



TÍTULO

**CARACTERIZACIÓN GEOQUÍMICA DE UN VERTIDO DE
ORIGEN MINERO EN LA CUENCA DEL RÍO ODIEL
(HUELVA, ESPAÑA)**

AUTORA

Ymelda del Socorro Mechato Alcas

Directores

Curso

ISBN

©

©

Esta edición electrónica ha sido realizada en 2012

José Miguel Nieto Liñán y Carlos Ruiz Cánovas

Máster en Geología y Gestión Ambiental de los Recursos Minerales

978-84-7993-978-6

Ymelda del Socorro Mechato Alcas

Para esta edición, la Universidad Internacional de Andalucía



Reconocimiento-No comercial-Sin obras derivadas

Usted es libre de:

- Copiar, distribuir y comunicar públicamente la obra.

Bajo las condiciones siguientes:

- **Reconocimiento.** Debe reconocer los créditos de la obra de la manera especificada por el autor o el licenciadore (pero no de una manera que sugiera que tiene su apoyo o apoyan el uso que hace de su obra).
 - **No comercial.** No puede utilizar esta obra para fines comerciales.
 - **Sin obras derivadas.** No se puede alterar, transformar o generar una obra derivada a partir de esta obra.
-
- *Al reutilizar o distribuir la obra, tiene que dejar bien claro los términos de la licencia de esta obra.*
 - *Alguna de estas condiciones puede no aplicarse si se obtiene el permiso del titular de los derechos de autor.*
 - *Nada en esta licencia menoscaba o restringe los derechos morales del autor.*



**CARACTERIZACIÓN GEOQUÍMICA DE UN VERTIDO DE ORIGEN MINERO EN LA
CUENCA DEL RÍO ODIEL
(HUELVA, ESPAÑA)**

Trabajo de fin de Máster

Máster en Geología y Gestión Ambiental de los Recursos Minerales
Promoción 2011

Elaborado por: Ymelda Del Socorro Mechato Alcas

Directores: Dr. José Miguel Nieto Liñán

Dr. Carlos Ruiz Cánovas

España, Huelva – Abril 2012

DEDICATORIA

Con gratitud y amor a mis padres: Celia Alcas Zapata y Rosario Mechatto Flores, por haberme dado la vida, por haber orientado mis pasos sobre el mejor sendero de la vida, por sus desvelos, apoyo, estímulo y comprensión cada día de mi vida

Con amor y estima incondicional a mis hermanos: Mirtha, Milton y Elmer. A mi novio, mi compañero eterno, mi gran amor y colega Omar, por todo su amor, comprensión, por permitirme ser parte de su vida y por ser parte de la mía.

AGRADECIMIENTO

A la Vida y a Dios; por dirigirme sobre el mejor camino de la existencia, darme la salud y perseverancia, para alcanzar las metas trazadas.

A la Universidad Internacional de Andalucía y la Universidad de Huelva en especial al departamento de Geológica; Cuna de ilustres profesionales liderados por distinguidos docentes. Que de alguna manera nos hicieron partícipes de tan grandes experiencias en el campo del saber.

Un especial agradecimiento a los directores que fueron parte de esta investigación al Dr. José Miguel Nieto Liñán por darme la oportunidad para realizar este proyecto de investigación y Dr. Carlos Ruiz Cánovas en su calidad de Director y también tutor, por su constante motivación y apoyo incondicional así mismo mis más sinceros agradecimientos a todo mis amigos y compañeros del Máster quienes compartimos experiencias educativas, culturales oriundas de cada país.

RESUMEN

El presente trabajo tiene por objeto caracterizar geoquímicamente el lixiviado minero procedente de la mina Monte Romero y estudiar los procesos que afectan su composición a escala espacial. Este tipo de trabajos es necesario para recopilar información suficiente que permita optimizar los tratamientos de remediación de efluentes mineros. El lixiviado objeto de estudio se localiza en la mina Monte Romero, en el núcleo urbano de Cueva de la Mora (Almonáster la Real, Huelva). La mina Monte Romero es un ejemplo de la multitud de minas abandonadas que se encuentran en la Faja Pirítica Ibérica (FPI), que a pesar del cese en la actividad minera, siguen generando contaminación a lo largo de los años. Estos vertidos, junto con los procedentes de la mina de Aguas Teñidas desembocan a través de diversos afluentes al embalse del Olivargas, que a pesar de la entrada de estos vertidos posee una aceptable calidad en sus aguas.

El lixiviado procedente de la mina Monte Romero posee un pH ácido (entre 2.5 y 3.1), condiciones oxidantes, una conductividad eléctrica elevada y un alto contenido en sulfatos y metales disueltos. Su composición hidroquímica está fuertemente condicionada por la intensa interacción agua-roca (oxidación de sulfuros y disolución de minerales accesorios).

Sin embargo, evoluciona espacialmente debido a procesos de oxidación de Fe (II), a la precipitación de minerales, procesos de sorción, evaporación y procesos de mezcla. En este sentido, el lixiviado minero a la salida de la galería subterránea posee un elevado contenido en Fe (II), pero a medida que nos alejamos el Fe (II) es progresivamente oxidado. También se produce un descenso en la concentración de Fe total, debido a la precipitación de Fe (III). Las principales fases minerales que precipitan en el cauce del lixiviado son fases de Fe de baja cristalinidad como la schwertmannita y la jarosita. Sin embargo, estas fases evolucionan en el tiempo hacia fases más cristalinas.

La concentración de As y Pb disminuye drásticamente conforme nos alejamos de la galería mediante procesos de adsorción y coprecipitación respectivamente, sobre las fases minerales de Fe. La mayoría de los elementos, sin embargo, aumentan ligeramente su concentración con la distancia debido probablemente a procesos de evaporación, ya que el muestreo fue realizado durante el estiaje, donde las temperaturas son muy elevadas. En cambio, a unos 25 m aproximadamente, la composición hidroquímica del lixiviado cambia; el pH disminuye y aumenta súbitamente la concentración de algunos elementos (Fe, Mn, Na, Sr, etc.), lo cual sugiere la mezcla del lixiviado con flujo hipodérmico de diferente composición. Este estudio supone un ejemplo de la información requerida a la hora de analizar las técnicas de remediación más apropiadas para tratar un efluente de DAM. Sin embargo, es preciso ampliar este estudio bajo otras condiciones hidrológicas, durante episodios de elevado caudal, con el objeto de optimizar los sistemas de tratamiento al caudal máximo esperado.

Palabra Clave: Drenaje Acido de Mina, Mina Monte Romero, Faja Pirítica Ibérica

CARACTERIZACIÓN GEOQUÍMICA DE UN VERTIDO DE ORIGEN MINERO EN LA CUENCA DEL RÍO ODIEL (HUELVA, ESPAÑA)

ÍNDICE

MARCO TEORICO

1. Drenaje Acido de Minas (DAM)	1
1.1. Proceso de Oxidación de los sulfuros: factores que condicionan los procesos de oxidación	1
1.2. Contaminación natural y antrópica	3
1.3. Mecanismos de atenuación natural.	3

MARCO PRÁCTICO

1. Introducción	9
1.1. Objetivos	11
2. Descripción de la zona de estudio	11
2.1. Geografía e hidrología	11
2.2. Geología	13
2.3. Climatología	16
2.4. Minería	16
3. Metodología	17
3.1. Muestreo	17
3.2. Preparación y análisis de las muestras	19
3.2.1. Agua	19
3.2.2. Sedimento	20
3.3. Especiación de Hierro	20
3.4. Tratamiento de datos	21
4. Resultados y discusión	
4.1. Caracterización hidroquímica de los lixiviados mineros de Cueva de la Mora sobre el arroyo Monte Romero	21
4.2. Variación espacial de la contaminación	24
4.3. Procesos que condicionan la evolución del lixiviado	29
5. Conclusiones	37
6. Referencias bibliográficas	39

Índice de Tablas

Tabla 1: Principales Minerales Secundarios de Hierro y Aluminio Presentes en DAM (Sánchez España .2007)

Tabla 2: Resultados analíticos obtenidos de las muestras recogidas durante el muestreo en Cueva de la Mora.

Tabla 3 Matriz de correlación de Spearman de las principales variables estudiadas del vertido minero de Monte Romero

Tabla 4: Distribución de las principales especies disueltas en las muestras seleccionadas

Tabla 5: Índices de saturación de las muestras del arroyo Monte Romero

Índice de Figuras

Figura 1 Curvas de adsorción de los principales oxianiones y cationes en DAM sobre la superficie de hidróxidos de Fe (III) a partir de Dzombak y Morel (1990) y modificado de Cánovas 2008.

Figura. 2 Salida del lixiviado liberado desde el túnel desembocando en el arroyo Monte Romero.

Figura. 3 Hidrografía superficial y subterránea de la Provincia de Huelva, (tomada de Geología de Huelva, Abad, et al, .2008).

Figura. 4. Principales subcuencas del Odiel (tomada de Sarmiento, 2007)

Figura. 5 Mapa Geológico de la Zona SudPortuguesa en la Provincia de Huelva y de localización de las balsas de lodo pirítico de Cueva de la Mora (modificado de Alonso-Chaves et al., 1999) (tomado Pérez, 2008)

Figura 6 Mapa de la cuenca del Río Odiel con algunas de las minas más importantes. Modificado después de Sarmiento et al., 2006), Lugar del estudio Monte Romero (marcado con un círculo) (tomado de Rötting, 2007)

Figura. 7 Balsas de lodos piríticos en las inmediaciones de la Mina Monte Romero (Cueva de la Mora)

Figura. 8 (a) Formación de terrazas a consecuencia de la precipitación de fases minerales de Fe durante condiciones de elevado caudal y (b) Balsa de lodos piríticos en la mina de Monte Romero (Cueva de la Mora).

Figura. 9 (c) Túnel por donde discurren los lixiviados de la mina Cueva de la Mora, donde se aprecia la formación de terrazas, y (d) lixiviado procedente del pozo minero (muestra CM4).

Figura 10 Abundancia relativa (másica) de los principales elementos mayoritarios y minoritarios de las muestras afectadas por DAM en Cueva de la Mora (calculados a partir de la mediana).

Figura 11 Representación mediante ACP de las variables analizadas y (B) de los puntos de observación, en función de las características físico-químicas del agua.

Figura 12 Evolución de los parámetros fisicoquímicos medidos a lo largo del muestreo.

Figura 13 Evolución de los elementos mayoritarios en relación a la distancia.

Figura 14 Evolución de algunos elementos traza en relación a la distancia.

Figura.15 (a) Distribución del Fet en relación al Fe (II) y Fe (III) (b) Relación entre Eh y estado de oxidación de hierro (Fe^{2+} / Fet) con datos del lixiviado arroyo Monte Romero.

Figura 16 Evolución de los índices de saturación (IS) de los minerales férricos y alumínicos a lo largo del arroyo Monte Romero.

Figura 17 Evolución de los índices de saturación (IS) de otras fases de minerales presentes a lo largo del arroyo Monte Romero.

Figura.18 Patrones de Difracción de Rayos X (XRD) de las muestras de sedimentos obtenidas en Cueva de la Mora. De arriba a abajo: a) terrazas de Fe formadas en el cauce durante episodios de elevado y b) sedimentos ubicados en el cauce actual del vertido (punto C4, después del túnel) coincidiendo con el estiaje (Gy: yeso, Qu: cuarzo, Ja: Jarosita, Goe: Goethita, Sw: Schwertmannita, Py: Pirita)

MARCO TEÓRICO

1. Drenaje Acido de Minas (AMD)

El Drenaje Acido de Minas (DAM o en inglés AMD, acid mine drainage) es uno de los principales procesos contaminantes del medio hídrico a nivel mundial. Este proceso resulta de la disolución oxidativa de los sulfuros metálicos, principalmente pirita (FeS_2) al ser el sulfuro más común de la corteza terrestre. Sin embargo existen otros sulfuros metálicos como la pirrotina, calcopirita, arsenopirita, galena, esfalerita, etc. Los sulfuros son minerales minoritarios en la corteza terrestre. Sin embargo, en ciertos ambientes geológicos, como los depósitos polimetálicos, los yacimientos de carbón, etc., la abundancia de estos minerales aumentan, llegando incluso a convertirse en minerales mayoritarios. La riqueza en metales de los sulfuros (Fe, Cu, Zn, Ni, Co, etc.) ha provocado su explotación y aprovechamiento por parte del hombre a lo largo de la historia.

Los sulfuros son minerales muy estables en condiciones reductoras, sin embargo cuando se ponen en contacto con la atmósfera son sometidos a oxidación. Las actividades mineras aceleran los procesos de oxidación de sulfuros al aumentar la superficie de oxidación de estos minerales y facilitar su contacto con la atmósfera. Por otro lado la oxidación de los sulfuros también puede ser un fenómeno natural que sucede en ambientes supergenicos cuando las rocas contienen cantidades considerables de sulfuros que afloran de manera natural a la atmósfera, siendo meteorizados (Huertos et al., 2001). En este caso, el proceso de oxidación se conoce como Drenaje Acido de Rocas (DAR, o en inglés ARD, *acid rock drainage*).

1.1. Proceso de Oxidación de los sulfuros: Factores que favorecen la oxidación.

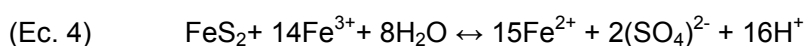
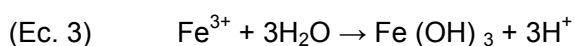
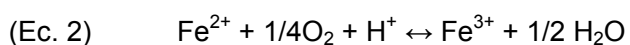
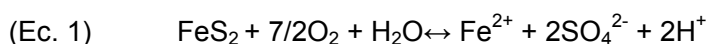
La oxidación de la pirita, dependiendo del agente oxidante (O_2 o Fe^{3+}), se puede producir de forma directa o indirecta, dependiendo de la ausencia o presencia de microorganismos que favorezcan la oxidación, de forma biótica o abiótica. La interacción de ambos factores, definen los diferentes mecanismos de oxidación existentes (Lottermoser, 2007), como:

- a) Oxidación abiótica directa: oxidación de pirita por oxígeno y en ausencia de microorganismos.
- b) Oxidación biótica directa: oxidación de pirita por oxígeno y en presencia de microorganismos.
- c) Oxidación abiótica indirecta: oxidación de pirita por oxígeno y hierro y en ausencia de microorganismos.
- d) Oxidación biótica indirecta: oxidación de pirita por oxígeno y hierro y en presencia de microorganismos.

Durante la oxidación directa de la pirita (Ec. 1), donde el agente oxidante es el oxígeno, un mol de pirita da lugar a 1 mol de hierro ferroso (Fe^{2+}), 2 moles del ión sulfato (SO_4^{2-}) y 2 moles de protones (H^+). La tasa de oxidación de la pirita aumenta de forma general con la concentración de oxígeno en el medio, por lo que su disponibilidad es esencial para la oxidación de sulfuros. Ritchie (1994) considera que el principal factor limitante en los procesos de oxidación de sulfuros en escombreras de origen minero es el eficiente transporte de oxígeno a la zona de oxidación.

La oxidación directa de la pirita suele ser continuada por la oxidación indirecta, que implica la acción de hierro férrico (Fe^{3+}) como agente oxidante. El Fe^{3+} tiene la capacidad de oxidar la pirita entre 17 y 180 veces más rápidamente que el oxígeno atmosférico (Nordstrom y Alpers, 1999). La oxidación indirecta se inicia con la oxidación del Fe (Ec. 2) desde su estado ferroso (Fe^{2+}) a férrico (Fe^{3+}), proceso muy lento de forma abiótica. Sin embargo la solubilidad del Fe^{3+} es muy baja en soluciones neutras y alcalinas, por lo que la oxidación indirecta de la pirita está muy limitada en esas condiciones, predominando la oxidación directa (Ec.1) en ese rango de pH. Esto es debido a la hidrólisis del hierro férrico (Fe^{3+}), que se produce a pH superiores a 3 (Ec. 3), donde moléculas de agua reaccionan con el catión Fe^{3+} , liberando protones al medio.

A valores de $\text{pH} < 4,5$ la pirita es oxidada por el Fe^{3+} más rápidamente que por el O_2 , y de forma más rápida que el Fe^{2+} es oxidado a Fe^{3+} por el O_2 . Por esta razón, Singer y Stumm (1970) consideran la oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} (Ec. 2) como el proceso limitante en la oxidación de la pirita. Sin embargo, la cinética de esta reacción se acelera debido a la catálisis de ciertos organismos quimiolitotróficos que obtienen su energía de la oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} (Ec. 2), como las bacterias *Acidithiobacillus ferrooxidans* y *Leptospirillum ferrooxidans* que pueden acelerar la reacción de oxidación de hierro ferroso (Fe^{2+}) a valores de pH ácidos, hasta cinco órdenes de magnitud (Nordstrom y Alpers, 1999). La oxidación indirecta de la pirita (Ec. 4), cinéticamente más rápida que la oxidación directa libera al medio sulfato, Fe^{2+} y protones (H^+). Este Fe^{2+} liberado sufrirá de nuevo un proceso de oxidación y el Fe^{3+} generado iniciará de nuevo el mecanismo de oxidación indirecta de la pirita. Este proceso de oxidación de pirita por hierro férrico (Fe^{3+}) constituye un ciclo que continuará hasta que se agote el aporte de oxígeno o Fe^{3+} al sistema, o bien que la totalidad de la pirita sea oxidada.



