



TÍTULO

**CARACTERIZACIÓN DE LOS PROCESOS BIO GEOQUÍMICOS
QUE CONTROLAN LA ESPECIACIÓN DE HIERRO EN EL
DRENAJE ÁCIDO DE MINA ESPERANZA (ESPAÑA)**

AUTORA

Josilma Lucelly Ramírez Bellorín

Esta edición electrónica ha sido realizada en 2017

Directores	Dr. Manuel Antonio Caraballo Monge ; Dr. José Miguel Nieto Liñán
Curso	<i>Máster Oficial en Geología y Gestión Ambiental de los Recursos Minerales</i>
ISBN	978-84-7993-760-7
©	Josilma Lucelly Ramírez Bellorín
©	De esta edición: Universidad Internacional de Andalucía
Fecha documento	2011



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.*



Tesina Fin de Máster

**CARACTERIZACIÓN DE LOS PROCESOS BIO GEOQUÍMICOS QUE
CONTROLAN LA ESPECIACIÓN DE HIERRO EN EL DRENAJE ÁCIDO DE
MINA ESPERANZA (ESPAÑA)**

Elaborado por:

JOSILMA LUCELLY RAMIREZ BELLORIN

Directores:

Dr. MANUEL ANTONIO CARABALLO MONGE

Dr. JOSÉ MIGUEL NIETO LIÑÁN

España, Huelva Julio 2011

Resumen

El estudio de los procesos involucrados en la especiación de hierro de un drenaje ácido de mina es esencial para conocer el impacto ambiental que genera, así como la influencia que tiene sobre la aplicación de un tratamiento pasivo. El análisis se realizará en el agua ácida de un canal que conecta la bocamina de una galería inundada de Mina Esperanza con un sistema de tratamiento pasivo. Para ello se examinarán los parámetros fisicoquímicos así como la concentración de metales disueltos, haciendo especial hincapié en las especies de hierro disueltas. Mediante la realización de este estudio se pretende conocer más a fondo los procesos involucrados en la especiación de hierro en estas aguas, tales como: oxidación biótica y abiótica de hierro ferroso o fotoreducción de hierro férrico. Del mismo modo se espera obtener un mejor conocimiento de la influencia que las variaciones estacionales pueden ejercer sobre los mencionados procesos. El estudio de los procesos involucrados en la especiación del hierro permitirá sumar observaciones que ayuden a mejorar tanto el funcionamiento de posibles sistemas de tratamiento pasivo como la comprensión que actualmente se tiene de estos ambientes acuáticos extremos.

Palabras claves

Drenaje ácido de mina, especiación de hierro, fotoreducción, oxidación microbiana, variaciones estacionales.

Índice

<u>1. Introducción</u>	1-9
<u>2. Materiales, Métodos y Localización</u>	9-13
<i>2.1 Localización y Mineralización Presente</i>	
<i>2.2 Muestreo y Análisis de Agua</i>	
<i>2.2.1 Medidas de Parámetros fisicoquímicos in situ</i>	
<i>2.2.2 Preparación y análisis de muestras</i>	
<u>3. Resultados y Discusiones</u>	13-34
<i>3.1 Composición Química del DAM en bocamina</i>	
<i>3.2 Variaciones temporales de parámetros fisicoquímicos e hidráulicos en bocamina</i>	
<i>3.3 Evolución temporal de la composición química del DAM en la bocamina y análisis de las anomalías observadas.</i>	
<i>3.4 Variaciones Espaciales en la concentración metálica y parámetros fisicoquímicos del DAM en el canal</i>	
<i>3.5 Variaciones temporales en la concentración metálica y parámetros fisicoquímicos del DAM en el canal</i>	
<u>4. Conclusiones</u>	34-35
<u>5. Agradecimientos</u>	36
<u>6. Bibliografía</u>	36-38

1. Introducción

Las actividades mineras requieren agua tanto para la extracción de los minerales como para su procesamiento. Debido a la movilidad del agua como fluido, esta tiende a dispersarse a lo largo del medio en el que se encuentre entrando en contacto con las rocas o minerales adyacentes. Esta interacción agua-roca puede causar efectos indeseables, como la alteración de la composición del material en contacto permitiendo la contaminación del agua.

El contacto químico entre agua, oxígeno y sulfuros metálicos, particularmente pirita, conduce a la lixiviación de los componentes del sulfuro, conociéndose al producto de dicho contacto como ***Drenaje Ácido de Mina*** (DAM). La combinación química de los componentes disminuye el pH del agua obteniéndose valores típicamente inferiores a 4, eleva la concentración de sulfatos y el contenido de elementos como: Fe, Al, Mn, Cu, Zn, Cd, As, Pb, Co, Ni (*Bigham and Nordstrom, 2000*).

La minería como actividad que se basa en la manipulación de metales directamente del medio ambiente, pasa a ser la fuente principal de numerosos tipos de contaminaciones dentro de las que se encuentra el DAM. Algunas de las actividades específicas dentro de la minería que facilitan la producción del DAM son: 1) esorrentía de las labores mineras a cielo abierto, b) los desagües espontáneos de galerías subterráneas, especialmente en minas antiguas abandonadas, c) las escombreras de los estériles de mina, d) los rechazos de las plantas de tratamiento y concentración, e) las balsas de decantación y lixiviación, f) los residuos y cenizas de tostación de los sulfuros, g) las escorias de fundición, h) cualquier otro material expuesto a la intemperie que contengan sulfuros metálicos lixiviables (*Galán Huertos et al., 2001*).

Los ríos de las cuencas del Odiel y Tinto presentan una alta carga contaminante, debido a las importantes concentraciones de metales y sulfatos que transportan (*Nieto et al., 2007*). Dicha cuenca ha sido afectada por la minería desde sus inicios, alrededor de 2.500 años A.C (*Dutrizac et al., 1983*). La presencia de sulfuros metálicos a lo largo de los ríos que conforman la cuenca ha dejado un alto grado de contaminación no puntual en lugares dispersos. Dicha contaminación aún se mantiene, por lo que representa uno de los mayores problemas ambientales en la región de Huelva, causando un fuerte impacto en la calidad del agua de los sistemas fluviales Odiel y Tinto (*Sánchez et al., 2007*).

Una de las minas que se suman a los puntos de contaminación del río Odiel es Mina Esperanza ubicada en la Faja Pirítica Ibérica (FPI), objeto de estudio en la presente investigación. Presenta características hidroquímicas representativas de un DAM, con un pH que varía en el rango 2-3.

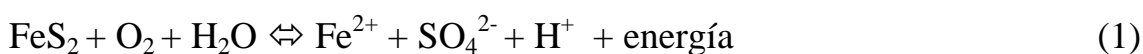
El conjunto de mineralizaciones de mayor envergadura del suroeste ibérico es conocido como la FPI, compuesto por grupo de depósitos minerales de sulfuros polimetálicos. Este complejo de mineralizaciones se encuentra inmerso en la Zona Sudportuguesa. Hacia el norte linda con la Zona de Ossa Morena, de materiales más antiguos, que se extiende por la sierra de Huelva y la porción septentrional de las provincias de Sevilla, Córdoba y Jaén (*Pérez, 2000*).

El DAM generalmente se asocia a la presencia de agua y sulfuros tales como: pirita (FeS_2), marcasita (FeS_2), pirrotina (Fe_{1-x}S), calcopirita (FeCuS_2), arsenopirita (FeAsS), esfalerita (ZnS) o galena (PbS), (*Galán Huertos et al., 2001*). Ahora bien, los sulfuros metálicos no son igualmente reactivos ni producen acidez en la misma proporción. En general, la

reactividad disminuye en el sentido: marcasita > pirrotina > calcopirita > pirita \geq arsenopirita (Bhatti et al, 1993; Nicholson, 1994).

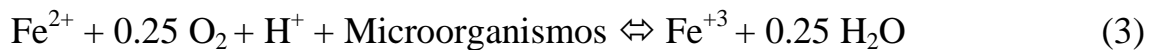
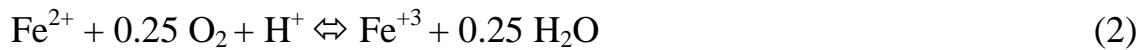
Numerosos estudios de campo y laboratorio, han demostrado que para entender el mecanismo por el cual se genera el DAM, se debe partir de la **disolución oxidativa de la pirita (DOP)**. Consiste en un proceso complejo biogeoquímico que involucra hidratación de los sulfuros presentes. La oxidación de la pirita también depende del área superficial de ésta, siendo inversamente proporcional al área. Por consiguiente la tasa de oxidación será mayor cuanto más finas sean las partículas de sulfuros. Así pues, se comprende que las piritas sedimentarias compuestas por granos submicroscópicos o agregados framboidales se oxiden más rápidamente que los sulfuros masivos primarios (Galán Huertos et al., 2001).

La reacción química para la disolución oxidativa de la pirita es:



En esta ecuación se observa como el hierro de la pirita pasa a formar parte de la solución como hierro Fe^{2+} (hierro ferroso) además de darse el sulfato como producto final. Según esto la hidroquímica del agua tras la DOP pasará a estar controlada por el sistema $\text{SO}_4^{2-} - \text{Fe}$, a un rango de pH entre 1-4 (Bigam and Nordstrom, 2000).

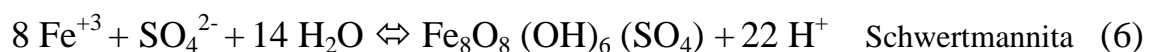
Bajo las condiciones descritas anteriormente, el agua ácida facilita un nuevo proceso de oxidación, en este caso para el hierro ferroso disuelto. De acuerdo al factor que estimule dicha oxidación, podemos caracterizarla como oxidación biótica, cuando está catalizada por la acción de microorganismos o abiótica por acción de oxígeno como agente principal. Estos dos procesos oxidativos pueden ser observados en las siguientes reacciones:



Como ya se ha comentado la oxidación del hierro ferroso va a depender del pH y del oxígeno disuelto, así como de la concentración de bacterias ferroxidantes presentes en el medio (*Lottermoser, 2007*), las cuales actúan como catalizadoras del proceso de oxidación. Entre ellas encontramos: 1. *Thiobacillus ferrooxidans*, también llamada acidithiobacillus ferrooxidans, son bacterias mesofílicas que oxidan el hierro (Fe) y el azufre (S) en condiciones de pH entre 1.0 y 3.5 (*Schrenk et al., 1998*) 2. *Leptospirillum ferrooxidans*, contribuyen a la generación de aguas ácidas (*Galán Huertos et al., 2001*) al oxidar al hierro pero no al sulfuro.

