

Evaluación de la movilización del As procedente de los residuos mineros abandonados de una zona semiárida (Rodalquilar, Almería)

A. Navarro^{1,*}, A. Martín¹

(1) Departamento de Mecánica de Fluidos, Universidad Politécnica de Cataluña (UPC), Colón 7-11, 08222-Terrassa (Barcelona).

* Autor de correspondencia: A. Navarro [navarro@mf.upc.edu]

> Recibido el 13 de noviembre de 2014 - Aceptado el 17 de julio de 2015

Navarro, A., Martín, A. 2015. Evaluación de la movilización del As procedente de los residuos mineros abandonados de una zona semiárida (Rodalquilar, Almería). *Ecosistemas* 24(2): 76-89. Doi.: 10.7818/ECOS.2014.24-2.12

Se han realizado trabajos de campo y estudios de laboratorio así como un modelo matemático de simulación a fin de evaluar la movilización del As a largo plazo a partir de un depósito de residuos, que se encuentra junto a la antigua mina de Rodalquilar (Almería). La lixiviación de los residuos mineros en columna muestra la movilización del As en concentraciones que oscilan entre 30.9 y 1.2 mg/L, con valores de pH comprendidos entre 7.9 y 8.2 y asociados a fluidos que muestran conductividades eléctricas de 425 a 22 100 μ S/cm. La movilidad de algunos metaloides tales como arsénico parece estar producida por la meteorización de la piritita arsenical, presente en los residuos mineros, la jarosita y los oxi-hidróxidos de hierro, donde el arsénico también aparece en cantidades apreciables. En esta zona las aguas subterráneas muestran altas concentraciones de Al, As, Cd, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Se, Sb y Zn, que superan los criterios de calidad del agua para el consumo humano. Destaca la concentración alcanzada por el As en todo el acuífero y que llega a niveles de 0.2 mg / L. La disolución de la ferrihidrita en las zonas de bajo potencial redox podría explicar la existencia de cantidades apreciables de As, Fe y otros metales en el agua subterránea. El código MODFLOW se ha empleado para simular el transporte de As en el acuífero de Rodalquilar. Los resultados de la simulación indican que el principal mecanismo de control de contaminantes en el medio saturado, además de la dispersión hidrodinámica es la adsorción del As en los oxi-hidróxidos de Fe del acuífero. Las simulaciones realizadas sugieren un aumento progresivo de las concentraciones de As en el agua subterránea durante muchos años.

Palabras clave: arsénico; lodos; residuos mineros; Rodalquilar

Navarro, A., Martín, A. 2015. Evaluation of As mobilization from abandoned mine wastes of a semi-arid area (Rodalquilar, Almería). *Ecosistemas* 24(2): 76-89. Doi.: 10.7818/ECOS.2014.24-2.12

Field and laboratory studies and mathematical modeling were used in order to assess the long-term mobilization of As from an uncontrolled tailings deposit, located next to the old mine of Rodalquilar (Almería). Leaching mine wastes by column experiments indicates the possible movement of As at concentrations ranging between 30.9 and 1.2 mg /L, and pH values between 8.24 and 7.9, in a saline leachate character and showed electrical conductivities of 425-22 100 μ S/cm. The mobility of some metalloids such as arsenic may be produced by the weathering of arsenian pyrite, present in the mine wastes in appreciable amounts, and jarosite and Fe oxy-hydroxides, where the arsenic appears in appreciable amounts. In this area groundwater showed high concentrations of Al, As, Cd, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Se, Sb and Zn, which exceed water quality criteria for human consumption. Highlights the extent reached by As contamination detected throughout the aquifer and with concentrations reaching 0.2 mg /L. The dissolution of Fe oxy-hydroxides in areas of low redox potential could explain the existence of appreciable amounts of As, Fe and other metals dissolved in groundwater. MODFLOW modeling code simulated the transport of As in the aquifer of Rodalquilar and indicated that the main pollutant control mechanism, in addition to the hydrodynamic dispersion is adsorption on Fe oxy-hydroxides. The results suggest a progressive increase in the concentrations of As in groundwater for years.

Key words: arsenic; tailings; mine wastes; Rodalquilar

Introducción

Los problemas de contaminación a causa de la minería metálica han sido objeto de estudio en numerosos lugares del mundo. (Fürstner y Wittmann 1979; EPA 1996; McGregor et al. 1998; Blowes y Jambor 1990; Dold y Fontboté 2001; Lothmoser 2003; Jambor et al. 2003; Navarro et al. 2004; Romero et al. 2007; Caro-Moreno y Jiménez-Cantizano 2013). Los elementos contaminantes así como su concentración en el medio dependen, entre otros factores, de las concentraciones de los mismos y de la naturaleza de cada depósito mineral (Seal y Foley 2002). Por ello, cuando los

residuos generados (escombreras o "waste rock dumps", residuos de concentración o "tailings" y escorias de fundición) no se disponen de forma adecuada sobre el terreno, las actividades mineras ligadas a la explotación de sulfuros pueden generar importantes problemas de contaminación de suelos y aguas subterráneas.

En el caso de Rodalquilar los residuos mineros se generaron por el empleo del método de cianuración, que permite concentrar el Au a partir de una mena, donde los contenidos del metal suelen ser muy bajos (1-10 mg/kg). Se trata de un proceso empleado desde finales del siglo XIX y que se basa en el uso de una

disolución de cianuro potásico o sódico que disuelve el oro y la plata presente en la mena, mientras que la mayoría de los demás componentes metálicos permanecen inalterados. En Rodalquilar, se utilizó el cianuro potásico, después de la trituración y molienda del cuarzo aurífero, en la llamada planta “Denver”, que era capaz de procesar hasta 600 t/día, hasta generar la mayor parte de los residuos actuales (Hernández 2002). Además del cianuro potásico, empleado a razón de 0.5 kg/t de mena, el principal aditivo que se utilizó en el proceso de cianuración fue la cal común, que confirió el carácter alcalino a los residuos generados.

La influencia del clima en la movilización de los contaminantes presentes en los residuos mineros es notable y está asociada a la disponibilidad de agua, para producir drenajes de carácter ácido. Este factor puede ser crítico en climas áridos, donde el posible efecto de dilución producido por la precipitación puede ser muy limitado (McLemore 2008; Anawar 2013). Así, en las regiones semi-áridas, como el área de Rodalquilar, la evapotranspiración potencial supera a la precipitación a lo largo del año y, por tanto, la posibilidad de generación de drenajes ácidos queda circunscrita a periodos temporales, a veces, muy limitados. Además, la meteorización y la lixiviación de elementos contaminantes puede ser mucho menos intensa en ambientes áridos o semi-áridos (Wray 1998; Navarro et al. 2004). También, la existencia de altos índices de evaporación en estas regiones puede resultar en un incremento de la alcalinidad de las aguas superficiales y del agua intersticial en la zona no saturada de los acuíferos. En general, las aguas de mina y/o lixiviados producidos por el drenaje de residuos ricos en sulfuros suelen tener un menor pH y un mayor contenido metálico en climas áridos que los producidos en climas húmedos (Plumlee et al. 1999; Cidu et al. 2013). Por el contrario, suele haber una mayor capacidad de atenuación de la contaminación a causa de los ambientes alcalinos superficiales y de la formación de costras calcáreas en suelos y sedimentos.

En el caso de yacimientos de metales preciosos de carácter “epitermal”, como el de Rodalquilar la mineralización explotada se suele caracterizar por la asociación geoquímica Au-Ag-Cu-As-Bi-Te-Sn, elementos que tienden a mobilizarse hacia los suelos, sedimentos, aguas superficiales y aguas subterráneas. Los drenajes de las explotaciones auríferas de estas características suelen presentar valores de pH que oscilan entre 2.0 y 8.9, concentraciones de Fe entre 0.01 y 50 000 mg/L, de Al entre 0.001 y 5000 mg/L, concentraciones de sulfatos de 100 000 mg/L y cantidades significativas de Al, Cu, Zn, Co, Ni, Cd y As (Seal y Hammarstron 2003). En casos similares, la migración de contaminantes como As, Cu, Zn, Pb y Cd está controlada por la existencia de fases secundarias, que para el caso del As pueden ser sulfo-arseniato de hierro más o menos amorfos, o la asociación del metaloide con jarosita-beudantita, schwertmanita u oxi-hidróxidos de Fe (Frau y Ardaul 2003; Fukushima et al. 2003; Gieré et al. 2003).

En cuanto a las fases sólidas en las que se presenta el As, se trata de un elemento relativamente abundante en la naturaleza ya que forma parte de numerosos minerales, siendo entre ellos los más abundantes: arsenopirita (FeAsS), realgar (AsS) y oropimente (As₂S₃) (Smedley y Kinniburgh 2002; Henke 2009). Se trata de minerales habitualmente presentes en yacimientos hidrotermales, “sedex” (sedimentario-exhalativo) y “VHMS” (yacimientos de sulfuros masivos vulcanogénicos). No obstante, en numerosas zonas mineralizadas donde se detecta As, su procedencia no está en la arsenopirita (especie generalmente más abundante), sino que procede de piritas arsenicales (Nordstrom 2000), pudiendo también formar parte de otros sulfuros en cantidades apreciables (calcopirita, galena, marcasita, etc.), ya que es capaz de substituir al S en sus diferentes estructuras cristalinas. Por otro lado, también se han detectado importantes cantidades de As adsorbido sobre óxidos e hidróxidos de Fe, cuando éstos proceden de la oxidación de sulfuros metálicos, o bien de sulfatos como la jarosita (Fukushi et al. 2003) y sulfoarseniato producidos por la meteorización de residuos mineros (Gieré et al. 2003).

En ambientes oxidantes la forma predominante en solución del arsénico es el arseniato (H_nAsO₄ⁿ⁻³), generalmente presente en el rango habitual de pH de las aguas subterráneas, aunque la forma neutra H₃AsO₄⁰ y la especie AsO₄⁻ pueden existir a pH muy bajo o condiciones altamente alcalinas, respectivamente. En ambientes reductores la forma predominante suele ser el arsenito (H_nAsO₃ⁿ⁻³), encontrándose dichas condiciones en aguas subterráneas ricas en materia orgánica o en emplazamientos contaminados. Por otro lado, la precipitación de fases minerales del arsénico no suele ser muy frecuente en aguas subterráneas a causa de la alta solubilidad de las especies más frecuentes. Sin embargo, la coprecipitación del arsénico con otros minerales comunes en los suelos y sedimentos, como son los oxi-hidróxidos de Fe, Mn y Al, sulfatos y los sulfuros, puede ser un posible sumidero del arsénico en los suelos y las aguas subterráneas (Frau y Ardaul 2003; Sracek et al. 2004; Bednar et al. 2005; Kwong et al. 2007; Stollenwerk et al. 2007; Frau et al. 2009; Romero et al. 2010). Dichos óxidos e hidróxidos de Al, Fe y Mn, pueden convertirse a su vez en fuentes potenciales de contaminación, si se producen procesos de disolución reductiva o simplemente de desorción (Smedley y Kinniburgh 2002; Bodénan et al. 2004; Slowey et al. 2007; Drahotá et al. 2012). Los objetivos fundamentales de este trabajo se han centrado en lo siguiente:

- Caracterizar los residuos mineros abandonados de Rodalquilar (Almería).
- Evaluar la movilidad del As y otros contaminantes a partir de ensayos de lixiviación en columna.
- Evaluar la incidencia ambiental de los residuos en los sedimentos y las aguas subterráneas.
- Modelizar el comportamiento del arsénico en las aguas subterráneas mediante un modelo de simulación.

