

*Título: La calidad del agua de los ríos Tinto y Odiel. Evolución temporal y factores condicionantes de la movilidad de los metales. Water quality of Tinto and Odiel rivers. Seasonal evolution and factors controlling metal mobility*

*Autor: Carlos Ruiz Cánovas.*

*Directores: Dr. Manuel Olías Álvarez y Dr. Jose Miguel Nieto Liñán.*

*Centro: Departamento de Geología, Facultad de Ciencias Experimentales. Universidad de Huelva, Huelva.*

*Fecha de Lectura: 18 de Diciembre de 2008.*

*Tribunal: Carlos Tomás Ayora Ibáñez (Presidente), Juan Carlos Cerón García (Secretario), Jorge Luís Loredó Pérez, Maria Joao Batista Farinha, María Carmen Hidalgo Estévez (Vocales).*

*Calificación: Sobresaliente "Cum laude". Doctorado Europeo.*

# La Calidad del Agua de los Ríos Tinto y Odiel. Evolución Temporal y Factores Condicionantes de la Movilidad de los Metales

/ CARLOS RUIZ CÁNOVAS\*

(\*) *Departamento de Geología, Facultad de Ciencias Experimentales. Universidad de Huelva, Huelva.*

## INTRODUCCIÓN

Los ríos Tinto y Odiel discurren en su mayor parte por materiales de la llamada Faja Pirítica Ibérica (FPI), una de las principales regiones metalogénicas del mundo, con unas reservas originales de sulfuros masivos del orden de 1700 millones de toneladas. Debido a las actividades mineras desarrolladas desde tiempos históricos en la zona, ambos ríos están profundamente degradados por los lixiviados generados por el proceso conocido como drenaje ácido de mina (AMD) (Olías *et al.*, 2006). Este impacto ambiental perdurará de forma crónica en ambos ríos debido a la longevidad de los procesos de generación de drenaje ácido de mina (AMD) y la escasez de medidas correctoras llevadas a cabo hasta la fecha (Nieto *et al.*, 2008). Pese a la reapertura de algunas explotaciones mineras en la zona, el desarrollo económico de esta comarca no puede depender únicamente de la minería, sino que tiene que extenderse a otros sectores productivos, como la agricultura, la ganadería u otras actividades industriales, por lo que es necesario disponer de recursos hídricos de buena calidad. Por otro lado, los requerimientos medioambientales de la sociedad son cada vez más elevados, por lo que es inevitable emprender acciones correctoras sobre las áreas degradadas por las actividades mineras. Por ello, es pre-

ciso disponer de la mayor información posible sobre la hidroquímica de los ríos Tinto y Odiel, el alcance de la contaminación por metales y su afectación al estuario para estudiar dichas medidas correctoras.

## OBJETIVOS

A tenor de lo expuesto, este trabajo plantea como principales objetivos generales:

- (a) Definir las características hidroquímicas de los ríos Tinto y Odiel y los procesos que controlan la concentración de contaminantes.
- (b) Estudiar las variaciones estacionales en la calidad de las aguas de los ríos Tinto y Odiel.
- (c) Analizar las variaciones espaciales en la concentración de elementos disueltos en los ríos Tinto y Odiel, así como el comportamiento de los diferentes elementos a lo largo de sus cuencas.
- (d) Estudiar los cambios hidroquímicos en los ríos Tinto y Odiel durante las crecidas.
- (e) Estimar la carga contaminante transportada hasta el estuario, en la fase disuelta y asociada al material en suspensión.

## METODOLOGIA

Con el fin de cumplir los objetivos propuestos, se realizaron 3 tipos de muestreo entre febrero de 2002 y febrero de 2007: a) un muestreo sis-

temático en los ríos Tinto y Odiel antes de su desembocadura en la Ría de Huelva, b) un muestreo espacial a lo largo de la cuenca del río Tinto y c) muestreos durante los eventos de mayor caudal, las crecidas. La toma de muestra se realizó de forma manual durante los muestreos sistemático y espacial, mientras que en el muestreo de las crecidas de ambos ríos las muestras fueron recogidas mediante un automuestreador. Durante los diferentes muestreos se midieron in situ diferentes parámetros físico-químicos: temperatura, pH, conductividad eléctrica (CE), potencial redox (Eh), turbidez y oxígeno disuelto.