1.2. Contaminación natural y antrópica

La oxidación de los sulfuros puede producirse de manera natural, aflorando los sulfuros en masas expuestas a la meteorización (Huertos et al, .2001). El afloramiento de los sulfuros permite su contacto con el agua y el oxígeno provocando su oxidación, liberando acidez, sulfatos y metales al medio de manera natural. Este proceso se conoce como Drenaje Acido de Rocas (DAR, o en inglés ARD, *acid rock drainage*). Sin embargo, la oxidación de sulfuros también tiene un origen antrópico como consecuencia de las actividades extractivas de minerales por parte del hombre. Desde tiempos antiguos el hombre ha explotado los recursos minerales en busca de metales y otros productos. Las actividades mineras implican una serie de procesos extractivos, de procesado (tritución, molienda, flotación, etc.) y metalúrgicos con el objetivo de extraer el mineral, romper su estructura cristalina, concentrarlo y finalmente obtener el metal deseado. Todos estos procesos aumentan la superficie específica de los sulfuros y facilitan su contacto con el oxígeno atmosférico, acelerando los procesos de oxidación de los sulfuros. Como consecuencia de las actividades mineras llevadas a cabo por el hombre existe una gran variedad de fuentes de DAM, que deben ser corregidas para evitar su afección al medio. Entre ellas se pueden destacar las siguientes (Huertos et al, .2001):

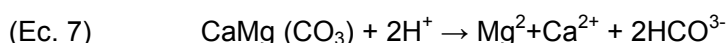
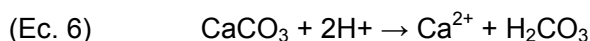
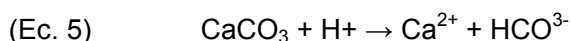
a) Las escorrentías de labores mineras; b) los desagües de galerías subterráneas, especialmente en minas antiguas abandonadas; c) las escombreras y estériles de minas; d) los rechazos de plantas desde las plantas de tratamiento; e) filtraciones desde las balsas de decantación y lixiviación; f) los residuos y cenizas de tostación de los sulfuros; g) las escorias de fundición y h) cualquier otro mineral expuesto a la intemperie que contenga sulfuros metálicos lixiviables.

1.3. Mecanismos de atenuación natural.

Inicialmente la composición química de las aguas afectadas por DAM está condicionada por la oxidación de los sulfuros. Sin embargo, su composición puede variar debido a la interacción con otros minerales (por ejemplo, carbonatos, sulfatos, aluminosilicatos) contenidos en los minerales de la ganga o en los materiales que afloran y son drenados por las aguas afectadas por DAM. La acidez de los lixiviados mineros suele provocar la disolución de estos minerales, movilizandolos una gran cantidad de elementos que son transportados hasta los cauces principales de los ríos. La disolución de estos minerales también suele consumir acidez, con lo cual inicialmente evitan el descenso de pH al consumir los protones liberados durante la oxidación de sulfuros, constituyéndose como un mecanismo de atenuación natural de la contaminación por DAM. La abundancia de estos minerales en las proximidades de los sulfuros y su capacidad de neutralización determinará si el lixiviado resultante presenta acidez.

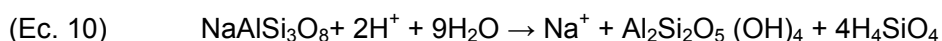
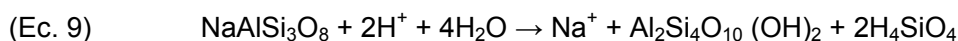
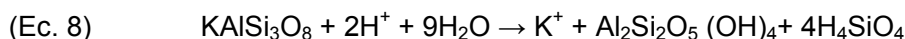
La disolución de carbonatos juega un papel muy importante en los procesos de atenuación natural. La calcita es el principal agente neutralizador de la acidez dado que es el carbonato más común dentro de un amplio rango de ambientes geológicos y presenta una mayor tasa de disolución que el resto de minerales. La calcita neutraliza la acidez disolviéndose y movilizándose Ca^{2+} , el anión bicarbonato (HCO_3^-) (Ec. 5) o ácido carbónico (Ec. 6), dependiendo del pH en el que se produzca la reacción. En condiciones muy ácidas, la disolución de calcita provocaría la formación de ácido carbónico (Ec. 6).

Otros carbonatos también suelen tener gran importancia en los procesos de atenuación natural, como la dolomita que es menos abundante en la naturaleza aunque también eficaz en la neutralización de acidez liberando Mg^{2+} (Ec. 7). En general, dentro de la familia de los carbonatos existe una velocidad de reacción decreciente, que es directamente proporcional a su capacidad de neutralización de la acidez: calcita (CaCO_3) > dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) \approx ankerita ($\text{FeMg}(\text{CO}_3)_2$) > Siderita (FeCO_3).



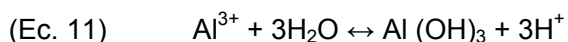
La disolución de carbonatos es una reacción rápida y permite regular la acidez consumiendo H^+ (Ecs. 5 a 7) por lo tanto aumentan el valor de pH.

Otras rocas que tienen la capacidad de neutralizar la acidez en medios afectados por DAM son los silicatos, aunque tienen una menor capacidad para neutralizar debido a que su velocidad de disolución es más lenta. La disolución de los minerales que conforman los silicatos se puede producir de dos formas: de forma congruente e incongruente. La disolución incongruente conlleva la formación de nuevas fases más estables y la movilización de cationes disueltos (K^+ , Ca^{2+} , Na^+) y ácido silícico (H_4SiO_4). Por ejemplo, la disolución incongruente de plagioclasas da lugar a minerales secundarios como la caolinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), montmorillonita ($\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$), consumiendo protones durante el proceso (Ecs. 8 a 10).



La disolución de silicatos puede producirse también de manera congruente mediante la total disolución de la fase mineral, caracterizándose por la ausencia de minerales secundarios. A menudo la disolución congruente de silicatos implica el aporte de acidez al sistema, mediante

la movilización del ión trivalente Al^{3+} cuya hidrólisis genera un aumento de acidez en forma similar al ion férrico, mediante la precipitación de hidróxido de aluminio.



La precipitación de fases de minerales de Fe y Al favorecen la adsorción o coprecipitación de importantes cantidades de elementos traza como el As, Pb, Cr, Cu, Zn, Mn, Cd y oxianiones metálicos sobre los precipitados. El pH depende de la precipitación y adsorción, secuencial de $Fe(III) > Pb > Al > Cu > Zn > Fe(II) > Cd$. En general estos elementos tienen la capacidad de tener un efecto positivo sobre la calidad de los drenajes ácidos ya que al retirar parte de los elementos disueltos, las concentraciones en solución disminuyen. (Sanchez, 2007).

Habitualmente, la atenuación natural en ambientes afectados por DAM también se produce, junto con los procesos de precipitación de minerales secundarios, por medio de procesos de sorción, debido a la elevada reactividad de la superficie de los minerales secundarios, lo cual le permite retener metales en su estructura (Webster et al. 1998; Lee et al., 2002). Estos procesos incluyen una serie de mecanismos como la adsorción, absorción y el intercambio iónico. Estas reacciones tienen lugar en la superficie de contacto entre el agua y el mineral. Los diferentes minerales transportados en suspensión (silicatos, óxidos, hidróxidos, oxihidroxisulfatos, carbonatos, etc.) presentan diferentes grupos funcionales en su superficie, que pueden tomar parte en reacciones con las especies químicas en disolución. La reactividad de estos grupos funcionales define por tanto, el grado de intensidad de los procesos de sorción en el medio acuoso.

Los procesos de adsorción afectan a la distribución de elementos entre la fase acuosa y la fase particulada, las propiedades electrostáticas de la materia particulada y los coloides, y las propiedades superficiales de los minerales (Stumm y Morgan, 1996). La adsorción de iones metálicos en la superficie de los minerales secundarios de Fe y Al depende del pH, la temperatura, el área superficial, la concentración disuelta del elemento y el tiempo de reacción de éste con los grupos funcionales en la superficie del mineral (Stumm y Singer, 1996). El valor de pH en la fase acuosa donde se encuentre el mineral determinará si los grupos funcionales poseen una carga positiva o negativa, y la intensidad de dicha carga.

En la figura 1 se representan las curvas de adsorción de oxianiones y cationes sobre oxihidróxidos de Fe en función del pH. En aguas afectadas por DAM la superficie de los diferentes minerales está cargada positivamente debido al exceso de protones en disolución, por lo que se produce la adsorción preferencial de oxianiones. La adsorción de cationes es muy baja, ya que son muy estables a pH ácidos, y a menos que éstos formen complejos sulfatados, la adsorción de cationes a valores de pH inferiores a 3 es muy baja, como se ha documentado experimentalmente (Lee et al., 2002). Por el contrario, la adsorción de oxianiones es muy intensa a pH bajos (Figura. 1).

Según se observa en la figura 1 en el caso de los oxianiones el pH decrece desde muy alcalinos a ácidos por tanto tienen una mayor movilidad en medios más alcalinos y pueden provocar la formación de drenajes ácidos incrementando las cantidades de concentración de metales. También tenemos la adsorción de metales estables como los cationes aumentan de pH ácidos a alcalinos debido a la carga superficial negativa creciente del adsorbente. Por ejemplo el Pb^{2+} a medida que se incrementa la línea del pH por ende aumenta la concentración molar absorbida.

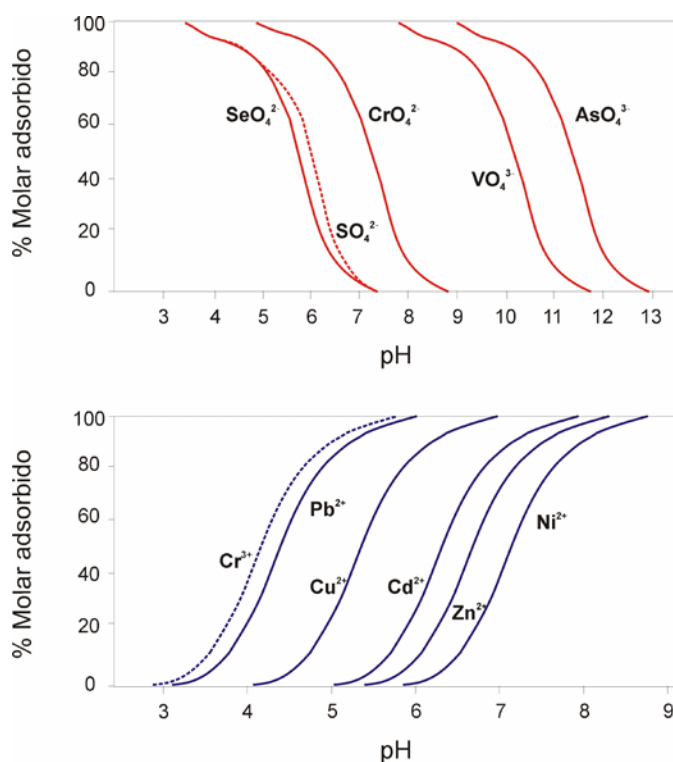


Figura 1.Curvas de adsorción de los principales oxianiones y cationes en DAM sobre la superficie de hidróxidos de Fe (III) a partir de Dzombak y Morel (1990) y modificado de Cánovas 2008.

La absorción consiste en la incorporación de iones metálicos en la estructura cristalina de un mineral secundario. Este proceso se suele producir mediante coprecipitación en el mineral secundario consistente en la transferencia de un metal desde la fase disuelta a la fase particulada, incorporándose como una impureza en la estructura cristalina (Lottermoser, 2007). A diferencia de los procesos de adsorción, los procesos de coprecipitación afectan en un mayor grado a la solubilidad de los cationes en condiciones de acidez.

Otros procesos que pueden provocar la retención de acidez y metales son los procesos de intercambio iónico. Los cationes presentes en las posiciones de intercambio de micas, arcillas, etc., pueden ser reemplazados por cationes disueltos en las aguas ácidas. De este modo, en las inmediaciones de las zonas mineras, los protones (H^+) y el Fe^{2+} liberado al

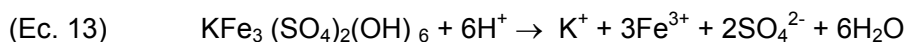
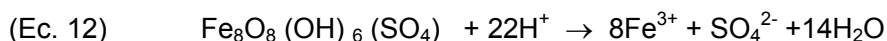
medio compiten por ocupar esas posiciones de intercambio en las micas, arcillas etc. (Rose y Cravotta, 1999), Sin embargo, en aguas afectadas por drenaje ácido de minas (DAM), los procesos de intercambio iónico no tienen tanta importancia como los procesos de adsorción y coprecipitación.

1.4. Formación y disolución de minerales secundarios

Los minerales primarios suelen sufrir alteraciones o modificaciones cerca de la superficie transformándose en minerales secundarios. En el caso de los sulfuros (pirita, galena, esfalerita, calcopirita, pirrotina, arsenopirita, etc.) sufren un proceso de oxidación, liberando al medio hídrico metales y sulfatos. Cuando el producto de solubilidad de un determinado mineral es alcanzado en esas aguas, éste puede precipitar, La formación de estos minerales se puede producir en la propia superficie de la pirita, al sufrir una disolución incongruente, o bien lejos de la masa mineral, en respuesta a procesos de oxidación, dilución, mezcla con otros lixiviados, neutralización por aguas no afectadas por DAM, evaporación, etc.

Cuando Fe y Al, los cationes más abundantes en los lixiviados mineros, sufren procesos de oxidación e hidrólisis, pueden precipitar como óxidos, hidróxidos, oxihidróxidos o hidroxisulfatos (Ecs. 12 y 13). La precipitación de una u otra fase mineral depende de una serie de condicionantes como el pH, condiciones redox, la concentración de los elementos disueltos, la temperatura y variables termodinámicas y cinéticas (Cánovas, 2008).

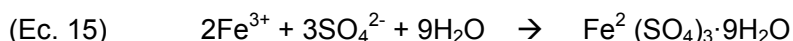
Este tipo de fases minerales suele provocar la liberación de acidez al medio. Estos minerales suelen tener una naturaleza metaestable, transformándose con el tiempo a fases más estables. (Lottermoser, 2007). De este modo, minerales secundarios como goethita y hematite no precipitan de forma directa, sino que se forma a partir de fases metaestables como la schwertmannita o la jarosita (Bigham et al., 1996). Durante esta transformación se pone en disolución los sulfatos y algunos de los metales retenidos en las fases metaestables (Acero et al., 2006).



Entre los precipitados de Fe más comunes en ambientes afectados por DAM se encuentran la schwertmannita, la jarosita y la ferrihidrita. La schwertmannita ($Fe_8O_8(OH)_6(SO_4)$) es un oxihidroxisulfato de Fe que suele precipitar en un rango de pH de 2.0 a 4.0, presentando una baja cristalinidad. Los minerales jarosíticos ($K(Na, H, Pb)Fe_3(OH)_6(SO_4)_2$) suelen precipitar en condiciones de acidez superiores a la schwertmannita. La ferrihidrita ($Fe_5HO_8.4H_2O$) se suele formar en ambientes fluviales a valores de pH superiores a 4.5, y presenta, al igual que la schwertmannita, una baja cristalinidad. (Lottermoser, 2007). La precipitación de minerales secundarios supone una mejora de la calidad de los efluentes mineros, dado que se produce

la retención de metales, acidez y sulfatos en los minerales secundarios. El grado de atenuación depende de la estabilidad de las fases minerales secundarias. Aquellas de menor cristalinidad son más susceptibles de retener temporalmente estos contaminantes, hasta que alcanzan un grado elevado de cristalinidad.

Por otra parte, la retención de metales por los minerales secundarios puede ser efímera, como en el caso de la precipitación de sales sulfatadas evaporíticas (Ecs.14 y 15). (Sánchez-España, 2007) La naturaleza de estas sales depende de la composición del agua a partir de la cual se forman (Buckby et al., 2003) y se suelen formar durante el verano por procesos de evaporación y concentración en las áreas mineras, en las inmediaciones de los afloramientos de sulfuros y en los márgenes de los cursos fluviales afectados por DAM. Esto supone la retención temporal de acidez, sulfatos y metales, provocando una mejora en la calidad de las aguas. Sin embargo, con la llegada de las primeras precipitaciones después del periodo seco se produce la redisolución de estas sales solubles evaporíticas provocando los mayores eventos de contaminación a lo largo del año (Cánovas et al., 2010).



