



Universidad de Oviedo

AFECCIÓN DE LA MINERÍA DE Pb-Zn EN UN ACUÍFERO KÁRSTICO. PROCESO DE ATENUACIÓN NATURAL.

TRABAJO DE FIN DE MÁSTER
(Versión Pública)

MÁSTER EN RECURSOS GEOLÓGICOS E INGENIERÍA GEOLÓGICA

ANDREA TIRADO MARTÍNEZ
FEBRERO 2015

Índice

Resumen	2
Abstract	3
1. Introducción	4
2. Objetivos	4
3. Antecedentes	5
4. Zona de estudio	6
4.1. Marco Geográfico	6
4.2. Marco Geológico.....	6
4.3. Contexto Minero	8
4.3.2. Yacimiento: características generales y mineralogía	9
4.4. Contexto hidrogeológico	11
4.4.2. Procedencia del agua	12
5. Metodología	14
6. Resultados	15
6.1. Datos de partida.....	15
6.2. Características hidrogeoquímicas generales.....	15
6.2.1. Corta minera.....	15
6.2.2. Piezómetro.....	28
6.3. Modelización.....	44
7. Discusión.....	54
8. Conclusiones	57
Bibliografía	59

Resumen

Este trabajo trata de abordar el problema medioambiental que representa el agua que circula a través de explotaciones mineras de sulfuros, una vez ha terminado la actividad extractiva. La interacción del agua con los productos de oxidación de los sulfuros, generan drenaje ácido de mina, un agua que se caracteriza, además de su elevada acidez, por un gran contenido en sulfatos e iones metálicos disueltos. La presencia de drenaje ácido de mina, y su interacción con el medio natural, supone un problema medioambiental de escala internacional. Uno de los tratamientos de remediación usado frecuentemente en este tipo de situaciones es la adición al agua de materiales carbonatados o el uso de lechos calizos. La disolución que sufren estos materiales al entrar en contacto con el drenaje ácido genera alcalinidad que aumenta el pH del medio y además, favorece la precipitación de metales disueltos.

La ubicación del distrito minero objeto de este estudio en un macizo kárstico, lo convierte en un laboratorio natural para la investigación de procesos de atenuación natural de drenaje ácido de mina, mediante la disolución de rocas carbonatadas.

En este trabajo se han estudiado una serie de análisis de control de calidad de aguas en una zona minera, en la que se ha explotado plomo y zinc durante 147 años. La serie histórica abarca más de 10 años, que van desde el cierre de la explotación por agotamiento de reservas, hasta la actualidad, incluyendo un total de 435 análisis repartidos entre la explotación a cielo abierto inundada, un piezómetro situado en el acuífero en que se encuentra enclavada la explotación y un río cercano, que durante los años de explotación de la mina aportaba gran parte del agua mediante infiltración.

Para llevar a cabo este estudio se ha realizado la descripción y análisis temporal de la calidad del agua en la zona minera, así como la determinación de los procesos que han tenido lugar a lo largo del tiempo. Para ello se han utilizado herramientas de estadística descriptiva, junto con programas de modelización hidroquímica, como PHREEQC. La finalidad del estudio se centra en alcanzar un mejor conocimiento de los procesos de atenuación natural de la acidez del agua en zonas mineras, mediante la interacción con un medio carbonatado, sea natural o antrópico. En el futuro, esto permitirá aplicar los conocimientos adquiridos a la prevención y tratamiento de este tipo de problemas.

Abstract

Acid mine drainage from metal mining districts is a source of environmental contamination worldwide. Oxidation of metal sulfides in mine works in contact with water produces acidic sulfate –rich waters. There are many techniques for the treatment of acid mine drainage in order to minimize its environmental impact, including both chemical and passive treatments. The dissolution of carbonate rocks, as dolomite and limestone, allowing to increase pH values and reduce the concentration of several dissolved metals, have been used to treat acid mine drainage.

The mine district studied in this work is located within a karst massif. Carbonate minerals in karst areas, as this study area, can neutralize acid mine drainage by regulating the pH value.

A collection of 435 water analysis from the pit lake, a piezometric control point in the aquifer and a near river, from where the water infiltrates to the mine works during the mine exploitation, was used in the study. The data from the analysis are available just after mine closure to nowadays.

Descriptive statistical analysis and modeling software were used to define and better understand the water quality in the mine area and its temporary evolution over the last 10 years, since the closure of the mine.

The aim of the research is to understand the natural attenuation process of the acid mine drainage in contact with carbonate rocks and to apply the results for acid mine drainage prevention and treatment in the future.

1. Introducción

Entre los problemas asociados a la minería de sulfuros, pueden aparecer, entre otros, la producción de drenaje ácido de mina. Las labores de explotación favorecen el contacto de los sulfuros con el oxígeno atmosférico y se produce la oxidación de estos. Si los sulfuros oxidados entran en contacto con agua, se produce drenaje ácido de mina, un agua de elevada acidez, con gran contenido en sulfatos y metales disueltos. La descarga de este tipo de aguas en el medio es un problema de contaminación medioambiental de escala internacional.

Sin embargo, en algunas ocasiones, el pH del agua que está en contacto con productos de oxidación de sulfuros, asciende de forma natural como consecuencia de un proceso de atenuación generado por la interacción de dichos productos con materiales carbonatados, hidróxidos de aluminio, oxihidróxidos férricos y aluminosilicatos del medio. En los últimos años se han realizado multitud de estudios destinados a una mayor comprensión de estos procesos de atenuación (p.ej. Webb y Sasowsky, 1994; Beger *et al.*, 2000).

El interés en el estudio y comprensión de los procesos de atenuación de la acidez al entrar en contacto con materiales calizos radica, entre otros aspectos, en alcanzar una mayor eficiencia en la utilización de métodos de tratamiento pasivo de aguas ácidas mediante el uso de lechos calizos (Rötting *et al.*, 2008; Akail *et al.*, 2006; Hammarstrom, 2003; Ziemkiewicz, 1994).

2. Objetivos

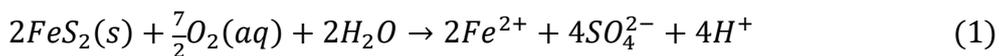
El objetivo principal de este trabajo consiste en el estudio de la evolución temporal hidroquímica de las aguas existentes en una zona afectada por una explotación minera de Pb-Zn. Se ha analizado la interacción del agua procedente de la explotación con la roca de caja de naturaleza carbonatada, responsable de la atenuación natural de la acidez del agua. De este modo, hemos podido calcular la cantidad de roca que se ha visto afectada por el drenaje ácido de la mina, antes de que a través de este mismo proceso se consiga la neutralización de la acidez.

Se considera de gran interés conocer el impacto que pueda tener una explotación minera en el medio natural, concretamente, en el medio hídrico (aguas superficiales y subterráneas), por su especial sensibilidad. Explotaciones mineras como la de la zona de estudio representan un laboratorio natural, que puede ser empleado para comprender mejor los procesos que tienen lugar en la atenuación del drenaje ácido de mina, y de este modo, emplear los conocimientos adquiridos en el futuro para la evaluación de posibles riesgos en zonas mineras así como establecer un protocolo de tratamiento basado en el uso de rocas carbonatadas o derivados, como agentes neutralizantes.

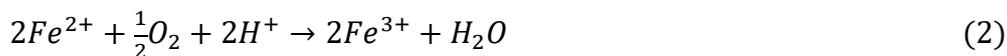
3. Antecedentes

Las fases sólidas que son estables en condiciones anóxicas, con la excavación en minería, quedan expuestas a la atmósfera, pasando a ser químicamente inestables. Los productos de oxidación de los sulfuros asociados a mineralizaciones metálicas, espontáneamente se disuelven al entrar en contacto con agua (Castendyk. La meteorización química de los sulfuros (y otros minerales) presentes en el yacimiento se presentan a continuación como una cadena de reacciones químicas.

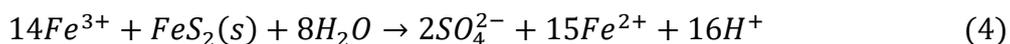
Los procesos que producen acidez, así como la descarga de iones metálicos solubles en el agua, tienen lugar como consecuencia de reacciones redox (transferencia de electrones). Desde un punto de vista teórico, los procesos que intervienen son los que se describen a continuación. En primer, lugar la meteorización de pirita, genera ion sulfato, libera hierro ferroso y produce acidez (generación de protones). La ecuación (1) refleja la oxidación de pirita y marcasita (minerales con la misma composición química (FeS_2) y diferente estructura cristalográfica), dos de los sulfuros presentes en el yacimiento.



Tras esto, el hierro ferroso disuelto se oxida a hierro férrico (2); este proceso consume protones y, por tanto, es una reacción que disminuye la acidez del medio.



También se produce liberación de protones y una mayor producción de acidez como consecuencia de la reacción de hierro férrico para precipitar oxihidróxidos de hierro (3), o al reaccionar con la pirita para producir más protones y hierro ferroso (4).



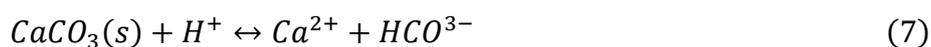
El sulfuro mayoritario del yacimiento es la esfalerita (5), seguida de la galena (6); la oxidación de estos minerales no genera protones (H^+) y, por tanto, no hay un aumento de la acidez de forma directa, pero sí que liberan ion sulfato (SO_4^{2-}), que también guarda una estrecha relación con el pH y, por tanto, la acidez del medio (Dold, 2010).



Atendiendo a lo expuesto anteriormente, se deduce que las reacciones de meteorización que tienen lugar en las labores mineras, liberan iones metálicos en el agua. Por otra parte, como consecuencia de la liberación de protones durante la meteorización de la pirita, se produce una bajada del valor del pH. Sin embargo, otros minerales que se encuentran formando parte de la roca de caja, tienen la capacidad de consumir los protones producidos, proporcionando un mecanismo de atenuación natural de la acidez.

Además, se debe tener en cuenta que los iones metálicos generalmente aumentan su solubilidad cuando el pH del agua desciende. La capacidad de atenuación de la acidez y de tamponamiento son aspectos fundamentales que condicionan la afección al medioambiente de las aguas que circulan a través de explotaciones de minería metálica.

Está ampliamente documentado que la meteorización de minerales carbonatados y silicatos consumen protones y contribuye al tamponamiento del pH (Blowes *et al.*, 2003). La disolución de la calcita (7) y de la dolomita (8), dos minerales presentes en el yacimiento como componentes fundamentales de la roca de caja, consume protones y libera magnesio, calcio y bicarbonato en disolución al medio (Marfia, 2004; Han, 2004).



Como se puede apreciar en las ecuaciones (7) y (8), hay consumo de los protones liberados por la oxidación de los sulfuros. Esto implica que los carbonatos, mediante su disolución, hacen disminuir la acidez del medio. Sin embargo, el agua sigue estando cargada en sulfatos e iones metálicos, como el hierro y el cinc.

4. Zona de estudio

4.1. Marco Geográfico

En la zona de estudio, los dos cursos de agua principales son los ríos A y B. El río B y desemboca en el Río A. Este río tiene un caudal anual de 390 hm³.

El sistema A-B es una unidad hidrológica definida por la Confederación Hidrográfica de la zona para la gestión de recursos hídricos. En este sistema el cauce principal es el del Río A, que junto con el del río B y la zona costera próxima constituyen la mayor cuenca hidrográfica de la zona de estudio.

4.2. Marco Geológico

Desde el punto de vista geológico, el Yacimiento se sitúa en el borde occidental de una cuenca sedimentaria. Esta gran cuenca está limitada por los macizos paleozoicos al este y al oeste. Y la constituyen, predominantemente, materiales mesozoicos y terciarios depositados sobre un zócalo paleozoico que está plegado.

El yacimiento está asociado al flanco sudeste de un sinclinal.

La parte correspondiente al yacimiento de la cuenca comprende una fina secuencia de rocas sedimentarias de edad mesozoica a terciaria, que raramente excede los 3000 metros de espesor. Estos materiales se superponen a un basamento que aparece fallado y fracturado. Sobre estos materiales hay una serie de sedimentos terrígenos y materiales

carbonatados, que se depositaron en cuatro secuencias sedimentarias correspondientes a transgresiones y regresiones marinas de escala regional.

Los rasgos estructurales predominantes son sistemas de fracturas con tres direcciones preferenciales (NO-SE, E-O, y NE-SO), estos sistemas se interpretan como estructuras previas reactivadas. Durante el Triásico, también se enclavan numerosos diapiros en la cuenca, algunos cercanos a nuestra zona de estudio. Esta evolución tectónica es responsable de la subsidencia, la distribución del espesor de sedimentos, y el emplazamiento de diapiros y la generación de estructuras pull-apart. Finalmente, toda la sedimentación de la cuenca estuvo sometida a esfuerzos de compresión, lo que llevo a la aparición de pliegues asimétricos.

Durante el Jurásico la sedimentación en la zona fue predominantemente marina hasta finales del Dogger (figura 4). Desde ese momento hasta finales del Barremiense, se acumularon diferentes secuencias sedimentarias de ambiente continental, a marino restringidas, constituidas en su mayoría por materiales terrígenos que con frecuencia, presentan granulometría gruesa.

La secuencia posterior, con cronología Aptiense-Albiense, fue dividida en dos grandes conjuntos: un primer conjunto que engloba el Aptiense y el Albiense Inferior, y un segundo conjunto que abarca el Albiense Superior..

En el primer conjunto podemos diferenciar dos plataformas carbonatadas principales, y sus equivalentes de aguas más profundas. Los márgenes de plataforma presentaban construcciones arrecifales. El levantamiento local de estos márgenes estuvo controlado por la posición de las fallas sinsedimentarias, lo que llevó a importantes cambios en la batimetría, asociados con una mayor subsidencia de los bloques del basamento y que dieron lugar a cambios en la sedimentación. La sucesión correspondiente al Aptiense-Albiense Inferior está formada por rocas carbonatadas con pequeños rudistas, corales y orbitolinidos. Sobre esta secuencia aparece un conjunto de rocas que corresponden a la plataforma de edad Albiense Superior, compuesta por calizas, limos, margas y areniscas. Ambas plataformas aparecen fragmentadas como consecuencia de estrés extensional, que produjo la subsidencia local y la emersión.

Desde el punto de vista estratigráfico, se pueden distinguir cuatro secuencias deposicionales, separadas por superficies erosivas. Estas secuencias, al estar íntimamente relacionadas con el comportamiento hidrogeológico de la zona de estudio, se abordaran con más detalle posteriormente, al hablar de la hidrogeología de la zona.

Finalmente, la plataforma fue cubierta por grandes cantidades de sedimentos siliciclásticos de origen fluvio-deltaico, formados en su mayoría por areniscas con algunas capas de carbón intercaladas, margas y dolomías margosas. Estos sedimentos representan el conjunto de edad Cenomaniense Inferior. Sobre las rocas de este complejo, aparece una serie de sedimentos de edad terciaria compuestos por margas y areniscas.

4.3. Contexto Minero



Figura 1. Sistema de bombeo que se encuentra en funcionamiento actualmente.

Hasta que la explotación cesó en marzo de 2003 por agotamiento de reservas, se extrajeron un total de 7,3 millones de Tm de concentrados de Zn y 0,7 millones de Tm de concentrados de Pb. Tras el cese de la explotación se inició el proceso de inundación de la mina subterránea, con la parada de las bombas, el día 1 de noviembre de 2004. La inundación de las labores mineras y de la corta se llevó a cabo en etapas sucesivas de llenado, estableciendo niveles sucesivos de cota de agua en la corta minera, que está conectada con la minería de interior. Una vez alcanzada cada cota, en cada etapa, se procede al arranque de las bombas nuevamente para mantener el nivel. La inundación de la mina hasta la actualidad se ha realizado en 6 fases de distinta duración, atendiendo a los niveles marcados por las autoridades competentes (figura 2).



Figura 2. Gráfico de la evolución del nivel piezométrico medido en el Pozo (PSA).

4.3.2. Yacimiento: características generales y mineralogía

El Yacimiento es de tipo Mississippi-Valley. La mayoría de las mineralizaciones con importancia económica en aparecen en la parte oeste del yacimiento y están asociadas a una red paleokárstica que sigue una tendencia más o menos paralela a la estratificación de los metros inferiores de la unidad dolomitizada del Gargasiense.

La parte más occidental de la mineralización tiene una morfología estratoligada, compuesta por mineralizaciones diseminadas discordantes y pequeñas lentes mineralizadas dispersas que rellenan y cementan brechas de la dolomía encajante.

La mineralización en conjunto se puede dividir en tres áreas principales:

- La mineralización más importante del yacimiento es una mineralización estratiforme que ocupa la mayor parte de la zona central y suroccidental del yacimiento. Se encuentra entre un sistema de fallas con direcciones entre N45E y N60E. A su vez esta capa se subdivide verticalmente en tres horizontes, la Capa Sur, La Capa Norte y la Tercera Capa. La más importante es la Capa Sur que se extiende más de 2000 m y tiene un espesor de entre 1 y 5 m.
- La zona central del yacimiento se caracteriza por mineralizaciones estratoligadas y discordantes. Presenta una geometría característica que va de tabular a irregular, que es el resultado del relleno de cavidades kársticas. Esta mineralización desaparece lateralmente.

- La parte oriental del yacimiento está formada por un conjunto de numerosas mineralizaciones lenticulares de pequeño tamaño diseminadas, que aparecen como consecuencia del reemplazamiento y relleno de poros y cavidades preexistentes de pequeño tamaño.

La mineralización predominante en el yacimiento es de Pb-Zn. Respecto a su mineralogía, el mineral predominante es esfalerita, que muestra cuatro texturas principales:

- Esfalerita en capas, de morfología coliforme, con grandes variaciones de color y tamaño.
- Agregados de esfalerita que reemplaza a la dolomía. Se presenta desde diseminada a masiva, con una importante variación de tamaño de grano.
- Agregados botroidales de esfalerita.
- Esfalerita de gran tamaño de grano relleno de venas y cavidades, producto de la disolución y la fractura de los carbonatos.

Además de esfalerita, aparecen otros minerales. En orden de abundancia, los minerales principales son:

- Esfalerita (ZnS) que se presenta en una proporción 8/1 con respecto a la galena. Contiene cadmio, manganeso, germanio y además, cobre, plata y mercurio a nivel de traza.
- Wurtzita (ZnS)
- Galena (PbS), que aparece siempre asociada a la esfalerita
- Marcasita (FeS), que se presenta asociada a esfalerita, galena y pequeños cristales de dolomía.

En menor proporción aparece:

- Pirita (FeS), siempre asociada a marcasita (FeS).
- Melnikovita, que no es una especie mineral sino una mezcla de sulfuros de Fe (Pirita y Marcasita principalmente).

Otras especies minoritarias presentes son dolomita ((CaMgCO₃)₂), calcita (CaCO₃), smithsonita (ZnCO₃), cerusita (PbCO), goethita (Fe₂O₃·H₂O), melanterita (FeSO₄·7H₂O), hidrocincita, yeso (SO₄Ca·2H₂O) y hemimorfita (Zn₄(Si₂O₇(OH)₂·H₂O)).

4.4. Contexto hidrogeológico

4.4.1. Características generales

Los materiales carbonatados del área de estudio conforman el Acuífero de la zona de estudio cuyos límites son: el Río A, al Norte y al Oeste, y las calizas margosas de edad Bedouliense (que constituyen un límite estratigráfico) al Este y al Sur. Los niveles que confinan el acuífero están formados por el nivel de calizas margosas de edad Bedouliense a muro y la alternancia de arenas y niveles de arcilla del Cenomaniense Inferior a techo.

El Acuífero está constituido por dos secuencias de niveles carbonatados, que se encuentran en gran parte fracturados y karstificados.

En lo que respecta a las características hidrogeológicas de la serie estratigráfica, están relacionadas con una serie de secuencias regresivas cuya asociación con procesos de karstificación van a determinar los niveles que actúan como acuíferos. Una primera secuencia de edad aptiense comienza con las calizas marrones del Aptiense Inferior y termina en las calizas de rudistas del Bedouliense Superior. Debido a su baja conductividad hidráulica, esta secuencia carece de interés hidrogeológico. La segunda secuencia, tiene su inicio en las margas y margocalizas del Bedouliense Superior, y termina en las calizas intensamente dolomitizadas del Gargasiense Superior, donde se encuentran las mineralizaciones de sulfuros. Las rocas que conforman esta secuencia, sobre todo en las calizas y dolomías de edad Gargasiense, están afectadas por una intensa karstificación sinsedimentaria, que le confiere una elevada permeabilidad, por lo que la circulación del agua subterránea es muy significativa. Además, se han detectado elementos geomorfológicos asociados a la karstificación como paleodolinas de colapso.

La tercera secuencia presenta un nivel superior carbonatado con glauconita y uno inferior formado por una alternancia de calizas costeras y niveles arenosos. La cuarta secuencia es de edad Albiense Superior, y muestra en la zona superior un nivel karstificado con paleodolinas colapsadas, donde existe una circulación de agua preferencial a través de los conductos generados por dichos colapsos. En resumen, los dos acuíferos más importantes están constituidos por los materiales de edad Gargasiense, y de edad Albiense Superior, estando independizados por la tercera secuencia mencionada.

En la zona minera, se han estimado unas reservas hídricas de $9,7 \text{ hm}^3$, que corresponden a las labores de minería subterránea. Además está la reserva correspondiente a la corta minera con una capacidad de $26,8 \text{ hm}^3$, con una cota de 60 m sobre el nivel del mar, por lo que el volumen total estimado para el acuífero es del orden de entre 92 y 184 hm^3 .

4.4.2. Procedencia del agua

Tras la clausura de la mina, como consecuencia del cese del bombeo, tanto las galerías como la corta se inundaron. Por motivos de seguridad y prevención ante el posible impacto sobre el medio hídrico, esta inundación se llevó a cabo de forma controlada, atendiendo a los condicionantes establecidos por las autoridades competentes (figura 6).

Durante el tiempo de explotación de la mina, fueron muchos los estudios que se realizaron con objeto de determinar la procedencia del agua que surgía en las galerías. Las primeras hipótesis de la procedencia del agua plantearon que la mayor parte del agua procedía de la infiltración de los ríos A y B.

En 1981 se inició una extensa campaña de investigación para determinar con la mayor exactitud posible el origen del agua que se filtraba a la explotación. Finalmente se determinó que la mayor parte del agua procedía de las filtraciones del río A y que llegaba a la zona de la mina siguiendo los conductos kársticos presentes en la zona, representando de un 70 a 80% del agua (Tabla 1).