Material y métodos

Marco físico

El área estudiada se sitúa en el valle de Rodalquilar, al este de la provincia de Almería, en el Parque Natural de Cabo de Gata-Níjar (Fig. 1). El valle ocupa una superficie aproximada de 10 km² y tiene una sección longitudinal máxima de unos 5 km, estando atravesado por una red hidrográfica que se encaja de suroeste a noreste en una serie de ramblas que cerca de la Cortijada de la Ermita, se unen para formar la Rambla del Playazo, la cual desemboca un kilómetro aguas abajo en el mar (Playa del Playazo). Estas ramblas están secas la mayor parte del año, circulando agua superficial muy excepcionalmente y siempre coincidiendo con lluvias torrenciales. La precipitación media anual en esta zona, determinada a partir de los datos del Observatorio del Aeropuerto de Almería (INM), es de 196 mm, mientras que la temperatura media anual es de 18.7°C. La evapotranspiración potencial, calculada a partir del método de Thornthwaite, es de 933 mm/año. El papel de la Climatología resulta de gran importancia en zonas semi-áridas, como en el área estudiada, ya que puede conducir a la dispersión mecánica de partículas contaminantes de pequeño tamaño a causa de la acción del viento, provocando un progresivo desmantelamiento de los depósitos de residuos. Además, en este tipo de áreas climáticas la incidencia de fenómenos de precipitación concentrados en pocas horas y con una gran intensidad puede llevar a la erosión de las escombreras o diques de estériles, produciéndose un importante transporte sólido que contamina los sedimentos fluviales y las aguas superficiales.

Las mineralizaciones de oro de Rodalquilar, constituyen un conjunto de yacimientos “epitermales” asociados a un complejo volcánico de calderas, perteneciente al campo volcánico mioceno de Cabo de Gata en la provincia de Almería, en el extremo sud-oriental de las Cordilleras Béticas (Pineda 1984; Arribas et al. 1995; Arribas 1998). Este campo volcánico discurre paralelo a la costa a lo largo de unos 24 km y con una extensión lateral de unos 5 km (Hernández 2002). La edad del complejo, formado por rocas volcánicas calcoalcalinas, de naturaleza petrológica variable desde andesitas piroxénicas hasta riolitas (Arribas 1998), oscila entre los 7 y los 15 Ma. Los yacimientos

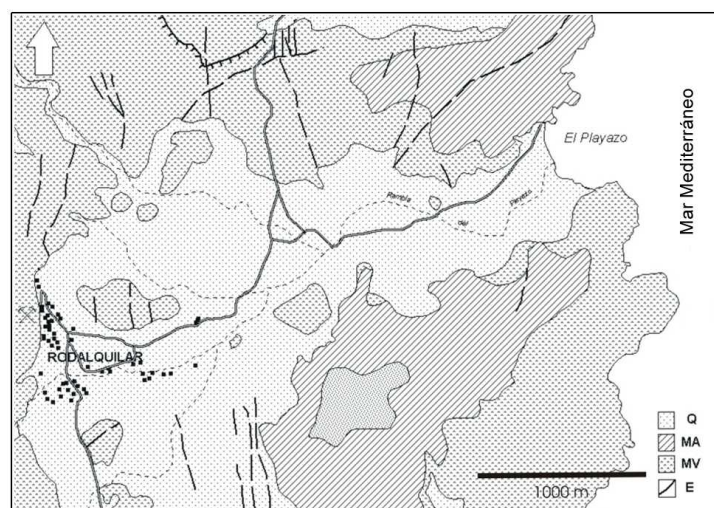


Figura 1. Mapa geológico sintético de la zona del Valle de Rodalquilar. E: falla, MV: materiales volcánicos, MA: calizas, calcarenitas, margas y conglomerados miocenos, Q: glaciares y depósitos aluviales cuaternarios. Modificado de [Arribas \(1993\)](#).

Figure 1. Synthetic geological map of the Rodalquilar valley. E: fault, MV: volcanic materials, MA: limestone, calcarenite, marl and Miocene conglomerates Q: glaciares and Quaternary alluvial deposits. Modified from [Arribas \(1993\)](#).

de oro están asociados a filones de cuarzo con Pb-Zn-Ag-(Au) de baja-media sulfuración y a las mineralizaciones de Au-(Cu-Te-Sn) de alta sulfuración, enclavadas en el Cerro Cinto ([Arribas 1998](#)).

Sobre los materiales volcánicos se disponen unos depósitos transgresivos también miocenos (Tortonense-Messiniense), formados por calizas arrecifales, calcarenitas bioclásticas, margas y conglomerados ([IGME 1981](#); [Arribas 1993](#)). En el Valle de Rodalquilar, todas las formaciones miocenas están parcialmente recubiertas por sedimentos cuaternarios formados por glaciares y por depósitos aluviales de las ramblas, constituidos por arenas, limos y gravas. El espesor de los materiales cuaternarios, se estima que puede alcanzar hasta los 20 metros de profundidad. La mayor parte de los residuos mineros se han generado por la explotación de las mineralizaciones de alta sulfuración en el Cerro Cinto, y en menor medida, por la explotación selectiva de los filones de media y baja sulfuración. Así, durante el periodo 1930-1936 y durante el periodo 1943-1966 (Empresa Nacional Adaro), se produjeron del orden de 1 500 000 t de lodos de cianuración, que actualmente (2014) cubren una superficie aproximada de 0.5 km² con un espesor medio de 7m ([Fig. 1](#)). Dichos residuos se han depositado sobre los materiales aluviales de la Rambla del Playazo, constituyendo un foco permanente de contaminación.

En el Valle de Rodalquilar parecen existir dos sistemas acuíferos: un acuífero cuaternario de tipo libre y un acuífero profundo confinado o semiconfinado. El acuífero cuaternario está formado por los materiales aluviales que rellenan el valle, así como por los derrubios de piedemonte que han generado los glaciares existentes. La recarga del acuífero se produce principalmente por infiltración de la precipitación y también por infiltración de los esporádicas escoorrentías superficiales que se originan durante los periodos de precipitación intensa. Las principales salidas de agua del acuífero aluvial se producen por bombeos (pozos y norias) y directamente al mar. La transmisividad del acuífero, evaluada mediante ensayos de bombeo, proporciona valores comprendidos entre 6 y 10 m²/día, lo que permite la extracción de caudales no muy elevados que se emplean en la Agricultura y en las escasas actividades ganaderas que todavía perviven en esta zona. Los niveles freáticos se sitúan a profundidades de 6-14 m y a unos 30-40 m de profundidad en el acuífero inferior. Se ha estimado una velocidad de Darcy media en el sistema cuaternario del orden de 0.021 m/día, y una velocidad de poro de 0.21 m/día, para una porosidad media del 10%.

Muestreo y análisis

Para caracterizar esta antigua zona minera se han llevado a cabo distintas campañas de muestreo de residuos, suelos y sedimentos realizadas entre 2004 y 2012. Se tomaron un total de 32 muestras, extraídas a 0.20 m de profundidad que cubren la mayor parte de la zona de estudio. Del conjunto de muestras sólidas 16 corresponden a residuos mineros ([Fig. 2](#)) y las otras 16 son suelos y sedimentos. En el caso de los sedimentos las muestras se tomaron en el centro del cauce de la Rambla del Playazo, y en la [Fig. 3](#) se puede ver la distribución espacial de las muestras analizadas, a lo largo de la zona estudiada. Las muestras de los residuos mineros corresponden a la siguiente numeración: R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9, R10, R11, R12, R13, R14, R15 y R32, estando ubicadas en la masa de residuos existente en las inmediaciones del pueblo de Rodalquilar. Por otro lado, los sedimentos corresponden a las muestras RS16, RS17, RS18, RS19, RS20, RS21, RS22, RS23, RS24, RS25, RS26, RS27, RS28, RS29, RS30 y RS31. También se ha realizado una granulometría para cada una de las muestras disponibles, mediante el empleo de una tamizadora RETSCH modelo AS200 y se ha calculado la porosidad de las muestras mediante el método de desplazamiento en probeta. También se ha calculado la densidad aparente y el valor de la capacidad de campo para cada una de las muestras disponibles. La capacidad de campo se ha evaluado mediante los datos granulométricos obtenidos y el programa Soilpar ([Acutis y Donatelli 2003](#)). Este programa realiza estimaciones de los parámetros del suelo, utilizando los métodos British Soil Survey SUBSOIL (BSS SUBSOIL) y British Soil Survey TOPSOIL (BSS TOPSOIL), que estima los parámetros de la capacidad de campo (CC) y del punto de marchitez (PMP), entre otros.

La composición química total de las muestras, tras su cuarteado, secado y molienda, se ha determinado mediante activación neutrónica (INAA), analizándose los siguientes elementos: Au, Ag, As, Ba, Br, Ca, Co, Cr, Cs, Fe, Hf, Hg, Ir, Mo, Na, Ni, Rb, Sb, Sc, Se, Sn, Sr, Ta, Th, U, W, Zn, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb y Lu. Mediante digestión ácida y posterior espectrometría de emisión atómica con plasma acoplado por inducción (ICP-AES), se determinaron: Ag, Cd, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Zn, Al, Be, Bi, Ca, K, Mg, P, Sr, Ti, V, Y y S, en Actlabs (Ontario, Canadá).

En las aguas subterráneas se muestrearon 15 puntos que coinciden con la totalidad de pozos en explotación y norias existentes y dos lagunas, así como el agua marina. Los pozos muestreados son en su mayoría captaciones de uso agrícola y pozos abandonados de gran diámetro con una profundidad media que no suele superar los 14m y niveles piezométricos situados a unos 6-14 m de profundidad, tomándose en cada punto dos muestras de agua ([Fig. 4](#)). En la primera y después de acidificarla a pH=2,



Figura 2. Detalle de los lodos de cianuración de Rodalquilar.

Figure 2. Detail of cyanidation sludges of Rodalquilar.