El metal trivalente Al^{3+} precipita, al igual que el Fe^{3+} , en forma de hidróxidos, oxihidróxidos, y oxihidroxisulfatos. La precipitación de estos minerales en ambientes afectados por DAM suele ser fácilmente identificable por el color blanquecino de las aguas, como consecuencia de la presencia de coloides de Al. Las principales fases minerales de aluminio que suelen precipitar en ambientes afectados por DAM son: alunita ($KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$), basaluminita ($Al_4(SO_4)(OH)_{10} \cdot 5H_2O$), jurbanita ($Al(SO_4)(OH) \cdot 5H_2O$), el hidróxido de aluminio amorfo y gibsita ($Al(OH)_3$).

Mineral	Formula	Rango pH
Sales solubles en sulfato de Hierro		
Melanterita	$\text{Fe}^{2+}\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	<1
Rozenita	$\text{Fe}^{2+}\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2-3
Szomolnokita	$\text{Fe}^{2+}\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2-3
Copiapita	$\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_4^{3+}(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$	2-3
Coquimbita	$\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	2-3
Romboclasa	$(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}^{3+}(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	2-3
Halotrichita	$\text{Fe}^{2+}\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$	2-3
Hidroxidos de hierro/Hidroxisulfatos		
Natrojarosite	$\text{NaFe}^{3+}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	<2
jarosita-H	$(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}_3^{3+}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	<2
Schwertmanita	$\text{Fe}_8^{3+}\text{O}_8(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$	2-4
Goetita	$\alpha\text{-FeOOH}$	2.5-7
Ferrihidrita	$\text{Fe}_5^{2+}\text{OH}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	5-8
Hidroxidos de Aluminio/Hidroxisulfatos		
Gibbsita	$\text{Al}(\text{OH})_3$	>4.5-5.0
Alunita	$\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	3.5-5.5
Jurbanita	$\text{Al}(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	<4
Basaluminita	$\text{Al}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	>4.5-5.0
Hidrobasaluminita	$\text{Al}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_{10} \cdot 12\text{-}36\text{H}_2\text{O}$	>4.5-5.0

Tabla 1: Principales minerales secundarios de Fe y Al presentes en DAM (Sánchez-España, 2007).

MARCO PRÁCTICO

1. Introducción

Como se ha comentado en el bloque teórico, el drenaje ácido de minas (DAM) es una de las principales causas de contaminación hídrica a nivel mundial. El impacto ambiental de las explotaciones mineras se agrava en aquellas instalaciones donde no han existido actividades correctoras, como en el caso de explotaciones antiguas. Los residuos generados a lo largo de los años durante la extracción y procesamiento del mineral, y su posterior aprovechamiento han sido abandonados en las inmediaciones de estas instalaciones. La presencia de sulfuros en estos residuos y su exposición a condiciones atmosféricas puede suponer un foco contaminante incluso cientos de años después de concluir la actividad minera.

Uno de los mayores ejemplos de contaminación hídrica por DAM a nivel mundial se encuentra en la Faja Pirítica Ibérica (SO España), considerada como una de las mayores provincias metalogénicas del mundo, con reservas originales de sulfuros masivos estimadas en unos 1700 millones de toneladas (Sáenz et al., 1999). Estos depósitos de sulfuros han sido intensamente explotados desde la antigüedad, evidencia de ello es el gran número de minas

abandonadas donde se encuentran un ingente volumen de escombreras, balsas de decantación, escorias de fundición, pozos inundados, galerías subterráneas, etc.

La extracción de minerales en la Faja Pirítica Ibérica (FPI) comenzó aproximadamente hace unos 4500 años (Nocete et al., 2005). Sin embargo, únicamente con el asentamiento de civilizaciones avanzadas, como la fenicia, tartésica y principalmente romana, que controlaban las técnicas mineras y metalúrgicas se produjo una intensa explotación mineral en la FPI. Un aforo del volumen de escorias antiguas depositadas en la FPI en el siglo XIX arroja como resultado aproximadamente unas 20 millones de toneladas, de las cuales, alrededor de 4 millones se estimó de procedencia tartésica o fenicia (Pinedo Vara, 1963).

En este contexto, el complejo minero de Monte Romero es un ejemplo de la multitud de minas, actualmente abandonadas en la FPI, que sufrió una intensa explotación de minerales ricos en cobre, (sulfuros, complejos de cobre y zinc), principalmente pirita. Fruto de esta intensa actividad, el paisaje ha sido profundamente afectado, debido a la alteración de suelos, cursos fluviales, y la acumulación de residuos mineros (escombreras, balsas de decantación, etc.) Este complejo minero está ubicado en las proximidades del núcleo urbano de Cueva de la Mora, en el término municipal de Almonaster la Real. La minería de interior mediante galerías en Monte Romero y su posterior tratamiento dejó como herencia dos balsas de lodos piríticos, que actualmente están siendo rehabilitadas por la administración regional. Tras el abandono de las actividades mineras en Monte Romero el nivel freático ascendió como consecuencia del régimen climático, hasta recobrar su estado original. Como consecuencia de la recuperación natural del nivel freático, un lixiviado ácido con un alto contenido metálico es liberado desde el túnel desembocando en el arroyo Monte Romero. Este drenaje ácido es objeto de estudio en este trabajo de investigación. Para evitar que estos lixiviados mineros causen un perjuicio ambiental es preciso emprender medidas correctoras. Sin embargo, antes de diseñar y ejecutar dichas medidas es necesario conocer las características hidroquímicas así como también los procesos que condicionan la composición química del mismo. El conocimiento de las características del lixiviado y los procesos que afectan su composición facilitarán la eficacia de las medidas correctoras.



Figura. 2 Salida del lixiviado liberado desde el túnel minero, desembocando en el arroyo Monte Romero.

1.1. Objetivos

Conforme a lo anteriormente expuesto, los objetivos del presente trabajo de investigación son los siguientes:

- Caracterización hidroquímica del lixiviado minero desde su origen hasta la unión con el arroyo Monte Romero.
- Discutir los procesos físicos químicos que afectan a la hidroquímica del lixiviado a escala espacial, desde que sale del túnel minero hasta que se une con el arroyo.

2. Descripción de la zona de estudio

2.1. Geografía e hidrología

La provincia de Huelva está situada geográficamente en el suroeste de España. Limitando al norte con la provincia de Badajoz, al este con Sevilla y Cádiz, al sur con el océano Atlántico y al oeste con Portugal. La provincia de Huelva posee una superficie de 10085 km², que representa un 1.99% del territorio nacional y un 11% del andaluz Topográficamente se distinguen cuatro ámbitos geográficos: la costa de Huelva, el Condado, el Andevalo y La sierra de Huelva, cuyas altitudes oscilan desde el nivel mar hasta 660 m.s.n.m. aproximadamente.

La provincia de Huelva posee algunas de las más importantes riquezas naturales de todo el territorio español reflejando una gran variedad de ecosistemas, producto de ello existen importantes espacios naturales protegidos como: Parque Nacional de Doñana, el Paraje

Natural de las Marismas del Odiel, Parque Natural de la sierra de Aracena y picos de Aroche etc.

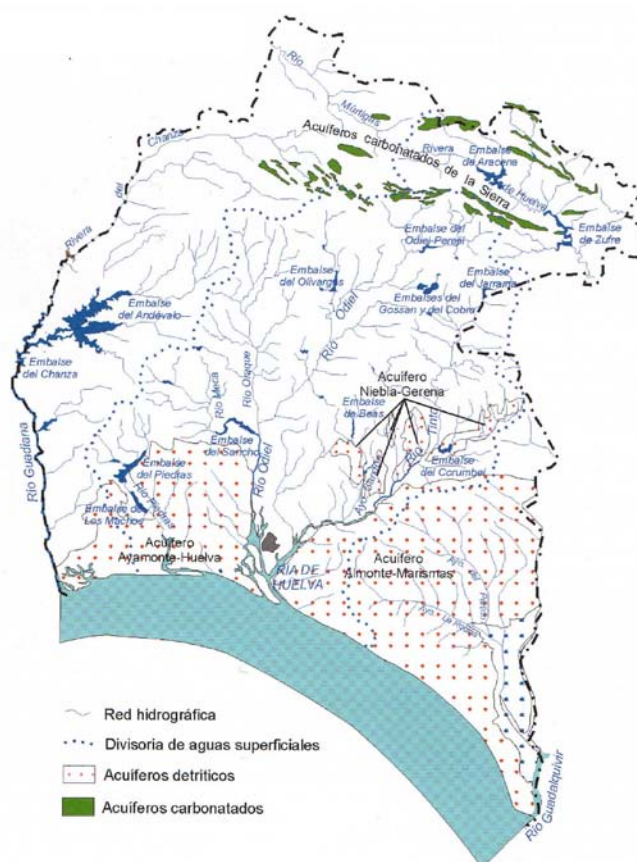


Figura. 3 Hidrografía superficial y subterránea de la Provincia de Huelva, (tomada de Geología de Huelva, Abad, et al, .2008).

La provincia de Huelva presenta abundantes recursos hídricos tanto superficiales como subterráneos (Fig. 3), aunque en los ríos presentan una elevada irregularidad estacional debido a al clima mediterráneo que presenta la region. El principal río que drena la provincia de Huelva es el río Odiel, con una cuenca de drenaje de 2333 km² donde se pueden distinguir 3 subcuencas principales (Figura 4): Oraque, Meca y Odiel, siendo esta última la más extensa, que tiene como afluentes más importantes por su margen derecha la Rivera de Santa Eulalia, Rivera Escalada y Rivera Olivargas, mientras que por su margen izquierda se encuentran el Arroyo Agrio y la Rivera del Villar. El carácter fluvial del Odiel se pierde en Gibrleón, a partir de donde se crea un complejo estuario denominado Marismas del Odiel. Finalmente el Odiel desemboca junto con el rio Tinto, formando un estuario conocido como la Ría de Huelva.

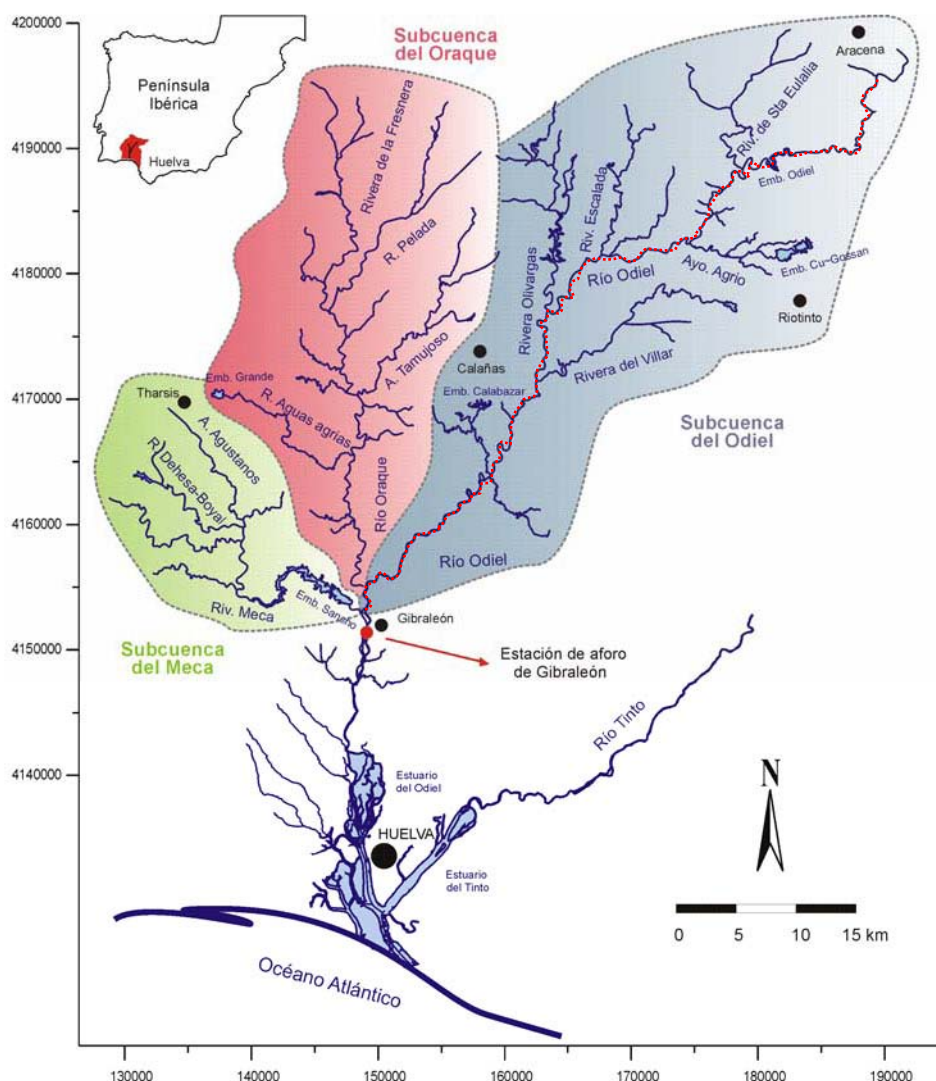


Figura. 4 Principales subcuencas del Río Odiel (tomada de Sarmiento, 2007)

2.2. Geología

En la provincia de Huelva, se pueden distinguir dos conjuntos de materiales geológicos en función de su edad: al sur comprende unidades estratigráficas que constituyen el relleno de la Cuenca del Guadalquivir (Mioceno superior a Plioceno Inferior) y al norte, constituyen parte del Macizo Ibérico (Precámbrico superior a Paleozoico medio) (Abad, et al, .2008). Los materiales del Macizo Ibérico ocupan la mitad occidental de la Península Ibérica y corresponde al afloramiento más occidental del Orógeno Varisco Europeo. Según las unidades geoestructurales propuestas por Julivert et al. (1974), el Macizo Ibérico se divide en seis zonas, de las cuales sólo dos se encuentran aflorando en los ámbitos de las cuencas involucradas en este estudio.

Gran parte de la red fluvial de los ríos Tinto y Odiel se sitúan en la Zona Sudportuguesa (ZSP), aunque también el Odiel drena en su parte septentrional materiales pertenecientes a la

Zona de Ossa Morena (ZOM), mientras que en sus tramos bajos, antes de su desembocadura en el océano Atlántico, ambos ríos drenan materiales pertenecientes a la Depresión del Guadalquivir (Pérez Lopez, 2008).

La Zona de Ossa-Morena Se caracteriza por su gran complejidad estructural y diversidad petrológica. Está limitada por importantes accidentes tectónicos resultantes de los últimos episodios deformacionales de la orogenia Varisca, y contiene materiales de edades comprendidas entre el Precámbrico y el Carbonífero, entre los cuales se encuentran emplazados numerosos cuerpos magmáticos de composición granítica, que intruyen tanto a materiales de la Zona de Ossa Morena como a los de la Zona Sud portuguesa. (Crespo-Blanc. 2004).

La parte más septentrional está constituida fundamentalmente por rocas metamórficas de diferente grado y composición entre las que se pueden mencionar: gneises alumínicos, migmatitas, cuarcitas, mármoles, rocas calcosilicatadas, granulitos, anfibolitas (Olías et al., 2010). Desde un punto de vista metalogenético, en esta zona existen pequeñas mineralizaciones de plomo y plata ligadas a estratos de calizas marmóreas y depósitos volcanosedimentarios de Cu y Zn, algunos de los cuales están dentro de la cuenca de drenaje del río Odiel. (ITGE, 1989).

La Zona Sudportuguesa está constituida por rocas de edades comprendidas entre el Devónico medio-superior y el Pérmico inferior. En esta Zona se distinguen tres dominios geológicos con características litológicas, estructurales y paleogeográficas de los cuales solo afloran en la provincia de Huelva el Dominio de Pulo do Lobo, y la Faja Pirítica Ibérica, en la cual se hallan los importantes yacimientos explotados en la región.

La Faja Pirítica Ibérica (FPI), corresponde a la parte central de la Zona Sudportuguesa, y está constituida por rocas ígneas y sedimentarias correspondientes al Paleozoico superior. Presenta una serie estratigráfica muy compleja, en el muro de la serie se disponen los materiales del Grupo Pizarroso Cuarcítico (PQ) de edad Devónico medio a Devónico superior, constituido por pizarras oscuras y cuarcitas. Encima del Grupo PQ se localizan los materiales que conforman el Complejo Volcano-Sedimentario (CVS), cuya edad varía desde el Devónico superior (muro) al Carbonífero inferior (techo). Constituido de rocas sedimentarias, básicamente pizarras, en las que se intercalan diferentes tipos de rocas ígneas, principalmente volcánicas y subvolcánicas de composición ácida (riolitas y dacitas) y básica (basaltos). Los materiales más modernos de la Faja Pirítica Ibérica (FPI) son conocidos como las facies del **Culm** y están formadas por la alternancia de grauvacas y pizarras (turbiditas) de edad Carbonífero inferior a Carbonífero superior.