Un porcentaje menor (10 al 15%) correspondía al agua procedente de fracturas de fallas profundas que tienen su origen en el emplazamiento de los diapiros en la zona. Y por último y con escasa importancia, hay que considerar el agua de lluvia.

Tabla 1. Procedencia del agua y características.

Procedencia	Importancia	pH	Temp	Cond
Karst	70-80%	7.59	21°C	349µs/cm
Fallas	10-15%	7.70	23°C	227µs/cm

En la actualidad, atendiendo a la situación de la superficie piezométrica, el Río A al este de la mina, se comporta como efluente, y en la zona oeste alternan su comportamiento efluente-influente por lo que la recarga del sistema hídrico compuesto por las galerías mineras y el acuífero, procede gran parte de la recarga procedente del agua de precipitación (figuras 4 y 5).

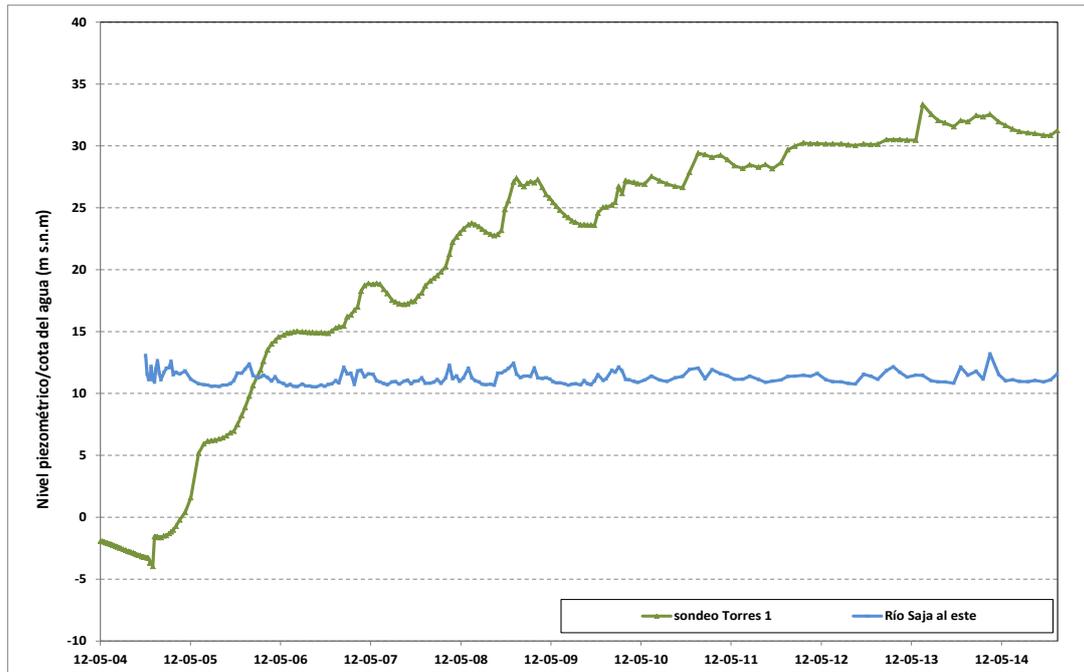


Figura 3. Relación entre el nivel piezométrico en el sondeo ST1 y la cota del Río A en una sección situada al este de la mina.

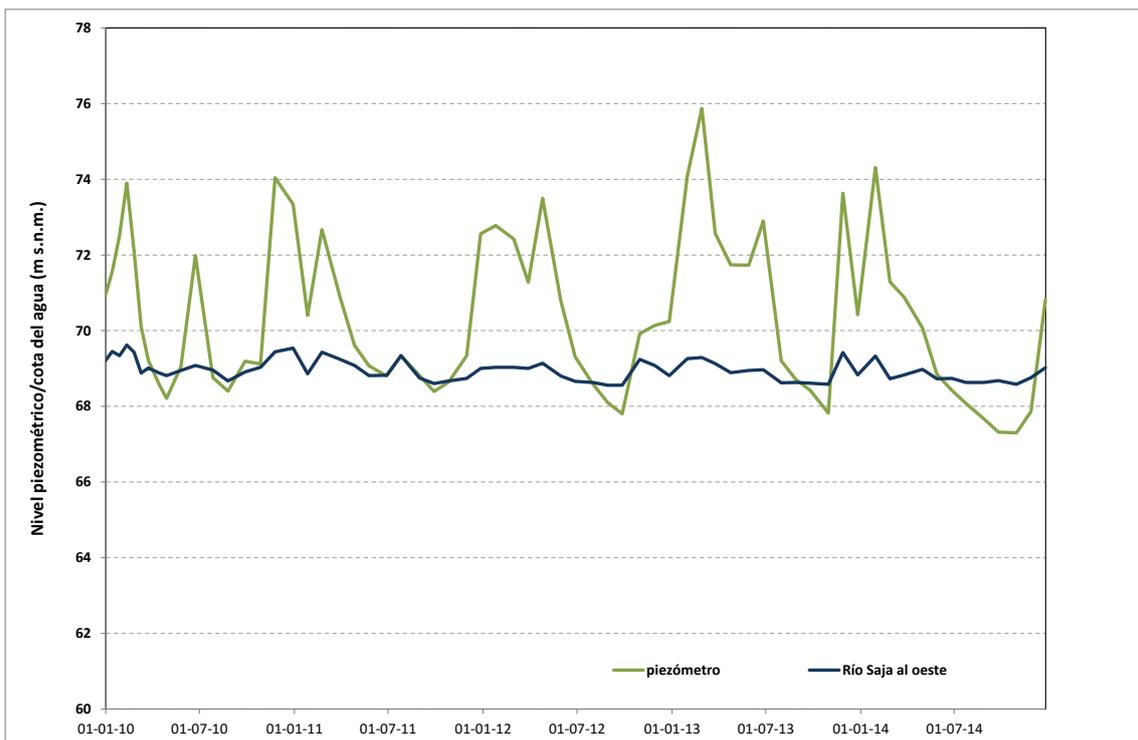


Figura 4. Relación entre el nivel piezométrico en un sondeo situado al oeste de la mina, en la margen derecha del Río A y la cota de este río en una sección situada al oeste de la mina.

5. Metodología

La metodología que se ha seguido para la elaboración de este trabajo, se puede resumir en los siguientes puntos.

- Recopilación y estudio de la información previa disponible en relación al yacimiento, la explotación minera y el sistema kárstico en el que está englobada la mineralización de interés.
- Recopilación y estudio de los trabajos previos referidos a la relación del agua surgente en las labores de explotación durante la actividad de la mina.
- Recopilación y estudio de trabajos previos referidos a procesos de atenuación natural en contextos de minería.
- Recopilación de información topográfica, geológica y tectónica de la zona.
- Tratamiento de los datos cedidos al IGME para la realización de este estudio, lo que incluye el tratamiento estadístico de los datos, así como la obtención de parámetros y gráficos de interpretación hidroquímicos.
- Modelización de datos hidroquímicos

6. Resultados

6.1. Datos de partida

Para el estudio hidroquímico de las aguas subterráneas y el agua de inundación de la antigua corta minera se cuenta con los datos cedidos al IGME por Asturiana de Zinc, procedentes del control hidroquímico de un piezómetro y del agua que inunda la corta. También se dispone de medidas de control del Río A.

En la figura 9 se muestra un mapa topográfico con la localización de las zonas de medida de los parámetros químicos y físico-químicos del agua de inundación en la explotación a cielo abierto (a la que nos referiremos en lo sucesivo como ECA), un sondeo que se ha utilizado como control piezométrico y del que también se dispone de datos de composición de aguas (ST1), y por último, un punto donde se ha analizado el agua del Río A a lo largo del tiempo (S1).

Se dispone de un total de 188 análisis en la corta repartidos a lo largo de 9 años y de 185 análisis de control del piezómetro a lo largo de 10 años.

De la totalidad de los datos se han eliminado 4 análisis de la corta y 52 de los datos procedentes del piezómetro, ya que superaban un error del 10% en el balance de electroneutralidad (Custodio, 1976).

6.2. Características hidrogeoquímicas generales

El estudio de las características hidrogeoquímicas del sistema se ha realizado mediante el análisis de los resultados de los análisis químicos del agua de inundación de la corta minera (ECA) y agua monitorizada mediante un piezómetro situado en el acuífero (ST1). Se cuenta con una serie temporal de 10 años, con análisis del contenido de iones del agua, así como medidas de control de pH, temperatura y conductividad eléctrica (EC) (figura 3).

6.2.1. Corta minera

Para la caracterización general del quimismo del agua de inundación de la corta minera, en primer lugar, se ha realizado un estudio de los parámetros estadísticos básicos que describen los elementos químicos y físico-químicos más representativos del estudio (Tabla 2).

Tabla 2. Parámetros estadísticos básicos de los elementos químicos y físico-químicos más representativos del estudio del agua de la corta minera.

	Cond	pH	T ^a	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Fe ²⁺	Zn ²⁺
Nº Valores	184	184	184	184	184	184	184	184	184	184	184	184
Min	1642	5.35	12	7.52	8.62	1080	312.2	113.4	3.88	1.4	0	0.746
1º Cuartil	2440	7.07	14.5	116.93	48.92	1582	430.8	178.1	33.9	15.93	0.05	1.713
Mediana	2585	7.53	16.8	175.92	55.22	1798	457.6	204.7	37.47	19.23	0.05	2.37
Media	2664	7.439	17.5	151.83	55.86	1873	468	228.8	37.28	21.19	4.663	4.325
3º Cuartil	2848	7.95	20.5	186.76	63.14	2065	489.8	265	41.09	26.23	0.06	4.049
Máximo	3640	8.46	27	298.02	94.88	2914	673.8	465.1	55.74	43.34	134.38	23.1
Asimetría	0.435	-0.73	0.324	-1.177	-0.077	0.919	1.22	1.397	-1.185	0.547	4.67	2.28
Curtosis	0.029	0.079	-1.102	0.848	2.54	0.253	3.126	1.502	5.575	0.049	22.06	4.49
Desviación estándar	347.909	0.647	3.552	51.236	10.92	350.049	53.28	69.533	6.27	7.402	19.83	4.83
Varianza	121040.6	0.418	12.61	2625.13	119.43	122534.3	2838.75	4834.82	39.31	54.784	4.25	1.11

En la tabla 3 se expone la matriz de coeficientes de correlación de los parámetros más significativos de nuestro estudio. En referencia a los cationes se observa una fuerte correlación entre la conductividad eléctrica y el Mg²⁺, el Ca²⁺ y el Zn²⁺. En el caso de los aniones aparece una fuerte correlación con el SO₄²⁻ y el Cl⁻ y una importante correlación inversa con el HCO₃⁻. Hay que destacar también la correlación existente entre el contenido de HCO₃⁻ y el pH, lo que indica la relación entre la disolución de carbonatos y el aumento del pH. En cuanto al SO₄²⁻ también muestra una fuerte correlación con el Mg²⁺ y el Ca²⁺.

Tabla 3. . Matriz de coeficientes de correlación de los principales parámetros analizados. En negrita se marcan los valores significativos.

Cond μs/cm	pH	T ^a	HCO ₃ ⁻ mg/l	Cl ⁻ mg/l	SO ₄ ²⁻ mg/l	Ca ²⁺ mg/l	Mg ²⁺ mg/l	Na ⁺ mg/l	K ⁺ mg/l	Zn ²⁺ mg/l		
1	-0.53	0.292	-0.669	0.685	0.83	0.666	0.791	0.523	0.588	0.591	Cond	
	1	0.323	0.77	-0.68	-0.69	-0.49	-0.64	-0.511	-0.667	-0.679	pH	
		1	-0.193	0.124	0.268	0.298	0.277	0.174	0.158	2.40·10 ⁻²	T^a	
			1	-0.737	-0.848	-0.649	-0.798	-0.598	-0.776	-0.731	HCO₃⁻	
				1	0.738	0.65	0.612	0.766	0.86	0.498	Cl⁻	
						1	0.747	0.926	0.568	0.696	SO₄²⁻	
							1	0.67	0.633	0.706	Ca²⁺	
								1	0.428	0.582	Mg²⁺	
									1	0.883	0.274	Na⁺
										1	0.461	K⁺
											1	Zn²⁺

En el diagrama de la figura 5 se representa un diagrama de cajas y bigotes para los cationes y aniones principales. El interés de este tipo de diagramas radica en que facilitan la apreciación visual de las anomalías y valores extremos de los parámetros considerados y además, presentan gran resistencia frente a las perturbaciones ocasionadas por valores anómalos. Como se puede observar, el anión mayoritario es el SO₄²⁻. Este ion presenta una asimetría que se manifiesta como una mayor proporción de datos con concentraciones superiores a la mediana, junto con varios valores anómalos en forma de concentraciones máximas. La concentración máxima de ion sulfato registrada es de 2914 μs/cm (Tabla 2). El siguiente anión en orden de importancia es el HCO₃⁻, observándose en este caso asimetría hacia valores de concentración más bajos, y apareciendo valores anómalos tanto superiores como inferiores, siendo el valor mínimo de 7.5 mg/l y el valor máximo, de 298.02 mg/l. Por último, el anión minoritario es el Cl⁻ que presenta escasa variabilidad, pero muestra algunos valores anómalos tanto superiores como inferiores.

En cuanto a los cationes, el mayoritario es el Ca²⁺, que no presenta gran variabilidad, pero sí valores superiores anómalos, siendo el valor máximo registrado 673.8 mg/l. El catión que presenta una mayor asimetría es el Mg²⁺, en este caso, la asimetría es hacia valores de concentración más altos, apareciendo también varios valores anómalos superiores, siendo el valor más alto 465.1 mg/l. En último lugar, los cationes Na⁺ y K⁺ presentan un comportamiento muy similar y todos sus valores son próximos a las medianas de 37.4 mg/l y de 19.2 mg/l, respectivamente.

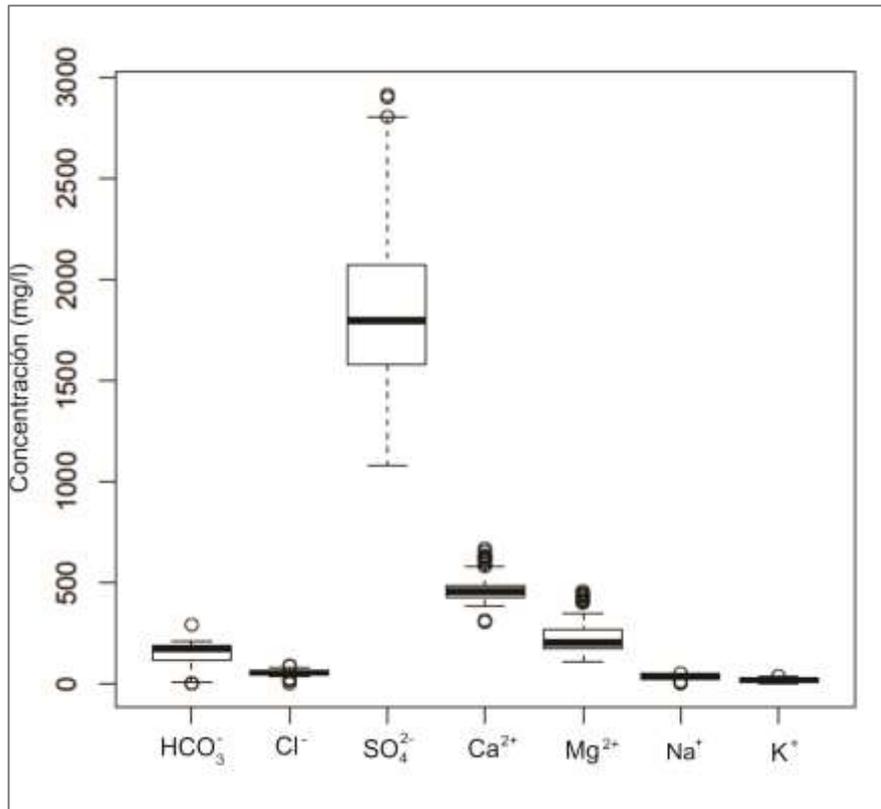


Figura 5. Diagrama de cajas y bigotes de los iones principales.

Para realizar una clasificación general del agua estudiada y su evolución se ha recurrido al diagrama de Piper, donde los iones principales se representan en los dos triángulos base, como el porcentaje de aniones y cationes expresados en miliequivalentes. En el rombo se representa la proyección de los aniones y cationes para los diferentes análisis de los que se dispone, y se obtiene así la relación del contenido total de iones.

En el diagrama de Piper de la figura 6 se han diferenciado las muestras por años siguiendo un código de colores. En general, se trata de aguas sulfatadas cálcico-magnésicas con predominio de Ca²⁺. Este tipo de aguas es consecuente con el aporte de sulfatos procedente de la oxidación de los sulfuros que forman la mineralización (reacciones 1 y 5, apartado 3), los cuales, al interaccionar con el agua, liberan, además, metales. Los contenidos de calcio y magnesio proceden de la reacción del agua acidificada (procedente de la oxidación del sulfuro) con las calizas y dolomías de la roca de caja (ecuación 3, apartado 3).

La evolución temporal del contenido en calcio es ascendente hasta el año 2009, siendo relativamente estable posteriormente.

La concentración de sulfatos en el agua presenta una disminución acorde con el aumento de la concentración de bicarbonatos, hecho que podría explicarse como consecuencia de la dilución con las aguas que llegan a las galerías mineras procedentes del acuífero.

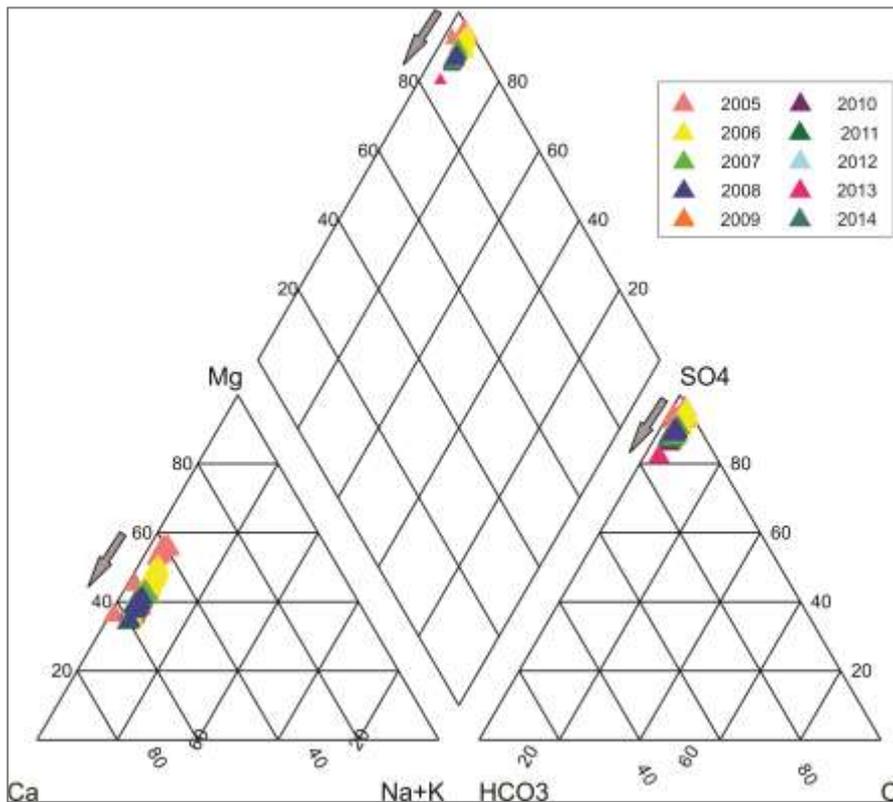


Figura 6. Diagrama de Piper relativo a la evolución del agua de la corta minera.

Para obtener una aproximación a las diferentes relaciones existentes entre los distintos iones y parámetros físico-químicos de conductividad eléctrica, pH y temperatura, se han representado todos los rangos de valores en histogramas de frecuencias junto con diagramas de cajas y bigotes y diagramas de dispersión en una dimensión.

En el diagrama de la figura 7 que hace referencia a las medidas de pH, se puede observar que los valores presentan asimetría hacia rangos menores de pH. Sin embargo, la máxima frecuencia de datos se encuentra entre 7 y 8.2, siendo por lo tanto, aguas neutras a ligeramente básicas. En el caso de la conductividad eléctrica, existe una asimetría hacia valores más altos de conductividad eléctrica, pero la mayor frecuencia de medidas se encuentra en un rango de 2200 a 2800 $\mu\text{s}/\text{cm}$. En lo que respecta a los valores de temperatura, se aprecia una marcada diferencia con los dos anteriores, debido a una ligera tendencia binomial, en la que los dos picos de frecuencias se corresponden con la oscilación estacional de la temperatura. La distribución es uniforme con una ligera asimetría hacia valores elevados.

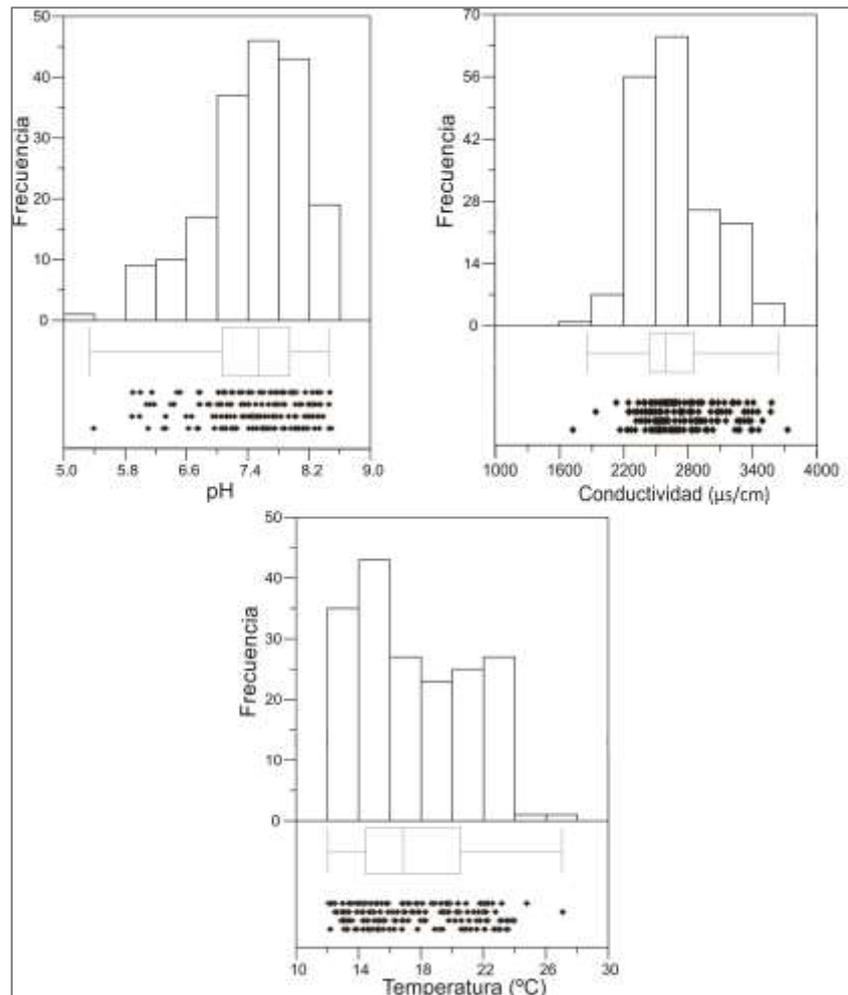


Figura 7. Gráficos descriptivos del conjunto total de datos de conductividad eléctrica, pH y temperatura

En la figura 8 los gráficos hacen referencia a los datos de concentración de los iones mayoritarios. En primer lugar, los bicarbonatos, el calcio y el magnesio, debido a que son los constituyentes predominantes de la roca de caja, deberían presentar una distribución similar (ecuación 8, apartado 3), si bien esto no sucede así. Los bicarbonatos presentan una distribución con una asimetría opuesta a las del calcio y el magnesio. Así, los bicarbonatos presentan una mayor proporción de valores máximos (concentraciones entre 150 y 210 mg/l), el calcio presenta cierta asimetría hacia la derecha con máximas frecuencias en los valores medios (entre 420 y 500 mg/l) y para el magnesio, la distribución es marcadamente asimétrica también hacia la derecha, con la mayor concentración de medidas en los valores más bajos (entre 140 y 240 mg/l).