Por otra parte en la ecuación 2 y 3 se observa como uno de los productos es el hierro férrico el cual se ve favorecido por un bajo pH. Debido a la baja solubilidad y al alto grado de afinidad que tiene el hierro férrico por los iones hidroxilo del agua, una parte de la concentración quedará en el agua en forma de coloides, mientras que otra parte puede formar hidróxidos, oxihidróxidos y oxihidrosulfatos como precipitados (*Lottermoser, 2007*).

Según Bigham y Nordstrom, (2000), las representaciones químicas de los posibles precipitados más comúnmente encontrados en estos ambientes son:



En zonas con masas de agua ácida se distinguen varios tipos de precipitados que van a depender del nivel de pH del DAM. De acuerdo al

modelo genético propuesto por Bigham (1994), si las aguas son muy ácidas ($\text{pH} < 3$), contienen elevadas concentraciones de sulfatos ($> 3.000 \text{ mg/l}$) y persiste la actividad bacteriana, preferentemente precipitará jarosita en presencia de cationes alcalinos (K, Na). En medios acuosos ligeramente menos ácidos ($\text{pH} = 3 - 4$) y con contenidos de sulfatos comprendidos entre 1.000 y 3.000 mg/l , precipitará schwertmannita. Todas las fases neoformadas son transitorias con respecto a goethita, lo que explica su habitual presencia en este tipo de ambientes. La transformación completa de schwertmannita a goethita libera sulfatos a la solución acuosa, aumenta la acidez y, por consiguiente, favorece la removilización de elementos trazas contaminantes (*Galán Huertos et al., 2001*).

Por otra parte para zonas secas, especialmente en la interfase entre las zonas saturadas y no saturadas, en la cual la evaporación deja especies disueltas, las sales o hidróxidos pueden aumentar su concentración progresivamente. Las sales se acumulan en superficie como eflorescencias por efecto de la evaporación en ambientes áridos. La melanterita ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), rozenita ($\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) y szomolnokite ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) son probablemente las eflorescencias más comunes del hierro.

El Fe^{+3} en solución puede igualmente ser reducido a Fe^{+2} . Este proceso consiste en la donación de un electrón al Fe^{+3} el cual al recibirlo se reduce a Fe^{+2} . La donación se da por varias vías, tales como:

- ✓ Por acción de bacterias reductoras, tal como se observa en la ecuación 7.



- ✓ Por fotoreducción, donde por incidencia de los rayos ultravioletas (UV) cerca de una región de $200\text{-}450 \text{ nm}$ ocurre una donación de electrones al Fe^{+3} (*Christopher, 2008*). Este mecanismo se limita a la existencia de un

ambiente óxico. Se ha demostrado que la fotoreducción del Fe^{+3} es más rápida al medio día. Además es sensible a cambios de pH, temperatura, intensidad de luz, química del soluto mayor y concentraciones de Fe^{+2} . El proceso químico se puede observar en la ecuación 8.



La fotoreducción puede ser un proceso importante en la solubilización del Fe y una limitante en la producción de nutrientes para el crecimiento de las algas, en aguas superficiales (*Christopher, 2008*).

Como se ha venido explicando y a modo de resumen, durante el proceso de especiación del hierro en drenajes ácidos de mina, pueden influir notablemente varios procesos biogeoquímicos para variar el comportamiento general de la especiación.

El primer proceso del cual parte la especiación es la ***disolución oxidativa de la pirita***, la cual deja en solución concentraciones de Fe^{+2} . Éste en contacto con oxígeno puede oxidarse y pasar a Fe^{+3} . Este proceso de ***oxidación*** puede a su vez estar catalizado por ***bacterias***. Otro proceso a tener en cuenta en la especiación acuosa del Fe sería la precipitación de fases minerales ricas en Fe, las cuales en ambientes oxidantes estarían compuestas eminentemente por Fe^{3+} mientras que en ambientes reductores predominaría el Fe^{2+} en su composición. El Fe^{+3} que queda en solución por incidencia de los rayos solares puede reducirse y pasar a Fe^{+2} , proceso este conocido como ***fotoreducción***.

El estudio de estos procesos permitirá la detección de anomalías en el sistema, así como la determinación de las condiciones biológicas, geológicas y ambientales que influyen en ellas.

Basándonos en los datos obtenidos en Mina Esperanza, la presente investigación resume la información acerca de los procesos que influyen en la especiación del hierro, resaltando los parámetros químicos, físicos, biológicos y geológicos que influyen. Con ello se pretende aportar las correlaciones necesarias entre parámetros que muestren tanto el comportamiento normal que siguen como las posibles anomalías entre ellos.

2. Materiales, Métodos y Localización

2.1 Localización y Mineralización Presente

Las muestras de agua provienen de la surgencia de agua presente en la bocamina de Mina Esperanza, cuya mineralización está localizada sobre una alargada faja que va desde el río Odiel hasta las proximidades de la mina de San Miguel, cruzando la carretera general de San Juan del Puerto – Cáceres a la altura del kilómetro 69.

Los minerales existentes son ricos en cobre y pertenecen casi en su totalidad a las piritas del grupo ferrocobrizo y en su minoría a las piritas de hierro, oscilando las leyes de cobre entre 1% y 2% (*Pinedo Vara, 1963*). La actividad minera estuvo activa entre los años 1906 y 1931, habiendo realizado la casi totalidad del arranque la entidad “Esperanza Copper and Sulphur Company”. Actualmente es una mina que se encuentra abandonada generándose en las galerías inundadas grandes depósitos de aguas ácidas.

El DAM a analizar proviene de una de las galerías inundadas perteneciente a las labores mineras subterráneas realizadas en el pasado en Mina Esperanza.

2.2 Muestreo y Análisis de Agua

El muestreo se realizó a lo largo de un canal construido luego de una de las galerías inundadas de Mina Esperanza, con una frecuencia bimensual durante un año (desde noviembre 2009 – hasta noviembre 2010). Tal como se muestra en la figura 1 los puntos de muestreo se ubicaron en: bocamina, curva, cascada 1, cascada 2, cascada 3, cascada 4, cascada 5 y trámex.



Fig. 1 Vista general con la ubicación de los puntos de toma de muestras de agua para análisis.

En la figura 2 se muestra una a vista aérea del canal en general, mientras que en la figura 3 se observa una vista general de la bocamina. Para el caso de las cascadas se puede observar en la figura 4 una vista muy cercana de estas, seguidamente se encuentra el canal el cual puede visualizarse en la figura 5.



Fig. 2 Vista aérea del canal



Fig. 3 Vista General de Bocamina.



Fig. 4 Vista detallada de las cascadas.

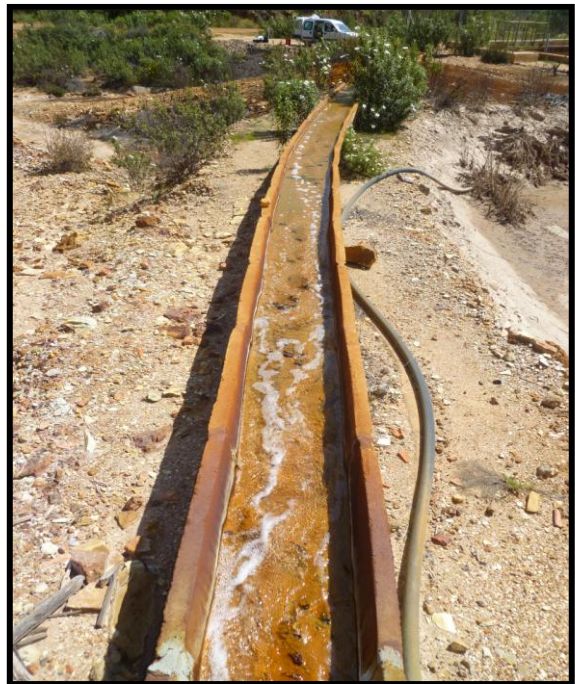


Fig. 5 Vista general de la sección de canal conducente al trámex.

2.2.1 Medidas de Parámetros fisicoquímicos in situ

Los parámetros fisicoquímicos medidos in situ en cada muestreo fueron: pH, Eh, conductividad, oxígeno disuelto y temperatura.

Las mediciones de **pH** y **Eh** fueron realizadas usando medidores portátiles Crison Gama pH 25. Para el registro de pH el electrodo trabajó con un rango de medida de 0-14, realizándose una calibración con patrones de 4,01, 7 y 9,21. Por otro lado para el caso del Eh, el medidor consiste en un electrodo redox de platino y su verificación se realizó mediante soluciones a 220 mV y 468 mV.

La conductividad fue registrada usando un conductivímetro Crison CM 35 con calibración en tres puntos (147, 1.413 $\mu\text{S/cm}$ y 12,88 mS/cm), éste a su vez es medidor de temperatura.

El **oxígeno disuelto (OD)** se midió con un medidor Hanna Instruments HI 9143, con autocalibrado y corrección de altitud y temperatura. Este equipo aporta la medida como % y ppm de oxígeno disuelto. También dispone de un sensor incorporado de temperatura.

2.2.2 Preparación y análisis de muestras

Luego que las muestras de agua fueron tomadas se filtraron utilizando filtros de teflón Millipore con poros de 0.1 μm para luego ser almacenadas en botes estériles de 60 ml de capacidad. Seguidamente se procedió a acidularlas hasta pH 1 con 0.3 ml de HNO_3 Suprapur. Posteriormente fueron refrigeradas a temperatura máxima de 4°C con el fin de conservarlas en buen estado para su análisis por vía húmeda, para lo que se utilizó un ICP-OES (YOBIN IVON ULTIMA2) perteneciente a la Unidad de Análisis Elemental de los Servicios Centrales de Investigación de la Universidad de Huelva. Este equipo fue utilizado para el análisis de Al, Ca,

Cu, Fe, K, Mg, Na, S, Si, Zn, As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Li, Ni, Pb, Sn y Sr, para lo cual se siguió un método desarrollado para muestras de drenaje ácido de mina (*Ruiz et al., 2003; Tyler et al., 2004*). Los límites de detección del método fueron menores de 0,1 mg/L para Al, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, S, Si, Zn y menores de 3 µg/L para As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Li, Ni, Pb, Sn y Sr.