Desde el punto de vista metalogénético en el complejo CVS se ubica un gran número de yacimientos de sulfuros masivos, que incluyen más de 80 mineralizaciones, entre las que se

encuentran algunas tan conocidas como las de: Río Tinto, Tharsis, Neves Corvo, Aljustrel, Aznalcóllar, Cueva de la Mora etc.

2.2.2. Depresión del Guadalquivir

La cuenca del Guadalquivir es una depresión alargada en dirección SO-NE, rellena por sedimentos marinos de composición siliciclástica y carbonatada cuya edad está comprendida en el periodo neógeno entre (Mioceno superior a Plioceno Inferior), dividiéndose en cuatro unidades litoestratigráficas que alcanzan en conjunto un espesor de 400 metros (Formación Calcarenitas de Niebla, Formación Arcillas de Gibraleón, Formación Arenas de Huelva y Formación Arenas de Bonares) cubiertas en discordancia por conglomerados arenosos denominados Alto Nivel Aluvial

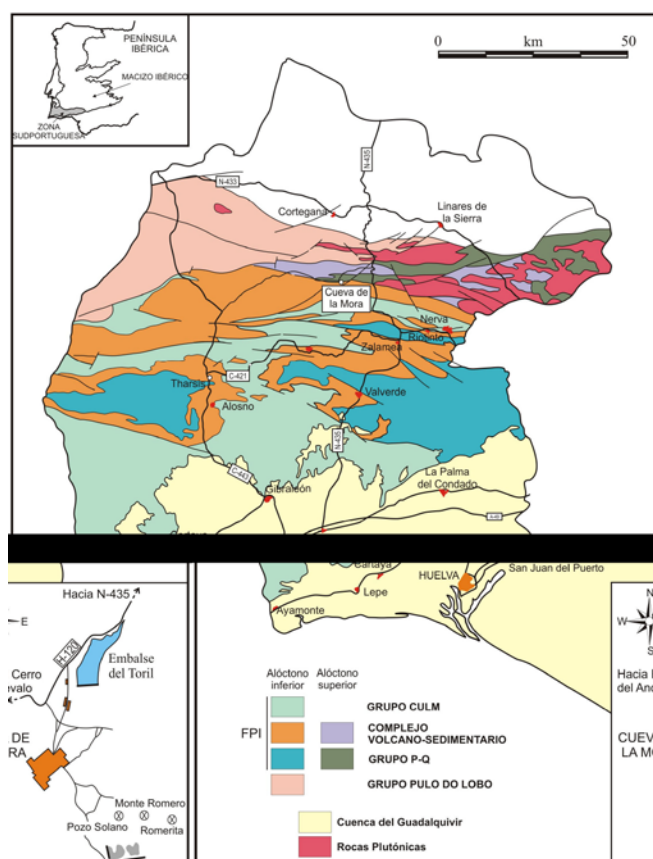


Figura. 5 Mapa Geológico de la Zona Sudportuguesa en la Provincia de Huelva y de localización de las balsas de lodo pirítico de Cueva de la Mora (modificado de Alonso-Chaves et al., 1999) (tomado Pérez-López, 2008)

2.3 Climatología

El clima que caracteriza a la provincia de Huelva se puede definir como mediterráneo seco. Sin embargo las características termopluviométricas en la provincia varían progresivamente en sentido SO-NE. Por tanto, en el sector meridional de la provincia donde se localizan los tramos bajos de la cuenca del Río Odiel, la temperatura media es 18 °C, registrando precipitaciones periódicas próximas a 500 mm. En el sector septentrional de la provincia, drenado por el tramo de cabecera de Río Odiel, la temperatura anual es de 15 °C, y se producen precipitaciones anuales próximas a los 1000 mm.

Las precipitaciones que se registran en la provincia se concentran en el período húmedo, comprendido entre los meses de octubre y abril, que es precedido por un periodo de estiaje entre los meses de mayo y septiembre.

2.4. Minería

Existen evidencias de actividad metalúrgica desarrolladas desde la antigüedad en la Faja Pirítica Ibérica (FPI) donde se encuentran una de las concentraciones sulfuros masivos más grandes del mundo, cuyas reservas originales se estiman aproximadamente en 1700 Mt. Este enorme volumen de sulfuros se distribuye entre un gran número de depósitos de diverso tamaño entre los que destacan: Rio tinto, Tharsis, Sotiel-Migollas, la Zarza, etc. (Abad et al, 2008). Entre los diferentes recursos minerales de interés económico explotados en la FPI se pueden destacar los siguientes:

- a) Sulfuros masivos y polimetálicos (Cu, Zn, Pb, Ag, Au)
- b) Skarn de magnetita (Fe, Cu y magnetita)
- c) Monteras de oxidación o gossan (Au y Ag)
- d) Mineralizaciones estratiformes de manganeso (Mn)
- e) Otras mineralizaciones (Cu, Sb, Sn, W y Ti)

En la actualidad existen pocas minas activas en la FPI. Un ejemplo de la multitud de minas abandonadas es la mina de Monte Romero (Figura. 6) explotada hasta los años 60 por la empresa minera Asturiana de Zinc S.A. para la obtención de plomo y zinc, por medio de minería subterránea, del cual se obtuvo una producción estimada de más de 1 millón de toneladas de mineral desde 1876 (Pinedo Vara, 1963). Los principales minerales objeto de explotación en esta mina fueron la esfalerita, calcopirita, galena, marcasita y pirrotina.

Las labores de interior en la mina de Monte Romero se desarrollaron principalmente en el pozo Solano y Romerita. Como consecuencia de las actividades extractivas e hidrometalúrgicas, existen dos balsas de lodos piríticos que contienen los residuos resultantes de los procesos de flotación para la obtención de concentrados de cobre, zinc y plomo

procedentes del lavadero Romerita. (Pérez-López, 2008). Estas balsas están siendo actualmente rehabilitadas por la administración autonómica.

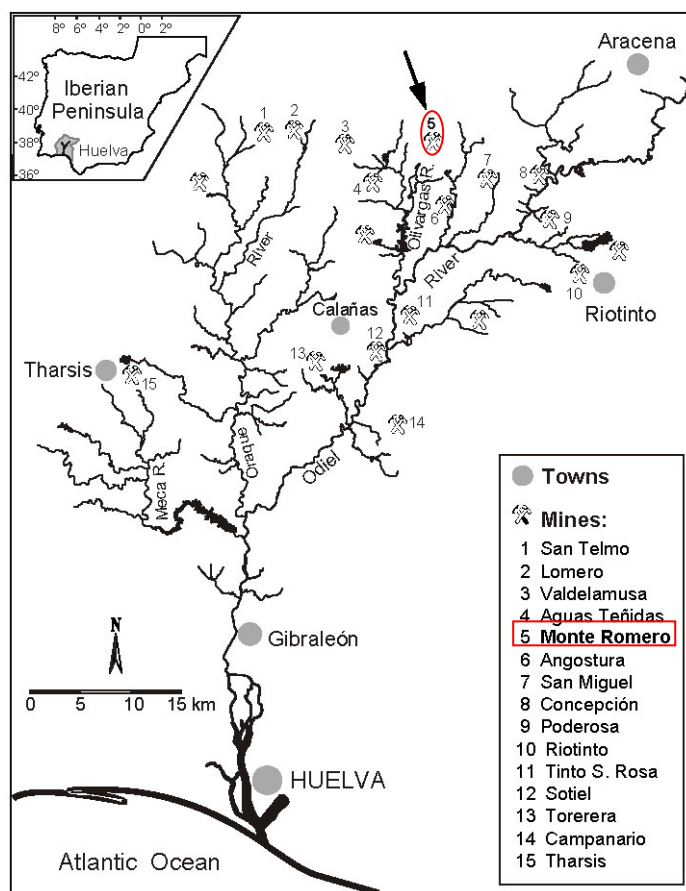


Figura 6 Mapa de la cuenca del Río Odiel con algunas de las minas más importantes. Modificado de Sarmiento et al., 2006), entre ellas la mina de Monte Romero (marcado con un circulo) donde se emplaza la zona de estudio.

3. Metodología

3.1. Muestreo y análisis de agua

El vertido minero estudiado se localiza en la mina Monte Romero junto al núcleo urbano de Cueva de la Mora. Se tomaron 5 muestras de agua a lo largo del vertido procedente del túnel que drenan las galerías subterráneas de la mina. Las muestras fueron tomadas longitudinalmente hasta llegar al arroyo Monte Romero en una distancia aproximada de 40 m (Tabla 2). Las muestras se tomaron en botes de polietileno de alta densidad (PEAD), previamente lavados con ácido nítrico al 10% y posteriormente enjuagados tres veces con agua mili-Q (18,2 MΩ). Antes de tomar la muestra, los recipientes se enjuagaron en tres ocasiones con el agua de estudio, enjuagándose una última vez con agua filtrada. Posteriormente se filtraron unos 125 mL de muestra a un tamaño de poro menor de 0.22 μm

mediante filtros de teflón. Las muestras fueron finalmente aciduladas con ácido nítrico calidad suprapura al 2% para la determinación de cationes y transportadas en una nevera portátil con una temperatura entre 3 y 5 °C hasta el laboratorio, donde fueron almacenadas en frigorífico hasta su análisis. Además, en cada punto de muestreo se midieron los parámetros fisicoquímicos; pH, potencial redox (Eh), temperatura y conductividad eléctrica (CE) mediante medidores portátiles Hanna Instruments (HI 9025 y HI9033).

Adicionalmente, se tomaron dos muestras de sedimento obtenidas del cauce del arroyo Monte Romero, una de ellas obtenida de las terrazas formadas a consecuencia de la precipitación de fases minerales de Fe durante eventos de elevado caudal, mientras la otra fue obtenida del cauce actual del vertido.(Figura. 8). Las muestras de sedimento fueron tomadas con una espátula de plástico (aproximadamente 10 g de sedimento húmedo) e introducidas en recipientes descontaminados.

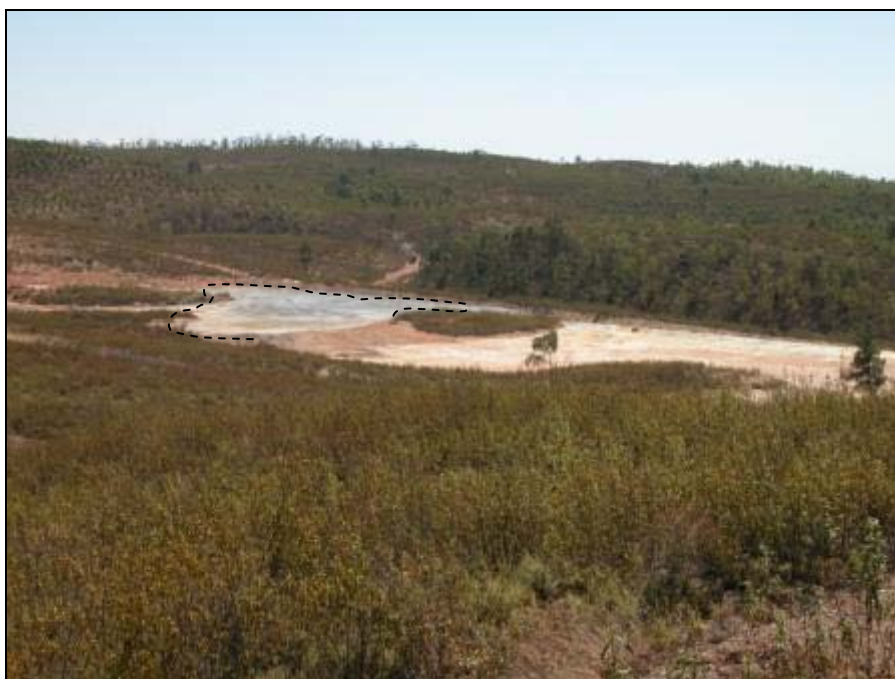


Figura. 7 Balsas de lodos pirfíticos en las inmediaciones de la Mina Monte Romero (Cueva de la Mora)

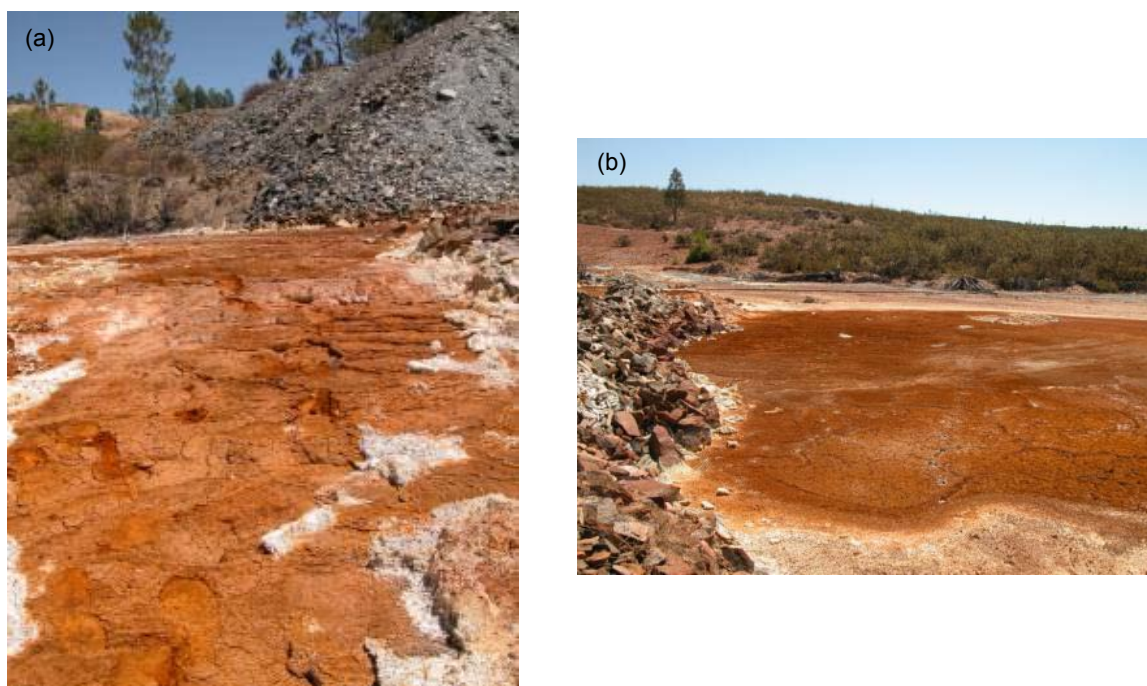


Figura. 8 (a) Formación de terrazas a consecuencia de la precipitación de fases minerales de Fe durante condiciones de elevado caudal y (b) Balsa de lodos piríticos en la mina de Monte Romero (Cueva de la Mora).



Figura. 9 (c) Túnel por donde discurren los lixiviados de la mina Cueva de la Mora, donde se aprecia la formación de terrazas, y (d) lixiviado procedente del pozo minero (muestra CM4).

3.2. Preparación y análisis de muestras

3.2.1. Aguas

El análisis de las aguas se llevó a cabo en la unidad de Análisis Químico de los Servicios Centrales de I+D de la Universidad de Huelva (UHU) mediante espectroscopia óptica de emisión con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES). Para ello, se utilizó un equipo

marca Jobin Yvon ULTIMA 2, utilizando un protocolo especialmente diseñado para el análisis de aguas ácidas.

Los elementos químicos analizados fueron Al, As, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, S, Sb, Si, Sn, Sr y Zn. Los límites de detección fueron calculados a partir de la media de la desviación estándar de 10 blancos, y fueron menores a 0.1 mg/L para Al, Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, Na, S, Si, K y Zn y menores de 3 µg/L para Sr, Li, Ni, Pb, Sb, Se, Sn y Mo, As, Cd, Cr, Pb, Be y Co. Los estándares multielementales de calibración fueron realizados a partir de patrones individuales certificados (SCP SCIENCE) y preparados en una matriz de agua ultrapura Milli-Q ácido nítrico Suprapur al 2% (vol. /vol.). El análisis se realizó por triplicado con el objeto de evaluar la precisión analítica, que fue inferior al 5% en todos los casos. En cada secuencia de análisis se introdujeron blancos, obteniendo concentraciones por debajo del límite de detección para todos los elementos. La exactitud analítica fue confirmada mediante la introducción de materiales de referencia (NIST-1640). La concentración de sulfatos para las muestras se determinó estequiométricamente a partir de la concentración de S total obtenida mediante ICP-OES ya que debido a las condiciones fisicoquímicas del DAM se sabe que todo el azufre, se encuentra en forma de sulfato.

