 µg/L) cuyo origen debería ser objeto de una investigación detallada.

Entre los tres embalses estudiados que reciben aguas ácidas de mina, el del Sancho presenta condiciones ácidas (pH medio de 3,6) y concentraciones elevadas de sulfatos (media de 184 mg/L) y metales tóxicos (medias de 835 µg/L de Fe, 3064 µg/L de Zn, 6,6 µg/L de Cd, etc.). Por el contrario, los embalses del Andévalo y Olivargas presentan valores de pH neutros, una baja alcalinidad (próxima a 25 mg/L de CaCO₃) y concentraciones de sulfatos próximas a 60 mg/L, debido a un menor nivel de afección por aguas ácidas que el del Sancho. En estas condiciones, la mayor parte de los metales tóxicos de origen minero precipitan y se acumulan en los sedimentos del fondo de forma que las concentraciones de Fe son iguales a las de los embalses no afectados. No obstante, algunos metales divalentes tienen una mayor solubilidad en condiciones de pH neutro, lo que junto con sus elevadas concentraciones en los tributarios del embalse del Olivargas, provoca que se alcancen concentraciones medias de 0,5 µg/L de Cd y 411 µg/L de Zn, respectivamente, y hacen que el estado de este embalse se clasifique como 'peor que bueno'.

En resumen, las concentraciones disueltas de elementos de origen minero en las aguas embalsadas están controladas fundamentalmente por: 1) Procesos de dilución

producidos durante las grandes avenidas y 2) Procesos de precipitación/coprecipitación en el embalse, que afectan de distinta forma a los metales de origen minero en función del pH del agua. A su vez, el pH está controlado por el balance entre la acidez y la alcalinidad recibidas. Así, a partir de las concentraciones de sulfatos se deduce que el embalse del Sancho recibe una acidez protónica procedente de la minería de sulfuros de 176 ton $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{hm}^3$, mientras que en los embalses de Andévalo y Olivargas estos valores son aproximadamente 3,5 veces menores. En el embalse del Sancho, la alcalinidad no es suficiente para neutralizar el gran aporte de acidez, lo que explica que tenga un pH ácido y, por consiguiente, muy elevadas concentraciones de elementos tóxicos.

Los resultados de PHREEQC del modelo de la mezcla de aguas entre los embalses del Sancho y Jarrama, ponen de manifiesto que para asegurar un pH neutro la concentración de sulfatos debería ser inferior a 80 mg/L, mientras que por encima de 120 mg/L se tendría un pH inferior a 5 y elevadas concentraciones de metales tóxicos. Los distintos estudios realizados estiman una concentración del embalse de Alcolea entre 157 y 292 mg/L, por lo que en las condiciones actuales el valor de pH de este embalse sería menor a 4. Para obtener una buena calidad del agua ($\text{pH} > 7$) se deberían eliminar aproximadamente el 70% de los vertidos ácidos mineros en la cuenca del Odiel. En todo caso, es necesario un enorme esfuerzo de inversión en investigación y medidas de restauración para mejorar las condiciones en la cuenca del río Odiel y conseguir alcanzar un buen estado de sus aguas, como obliga la Directiva Marco del Agua.

Agradecimientos y financiación

Este estudio se ha financiado gracias al proyecto AI-HODIEL (PYC20 RE 032 UHU) dentro de la Convocatoria 2020 de ayudas para la realización de proyectos de interés colaborativo en el ámbito de los ecosistemas de innovación de los centros de excelencia internacional y en el marco estratégico por el que se impulsa el desarrollo de proyectos singulares de actuaciones de transferencia en los Campus de Excelencia Internacional en las áreas de la Estrategia de Investigación e Innovación para la Especialización Inteligente de Andalucía (RIS3 ANDALUCÍA) dentro de las actuaciones cofinanciadas por el Programa Operativo FEDER en ANDALUCÍA para el periodo 2014-2020. Así mismo, agradecemos los comentarios y sugerencias de María del Carmen Hidalgo Estévez y un revisor anónimo.