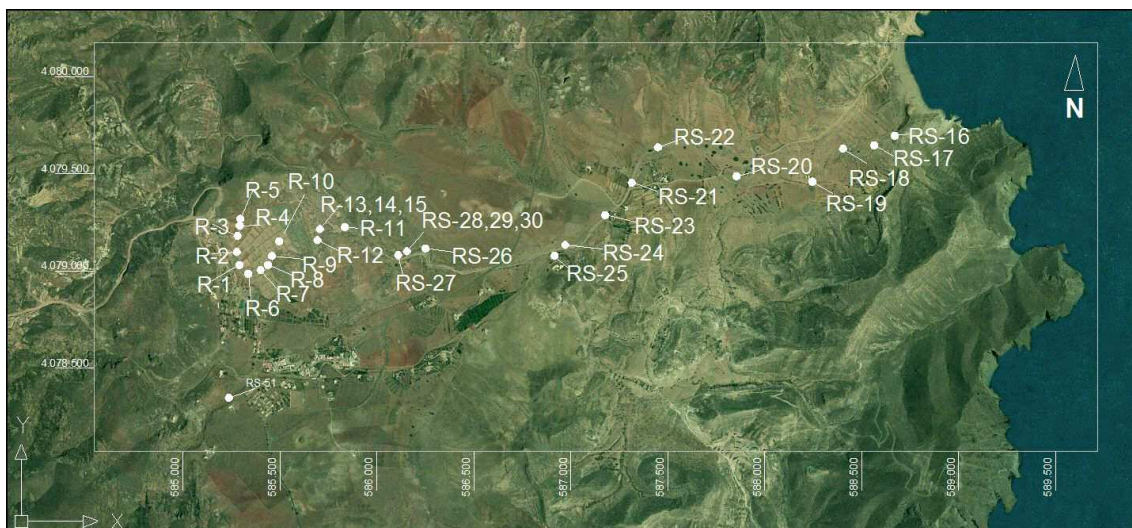


Figura 3. Puntos de muestreo de los residuos mineros y sedimentos. RS32: situado junto a RS1, RS31: situado fuera de la zona enmarcada.

Figure 3. Sampling Sites of mining waste and sediment. RS32: next to RS1, RS31: outside the framed area.

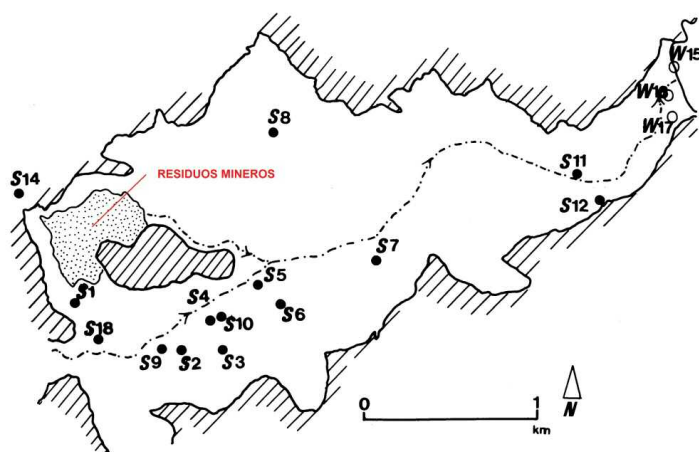


Figura 4. Puntos de muestreo de las aguas subterráneas, lagunas (muestras W16 y W17) y agua marina (W15). S13: situado a 200 m al W de Rodalquilar.

Figure 4. Sampling points of groundwater, lakes (W16 and W17 samples) and seawater (W15). S13: situated 200 m to the W of Rodalquilar.

se determinaron mediante ICP-AES e ICP-MS: K, Ca, Mg, Fe, Ba, Li, Sr, Ni, Cr, Na, P, S, Si, Al, Pb, Zn, Ti, Sn, V, U, Cu, Mn, Cd, Mo, Co, Be, Au, Bi, Ag, Ga, Ge, Y, Zr, Ru, Pd, In, Te, Cs, Pt, Sb, Hg, As y Se. Al mismo tiempo y a partir de una segunda muestra, no acidificada, se analizaron mediante cromatografía iónica los aniones fundamentales, midiéndose pH, Eh Temperatura y conductividad eléctrica (EC) en el campo. Los análisis químicos se llevaron a cabo en los laboratorios de la Universidad de Barcelona y Actlabs (Ontario, Canadá). El error obtenido por balance iónico en dichos análisis no supera el 5% en la mayor parte de las muestras.

Para estudiar la movilización de los contaminantes presentes en los residuos mineros, se ha realizado una experiencia de lixiviación en una columna de 3 m de altura y 0.19 m de diámetro interno (Fig. 5). Los fluidos procedentes de las distintas lixiviaciones se han analizado mediante ICP-MS, con el fin de determinar los siguientes elementos: Li, Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ge, As, Se, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, I, Cs, Ba, Hg, Pb, así como los aniones mayoritarios mediante cromatografía iónica y los bicarbonatos mediante valoración con HCl. También se midieron "in situ": pH, Eh Temperatura y conductividad eléctrica (EC). Dichas determinaciones se han contrastado con la



Figura 5. Detalle de la columna empleada en los ensayos de lixiviación.

Figure 5. Detail of column used in the leaching tests.

muestra de referencia NIST 1640 y se realizaron en los laboratorios antes mencionados. El ensayo consistió en introducir una cantidad conocida de agua poco mineralizada por la parte superior de la columna para simular distintos episodios lluviosos. A medida que el frente de humedad va avanzando por la columna (Fig. 5), se recogen las muestras que salen por las diferentes tomas del equipo. El tipo de residuo utilizado para la realización del ensayo es el R-32, cuya composición se puede consultar en la Tabla 3. Este ensayo de lixiviación tuvo una duración de 60 días, durante el cual se extrajeron muestras de lixiviados, los días 0, 8, 14, 22, 29, 42, 53 y 60. Una descripción más detallada de este tipo de ensayos aparecen en Navarro et al. 2006; 2011.

Para simular el transporte de As en el acuífero aluvial de Rodalquilar, se ha empleado el programa Visual MODFLOW (Waterloo Hydrogeologic 2006). Para la realización de la simulación, se ha utilizado también el paquete MT3D, que calcula el transporte de solutos y permite abordar problemas de transporte de contaminantes. Para simular el fenómeno del transporte de los contaminantes se han tenido en cuenta los efectos de advección, el efecto de la dispersión mecánica y el de la difusión molecular. Además, el programa considera distintos tipos de reacciones físico-químicas que pueden tener lugar entre el medio y los contaminantes, como puede ser la adsorción e intercambio iónico, hidrólisis, procesos de biodegradación y otros fenómenos de degradación que puedan ser simulados mediante reacciones cinéticas de primer orden. Asimismo se pueden fijar diferentes condiciones de contorno y fuentes externas o sumideros.

Resultados

Los análisis químicos de los residuos y sedimentos muestran concentraciones elevadas de As, Sb, Cu, Pb y Zn, entre otros metales (Tabla 1). Así, para los residuos el As tiene una concentración media de 720.5 mg/kg y una concentración máxima de 1410 mg/kg. En el caso del Sb y Cu las concentraciones medias son de 150.4 y 208.3 mg/kg, respectivamente, mientras que para el Pb y el Zn los valores medios son muy altos, llegando a 1098.1 y 489.6 mg/kg, respectivamente. En relación con los suelos y sedimentos, el As alcanza una concentración media de 345.1 mg/kg y un valor máximo de 794 mg/kg, valores del orden de la mitad de los alcanzados en los residuos mineros. En cuanto al Sb y Cu, los valores medios son de 53.5 y 177.2 mg/kg, respectivamente. Para el Pb y Zn también se detectan valores medios bastante elevados y que llegan a los 363.6 mg/kg en el caso del Pb y a los 245.2 mg/kg en el caso del Zn.

Como puede observarse en la Tabla 1, hay ciertos elementos que superan los valores máximos establecidos en las normas Holandesas de suelos contaminados, en relación con los valores de intervención. En el caso del arsénico, el valor de intervención está fijado en 55 mg/kg, que se supera en cada una de las 30 muestras, hallándose valores próximos a este límite en algunas de ellas: R6 y RS20, con valores de 71.5 mg/kg y 61.3 mg/kg, respectivamente. Aunque por norma general la concentración de arsénico encontrada en las muestras, es muy superior. Para el caso del cobre y del cinc, los valores de intervención se encuentran establecidos en 190 mg/kg y 720 mg/kg, respectivamente. En ambos casos, existen cuatro muestras que superan estos límites, siendo éstas R5, R6, R7 y RS31 (Tabla 1) y localizándose las 3 primeras en el foco de contaminación.

En el caso del plomo, el valor máximo establecido por las normas holandesas es de 530 mg/kg y existen nueve muestras que superan este límite (Tabla 1). Cinco de ellas pertenecen a residuos, R1, R7, R8, R12 y R32 y se encuentran localizadas en el foco de contaminación, mientras que las otras cuatro, RS23, RS25, RS26, RS27 son suelos y sedimentos que se hallan distribuidos a lo largo de los cauces muestreados. En cuanto al antimonio, todas las muestras a excepción de R6, RS20 y RS29 superan el valor de intervención que está en 15 mg/kg.

En las muestras de agua subterránea la temperatura es comparable con la temperatura media, con la excepción de las muestras S6, S7 y S9 que superan los 20°C y que por la profundidad a la que fueron obtenidas podrían ser una mezcla de agua del acuífero aluvial cuaternario y de otro más profundo (Tablas 2 y 3). En relación con la conductividad eléctrica se trata de aguas algo salinas, que muestran una facies casi idéntica, ya que se trata de aguas cloruradas-sódicas en su totalidad, a excepción de la muestra S5 que es clorurada magnésica. En cuanto al pH, las aguas subterráneas muestran valores comprendidos entre 7 y 8, a excepción de las muestras S14 y S18, donde por su proximidad al foco de contaminación y por tanto a residuos ricos en sulfuros en proceso de oxidación, muestran valores inferiores a 7. El diagrama de Piper

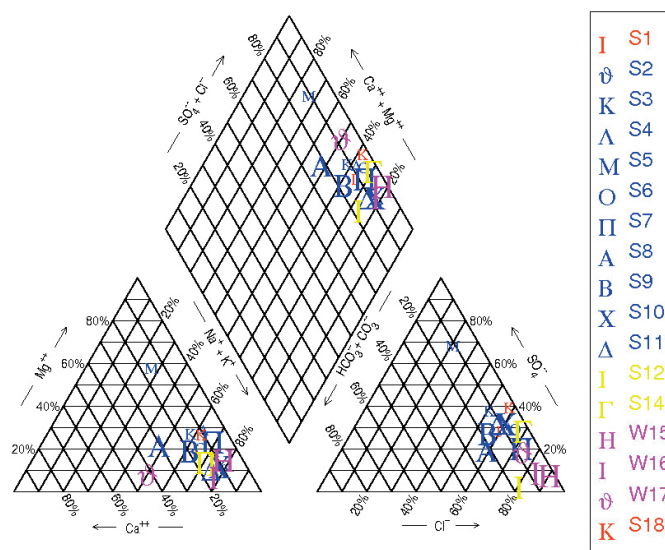


Figura 6. Diagrama de Piper de las aguas.

Figure 6. Piper diagram of water samples.

indica que la mayor parte de las aguas se sitúan en los vértices del ion cloruro y sodio, salvo la muestra S5, que tiene un carácter algo distinto a las restantes (Fig. 6).