3.2.2. Sedimentos

Por otro lado la caracterización mineralógica del sedimento muestreado se ha efectuado en los Servicios Centrales de I+D de la Universidad de Huelva (UHU) mediante Difracción de Rayos X (DRX) utilizando un difractómetro de polvo (BRUKER S8 Advance), Debido a la baja cristalinidad de las fases precipitadas en ambientes afectados por DAM se decidió reducir el rango de escaneo entre 3 y 65° 2θ, y disminuir la velocidad de escaneo hasta 8 minutos por grado. La identificación de las diferentes fases minerales contenidas en las muestras ha sido realizada mediante la base de datos incluidas en el software Powder-X versión 2004.04 para Windows.

3.3. Especiación de Hierro

El método de análisis para determinar las especies de Fe se basó mediante la técnica de fenantrolina lo cual se usó como agente quelante 1,10-cloruro de fenantrolina monohidratado, el cual formar un complejo con el Fe²⁺ de color naranja rojizo que absorbe a una longitud de onda de 510 nm. Para ello, se añade fenantrolina en exceso para asegurar que todo el Fe²⁺ reaccione. Para formar el complejo es necesario tamponar la disolución a un pH de 4.5, por lo que se añade un tampón de ácido acético/acetato amónico. (Sarmiento, 2007)

3.4. Tratamiento de Datos

Los datos han sido modelizados geoquímicamente mediante el software Phreeqc Interactive versión 2.14.2 (Parkhurst y Appelo, 1999). Utilizando la base de datos WATEQ4F (Ball y Nordstrom, 1991) y Minteq.v4 (Allison et al., 1990). Estas bases de datos fueron completadas con la inclusión de fases minerales no incluidas, como schwertmannita, tomando los valores de Bigham et al. (1996) y Yu et al. (1999). Únicamente se han considerado aquellos valores por encima del límite de detección. (Tabla 2). Se ha utilizado los valores de potencial redox (Eh) obtenidos en campo, lo cual fueron corregidos para obtener el pE como variable redox en la modelización, dado que en aguas afectadas por DAM con elevadas concentraciones de Fe su valor se ajusta al par redox Fe(II)/Fe(III) (Sánchez-España et al., 2005). Para el análisis estadístico y la elaboración de gráficos se ha utilizado el módulo XLStat de Excel. El ArcGis 9.3 ha sido empleado para la preparación de mapas.

4. Resultados y discusión

4.1. Caracterización hidroquímica del lixiviado minero Cueva de la Mora sobre el arroyo Monte Romero

En la Tabla 2 se exponen los resultados analíticos obtenidos de las muestras de agua recogidas del vertido minero en Cueva de la Mora, que contamina al Arroyo Monte Romero. Las aguas objeto de estudio poseen una elevada mineralización (CE entre 9.29 y 9.52 mS/cm) y acidez (pH comprendido entre 2.55 y 3.1) como consecuencia de los procesos de oxidación de sulfuros que tienen lugar en el interior de la mina. Además se observan unas condiciones altamente oxidantes, con valores de Eh comprendidos entre 558 y 642 mV.

Respecto a los elementos disueltos en las aguas del lixiviado de Cueva de la Mora, es preciso diferenciar entre elementos mayoritarios, aquellos cuyo valor de concentración es >1 mg/L y elementos traza, todos aquellos con valores < 1 mg/L. Los resultados analíticos muestran altas concentraciones de sulfato (entre 3360 y 3768 mg/L), Fe (entre 277 y 351 mg/L), y Zn (entre 351 y 582 mg/L), producto de la disolución oxidativa de la pirita y otros sulfuros asociados (esfalerita, calcopirita, galena, marcasita, pirrotita y arsenopirita) También se observan elevadas concentraciones de Mg, Al, Ca, Co, etc. (297 mg/L de Mg, 124 mg/L de Al, 261 mg/L de Ca y 997 μ g/L de Co), producto de la disolución de aluminosilicatos (albita, sericita) contenidos en las rocas encajantes.

Por el contrario, sorprende la baja concentración en Cu disuelto (máximo de 4 mg/L), un metal que suele presentar elevadas concentraciones en lixiviados mineros al ser un elemento accesorio de los sulfuros. Esto es debido a características litológicas del material que genera el DAM (baja concentración de Cu en la mena o posiblemente debido a que gran parte ha sido extraído mediante técnicas metalúrgicas).

Muestra	CM1	CM2	CM3	CM4	CM5
Fecha	8/22/2007	8/22/2007	8/22/2007	8/22/2007	8/22/2007
Dist (m)	0	4	10	25	40
T (°C)	25	25	25	25	25
CE (mS/cm)	9.29	9.4	9.52	9.37	9.38
Eh (mV)	558	601	618	633	642
pH	2.8	2.94	3.1	2.57	2.55
Elementos Mayoritarios					
Al (mg/L)	108	116	118	124	122
Ca (mg/L)	245	261	255	258	260
Cu (mg/L)	3	3	3	4	4
Fe(II) (mg/L)	344	281	171	248	199
Fe(III) (mg/L)	7	65	106	51	90
Fe (Total)	351	346	277	299	289
Mg (mg/L)	262	297	274	290	287
Mn (mg/L)	17	19	19	38	23
Na (mg/L)	19	20	20	21	20
SO ₄ (mg/L)	3360	3543	3768	3492	3516
Si (mg/L)	38	41	41	48	47
Zn (mg/L)	310	333	582	562	568
Elementos Minoritarios					
As (µg/L)	519	221	114	41	n.d.
Ba (µg/L)	6	7	6	7.7	7.6
Be (µg/L)	20	22	22	22	22
Cd (µg/L)	517	582	586	612	603
Co (µg/L)	883	997	<ld	963	974
Cr (µg/L)	6	<ld	8	9	10
Li (µg/L)	228	234	239	255	252
Ni (µg/L)	817	909	919	925	917
Pb (µg/L)	187	154	188	88	83
Sr (µg/L)	248	264	260	288	286
<ld: por debajo del límite de detección & n.d: no determinado					

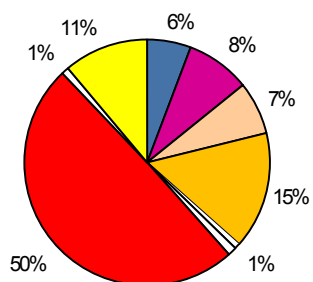
Tabla 2: Resultados analíticos obtenidos de las muestras recogidas durante el muestreo en Cueva de la Mora.

La Figura 10 representa la abundancia másica relativa tanto de los elementos mayoritarios como los minoritarios en las muestras analizadas. El componente más abundante en las muestras es el sulfato con el 50%, seguido por Zn (15%), Mg (11%), Ca (8%), Fe (7%) y Al (6%). Elementos como Mn, Na y Si presentan una menor abundancia en las muestras, aproximadamente un 1%. Entre los elementos minoritarios destaca la abundancia relativa de Li (44%), seguido por Co (20%), Ni (19%) y Cd (6%). El resto de elementos presentan una menor abundancia, como el Sr (4%), As y Be (3%) o el Pb (1%).

Cueva de la Mora

Elementos Mayoritarios (>1 mg/L)

- Al ■ Ca ■ Fe
- Mg ■ Mn ■ Na
- SO₄ ■ S ■ Zn



Elementos Minoritarios (<1 mg/L)

- As ■ Be ■ Cd ■ Co
- Li ■ N ■ Pb ■ Sr

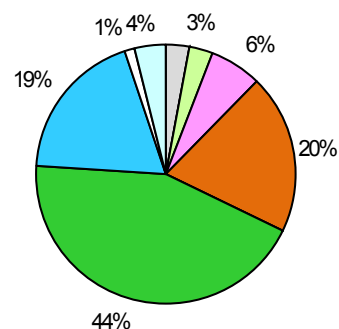


Figura 10 Abundancia relativa (máscica) de los principales elementos mayoritarios y minoritarios de las muestras afectadas por DAM en Cueva de la Mora (calculados a partir de la mediana).

Para conocer las posibles relaciones entre las variables que condicionan el vertido minero objeto de estudio se ha procedido a la realización de un estudio de correlación. Para ello se ha considerado el coeficiente de Spearman (Tabla 3) debido a que las variables no presentan una distribución normal considerando un valor de matriz con un nivel de significancia $\alpha=0.05$ (Sarmiento, 2007).

Variables	pH	CE	Eh	Al	As	Ba	Be	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe(II)	Fe(III)	Fe	Li	Mg	Mn	Na	Ni	Pb	S	Si	Sr	Zn
pH	1																								
CE	0.60	1																							
Eh	-0.60	0.20	1																						
Al	-0.50	0.10	0.90	1																					
As	0.56	-0.15	-0.97	-0.97	1																				
Ba	-0.60	0.00	0.80	0.90	-0.87	1																			
Be	0.00	0.71	0.71	0.71	-0.73	0.71	1																		
Ca	-0.20	0.40	0.40	0.30	-0.36	0.60	0.71	1																	
Cd	-0.50	0.10	0.90	1.00	-0.97	0.90	0.71	0.30	1																
Co	-0.20	0.40	0.40	0.30	-0.36	0.60	0.71	1.00	0.30	1															
Cr	-0.60	0.20	1.00	0.90	-0.97	0.80	0.71	0.40	0.90	0.40	1														
Cu	-0.56	0.15	0.97	0.97	-1.00	0.87	0.73	0.36	0.97	0.36	0.97	1													
Fe(II)	-0.10	-0.70	-0.70	-0.60	0.67	-0.30	-0.71	-0.10	-0.60	-0.10	-0.70	-0.67	1												
Fe(III)	0.30	0.90	0.50	0.30	-0.41	0.10	0.71	0.30	0.30	0.30	0.50	0.41	-0.90	1											
Fe	-0.10	-0.70	-0.70	-0.60	0.67	-0.30	-0.71	-0.10	-0.60	-0.10	-0.70	-0.67	1.00	-0.90	1										
Li	-0.50	0.10	0.90	1.00	-0.97	0.90	0.71	0.30	1.00	0.30	0.90	0.97	-0.60	0.30	-0.60	1									
Mg	-0.10	0.30	0.30	0.40	-0.36	0.70	0.71	0.90	0.40	0.90	0.30	0.36	0.00	0.10	0.00	0.40	1								
Mn	-0.56	0.05	0.87	0.97	-0.95	0.97	0.73	0.46	0.97	0.46	0.87	0.95	-0.46	0.21	-0.46	0.97	0.56	1							
Na	-0.22	0.22	0.67	0.89	-0.80	0.89	0.79	0.45	0.89	0.45	0.67	0.80	-0.45	0.22	-0.45	0.89	0.67	0.92	1						
Ni	-0.10	0.30	0.70	0.90	-0.82	0.70	0.71	0.10	0.90	0.10	0.70	0.82	-0.70	0.40	-0.70	0.90	0.30	0.82	0.89	1					
Pb	0.90	0.30	-0.70	-0.60	0.67	-0.80	-0.35	-0.60	-0.60	-0.60	-0.70	-0.67	0.00	0.10	0.00	-0.60	-0.50	-0.72	-0.45	-0.20	1				
S	0.60	1.00	0.20	0.10	-0.15	0.00	0.71	0.40	0.10	0.40	0.20	0.15	-0.70	0.90	-0.70	0.10	0.30	0.05	0.22	0.30	0.30	1			
Si	-0.56	0.05	0.87	0.97	-0.95	0.97	0.73	0.46	0.97	0.46	0.87	0.95	-0.46	0.21	-0.46	0.97	0.56	1.00	0.92	0.82	-0.72	0.05	1		
Sr	-0.60	0.00	0.80	0.90	-0.87	1.00	0.71	0.60	0.90	0.60	0.80	0.87	-0.30	0.10	-0.30	0.90	0.70	0.97	0.89	0.70	-0.80	0.00	0.97	1	
Zn	0.10	0.70	0.70	0.60	-0.67	0.30	0.71	0.10	0.60	0.10	0.70	0.67	-1.00	0.90	-1.00	0.60	0.00	0.46	0.45	0.70	0.00	0.70	0.46	0.30	1

Los valores en negrita son diferentes de 0 con un nivel de significación alfa=0.05

Tabla 3 Matriz de correlación de Spearman de las principales variables estudiadas del vertido minero de Monte Romero

Respecto a la matriz de correlación, se observa una correlación negativa del pH con la gran mayoría de metales en disolución debido a la acidez generada durante la oxidación de sulfuros, que favorece la disolución de los metales. Por tanto a bajos valores de pH encontraremos mayores concentraciones de metales, ya que gran parte de estos elementos son más móviles a pH ácidos. Sin embargo el pH presenta correlación positiva respecto a As, Fe (III), Pb y sulfato. La oxidación de Fe (II) a Fe (III) consume protones, provocando un aumento de pH en las aguas, lo cual explica la correlación positiva entre pH y Fe (III). Asimismo, la correlación positiva de As, Pb y sulfato con el pH podría estar relacionada con la precipitación de hidroxisulfatos de Fe, que liberan protones al medio, y favorecen la adsorción de As y Pb en su superficie.

La conductividad eléctrica presenta una elevada correlación positiva con el ión sulfato, lo que confirma a la conductividad eléctrica (CE) como un buen indicador del grado de contaminación de las aguas por DAM (Sánchez-España et al., 2005). Por otra parte, el potencial redox (Eh) muestra una correlación positiva con Fe (III) y negativa con Fe (II) debido a las reacciones de oxidación del Fe (II) en las aguas procedentes de las galerías subterráneas. La correlación negativa que presenta el Eh respecto a Fe_t , As y Pb es debido probablemente a la precipitación del hidroxisulfatos de Fe junto con los procesos de sorción en su superficie. Las elevadas correlaciones de Cr y Cu con el Eh parecen estar relacionadas por la especiación de ambos elementos, donde predominan las especies oxidadas.

Además, se aprecia una elevada correlación entre diferentes elementos, debido probablemente a factores litológicos. La correlación entre Li, Al, Si, Mn, y Ni parece estar causada por la disolución de las rocas madre que acompañan a los sulfuros. Bario y Sr también poseen una elevada correlación entre ambas dado que Ba y Sr suelen estar asociados en sulfatos y carbonatos. Otros elementos como Cd, Cu, Cr presentan una elevada correlación debido a su presencia en los sulfuros.

4.2. Variación espacial de la contaminación

El vertido minero a la salida de la galería subterránea posee una elevada mineralización (CE de 9.29 mS/cm) debido a la intensa interacción agua-roca experimentada. La CE aumenta progresivamente hasta llegar a un valor máximo de 9.52 mS/cm antes de llegar al túnel (muestra CM4; Fig. 9C) debido probablemente a procesos de evaporación por las intensas temperaturas. Una vez que atraviesa el túnel la CE disminuye ligeramente, debido probablemente a la mezcla con AMD procedente del flujo hipodérmico. Además se aprecia un aumento progresivo en los valores del potencial redox (desde 558 a 642 mV) indicando condiciones progresivamente más oxidantes a lo largo del arroyo (Figura. 12) debido a las reacciones de oxidación de Fe (II) a Fe (III). Los bajos valores de pH (2.8) aumentan

inicialmente hasta 3.1 para posteriormente descender hasta 2.5 probablemente debido a la mezcla con AMD de mayor acidez.

Para analizar las variaciones hidroquímicas espaciales en el lixiviado objeto de estudio, se ha realizado un análisis de componentes principales (ACP) a las muestras recogidas en este trabajo (Figura 11). Respecto al ACP aplicado a variables, el primer factor (F1) que explica el 61 % de la varianza parece estar relacionado con la mineralización del agua en las muestras. En la parte negativa del eje se sitúan la mayoría de los elementos mientras en el eje positivo se ubican aquellas variables que disminuyen con la distancia a lo largo del cauce (pH, Fe (II), As, y Pb).

El segundo factor (F2) explica el 21% de la varianza, y parece estar relacionado con los procesos geoquímicos que condicionan la composición hidroquímica del lixiviado. En la parte positiva del eje tenemos aquellos comúnmente relacionados con la precipitación de hidrosulfatos de Fe (Fe(III), pH, Pb, S, etc), Por otra parte, en la parte negativa del eje se encuentran fundamentalmente aquellos elementos que están relacionados con la disolución de los materiales de la ganga que acompañan a los sulfuros (Ca, Co, Mg, Si, etc.).

En cuanto al ACP aplicado a las muestras refleja y se observa un patrón espacial en la composición hidroquímica del lixiviado. A la salida de la galería subterránea, el lixiviado posee una elevada acidez y concentración de metales, destacando principalmente su contenido en Fe (II), As y Pb (Obs. 1; Fig. 11). Una vez que el lixiviado se aleja de la galería el Fe (II) es progresivamente oxidado, descendiendo la concentración de Fe (II), Fe (tot), As y Pb por la acción simultánea de la oxidación de Fe (II) a Fe (III) y la precipitación de Fe (que adsorbe As y Pb). Como consecuencia de estas reacciones se produce un aumento del pH. Conforme mas se aleja el lixiviado de la fuente de AMD, mas intensas son las reacciones de oxidación de Fe (II) a Fe (III), mientras que el resto de elementos (salvo As y Pb) aumentan por procesos de evaporación (Obs. 3; Fig. 11). Sin embargo, al llegar a los 25 m, a la altura del túnel (Fig. 9C), disminuye el pH y aumenta la concentración de algunos elementos como Fe, Mn, Mg, Li, Na, Sr, etc., debido probablemente a la mezcla con flujo hipodérmico de diferente composición.