La concentración de SO_4^{-2} fue calculada a partir de los resultados para S elemental obtenidos mediante ICP-OES según la relación de los pesos moleculares de ambos, ya que debido a las condiciones fisicoquímicas de estas aguas se sabe que todo el azufre, procedente de la oxidación de la pirita y otros sulfuros, se encuentra en forma de sulfato.

Con la finalidad de determinar las especies de Fe presentes en el DAM se obtuvo la concentración de hierro total Fe_t y Fe^{+2} mediante la utilización de una técnica de medida fotométrica. Posteriormente mediante la diferencia de las concentraciones de Fe_t con respecto a la de Fe^{+2} se calculó la concentración de Fe^{+3} presente en solución. El método de análisis de las especies de Fe se basó en el complejo que forma el Fe^{+2} con el cloruro de fenantrolina monohidratado (*Sarmiento A.M, 2007*).

3. Resultados y Discusiones

El sistema estudiado en Mina Esperanza está compuesto por el agua surgente de una galería inundada (bocamina) la cual fluirá por un canal con varias cascadas y tramo final (trámex). Se estudiará cada caso por separado en busca de correlaciones que permitan diferenciar las condiciones biogeoquímicas y ambientales que más influyen sobre cada punto.

Para este segmento de la investigación nos centraremos en el estudio completo del agua que emana de la *bocamina*, debido a que las características que está presente marcaran el punto de partida para el posterior estudio del resto del sistema.

3.1 Composición Química del DAM en bocamina

El resultado de la composición química de las muestras de Mina Esperanza se puede observar en el gráfico 1A y 1B. Se detectan altas concentraciones de sulfatos, Al, Fe y As las cuales oscilan entre 3.000-5.000 mg/L de sulfatos, 140-300 mg/L de Al, 600-1.100 mg/L de Fe y 200-450 µg/L de As. Otros elementos como Si, Cu, Zn, Mn, Ti también muestran concentraciones bastante significativas variando entre 45-50 mg/L de Si, 15-75 mg/l de Cu, 4-7 mg/L de Mn, 20-50 mg/L de Zn y 7-45 µg/L de Ti.

Esta composición corresponde a la composición característica de un DAM procedente de la disolución principalmente de pirita, siendo así más predominante el Fe y el sulfato. La pirita también puede contener otros metales que serán lixiviados durante la disolución oxidativa, algunos de ellos son los que observamos en los resultados, tales como: As, Cu, Zn, Mn o Ti (*Lottermoser, 2007*).

La condición fundamental del DAM es una disminución de pH (*Lottermoser, 2007*) por lo que facilita la disolución de los silicatos presentes, generando ciertas concentraciones de Al y Si, tal como muestran los resultados obtenidos (Gráfico 1B).

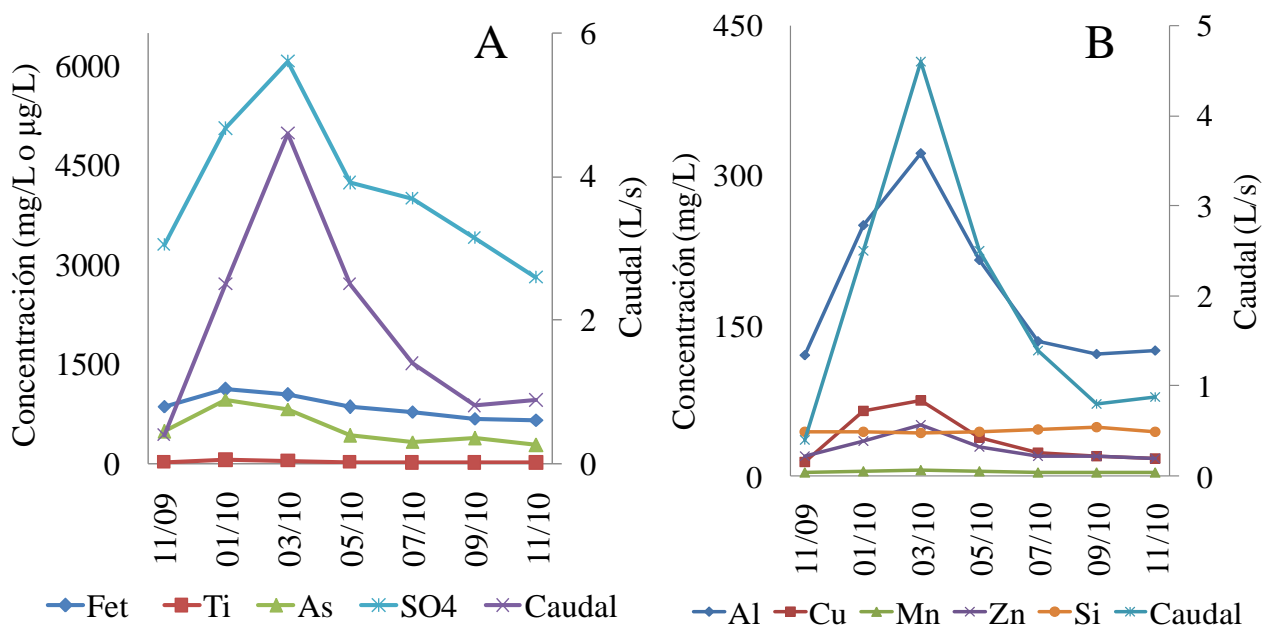


Gráfico 1A y 1B. Influencia del aumento de caudal sobre la carga metálica. Todos los elementos se ofrecen en mg/L con excepción del As y Ti que se muestran en µg/L.

Con esta observación queda plasmado que el principal elemento que se lixivia en un DAM es el Fe. A continuación se estudiará específicamente su especiación.

En el gráfico 2 se muestra claramente la distribución del Fe que sale de bocamina tanto en la forma de sus especies de Fe^{+2} y Fe^{+3} como la suma de ambas en el Fe_t . De igual manera se presentan los resultados correspondientes de la especiación de hierro en la tabla 1, obtenidos durante la toma de muestras. La concentración más alta la presenta el Fe_t con un rango entre 700-1.100 mg/L, observándose como el Fe^{+2} tiene un comportamiento muy similar al del Fe_t con un rango de 700-1.000 mg/L.

Esto es indicativo de que el Fe_t que sale de bocamina está saliendo en forma de Fe^{+2} , se presume que sea porque dentro de la bocamina la reacción que prevalece es la disolución oxidativa de la pirita. Además las elevadas concentraciones de Fe^{+2} que salen de bocamina plasman

claramente que éste no tiene un alto nivel de oxidación lo que es indicativo de ausencia de oxígeno y por lo tanto que el ambiente está muy cerca de ser anóxico.

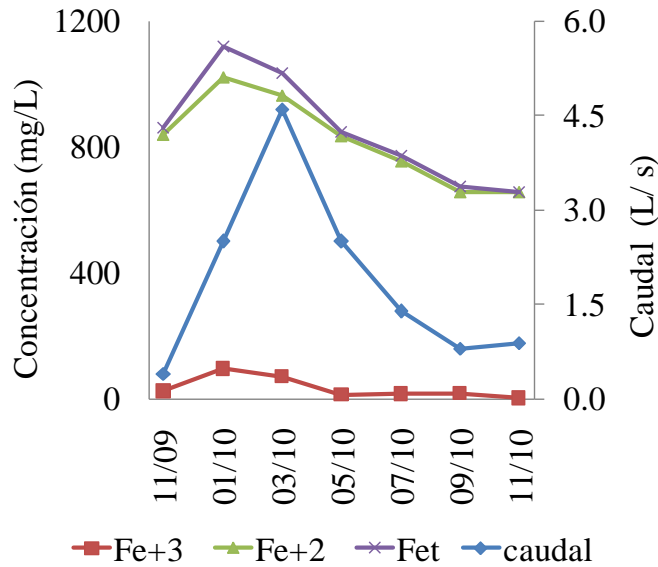


Gráfico 2. Comportamiento de la especiación de hierro en bocamina

Igualmente puede observarse en dicho gráfico como las concentraciones de Fe^{+3} son muy bajas para bocamina. Esto confirma la hipótesis de que el Fe^{+2} que está saliendo de bocamina no se está oxidando en gran medida, lo que nos sigue indicando que el ambiente de bocamina está muy cerca de ser anóxico y poco oxidante.

Fecha	Fet (mg/L)	Fe+2 (mg/L)	Fe+3 (mg/L)
Nov-09	861.5	837.7	23.8
Ene-10	1118.5	1023.8	94.7
Mar-10	1034.1	965.3	68.8
May-10	850.2	836.7	13.4
Jul-10	772.7	757.5	15.1
Sep-10	673.2	656.5	16.7
Nov-10	658.1	656.5	1.6

Tabla 1. Especiación de hierro en bocamina

Con estas observaciones podemos deducir que bocamina presenta las siguientes características:

- ✓ Es un ambiente casi anóxico.
- ✓ Predomina el Fe^{+2} en solución.
- ✓ Se presume que el proceso que prevalece es la *disolución oxidativa de la pirita*.

3.2 Variaciones temporales de parámetros fisicoquímicos e hidráulicos en bocamina

Para conocer mejor las variaciones de *parámetros fisicoquímicos* se realizaron correlaciones entre ellos, dependiendo de las relaciones existentes. De esta manera se lograron obtener las siguientes combinaciones de gráficos:

➤ Relación pH y Eh:

A lo largo de la totalidad del periodo de muestreo, en promedio el pH del agua en bocamina aumentó con el tiempo desde un valor inicial de 2.61 hasta 3, con un pico descendente de 2.16 (Gráfico 3).