Las aguas subterráneas también muestran elevados contenidos en sulfatos que alcanzan los 1852 mg/L y que pueden ser el resultado de la oxidación de los sulfuros existentes en los sedimentos del acuífero más los aportes desde el foco de contaminación. Algunas aguas subterráneas muestran también concentraciones muy elevadas en Fe, llegando a valores comprendidos entre 10.2 y 76.3 mg/L en las muestras S6, S7, S9, S14 y S18, en las cuales el potencial redox presenta valores negativos o muy bajos y que podrían indicar la posible disolución de los oxi-hidróxidos de Fe del acuífero (Tablas 2 y 3). Además, parece existir una cierta relación entre concentraciones elevadas de Cd, Cu, Mn y Ni con la existencia de valores bajos del Eh, lo que también podría indicar la posible movilización de estos metales por la desorción y/o disolución reductiva de los oxi-hidróxidos de Fe y Mn. En ese sentido, el análisis estadístico realizado sobre los datos hidrogeoquímicos muestra, tanto en el caso de las correlaciones, como en el del análisis multivariante, una posible relación entre Mn, Ni, Se y Cr y otra entre Fe, Cu y Zn, que podría explicar la movilización de dichos metales en condiciones de bajo potencial redox. Sin embargo, no hay una relación clara entre las aguas con elevados contenidos en As y la posible disolución reductiva de los oxi-hidróxidos de Fe y Mn, ya que las aguas con concentraciones superiores a 10 µg/L de As son aguas que presentan tanto elevadas concentraciones de Fe y Mn (S1, S6, S7 y S13) como concentraciones bajas o medias de Fe y Mn (S11, W16 y W17). Así mismo, hay aguas con altos contenidos en Fe y Mn que presentan valores muy bajos de As disuelto.

La distribución espacial del As en el acuífero muestra un extenso penacho que parece estar generado por el depósito de residuos mineros y que presenta concentraciones bajas de As en los bordes del acuífero y valores que superan los 100 µg/L en zonas próximas a la playa del Playazo (Fig. 7). Por último, los análisis de las muestras de agua subterránea revelan altas concentraciones de Al, As, Cd, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Se, Sb y Zn y muy altas concentraciones de cloruros y sulfatos, que se encuentran por encima de las normas europeas para el agua potable (Consejo de la Unión Europea 1998, Directiva 1998/83/CE de 3 de noviembre de 1998, relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano) (Tablas 2 y 3).

En el ensayo de lixiviación realizado se observa una paulatina disminución de la concentración de los principales contenidos iónicos (Tabla 4), de forma parecida a las curvas que suelen indicar una movilización de las sustancias condicionada por la masa disponible, más que por la solubilidad de las mismas (Wehrer y Totsche 2003; 2005; 2008). Así, la conductividad eléctrica desciende

Tabla 1. Composición química de las muestras. VMNH: valor máximo de la normas holandesas (mg/kg).**Table 1.** Chemical composition of the samples. VMNH: maximum value of the Dutch soil standards (mg/kg).

RESIDUOS												
Composición de cada muestra [ppm]												
Muestra	As	Ba	Co	Cr	Hg	Sb	Cd	Cu	Mo	Ni	Pb	Zn
R1	1410.0	100	1.0	23.0	<1	225.0	0.4	84.9	4.6	4.7	1043.7	204.8
R2	1110.0	135	<1	22.0	<1	206.0	0.3	96.5	3.3	1.3	257.0	152.4
R3	833.0	71	<1	15.0	<1	253.0	<0.3	100.0	2.3	<1	188.6	109.7
R4	483.0	215	5.0	36.0	<1	91.7	1.1	84.4	5.5	14.5	155.2	248.1
R5	504.0	480	5.0	38.0	<1	65.5	0.6	196.7	3.9	12.8	190.8	1130.3
R6	71.5	405	7.0	65.0	<1	4.2	2.8	825.6	5.1	33.9	182.9	1804.0
R7	122.0	230	4.0	15.0	<1	18.9	4.6	957.3	2.7	6.6	8743.6	1869.7
R8	606.0	185	11.0	26.0	<1	122.0	0.9	130.2	1.8	5.7	1091.9	355.7
R9	634.0	375	4.0	31.0	<1	221.0	0.6	70.2	4.6	8.6	168.4	205.8
R10	977.0	120	1.0	25.0	3.0	244.0	0.3	84.9	3.2	<1	283.0	247.1
R11	555.0	105	1.0	41.0	<1	89.3	<0.3	70.8	3.8	7.6	180.0	90.8
R12	678.0	100	1.0	38.3	3.0	115.0	0.5	105.1	2.4	15.3	552.8	185.3
R13	528.0	95	2.0	35.7	<1	88.6	0.5	100.6	2.4	10.2	401.7	173.4
R14	859.0	165	<1	17.9	<1	221.0	0.6	132.9	4.4	<1	431.2	264.3
R15	829.0	250	2.0	12.8	<1	159.0	0.7	87.2	1.6	<1	509.8	360.8
R32	1330	50	33	2	<1	283	1.8	206	4	1	3190	432
Mínimo	71.5	50	1	12.8	0.05	4.2	0,3	70.2	1.6	1	155.2	90.8
Máximo	1410	480	83	380	3	283	4.6	957.3	5.5	33.9	8743.6	1869.7
Media	720.5	192.5	8.1	51.3	0.41	150.4	1	208.3	3.4	7.8	1098.1	489.6

SEDIMENTOS												
Composición de cada elemento [ppm]												
Muestra	As	Ba	Co	Cr	Hg	Sb	Cd	Cu	Mo	Ni	Pb	Zn
RS16	204.0	380	8.0	38.3	<1	31.4	0.7	58.7	4.4	10.0	310.6	182.3
RS17	220.0	400	7.0	43.4	2.0	33.2	0.6	66.3	2.3	11.1	292.8	197.4
RS18	132.0	345	8.0	44.2	2.0	19.3	1.0	54.0	2.4	19.6	262.9	207.1
RS19	470.0	250	4.0	34.0	<1	74.9	0.7	84.6	2.7	11.4	327.6	175.8
RS20	61.3	305	7.0	53.6	<1	8.6	0.8	64.0	2.4	17.1	131.2	76.1
RS21	320.0	365	5.0	74.8	<1	51.6	0.6	73.0	3.9	43.2	332.0	198.2
RS22	241.0	390	4.0	55.3	<1	36.0	0.8	64.9	2.8	24.2	216.7	194.6
RS23	464.0	330	5.0	75.0	<1	64.3	0.7	95.4	2.7	27.8	611.7	208.5
RS24	352.0	365	6.0	78.0	<1	55.2	0.8	86.8	3.2	34.1	439.4	174.3
RS25	794.0	165	3.0	84.0	<1	130.0	0.4	107.9	3.3	26.4	587.8	153.0
RS26	507.0	430	3.0	90.0	<1	89.1	0.6	93.5	3.9	31.3	579.1	232.3
RS27	540.0	405	6.0	84.0	<1	88.7	0.9	95.6	4.1	32.6	725.4	196.8
RS28	400.0	320	4.0	85.0	<1	65.4	0.6	80.3	3.0	27.6	380.0	237.1
RS29	132.0	620	7.0	36.0	<1	14.5	1.3	77.0	2.1	9.3	335.8	259.5
RS30	581.0	145	1.0	<1	<1	89.8	0.4	70.4	2.5	<1	203.7	117.5
RS31	110.0	175	51.0	20.0	<1	4.1	6.8	1663.6	2.1	40.6	82.2	1114.2
Mínimo	61.3	145	1	<1	<1	4.1	0.4	54	2.1	<1	82.2	76.1
Máximo	794	620	51	90	2	130	6.8	1663.6	4.4	43.2	725.4	1114.2
Media	345.5	336.8	8	55.9	0.25	53.5	1.1	177.2	2.9	22.8	363.6	245.2
VMNH	55	625	240	380	10	15	12	190	200	210	530	720

Tabla 2. Composición química de los principales metales y metaloides en las muestras de agua.

Table 2. Chemical composition of the main metals into the water samples.

COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LOS PRINCIPALES CATIONES DE LAS MUESTRAS DE AGUA SUBTERRÁNEA																
Composición de los principales cationes [$\mu\text{g/L}$]																
Muestra	Au	Al	Ag	Cd	Cu	Ni	As	Se	Sb	Pb	Fe	Mn	Hg	V	Zn	Cr
S1	< 0.02	< 20	< 2	1.6	13	5	12	7	3.1	14.7	1900	730	< 2	29	426	19
S2	1	60	< 2	< 0.1	83	645	6.3	25	2.7	2.9	1300	1750	< 2	9	108	34
S3	< 0.02	< 20	< 2	< 0.1	24	9	0.3	10	2.7	0.4	400	< 1	< 2	5	190	15
S4	0.08	< 20	< 2	< 0.1	10	4	1.6	8	6.4	0.3	500	10	< 2	4	99	13
S5	0.08	30	< 2	< 0.1	10	< 3	2.8	4	6.3	0.8	1000	3	< 2	4	33	13
S6	0.21	2890	< 2	5	65	119	16.5	< 2	2.4	22.3	76300	416	< 2	7	125	6
S7	0.13	90	< 2	0.2	18	39	13	< 2	2.4	1.6	10200	115	< 2	2	191	10
S8	< 0.02	< 20	< 2	< 0.1	4	< 3	1.4	< 2	2.7	1.2	100	14	< 2	4	62	12
S9	< 0.02	40	< 2	2.4	22	42	2.1	< 2	2.7	21.7	46100	624	< 2	4	297	< 5
S10	< 0.02	< 20	< 2	< 0.1	14	4	< 0.3	< 2	3.1	8.4	5500	70	< 2	< 1	83	< 5
S11	0.22	350	< 2	< 0.1	21	4	224	< 2	3.9	8.2	800	45	< 2	8	79	11
S12	0.11	130	< 2	< 0.1	17	< 3	< 0.3	< 2	2.6	1.7	300	107	< 2	4	67	16
S13	< 0.02	> 20000	< 2	62.1	1300	95	66.1	18	0.9	3.9	4800	912	< 2	11	> 2500	17
S14	< 0.02	400	< 2	1.2	9	24	7.1	< 2	0.2	2.9	73500	519	< 2	< 1	146	< 5
W15 (Mar)	< 0.2	5800	< 20	< 1	90	130	< 3	< 20	< 1	35	4000	540	< 20	< 10	70	< 50
W16	0.07	260	< 2	0.3	11	6	71.7	< 2	2.9	8.5	200	10	< 2	4	17	< 5
W17	< 0.02	490	< 2	0.2	11	18	14.3	4	3.7	9.6	< 100	142	4	4	58	26
S18	< 0.02	< 20	< 2	0.1	4	54	< 0.3	< 2	0.3	2.5	62200	1720	< 2	< 1	12	< 5
Valor máx. Europeo para la potabilidad	—	200	—	5	2000	20	10	10	5	10	200	50	1	—	—	50
Valor máx. Normas Holandesas para aguas subterráneas	—	—	—	6	—	75	60	—	20	75	—	—	—	—	800	30