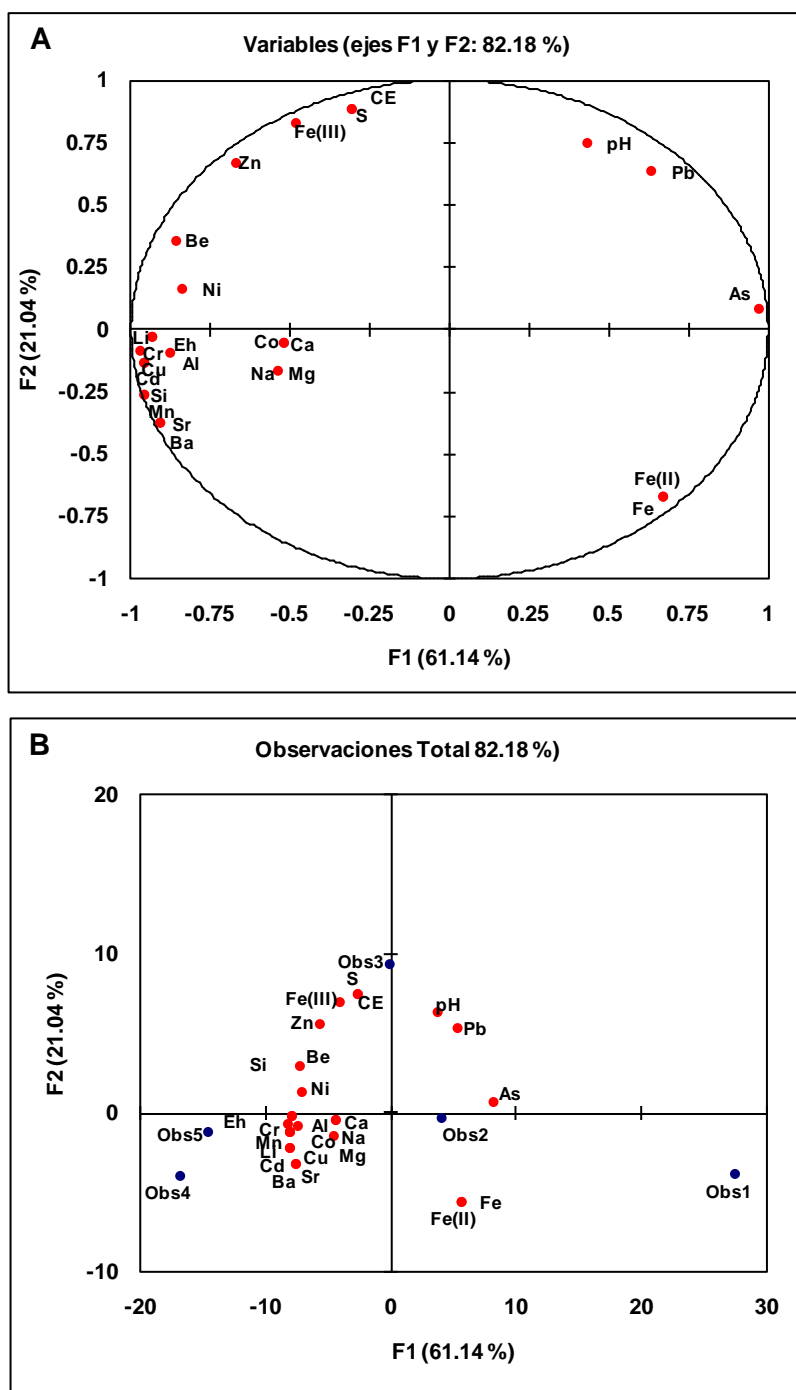


Figura 11 Representación mediante ACP de las variables analizadas y (B) de los puntos de observación, en función de las características físico-químicas del agua.

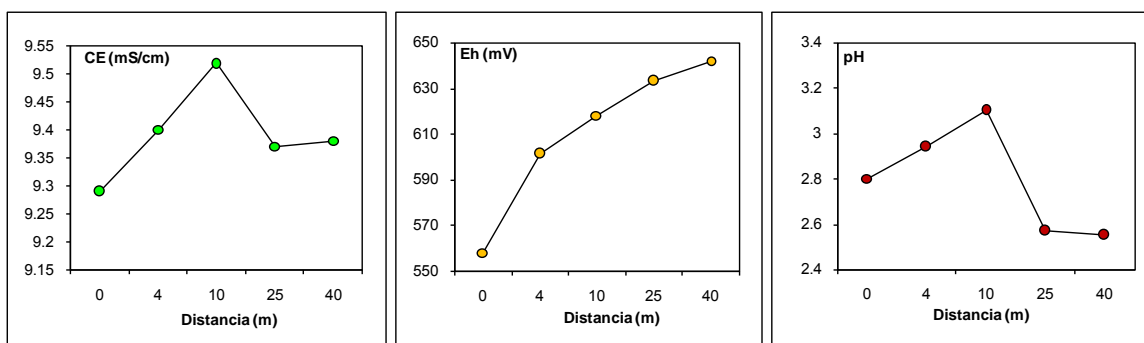


Figura 12 Evolución de los parámetros fisicoquímicos medidos a lo largo del muestreo.

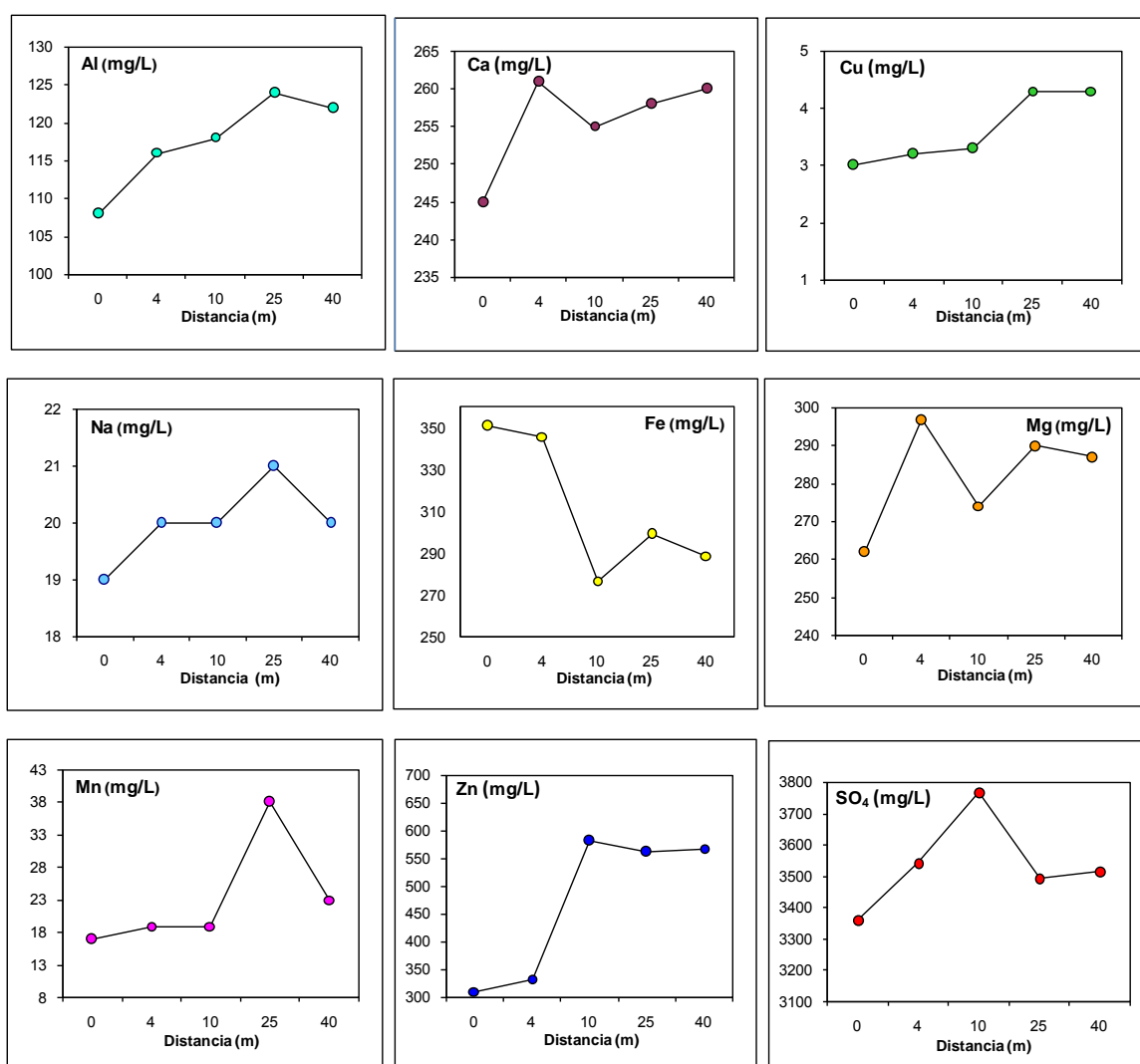


Figura 13 Evolución de los elementos mayoritarios en relación a la distancia.

En la figura 13 y 14 se observa el aumento progresivo de las concentración de Al, Li, Ni, Ca, Cr, Sr y Na, debido probablemente a la disolución de roca encajante, que junto con los procesos de evaporación favorecen el aumento de concentración, tal como sugiere el aumento de la concentración de SO₄, Cu, Zn y Cd, normalmente contenidos en los sulfuros. El aspecto más destacable entre los metales traza analizados es la disminución en la concentración de Pb y especialmente As. Las elevadas concentraciones de soluto encontradas en el lixiviado junto con los intensos procesos de evaporación pueden provocar la sobresaturación del agua contribuyendo a la precipitación de fases minerales de Fe, que favorecen las reacciones de adsorción y/o coprecipitación de Pb y As (Acero et al., 2006), tal y como se observa en la matriz de correlación de Spearman anteriormente expuesta (Tabla 3).

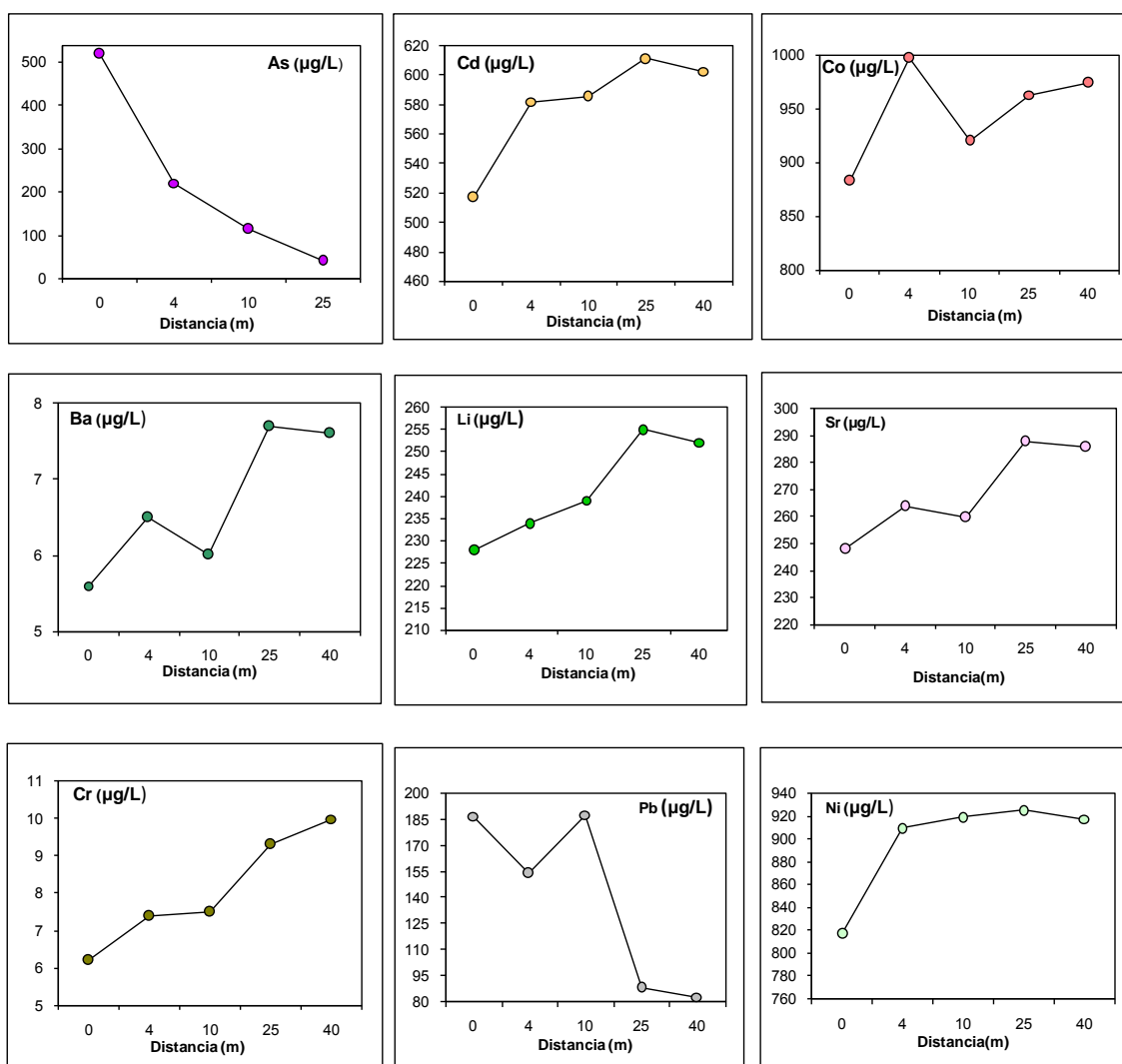


Figura 14 Evolución de algunos elementos traza en relación a la distancia.

En este sentido, en la figura 15(a) se representa la evolución de las diferentes especies de Fe a lo largo del lixiviado. Inicialmente, el lixiviado procedente de la galería es rico en Fe (II) (aproximadamente el 98% del Fe total) debido a las reacciones de oxidación de sulfuros en su interior. Progresivamente, el Fe (II) es oxidado hasta alcanzar un 62% del Fe total antes de entrar en el túnel (muestra CM4; Fig. 9C), donde aparentemente la mezcla con DAM rico en Fe (II) produjo un aumento en el contenido en Fe (III) respecto al total, para posteriormente disminuir.

Según lo que se observa en la Figura. 15(b) el potencial redox condiciona la especiación de Fe como se aprecia por las zonas de predominancia de la fase ferrosa ($Fe^{2+}/Fe_t = 50$ a 100%) y de la fase férrica ($Fe^{3+}/Fe_t = 0$ a 50%). Así pues el Fe (III) generado puede sufrir procesos de hidrólisis y precipitar en forma de diversos minerales como schwermannita, jarosita, etc, según las condiciones de Eh-pH.

La transformación de Fe (II) en Fe (III) es un indicativo relevante acerca del potencial redox, la variación de (<640mV) se adapta a la curva sigmoideal tipo Nernst, lo cual aporta una estimación cuantitativa en relación al estado de oxidación de Fe. (Sánchez-España et al 2005) Resaltando una fase ferrosa para las muestras.

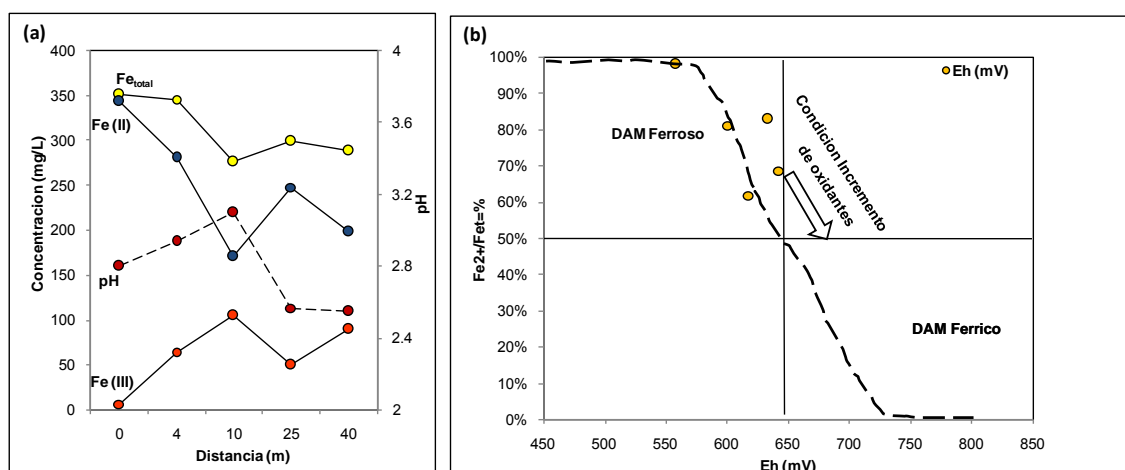


Figura.15 (a) Distribución del Fe_t en relación al Fe (II) y Fe (III)_ (b) Relación entre Eh y estado de oxidación de hierro (Fe^{2+} / Fe_t) de las muestras tomadas en el lixiviado de la mina Monte Romero.