Por otro lado el Eh aumenta con el tiempo en un rango de 480 y 590, observándose como los valores de este rango no están muy distanciados entre sí, por lo tanto no se da una notable variación del potencial redox en la zona. Esto nos demuestra la inexistencia de un posible cambio del ambiente oxidante que predomina en estas aguas (Gráfico 3).

Relacionando pH y Eh se observa en el gráfico 3 que existe una clara correlación inversa entre ellos. Esta observación corresponde con el comportamiento normal que debe tener la relación pH y Eh en DAM, lo

que corrobora que el comportamiento de ambos parámetros está dominado por el par redox Fe^{+2}/Fe^{+3} .

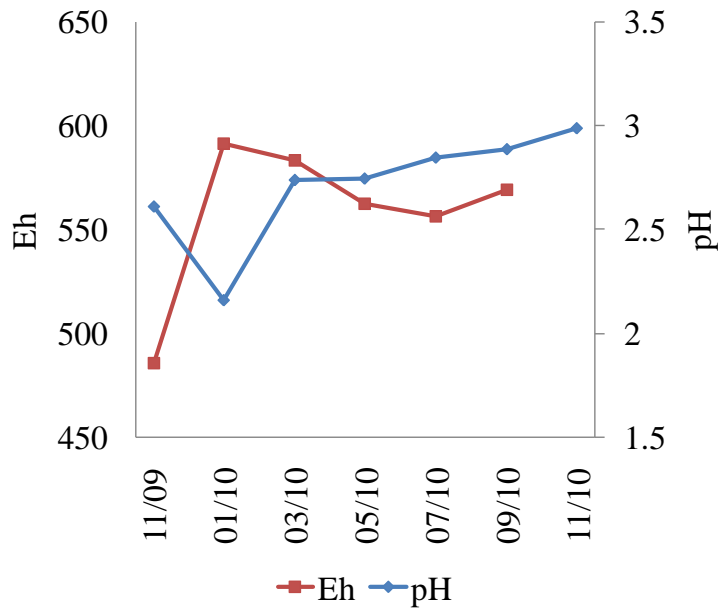


Gráfico 3. Variación temporal de pH y Eh en bocamina

➤ Relación conductividad, oxígeno disuelto y temperatura:

En el gráfico 4 podemos observar el comportamiento del oxígeno disuelto (OD), conductividad y temperatura.

El oxígeno disuelto presenta una tendencia casi uniforme con un rango de 2–3 (mg/L) y una leve disminución para el mes de noviembre 2010.

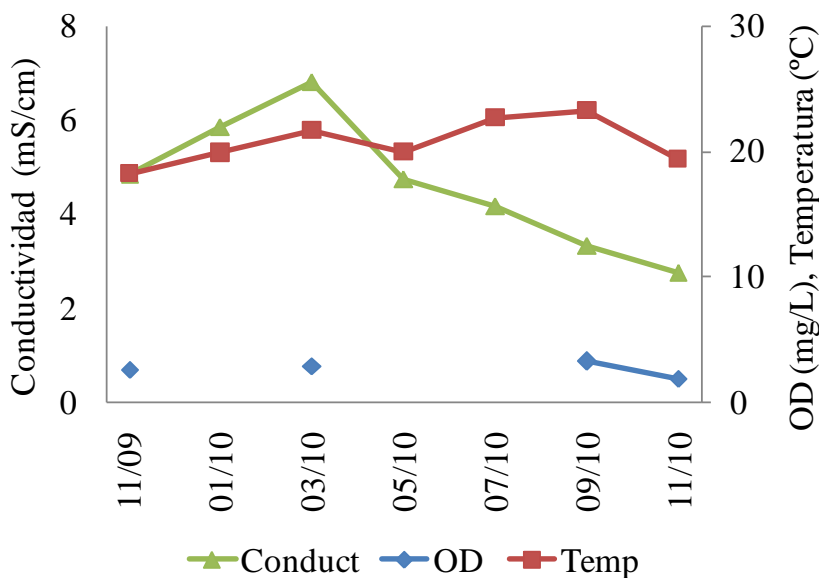


Gráfico 4. Comportamiento de conductividad, oxígeno disuelto y temperatura en bocamina

Para el caso de la conductividad se observa que disminuye notablemente a medida que pasa el tiempo, varía de un valor de 4.9 a 2.8 mS/cm con un pico máximo de 6.8 mS/cm.

Con respecto a la temperatura, esta no presenta gran variación, y se encuentra entre los rangos 18-25 °C

Con respecto a la relación entre estos parámetros se detecta que existe la relación paralela entre el OD y la temperatura. La explicación a este patrón de comportamiento podría explicarse por la dependencia del oxígeno disuelto con la temperatura. La atmósfera por difusión permite que el oxígeno penetre en el agua, por lo que una variación de temperatura dará paso a una variación en la concentración de oxígeno disuelto.

A lo largo del estudio no se observó ninguna correlación de la conductividad con otro parámetro. Sin embargo el descenso de la conductividad a partir del mes de mayo marca claramente la disminución de carga metálica y principalmente de sulfatos en solución.

Por otro lado el parámetro hidráulico más notable que se observa es el *caudal*, según el gráfico 2 el flujo de agua (caudal) varía con el tiempo, con su mayor incremento para el mes de enero (4,5 L/s), y el menor valor registrado para el mes de noviembre 2009 (1,4 L/s).

Este comportamiento de caudal depende en gran medida del nivel de precipitaciones que se dan en las inmediaciones de Mina Esperanza. De esta manera las galerías interconectadas tendrán mayor o menor flujo de agua en función de las precipitaciones que se registren. Para ampliar este análisis usaremos los datos de precipitaciones que se midieron en la estación meteorológica de El Campillo (a menos de 10 km de Mina Esperanza) a lo largo del período de estudio.

Según el gráfico 5, el mayor caudal se da para el mes de marzo y corresponde a un nivel de precipitaciones de 150 mm. A simple vista se relaciona que una mayor precipitación traerá consigo un mayor aumento de caudal, sin embargo esto no ocurre exactamente de esta forma. Las galerías de Mina Esperanza se pueden considerar como un acuífero con porosidad secundaria, esto permite que cuando aumentan las precipitaciones el agua se acumule en ellos enriqueciéndolos. Con el paso del tiempo el agua va fluyendo poco a poco y por efecto de la baja tortuosidad que presentan a su vez las conexiones entre las galerías, el agua acumulada de las precipitaciones anteriores saldrá a la superficie. Se estima que sea aproximadamente luego de 15 días de la última precipitación, para el caso específico de Mina Esperanza.

Es decir, el alto caudal que tenemos para el mes de marzo se debe a la salida de acumulaciones de agua dentro de la galería durante los meses anteriores. Esta es la razón por la que está siempre activa la surgencia de agua, además de presentar una variación de caudal directamente relacionada con la pluviometría pero desplazada en el tiempo. De igual manera sería para el mes de enero, donde el alto caudal se debe a la salida de acumulaciones de agua en las galerías durante los meses noviembre y diciembre 2009.

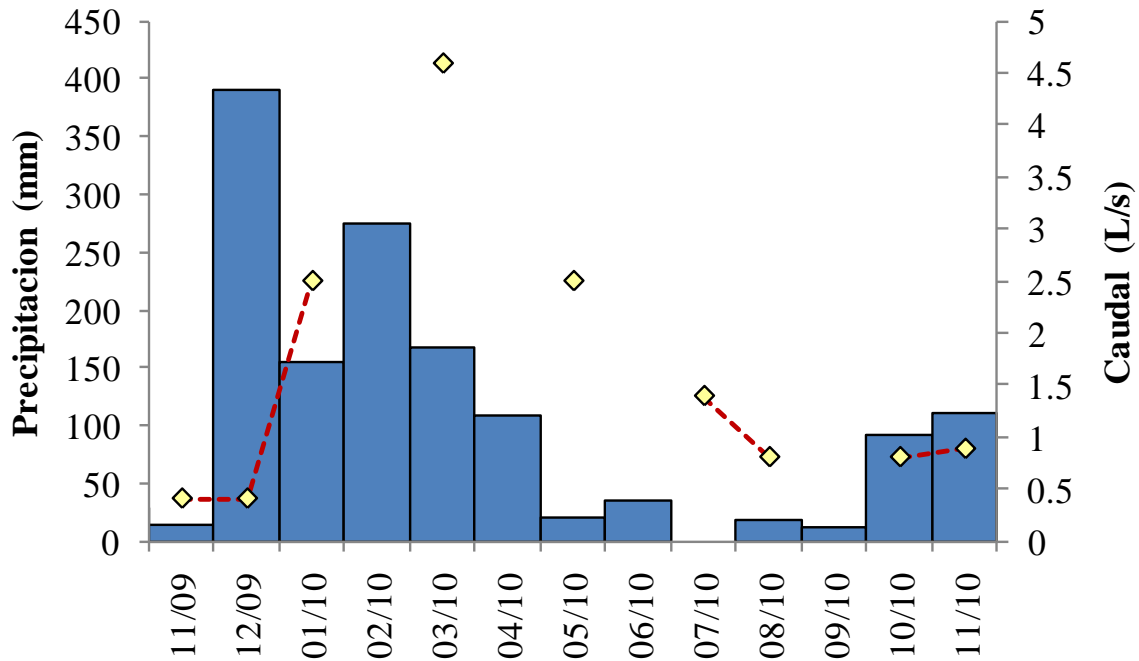


Gráfico 5. Relación entre la variación pluviométrica y de caudal en bocamina

Fuente: AEMET

3.3 Evolución temporal de la composición química del DAM en la bocamina y análisis de las anomalías observadas.

A lo largo de las observaciones mostradas anteriormente, se pudieron detectar ciertas anomalías con respecto al comportamiento de la composición química y de los parámetros fisicoquímicos e hidráulicos.

En relación con el pH se observa en el gráfico 3 una notable disminución para el mes de enero, con un valor aproximado de 2,2. Esto se debe a la ganancia de protones de hidrógeno (H^+) que tuvo el DAM al aumentar la concentración de Fe^{+3} como se observa en el gráfico 2, el cual en contacto con agua induce la hidrólisis, permitiendo así la ruptura de la molécula de agua en su radical OH^- , además de la liberación de un protón de hidrógeno (H^+).