Los gráficos que representan las distribuciones de cloruros y sodio muestran gran similitud. Ambos gráficos son simétricos y la mayor parte de los datos están concentrados en los valores medios (entre 44 y 68 mg/l en el caso del ion cloro y entre 32 y 45 mg/l para el ion sodio), lo que podría indicar un posible origen común.

El comportamiento del ion sulfato es más complejo, si bien se puede apreciar un comportamiento contrario al caso de los bicarbonatos, es decir, una distribución asimétrica a la izquierda. Los contenidos en sulfato y bicarbonato están inversamente relacionados, es decir, una mayor concentración de sulfato implica una menor concentración de bicarbonato.

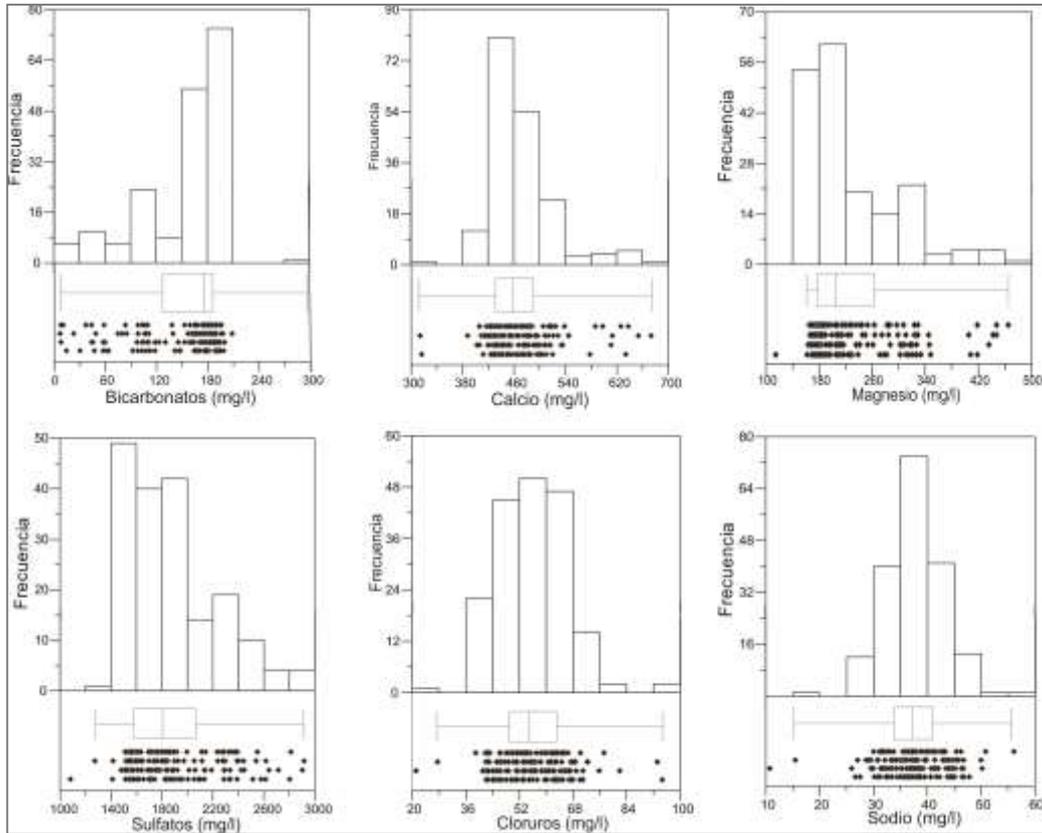


Figura 8. Gráficos descriptivos de las concentraciones de iones principales.

Relación entre los diferentes iones

Utilizando la información de la matriz de correlación (tabla 3) se ha elaborado un diagrama de flujo que muestra las relaciones principales entre los diferentes iones y la conductividad eléctrica, incluyendo los correspondientes coeficientes de correlación (figura 9). Se han seleccionado las relaciones que presentan un mayor coeficiente de correlación para la elaboración del diagrama, que permite una mejor visualización e interpretación de las relaciones entre los iones analizados. Se ha omitido el HCO_3^- debido a que era el único que presentaba una fuerte correlación negativa, y dificultaba la lectura del diagrama, de modo que solo se representan las correlaciones positivas.

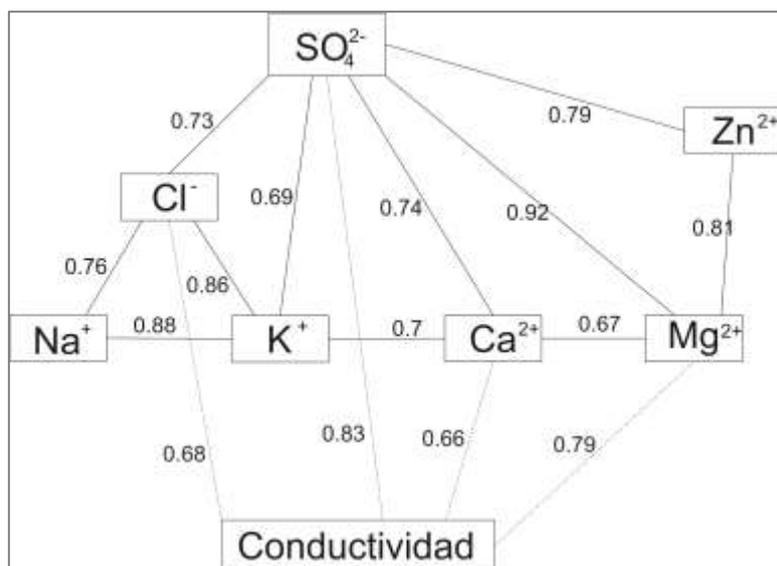


Figura 9. Diagrama de flujo de las relaciones existentes entre los diferentes iones y la conductividad eléctrica, los valores se corresponden con los coeficientes de correlación.

En la figura 10 se han representado los iones que presentan una mayor relación con la conductividad eléctrica del agua, deducida de una mayor correlación. Los sulfatos son los que mejor se correlacionan, seguido del magnesio (Tabla 3). En todos los casos aparece una relación directa entre la conductividad eléctrica y los iones, a excepción de la relación con el HCO_3^- , donde la relación es inversa, reflejando que la conductividad eléctrica del agua no está condicionada por la presencia de bicarbonatos. En la figura 6 se observa un comportamiento del ion bicarbonato opuesto al del ion sulfato. Por lo tanto, y teniendo en cuenta que la conductividad eléctrica está condicionada por el ion sulfato, ésta no está influenciada por este anión.

Otro aspecto a destacar, (figura 10) es que en los primeros años, la conductividad eléctrica tenía valores más altos y con dispersión muy elevada, pero a partir de 2007, la dispersión va disminuyendo y al mismo tiempo, el valor del parámetro muestra una tendencia descendente. Por lo tanto, este hecho que refleja que el agua tiene cada vez una menor cantidad de iones disueltos. El resto de iones representados a excepción del HCO_3^- , también presentan una tendencia descendente a lo largo del tiempo.

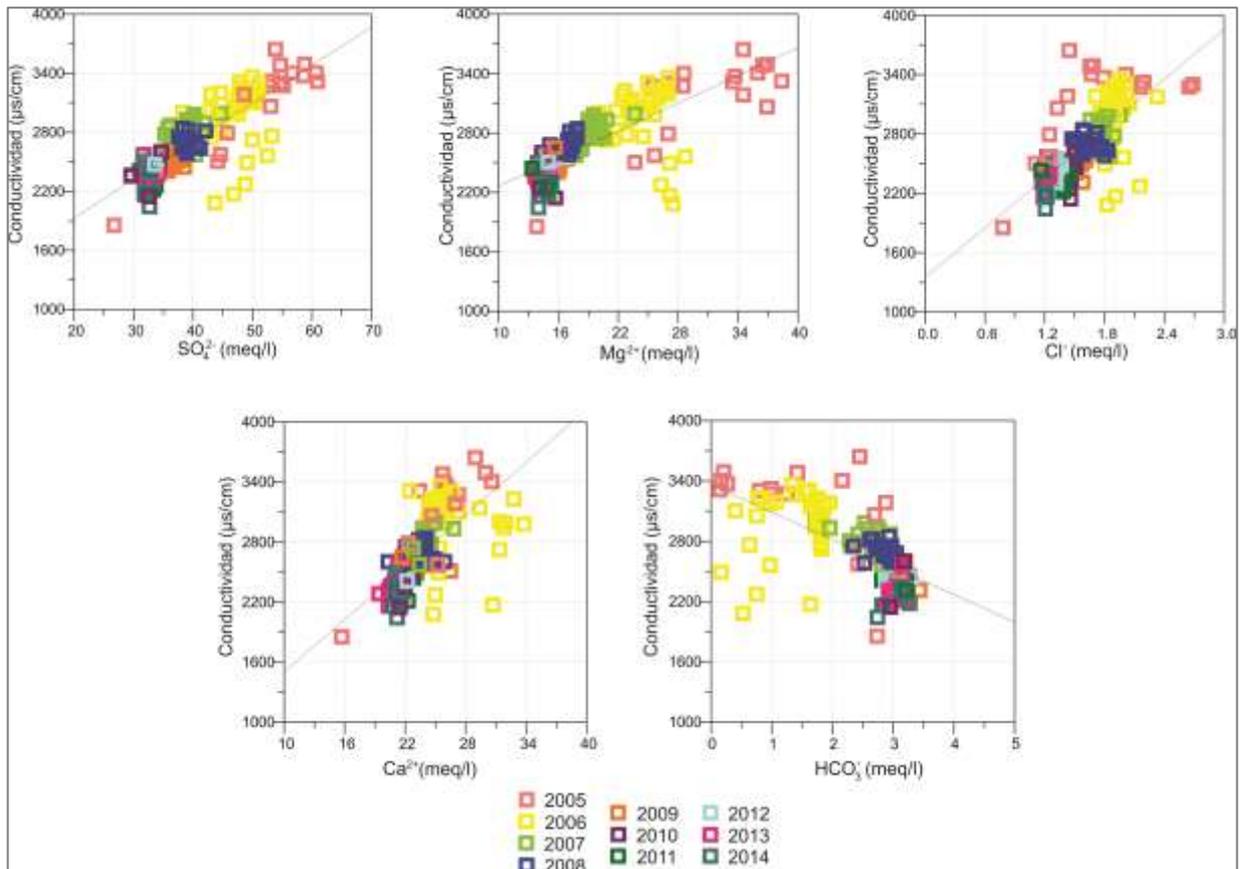


Figura 10. Diagramas de dispersión que relacionan algunos iones con la conductividad eléctrica. Los datos correspondientes a los diferentes años se distinguen entre sí mediante un código de colores.

En la figura 11 se muestran diagramas de dispersión, representando la relación existente entre varios de los iones principales medidos en el agua de la corta minera durante varios años. En la aplicación de este tipo de diagramas a estudios geoquímicos se suele aceptar como premisa que una fuerte correlación entre dos iones obedece una procedencia común. Por otra parte, el código de colores, nos muestra al igual que en la figura anterior, cómo la concentración de los iones disminuye con el tiempo, a excepción del HCO_3^- , que es el único que aumenta.

La mayor correlación tiene lugar entre los iones sulfato y magnesio, si bien, no es acorde con el origen establecido previamente para dichos iones: oxidación de sulfuros, para el sulfato y disolución de dolomita, para el magnesio. También presentan buena correlación los cationes sodio y potasio, que han sido además representados frente al cloruro. Se considera muy probable un origen común para los tres iones por disolución de sales sódicas y potásicas o por aportes subterráneos de aguas procedentes de diapiros salinos cercanos a través de fallas.

Aunque la correlación entre el ion calcio y el ion sulfato es elevada, teniendo en cuenta las litologías presentes en la zona, no se considera un origen común, aunque sí existe cierta relación química entre ambos, ya que a mayor oxidación de sulfuros (que da origen a los sulfatos) se liberan protones que intervienen en la disolución de carbonatos.

Los diagramas de dispersión entre el calcio y el magnesio con el ion bicarbonato, en contra de lo esperado, presentan una relación inversa. Esta relación se puede deber a la precipitación del ion bicarbonato, junto con iones de hierro, plomo o zinc para formar fases minerales como siderita, la cerusita o hidrocincita.

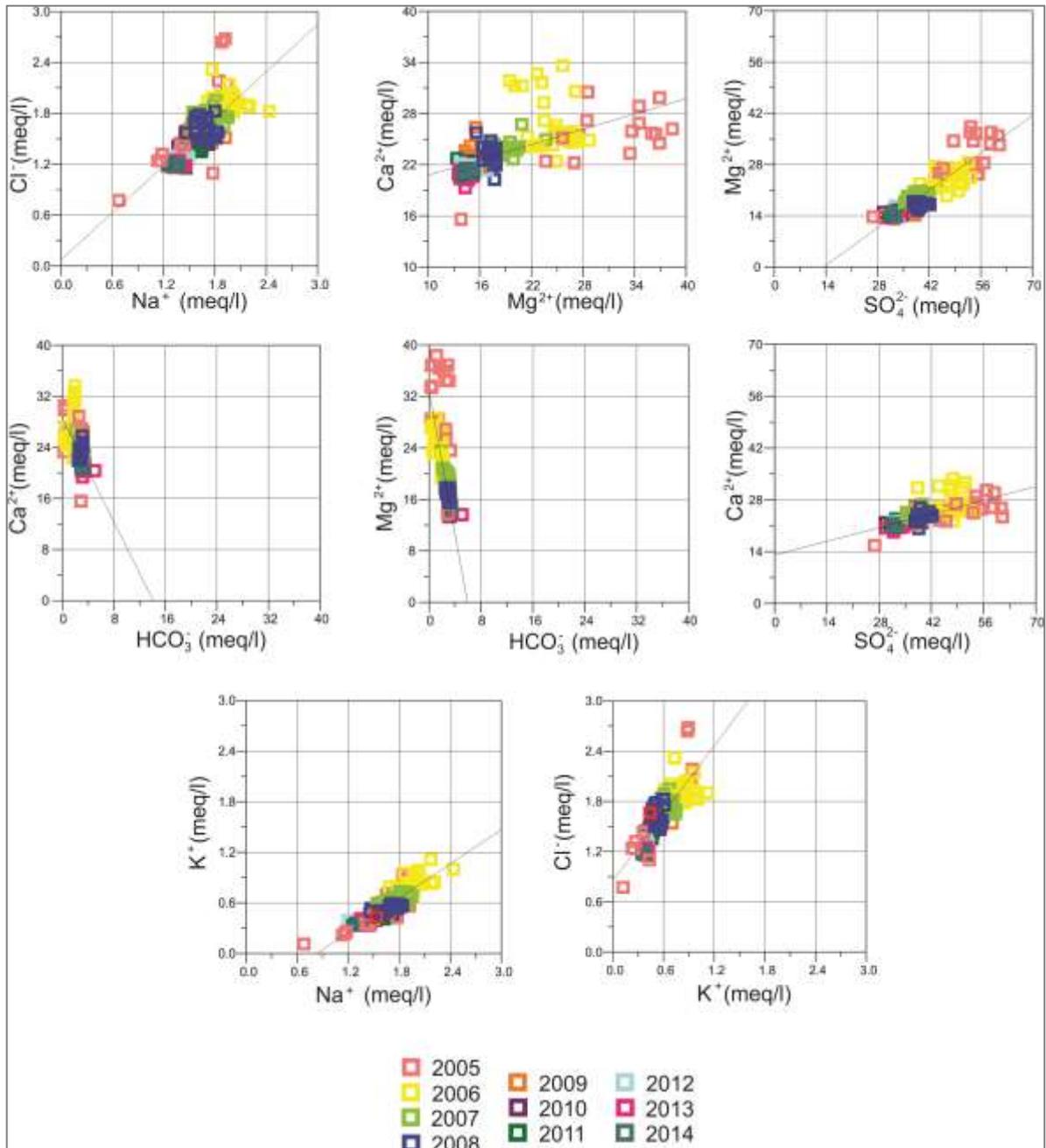


Figura 11. Diagramas de dispersión que muestran la relación entre varios iones. Los datos correspondientes a los diferentes años se distinguen entre sí mediante un código de colores.

Evolución temporal

La representación gráfica de los valores de los distintos parámetros respecto al tiempo es una herramienta básica para conocer la evolución temporal, determinar tendencias y fluctuaciones, así como para determinar relaciones de causa-efecto. En la figura 12 se observa la evolución del pH, siendo destacable que en los primeros estadios el descenso es bastante considerable, alcanzando los valores mínimos registrados (5.35). En conjunto, presenta una tendencia oscilatoria, con ascensos y descensos constantes, pero con una tendencia ascendente hacia valores cada vez más básicos. Esta oscilación tan característica se produce habitualmente en los lagos en los que hay estratificación de aguas y, por procesos de densidad, hay intercambio entre las aguas profundas y someras.

En la figura 12 también aparece representada la conductividad eléctrica, siendo destacable que en el periodo de un año se produce la máxima variación, alcanzándose el valor máximo (3640 $\mu\text{s}/\text{cm}$) en julio de 2005 y valores cercanos al mínimo (2080 $\mu\text{s}/\text{cm}$), en abril de 2006. Durante el año 2006, los valores de conductividad eléctrica vuelven a ascender hasta valores cercanos a 3500 $\mu\text{s}/\text{cm}$ y posteriormente, descienden paulatinamente, hasta valores del orden de 2000 $\mu\text{s}/\text{cm}$.

La evolución temporal de la temperatura, también representada en la figura 10, muestra oscilaciones más o menos constantes, con picos y valles similares en cuanto al tiempo y con una cierta tendencia de los extremos inferiores hacia valores cada vez más bajos. Esta variación se debe a los cambios estacionales, ya que los periodos de temperaturas más bajas coinciden con los meses invernales y los periodos de temperaturas más elevadas con los meses estivales.

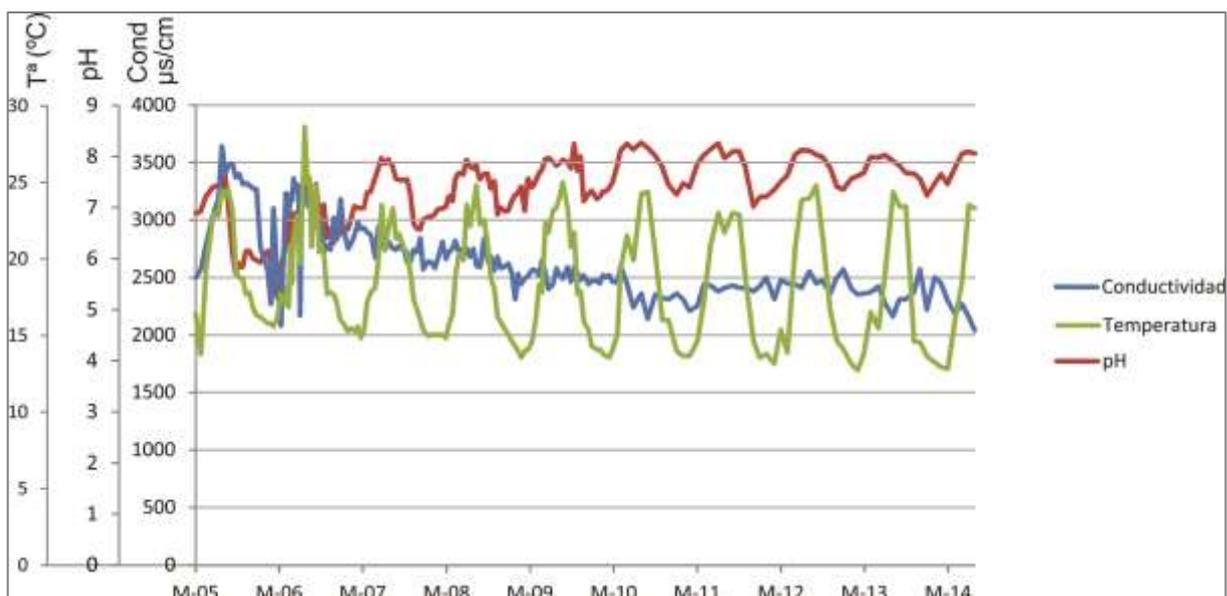


Figura 12. Evolución temporal de la temperatura, el pH y la conductividad eléctrica en la corta minera. En el eje de abscisas, aparece la fecha donde la letra representa el mes (marzo) y el número, el año (2005).

En la figura 13 se ha representado la variación de la concentración de diversos iones en el agua de inundación de la explotación a cielo abierto. Con el fin de lograr una mejor apreciación visual y una correlación más sencilla entre curvas, se representa cada una con un eje de ordenadas diferente. Tal y como se puede observar, la mayoría de iones tiene una evolución temporal muy similar, a excepción del hierro y el bicarbonato. Para la mayor parte de los iones se produce un ascenso rápido al comienzo de la serie histórica, seguido de un pico entre el año 2005 y 2006. En el año 2007 los valores disminuyen bruscamente, produciéndose posteriormente una estabilización de las concentraciones, con una tendencia hacia valores cada vez menores. Las dos excepciones a esta generalidad, no están relacionadas entre sí. Así, por un lado, el ion bicarbonato presenta una evolución contraria a la descrita anteriormente para el resto de iones, de forma que presenta unos valores mínimos entre 2005 y 2006. Posteriormente, la concentración va aumentando, en un principio de forma más brusca, hasta valores máximos. Por último, en el caso del hierro, se observa un pico bien definido a finales del 2005 mientras que, tanto anteriormente a esa fecha, como después, los valores son cercanos a 0 mg/l.