4.3. Procesos que condicionan la evolución del lixiviado.

En este apartado se estudiarán los diferentes procesos que afecten a la composición hidroquímica del lixiviado. Mediante el código Phreeqc Interactive versión 2.14.2 (Parkhurst y Appelo, 1999) se ha determinado la especiación química de los principales metales disueltos en el agua (Al, Fe (II), Fe (III), Mn, Cu, Zn, etc) y los índices de saturación de las principales fases de minerales que precipitan en ambientes afectados por AMD.

Los cálculos geoquímicos realizados con el Phreeqc revelan diferentes patrones de especiación. Como se observa en la tabla 4, existen diferencias significativas en la especiación según sean cationes monovalentes, divalentes o trivalentes. Los cationes monovalentes (Na^+ , Li^+) se encuentran casi en su totalidad (aprox. 97%) como iones libres. Los cationes divalentes (Mn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}) se encuentran mayoritariamente como iones libres aunque en menor proporción (58-77%) que los cationes monovalentes, a excepción del Pb^{2+} (40-44%).

Elementos	Especie	Abundancia mol	Elementos	Especie	Abundancia mol	
Al	Al^{3+}	10-12%	As	H_2AsO_4^-	75-91%	
	AlSO_4^+	92-93%			H_3AsO_4	9-25%
		$\text{Al}(\text{SO}_4)_2^-$	7 - 8%	Ba	Ba^{2+}	62-64%
Ca	Ca^{2+}	58-63%			BaSO_4	36-38%
		CaSO_4	37-42%	Cd	Cd^{2+}	58-62%
Cu	Cu^{2+}	58-63%			CdSO_4	38-42%
		CuSO_4	37-42%	Co	Co^{2+}	71-75%
Fe (II)	Fe^{2+}	67-71%			CoSO_4	25-29%
		FeSO_4	29-33%	Cr	Cr^{3+}	45-50%
Fe (III)	Fe^{3+}	0-7%			CrSO_4^+	50-55%
		FeSO_4^+	2-93%	Li	Li^+	97%
Mg	Mg^{2+}	64-68%			LiSO_4^-	3%
		MgSO_4	32-36%	Ni	Ni^{2+}	62-66%
Mn	Mn^{2+}	74-77%			NiSO_4	34-38%
		MnSO_4	23-26%	Pb	Pb^{2+}	40-44%
Na	Na^+	96-97%			PbSO_4	56-60%
		NaSO_4^-	3-4%	Sr	Sr^{2+}	62-66%
S	SO_4^{2-}	88-96%			SrSO_4	34-38%
		HSO_4^-	4-12%			
Zn	Zn^{2+}	54-59%				
		ZnSO_4	33-36%			
		$\text{Zn}(\text{SO}_4)_{2-2}$	8-10%			

Tabla 4. Distribución de las principales especies disueltas en las muestras seleccionadas

Las altas concentraciones de sulfato y la elevada fuerza iónica en las aguas, provocada por los procesos de oxidación de sulfuros, favorece la formación de especies disueltas sulfatadas tales como AlSO_4^+ , CaSO_4 , CuSO_4 , FeSO_4 , MgSO_4 , MnSO_4 , ZnSO_4 , CdSO_4 , H_2AsO_4^- , etc. La formación de estos complejos aumenta la solubilidad de los elementos, permitiendo una mayor concentración hasta alcanzar el equilibrio. Según lo mencionado en la figura 15b el Fe se encuentra principalmente en estado ferroso debido a los valores de potencial redox (< 640 mV). El Fe (II) se encuentra mayoritariamente en la forma iónica libre

Fe^{2+} (71% aprox.). En cuanto a las especies de Fe (III) predomina el complejo sulfatado FeSO_4^+ (93%).

Los procesos de adsorción están vinculados fuertemente al pH del medio. El valor de pH al cual la superficie de un mineral pasa de estar cargada positivamente a estarlo negativamente, se denomina punto cero de carga (PCC). Una superficie cargada positivamente tiende a adsorber aniones, mientras que una carga negativamente adsorberá cationes. A pH's bajos, como los encontrados en las muestras seleccionadas, la superficie de los minerales presentes en el lecho están cargados positivamente, por lo que tienden a adsorber aniones. Como se observa en la tabla 4 la especie dominante de As es el arsenato (H_2AsO_4^-) en una proporción cercana al 96%. Esto explicaría el drástico descenso de concentración de As en el lixiviado, al ser absorbido por las fases minerales de Fe (III) precipitadas.

También la coprecipitación cumple un rol importante en la precipitación de minerales de Fe, pues estos retienen elementos trazas incorporándolos en su estructura cristalina (Lottermoser, 2007). De este modo el As suele coprecipitar con la schwertmannita (Acero et al., 2006) y el Pb suele incorporarse en la estructura de la jarosita (Cánovas et al., 2010). La importancia de estos procesos ya fue sugerida en la matriz de correlación de Spearman donde el As presenta una correlación significativa con Pb y Fe a diferencia del Cr que mostró una correlación es negativa respecto al As. De este modo, elementos como As y Pb también podrían verse afectados por procesos de coprecipitación, siempre y cuando se propicien las condiciones favorables para dicha coprecipitación.

El índice de saturación (IS) del agua respecto a una determinada fase mineral se calcula a partir de la siguiente ecuación: $\text{IS} = \log (\text{PAI})/\text{K}_s$, donde el PAI es el producto de actividad iónica y K_s es el producto de solubilidad en equilibrio. A partir de esta ecuación se deduce que:

- Si el $\text{IS} > 0$ las aguas están sobresaturadas y tiende a precipitar el mineral
- Si el $\text{IS} < 0$ las aguas están subsaturadas y tiende a disolverse el mineral
- Si el $\text{IS} = 0$ las aguas están en condiciones de equilibrio respecto a una determinada fase mineral.

Estos valores de IS son calculados sobre la base de un equilibrio termodinámico y no tienen en cuenta factores cinéticos. Esto implica que aunque una solución posea valores de $\text{IS} > 0$ respecto a una determinada fase mineral, dicha fase puede no precipitar (Alpers y Nordstrom, 1999). En este sentido, la existencia de sobresaturación no garantiza que la fase sólida se forme a pesar de ser estable. Es una condición necesaria pero no suficiente, para que se forme un mineral deben darse condiciones cinéticas favorables (Sarmiento, 2007).

En DAM, la elevada concentración de determinadas especies químicas en disolución provoca sobresaturación respecto a diversas fases minerales, entre las que cabe destacar las fases minerales de Fe y Al que suelen controlar la movilidad de diversos elementos químicos presentes en estas aguas, debido a procesos de coprecipitación y o adsorción. En la Tabla 5 se presentan los resultados obtenidos respecto al índice de saturación mediante el PHREEQC.

Fase	Mineral	CM1	CM2	CM3	CM4	CM5
Fe	Hematita	5.11	8.79	8.60	6.05	6.16
	Jarosita-K		8.12	7.55	5.01	5.20
	Jarosita-H	2.19	7.15	6.28	4.41	4.68
	Schwertmannite	-7.44	6.75	5.47	-2.94	-2.39
	Jarosita-Na	0.89	6.01	5.30	2.93	3.15
	Goethita	1.36	3.19	3.10	1.82	1.88
	Jarosita-Pb	-1.89	3.11	2.51	-0.07	0.14
	Ferrihidrita	-1.34	0.49	0.40	-0.88	-0.82
Al	Jurbanita	-0.14	0.03	0.19	-0.32	-0.35
	Alunita		-2.81	-1.72	-4.91	-5.10
	Gibbsita	-4.23	-3.78	-3.32	-4.82	-4.89
	Al(OH)3(am)	-6.74	-6.29	-5.83	-7.33	-7.40
	Basaluminita	-14.17	-12.67	-11.12	-16.12	-16.35
Sulfatos	Anglesita	-1.21	-1.30	-1.21	-1.56	-1.58
	Anhidrita	-0.60	-0.58	-0.58	-0.62	-0.61
	Barita	0.07	0.13	0.11	0.15	0.15
	Celestita	-1.66	-1.63	-1.62	-1.63	-1.63
	Epsomita	-2.56	-2.50	-2.52	-2.55	-2.55
	Yeso	-0.36	-0.33	-0.33	-0.37	-0.36
	Melanterita	-2.87	-2.98	-3.01	-3.03	-3.06
Otras	Albita	-10.26	-9.55	-8.94	-10.73	-10.87
	Kaolinita	-5.68	-4.73	-3.81	-6.66	-6.82

Tabla 5 Índices de saturación de las muestras del arroyo Monte Romero

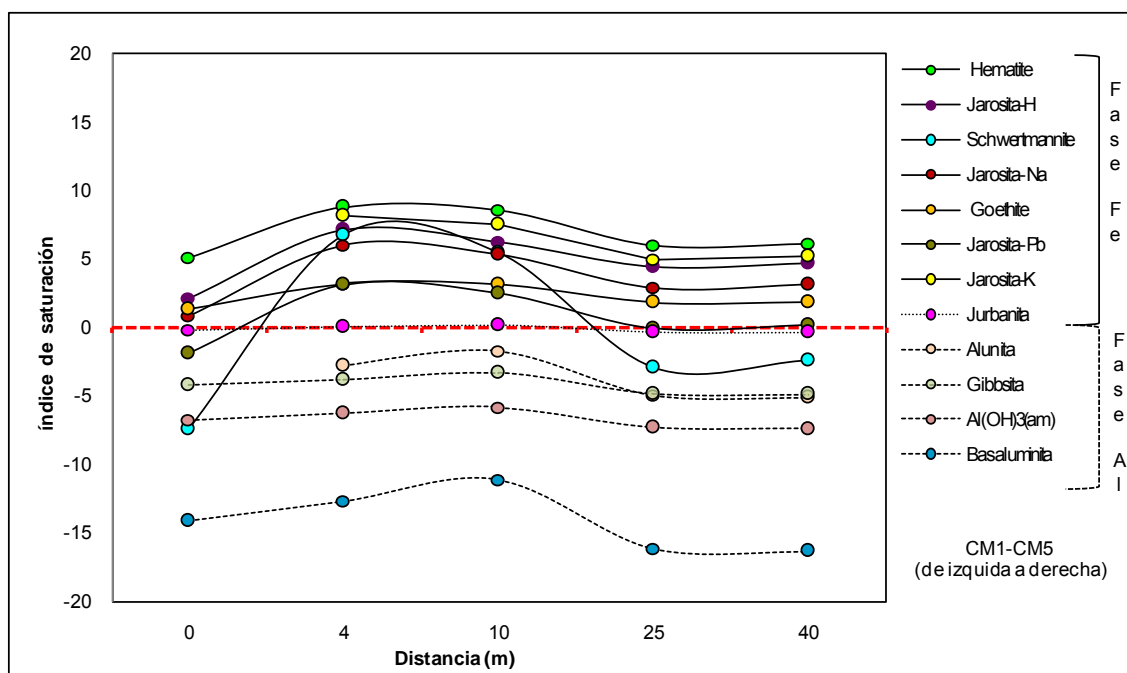
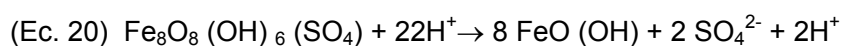
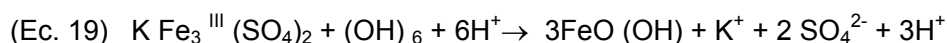
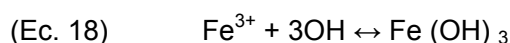
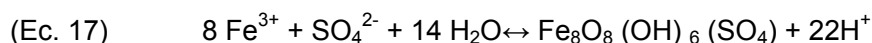
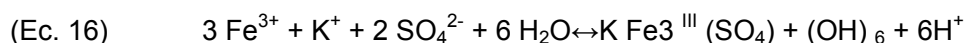


Figura 16 Evolución de los índices de saturación (IS) de los minerales férricos y aluminicos a lo largo del arroyo Monte Romero.

Cuando los valores de pH son inferiores a 3 y existe una elevada actividad del ión sulfato, las fases de minerales más estables son las pertenecientes a la familia jarosítica, siendo la K-jarosita la fase más comúnmente encontrada (Bigham, 1994; Jonhson et al., 2006). De acuerdo al modelo genético propuesto por Bigham (1994), a $\text{pH} < 3$, elevadas concentraciones de sulfato ($> 3000 \text{ mg/L}$) y presencia de actividad bacteriana, preferentemente precipitará jarosita en presencia de cationes alcalinos (K, Na) (Ec.16) Por otra parte, en ambientes ácidos con valores de pH entre 2.8 y 4.5 y una concentración de sulfato comprendida entre 1000 y 3000 mg/L, precipita la schwertmannita de baja cristalinidad (Ec.17) caracterizado por un color amarillo brillante. La ferrihidrita es un hidróxido de Fe (Ec.18), que se forma por oxidación rápida de Fe^{2+} . Esta fase debido a que es poco estable se transforma en goethita, que es más estable en condiciones aeróbicas. Como se aprecia en la tabla 4, los valores predichos por PHREEQC coincide con el modelo propuesto por Bigham et al. (1994).

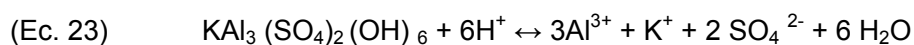
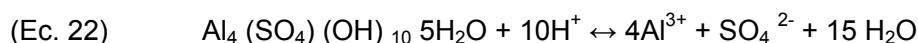
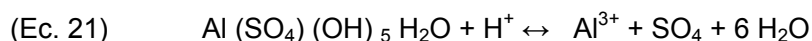
En relación a la goethita y hematite, aunque PHREEQC predice la sobresaturación, no precipitan de forma directa en estos ambientes ácidos sino que se forman a partir de fases metaestables como la schwertmannita o la jarosita. Estas fases precipitan como producto de los procesos de oxidación e hidrólisis y presentan una baja cristalinidad, por lo que con el paso del tiempo se transforman en fases más estables. Durante esta transformación se liberan sulfatos, aumenta la acidez (Ecs. 19 y 20) y por consiguiente favorece la removilización de elementos traza contaminantes (Acero et al., 2006).



En la Tabla 5 se muestran los valores de IS predichos por PHREEQC para las principales fases minerales comúnmente encontradas en ambientes afectados por DAM. Como se ha mencionado anteriormente bajo las condiciones químicas encontradas en el lixiviado objeto de estudio (pH 2.5-3.1, Eh 558-642 mV, 3360-3768 mg/L de sulfato, 277-351 mg/L de Fe, etc.) se favorece la precipitación de hidroxisulfatos de Fe de baja cristalinidad como schwertmannita y jarosita. El código PHREEQC también predice la sobresaturación de otras fases más cristalinas como goetita y hematite.

Como se observa en la figura 16 una sobresaturación del agua respecto a hematite, Jarosita-K, Jarosita-H, Jarosita-Na y Goethite en todas las muestras. Las aguas se encuentran inicialmente subsaturadas respecto a schwertmannita, debido a la elevada acidez del agua y la escasa concentración de Fe (III). Posteriormente, en condiciones de menor acidez, y con una mayor proporción de Fe (III), se observa sobresaturación de schwertmannita. Sin embargo, a la salida del túnel, la entrada de aguas ferrosas provocan de nuevo la subsaturación del agua respecto a este mineral. Una evolución similar parece seguir la Jarosita-Pb, ligeramente subsaturada a la entrada de la galería (CM1), alcanzando condiciones de sobresaturación conforme se aleja de la fuente de DAM, para alcanzar finalmente un equilibrio en el tramo final del lixiviado (CM4 y CM5). La precipitación de este mineral pudiera estar controlando la concentración de Pb en las aguas de este lixiviado.

Respecto a las fases minerales de Al, los bajos valores de pH observados en este estudio, explican el comportamiento conservativo de este elemento en el agua. En este sentido, la gibsita suele ser muy inestable a pH<5.5 siendo poco frecuentes en ambientes ácidos. A diferencia de la Jurbanita (Ec.21) que es el mineral más estable, favorecida termodinámicamente para precipitar a pH por debajo de 4, este mineral aparece rara vez como precipitado de DAM. Por otro lado la basaluminita (Ec.22) es la mas conocida para precipitar a valores de pH>5 o más. Generalmente la precipitación de alunita (Ec.23) se da en aguas con elevadas concentraciones de Al y sulfato, en el rango de pH 3, 3 - 5, 7. (Sánchez-España et al., 2005).