Además del incremento de Fe^{+3} que se observa en el gráfico 2, también se observó en el mismo gráfico que para el mes de enero las concentraciones de Fe^{+2} y Fe_t aumentaron. Por otro lado de la misma manera las concentraciones de metales para el mes de Enero presentaron su primer aumento.

Este comportamiento del aumento de concentraciones de metales en el medio nos lleva a analizar que existe un agente en el medio que se suma al proceso en un momento específico, en este caso para el mes de enero. La única vía de transporte que tienen los metales en el DAM es el mismo fluido (agua) por lo que existe una variación con respecto a ésta que está afectando al medio. En busca de dicha variación en el agua, se observa que justo para el mes de enero ocurre un aumento notable del caudal, tal como se muestra en el gráfico 2. Se presume que el aumento en el flujo está transportando metales en el medio que quedan en solución.

Una posible explicación a este hecho puede ser el fenómeno de disolución de eflorescencias en las paredes de las galerías. Estas son las sales sulfatadas que están presentes en el DAM, por efecto ya sea de disminución o turbulencia del caudal queda cierta cantidad de agua adherida a las paredes de la galería, esta se evapora por influencia de la variación de temperatura, pierde moléculas de agua y queda la sal sulfatada dispersa en las paredes (*Bigham and Nordstrom, 2000*).

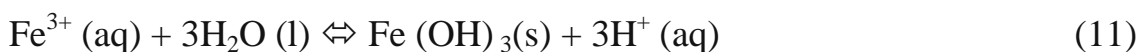
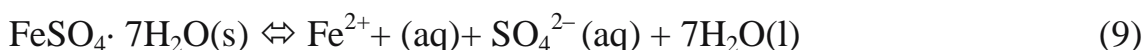
Las eflorescencias al estar dispersas en las paredes de la galería quedan expuestas a una posible disolución frente a un aumento de caudal que hiciera subir el nivel del agua en las galerías. Como se muestra en el gráfico 2, en Mina Esperanza existe una variación notable de caudal para el mes de enero ligado a un aumento de las concentraciones de metales.

Con todo esto, el fenómeno observado en la bocamina es una posible disolución de eflorescencias por efecto del primer aumento del caudal para el mes de enero 2010. El aumento de concentraciones de metales corresponde a que estas sales sulfatadas a su vez permitirán la sustitución del hierro por otros metales, dando como resultado la aparición de metales y metaloides en el agua (*Lin, 1997*).

Esta disolución de eflorescencias también trae como consecuencia una disminución de pH dependiendo del tipo de eflorescencia existente, lo que corresponde con la disminución de pH observada en el gráfico 3 para el mes de enero.

Existen sales solubles, menos solubles e insolubles. Las sales solubles pueden a su vez ser clasificadas como productoras de ácidos, no productoras de ácidos y comportarse como reguladoras. El grado de solubilidad estará vinculado con la liberación de protones de hidrógeno durante la disolución de la sal (Ec. 9, 10, 11 para el caso de la melanterita) lo que permitirá la disminución del pH.

Por lo tanto las sales de sulfatos tienen cierta capacidad para controlar la acidez de las aguas de mina (*Frau, 2000*).



La disolución de otras sales conocidas como: romerita, halotrichita o coquimbita también aportan acidez al agua (*Cravotta et al., 1994*). Según estudios realizados a través de difracción de rayos X, en la Faja Pirítica se han identificado las siguientes eflorescencias simples: melanterita, hexahidrita, chalcantita, rozenita, (*Duraes, 2008*).

3.4 Variaciones espaciales en la concentración metálica y parámetros fisicoquímicos del DAM en el canal

El estudio del canal se centrará en el análisis de los procesos involucrados en la oxidación y reducción del hierro. El conocimiento acerca de los factores biogeoquímicos, así como de las condiciones a las que se ve sometida el agua ácida de mina, serán factores fundamentales en la determinación de anomalías en el sistema.

Desde hace algún tiempo Mina Esperanza ha servido como área de investigación para el tratamiento pasivo a escala real que funcionará como primer punto de descontaminación del Río Odiel – España. Como se comentó con anterioridad, este tratamiento presenta en su estructura un sistema de oxigenación formado por un canal con una serie de cascadas, que parte desde la bocamina de una galería inundada hasta el comienzo de un tanque de caliza. Dicho sistema oxigenará el DAM generando un nivel mayor de oxidación.

En el gráfico 6 puede observarse como el Eh en el trámex está en el rango de 600-625 mV, siendo estos valores altos indicativos del ambiente eminentemente oxidante que existe en el canal. La comparación de los valores de Eh medidos en el trámex y en la bocamina permite observar como el comportamiento del Eh del trámex es muy similar al de bocamina, aunque este último es algo menor. Esta tendencia marca claramente como el agua que sale de la bocamina tiene un ambiente menos oxidante que la que llega al trámex. Esto se debe al incremento en la concentración de Fe^{+3} que se produce a lo largo del canal como producto del proceso de oxidación del Fe^{+2} .

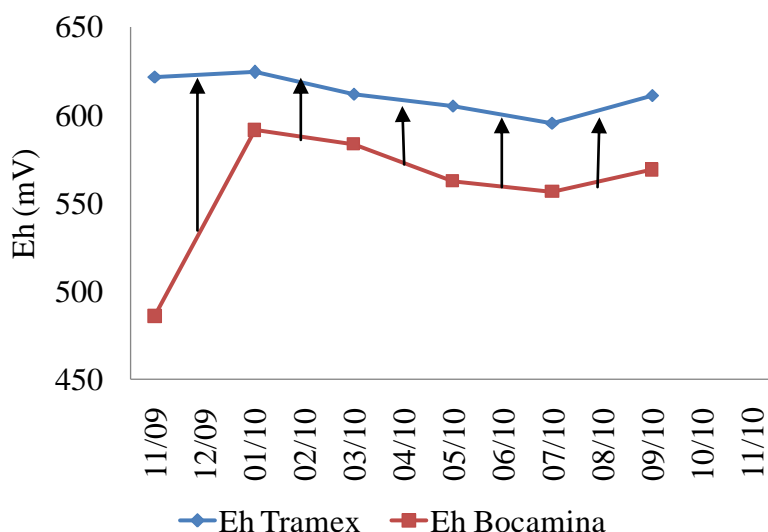


Gráfico 6. Comportamiento temporal del Eh en bocamina y trámex

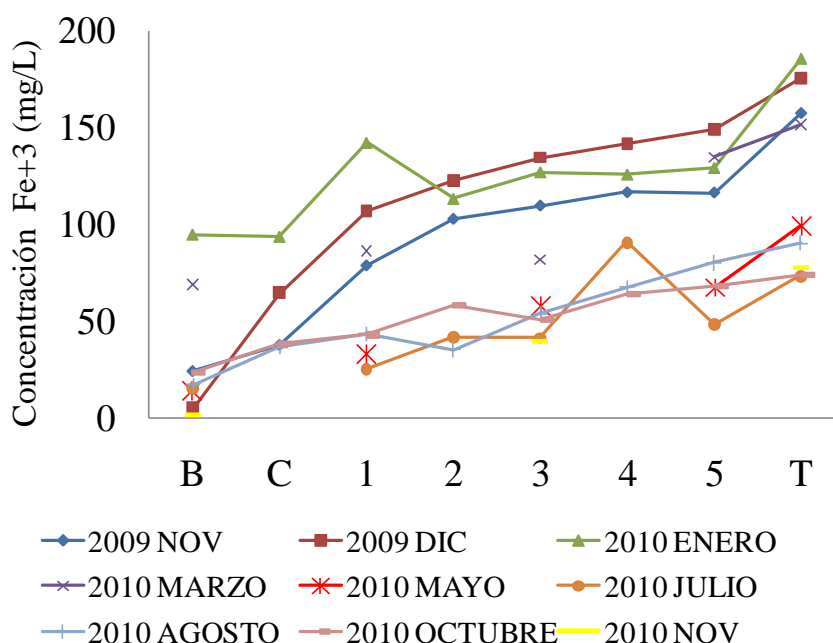


Gráfico 7. Evolución espacial y temporal del Fe^{+3} en el trámex

En el gráfico 7 se corrobora esta idea al mostrarse como la concentración de Fe^{+3} incrementa notablemente a medida que el DAM se aleja de bocamina.

Para el mejor análisis de este incremento de Fe^{+3} desde la bocamina hasta el trámex se muestra en el gráfico 8 la concentración de esta especie en ambos puntos de muestreo a lo largo de todo el período estudiado. Se observa

como los valores de Fe^{3+} disminuyen de manera generalizada desde 185 mg/L hasta 73 mg/L, en el trámex a lo largo del tiempo, con un momento de aumento puntual máximo en enero donde se alcanzan valores de hasta 200 mg/L. Una tendencia similar puede observarse para la bocamina pero con valores menores, de 94 mg/L a 2 mg/L, sin embargo en este punto de muestreo el incremento puntual para el mes de enero es mucho más significativo, alcanzándose valores de hasta 95 mg/L de Fe^{3+} .

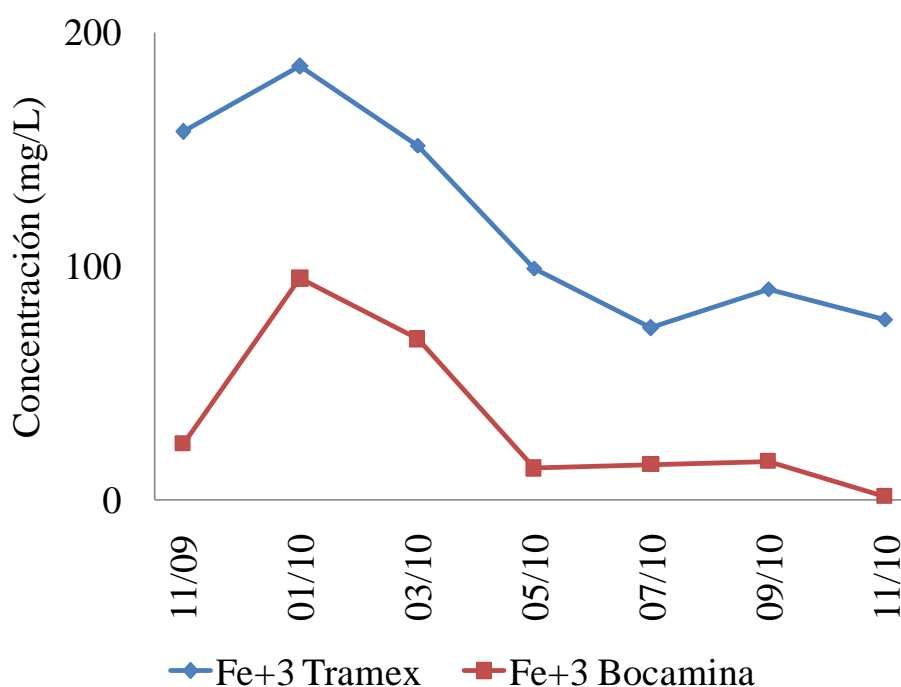


Gráfico 8. Comportamiento de la concentración de Fe^{+3} en la bocamina y el trámex a lo largo del período de tiempo estudiado.