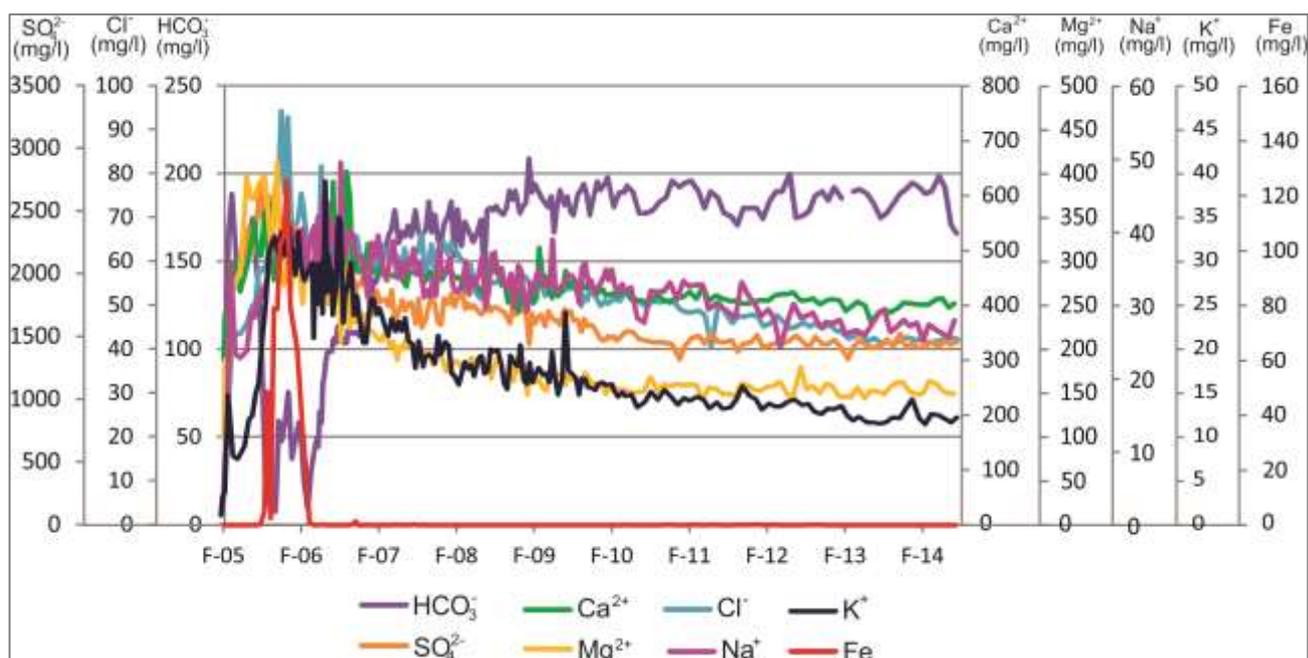


Figura 13. Evolución temporal de la concentración de diversos iones en la corta minera. En el eje de abscisas, aparece la fecha donde la letra representa el mes (febrero) y el número, el año (2005).

En la figura 14 se ha representado una selección de curvas de evolución de los elementos que se consideran más representativos en este estudio. En primer lugar, la relación existente entre el pH del agua y su contenido en HCO_3^- , es considerada representativa de la reacción de neutralización principal de la disolución de dolomita, por lo que ambos parámetros deberían tener una evolución equivalente. Aunque en los primeros años la evolución es más o menos paralela, a partir de 2010 los picos y valles

en ambas curvas son opuestos. Como ya se refirió anteriormente, las medidas de pH podrían estar influenciadas por procesos de inversiones de agua estratificadas. Y para tener una noción más detallada de lo que sucede, se considera necesario contrastar esta hipótesis con perfiles de conductividad eléctrica, por ejemplo, para identificar si existe o no esta estratificación. Por otra parte, el SO_4^{2-} y la conductividad eléctrica tienen una evolución muy similar, lo que se debe a que el ion sulfato es el mayoritario y a que la conductividad eléctrica está relacionada con el contenido total de sólidos disueltos. Esto es acorde con la estrecha relación apreciable entre la mayoría de iones y la conductividad eléctrica (figura 13).

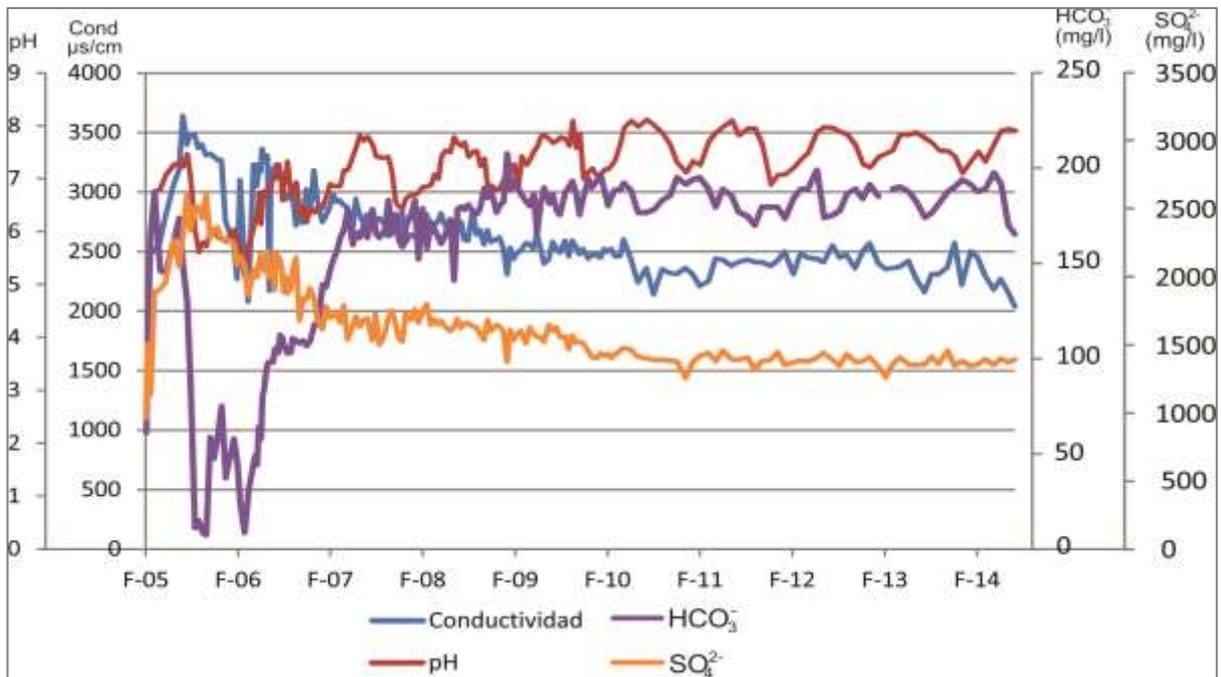
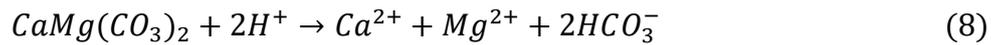


Figura 14. Evolución temporal de la conductividad eléctrica, el pH, el ion bicarbonato y el ion sulfato. En el eje de abscisas, aparece la fecha donde la letra representa el mes (febrero) y el número, el año (2005).

En la figura 13 se puede apreciar como hay significativas variaciones de escala entre las medidas de calcio, magnesio y bicarbonato. Si suponemos que estos iones proceden prácticamente en su totalidad de la disolución de dolomita (y parte de calcita), la estequiometría establece que por cada dos moles de bicarbonato, debe haber un mol de calcio y otro de magnesio (reacción 8). Sin embargo, según el gráfico de la figura 13, esto no se cumple porque, como se puede apreciar, la concentración de bicarbonato es inferior a la de calcio y magnesio. Avanzando en esta cuestión, en la figura 15 se representa la evolución temporal de los tres iones en cuestión, pero se ha expresado la concentración en mmol/l. Dada la estequiometría de la reacción (8), la mayor concentración debería ser de bicarbonato, sin embargo es la más baja, y la suma de calcio y magnesio debería ser equivalente a la de ion bicarbonato, premisa que tampoco se cumple.



El exceso de calcio podría ser atribuido al calcio acumulado como consecuencia del tratamiento que se llevó a cabo en la planta de tratamiento previo al vertido, para el que se empleó oxido de calcio; otra fuente posible que se contempla es la disolución de yeso. Pero aun así, no se explica el exceso de magnesio. Teniendo en cuenta lo anterior la hipótesis más probable es que el descenso en el contenido de ion bicarbonato esté relacionado con precipitación de carbonatos, como la siderita, cerusita o hidrocincita.

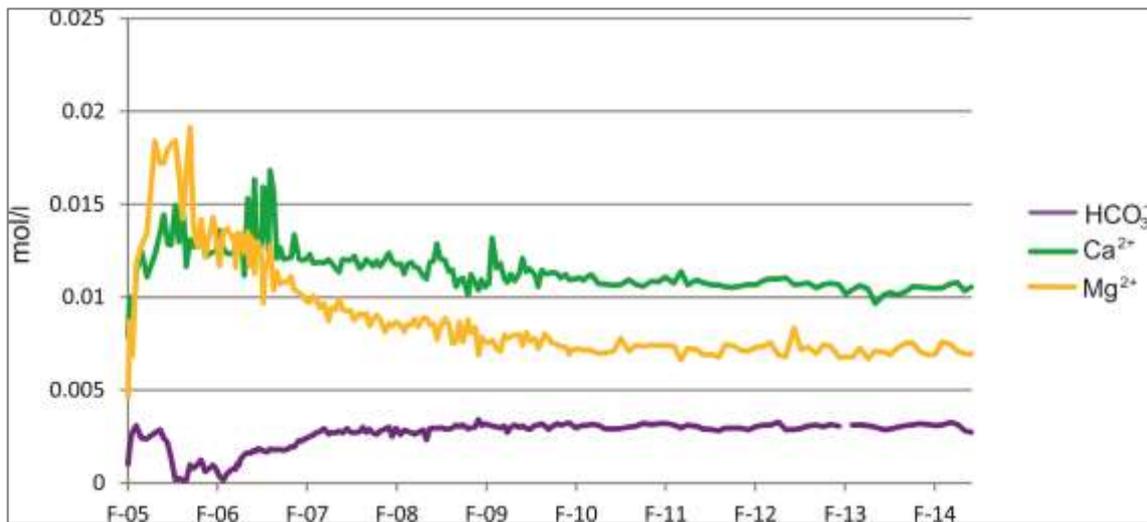


Figura 15. Evolución temporal del calcio, magnesio y bicarbonato, medido en milimoles. En el eje de abscisas, aparece la fecha donde la letra representa el mes (febrero) y el número, el año (2005).

6.2.2. Piezómetro

Para comprender mejor los procesos que han tenido lugar, y como ha afectado la minería de la zona al quimismo del agua, se estudia la evolución del agua del acuífero, que se considera no ha sido afectado por la contaminación de la mina (o, al menos, no de forma significativa o permanente). Para ello, se analiza, al igual que en el caso anterior, los resultados de los análisis procedentes de un piezómetro situado en el acuífero.

Caracterización general

Para obtener una primera visión general del conjunto de los elementos químicos y físico-químicos, se ha realizado un estudio de los parámetros estadísticos básicos para los más representativos (tabla 4). Existen diferencias importantes en la composición, la conductividad eléctrica y el pH, respecto a los valores de la corta minera.

Tabla 4. Parámetros estadísticos básicos de los elementos químicos y físico-químicos más representativos del estudio del agua del acuífero.

	Cond	pH	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Zn ²⁺
Nº valores	133	133	133	133	133	133	133	133	133	133
Min	87	7.04	0	11.2	2.639	3.29	0.12	5.45	1.58	0.013
1º Cuartil	145	7.8	23.79	20.91	18.26	10.99	2	16.19	1.9	0.013
Mediana	231	8.31	23.29	26.35	44.78	15.74	2.4	21.13	3.85	0.013
Media	368.5	8.577	95.15	25.21	89.434	38.76	13.25	25.26	4.065	0.1389
3º Cuartil	488	9.41	79.23	31.19	152.9	38.54	6.38	29.9	4.97	0.068
Máximo	1342	10.65	336.12	36.25	524.7	170.13	98.61	60.92	8.83	1.07
Asimetría	1.2178	0.412	1.2116	-0.549	1.7064	1.3915	1.7818	0.7746	0.667	1.938
Curtosis	0.5261	-0.982	-0.4212	-0.820	3.6542	0.4381	2.5240	-0.4428	-0.752	3.089
Desviación Estándar	290.741	0.929	118.829	7.173	96.98	45.454	20.542	14.002	2.212	0.242
Varianza	343	1.61	55.44	10.28	134.64	27.55	4.83	13.71	3.07	0.055

Para establecer de una forma más visual y resumida estas diferencias, en la tabla 5 se exponen los valores medios de los diferentes parámetros tanto en la corta como en el piezómetro, así como la diferencia entre ellos. En esta tabla se puede apreciar cómo todos los parámetros medidos en la corta minera presenta un valor mucho mayor que los correspondientes al piezómetro. El agua que ha sido analizada en el piezómetro podría considerarse a priori, un agua sin afección minera, si bien, no se descarta cierta influencia. Cabe destacar la escasa variación en el contenido de ion bicarbonato, cuyo contenido debería ser más elevado ya que su procedencia está en la dolomía que actúa como agente neutralizador. También, es reseñable la presencia de sulfatos en el acuífero, posiblemente procedentes de la disolución de yeso o de las infiltraciones de aguas profundas en contacto con zonas diapíricas. Por último, al igual que se observaba en el caso de la corta, hay una gran diferencia de concentración entre el HCO₃⁻ y los iones Ca²⁺ y Mg²⁺, hecho que podría ser relacionado con un fenómeno muy común en la minería de Pb-Zn: precipitación de minerales de base carbonatada junto con metales.

Por lo tanto, como consecuencia del contacto con la mina, y pese a la atenuación natural sufrida, los valores de conductividad eléctrica, sulfatos, calcio, magnesio y carbonatos en el piezómetro son considerablemente elevados respecto a lo que cabría esperar en un acuífero kárstico.

Tabla 5. Valores medios calculados para los diferentes parámetros.

	Piezómetro	Corta	Diferencia
Cond	368.5	2664	2295.5
pH	8.575	7.439	1.136
HCO₃⁻	95.15	151.83	56.68
Cl⁻	25.21	55.86	30.65
SO₄⁻	89.434	1873	1783.566
Ca²⁺	38.76	468	429.24
Mg²⁺	13.25	228.8	215.55
Na⁺	25.26	37.28	12.02
K⁺	4.065	21.19	17.125
Zn²⁺	0.13	4.325	4.195

En la tabla 6 se representa la matriz de coeficientes de correlación de los análisis de agua procedentes de las muestras de agua en el piezómetro. Si comparamos con la tabla 3, que corresponde a la misma matriz pero de los datos de la corta minera inundada, podemos apreciar diferencias muy importantes. En el caso de la conductividad eléctrica, cabe destacar que, en el caso del agua del acuífero, hay una correlación muy importante con el HCO₃⁻, mientras que en la corta se aprecia una correlación negativa. Por otra parte, el grado de correlación en las medidas en el piezómetro es mucho mayor que las que se presentaban en la corta. Hay que destacar también la fuerte correlación existente entre el ion HCO₃⁻ y los iones SO₄²⁻, Ca²⁺, Mg²⁺, Zn²⁺, mientras que en el caso de la corta, la correlación entre el HCO₃⁻ y los distintos iones es en todos los casos negativa. Por último, el ion Cl⁻, en el caso de la corta, aparece correlacionado con el ion SO₄²⁻, mientras que en el piezómetro esa fuerte relación no existe.

Tabla 6. Matriz de coeficientes de correlación de los principales parámetros analizados relativos al agua medida en el piezómetro. En negrita se marcan los valores significativos.

Cond	pH	HCO ₃ ⁻ mg/l	Cl ⁻ mg/l	SO ₄ ²⁻ mg/l	Ca ²⁺ mg/l	Mg ²⁺ mg/l	Na ⁺ mg/l	K ⁺ mg/l	Zn ²⁺ mg/l	
1	-0.432	0.912	0.279	0.937	0.962	0.939	3.10E-02	-0.303	0.861	Cond
	1	-0.691	0.178	-0.267	-0.579	-0.593	0.529	0.655	-0.581	pH
		1	9.80E-02	0.753	0.96	0.94	-0.263	-0.583	0.91	HCO₃⁻
			1	0.266	8.40E-02	3.20E-02	0.836	0.669	4.30E-02	Cl⁻
				1	0.871	0.857	0.144	-0.165	0.746	SO₄²⁻
					1	0.973	-0.215	-0.529	0.915	Ca²⁺
						1	-0.253	-0.547	0.897	Mg²⁺
							1	0.924	-0.253	Na⁺
								1	-0.529	K⁺
									1	Zn²⁺

En la figura 16 se representa un diagrama de cajas y bigotes de los cationes y aniones principales del agua del acuífero. El anión mayoritario es el SO_4^{2-} , al igual que sucede en el caso de la corta minera (figura 4), pero en este caso los datos promedio se centran entre 30 y 150 mg/l, mientras que en el caso de la corta los valores medios oscilaban entre 1550 y 2100 mg/l. En orden de importancia, el siguiente anión es el HCO_3^- , que presenta gran cantidad de valores atípicos en torno a 300 mg/l, y por orden de importancia, el último anión es el Cl^- . En el caso de los cationes, el mayoritario es el Ca^{2+} , al igual que en la corta, pero aquí también hay diferencia en cuanto a los valores: en la corta, la media estaba en torno a 500 mg/l y en este caso, los valores medios se sitúan entre 30 y 50 mg/l, presentando una gran cantidad de valores atípicos entre 100 y 200 mg/l. Le sigue en importancia el ion Na^+ , mientras que en el caso de la corta, el segundo en importancia es el Mg^{2+} . Por último, el K^+ , el Zn^{2+} y el Mg^{2+} presentan valores muy parecidos, pero el Mg^{2+} destaca por presentar gran cantidad de valores atípicos entre 50 y 120 mg/l. En general, hay que destacar la mayor variabilidad, y la gran cantidad de valores atípicos, que muestran una evolución menos progresiva, y más brusca. La aparición de gran cantidad de valores atípicos en la concentración de casi todos los iones, junto con el hecho de que, en conjunto, el anión mayoritario es el sulfato (no el bicarbonato como cabría esperar en un macizo kárstico), hace suponer cierta influencia del agua procedente de las labores mineras en el agua del acuífero.

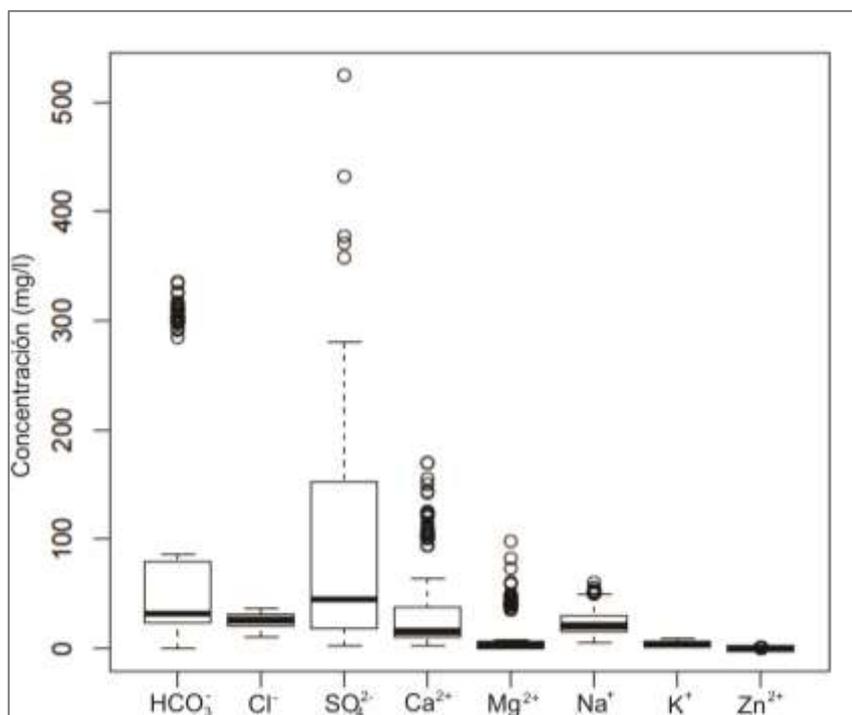


Figura 16. Diagrama de cajas y bigotes de los iones principales analizados en el piezómetro.

En la figura 17 se representa la evolución temporal del tipo de agua, en un diagrama de Piper donde se han diferenciado los años mediante un código de colores. A diferencia de la corta (figura 6), aquí hay unas variaciones muy importantes del tipo de agua (es decir, de los cationes y aniones predominantes) y de algún modo errática, no sigue un camino definido de un tipo de agua a otra, como sucede en el caso del agua de la corta. De este modo, en 2005 se partía de un agua sulfatada sódica, que fue ganando contenido en cloruros y calcio (2006 y 2007). En 2008 se detecta una mayor presencia de bicarbonatos, para pasar de nuevo a un agua clorurada-sulfatada sódica (2009 y 2010); en 2011 se trata de un agua bicarbonatada sódica, que pasa en 2012 a sulfatada cálcico-magnésica y, por último, en los dos últimos años (2013 y 2014) el agua puede ser caracterizada como bicarbonatada cálcica.