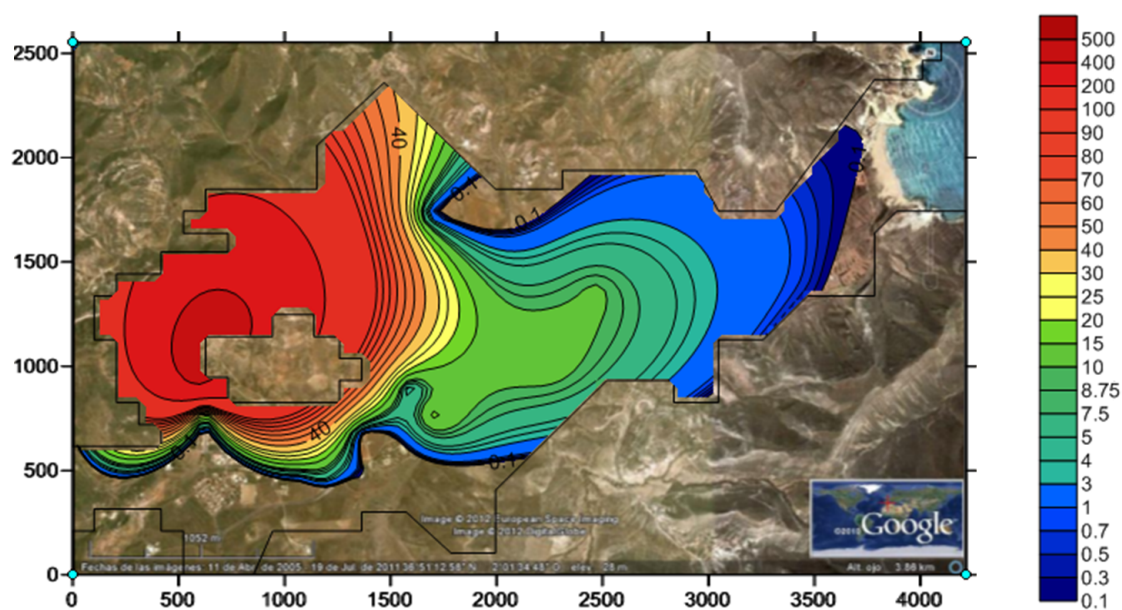


Figura 7. Mapa de isoconcentración del As en las aguas subterráneas del año 2005, obtenido a partir de datos reales.

Figure 7. Isoconcentration map of As in groundwater in 2005, obtained from actual data.

Tabla 3. Composición química de los principales aniones en las muestras de agua. nd: no determinado, T: temperatura, CE: conductividad eléctrica, PNF: profundidad del nivel freático, sup: superficial.

Table 3. Chemical composition of major anions in water samples. nd: not determined, T: temperature, EC: electrical conductivity, PNF: water table depth, sup: superficial.

COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LOS ANIONES DE LAS MUESTRAS DE AGUA SUBTERRÁNEA													
Composición de los principales aniones, temperatura, pH, Eh y CE													
Muestras	F	Cl	NO2 (como N)	Br	NO3 (como N)	PO4 (como P)	SO4	HCO ₃	T	PNF	pH	Eh	CE
Unidades	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	°C	m		mV	μS/cm
S-01	nd	711.9	<0.2	1.9	<0.2	nd	465.4	201	15.6	15.5	7.7	136	2390
S-02	nd	3983.8	<0.2	13.7	<0.2	nd	1851.5	623.1	16.5	8.9	7.6	134	12750
S-03	nd	848.9	<0.2	2.3	<0.2	nd	874	295.4	16.5	nd	7.6	136	3260
S-04	nd	1086.7	<0.2	3.6	<0.2	nd	717.2	189.4	16.5	nd	7.8	121	4080
S-05	nd	217.4	<0.2	3.7	<0.2	nd	1001	191	16	8	7.8	110	4190
S-06	nd	1734	<0.2	6.4	<0.2	nd	1082.3	200	23	37.0	7.1	- 40	6350
S-07	nd	1562.3	<0.2	5.3	<0.2	nd	640.2	202.4	20.8	40	7.7	40	6040
S-08	nd	335.3	<0.2	0.9	<0.2	nd	164.6	190	18.2	14.6	8.3	112	2210
S-09	nd	720.2	<0.2	2.2	<0.2	nd	507.8	334.6	22.7	6.1	8	- 20	3260
S-10	nd	1612.8	<0.2	4.4	<0.2	nd	1212.5	259.8	20.9	nd	7.4	0	4870
S-11	nd	1645.8	<0.2	5.5	<0.2	nd	1299.8	395.4	14	10.3	8.1	135	6220
S-12	nd	1981.6	<0.2	5.4	<0.2	nd	127.8	531.9	14.3	11.5	8.2	147	5460
S-13	1.9	24.6	< 0.06	0.1	2.7	< 0.1	1350	< 2	14	sup	3.1	280	1766
S-14	< 0.3	1770	< 0.3	6.4	< 0.3	< 0.6	1030	< 2	19.8	18.2	6.7	- 45	3786
W-15 (MAR)	< 2	20400	< 2	69	< 2	< 4	2830	122	14	sup	8.1	74	66 100
W-16	< 0.2	974	< 0.2	2.9	0.2	< 0.3	161	56	14.3	sup	8	nd	nd
W-17	< 0.3	1870	< 0.3	5.8	6.4	< 0.6	704	226	14	sup	8	nd	nd
S-18	< 0.3	1190	< 0.3	3.2	< 0.3	< 0.5	1120	55	16.5	13.6	6.9	210	5810

Tabla 4. Composición de los lixiviados. FL: fluido poco mineralizado empleado en la lixiviación.

Table 4. Composition of leachates. FL: low mineralized fluid used in the leaching experiment.

COMPOSICIÓN DE LOS LIXIVIADOS														
Muestras	t (días)	CE (μS/cm)	Eh (mV)	pH	Ca [mg/l]	Mg [mg/l]	Na [mg/l]	K [mg/l]	Fe [mg/l]	Mn [mg/l]	Cu [mg/l]	As [mg/l]	Pb [mg/l]	Zn [mg/l]
RLV-1	0	22100	230	8.24	959.4	130	5086.1	155.4	100.2	2.33	0.892	30.977	2.067	18.739
RLV-2	8	6370	330	8.06	381.5	23.7	1378.3	26.2	0.55	0.005	0.010	3.937	0.033	0.211
RLV-3	14	2010	276	7.72	157.4	9.6	296	11	1.63	0.005	0.033	1.474	0.038	0.185
RLV-4	22	1048	283	7.89	60.8	4	120.1	8	1.50	0.004	0.013	2.758	0.009	0.112
RLV-5	29	800	291	7.8	59	4	115.3	8.4	1.76	0.003	0.019	2.189	0.027	0.050
RLV-6	42	784	297	7.76	54	3.6	93.8	7.5	1.93	0.010	0.009	2.083	0.010	0.040
RLV-7	53	720	288	7.81	56.2	4.1	95.5	7.8	2.07	0.011	0.029	2.327	0.013	0.267
RLV-8	60	425	310	7.9	30.1	2.2	55.1	5.7	1.47	0.002	0.008	1.252	0.007	0.031
FL	—	133	250	6.98	29.7	2.1	18.4	0.9	<0.01	0.0003	0.003	0.0005	0.0002	0.002

desde los 22 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ en el primer lixiviado a los 425 $\mu\text{S}/\text{cm}$ al final del ensayo al cabo de 60 días, lo que podría indicar que el "lavado" que realiza la precipitación sobre los residuos conduce en poco tiempo a fluidos poco salinos, aunque con pH elevado (7.9), posiblemente a causa del proceso de cianuración.

Los cationes mayoritarios también reducen su concentración paulatinamente, llegando en el caso del Ca y Mg a valores parecidos a los que presenta el fluido de baja mineralización empleado en la lixiviación (FL en [Tabla 4](#)). Fe y Mn presentan valores muy elevados en los primeros lixiviados y que en el caso del Fe se mantienen por encima de 1 mg/L durante toda la experiencia. Estos datos y las elevadas concentraciones de As lixiviado contrastan con los obtenidos en columnas de lixiviación de tamaño menor ([Navarro y Domènech 2010](#)), lo que sugiere que en este tipo de experiencias puede resultar de interés el empleo de dimensiones próximas a las que se presentan en la realidad. En relación con los metales, los resultados obtenidos ([Tabla 4](#)), indican que en el caso del arsénico se produce una estabilización alrededor del día 30 de ensayo en una concentración de 2 mg/L. Para el caso del plomo se experimenta un descenso paulatino desde el día 8 hasta el final del ensayo, alcanzando una concentración de 7 $\mu\text{g}/\text{L}$ de Pb. El caso del cinc es muy similar al del plomo, hallándose al final del ensayo una concentración de 31 $\mu\text{g}/\text{L}$ de Zn.

La especiación química de los metales en solución y los índices de saturación de distintas fases minerales se han calculado mediante el programa PHREEQC ([Parkhurst y Appelo 1999](#)). Este programa utiliza como parámetros de entrada los valores de pH, Eh, T y oxígeno disuelto (OD) determinados en campo y las concentraciones de los elementos mayoritarios y traza analizados en el laboratorio. Los cálculos proporcionados por PHREEQC, indican que las formas más probables del As en las aguas subterráneas y en los lixiviados son H_2AsO_4^- y HAsO_4^{2-} , es decir, As (V). En la [Tabla 5](#), se muestra el Índice de Saturación (IS) de los principales minerales para cada una de las 22 muestras de aguas subterráneas y lixiviados.

Por lo general, tal y como puede observarse en la [Tabla 5](#), las aguas presentan sobresaturación con respecto a la calcita en todas las muestras, exceptuando S-13, S-14 y S-18. En el caso de la Cerusita las aguas presentan subsaturación en casi todas las muestras estudiadas, tanto en las aguas subterráneas como en los lixiviados. Por el contrario, en relación con la Goethita las soluciones presentan sobresaturación en cada una de las muestras, mientras que en relación con la Jarosita predomina la subsaturación.

El estudio mineralógico de los residuos indica que las altas concentraciones de arsénico se pueden explicar por la presencia de la pirita arsenical, asociada con el mineral aurífero ([Figs. 8 y 9](#)). La presencia de arsénico en los residuos también puede estar asociada con las partículas portadoras de hierro, que contienen alrededor de un 1% de arsénico ([Moreno et al. 2007](#)). Así, en el estudio realizado por [Moreno et al. 2007](#), el metaloide más común es el arsénico, el cual siempre va asociado con partículas portadoras de Fe. Un análisis realizado a 100 partículas portadoras de Fe, reveló que el 22% de ellas contenía apreciables cantidades de As y muchas de ellas tenían alrededor de un 1% de As. Estas partículas suelen estar asociadas a los oxi-hidróxidos de Fe amorfos o poco cristalinos, que se encuentran en los ambientes ácidos creados por los residuos mineros en áreas abandonadas ([Casiot et al. 2003](#); [Slowey et al. 2007](#); [Drahota et al. 2012](#); [Kim et al. 2013](#)). En el caso de Rodalquilar, dada la conocida presencia de hematites y la ausencia de ferrihidrita, estas partículas podrían estar asociadas a óxidos u oxi-hidróxidos férricos. Sin embargo, al igual que sucede con las aguas subterráneas, el tratamiento estadístico de los datos geoquímicos de suelos y sedimentos no muestra una relación clara entre los contenidos de As y Fe. De hecho, las correlaciones más significativas del As se producen con Bi, Cu, Se y Sb, mientras que el Fe presenta una correlación significativa con Pb y Cu.

