



**Universidad
de Huelva**



Comportamiento de los contaminantes retenidos por schwertmannita durante la interacción con agua de mar

Máster en Geología y Gestión Ambiental de los Recursos Minerales

Curso académico 2020-2021

Autora:

Cindy Marcela Ossa Cardona

Tutores:

Rafael Pérez López

Carlos Ruiz Cánovas

RESUMEN

La schwertmannita ($\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6(\text{SO}_4)\cdot n\text{H}_2\text{O}$) es un mineral de hierro secundario formado comúnmente en sistemas de drenaje ácido de mina (AMD), generando acidez cuando se transforma a fases minerales estables. El comportamiento de schwertmannita en la movilidad y biodisponibilidad de contaminantes ha sido estudiada con detalle en la mezcla de AMD en cursos fluviales naturales o por adición alcalina en sistemas de tratamiento en los ríos Tinto y Odiel (SO España), sin embargo, aún no ha sido estudiado en la mezcla con aguas estuarinas. La formación de schwertmannita se estudió al poner en contacto el AMD de Mina Esperanza (Faja Pirítica Ibérica) con agua de mar (estuario la Ría, Huelva) en experimentos de laboratorio usando diferentes ratios sólido:líquido (1:40, 1:200, y 1:400), y diferentes tiempos de interacción (0, 0.083, 0.25, 0.66, 1, 2, 6, 12, 16, 24, 48, 96, 189, 283 y 336 horas). Como resultado de esta interacción se observa un descenso en los valores de pH hasta llegar a un pH estacionario en un rango en cada una de las interacciones (entre 2.7 y 4.6) y una disminución en las concentraciones de hierro durante la mezcla (valores desde 69 mg/L hasta 8.6 mg/L). La cantidad de schwertmannita disuelta en el agua de estuario (menor a 1.5% del total) presenta una alta capacidad de liberar algunos contaminantes por procesos de desorción, con concentraciones de hasta 7.1 mg/L de Al, 973 $\mu\text{g/L}$ de Zn, 533 $\mu\text{g/L}$ de Cu, 262.2 $\mu\text{g/L}$ de Mn, y 7.82 $\mu\text{g/L}$ de La, siendo los dos últimos liberados en su totalidad. En el experimento se observó la gran capacidad que tiene la schwertmannita de adsorber el arsénico liberado en el estuario por disolución del mineral, gracias a su gran superficie específica hacen de la schwertmannita un substrato muy eficiente a la hora de eliminar oxianiones presentes en el agua de estuario.

Palabras claves: Drenaje ácido de mina, disolución de schwertmannita, desorción y adsorción de contaminantes

Abstract

Schwertmannite ($\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6(\text{SO}_4)\cdot n\text{H}_2\text{O}$) is a secondary iron mineral commonly formed in acid mine drainage (AMD) systems, generating acidity when transformed to stable mineral phases. The behavior of schwertmannite in the mobility and bioavailability of contaminants has been studied in detail in AMD mixing in natural river courses or by alkaline addition in treatment systems in the Tinto and Odiel rivers (SW Spain), however, it has not yet been studied during the mixing with estuarine waters. The formation of schwertmannite was studied by contacting the AMD from Mina Esperanza (Iberian Pyrite Belt) with seawater (estuary la Ría, Huelva) in laboratory experiments using different solid: liquid ratios (1:40, 1:200 and 1:400), and different interaction times (0, 0.083, 0.25, 0.66, 1, 2, 6, 12, 16, 24, 24, 48, 96, 189, 283 and 336 hours). As a result of this interaction, a decrease in pH values is observed until reaching a stationary pH in a range in each of the interactions (between 2.7 and 4.6), and a decrease in iron concentrations during mixing (values from 69 mg/L to 8.6 mg/L). The amount of schwertmannite dissolved in estuarine water (less than 1.5% of the total) has a high capacity to release some pollutants by desorption processes, with concentrations of metals up to 7.1 mg/L of Al, 973 $\mu\text{g/L}$ of Zn, 533 $\mu\text{g/L}$ of Cu, 262.2 $\mu\text{g/L}$ of Mn, 7.82 $\mu\text{g/L}$ of La, the latter two elements being totally experiment. It was observed the great capacity of schwertmannite to adsorb the arsenic present in the estuary by dissolution of mineral, due to its large specific surface area, Making schwertmannite a very efficient substrate when remove oxyanions present in estuarine water.