En las 719 muestras seleccionadas a partir de los diferentes muestreos, se determinó la concentración elemental disuelta. Sin embargo, a partir de junio de 2006 se recogieron muestras adicionales para la determinación de la concentración total (fase disuelta + particulada) de los diferentes elementos. Los análisis fueron realizados en la Unidad de Análisis Químico de los Servicios Centrales de I+D de la Universidad de Huelva mediante ICP-AES. Los elementos analizados fueron: Al, As, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, S, Se, Si, Sn, Sr, Ti, V y Zn. Además, en algunas de las crecidas se caracterizó el material particulado retenido en los filtros mediante diferentes técnicas minera-

**palabras clave:** Drenaje Ácido de Mina, Movilidad de Metales. **key words:** Acid Mine Drainage, Metal Mobility.

lógicas (XRD y SEM-EDS).

## DISCUSIÓN DE RESULTADOS

### Características Hidroquímicas de los Ríos Tinto y Odiel

El río Tinto en Niebla presenta un elevado grado de contaminación, con valores de pH inferiores a 3,0 la mayor parte del año y una elevada concentración de sulfatos y metales disueltos (1451 mg/L de sulfatos, 157 mg/L de Fe, 77 mg/L de Al, etc). En Gadea, unos 12 km aguas arriba, las condiciones son más ácidas y oxidantes. El río Odiel a su paso por Gibraleón muestra menores niveles de contaminación. El pH del agua oscila entre 3,3 y 3,8 la mayor parte del año, y una menor concentración de elementos disueltos que el río Tinto (712 mg/L de sulfatos, 37 mg/L de Al, 7,5 mg/L de Fe, etc.). Los bajos valores de pH registrados durante la mayor parte del año en ambos ríos se deben al tamponamiento por la precipitación de minerales de Fe, y posibilita la presencia en disolución de elevadas concentraciones de metales tóxicos. Las altas concentraciones de Fe, Al y Mn hacen que los valores de acidez potencial sean elevados y agrava el impacto en las aguas del estuario de la Ría de Huelva.

La concentración de Ni y Mn es muy similar en ambos ríos y, proporcionalmente, es mucho mayor en el Odiel. Esto parece debido a factores litológicos por la mayor abundancia de mineralizaciones hidrotermales de Ni y Mn en la cuenca del Odiel (Cánovas et al., 2007). También se observa un ligero enriquecimiento en metales base en el río Odiel en relación al Tinto. Las mayores diferencias entre ambos ríos se producen respecto a Fe y As. La concentración de ambos elementos en el río Tinto es muy superior, debido a los mayores procesos de neutralización y, por tanto, una intensa precipitación de fases minerales de Fe en la cuenca del río Odiel, de forma que en este sistema la capacidad de tamponamiento del Fe está casi agotada. La concentración de As en el Odiel es mucho más baja debido a su fuerte tendencia a adsorberse/coprecipitar con el Fe.

### Evolución Temporal de la Calidad del Agua

La calidad del agua de los ríos Tinto y Odiel sigue un patrón estacional, la

concentración de la mayoría de elementos es menor durante el invierno y aumenta progresivamente durante la primavera y el verano, época en la que la oxidación de los sulfuros es máxima, por lo que los lixiviados que se generan en las zonas mineras alcanzan los mayores niveles de contaminación. En el periodo seco los vertidos mineros constituyen la principal aportación a los ríos. La intensa evaporación durante el estiaje provoca la sobresaturación de diversas sales sulfatadas, precipitando sobre el cauce de ambos ríos y en las zonas mineras. La redisolución de estas sales con las primeras lluvias del otoño provoca la liberación de la acidez, sulfatos y metales que contienen, registrándose los niveles de contaminación más elevados del año (Oliás et al., 2004). La duración y los niveles de contaminación durante este proceso de lavado de sales evaporíticas depende de la distribución de las precipitaciones.