La modelización del transporte de As en acuíferos puede abordarse con mayor facilidad que otros metales o metaloides, ya que la solubilidad del contaminante es muy alta y su movilidad no debe estar controlada, en la mayor parte del sistema, por la precipitación

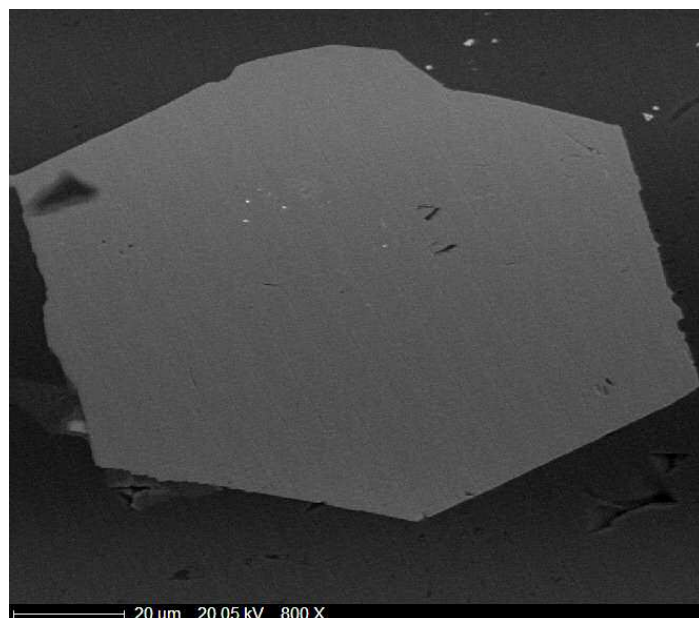


Figura 8. Fotografía de la pirita arsenical asociada al material aurífero y obtenida mediante microscopía.

Figure 8. Photograph of the arsenical pyrite associated with mineralized gold materials obtained by microscopy.

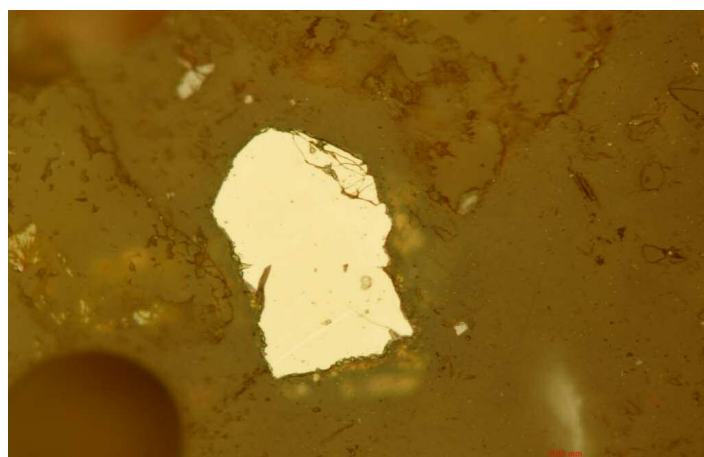


Figura 9. Imagen de la pirita arsenical asociada al material aurífero y obtenida mediante microsonda. Datos cuantitativos de la microsonda: As: 0.8 %, S: 52-53%, Fe: 44-46%, Cu: 0.1-1.9%, Zn < 0.1%.

Figure 9. Image of arsenical pyrite associated with mineralized gold materials obtained by microprobe. Quantitative microprobe data: As: 0.8%, S: 52-53%, Fe: 44-46%, Cu: 0.1-1.9% Zn < 0.1%.

de fases minerales. En ese sentido, se ha modelizado el transporte de As en acuíferos contaminados considerando únicamente los procesos de dispersión hidrodinámica, transporte advectivo y adsorción lineal, mediante el código MODFLOW ([Iskandar y Koike 2011](#); [Moldovan et al. 2012](#)). Tomando como referencia esas experiencias, se ha modelizado el acuífero aluvial de Rodalquilar mediante una malla bidimensional compuesta por 1000 celdas (25 filas y 40 columnas), de las cuales 461 son celdas activas ([Fig. 10](#)). El modelo tiene una superficie de 10.78 km^2 y cada celda tiene unas dimensiones de 102.4m x 105.275m, ubicando el foco de contaminación en la zona de vertido de los residuos de cianuración.

Para evaluar la movilización del As a largo plazo se ha escogido, inicialmente, un periodo de 50 años, que se considera un período de tiempo razonable para el estudio de la evolución del contaminante. La simulación empieza en el año 1966, año en el que termina la actividad minera y cuando los residuos son abandonados sin el control adecuado y conforman el foco principal de

Tabla 5. Índice de saturación de los principales minerales.**Table 5.** Saturation index of the main minerals.

ÍNDICE DE SATURACIÓN DE LAS AGUAS SUBT. Y LIXIVIADOS (IS)					
Muestras	Minerales				
	Calcita [CaCO ₃]	Cerrusita [PbCO ₃]	Ferrihidrita [Fe(OH) ₃]	Goethita [FeOOH]	Jarosita H
S-01	0.58	-0.08	3.69	7.91	-3.50
S-02	1.29	-0.79	3.45	7.70	-2.52
S-03	0.52	-2.80	2.96	7.17	-0.50
S-04	0.89	-1.84	3.18	7.56	-4.46
S-05	0.89	-1.40	3.48	7.86	-5.27
S-06	--	--	-2.34	1.98	-13.93
S-07	0.47	-2.21	3.26	7.50	-0.25
S-08	0.83	-2.31	2.39	6.53	-6.42
S-09	0.82	-1.11	1.39	5.70	-6.79
S-10	0.76	-0.41	-1.06	3.35	-15.01
S-11	0.98	-1.43	3.34	7.32	-1.95
S-12	1.16	-2.15	2.89	6.89	-5.59
S-13	-5.07	-5.49	-1.40	2.83	4.79
S-14	-243.22	-244.03	-4.78	-0.37	-24.32
W-15 (MAR)	0.59	-1.05	3.99	8.21	0.11
W-16	0.32	-0.20	-0.87	3.56	-19.05
W-17	0.69	-1.43	-0.21	4.00	-11.67
S-18	-1.19	-2.37	4.67	8.88	7.37
RLV-1	0.13	-0.11	0.20	4.41	-9.61
RLV-2	0.76	-0.91	2.66	7.87	-0.19
RLV-3	0.46	-0.83	2.86	8.07	0.14
RLV-4	0.27	-1.45	2.99	8.20	0.00

**Figura 10.** Malla del modelo de simulación.**Figure 10.** Mesh of simulation model.

contaminación. La modelización se ha realizado mediante una primera simulación en régimen permanente de 25 años de duración, seguida de otra etapa de 25 años en régimen transitorio. Los niveles piezométricos iniciales se han estimado a partir de los datos disponibles de norias y pozos muestreados. Por otro lado, la adsorción del As por la fase sólida se ha simulado mediante una isoterma lineal. El coeficiente de adsorción: K_d , también llamado coeficiente de distribución o partición, es un parámetro muy variable, cuyo rango de valores para el arsénico abarca el intervalo comprendido entre 2 y 2 100 000 L·kg⁻¹ (Smedley y Kinniburgh 2002). Finalmente, se ha utilizado un valor de K_d de $5.5 \cdot 10^{-10}$ L/μg, que era el que permitía un mejor ajuste entre las concentraciones reales y las simuladas.

Los valores de la dispersividad longitudinal y transversal, también han sido modificados para poder definir, de forma más ajustada el penacho de contaminación. La calibración manual de estos parámetros ha permitido un mejor ajuste de las concentraciones simuladas con las reales de los años 2005 (Navarro y Do-

ménech 2010) y 2007 (Bagur et al. 2009). Los resultados obtenidos en la simulación del modelo, para el año 39, correspondiente al año 2005, pueden observarse en la Fig.11. En ese caso se dibuja un penacho que avanza hasta la línea de costa, llegando las isolíneas a la playa del "Playazo" con una concentración aproximadamente de 0.1 μg/L de arsénico. Los resultados obtenidos, comparando datos simulados (Fig.11) y datos reales (Fig. 7) muestran una considerable similitud, indicando la bondad de la modelización realizada.

También se ha querido simular un período más extenso, para ver cómo evolucionaría la concentración de arsénico al cabo de 100 años y que correspondería a la situación en el año 2066. En este caso, las concentraciones de arsénico calculadas por el modelo, son muy elevadas, llegando en la zona del "Playazo" a concentraciones del orden de 40-50 μg/L (Fig. 12). Estos valores son mucho mayores que los detectados en la actualidad, lo que indicaría un progresivo deterioro de las aguas subterráneas en los próximos años.

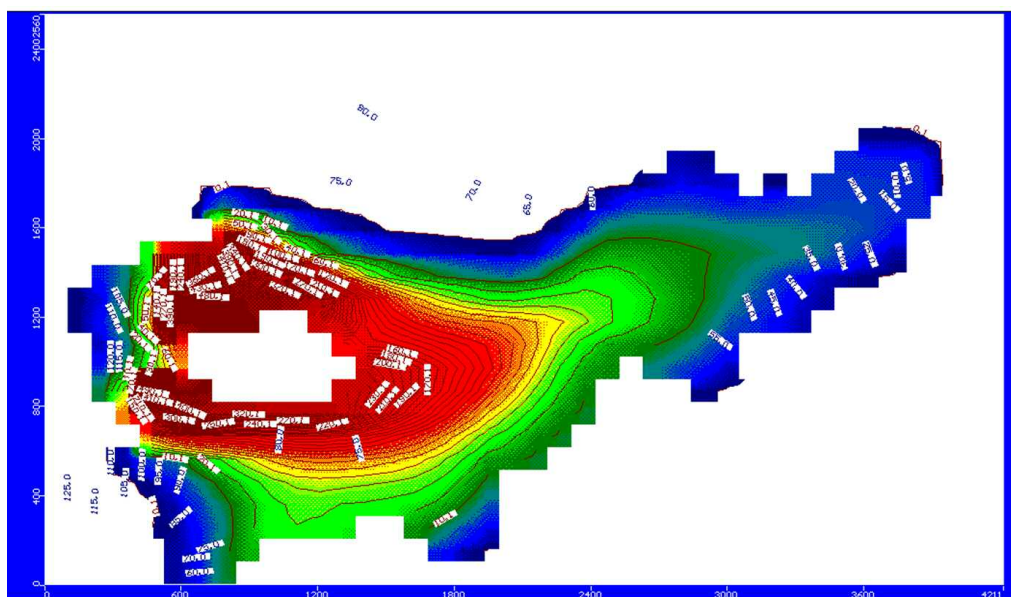


Figura 11. Mapa de isoconcentraciones simuladas de As, en el año 39 (2005).