Contribución de autores

Elaboración del trabajo, M.O., C.R.C. y R.M.G.; metodología y obtención de datos, M.O.; figuras, R.M.G.; investigación/análisis, M.O., F.M. y C.R.C.; revisión del manuscrito, F.M. y J.M.N.; coordinación y supervisión, M.O.

Referencias

ACUAES, 2010. Modificación nº 1 del proyecto de ejecución de las obras de la presa de Alcolea. Anejo nº 18. Calidad de

- Aguas. Informe Técnico, Aguas de las Cuencas de España, Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino, 149 p + Anexos.
- Almodóvar, G.R., Yesares, L., Sáez, R., Toscano, M., González, F., Pons, J.M., 2019. Massive Sulfide Ores in the Iberian Pyrite Belt: Mineralogical and Textural Evolution. *Minerals*, 9: 653. <https://doi.org/10.3390/min9110653>
- AYESA. 2012. Informe sobre la calidad del agua prevista en el embalse de Alcolea. Informe Técnico, 71 p.
- Cánovas, C.R., Olías, M., Macías, F., Torres, E., San Miguel, E.G., Galván, L., Ayora, C., Nieto, J.M., 2016. Water acidification trends in a reservoir of the Iberian Pyrite Belt (SW Spain). *Science of the Total Environment*, 541: 400-411. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.09.070>
- CEDEX, 2011. Estudio preliminar sobre el proyecto del embalse de Alcolea en el río Odiel: Calidad del agua y medidas para su utilización. Informe Técnico, Centro de Estudios y Experimentación de Obras Públicas, Madrid, 72 p + 2 Anejos.
- CEDEX, 2022. Estudio sobre la calidad del agua de la cuenca del Odiel en relación con el proyecto del embalse de Alcolea. Informe Técnico, Centro de Estudios y Experimentación de Obras Públicas, Madrid, 92 p + 2 Anejos.
- Corominas, J., Corominas, P., del Moral, L., La Calle, A., La Roca, F., 2020. Estudio de casos para la aplicación de la metodología sobre la recuperación de costes de los servicios del agua. El Embalse de Melonares y la presa de Alcolea. Informe Técnico, Fundación Nueva Cultura del Agua/WWF, España, 184 p.
- DGOHCA, 1996. Estudio de la calidad del agua almacenada en la presa de Alcolea. Anejo nº 5 del Proyecto de la Presa de Alcolea, Dirección General de Obras Hidráulicas y Calidad del Agua, 91 p.
- Dionisio Pires, M. 2021a. Síntesis sobre los posibles impactos en la calidad del agua de la futura presa de Alcolea. Informe Técnico, Deltares, Países Bajos, 42 p.
- Dionisio Pires, M. 2021b. Addendum synthesis report possible impacts on water quality by future Alcolea dam. Informe Técnico, Deltares, Países Bajos, 4 p.
- Galván, L., Olías, M., Cerón, J.C., Fernández de Villarán, R., 2021. Inputs and fate of contaminants in a reservoir with circumneutral water affected by acid mine drainage. *Science of the Total Environment*, 762: 143614. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143614>
- Grande, J.A. (ed.), 2016. Drenaje ácido de mina en la Faja Pirítica Ibérica. Técnicas de estudio e inventario de explotaciones. Servicio de Publicaciones de la Universidad de Huelva, 348 p.
- Grande, J.A., Santisteban, M., De la Torre, M.L., Valente, T., Pérez-Ostale, E., 2013. Characterization of AMD Pollution in the reservoirs of the Iberian Pyrite Belt. *Mine Water and the Environment*, 32: 321-330. <https://doi.org/10.1007/s10230-013-0236-6>
- Grande, J.A., Valente, T., de la Torre, M.L., Santisteban, M., Cerón, J.C., Pérez Ostale, E., 2014. Characterization of acid mine drainage sources in the Iberian Pyrite Belt: base methodology for quantifying affected areas and for environmental management. *Environmental Earth Science*, 71: 2729-2738. <https://doi.org/10.1007/s12665-013-2652-0>
- Hierro, A., Olías, M., Ketterer, M.E., Vaca, F., Borrego, J., Cánovas, C.R., Bolívar, J.P., 2014. Geochemical behavior of metals and metalloids in an estuary affected by acid mine drainage (AMD). *Environmental Science and Pollution Research*, 21: 2611-2627. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-2189-5>
- Huelva Información (2021). La presa de Alcolea exige transparencia y abandonar la ficción, 14/10/2021. <https://>