Keywords: Acid mine drainage, schwertmannite dissolution, desorption and adsorption of contaminants.

TABLA DE CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN	6
1.1. Contexto geológico	6
1.2. Drenaje ácido de Minas y drenaje ácido de Rocas	8
1.3. Problemática ambiental	9
2. ÁREA DE ESTUDIO	12
2.1. La Ría de Huelva	12
3. OBJETIVOS	13
4. METODOLOGÍA	14
4.1. Localización de las muestras	14
4.2. Toma de muestras	15
4.3. Experimentos de mezcla en laboratorio	17
4.4. Tratamiento de datos	19
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	21
5.1. Caracterización de las muestras de partida	21
5.2. Evolución de los parámetros físico-químicos durante la interacción	22
5.3. Evolución química durante la interacción	25
5.4. Concentración y porcentaje desorbido	28
6. CONCLUSIONES	34
7. BIBLIOGRAFÍA	35
8. ANEXOS	38

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Mapa geológico de la Faja Pirítica Ibérica (Tornos, 2008).....	7
Figura 2. Mapa del estuario de Huelva (Carro et al., 2018).....	13
Figura 3. Mapa geográfico de localización de Mina Esperanza y del estuario de la Ría Huelva. Mapa e imágenes tomados de la web de la Junta de Andalucía y de Google Earth.....	14
Figura 4. Zona de muestreo de schwertmannita en Mina Esperanza.....	15
Figura 5. Schwertmannita húmeda (izquierda) y schwertmannita seca previamente tamizada (derecha)..	15
Figura 6. Toma de muestra agua del estuario.....	17
Figura 7. A- Imagen superior izquierda: Proceso de pesado de schwertmannita en el laboratorio. B- Imagen superior derecha: Proceso de filtrado agua de mar. B- Imagen inferior izquierda: Proceso de mezcla en la noria. C- Imagen inferior derecha: Proceso de centrifugado de la muestra.....	18
Figura 8. Patrones de difracción de rayos X, para la muestra tomada en mina Esperanza de ..schwertmannita.....	21
Figura 9. Comportamiento de los valores de pH durante los ensayos.....	22
Figura 10. Comportamiento de los valores de conductividad eléctrica (a) y potencial redox (b).....	24
Figura 11. Concentraciones totales en las soluciones resultantes de la interacción entre schwertmannita y agua de mar de: Fe, Al, Cu, Zn, Mn, La y As para los diferentes ratios establecidos.....	26
Figura 12. Concentraciones liberadas por desorción durante la interacción schwertmannita-agua de mar de Al (a), Cu (b), Zn (c), Mn (d), La (e) y As (f).....	29
Figura 13. Porcentaje de schwertmannita disuelta en el agua de mar.....	31
Figura 14. Porcentajes liberados por desorción durante la interacción schwertmannita-agua de mar de Al (a), Zn (b), Mn (c), Cu (d), As (e) y La (f).....	32

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Valores medios de la carga contaminante transportada por los ríos Tinto y Odiel (Olías et al., 2006), y su comparación con el flujo global transportado por los ríos a los océanos (GESAMP, 1987)...	11
Tabla 2. Parámetros físico-químicos para el agua de mar inicial, así como las concentraciones de los elementos más destacables.....	22

1. INTRODUCCIÓN

Los ríos Tinto y Odiel drenan una región conocida como la Faja Pirítica Ibérica (FPI), siendo esta una de las provincias de sulfuros masivos más grandes del mundo, con reservas originales de más de 1700 millones de toneladas y la presencia de unos 80 depósitos, algunos de gran tamaño (>100 Mt) (Barriga et al., 1997; Sáez et al., 1997, 1999; Leistel et al., 1998). La extracción de estos minerales comenzó hace unos 5000 años de historia (Davis et al., 2000; Leblanc et al., 2000). Aunque en la actualidad la actividad minera esté de nuevo tomando importancia, existe un centenar de explotaciones mineras en estado de abandono, donde se produce la oxidación de pirita y otros sulfuros asociados, generando un lixiviado ácido con elevadas cantidades de contaminantes conocido como drenaje ácido de mina (AMD) (Sánchez-España et al., 2000).