Figure 11. Isoconcentration map of simulated As, in the year 39 (2005).

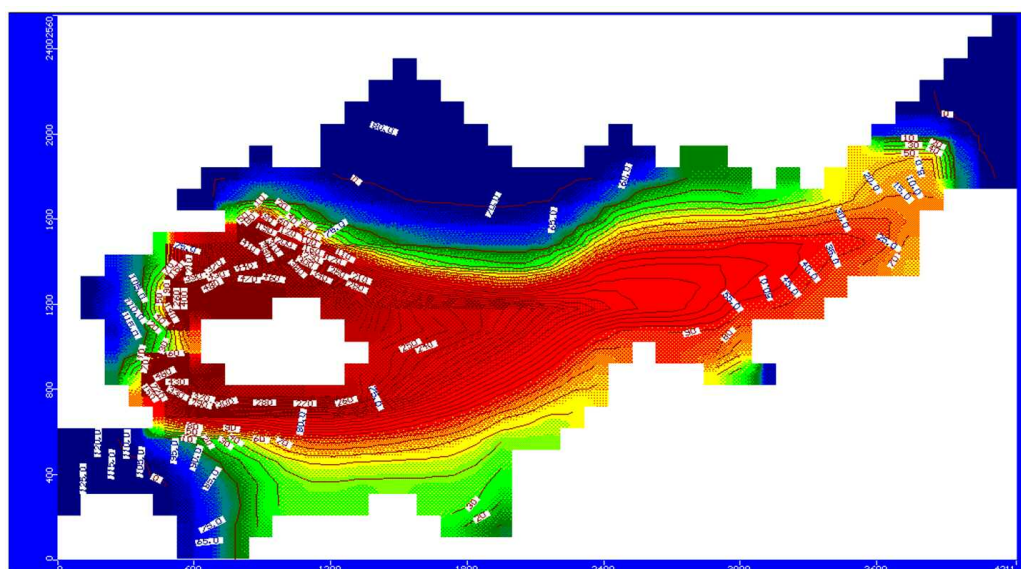


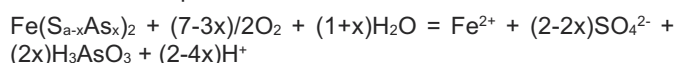
Figura 12. Mapa de isoconcentraciones simuladas de As, en el año 100 (2066).

Figure 12. Isoconcentration map of simulated As, in the year 100 (2066).

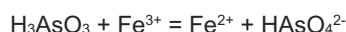
Discusión

La movilización del arsénico procedente de los lixiviados generados en los residuos mineros de Rodalquilar, parece provocada por diferentes factores a tener en cuenta. Así, en un primer estadio la alta reactividad de la pirita arsenical, presente en los residuos mineros, puede movilizar el arsénico hacia el agua intersticial o de “poro”, y posteriormente a la zona saturada. Además, la posible desorción del arsénico procedente de la goethita y la disolución de la jarosita podrían incrementar la liberación de arsénico hacia el agua intersticial. En un segundo estadio, también parece posible la disolución reductiva de los oxi-hidróxidos de Fe y Mn en la zona más profunda de los residuos mineros y en los sedimentos del acuífero, y que podría movilizar el arsénico y otros metales adsorbidos (Anawar et al. 2003). En cualquier caso, la movilización del As a partir de los residuos mineros debe estar asociada a una serie de procesos, entre los que cabe destacar los siguientes (Savage et al. 2000; Appleyard et al. 2006; Navarro y Domènech 2010):

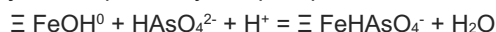
(a) Oxidación de la pirita arsenical en los residuos mineros:



(b) Oxidación del H_3AsO_3 por óxidos de Mn y/o Fe^{3+} en los residuos y en los sedimentos:



(c) Adsorción en el acuífero con oxi-hidróxidos de Fe por complejación superficial y/o coprecipitación:



En ese sentido, los lixiviados obtenidos en la experiencia en columna indican que los residuos de Rodalquilar tienen una gran capacidad de movilizar substancias como el As, Fe, Mn, Pb y Zn, tal y como se han detectado en casos similares (Da Pelo et al. 2009; Kossoff et al. 2011). La existencia de pH elevado a causa del proceso de cianuración y la subsiguiente formación de lixiviados alcalinos puede favorecer la movilización del As en cantidades significativas (Kyle et al. 2012).

En cuanto a los resultados de la simulación, aunque muestran una notable similitud entre los valores reales y los simulados de As disuelto en las aguas subterráneas, el modelo se ve condicionado por la ausencia de series temporales de datos piezométricos y de calidad del agua subterránea, ya que no existe ningún punto de control en el acuífero.

Conclusiones

Los análisis realizados sobre los residuos mineros de Rodalquilar revelan altas concentraciones de As, Pb, Zn, Cu y Sb, entre otros elementos, siendo la concentración media de arsénico en residuos y en sedimentos, de 720.5 mg/kg y 345.5 mg/kg respectivamente, mientras que la concentración máxima en los residuos es de 1410 mg/kg.

Los resultados obtenidos en el ensayo de lixiviación de los residuos mineros, indican que en el caso del arsénico se produce una estabilización alrededor del día 30 de ensayo con una concentración de 2 mg/L. Para el caso del plomo se experimenta un descenso paulatino desde el día 8 hasta el final del ensayo, alcanzando una concentración de 7 µg/L de Pb. El caso del cinc es muy similar al del plomo, hallándose al final del ensayo una concentración de 31 µg/L de Zn. Además, los lixiviados obtenidos indican que los residuos de Rodalquilar tienen una gran capacidad de movilizar substancias como el As, Fe, Mn, Pb y Zn, y la existencia de valores de pH elevados a causa del proceso de cianuración y la subsiguiente formación de lixiviados alcalinos puede favorecer la movilización del As en cantidades significativas.

La movilización del arsénico desde los residuos mineros hasta los sedimentos y suelos, se inicia por la oxidación de la pirita arsenical, y puede estar acompañada por el transporte eólico de partículas finas de oxi-hidróxidos de Fe y jarosita. Además de la movilización del As desde la pirita, la posible desorción procedente de goethita y la disolución de jarosita rica en As también podrían ser los responsables de la liberación del arsénico hacia el agua de poro y las aguas subterráneas. También parece posible la disolución reductiva de los oxi-hidróxidos de hierro en la zona más profunda de los residuos mineros y en los sedimentos del acuífero, y que puede movilizar el arsénico y otros metales adsorbidos. En esta zona las aguas subterráneas muestran altas concentraciones de Al, As, Cd, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Se, Sb y Zn, que superan los criterios de calidad del agua para el consumo humano. Destaca la concentración alcanzada por el As en todo el acuífero y que llega a niveles de 0.2 mg / L.

Los resultados del modelo de simulación indican una notable similitud entre los valores reales y los simulados de As disuelto en las aguas subterráneas. De acuerdo con los datos proporcionados por el modelo de simulación se estima que la capacidad de movilizar As y otros contaminantes al agua subterránea desde el foco principal de contaminación puede ser muy larga, llegándose a concentraciones muy elevadas en la línea de costa, al cabo de 100 años (2066), y que pueden afectar también al medio marino.

Agradecimientos

Este trabajo se ha financiado mediante la colaboración entre la Universidad Politécnica de Cataluña, y el Grupo Consolidado de Geología Económica, Ambiental e Hidrología, gracias a la financiación proporcionada por la Agència de Gestió d'Ajuts Universitaris i de Recerca (SGR2005), durante el periodo 2006-2008. Los autores agradecen las sugerencias de los revisores, ya que han permitido una significativa mejora del artículo.

Referencias

- Acutis, M., Donatelli, M. 2003. SOILPAR 2.00: software to estimate soil hydrological parameters and functions. *European Journal of Agronomy* 18: 373-377.
- Anawar, H.M. 2013. Impact of climate change on acid mine drainage generation and contaminant transport in water ecosystems of semi-arid and arid mining areas. *Physics and Chemistry of the Earth* 58-60: 13-21.
- Anawar, H.M., Akai, J., Komaki, K., Terao, H., Yoshiota, T., Ishizuka, T., Safiullah, S., Kato, K. 2003. Geochemical occurrence of arsenic in groundwater of Bangladesh: sources and mobilization processes. *Journal of Geochemical Exploration* 77: 109-131.
- Appleyard, S.J., Angeloni, J., Watkins, R. 2006. Arsenic-rich groundwater in an urban area experiencing drought and increasing population density, Perth, Australia. *Applied Geochemistry* 21: 83-97.
- Arribas, A. 1993. *Mapa geológico del distrito minero de Rodalquilar*. ITGE. Madrid, España.
- Arribas, A., Cunningham, C.G., Rytuba, J.J., Rye, R.O., Kelly, W.C., Podwysocki, M.H., McKee, E.H., Tosdal, R.M. 1995. Geology, geochronology, fluid Inclusions, and isotope geochemistry of the Rodalquilar gold alunite deposit, Spain. *Economic Geology* 90 (4): 795-822.
- Arribas, A. 1998. El yacimiento epitermal de oro de Rodalquilar. *Boletín Geológico y Minero* 109 (5 y 6): 569-592.
- Bagur, M.G., Morales, S., López-Chicano, M. 2009. Evaluation of the environmental contamination at an abandoned mining site using multivariate statistical techniques-The Rodalquilar (Southern Spain) mining district. *Talanta* 80: 377-384.
- Bednar, A.J., Garbarino, J.R., Ranville, J.F., Wildeman, T.R. 2005. Effects of iron on arsenic speciation and redox chemistry in acid mine water. *Journal of Geochemical Exploration* 85: 55-62.
- Blowes, D.W., Jambor, J.L. 1990. The pore water geochemistry and the mineralogy of the vadose zone of sulfide tailings, Waite Amulet, Quebec Canada. *Applied Geochemistry* 5: 327-346.