- www.huelvainformacion.es/huelva/presa-Alcolea-transparencia-abandonar-ficcion_0_1619239084.html (último acceso 26/06/2022).
- Igarashi, T., Oyama, T., 1999. Deterioration of water quality in a reservoir receiving pyrite-bearing rock drainage and its geochemical modeling. *Engineering Geology*, 55: 45-55. [https://doi.org/10.1016/S0013-7952\(99\)00105-2](https://doi.org/10.1016/S0013-7952(99)00105-2)
- Jofre-Meléndez, R., Torres, E., Ramos-Arroyo, Y.R., Galván, L., Ruiz-Cánovas, C., Ayora, C., 2017. Reconstruction of an acid water spill in a mountain reservoir. *Water*, 9: 613. <https://doi.org/10.3390/w9090613>
- Macías, F., Pérez-López, R., Caraballo, M.A., Sarmiento, A.M., Cánovas, C.R., Nieto, J.M., Olías, M., Ayora, C., 2017. A geochemical approach to the restoration plans for the Odiel River basin (SW Spain), a watershed deeply polluted by acid mine drainage. *Environmental Science and Pollution Research*, 24: 4506-4516. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-8169-9>
- Moreno González, R., Ruiz Cánovas, C., Olías, M., Macías, F., 2020. Seasonal variability of extremely metal rich acid mine drainages from the Tharsis mines (SW Spain). *Environmental Pollution*, 259: 113829. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113829>
- Munk, L., Faure, G., 2004. Effects of pH fluctuations on potentially toxic metals in the water and sediment of the Dillon Reservoir, Summit County, Colorado. *Applied Geochemistry*, 19: 1065-1074. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2004.01.006>
- Nieto, J.M., Sarmiento, A.M., Olías, M., Cánovas, C.R., Riba, I., Kalman, J., Delvalls, T.A., 2007. Acid mine drainage pollution in the Tinto and Odiel Rivers (Iberian Pyrite Belt, SW Spain) and bioavailability of the transported metals to the Huelva estuary. *Environmental International*, 33: 445-455. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2006.11.010>
- Nordstrom, D.K., 2015. Baseline and premining geochemical characterization of mined sites. *Applied Geochemistry*, 57: 17-34. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.12.010>
- Nordstrom, D.K., Alpers, C.N., Coston, J.A., Taylor, H.E., McCleskey, R.B., Ball, J.W., Ogle, S., Cotsifas J.S., Davis J.A., 1999. Geochemistry, toxicity, and sorption properties of contaminated sediments and pore waters from two reservoirs receiving acid mine drainage. U.S.G.S. Water Resources Investigations Report, 289-296.
- Olías, M., Nieto, J.M., Galván, L., Sarmiento, A.M., Cánovas, C.R., 2007. Sobre la calidad del agua del futuro embalse de Alcolea (cuenca del río Odiel, Huelva). *Geogaceta*, 42: 59-62.
- Olías, M., Nieto, J.M., Sarmiento, A.M., Cánovas, C.R., Galván, L., 2011. Water Quality in the Future Alcolea Reservoir (Odiel River, SW Spain): A Clear Example of the Inappropriate Management of Water Resources in Spain. *Water Resources Management*, 25: 201-215. <https://doi.org/10.1007/s11269-010-9695-8>
- Olías, M., Nieto, J.M., 2012. El impacto de la minería en los ríos Tinto y Odiel a lo largo de la historia. *Revista de la Sociedad Geológica de España*, 25: 177-192.
- Olías, M., Sarmiento, A.M., Vega, R., Cánovas, C.R., Galván, L., Nieto, J.M., 2012. Elementos traza en aguas superficiales de las cuencas de los ríos Tinto y Odiel no afectadas por drenaje ácido de minas. *Símpoio sobre el Agua en Andalucía*, vol. I: 819-828.
- Olías, M., Cánovas, C.R., Basallote, M.D., Macías, F., Pérez-López, R., Moreno González, R., Millán-Becerro, R., Nieto J.M., 2019. Causes and impacts of a mine water spill from an acidic pit lake (Iberian Pyrite Belt). *Environmental Pollution*, 250: 127-136. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.04.011>