Una vez eliminadas estas sales, a finales del otoño y principios del invierno cuando los caudales de los ríos son mayores, aumentan los valores de pH y se registran los valores mínimos de concentración de sulfatos y metales tóxicos. En primavera vuelven a aumentar los niveles de contaminantes, cerrando el ciclo de la variación anual de la hidroquímica en los ríos Tinto y Odiel. La calidad del agua de ambos ríos también sufre cambios interanuales de forma que los años hidrológicos secos presentan los valores de concentración media de contaminantes más elevados. Otros factores que afectan puntualmente a las características hidroquímicas son los desembalses desde las grandes presas existentes, que suponen una mejora de la calidad del agua.

### Variaciones Hidroquímicas Durante las Crecidas de los Ríos Tinto y Odiel

Las características hidroquímicas de ambos ríos durante las crecidas están afectadas por diversos procesos, entre ellos el lavado de las sales evaporíticas formadas después del periodo seco, la dilución por escorrentía superficial, la precipitación de fases minerales de Fe, procesos de adsorción/coprecipitación, variaciones en la contribución relativa de los diferentes aportes, la distribución de las precipitaciones en sus cuencas, los desembalses e, incluso,

si el desembalse se produce por el aliviadero o el desagüe de fondo (Cánovas et al., 2008).

Se identifican dos etapas en el proceso de lavado de sales. Las primeras precipitaciones provocan un lavado de las sales más solubles y aumenta bruscamente la concentración disuelta de la mayoría de elementos, especialmente Fe y As. Sin embargo, la concentración de Na y Sr disminuye bruscamente debido a su bajo contenido en las sales solubles y su elevada concentración en el agua durante el estiaje, especialmente en el río Tinto. En una segunda etapa, mientras la concentración de la mayoría de los elementos se mantiene constante o disminuye ligeramente, la de Fe, As y Pb continúa aumentando, debido probablemente a la disolución de minerales menos solubles por la acidez liberada durante los procesos de lavado. La duración del proceso de lavado de sales depende de la distribución e intensidad de las precipitaciones, entre una y tres semanas en las avenidas estudiadas. Una vez eliminadas el factor más importante en las características químicas del agua es la dilución, que va cobrando importancia conforme aumentan las precipitaciones.

La mayoría de los elementos disminuyen su concentración durante las crecidas, aunque no con la misma intensidad. Estas diferencias parecen ser debidas a cambios en la contribución relativa de los aportes, más que a procesos de sorción sobre las fases minerales de Fe precipitadas. Por el contrario el Ba y el Pb aumentan su concentración durante las crecidas. La concentración de Ba parece estar controlada por la precipitación de barita, mientras que en el caso del Pb, su solubilidad no parece completamente condicionada a la concentración de sulfatos en las aguas. Durante el lavado de sales, es común que se produzca un incremento de la concentración de Pb coincidiendo con el aumento de sulfatos y el resto de metales. Por tanto parece evidente que otros mecanismos puedan condicionar la solubilidad de este elemento en las aguas.

Las crecidas provocan también la resuspensión de los sedimentos depositados en el lecho de ambos ríos, donde una gran cantidad de metales quedan retenidos. Además, si se alcanzan valores elevados de pH, se produce la precipitación de

fases minerales de Fe. Por ello, el aumento de caudal, a menudo provoca una disminución de la contaminación en la fase disuelta, aumentando sin embargo la contaminación en la fase particulada, siendo especialmente importante para Fe, As, Ba, Pb, Cr, etc.