Hasta este punto de la investigación podemos corroborar que una de las más marcadas diferencias entre bocamina y trámex es la concentración de hierro férrico en solución, lo que indica cómo el *proceso de oxidación* es más intenso en el trámex que en la bocamina. Por lo tanto las elevadas concentraciones de Fe^{+3} permitirán incrementar el nivel de *precipitación*.

A continuación se comparará el comportamiento tanto del Fe^{2+} como de algunos parámetros fisicoquímicos en el trámex y bocamina, de esta forma se intentará resolver posibles nuevos procesos involucrados en la especiación de hierro a lo largo del canal.

En el gráfico 9 se observa que el comportamiento del Fe^{2+} conserva un patrón definido y decreciente desde la bocamina hasta el trámex. Esta tendencia puede ser explicada por un avanzado proceso de oxidación, y por consiguiente transformación de Fe^{2+} en Fe^{3+} , que se da a medida que el DAM se aleja de la bocamina.

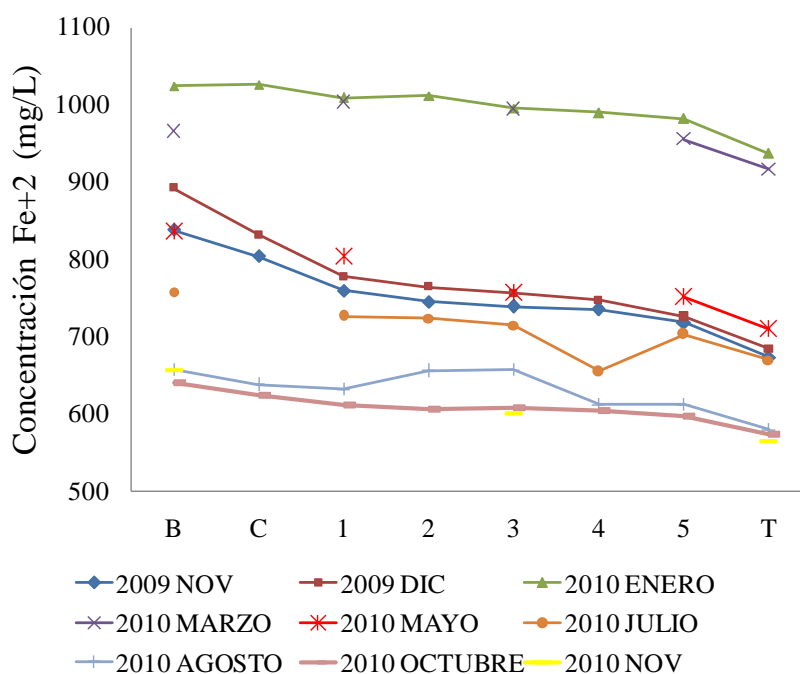


Gráfico 9. Comportamiento espacial de la concentración de Fe^{2+} desde bocamina hasta trámex.

Para el caso del pH, en el gráfico 10 se observa que su comportamiento espacial se mantiene dentro de un patrón casi constante para cada mes, por lo que podría deducirse que la concentración de las especies de hierro no presenta gran influencia en las variaciones espaciales del pH.

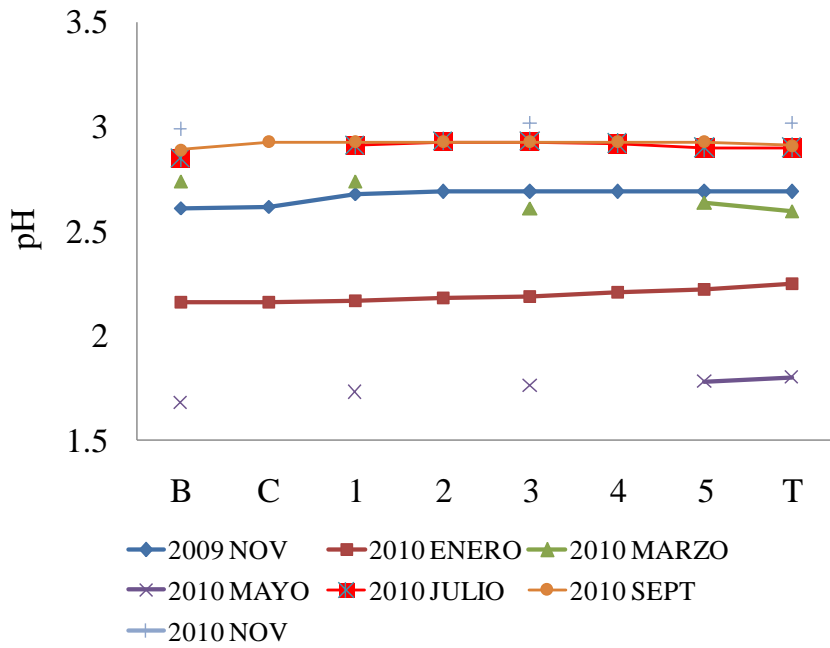


Gráfico 10.
Comportamiento espacial de pH.

Por otro lado con respecto a la concentración de oxígeno disuelto, en el gráfico 11 se observa un comportamiento espacial en el que va aumentando al inicio desde bocamina hasta la cascada 5.

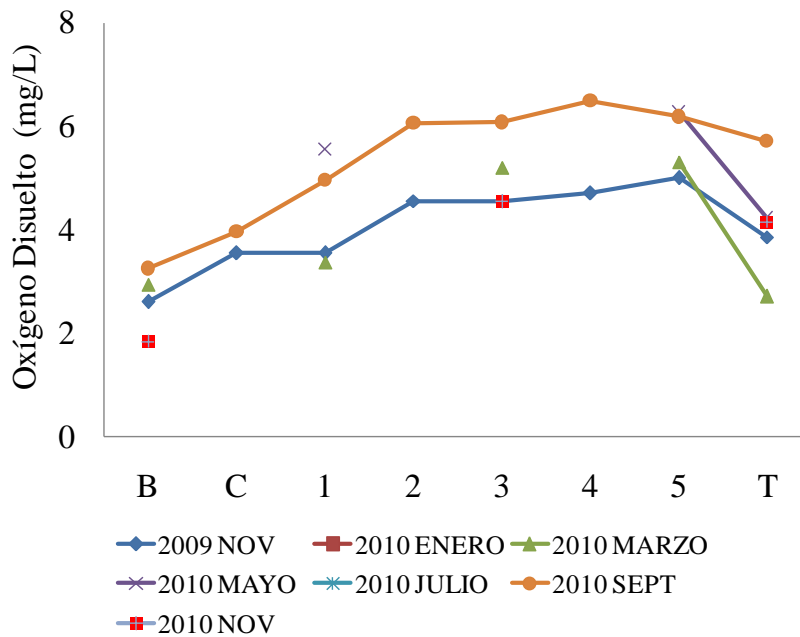


Gráfico 11. Comportamiento del oxígeno disuelto desde bocamina hasta el trámex

Este comportamiento creciente se debe a que a lo largo del canal está construido un sistema de oxigenación formado por varias cascadas

consecutivas (ver figura 1), lo que fomenta una mayor difusión del oxígeno atmosférico en el DAM por las turbulencias generadas en el agua. Sin embargo se presenta una notable disminución justo después de la cascada 5.

Este hecho podría atribuirse a la ausencia de cascadas de oxigenación para la parte del canal antes del trámex (figura 1), por lo tanto la oxigenación del agua se daría tan sólo por el aporte de las algas y por la difusión directa del oxígeno presente en la atmósfera en contacto con la superficie del DAM.

Esto aunado a la extensa superficie desde el punto de muestreo 5 hasta el trámex permitirá una mayor concentración de bacterias, las cuales se verán en la necesidad de consumir oxígeno según lo requiere su metabolismo, tal como se visualiza en la figura 7. Como se observa en dicha figura las bacterias ferroxidantes en un medio ácido ($\text{pH} \sim 2$) consumen 2H^+ para convertir el $\text{ADP}+\text{P}$ en ATP y de esta forma renovar su foco de energía.

Una vez lograda la energía necesaria para su supervivencia, las bacterias se ven en la necesidad de liberar los mismos 2H^+ de manera de mantener el $\text{pH} \sim 6-7$ en su medio interno. Para ello es necesario el consumo de oxígeno del medio que unido a los 2H^+ y a dos electrones (que a su vez consumen a través de sus enzimas transportadoras citocromo c, rusticianina y citocromo a1) reaccionan para formar agua. Dicha molécula de agua será liberada al medio ácido a través de la membrana plasmática.