- Oliva, M., Vicente-Martorell, J.J., Galindo-Riaño, M.D., Perales, J.A., 2013. Histopathological alterations in Senegal sole, *Solea Senegalensis*, from a polluted Huelva estuary (SW, Spain). *Fish Physiology and Biochemistry*, 39: 523-545. <https://doi.org/10.1007/s10695-012-9717-y>
- Orden, S., Macías, F., Cánovas, C.R., Nieto, J.M., Pérez-López, R., 2021. Eco-sustainable passive treatment for mine waters: Full-scale and long-term demonstration. *Journal of Environmental Management*, 280: 111699. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111699>
- 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. US Geological Survey, Reston, VA, USA. <https://doi.org/10.3133/tm6A43>
- Rinke, K., Kuehn, B., Bocaniov, S., Wendt-Potthoff, K., Büttner, O., Tittel, J., Schultze, M., Herzsprung, P., Rönicke, P., Rink, K., Rinke, K., Dietze, M., Matthes, M., Paul, L., Friese, K., 2013. Reservoirs as sentinels of catchments: the Rappbode Reservoir Observatory (Harz Mountains, Germany). *Environmental Earth Science*, 69: 523-536. <https://doi.org/10.1007/s12665-013-2464-2>
- Sáinz, A., Grande, J.A., de la Torre, M.L., 2003. Analysis of the impact of local corrective measures on the input of contaminants from the Odiel River to the Ría of Huelva (Spain). *Water, Air and Soil Pollution*, 144: 375-389. <https://doi.org/10.1023/A:1022905502320>
- Sánchez España, J., Lopez Pamo, E., Santofimia, E., Aduvire, O., Reyes, J., Barettino, D., 2005a. Acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt (Odiel river watershed, Huelva, SW Spain): geochemistry, mineralogy and environmental implications. *Applied Geochemistry*, 20: 1320-1356. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2005.01.011>
- Sánchez España, J., López Pamo, E., Santofimia Pastor, E., Reyes Andrés, J., Martín Rubí, J.A., 2005b. The natural attenuation of two acidic effluents in Tharsis and La Zarza-Perrunal mines (Iberian Pyrite Belt, Huelva, Spain). *Environmental Geology*, 49: 253-266. <https://doi.org/10.1007/s00254-005-0083-2>
- Sarmiento, A.M., Olías, M., Nieto, J.M., Cánovas, C.R., Delgado, J., 2009. Natural attenuation processes in two water reservoirs receiving acid mine drainage. *Science of the Total Environment*, 407: 2051-2062. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.11.011>
- Schultze, M., Pokrandt, K.H., Hille, W., 2010. Pit lakes of the Central German lignite mining district: Creation, morphometry and water quality aspects. *Limnologia*, 40: 148-155. <https://doi.org/10.1016/j.limno.2009.11.006>
- Torres, E., Ayora, C., Cánovas, C.R., García-Robledo, E., Galván, L., Sarmiento, A.M., 2013. Metal cycling during sediment early diagenesis in a water reservoir affected by acid mine drainage. *Science of the Total Environment*, 461/462: 416-429. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.05.014>
- Torres, E., Galván, L., Cánovas, C.R., Soria-Píriz, S., Arbat-Bofill, M., Nardi, A., Papaspyrou, S., Ayora, C., 2016. Oxycline formation induced by Fe(II) oxidation in a water reservoir affected by acid mine drainage modeled using a 2D hydrodynamic and water quality model - CE-QUAL-W2. *Science of the Total Environment*, 562: 1-12. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.03.209>
- Younger, P., 1997. The longevity of minewater pollution: A basis for decision making. *Science of the Total Environment*, 194/195: 457-466. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(96\)05383-1](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(96)05383-1)

MANUSCRITO RECIBIDO: 28-06-2022

REVISIÓN RECIBIDA: 02-11-2022

MANUSCRITO ACEPTADO: 03-11-2022