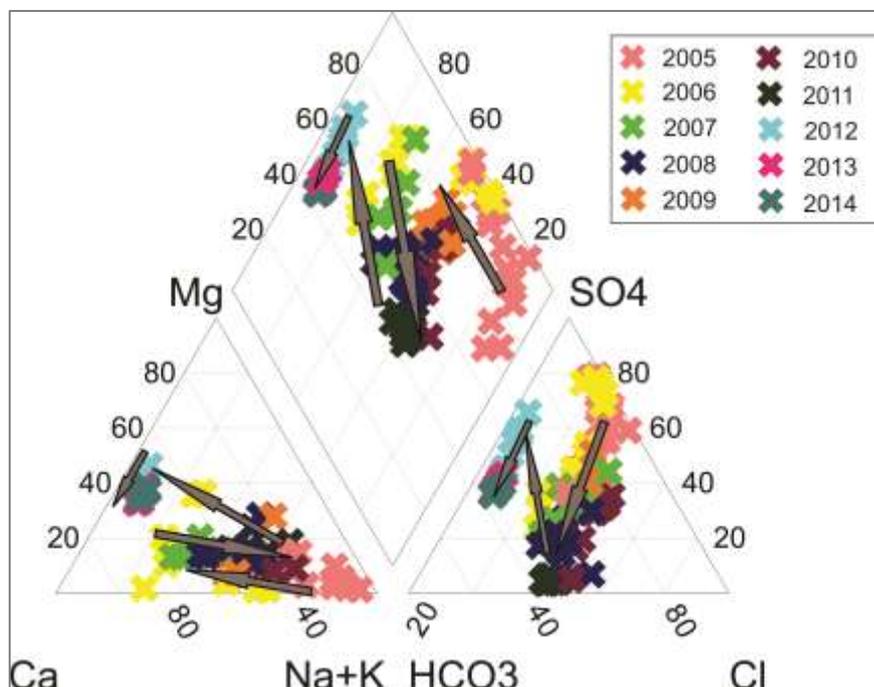


Figura 17. Diagrama de Piper de la evolución del agua del acuífero.

En la figura 18 se representan de forma paralela los diagramas de Piper tanto para el agua de inundación de la corta, como el agua analizada en el piezómetro. En primer lugar, destaca la estabilidad en la evolución a lo largo de los años del agua en la corta, mientras que el piezómetro refleja grandes cambios. Pero en los últimos años, a partir de 2012, el agua que se registra en el piezómetro tiene unas características muy similares a la de la corta minera, con la salvedad de que esta última es más sulfatada, pero en ambos casos se trata de un agua sulfatada cálcico-magnésica. Una posible explicación para este fenómeno, y que se analizará con más detalle a continuación, es la relación entre el proceso de inundación y bombeo de la corta minera en diferentes etapas y las variaciones composicionales y físico-químicas que se observan en el agua registrada en el piezómetro.

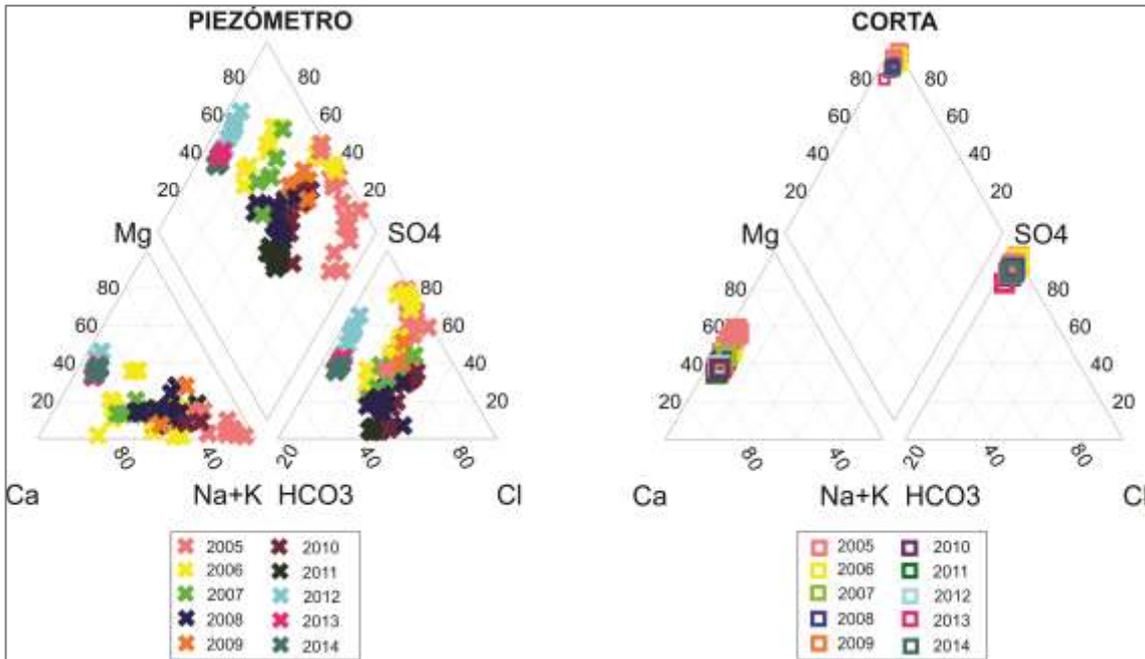


Figura 18. Comparativa de los diagramas de Piper de la corta y el piezómetro.

Evolución temporal

En la figura 19 se representa la evolución temporal del pH y la conductividad eléctrica en el piezómetro. En primer lugar, el pH se mantiene en un rango de entre 11 y 7, con una tendencia hacia pH cada vez más ácido. En el caso de la conductividad eléctrica destacan dos picos, uno en 2006 de 500 $\mu\text{s}/\text{cm}$ y otro mucho más acusado en torno a febrero de 2012 que llega a 1342 $\mu\text{s}/\text{cm}$. Tras este pico la conductividad eléctrica disminuye, existiendo un segundo pico y después, va descendiendo gradualmente, hasta valores en torno a los 700 $\mu\text{s}/\text{cm}$.

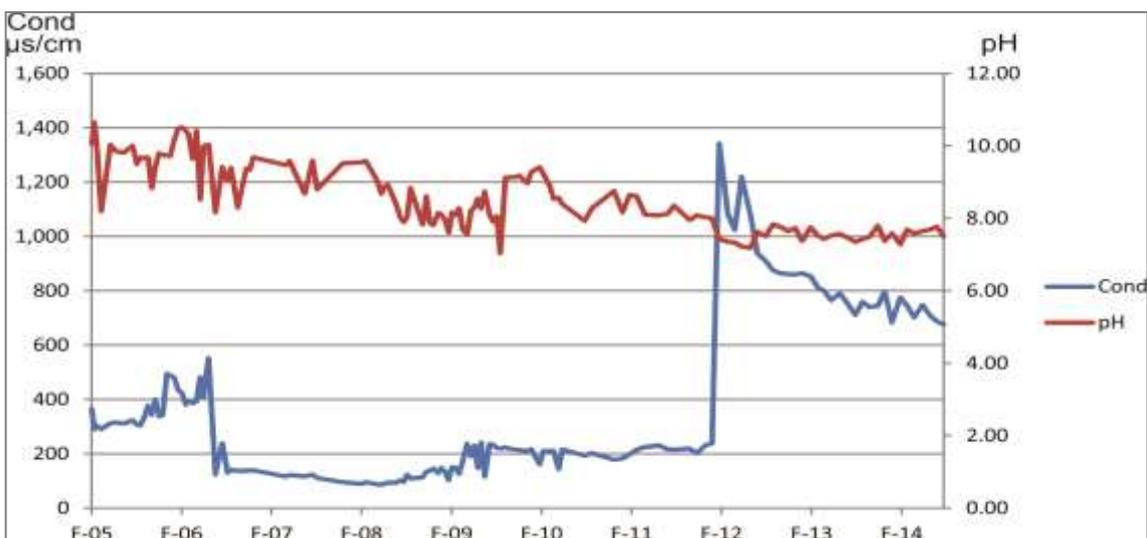


Figura 19. Evolución temporal de la conductividad eléctrica y el pH en el piezómetro. En el eje de abscisas, aparece la fecha donde la letra representa el mes (febrero) y el número, el año (2005).

En la figura 20 se representa la evolución temporal que sufren las concentraciones de los iones más significativos analizados a lo largo de los años en el piezómetro. Destacan dos eventos importantes: el primero es un mínimo registrado en todos los iones representados, que tiene lugar en junio del 2006, muy acusado para el caso del Cl^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Na^+ y K^+ y que en el caso del HCO_3^- , Mg^{2+} y Zn^{2+} , no es significativo. El segundo evento registrado es un máximo que tiene lugar en junio de 2012, donde las concentraciones de HCO_3^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} y Zn^{2+} , alcanzan de forma súbita los valores máximos registrados. Por otra parte, las concentraciones de Cl^- , Na^+ y K^+ , coincidiendo con estos máximos, sufren un descenso brusco.

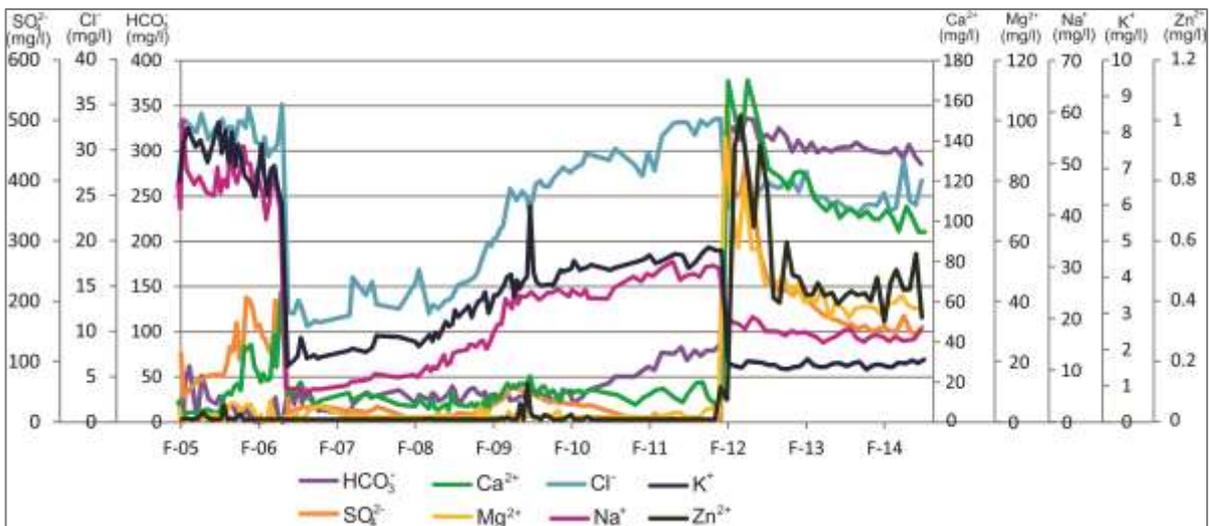


Figura 20. Evolución temporal de la concentración de los iones más importantes en el piezómetro. En el eje de abscisas, aparece la fecha donde la letra representa el mes (febrero) y el número, el año (2005).

En la figura 21 se muestran gráficos similares al anterior, donde se han agrupado los diferentes parámetros en función de su evolución temporal, obteniendo tres gráficos:

- HCO_3^- , Mg^{2+} y Zn^{2+} : en el primer evento no sufren variaciones mientras que en el segundo, el HCO_3^- alcanza un valor máximo y prosigue con valores elevados, mientras que el Mg^{2+} y el Zn^{2+} tras alcanzar el valor máximo, descienden (figura 21.A).
- SO_4^{2-} y Ca^{2+} : en el primer evento, muestran un pico muy acusado y en el segundo registran un valor máximo, que desciende rápidamente pero sin llegar a alcanzar los valores iniciales, sino que permanecen más altos (figura 21.C).
- Cl^- , Na^+ y K^+ : la serie comienza con valores máximos: en el primer evento desciende a valores mínimos, tras lo cual se produce un aumento progresivo, y en el segundo evento se produce un descenso, alcanzando valores mínimos para el K^+ y el Na^+ (figura 21.B).

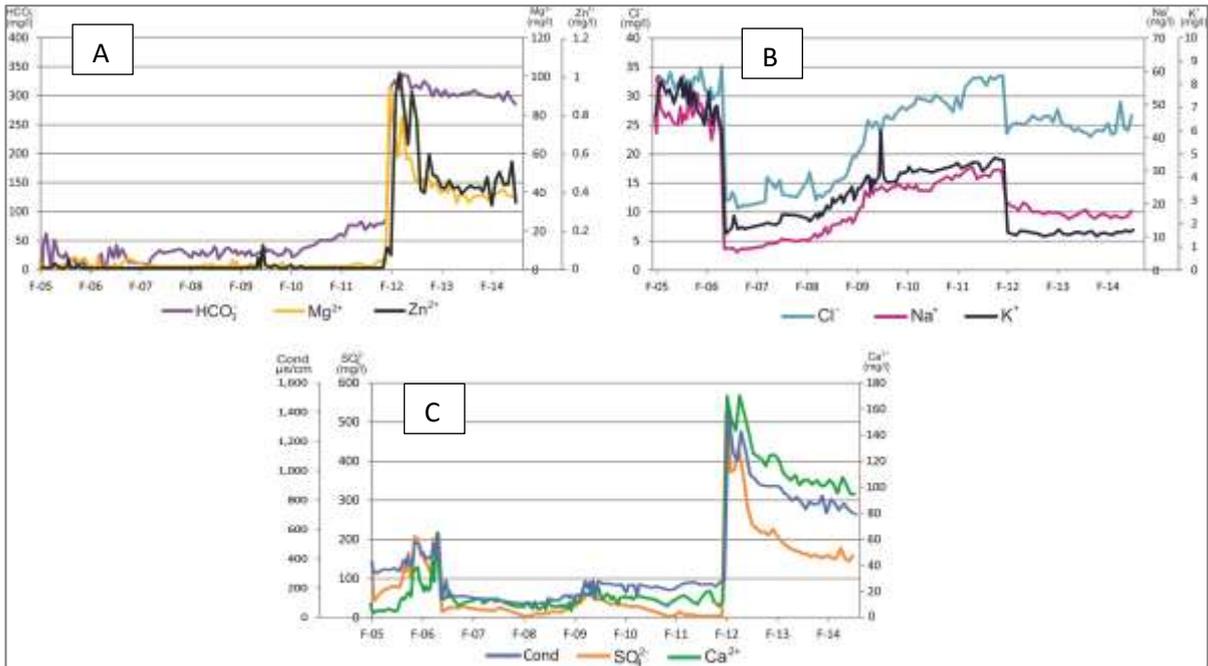


Figura 21.A: Gráfico de evolución temporal de HCO_3^- , Mg^{2+} y Zn^{2+} . B: Gráfico de evolución temporal del Cl^- , K^+ y Na^+ . C: Gráfico de evolución temporal de SO_4^{2-} , Ca^{2+} y conductividad eléctrica. En el eje de abscisas, aparece la fecha donde la letra representa el mes (febrero) y el número, el año (2005).

Evolución temporal en relación con la inundación

A continuación se analizará la relación que tienen las variaciones que se observan en las concentraciones de los diferentes iones con el nivel del agua y los periodos de inundación y bombeo.

En la figura 22 se ha representado la evolución temporal de los sulfatos, carbonatos y cloruros, así como el nivel piezométrico en el Pozo (PSA), ya que es equivalente al de la corta minera, porque existe comunicación hídrica entre ambos. En éste se observa que la primera fase de inundación (la más brusca) repercute en un descenso de los carbonatos, y por otra, en un aumento de los sulfatos y cloruros. Tras esta primera fase de inundación tiene lugar un periodo de bombeo, en el que los carbonatos aumentan y se produce un descenso tanto de los sulfatos como de los cloruros. Tras esto se suceden periodos de inundación y de bombeo, pero de menor magnitud, y en estas fases se produce una estabilización relativa de todos los aniones. Esto concuerda con la hipótesis que se mantiene en este trabajo en relación a la procedencia del ion HCO_3^- , como consecuencia de la interacción de aguas de pH ácido con la dolomía. De este modo, al dejar de bombear y permitir la inundación, el agua interacciona con los productos de oxidación de los sulfuros liberando en el agua sulfatos y metales (que son eliminados en la planta de tratamiento), lo que genera una acidez en el agua que se neutraliza de forma natural al interaccionar con la dolomía, liberando iones HCO_3^- .

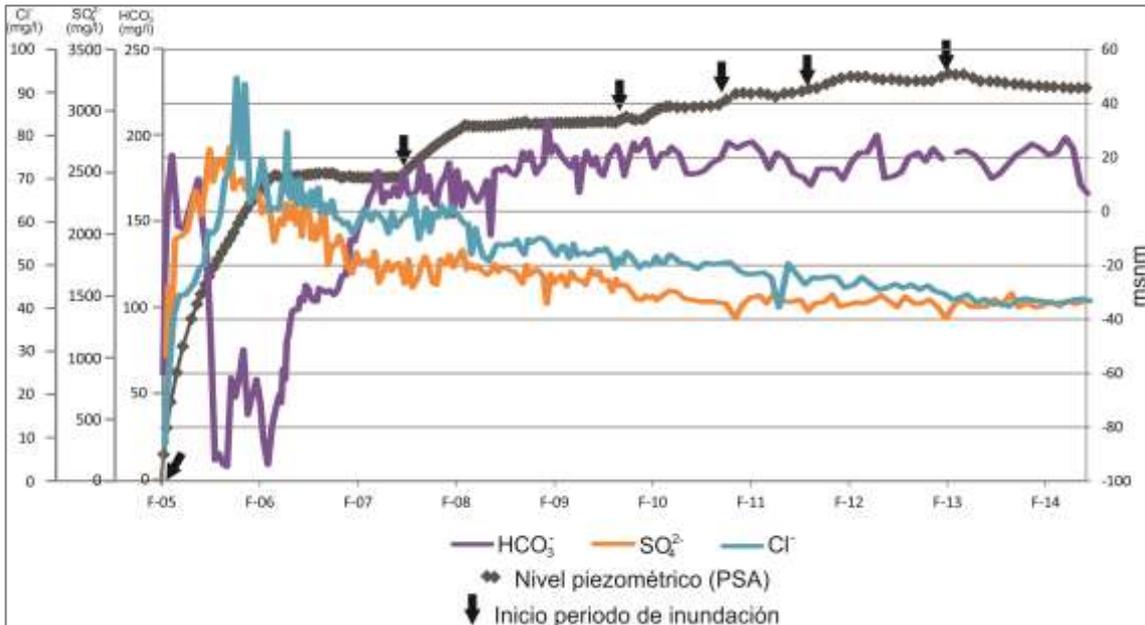


Figura 22. Evolución temporal de los aniones principales en la corta y el nivel piezométrico en el Pozo (PSA). En el eje de abscisas, aparece la fecha donde la letra representa el mes (febrero) y el número, el año (2005).

Evolución temporal en el Pozo (PSA)

En la figura 23 se han representado los principales cationes y su evolución temporal en la corta junto con el nivel piezométrico en el Pozo (PSA). En todos los casos destaca un aumento inicial coincidiendo con la primera fase de inundación, que en el caso del ion magnesio va seguido de un descenso paulatino hasta una estabilización relativa coincidiendo con el fin del segundo bombeo. Y en el resto de cationes, se produce un segundo pico ascendente en la primera mitad de la primera fase de bombeo, que se sigue de un descenso moderado y una tendencia final al equilibrio.

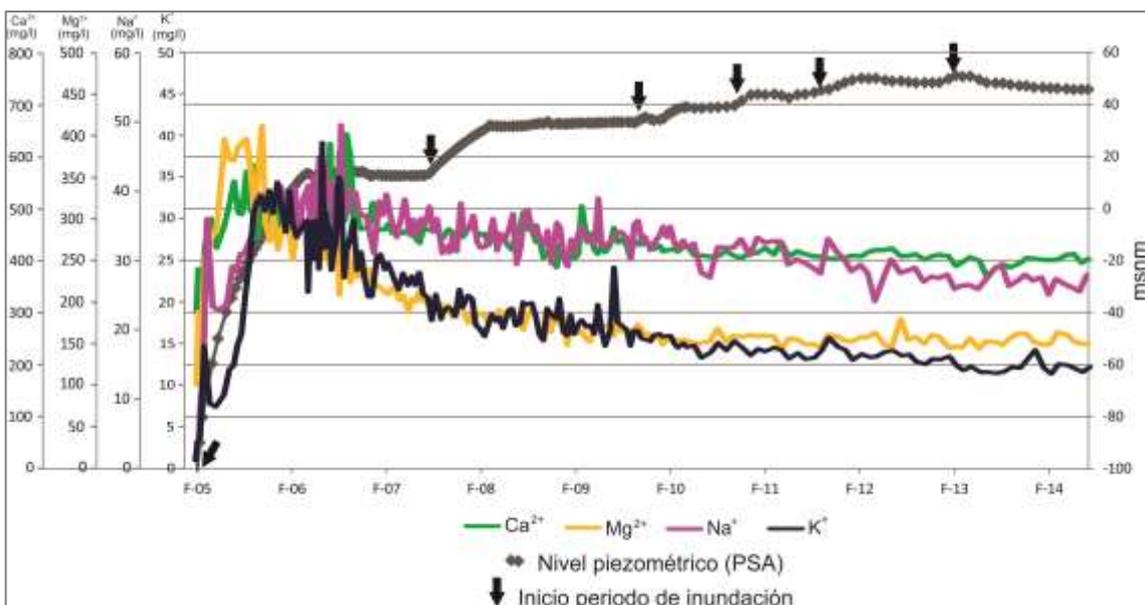


Figura 23. Evolución temporal de los cationes principales en la corta y el nivel piezométrico en el Pozo (PSA). En el eje de abscisas, aparece la fecha donde la letra representa el mes (febrero) y el número, el año (2005).

En la figura 24 se muestra la evolución de la conductividad eléctrica y el pH del agua de la corta en relación al nivel piezométrico en el Pozo (PSA). La conductividad eléctrica,

no muestra grandes variaciones en relación con los periodos de inundación y bombeo en la corta. Cuando se produce la primera inundación, asciende la conductividad eléctrica como consecuencia del mayor aporte de sólidos disueltos en el agua, y después comienza a descender. Y tras el primer periodo de bombeo, se produce una bajada progresiva hasta unos niveles más o menos estables, lo que denota un agua con menor contenido en sólidos disueltos. En cuanto al pH: como ya se comentó anteriormente, presenta una variación oscilatoria. En el gráfico 29 no se observa una relación directa entre los periodos de bombeo e inundación, y el aumento o descenso del pH, ahora bien, este es un parámetro que no sufre cambios de forma repentina al cambiar las condiciones, de modo que estas variaciones se podrían atribuir a estos ceses en la inundación y lo que parece ser una falta de relación entre los eventos y la variación de pH, podría deberse a la resiliencia de este parámetro.