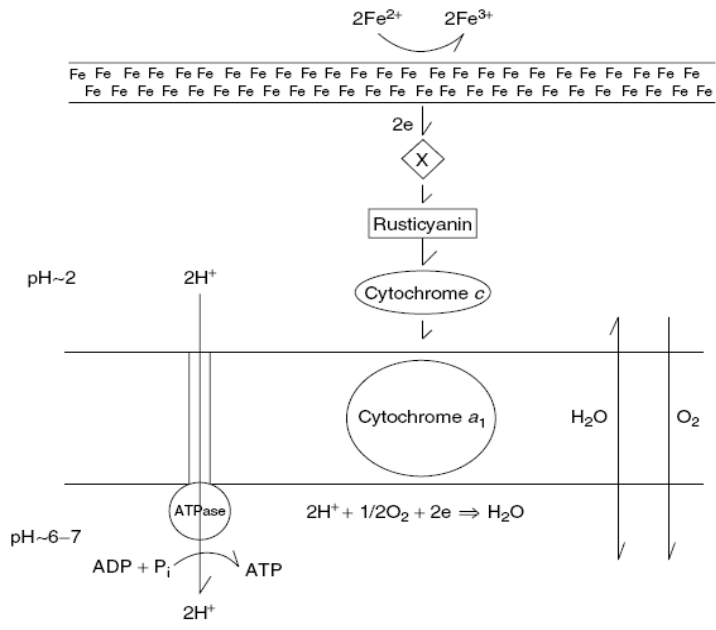


Figura 7. Mecanismo del modelo bioenergético de las bacterias ferrooxidantes

Para el caso de la conductividad, se observa en el gráfico 12 que disminuye en el trámex, esto indica que decrece la cantidad de aniones y carga metálica en solución, por lo tanto estos estarán alojados en los precipitados.

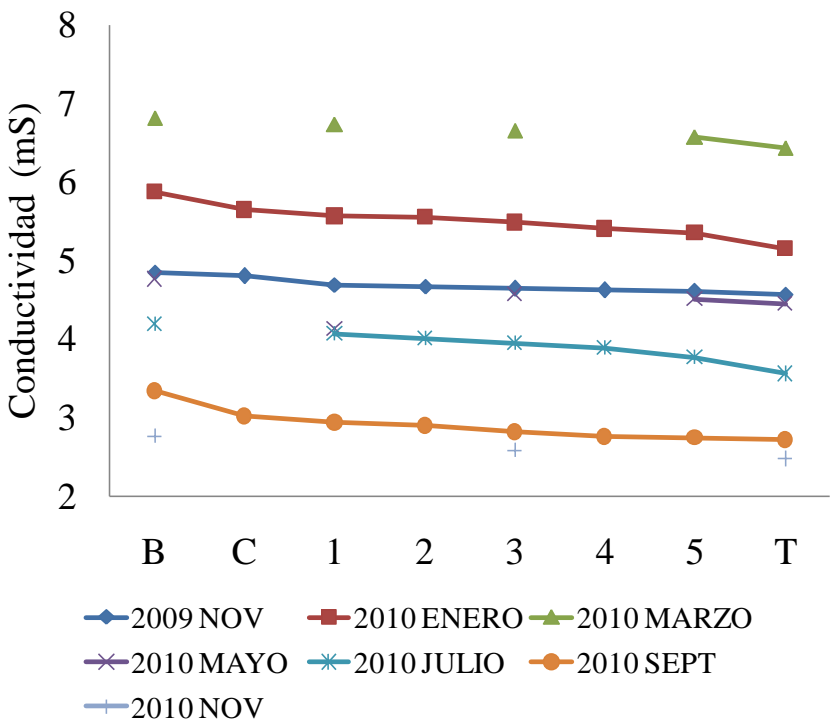


Gráfico 12. Comportamiento espacial de la conductividad.

3.5 Variaciones temporales en la concentración metálica y parámetros fisicoquímicos del DAM en el canal

Con la finalidad de detectar nuevos procesos involucrados en el canal, se realizará una comparación de los parámetros fisicoquímicos así como de las concentraciones metálicas con los datos obtenidos en bocamina. Se tomarán sólo los datos específicos del trámex debido a que en la sección anterior no se observaron variaciones importantes en los distintos puntos muestreados en cada cascada.

En relación al comportamiento del pH (gráfico 13), se observa que la tendencia desde bocamina hasta el trámex no varía significativamente, sin embargo se detectó, como ya se comentó con anterioridad, una disminución notable para el mes de enero (desde 2.7 hasta 2.2).

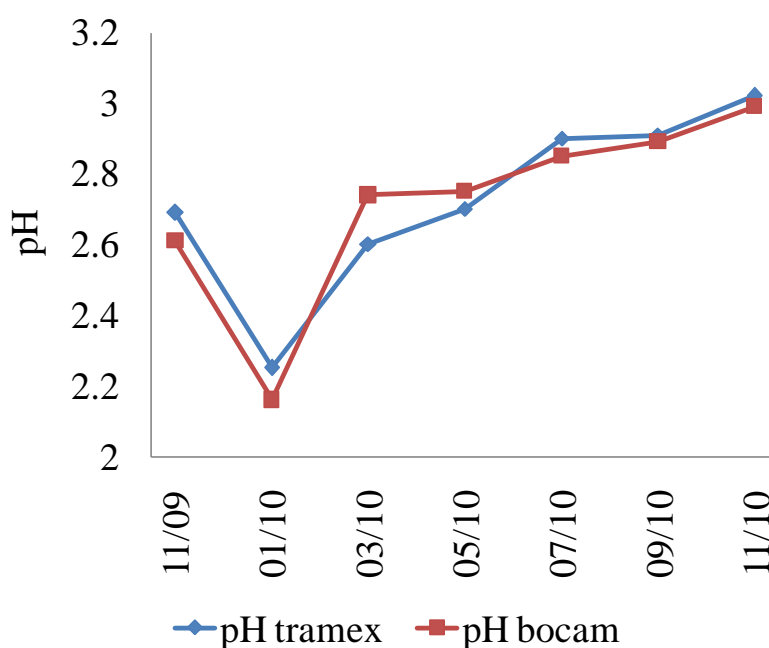


Gráfico 13. Tendencia temporal de pH en bocamina y trámex

Este hecho se ha atribuido a la posible disolución de eflorcencias que ocurre en bocamina por efecto del aumento del caudal, siendo los valores

de pH observados en el trámex un mero reflejo de los valores que se obtienen en la bocamina.

Para el análisis del comportamiento del Fe^{+3} se analizará la tendencia que sigue la concentración generada en el canal (gráfico 14), la cual se obtuvo de la diferencia entre la concentración de Fe^{+3} existente en la bocamina y el trámex.

Así puede observarse como la concentración de Fe^{+3} generado en el canal en términos temporales no presenta una notable variación general, oscilando los valores obtenidos entre 58 y 90 mg/L. A pesar de ello, el valor máximo de Fe^{3+} corresponde con la época invernal mientras que el valor mínimo se registra en la época estival. Esto nos indica que las variaciones del Fe^{+3} generado en el canal muestran cierta vinculación con la estacionalidad y a su vez con la emisión de radiaciones solares.

En relación a este hecho se observa que a medida que las radiaciones solares aumentan la concentración de Fe^{+3} disminuye y viceversa. Una posible explicación para este fenómeno vendría dado por el proceso de fotoreducción de especies acuosas de hierro en DAM comentado en secciones anteriores. Así una mayor fotoreducción del Fe^{+3} implicaría un descenso en la concentración de dicha especie en solución.

Por otra parte no puede descartarse que el metabolismo de las bacterias ferroxidantes se vea afectado también por las variaciones estacionales y éstas estén oxidando una menor cantidad de Fe^{+2} en solución, lo que traería como consecuencia un descenso en la concentración de Fe^{+3} .

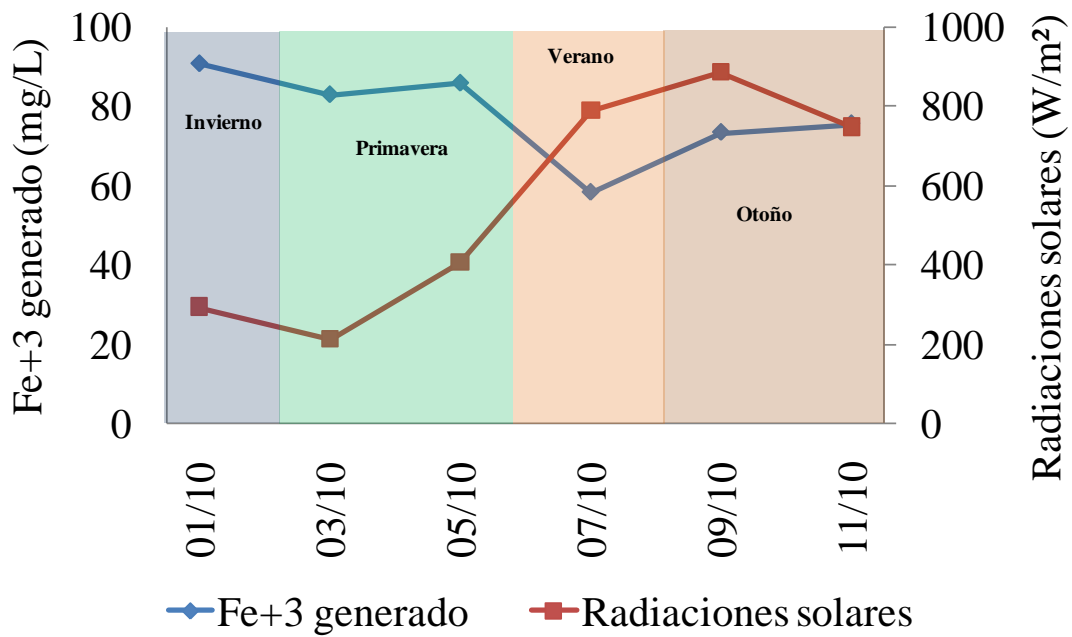


Gráfico 14. Tendencia temporal de Fe^{+3} generado en el canal.

Para el caso de la conductividad se observa en el gráfico 15 la diferencia entre la conductividad de la bocamina y la del trámex, así como la tendencia que tiene ante la estacionalidad. Las variaciones de conductividad son muy pequeñas siendo el valor mínimo que se registra 0.28 mS/cm y el máximo 0.72 mS/cm por lo que se ve limitada la interpretación de este parámetro. Para este caso es recomendable analizar la un mayor período de al menos 2 años y visualizar si existe una tendencia parecida a la del año en estudio. De esta forma se tendría la información necesaria para afirmar o negar que existen influencias estacionales sobre el comportamiento de la conductividad a lo largo del canal.