- Bodéan, F., Baranger, P., Piantone, P., Lassin, A., Azaroual, M., Gaucher, E., Braibant, G. 2004. Arsenic behaviour in gold-ore mill tailings, Massif Central, France: hydrogeochemical study and investigation of in situ redox signatures. *Applied Geochemistry* 19: 1785-1800.
- Caro-Moreno, D., Jiménez-Cantizano, F.A. 2013. Estudio de la concentración de elementos traza tóxicos de los depósitos de lodos, los suelos y las plantas en Mina La Solana, Almería (España). *Ecosistemas* 22(3): 101-110.
- Casiot, C., Leblanc, M., Bruneel, O., Personné, J.C., Kokki, K., Elbaz-Poulichet, F. 2003. Geochemical Processes Controlling the Formation of As-rich waters within a Tailings Impoundment (Carnoulès, France). *Aquatic Geochemistry* 9: 273-290.
- Cidu, R., Da Pelo, S., Frau, F. 2013. Legacy of Cyanide and ARD at a Low-Scale Gold Mine (Furtey, Italy). *Mine Water Environment* 32: 74-83.
- Da Pelo, S., Musu, E., Cidu, R., Frau, F., Lattanzi, P. 2009. Release of toxic elements from rocks and mine wastes at the Furtei gold mine (Sardinia, Italy). *Journal of Geochemical Exploration* 100: 142-152.
- Consejo de la Unión Europea 1998. Directiva 98/83/CE del Consejo, de 3 de noviembre de 1998, relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano. *DOCE L 330*, 05/12/1998 P. 0032 - 0054.
- Dold, B., Fontboté, L.I. 2001. Element cycling and secondary mineralogy in porphyry copper tailings as a function of climate, primary mineralogy and mineral processing. *Journal of Geochemical Exploration* 74: 3-55.
- Drahota, P., Filippi, M., Ettler, V., Rohovec, J., Mihaljevic, M., Sebek, O. 2012. Natural attenuation of arsenic in soils near a highly contaminated mine waste dump. *Science of the Total Environment* 414: 546-555.
- EPA 1996. *Managing Environmental Problems at Inactive and Abandoned Metal Mine Sites*. E.P.A./ 625/R-95/007. U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio. Estados Unidos.
- Frau, F., Arda, C. 2003. Geochemical controls on arsenic distribution in the Baccu Locci stream catchment (Sardinia, Italy) affected by past mining. *Applied Geochemistry* 18: 1373-1386.
- Frau, F., Arda, C., Fanfani, L. 2009. Environmental Geochemistry and mineralogy of lead at the old mine area of Baccu Locci (south-east Sardinia, Italy). *Journal of Geochemical Exploration* 100: 105-115.
- Förstner, U., Wittman, T.W. 1979. *Metal Pollution in the Aquatic Environment*. Springer-Verlag, Berlin, Alemania.
- Fukushi, K., Sasaki, M., Sato, T., Yanase, N., Amano, H., Ikeda, H. 2003. A natural attenuation of arsenic in drainage from an abandoned arsenic mine dump. *Applied Geochemistry* 18: 1267-1278.
- Gieré, R., Sidenko, N.V., Lazareva, E.V. 2003. The role of secondary mineral in controlling the migration of arsenic and metals from high-sulfide wastes (Berikul gold mine, Siberia). *Applied Geochemistry* 18: 1347-1359.
- Henke, K.R. 2009. *Arsenic Environmental Chemistry, Health Threats and Waste Treatment*. Wiley, Chichester, West Sussex, Reino Unido.
- Hernández, F. 2002. *El oro y las minas de Rodalquilar*. Junta de Andalucía. Consejería de Medio Ambiente. Sevilla, España.
- IGME 1981. *Mapa geológico de España. E. 1:50.000. Hoja 1.046: Carboneras*. Instituto Geológico y Minero de España. Madrid, España. 79 p. + mapa.
- Iskandar, I., Koike, K. 2011. Distinguishing potential sources of arsenic released to groundwater around a fault zone containing a mine site. *Environmental Earth Sciences* 63: 595-608.
- Jambor, J.L., Blowes, D.W., Ritchie, A.I.M. 2003. *Environmental Aspects of Mine Wastes*. Mineralogical Association of Canada, Short Course Series vol. 31, Quebec, Canada.
- Kim, C.S., Chi, C., Miller, S.R., Rosales, R.A., Sugilhana, E.S., Rytuba, J.J., Webb, S.M. 2013. (Micro)spectroscopic Analyses of Particle Size Dependence on Arsenic Distribution and Speciation in Mine Wastes. *Environmental Science and Technology* 47: 8164-8171.
- Kossoff, D., Hudson-Edwards, K.A., Dubbin, W.E., Alfredson, M.A. 2011. Incongruent weathering of Cd and Zn from mine tailings: A column leaching study. *Chemical Geology* 281: 52-71.
- Kwong, Y.T.J., Beauchemin, S., Hossain, M.F., Gould, W.D. 2007. Transformation and mobilization of arsenic in the historic Cobalt mining camp, Ontario, Canada. *Journal of Geochemical Exploration* 92: 133-150.
- Kyle, J.H., Breuer, P.L., Bunney, K.G., Pleysier, R. 2012. Review of trace toxic elements (Pb, Cd, Hg, As, Sb, Bi, Se, Te) and their deportment in gold processing. Part II: Deportment in gold ore processing by cyanidation. *Hydrometallurgy* 111-112: 10-21.
- Lottermoser, B. 2003. *Mine Wastes*. Springer, Berlin, Alemania.
- McGregor, R.G., Blowes, D.W., Jambor, J.L., Robertson, W.D. 1998. The solid-phase controls on the mobility of heavy metals at the Copper Cliff tailings area, Sudbury, Ontario, Canada. *Journal of Contaminant Hydrology* 33: 247-271.
- McLemore, V.T. 2008. *Basics of Metal Mining Influenced water*. Vol. 1. Society for Mining Metallurgy and Exploration. Estados Unidos.
- Moldovan, B.J., Hendry, M.J., Harrington, G.A. 2012. The arsenic source term for an in-pit uranium mine tailings facility and its long-term impact on the regional groundwater. *Applied Geochemistry* 23: 1437-1450.
- Moreno, T., Oldroyd, A., McDonald, I., Gibbons, W. 2007. Preferential Fractionation of Trace Metals-Metalloids into PM₁₀ Resuspended from Contaminated Gold Mine Tailings at Rodalquilar, Spain. *Water Air Soil Pollution* 179: 93-105.
- Navarro, A., Collado, D., Carbonell, M., Sánchez, J.A. 2004. Impact of Mining Activities in a semi-arid environment: Sierra Almagrera district, SE Spain. *Environmental Geochemistry and Health* 26: 383-393.
- Navarro, A., Chimenos, J.M., Muntaner, D., Fernández, I. 2006. Permeable Reactive Barriers for the Removal of Heavy Metals: Lab-Scale Experiments with Low-Grade Magnesium Oxide. *Ground Water Monitoring and Remediation*. 26(4): 142-152.
- Navarro, A., Domènech, L.M. 2010. Arsenic and metal mobility from Au mine tailings in Rodalquilar (Almería, SE Spain). *Environmental Earth Sciences* 60: 121-138.
- Navarro, A., Cardellach, E., Corbella, M. 2011. Immobilization of Cu, Pb and Zn in mine-contaminated soils using reactive materials. *Journal of Hazardous Materials* 186: 1576-1585.
- Nordstrom, D.K. 2000. An overview of arsenic mass poisoning in Bangladesh and West Bengal, India. En: Young, C. (eds.), *Minor Elements 2000: Processing and Environmental Aspects of AS, Sb, Se, Te and Bi*, pp. 21-30. Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Englewood, CO, Estados Unidos.
- Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J. 1999. *User's Guide to PHREEQC (version 2)-a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations*. Water-Resources Investigations Report 99-4259. U.S. Geological Survey, Reston, VA, Estados Unidos.
- Plumlee, G.S., Smith, K.S., Montour, M.R., Ficklin, W.H., Mosier, E.L. 1999. Geologic Controls on the Composition of Natural Waters and Mine Waters. En: Filipek, L.H., Plumlee, G.S. (eds.), *The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits. Part B: Case Studies and Research Topics*, pp. 373-432. Reviews in Economic Geology Vol. 6B. Chelsea, MI, Estados Unidos.
- Pineda, A. 1984. Las mineralizaciones metálicas y su contexto geológico en el área volcánica neógena de Cabo de Gata. *Boletín Geológico y Minero* 95-96: 569-592.
- Romero, F.M., Armienta, M.A., González-Hernández, G. 2007. Solid-phase control on the mobility of potentially toxic elements in an abandoned lead-zinc mine tailings impoundment, Taxco, Mexico. *Applied Geochemistry* 22: 109-127.
- Romero, F.M., Prol-Ledesma, R.M., Canet, C., Núñez, L., Pérez-Vázquez, R. 2010. Acid drainage at the inactive Santa Lucía mine, western Cuba; Natural attenuation of arsenic, barium and lead, and geochemical behavior of rare earth elements. *Applied Geochemistry* 25: 716-727.
- Savage, K.S., Tingle, T.N., O'Day, P.A., Waychunas, G.A., Bird, D.K. 2000. Arsenic speciation in pyrite and secondary weathering phases, Mother Lode Gold District, Tuolumne County, California. *Applied Geochemistry* 15: 1219-1244.

- Seal, R.R., Foley, N.K. 2002. *Progress on Geoenvironmental Models for Selected Mineral Deposit Types*. Open-File Report 02-195. U.S. Geological Survey, Reston, VA, Estados Unidos.
- Seal, R.R., Hammarstron, J.M. 2003. Geoenvironmental models of minerals deposits: examples from massive sulphide and gold deposits. En: Jambor, J.L., Blowes, D.W. (eds.), *Environmental aspects of mine wastes*, pp. 11-50. Mineralogical Association of Canada, Short Course Series vol. 31, Quebec, Canada.
- Slowey, A.J., Johnson, S.B., Newsville, M., Brown, G.E. 2007. Speciation and colloid transport of arsenic from mine tailings. *Applied Geochemistry* 22: 1884-1898.
- Smedley, P.L., Kinniburgh, D.G. 2002. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry* 17: 517-568.
- Stracek, O., Bhattacharya, P., Jacks, G., Gustafsson, J.P., von Brömssen, M. 2004. Behavior of arsenic and geochemical modeling of arsenic enrichment in aqueous environments. *Applied Geochemistry* 19: 169-180.
- Stollenwerk, K.G., Breit, G.N., Welch, A.H., Yount, J.C., Whitney, J.W., Foster, A.L., Uddin, M.N., Majumder, R.K., Ahmed, N. 2007. Arsenic attenuation by oxidized aquifer sediments in Bangladesh. *Science of the Total Environment* 379: 133-150.
- Waterloo Hydrogeologic. 2006. *Visual MODFLOW. Premium Edition: User's Manual*. Waterloo, Ontario, Canada.
- Wehrer, M., Totsche, K.V. 2003. Detection of non-equilibrium contaminant release in soil columns: delineation of experimental conditions by numerical simulations. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 166: 475-483.
- Wehrer, M., Totsche, K.V. 2005. Determination of effective release rates of polycyclic aromatic hydrocarbons and dissolved organic carbon by column outflow experiments. *European Journal of Soil Science* 56: 803-813.
- Wehrer, M., Totsche, K.V. 2008. Effective rates of heavy metal release from alkaline wastes-Quantified by column outflow experiments and inverse simulations. *Journal of Contaminant Hydrology* 101: 53-66.
- Wray, D.S. 1998. The impact of unconfined mine tailings and anthropogenic pollution on a semi-arid environment: an initial study of the Rodalquilar mining district, south east Spain. *Environmental Geochemistry and Health* 20: 29-38.