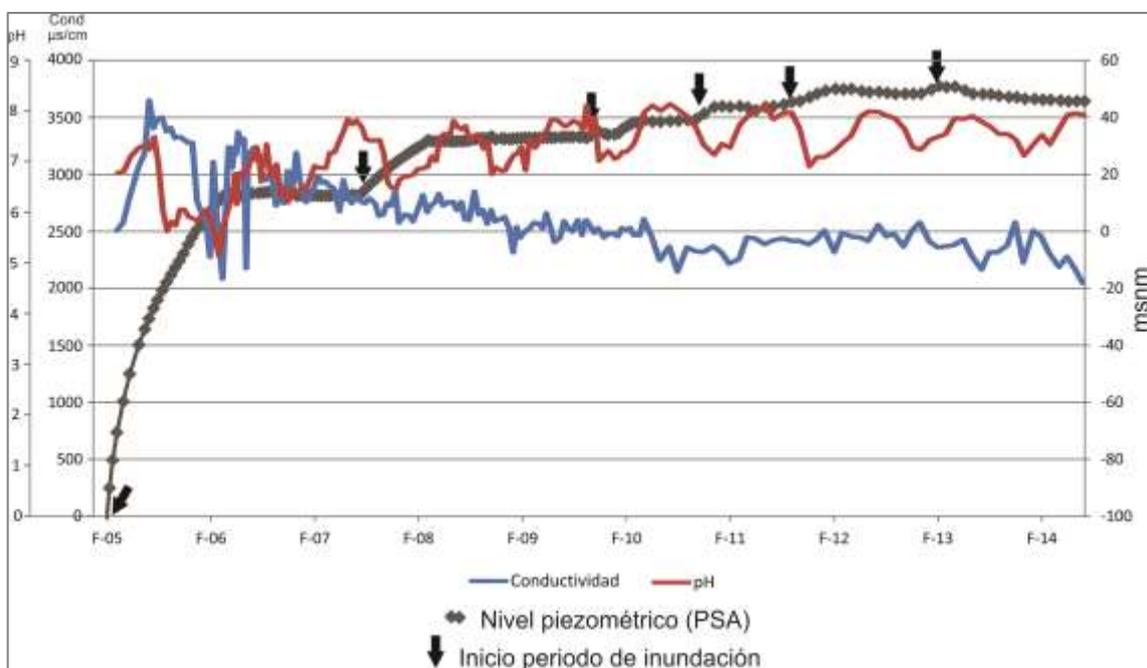


Figura 24. Evolución temporal del pH y la conductividad eléctrica de la corta en relación al nivel piezométrico medido en el Pozo (PSA). En el eje de abscisas, aparece la fecha donde la letra representa el mes (febrero) y el número, el año (2005).

Evolución temporal en el sondeo ST1

Como se comentó anteriormente, la evolución temporal registrada en un sondeo (ST1), situado en el acuífero, no muestra una evolución similar a la de la corta. Para intentar dar una explicación al comportamiento de las concentraciones de los aniones principales en el acuífero, se ha representado la evolución temporal de estos junto con el nivel piezométrico del Pozo (PSA) y del propio piezómetro. De este modo, se observa, que el descenso brusco que se produce en algunos iones, como es el caso del Cl^- y el SO_4^{2-} , coincide con el primer bombeo, mientras que el segundo pico, en el que se produce un incremento en los valores del HCO_3^- y el SO_4^{2-} junto con un descenso brusco del Cl^- ,

tiene lugar también en una fase de bombeo. Por lo tanto, el Cl^- tiene una relación análoga en ambos bombeos, mientras que en los otros aniones esta relación es variable (Figura 25).

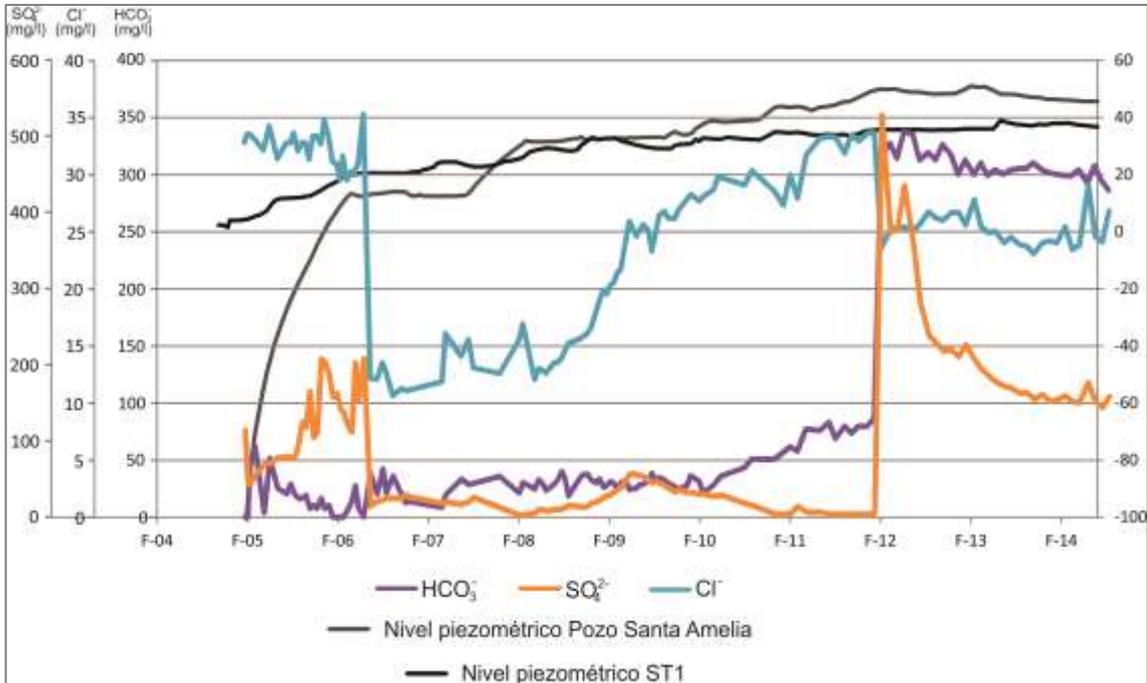


Figura 25. Evolución temporal de los principales aniones en el Sondeo y el nivel piezométrico de éste. En el eje de abscisas, aparece la fecha donde la letra representa el mes (febrero) y el número, el año (2005).

En la figura 26 se ha representado la evolución temporal de los cationes junto con el nivel piezométrico medido tanto en el Pozo (PSA), como en el sondeo. Se observa que en el primer bombeo se produce un descenso brusco de la concentración de Na^+ y K^+ , igual que sucede con el Cl^- (Figura 25). El segundo evento que también tiene lugar durante una fase de bombeo registra la subida brusca de los niveles de calcio, magnesio y zinc mientras que se produce una bajada del sodio y el potasio.

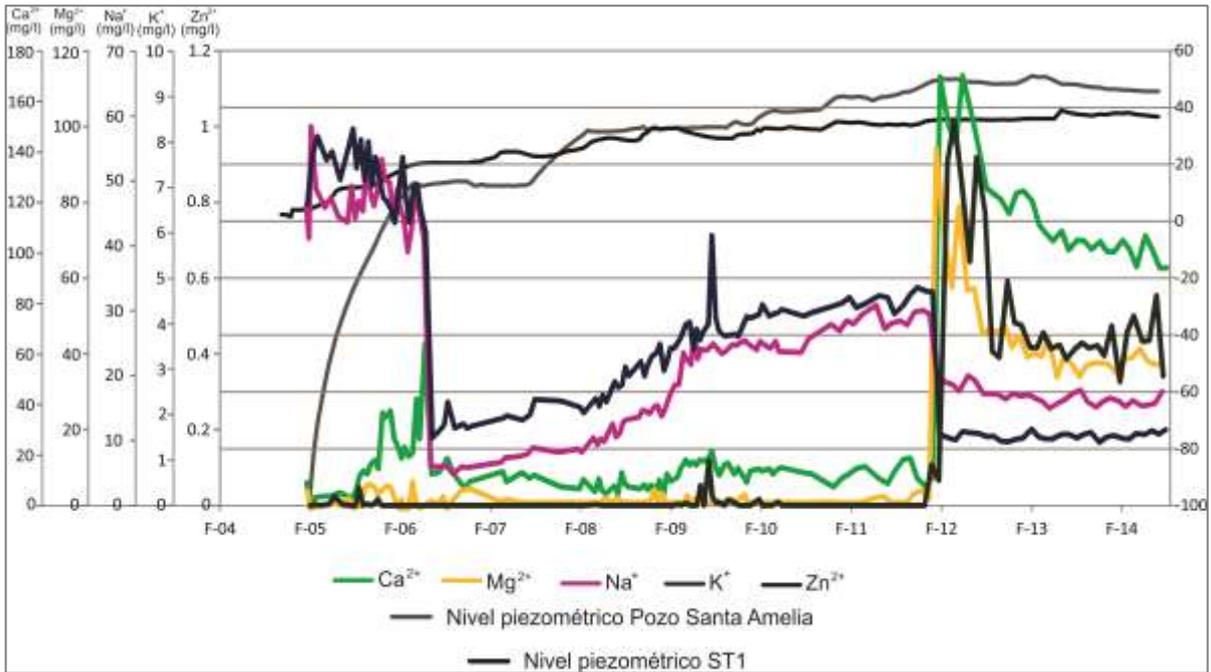


Figura 26. Evolución temporal de los principales cationes en el sondeo y el nivel piezométrico de éste. En el eje de abscisas, aparece la fecha donde la letra representa el mes (febrero) y el número, el año (2005).

Estos dos eventos registrados pueden tener su origen en el bombeo. En el caso del Cl^- , Na^+ y K^+ (en ambos eventos) cuyo origen está considerado en el agua del acuífero, sufren un descenso en cada periodo de bombeo debido a que se bombea el agua de superficie. El segundo evento, registra un ascenso en la concentración de bicarbonatos y sulfatos, junto con los cationes que los acompañan. Una explicación a este fenómeno podría ser que al deprimir el nivel por el bombeo, se producen aportes de un agua almacenada en el karst, con alto contenido en sulfatos y carbonatos y bajo contenido en cloruros. Estos dos eventos, si tenemos en cuenta la hidroquímica y considerando la relación que presentan con los momentos de bombeo, podemos explicarlos hipotéticamente como consecuencia de que el agua alcanza una cota en la que se logra la conexión con conductos kársticos, en los que existen aguas más antiguas que aún no han sufrido dilución, y que al ponerse en contacto con el agua de inundación de la corta, dan lugar a procesos de mezclas de aguas que repercuten en la composición del agua del acuífero.

6.2.3. Estado de saturación

La investigación sobre el estado de saturación del agua en referencia a las distintas fases minerales, se lleva a cabo a partir del cálculo de su índice de saturación (IS).

$$IS = \log \frac{PAI}{K_{PS}}$$

Donde PAI es el producto de la actividad iónica de los iones involucrados y K_{PS} es el producto de solubilidad del mineral en cuestión. Conociendo el IS de un mineral cualquiera, se puede saber si esta fase mineral se encuentra en equilibrio ($IS=0$) con el agua, si el agua se encuentra subsaturada en ese mineral ($IS<0$), y que por tanto, el agua tendría tendencia a disolver el mineral, o si por el contrario se encuentra sobresaturada ($IS>0$) y, por tanto, habría una tendencia a la precipitación del mineral (González-Ramón, 2008).

Para calcular los índices de saturación es necesario tener mediciones de pH, temperatura y alcalinidad del agua (que en este caso se refiere al contenido en bicarbonatos). Por tanto, se descartan los primeros análisis de la serie ya que no cuentan con medidas de pH y temperatura in situ.

El cálculo de los índices de saturación se ha llevado a cabo mediante el uso del software AQUACHEM (v.4.0) para Windows. Para ello se crea una base de datos con las medidas de pH, temperatura, conductividad eléctrica y concentración de iones, una vez hecho esto, se puede seleccionar cada uno de los diferentes análisis (que en este caso estaban definidos por fechas asociadas a un número identificador) e ir calculando los índices de saturación. Para ello se usa el comando MODELED, que proporciona los índices de saturación de la calcita, la dolomita y el yeso.

Por otra parte, se ha recurrido al software PHREEQC (3.1) y el programa de entorno gráfico iPHREEQC (3.1.4-8929) para Windows, para calcular la presión parcial de CO_2 . Para ello, se define mediante el comando SOLUTION una solución con los valores de pH, temperatura y la concentración de los distintos iones, lo que permite calcular la distribución de especies químicas en el agua y los estados de saturación, entre ellos el del CO_2 . Como PHREEQC también proporciona los índices de saturación de la calcita, la dolomita y el yeso, se han podido cotejar los resultados obtenidos en AQUACHEM y comprobar que los valores coinciden.

En la tabla 7 se han recogido los datos de estadística descriptiva básica en relación a los índices de saturación calculados para la calcita, la dolomita, el yeso y el dióxido de carbono a lo largo de la serie temporal de análisis de aguas de la corta minera. En esta tabla se observa que en ningún momento se fija dióxido de carbono, ya que su índice de saturación indica que esta agua tiende a disolverlo. Por otra parte, la calcita y la dolomita son minerales que de forma generalizada precipitan en este medio.

Tabla 7. Parámetros estadísticos que resumen el estudio del estado de saturación del agua de la corta minera.

	SI Calcita	SI Dolomita	SI Yeso	SI CO ₂
N° Valores	181	181	181	181
Mínimo	-3.0336	-6.0348	-0.2151	-3.38
1° Cuartil	-0.059	-0.1926	-0.1565	-2.85
Mediana	0.4632	0.7588	-0.1152	-2.45
Media	0.278	0.4752	-0.109	-2.456
3° Cuartil	0.9001	1.6497	-0.0707	-2.1
Máximo	1.3937	2.7047	0.0598	-1.38
Asimetría	-1.3871801	-1.3500499	0.613561	0.1074545
Curtosis	2.07083513	2.03183256	-0.04924515	-0.83808344
Desviación Estándar	0.8498992	1.65476	0.0586842	0.4758322
Varianza	0.72232865	2.73823066	0.00344384	0.22641628

En la figura 27 se observa cómo ha variado en el tiempo el estado de saturación del agua de la corta minera. Se trata de un agua deficiente en CO₂ durante todo el registro temporal y subsaturada en yeso, es decir, en condiciones de disolución, pero en bajas cantidades. Por otra parte, los carbonatos, (calcita y dolomita) tienen una primera fase donde se produce un descenso muy significativo del índice de saturación (condiciones de disolución), para después pasar a un estado de saturación positivo. Es decir, desde el año 2009, si se dieran las condiciones adecuadas, precipitarían calcita y dolomita.

En la figura 28 se observa la relación directa que existe entre el pH y los índices de saturación de la calcita y la dolomita, así como la relación inversa existente con el dióxido de carbono. De este modo, cuando se produce un descenso del pH, tiene lugar la disolución de los carbonatos, y de la misma forma, cuando los valores de pH son bajos, el índice de saturación del dióxido de carbono aumenta. En la figura 29 se presenta una comparativa similar pero en este caso con la temperatura, donde se obtienen relaciones similares, cuando hay una mayor temperatura se produce precipitación de calcita y dolomita, y al mismo tiempo un incremento de temperatura repercute en una mayor disolución de dióxido de carbono en el agua.

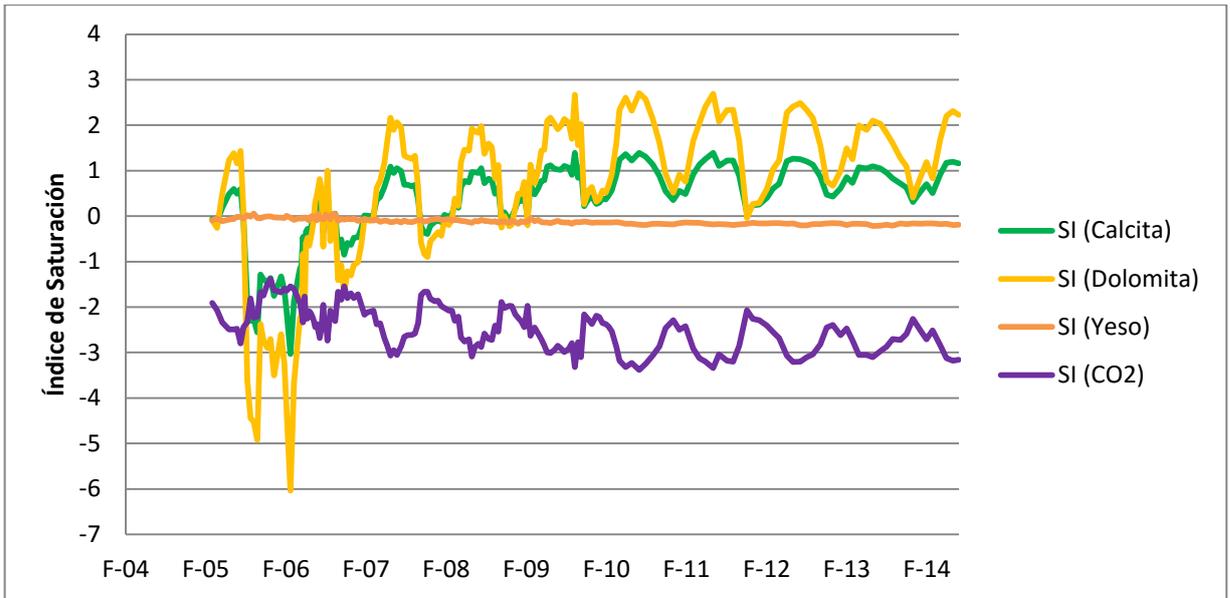


Figura 27. Evolución temporal de los Índices de Saturación de los compuestos principales en la corta minera. En el eje de abscisas, aparece la fecha donde la letra representa el mes (febrero) y el número, el año (2005).

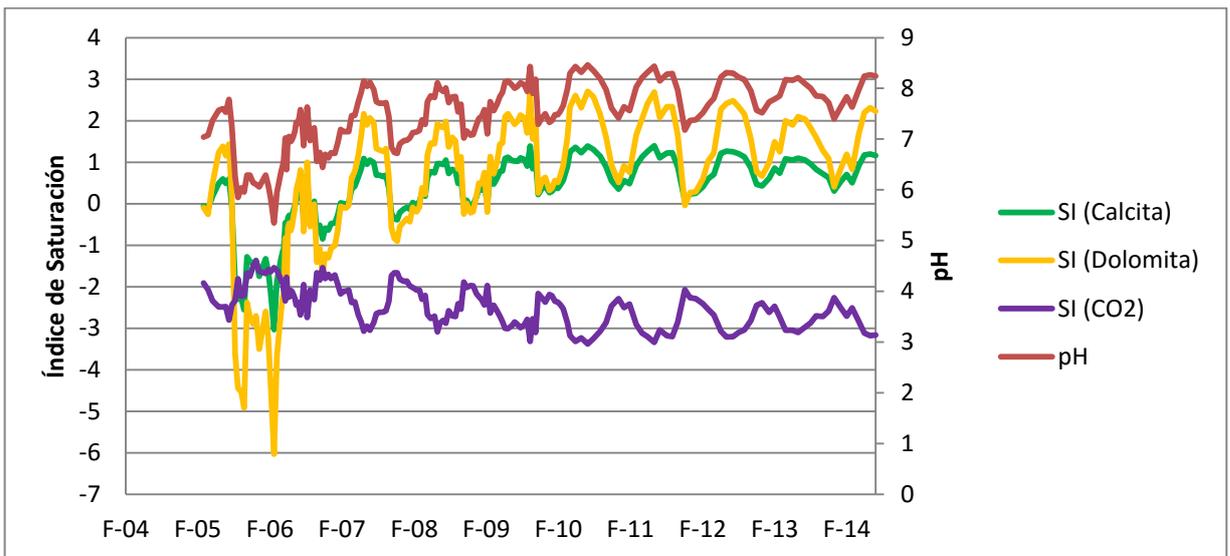


Figura 28. Evolución temporal de los principales índices de saturación junto con el pH. En el eje de abscisas, aparece la fecha donde la letra representa el mes (febrero) y el número, el año (2005).

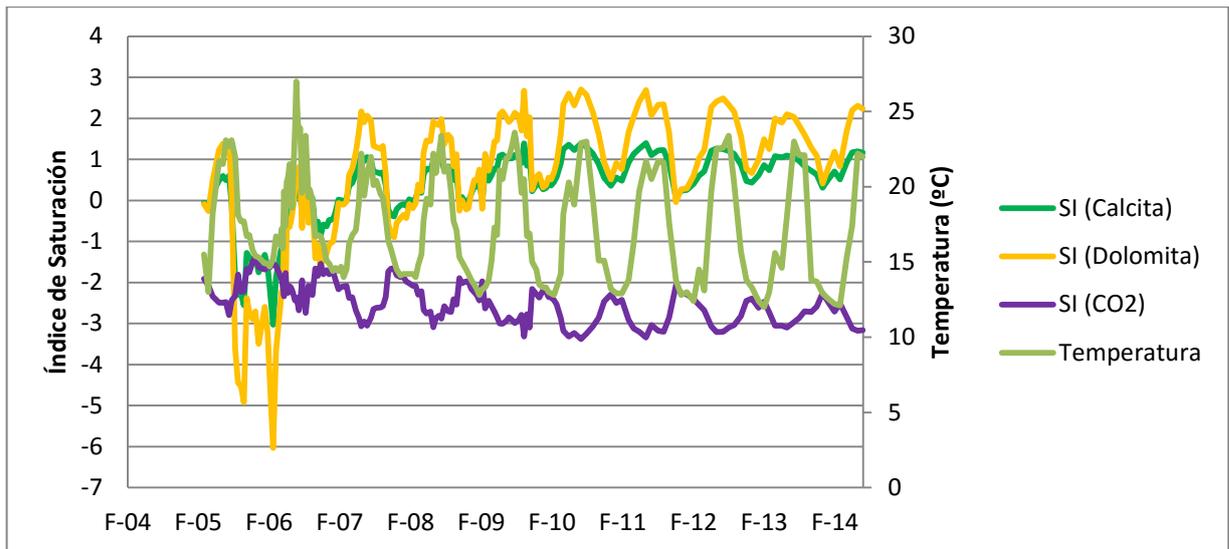


Figura 29. Evolución temporal de los principales índices de saturación junto a la temperatura. En el eje de abscisas, aparece la fecha donde la letra representa el mes (febrero) y el número, el año (2005).

En la figura 30 se han representado las variaciones a lo largo del tiempo que se registran en los índices de saturación de la calcita, la dolomita y el dióxido de carbono junto con el nivel del agua en la explotación a cielo abierto. Se puede apreciar cómo en cada periodo de inundación (se muestra el comienzo con una flecha negra) se produce un descenso de los índices de saturación por debajo del 0, que es el umbral para determinar que se está produciendo disolución de calcita y dolomita. Por otra parte, cuando se inicia un periodo de bombeo (en la gráfica se identifica como los periodos de nivel constante en la cota del agua) se registra un incremento de los índices de saturación de calcita y dolomita, pero si el periodo de bombeo es prolongado se produce una oscilación, disminuyendo y volviendo a aumentar el índice de saturación.