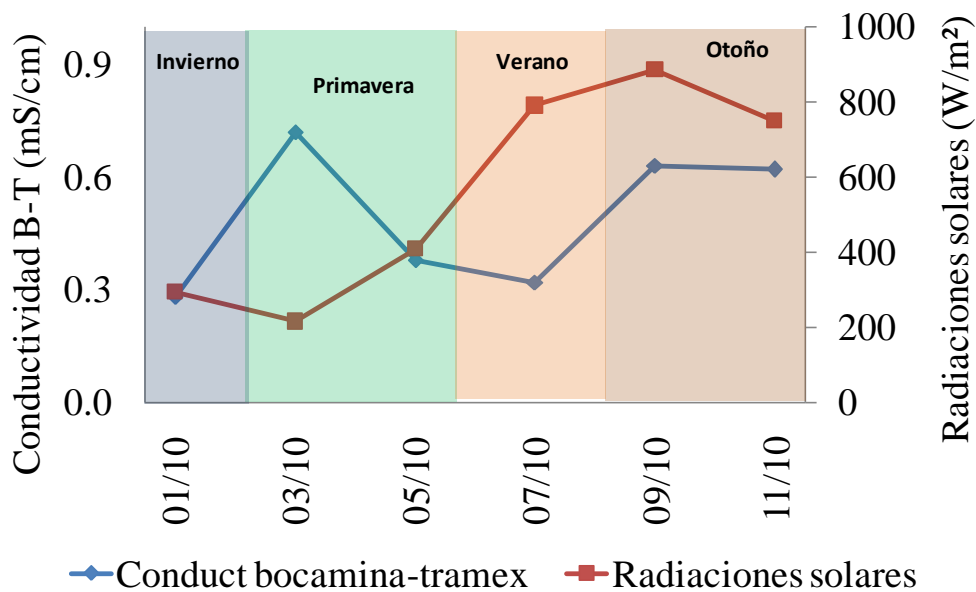


Gráfico 15. Comportamiento temporal de la conductividad en trámex y bocamina.

4. Conclusiones

Las aportaciones más significativas de esta investigación podrían resumirse en base a las dos zonas principalmente investigadas: bocamina y canal. De este modo para cada una de ellas podría destacarse las siguientes observaciones:

BOCAMINA

- Tras observar que la especie que prevalece en bocamina es el hierro ferroso se concluye que el proceso predominante para esta zona es la disolución oxidativa de la pirita. Debido a la escasa oxidación del hierro ferroso y a los valores de Eh y oxígeno disuelto observados, se puede catalogar el ambiente prevaleciente en bocamina como levemente oxidante y casi anóxico.
- Las precipitaciones como proceso ambiental influyen en el incremento de caudal que sale de la bocamina. La consecuencia directa del evento

de gran aumento de caudal observado es el enorme incremento de metales y sulfato disueltos en el DAM así como la importante disminución de pH para el mes de enero. Este fenómeno podría atribuirse a la disolución de eflorescencias alojadas en las paredes de la galería en estudio.

CANAL

- En el canal el proceso que predomina es el de la oxidación de hierro ferroso.
- La ausencia de un sistema de oxigenación en la gran extensión del canal previo al trámex además de la elevada concentración de bacterias permitirá que el metabolismo de éstas disminuya la concentración de oxígeno disuelto en el canal.
- La distribución temporal de la concentración de Fe^{+3} en el canal podría justificarse en base a dos posibles explicaciones. La primera se refiere a la influencia de la estacionalidad. Esto es debido a que el descenso en la concentración de Fe^{+3} ocurre justo cuando la intensidad de las radiaciones solares, y con ello la fotoreducción, es mayor y viceversa. Una segunda opción que no puede ser descartada se basaría en que el metabolismo de las bacterias presentes en el medio estuviera siendo pausado por las variaciones estacionales, por lo tanto el proceso de oxidación del hierro ferroso disminuiría o aumentaría levemente con las estaciones.

5. Agradecimientos

Agradezco al Profesor José Miguel por darme la oportunidad de desarrollar este proyecto en paralelo al período del Máster y confiar en mi dedicación. Especiales agradecimientos a Manuel Caraballo y Francisco Macías por el apoyo en la elaboración de la toma de muestras en Mina Esperanza, por los conocimientos compartidos, por su paciencia, dedicación y compañerismo en todo momento. Igualmente agradezco a todo el personal de la Universidad Internacional de Andalucía por su dedicación en cada una de las actividades culturales y académicas recibidas a los largo del Máster y elaboración de este proyecto. Agradezco también a mi familia y compañero de vida Richard por el apoyo y amor aun estando lejos de casa.

6. Bibliografía

- Alpers, C.N.; Blowes, D.W.; Nordstrom, D.K.; Jambor, J.L. (1994). Secondary minerals and acid mine-water chemistry. Environmental Geochemistry of sulfide Mine-Wastes. Mineralogical Association of Canada, Short Course, 22: 247-270.
- Lottermoser, B.G. (2007). Mine Wastes. Characterization, treatment, environmental impacts. Capítulo 3, pag 91.
- Bigham, J.M. and Nordstrom, D.K. (2000). Sulfate Minerals. Mineralogical Society of America Geochemical Society. Capítulo 7, pag 351.
- Bhatti, T.M.; Bigham, J.M.; Carlson, L.; Tuovinen, O.H. (1993). Mineral products of pyrrhotite oxidation by *Thiobacillus ferrooxidans*. Applied Environmental Microbiology 59:1984-1990.
- Caraballo, M. A; Macías, F.; Nieto, J.M.; Ayora, C. (2011). Variaciones interanuales en la contaminación de aguas ácidas en galerías subterráneas.
- Caraballo, M.A.; Rotting, T.; Nieto, J.M.; Ayora, C. (2009). Sequential extraction and DXRD applicability to poorly crystalline Fe and Al phase characterization from an acid mine water passive remediation system. American Mineralogist 94:1029-1038

- Cravotta, C. (1994) Secondary iron-sulfate minerals as sources of sulfate and acidity: geochemical evolution of acidic groundwater at a reclaimed surface coal mine in Pennsylvania. Alpers CN, Blowes DW (eds) Environmental geochemistry of sulfide oxidation. American Chemical Society, Washington DC.
- Duraes, N.; Iuliu B.; Da Silva, E. (2008). Simple Efflorescent Sulphates from Iberian Pyrite Belt (Portugal). *MACLA* 10: 126-128
- Dutrizac, J.; Jambor, J.; O`Reilly, J. (1983). Man´s first use of Jarosite: The pre Roman mining metallurgical operations at Rio Tinto, Spain. *CIM Bulletin* 76: 78-82.
- Frau, F. (2000). The formation-dissolution-precipitation cycle of melanterite at the abandoned pyrite mine of Genna Luas in Sardinia, Italy. *Mineralogical Magazine* 64:995–1006.
- Galán Huertos, Emilio, (2001). *Mineralogía Aplicada*. Capítulo 13
- Gammons, C.; Nimick, D.; Parker, S.; Snyder, D.; Blaine, R. (2008). Photoreducion fuels biochemical cycling of iron in Spain´s acid rivers. *Chemical Geology* 252: 202-213
- Linz, R. (1997). Heavy metal retention in secondary precipitates from a mine rock dump and underlying soil. *Environmental Geology* 33:1–12
- Luther, G. (1987). Pyrite oxidation and reduction: molecular orbital theory considerations. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51: 3193-3199.
- Murad, E.; Schwertmann, U.; Bigham, J.M., Carlson, L. (1994) Mineralogical characteristics of poorly crystallized precipitates formed by oxidation of Fe (II) in acid sulfate waters. En Alpers, C.N y Blowes, D.W. (Eds.). *Environmental Geochemistry of sulfide Mine-Wastes*. American Chemical Society, pp. 190-200.
- Nicholson, R. (1994) Iron-sulfide oxidation mechanisms: Laboratory studies. En Jambor, J.L y Blowes, D.W. (Eds.): *Environmental Geochemistry of sulfide Mine-Wastes*. Mineralogical Association of Canada, Short Course, vol. 22, pp. 164-183.
- Nieto, J.M; Sarmiento, A.; Olías, M.; Canovas, C. (2007) Acid mine drainage pollution in the Tinto and Odiel rivers (Iberian Pyrite

Belt, SW Spain) and bioavailability of the transported metals to the Huelva Estuary. *Environment International* 33: 445-455

Pérez Macías, J. (1996-1997) Pico del Oro (Tharsis Huelva) contra argumentos sobre la crisis metalúrgica tartesia. *European Protohistory* 2-3:93-97

Pinedo Vara, J.A. (1963). Piritas de Huelva. Su Historia, Minería y Aprovechamiento. In Summa, Ed, p. 1003, Madrid.

Ruiz, M., Carrasco, R.; Pérez, R.; Sarmiento, A.; Nieto J.M. (2003). Calibración de un estándar natural para el análisis de muestras de drenaje ácido de mina (AMD) mediante UN-ICP-OES. *Proceeding IV Iberian Geochemical Meeting*. 414-416, Coimbra, Portugal.

Sáez, R.; Pascual, E.; Toscano, M.; Almodovar, G. (1999). The Iberian type of volcano sedimentary massive sulphide deposits. *Mineralium Deposita* 34: 549-570.

Sanchez-España, J.; López-Pamo, E.; Santofimia, E. (2006) The oxidation of ferrous iron in acidic mine effluents from the Iberian Pyrite Belt (Odiel Basin, Huelva, Spain): Field and laboratory rates. *Journal of Geochemical Exploration* 92: 120-132

Sarmiento, A (2007). Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias Experimentales Universidad de Huelva, 377 pp., (inédito).

Sehrenk, O.; Edwards, K.; Goodman, R.; Hamers, R.; Banfield, J. (1998): Distribution of *thiobacillus ferrooxidans* and *Leptospirillum ferrooxidans*: Implication for generation of acid mine drainage. *Science* 279: 1519-1521.

Tyler, G.; Carrasco, R.; Nieto, J.M.; Pérez, R.; Ruiz, M.J.; Sarmiento, A. (2004). Optimization of mayor and trace elements determination on Acid Mine Drainage samples by ultrasonic nebuliser-ICP-OES (USN-ICP-OES). *Pittcon 2004 Conference*. CD-ROM. Abst. 9000-1000. March, 7-12, Chicago, USA.