En la figura 16 se muestra la evolución del IS para las principales fases minerales de Al (Al(OH)₃ amorfo, jurbanita, alunita y basaluminita) encontrándose en todo momento subsaturadas (desde la salida del túnel hasta que desemboca en el arroyo). A excepción de la jurbanita que se encuentra en un equilibrio aparente para todas las muestras, aunque esta fase no suele precipitar en ambientes afectados por DAM.

Durante el estiaje, la fuerte evaporación puede provocar la formación de las sales sulfatadas, debido a la pérdida de agua y en consecuencia al aumento en la concentración de solutos. La figura 17 muestra los índices de saturación de las aguas objeto de estudio respecto de los principales sulfatos encontrados en ambientes afectados por DAM. Todas las muestras se encuentran subsaturadas respecto a yeso (CaSO₄·2H₂O) anhidrita (CaSO₄), anglesita (PbSO₄), celestina (SrSO₄), epsomita (MgSO₄) y melanterita (FeSO₄·7H₂O). La barita (BaSO₄), en cambio, muestra condiciones próximas al equilibrio. Debido a las bajas concentraciones de Ba encontradas en las aguas, por lo que su solubilidad parece estar fuertemente condicionada por la concentración de sulfatos.

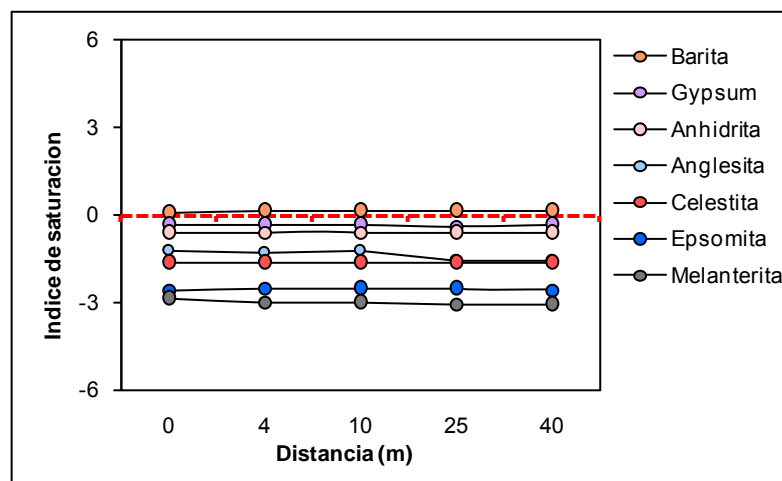


Figura 17 Evolución de los índices de saturación (IS) de otras fases de minerales presentes a lo largo del arroyo Monte Romero.

Según los resultados obtenidos mediante difracción de rayos X (XRD) en las terrazas de Fe formadas durante caudales elevados (Figura 19 a) se observa la presencia de fases de Fe poco cristalinas como plumbojarosita, así como fases minerales más cristalinas, como goethita. Aunque schwertmannita no se incluye en la base de datos mineralógica utilizada,

su presencia en las terrazas se identifica por por pico situado alrededor de 35°. También se observa la presencia de yeso y cuarzo. Respecto a las muestras correspondientes al cauce del lixiviado (Figura 19b) podemos observar no solo la presencia de schwertmannita sino otras fases minerales como yeso, jarosita, goethita, piritita y cuarzo.

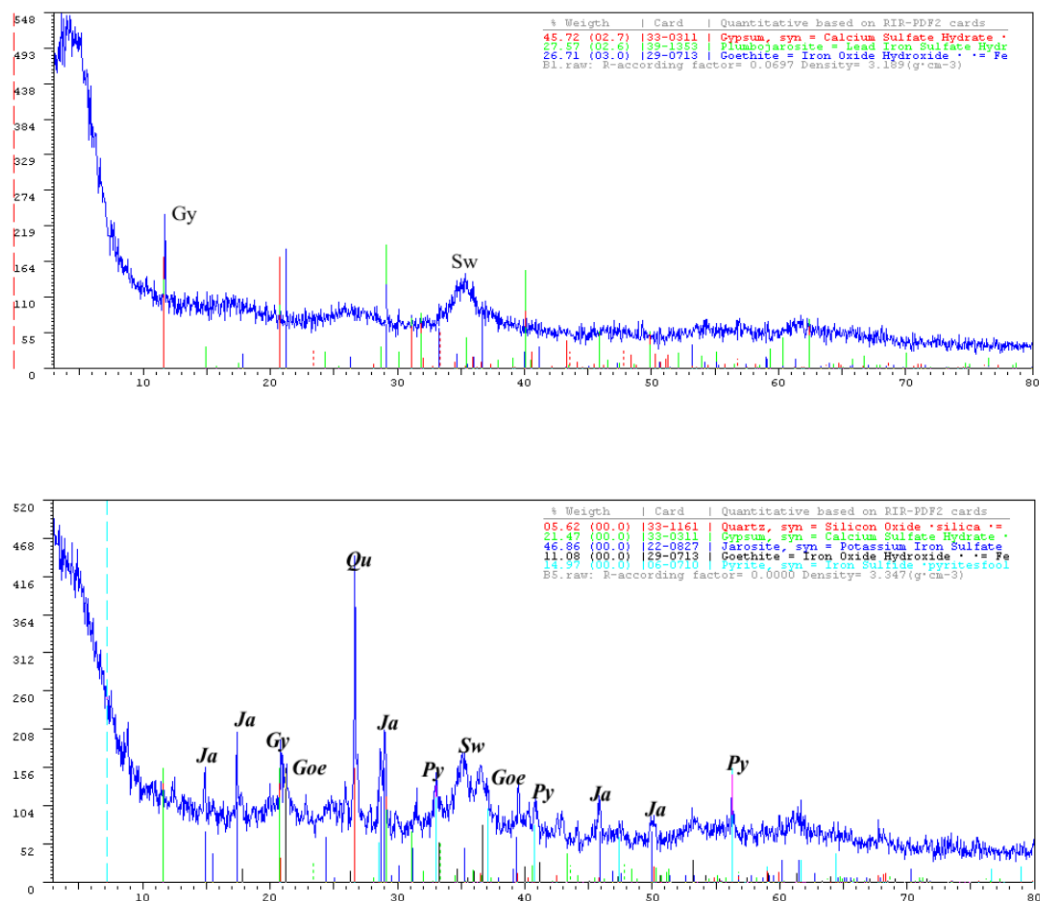


Figura.18 Patrones de Difracción de Rayos X (XRD) de las muestras de sedimentos obtenidas en Cueva de la Mora. De arriba a abajo: a) terrazas de Fe formadas en el cauce durante episodios de elevado y b) sedimentos ubicados en el cauce actual del vertido (punto C4, después del túnel) coincidiendo con el estiaje (Gy: yeso, Qu: cuarzo, Ja: Jarosita, Goe: Goethita, Sw: Schwertmannita, Py: Piritita)

La modelización realizada mediante el código PHREEQC predice la precipitación de fases minerales de baja cristalinidad (jarosita, schwertmanita, etc.) a lo largo del cauce, lo que se confirma con los análisis de difracción de rayos X (XRD). Estos minerales con el tiempo suelen transformarse en minerales de mayor cristalinidad como goethita (Acero et al. 2006) como evidencia la presencia de este mineral en los patrones de XRD tanto del cauce actual, como en las terrazas formadas durante periodos de mayor caudal (Fig. 18). De igual modo, también se observa la presencia de piritita en los patrones de XRD, que indica el arrastre y depósito de material erosionado de las balsas de lodos piríticos adyacentes.

5. Conclusiones

A continuación se presentan las conclusiones alcanzadas a partir de la evaluación de los resultados obtenidos en función a los objetivos planteados en el presente trabajo.

- El lixiviado procedente de la mina Monte Romero presenta un elevado grado de contaminación; presenta valores de pH desde 2.5 hasta 3.1, una elevada mineralización (CE 9.29 mS/cm) y un alto contenido de sulfatos (>3768 mg/L) y metales disueltos (351 mg/L de Fe, 124 mg/L de Al, 582 mg/L de Zn).
- La composición hidroquímica del lixiviado minero está fuertemente condicionada por la intensa interacción agua-roca (oxidación de sulfuros y disolución de minerales accesorios).
- El lixiviado minero objeto de estudio evoluciona espacialmente debido a procesos de oxidación de Fe (II), a la precipitación de minerales, procesos de sorción, evaporación y procesos de mezcla.
- El lixiviado minero a la salida de la galería subterránea posee un elevado contenido en Fe (II), pero a medida que nos alejamos el Fe (II) es progresivamente oxidado. También se produce un descenso en la concentración de Fe total, debido a la precipitación de Fe (III), como predice la modelización geoquímica realizada mediante PHREEQC y confirmada posteriormente por los análisis de XRD.
- Las principales fases minerales que precipitan en el cauce del lixiviado son fases de Fe de baja cristalinidad como la schwertmannita y la jarosita. Sin embargo, estas fases evolucionan en el tiempo hacia fases más cristalinas, como la goethita, tal y como confirmó los patrones de XRD correspondientes a sedimentos del cauce del lixiviado y de las terrazas formadas durante episodios de elevado caudal.
- La concentración de As y Pb disminuye drásticamente conforme nos alejamos de la galería mediante procesos de adsorción y coprecipitación respectivamente, sobre las fases minerales de Fe.
- La mayoría de los elementos aumentan ligeramente su concentración con la distancia debido probablemente a procesos de evaporación, ya que el muestreo fue realizado durante el estiaje, donde las temperaturas son muy elevadas.
- Sin embargo, a unos 25 m aproximadamente, la composición hidroquímica del lixiviado cambia. El pH disminuye y aumenta súbitamente la concentración de algunos elementos (Fe, Mn, Na, Sr, etc.), lo cual sugiere la mezcla del lixiviado con flujo hipodérmico de diferente composición.
- Este estudio supone un ejemplo de la información requerida a la hora de analizar las técnicas de remediación más apropiadas para tratar un efluente de DAM. Sin embargo, es preciso ampliar este estudio bajo otras condiciones hidrológicas, durante episodios de

elevado caudal, con el objeto de optimizar los sistemas de tratamiento al caudal máximo esperado.

6. Referencias Bibliográficas

- Abad, et al., (2008). *Geología de Huelva: lugares de interés geológico* Facultad de Ciencias Experimentales Universidad de Huelva, 161 pp.
- Acero P., Ayora C., Torrento C. y Nieto J. M. (2006). *The behavior of trace elements during schwertmannite precipitation and subsequent transformation into goethite and jarosite*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70, 4130-4139 .pp.
- Alpers C.N y Nordstrom D.K (1999) *Geochemical modeling of water-rock interactions in mining environments*. En: Plumlee GS, Logsdon MS (eds) *The environmental geochemistry of mineral deposits*. Part A: Processes, techniques and health issues. Society of Economic Geologists, Littleton (Reviews in economic geology, vol 6A, 289–323)
- Bigham J. M., Schwertmann U., Traina S. J., Winland R. L. y Wolf M. (1996). *Schwertmannite and the chemical modeling of iron in acid sulfate waters*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(12), 2111-2121.pp.
- Buckby T., Black S., Coleman M.L., y Hodson, M.E. (2003). *Fe-sulphate rich evaporative Mineral precipitates from the río Tinto, southwest Spain*. *Mineralogical Magazine*, 67 (2):263-278.pp.
- Cánovas, C (2008) "*Calidad del agua de los Ríos Tinto y Odiel. Evolución Temporal y Factores Condicionantes de la Movilidad de los Metales*". Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias Experimentales Universidad de Huelva, 417 pp. (Inédito).
- Cánovas, C. R., Olías, M., Nieto, J. M. y Galván, L., (2010). *Wash out processes of evaporitic sulfate salts in the Tinto river: Hydrochemical evolution and environmental impact*. *Applied Geochemistry* 25: 288-301 pp.
- Crespo-Blanc, A. (2004). *La banda metamórfica de Aracena*. En: J.A. Vera. *Geología de España*. SGE-IGME, Madrid, 890 pp.
- Galán Huertos, Emilio, (2001). *Mineralogía Aplicada*. Capítulo 13
- Dzombak, D. A. y Morel, F.M., (1990). *Surface Complexation Modelling: Hydrous Ferric Oxide*. John Wiley, New York.
- ITGE (1989). *Mapa Metalogenético de España*. Cartografía de Madrid. Escala 1:200000. Hoja n 75 (Sevilla). Instituto Tecnológico Geominero de España
- Julivert M., Fontboté J. M., Ribeiro A. y Conde L. (1974). *Mapa tectónico de la Península Ibérica y Baleares*. Servicio de Publicaciones. Ministerio de Industria. IGME. 113 pp.
- Lottermoser, B.G. (2007). *Mine Wastes. Characterization, treatment, environmental impacts*. Springer Second Edition -Verlag, Berlin Heidelberg, 91-150 pp.
- Lee G., Bigham J.M. y Faure, G. (2002) . *Removal of trace metals by coprecipitation with Fe, Al and Mn from natural waters contaminated with acid mine drainage in the Ducktown Mining District, Tennessee*. *Applied Geochemistry*, 17, 569-581 pp.
- Nocete F., Alex E., Nieto J.M., Sáez R. y Bayona, M.R. (2005). *An archaeological approach to regional environmental pollution in the south-western Iberian Peninsula related to Third Millenium B.C mining and metallurgy*. *Journal of Archaeological Science*, 32 (10), 1566-1576.pp.

- Nordstrom D.K. y Alpers C.N. (1999). Geochemistry of acid mine waters. En: *The environmental geochemistry of mine waters*. Rev. econ. geol., 6A, 133-160.pp.
- Olías, M., Nieto, J. M., Sarmiento, A. M., Cánovas, C. R., 2010. *La Contaminación Minera de los Ríos Tinto y Odiel*. Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Huelva.
- Parkhurst D.L. y Appelo C..A.J (1999). User's guide to PHREEQC- A computer program for speciation, reaction-path transport, and inverse geochemical calculations. U.S. Geological Survey, Water Resources Investigations Report 99-4259, 312.
- Pérez-López, R (2008) "*Estudio Experimental de la Atenuación de la oxidación de un lodo pirítico mediante la adición de cenizas volantes*" Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias Experimentales Universidad de Huelva, 256 pp. (inédito).
- Pinedo Vara, J.A. (1963). *Piritas de Huelva. Su Historia, Minería y Aprovechamiento*. Summa In, Madrid, España, Ed, 1003 pp.
- Ritchie A.I.M. (1994). Rates of mechanisms that govern pollutant generation from pyritic wastes. En: Alpers,C.N, Blowes D.W (eds) *Environmental geochemistry of sulfide oxidation*. American Chemical Society, Washington DC (Symposium Series 550, 108–122 pp.)
- Rose A.W y Cravotta C.A (1999). Geochemistry of coal mine drainage. En: Coal Mine Drainage Prediction and Pollution Prevention in Pennsylvania. The Pennsylvania Department of Environmental Protection,Chapter 1, 1-1 a 1-22.
- Tobias S. Rötting (2007) "Dispersed Alkaline Substrate (DAS): A novel option for the passive treatment of waters with high metal concentrations" Tesis Doctoral, Institute of Earth Sciences Jaume Almera, CSIC Barcelona, Spain, 10 pp. (Inédito).
- Sáenz R., Pascual E., Toscano M., Álmodóvar G.R. (1999). *The Iberian type of volcanosedimentary and massive sulphide deposits*. Mineralium Deposita, 34, 549-570. p.
- Sánchez-España J. (2007). The Behavior of Iron and Aluminum in Acid Mine Drainage: Speciation, Mineralogy, and Environmental Significance. *Mineral Resources and Geology Division, Geological Survey of Spain*, 137-150 pp.
- Sánchez España J., Lopez Pamo E., Santofimia E., Aduvire O., Reyes J. y Baretino, D. (2005). Acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt (Odiel river watershed, Huelva, SW Spain): Geochemistry, mineralogy and environmental implications. *Applied Geochemistry* 20, 1320-1356.
- Sarmiento, A (2007). "Estudio de la Contaminación por Drenaje *Ácido* de Mina de las Aguas Superficiales de la Cuenca del Rio Odiel Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias Experimentales Universidad de Huelva, 395 pp. (Inédito).
- Stumm W. y Morgan J. (1996). *Aquatic Chemistry. Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*. Environmental Science and Technology. New York. 1022 pp.
- Webster J.G., Swedlund P.J. y Webster K.S. (1998). Trace metal adsorption onto an acid mine drainage iron (II) oxyhydroxysulfate. *Environmental Science and Technology*, 32, 1361-1368. pp.
- Yu J.Y., Heo B., Choi I.K., Cho J.P. y Chang H. W. (1999). *Apparent solubilities of schwertmannite and ferrihydrite in natural stream waters polluted by mine drainage*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(19/20), 3407-3416.pp.

*Me gustan mis errores,
no quiero renunciar a la libertad deliciosa de equivocarme, porque cuanto mas me equivoco siento
que mas aprendo, y cuanto mas aprendo siento que menos se*

Chaplin