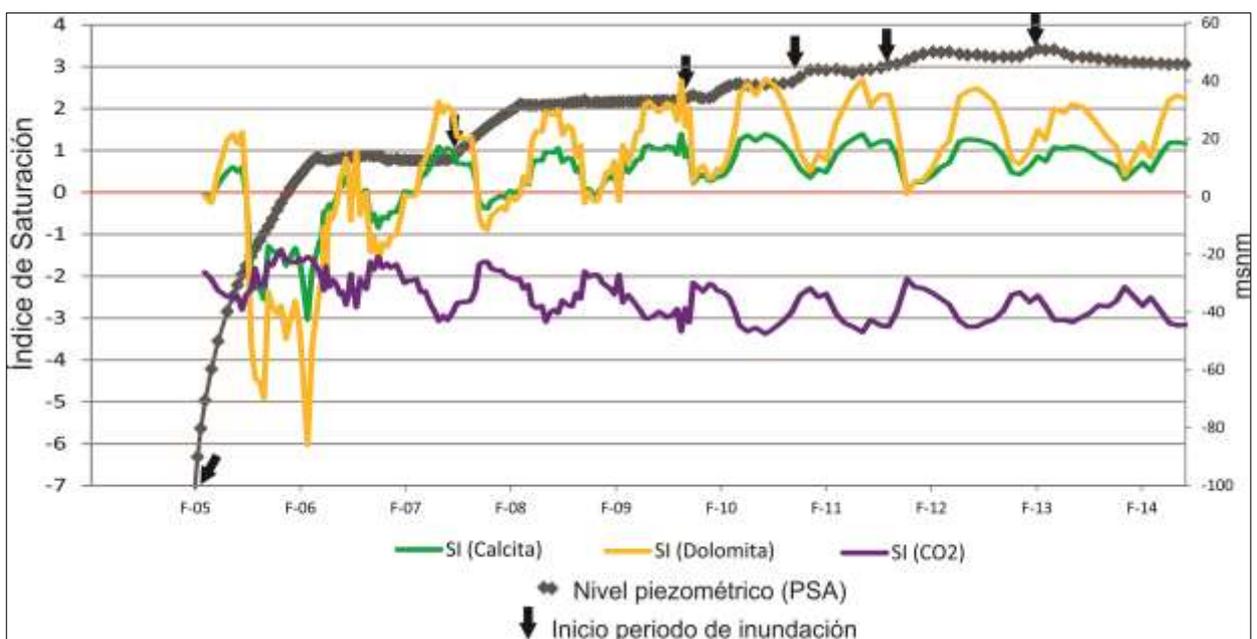


Figura 30. Evolución temporal de los índices de saturación junto con el nivel del agua en la corta minera. En el eje de abscisas, aparece la fecha donde la letra representa el mes (febrero) y el número, el año (2005).

6.3. Modelización

Uno de los objetivos fundamentales de este trabajo es una mayor comprensión de los procesos de atenuación natural, en este caso el proceso de neutralización que tiene lugar en el agua de inundación de la mina. A continuación se presenta un modelo realizado con el software PHREEQC, con el que partiendo de un análisis actual del agua de la corta minera, se pretende llegar al agua de partida con la que comenzó la inundación. Para ello se han usado datos históricos de la composición, conductividad eléctrica, pH y temperatura del agua de Río A. Dado que el 80% del agua de infiltración que llegaba a la mina durante la inundación procedía de este río, el agua resultado del modelo debería tener unas características similares a las de este.

Fondo Geoquímico

Para desarrollar el modelo, pero sobre todo para contrastarlo y ver su posible veracidad, se considera necesario contar con datos de un agua de la zona que no se hubiese visto afectada por la explotación minera, y que al mismo tiempo fuese el mismo tipo de agua, o incluso la misma agua que iba a parar a la explotación a cielo abierto. En un primer momento se consideró que esta agua podría ser la del piezómetro, pero su gran variabilidad en las concentraciones de iones y la clara relación existente entre las variaciones de concentración de iones y los periodos de inundación y bombeo de la corta hacen que sea descartada. En su lugar, se utiliza la serie de análisis correspondientes al Río A, de la que se dispone de datos desde 2004.

En la tabla 8 se presentan los parámetros de estadística descriptiva básicos de la serie temporal de análisis químicos del Río A. La serie temporal se mantiene estable. La conductividad eléctrica del agua del río es de forma generalizada más baja que en el piezómetro y, por supuesto, mucho más baja que en la corta. El pH es similar al de la corta (el del piezómetro era ligeramente mayor), y en cuanto a los iones, las concentraciones son más bajas tanto en el piezómetro como en la corta.

Tabla 8. Parámetros estadísticos básicos de la serie de análisis del agua del Río A.

	pH	Cond	T ^a	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Zn ²⁺
Nº Valores	118	112	111	118	118	118	118	118	118	118	118
Mínimo	6.46	120	6.4	43.88	6.35	8.61	13.34	1.2	4.28	0.65	0.001
1º Cuartil	7.643	169.8	9.45	75.31	10.65	14.1	25.82	2	7.505	1.147	0.013
Mediana	7.865	229.5	13.2	95.29	16.37	20.14	32.23	3.61	12.23	1.51	0.013
Media	7.795	248.8	13.79	102.51	19.03	23.7	34.18	4.54	15.326	1.721	0.0167
3º Cuartil	8.02	325	18.25	131.66	25.36	30.19	42.66	5.76	19.578	2.14	0.016
Máximo	8.5	546	22.2	191.06	62.46	57.78	67.78	14.02	49.24	4.24	0.071
Asimetría	-1.3315	0.7019	0.2048	0.4901	1.5056	0.9878	0.5306	1.21594	1.0957	1.1463	3.3584
Curtosis	2.6349	-0.2323	-1.340	-0.6552	2.6491	0.1972	-0.223	0.92303	0.6994	0.9563	14.341
Desviación estándar	0.3348	0.9759	4.7390	33.876	11.051	11.697	11.080	2.86483	9.5793	0.7683	0.0091

Modelo PHREEQC

Como punto de partida del modelo se utiliza uno de los análisis químicos más recientes de la serie histórica, concretamente, el del 29 de octubre de 2014. La elección de este análisis se justifica porque la comparación del resultado obtenido se va a realizar con un análisis del agua del Río A previo a la inundación, con fecha del 29 de octubre de 2004, por lo que las condiciones ambientales, como la temperatura ambiental, de este modo, son equiparables en la mayor medida de lo posible en ambos casos. Los datos de partida de nuestro modelo se presentan en la tabla 9.

Tabla 9. Composición actual del agua de inundación de la corta minera.

29/10/14		
Conductividad Eléctrica	2260 ($\mu\text{s}/\text{cm}$)	
pH	8.23	
Temperatura	18.5°C	
Iones	mg/l	mmol/l
HCO ₃ ⁻	167.09	2.74052813
Cl ⁻	43.13	1.21654021
SO ₄ ²⁻	1606.8	16.7444769
Ca ²⁺	491.52	12.264085
Mg ²⁺	146.55	6.02962353
Na ⁺	31.99	1.39208007
K ⁺	13.31	0.34049629
Fe	0.05	0.00089542
Mn	0.049	0.00089204
F ⁻	0.15	0.00789889
Cd	0.00019	1.6902·10 ⁻⁶
Cu	0.051	0.00080257
Pb	0.0019	9.1699·10 ⁻⁶
Zn	0.431	0.00658931

Con los datos de la tabla 9 como punto de partida y mediante el uso del código PHREEQC 3.1 y el paquete interactivo PHREEQC Interactive 3.1.4-8929 (Parkhurst, 2013), se ha realizado una modelización para obtener las características iniciales del agua que inundó tanto la corta como las labores mineras. En trabajos anteriores (Férrandez-Gil, *et al.* 1992) se atribuyó un 80% del agua de inundación a la procedente del Río A, así que aplicando la hipótesis que se ha defendido durante toda la descripción geoquímica del agua de inundación se pretende recrear de forma inversa, las reacciones acontecidas y alcanzar finalmente un agua similar a la del Río A.

En la tabla 9 el punto de partida es un agua prácticamente neutralizada en cuanto a la acidez, pero con un alto contenido en sulfato. Se considera la hipótesis de que este agua

se podría caracterizar como drenaje ácido de mina neutralizado, donde la acidez se genera como consecuencia de la oxidación de sulfuros metálicos (pirita y esfalerita principalmente), y que ha sufrido un proceso de neutralización de la acidez como consecuencia de la interacción del agua ácida con la roca de caja (carbonatada).

El primer paso en la modelización será invertir la neutralización. Para ello, tras definir una disolución acuosa en PHREEQC con los datos de la tabla 9, se define una reacción en la que se elimina el Mg en forma de dolomita, que es el mineral principal de la roca de caja de la mineralización. Se justifica en el hecho de que la mayor parte del magnesio procede de la disolución de dolomita por parte del agua ácida generada, pero no todo el magnesio tiene ese origen, ya que parte viene transportado por el propio río, motivo por el cual, se ha restado a la cantidad total de magnesio presente en la corta, la cantidad de magnesio registrada en el análisis del agua del río previa a la inundación con fecha del 29 de octubre del 2004.

Como resultado de este proceso, al eliminar la alcalinidad procedente de la disolución de la dolomita, se obtiene un agua con pH de 1.9 (figura 31) y un alto contenido en sulfatos ($1.679 \cdot 10^{-2}$ mol/l). En la figura 31 se ha representado la evolución que sufre la concentración de calcio y magnesio en el medio como consecuencia de invertir la disolución de la dolomita, dando como resultado un agua con un bajo contenido en magnesio ($2.312 \cdot 10^{-4}$ mol/l) y un bajo contenido en calcio ($6.482 \cdot 10^{-3}$ mol/l), pero que aún no es equiparable a los valores presentes en el río. Esto se debe a la abundancia de calcita formando parte de la Dolomía. Por lo tanto, con la modelización anterior no se consigue eliminar por completo los efectos de neutralización, que son consecuencia de la disolución de la roca de caja. En una segunda modelización partiendo del resultado anterior se elimina la mayor parte del contenido en calcio en modo de calcita, para ello se procede a restar la cantidad de calcio total, el valor de calcio presente en el río en el análisis previo a la inundación. Así, se evita el error de considerar que todo el calcio es producto de la disolución de la calcita como consecuencia de la acidez del agua (figura 32).

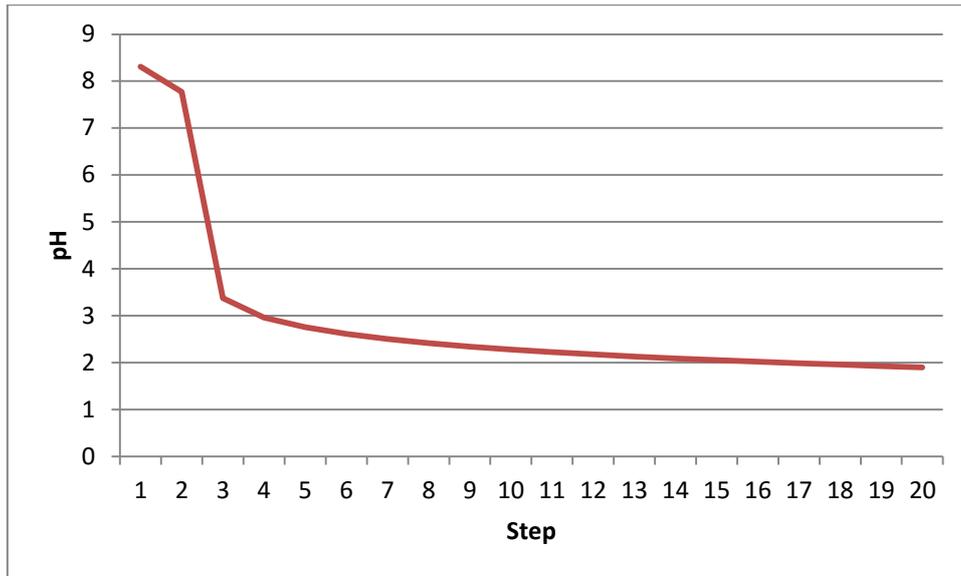


Figura 31. Evolución del pH en la modelización en la que "deshacemos" la disolución de la dolomita.

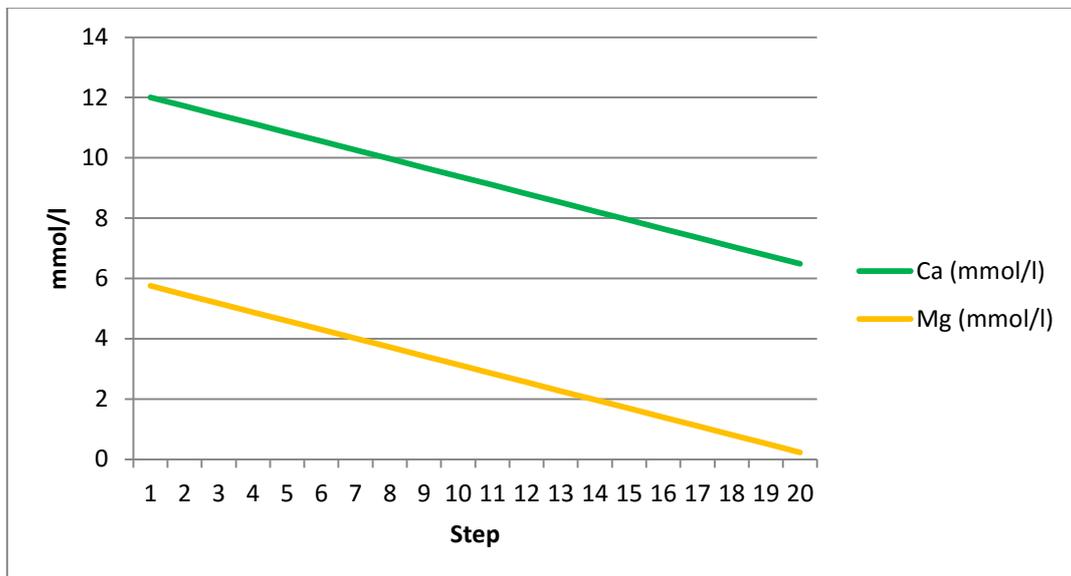


Figura 32. Evolución del contenido de calcio y magnesio en la modelización en la que "deshacemos" la disolución de la dolomita.

El resultado de esta segunda modelización es un agua de aun mayor acidez, con un valor de pH de 1.709 (figura 33) y además presenta un alto contenido en sulfatos ($1.682 \cdot 10^{-2}$ mol/l). La concentración de calcio obtenida es de $1.376 \cdot 10^{-3}$ mol/l (figura 34), que procede tanto de la disolución natural de la calcita, sin tener unos valores anómalos de acidez, así como de la disolución de otros minerales de calcio como el yeso. Se considera que esta composición resultante (tabla 10) responde a la que presentaría el agua de inundación de la mina si no se hubiese producido ningún proceso de atenuación natural, auspiciado por la disolución de los materiales carbonatados presentes. Es decir, correspondería a lo que clásicamente se denomina como drenaje ácido de mina, con una salvedad, habitualmente este tipo de agua presenta un gran

contenido en metales. La ausencia de los metales podría ser consecuencia del tratamiento al que se sometió al agua, así como a la precipitación natural de estos metales en el medio junto con carbonatos, o como oxihidróxidos.

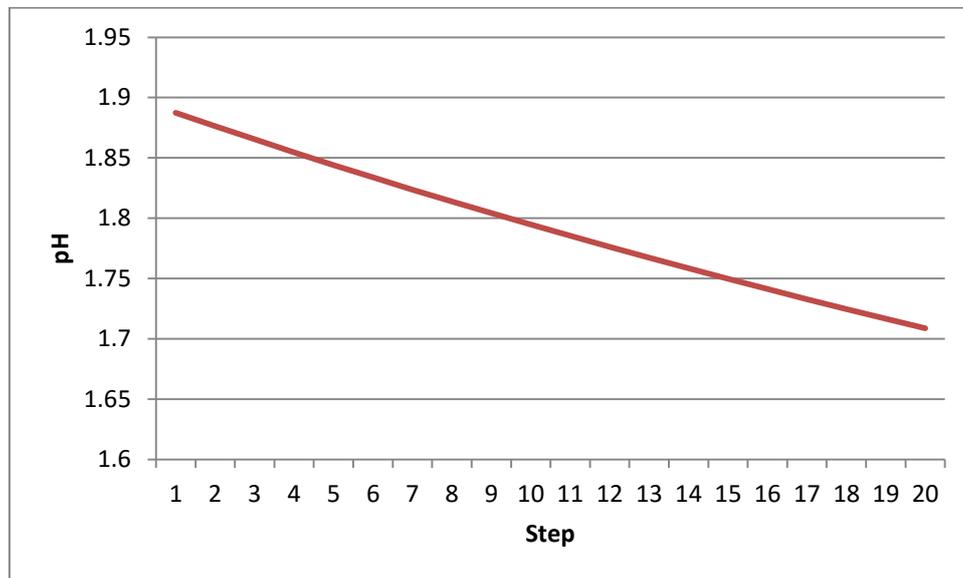


Figura 33. Evolución del pH en la modelización en la que "deshacemos" la disolución de calcita.

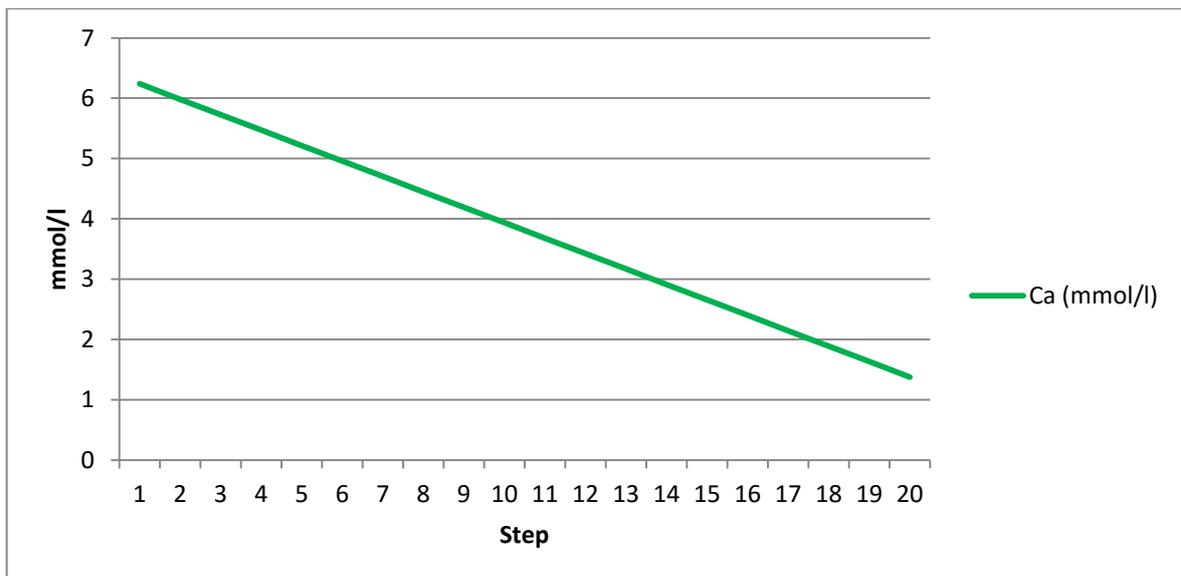
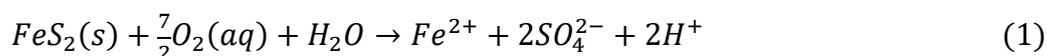


Figura 34. Evolución del contenido en calcio en la modelización en la que "deshacemos" la disolución de calcita.

Tabla 10. Composición del drenaje ácido que habría aparecido si la roca de caja no fuese carbonatada según el modelo.

Drenaje Ácido		
Conductividad eléctrica	7585	
pH	1.709	
	mmol/l	mg/l
HCO ₃ ⁻	0.01299	0.7920003
Cl ⁻	1.223	43.359019
SO ₄ ²⁻	16.82	1614.0472
Ca ²⁺	1.376	55.147328
Mg ²⁺	0.2317	5.6314685
Na ⁺	1.399	32.14902
K ⁺	0.3421	13.372689
Fe	0.0008997	0.05023925
Mn	0.0008963	0.04923376
F	0.007936	0.15070464
Cd	1.699E-06	0.00019099
Cu	0.000864	0.05490374
Pb	9.213E-06	0.00190893
Zn	0.006621	0.43307299

Además de caracterizar el proceso de atenuación natural que ha tenido lugar, con este modelo, se pretende llegar al agua natural de partida y comprobar si, efectivamente, concuerda con la composición del Río A. Por lo tanto, el siguiente objetivo es eliminar el gran contenido en sulfatos que aparecen como consecuencia de la interacción del agua natural previa con los productos de oxidación de los sulfuros metálicos. En este caso no se puede seguir el mismo proceso que en los pasos anteriores, ya que como se observa en la tabla 9, el contenido en ion sulfato es mucho mayor que el de los iones asociados a los sulfuros (Fe, Zn y Pb).



Como se deduce de la estequiometría de las ecuaciones (1, 5 y 6), la proporción de los moles totales de los iones de Fe, Zn y Pb con la del ion sulfato debería ser 1:1. La desaparición en el agua de estos iones se debe, en primer lugar, al tratamiento al que se sometió el agua de inundación mediante óxidos de calcio, precisamente, para eliminar los metales, especialmente el hierro, así como que con un pH igual o inferior a 4.3, como era el caso, se produciría una precipitación de metales como óxidos y oxihidroxidos. Ya que no se puede determinar con exactitud la cantidad de ion sulfato procedente de la oxidación de sulfuros, se resta al contenido total, el contenido en ion

sulfato de la concentración medida en el análisis realizado en el Río A previamente a la inundación. Aun así, no se evita el error de asumir que todo el ion sulfato que se libera en la corta procede de la oxidación de sulfuros, ya que también existirá como producto de la disolución de yeso por ejemplo.

El resultado de este último paso en el modelo, es un agua ligeramente básica, con un pH de 8.5 y con un contenido en sulfatos de $5.135 \cdot 10^{-4}$ mol/l (figura 35).