### **Evaluación de la Carga Contaminante Transportada por los Ríos Tinto y Odiel**

En cuanto a los metales tóxicos disueltos, en el río Odiel la mayor carga contaminante corresponde al Al (media próxima a 3000 ton/año), seguida de Zn (823 ton/año), Fe (569 ton/año), Mn (563 ton/año), Cu (390 ton/año) y, a bastante distancia, Co (19 ton/año). Aunque menores, las cantidades transportadas de As, Cd, Pb y Cr pueden ser muy importantes desde el punto de vista toxicológico. En el río Tinto, entre los metales tóxicos el Fe es el que supone una mayor cantidad (4427 ton/año) seguido de lejos por Al (635 ton/año), Zn (435 ton/año), Cu (406 ton/año) y Mn (218 ton/año). Los aportes de As, Cd, Co, Cr, Ni y Pb son menores de 10 ton/año.

El río Odiel es la principal fuente de metales y sulfatos a la Ría de Huelva, con el 72% del aporte de Mn y entre el 60 y 65% del aporte de sulfatos, Al, Cd, Co, Ni y Zn. La contribución relativa de Cu por ambos ríos fue similar durante el periodo de estudio, mientras que el Cr (58%) y especialmente Fe (89%) fueron transportados de forma mayoritaria por el Tinto. El aporte de Cu, Cd y Zn al estuario es superior al aporte realizado por algunos ríos como el Sena, el Rin y el Elba, que drenan algunas de las áreas más industrializadas de Europa. Las cantidades aportadas por los ríos Tinto y Odiel suponen aproximadamente el 8% del Cu y el 22% del Zn que llega hasta los océanos según las estimaciones del GESAMP (1987).

En el periodo en el que se analizó la concentración total se comprueba que el aporte de contaminantes se produce eminentemente en forma disuelta. En el Tinto, tan sólo se supera el 5% del total asociado al material particulado para As y Pb. En el Odiel, el aporte a través del material en suspensión sólo es superior al 5% para As (5,4%), Al (5,7%), Fe (13%) y Cr (32%). El papel de las crecidas en los procesos de transporte de contaminantes es muy importan-

te. La duración de estos eventos es muy escasa, sólo unos pocos días al año, pero pueden llegar a transportar una gran cantidad de contaminantes, tanto en forma disuelta como particulada. Así en octubre de 2004, el río Tinto transportó el 65% del aporte anual disuelto de Mn y aproximadamente el 50% de Al, Cu, Cd, Fe, Zn, etc., mientras que en octubre de 2006 el transporte medio de As y Pb a través del material particulado fue 17 y 5 veces superior respectivamente, al transporte realizado en la fase disuelta.

### **REFERENCIAS**

Cánovas C.R., Olías M., Nieto J.M., Sarmiento A.M. & Cerón J.C (2007) *Hydrogeochemical characteristics of the Odiel and Tinto rivers (SW Spain). Factors controlling metal contents. Science of the Total Environment*, 373, 363-382.

\_, Hubbard C.G, Olías M, Nieto, J.M., Black S. & Coleman M.L. (2008) *Hydrochemical variations and contaminant load in the Río Tinto (Spain) during flood events. Journal of Hydrology*, 350 (1-2), 24-40.

GESAMP, (1987) *Land/sea boundary flux of contaminants: contributions from rivers. Reports and Studies No. 32. IMO/FAO/UNESCO/WMO/WHO/IAEA/UN/UNEP. Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Pollution. Paris.*

Nieto J.M., Sarmiento A.M., Olías M., Cánovas C.R., Riba I., Kalman J. & Delvalls T.A. (2008) *Acid mine drainage pollution in the Tinto and Odiel rivers (Iberian Pyrite Belt, SW Spain) and bioavailability of the transported metals to the Huelva estuary. Environment International*, 33, 445-455.

Olías M., Nieto J. M., Sarmiento A. M., Cerón J. C. & Cánovas C. R. (2004) *Seasonal water quality variations in a river affected by acid mine drainage: The Odiel river (south west Spain). Science of the Total Environment*, 333, 267-281.

\_, Cánovas C., Nieto J. M. & Sarmiento A. M. (2006) *Evaluation of the dissolved contaminant load transported by the Tinto and Odiel rivers (South West Spain). Applied Geochemistry*, 21, 1733-1749.