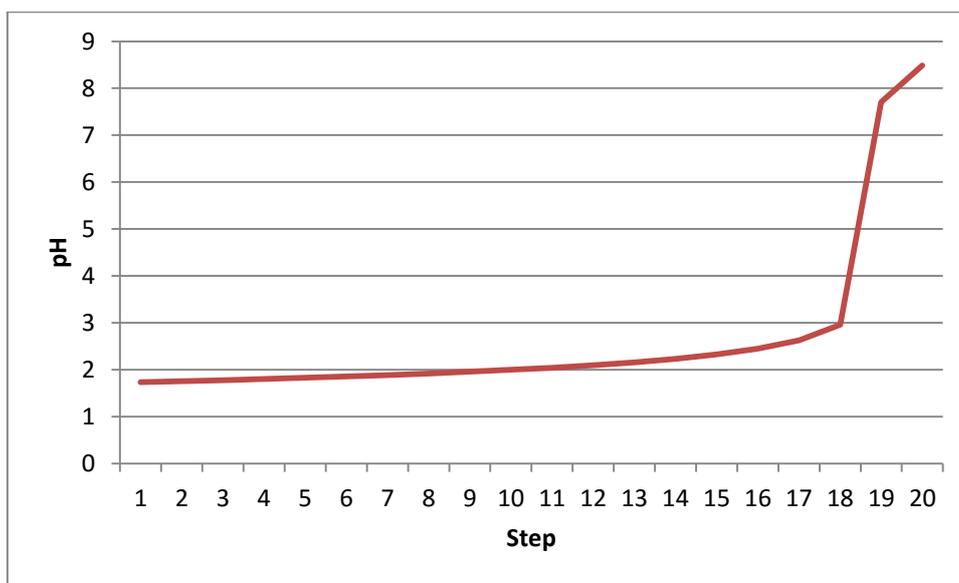


Figura 35. Evolución del pH en la eliminación del ión sulfato del medio.

En la tabla 11 se presenta una comparativa entre los resultados obtenidos tras la modelización y los datos del análisis geoquímico del día 29 de octubre de 2004 (previo a la inundación). La similitud entre las dos aguas apoya las hipótesis planteadas en relación a las reacciones químicas que han tenido lugar, y da una mayor fiabilidad a la composición obtenida para el agua ácida previa al proceso de atenuación natural.

Tabla 11. Comparación entre la geoquímica del análisis del Río A previo a la inundación y el resultado del primer modelo.

	Resultado modelo		Río 29/10/04	
pH	8.489		7.9	
Conductividad Eléctrica	407		243	
	mmol/l	mg/l	mmol/l	mg/l
HCO ₃ ⁻	1.878	114.50166	2.44858127	149.29
Cl ⁻	1.225	43.429925	1.08820128	38.58
SO ₄ ²⁻	0.5135	49.27546	0.40787828	39.14
Ca ²⁺	1.379	55.267562	1.36284246	54.62
Mg ²⁺	0.2321	5.6411905	0.21600494	5.25
Na ⁺	1.402	32.21796	1.18320279	27.19
K ⁺	0.3427	13.396143	0.07725761	3.02
Fe	0.0009013	0.05032859	0.00411891	0.23
Mn	0.0008979	0.04932165	0.0010923	0.06
F	0.00795	0.1509705	0.00579252	0.11
Cd	1.702E-06	0.00019132	8.8959E-07	0.0001
Cu	0.0008079	0.05133881	0.00078683	0.05
Pb	0.00000923	0.00191246	3.2336E-05	0.0067
Zn	0.006633	0.4338579	0.00018346	0.012

Una vez establecido el proceso de modelización y los pasos a seguir, se repetido el proceso de modelización, pero utilizando en vez del análisis previo a la inundación como fondo geoquímico, la media obtenida de la serie de datos desde 2004 a la actualidad (tabla 12).

Tabla 12. Composición del agua del Río A (valores medios, de la secuencia temporal entre 2004 y 2014).

	Río (valores medios)	
Conductividad Eléctrica	243	
pH	7.87	
	mg/l	mmol/l
HCO ₃ ⁻	100.07	1.641299
Cl ⁻	18.4417188	0.52017372
SO ₄ ²⁻	22.9702344	0.23937301
Ca ²⁺	33.8583594	0.8448116
Mg ²⁺	4.81125	0.1979531
Na ⁺	14.7828906	0.64329376
K ⁺	1.70453125	0.0436053
Fe	0.05070312	0.00090801
Mn	0.03945312	0.00071824
F	0.08810156	0.00463937
Cd	0.00014609	1.2996E-06
Cu	0.05240625	0.0008247
Pb	0.00204375	9.8637E-06
Zn	0.012	0.00018346

Siguiendo el mismo proceso que se describió anteriormente, se ha eliminado, en forma de dolomita, el magnesio, ya que se considera resultado la disolución de la dolomía, en el proceso de la interacción del drenaje ácido de mina con la roca de caja. Por tanto, se restan los valores medios de magnesio del río (tabla 12) al valor del análisis del agua de la corta del día 29 de octubre de 2014, con la finalidad de quitar la parte procedente de dicha disolución. La modelización en este caso, da como resultado un agua ácida con un pH de 1.897 y un alto contenido en sulfatos ($1.679 \cdot 10^{-2}$ mol/l). A esta agua resultante se le anula el proceso de neutralización consecuencia de la disolución de calcita. Para ello, se resta, la cantidad de calcio correspondiente a la obtenida en la simulación anterior menos los valores medios del río (tabla 12). De este modo, se obtiene un agua con una mayor acidez (pH de 1.692) y la misma concentración de ion sulfato. Como cabía esperar, el modelo devuelve un agua en la que no se produce ningún proceso de atenuación natural, por lo que sus características principales serían un carácter extremadamente ácido y elevada concentración de sulfatos (Tabla 13).

Tabla 13. Composición modelizada para el agua de inundación de la corta en caso de no encontrarse en un macizo kárstico.

Drenaje ácido de mina		
Conductividad Eléctrica	7797	
pH	1.692	
	mmol/l	mg/l
HCO ₃ ⁻	0.01299	0.7920003
Cl ⁻	1.223	43.359019
SO ₄ ²⁻	16.83	1615.0068
Ca ²⁺	0.8577	34.3749006
Mg ²⁺	0.2135	5.1891175
Na ⁺	1.399	32.14902
K ⁺	0.3421	13.372689
Fe	0.0008997	0.05023925
Mn	0.0008963	0.04923376
F	0.007937	0.15072363
Cd	1.699E-06	0.00019099
Cu	0.0008064	0.05124349
Pb	9.213E-06	0.00190893
Zn	0.006621	0.43307299

Por último, al igual que se hizo en la primera modelización, se elimina la influencia de los sulfatos que son producto de la interacción de los productos de alteración de los sulfuros con el agua de inundación. Para ello, se resta al valor de ion sulfato de la tabla 13, el correspondiente al fondo geoquímico, que se asimila al valor medio del ion sulfato en el río (tabla 12). Se obtiene, de este modo, un agua con un valor de pH ligeramente básico (8.34) y una conductividad eléctrica de 322 $\mu\text{s/cm}$ (tabla 14).

En la tabla 14 se recogen los valores obtenidos en las dos modelizaciones junto con el análisis de agua del río previo a la inundación (29/10/04), uno de los análisis más actuales (29/10/14) y los valores medios de toda la serie de análisis de los que se dispone. En dicha tabla se puede ver que el ajuste de parámetros como la conductividad eléctrica, es bueno, aproximándose mejor al valor más actual del río; una revisión de la serie histórica permite comprobar que son valores que se repiten a lo largo del tiempo, validando, por tanto, el ajuste. Respecto al pH se obtienen valores ligeramente más altos. De los iones principales, el ion bicarbonato, presenta un mejor ajuste con la primera modelización, los valores extremos mostrados en la tabla 8, denotan que se han registrado valores mucho más bajos; en el caso del ion sulfato se consigue un mejor ajuste con el primer modelo, pero si se consideran los valores extremos, ambas opciones son plausibles. Por lo demás, el ajuste es bueno en ambos modelos, a excepción del ion potasio, que no ajusta en ninguno de los dos y el ion zinc que tampoco ajusta. En este último caso es lógico, ya que en el modelo no se ha

contemplado la eliminación de metales pesados que tuvo lugar cuando el agua fue sometida a un tratamiento específico para ello, y, pese a la elevada reducción del contenido en zinc, es lógico pensar, que no se consigan alcanzar los niveles previos al contacto del agua con la mina. Aunque ambos modelos se ajustan bien y son válidos, se aproxima más el primer modelo, en el que se usó como fondo geoquímico los valores del río previos a la inundación.

Tabla 4. Comparativa entre los modelos y análisis destacados del agua del Río A.

	Rio 29/10/04	Rio media	Rio 29/10/14	Modelo inicial	Modelo media
pH	7.9	7.87	8.02	8.49	8.34
Conductividad eléctrica	243	243	390	407	322
	mg/l				
HCO ₃ ⁻	149.29	100.07	154.62	114.50	79.261
Cl ⁻	38.58	18.4417188	33.44	43.43	43.429925
SO ₄ ²⁻	39.14	22.9702344	48.85	49.28	25.832432
Ca ²⁺	54.62	33.8583594	44.65	55.27	34.4350176
Mg ²⁺	5.25	4.81125	12.67	5.64	5.1988395
Na ⁺	27.19	14.7828906	33.47	32.22	32.21796
K ⁺	3.02	1.70453125	2.50	13.40	13.396143
Fe	0.23	0.05070312	0.05	0.05	0.05032859
Mn	0.06	0.03945312	0.05	0.05	0.04932165
F	0.11	0.08810156	0.10	0.15	0.15098949
Cd	0.0001	0.00014609	0.0002	0.0002	0.00019132
Cu	0.05	0.05240625	0.05	0.05	0.05133246
Pb	0.0067	0.00204375	0.0020	0.0019	0.00191246
Zn	0.012	0.012	0.012	0.4338579	0.4338579

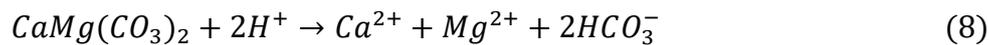
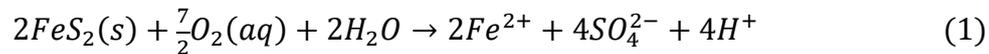
7. Discusión

Los resultados de este estudio muestran que la evolución química del agua de inundación de la mina se puede explicar por un proceso de atenuación natural del drenaje ácido de mina, como consecuencia de la disolución de dolomía del macizo kárstico en el que se enclava la explotación.

En la zona de estudio la mineralización económica principal se compone de sulfuros metálicos, en especial pirita y esfalerita. La exposición a condiciones aeróbicas de estos sulfuros llevan a un proceso de oxidación de la mena. Cuando se procede a la clausura de la mina por agotamiento de reservas el agua del sistema hídrico comienza a discurrir por las zonas en las que se encuentran estos productos de oxidación y se produce su disolución. El agua se va cargando en SO₄²⁻ y metales pesados, como el Fe y el Zn, a su

vez, la gran cantidad de SO_4^{2-} incrementa la acidez del agua. En un escenario como el de la zona de estudio, y como tantas veces se ha recogido en la literatura, debería aparecer un agua de inundación cargada en SO_4^{2-} , metales y con un pH muy bajo, lo que se denomina como drenaje ácido de mina (o simplemente drenaje ácido). Sin embargo, si se analiza el agua de inundación en la zona de estudio, solo se cumple la premisa del contenido en SO_4^{2-} , ya que el contenido en metales es muy bajo, apto incluso para consumo humano y el pH ligeramente básico, alrededor de 8.

Con este estudio se ha querido, mediante la modelización geoquímica, hacer una reconstrucción de la historia y procesos que han tenido lugar durante el proceso de inundación y dar una explicación a la presencia de un drenaje ácido de mina atenuado. El proceso que tiene lugar consiste en una atenuación de la acidez, que se produce como consecuencia de la liberación de H^+ libre e iones SO_4^{2-} (ecuaciones 1 y 5), por medio de la combinación de estos H^+ con la dolomía, produciendo su disolución y liberando al medio calcio y magnesio.



Mediante la modelización se ha podido contrastar esta teoría, y al mismo tiempo dar otra prueba más de la procedencia del agua de inundación, ya que para la modelización se parte de la hipótesis de que el agua de inundación procedía en su mayoría de la infiltración a través de los conductos kársticos del macizo desde el Río A (en los años en que el río funcionaba como perdedor) y, efectivamente, el modelo concuerda. Con este modelo se pretendía recorrer la evolución del agua de forma inversa y, finalmente, el agua de origen que se ha obtenido es muy similar a la del Río A. Por otra parte, y antes de llegar a obtener un agua origen muy similar a la del Río A, se obtuvo un modelo de la composición que habría tenido el agua de inundación presente tanto en la corta minera, como el acuífero subterráneo que conforman las labores mineras. El resultado de este modelo es un agua ácida, muy cargada en sulfatos, que correspondería a un drenaje de mina clásico con un pH de 1.6.

Otro de los objetivos fundamentales del estudio, es evaluar la afección de la minería de sulfuros en el acuífero kárstico, pero no solo en la geoquímica del agua, sino también en la repercusión de la minería y el drenaje ácido de mina en el macizo. Según Pendas, F. *et al.*, 2007, cuenta con un reservorio subterráneo de 9.7 hm^3 que comprende la totalidad de las labores mineras y que actualmente se encuentra inundado, y estima un volumen total de 26.8 hm^3 la capacidad de la corta minera cuando esta se encuentre a un nivel de 60 m sobre el nivel del mar, que es su nivel de rebose. Actualmente, como se vio en la figura 6, se encuentra unos metros por debajo, ya que aún se sigue bombeando por precaución, y no se ha llevado a los 60 metros proyectado. Aun así, y dados que

estos son los datos de los que se disponen, se han usado estos volúmenes para calcular con los datos de la modelización la cantidad de dolomía que se ha consumido, o mejor dicho que se consumirá cuando se alcance el nivel de los 60 metros en la corta. Para ello partiendo de la cantidad de dolomita y calcita que se disuelve por litro en el modelo (tabla 15).

Tabla 15. Cantidad de dolomita y calcita disuelta calculada.

	Dolomita	Calcita
mol/l	0.00581362	0.00511946
mg/l	5.8136186	5.11945754

De este modo, si se considera un volumen total de 36.5 hm³ (9.7 hm³ de reservorio subterráneo y 26.8 hm³ de la explotación a cielo abierto) se obtiene un total de roca consumida que podría estar en un orden de 62.000 T en 10 años (tabla 16). La importancia de este dato reside en la gran influencia que ha tenido en el karst de la zona, creando nuevos conductos y galerías. Pero por otra parte, es un dato de gran interés para en el futuro poder estimar las dimensiones de tratamientos mediante lechos calizos, de drenajes ácidos de mina, pudiendo estimar la cantidad de material calcáreo necesario para la neutralización de una cantidad de agua determinada, así como determinar cómo afectara en zonas como la de la Mina una posible explotación minera en su fase previa, y de este modo, poder minimizar efectos y calcular tratamientos.

Tabla 16. Cantidad de Dolomía que se consume en el proceso de neutralización.

Dolomía consumida							
	Dolomita			Calcita			Total
	corta	labores	total	corta	labores	total	
kg	2.87·10 ⁷	1.04·10 ⁷	3.91·10 ⁷	1.70·10 ⁷	6.16·10 ⁶	2.32·10 ⁷	6.23·10 ⁷
toneladas	2.87·10 ⁴	1.04·10 ⁴	3.91·10 ⁴	1.70·10 ⁴	6.16·10 ³	2.32·10 ⁴	6.23·10 ⁴

Por último, estudiando la evolución del agua en el acuífero, concretamente en el piezómetro ST1, y comparándolo con la evolución de llenado de la corta, se han encontrado indicios de lo que puede ser la existencia de niveles de karstificación, que al alcanzar el agua de la corta una determinada cota, hace que se produzca un efecto “llamada” de aguas presentes en estos niveles. Estas aguas, con una mayor concentración en iones, explicarían los dos eventos registrados en la geoquímica del agua del piezómetro.

8. Conclusiones

Este estudio muestra que la geoquímica del agua procedente de las labores de mina inundadas es el resultado de dos procesos que actúan en conjunto: por un lado la disolución de los productos de oxidación de los sulfuros metálicos (que se generaron por su exposición aérea durante las labores de extracción) y, por otro, la disolución de la dolomita y calcita, los minerales principales de roca de caja, que llevan a un proceso de atenuación natural de la acidez del medio, así como la precipitación de metales.

Se ha usado modelización geoquímica para demostrar que la combinación de los dos procesos descritos anteriormente es la responsable de la composición química que presenta el agua en la actualidad. Y también, para estudiar las consecuencias que tienen en el macizo kárstico estos procesos, consiguiendo proporcionar cifras de la cantidad de roca disuelta en este proceso. Por otra parte, y aunque no era el objetivo principal del estudio, se ratifica que el agua de inundación que en su día se bombeaba para hacer posibles las labores de minería subterránea, procede, en parte, de infiltraciones del Río A, lo que concuerda con los resultados obtenidos de las campañas de investigación realizadas en la década de los 80.

Por otra parte, este modelo supone una nueva forma de afrontar tratamientos de prevención y remediación de drenaje ácido de mina, ya que proporciona una base para el cálculo de lechos calizos u otros tipos de tratamientos pasivos, consistentes en la adición de materiales carbonatados al agua contaminada por drenaje ácido. El cálculo previo de la cantidad de material carbonatado necesario para atenuar la acidez, puede prevenir la contaminación de ríos y acuíferos.

Los resultados de la modelización que se presenta en este trabajo, han podido ser contrastados gracias a que se dispone de datos de todo el proceso, y se ha podido comprobar que el resultado obtenido se ajusta a la hipótesis planteada en referencia a los procesos que han tenido lugar en la atenuación natural del acidez del agua, lo que convierte al modelo en un sistema válido y extrapolable a otras zonas.

El estudio de los mecanismos que rigen la aparición del drenaje ácido de mina, así como las posibles formas de tratamiento, ha representado un papel fundamental en el estudio de la geoquímica de aguas. Con este trabajo se aporta un nuevo punto de vista a este problema, con la determinación de los procesos que tienen lugar en la naturaleza y que atenúan la gravedad medioambiental del problema. Así mismo, se aporta un sistema de modelización que puede cuantificar la repercusión de la minería en zonas kársticas, sentando las bases para estudios similares de determinación mediante modelización hidroquímica de la afección de la minería al entorno.

Por último, en el estudio de los datos de química de agua disponibles, se ha encontrado lo que podría ser la evidencia de dos niveles de karstificación importantes que serían los responsables de las variaciones bruscas en la hidroquímica registradas en el piezómetro.

No obstante, debido a la usencia de más datos, y a la imposibilidad de realizar un estudio más profundo, en este trabajo sólo se plantea como hipótesis.

Bibliografía

- Akail, A.; Koldas, S. (2006). Acid Mine Drainage (AMD): causes, treatment and case studies. *Journal of Cleaner Production* 14:1139-1154.
- Blowes, D.W.; Ptacek, C.J.; Jambor, J.L.; Weisener, C.G. (2003). The geochemistry of acid mine drainage. *Teatrise on Geochemistry. Volume 9: Environmental geochemistry.* 9:149-204.
- Custodio, E.; Llamas, M.R. (1976). Hidrología Subterránea. *Editorial Omega.*
- Castendyk, D.N.; Webster-Brown, J.G. (2007). Sensitivity analyses in pit lake prediction, Martha mine, New Zeland: Geochemistry, water-rock reactions and surface adsorption. *Chemical Geology* 244:56-73.
- Castillo, A. (1986). Estudio hidroquímico del acuífero de la vega de Granada. *Tesis Doctoral.*
- Dold, B. (2010). Waste Management. Basic concepts in environmental geochemistry of sulfidic mine-waste management. ISBN: 978-953-7619-84-8:173-198.
- Fernández, S.; Vázquez, A.M.; Delgado, J.; Juncosa, R. (2011). Evolución de la estratificación en el Lago Minero de Meirama (2011). *Revista de la Sociedad Española de Mineralogía* 15:83-84.
- Fernandez-Rubio, R.; Gutierrez del Olmo, A. (1995). Mining drainage and wáter supply under sustainable constraints. International mine water association May 14-18, 1995 Denver.
- González-Ramón, A. (2008). Hidrogeología de los acuíferos kársticos de las sierras de Pegalajar y Mojón Blanco. *Tesis Doctoral.*
- González-Ramón, A.; López-Chicano, M.; Rubio-Campos, J.C. (2012). Piezometric and hydrogeochemical characterization of groundwater circulation in complex karst aquifers. A case study: the Mancha Real-Pegalajar aquifer (Southern Spain). *Environ Earth Sci* 67:923-937.
- Hammarstrom, J. M.; Sibrell, P.L.; Belkin, H.E. (2003). Characterization of limestone reacted with acid-mine drainage in a pulsed limestone bed treatment system at the Friendship Hill National Historical Site, Pennsylvania, USA. *Applied Geochemistry* 18:1705-1721.
- Han, G.; Liu, L.Q. (2004). Water Geochemistry controlled by carbonate dissolution: a study of the river waters draining karst-dominated terrain Guizhou Province, China. *Chemical Geology* 204:1-21.
- López-Geta, J.A. *et al.* (1997). Calidad química y contaminación de aguas subterráneas en España: Periodo 1982-1993. ISBN: 84-7840-306-X.

Lunar, R.; Oyarzan, R. Yacimientos minerales. (1991). Técnicas de estudio – tipos – evolución metalogénica – exploración. *Centro de estudios Ramón Areces, Editoriales S.A.*

Marfia, A.M.; Krishnamurthy, R.V.; Atekwana, E.A.; Panton, W.F. (2004). Isotopic and Geochemical evolution of a ground and surface waters in a karst dominated geological setting: a case study from Belize, Central America. (2004). *Applied Geochemistry* 19:937-946.

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. *U.S. Geological Survey. Modelling Techniques*. 6:43.

Pulido, A. (1989). Caracterización Hidroquímica del campo de Dalias (Almeria). *Tesis Doctoral*.

Rötting, T.S.; Caraballo, M.A.; Serrano, J.A.; Ayora C.; Carrera, J. (2008). Field application of calcite dispersed alkaline substrate (Calcite-DAS) for passive treatment of acid mine drainage with high Al and metal concentrations. *Applied Geochemistry* 23: 1660-1674.

Skousen, J.; Rose, A.; Geidel, G.; Foremar, J.; Evans, R.; Hellier, W. et al. (1998). Handbook of technologies for avoidance and remediation of acid mine drainage.

Webb, John A; Sasowsky, I.D. (1994). The interaction of acid mine drainage with a carbonate terrane: evidence from the Obey River, North-central Tennessee. *Journal of Hydrology* 161: 327 – 346.

Ziemkiewicz, P.; Skoussen, J.; Lovett, R. (1994). Open limestone channels for treating acid mine drainage: A new look at an old idea. *Green Land Articles*.