1.1. Contexto geológico

La FPI se localiza en la Zona Sur-portuguesa, el terreno más meridional del Macizo Ibérico ocupa un amplio sector de la provincia de Huelva; se extiende por el este hasta las proximidades de Sevilla en su zona norte y por el oeste hasta el interior de Portugal (Figura 1). Esta formación contiene centenar de mineralizaciones las cuales han sido explotadas durante las últimas décadas, mencionando entre las más destacadas las minas Riotinto, Tharsis, Sotiel o Neves-Corvo. El mineral más importante de explotación ha sido la pirita y, en menor medida, algunos sulfuros de metales base tales como calcopirita, esfalerita y galena. Los minerales de ganga en las explotaciones suelen ser principalmente silicatos (cuarzo, sericita, feldespato y clorita) y cantidades menores de carbonato y barita (Sánchez-España et al., 2000).

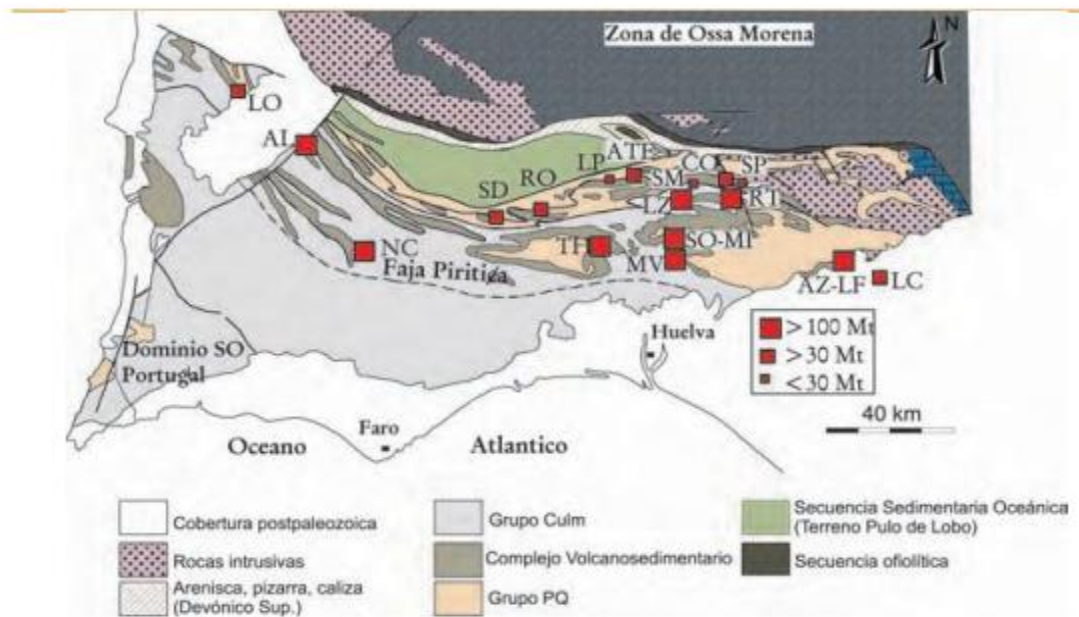


Figura 1. Mapa geológico de la Faja Pirítica Ibérica (Tornos, 2008).

Las rocas de la FPI son sedimentarias e ígneas, de edad Paleozoico Superior, y se agrupan en tres unidades estratigráficas (Tornos, 2008):

- El Grupo PQ, de muro desconocido, es el grupo de edad más antiguo (Devónico) y limita a techo con el CVS. Se conoce que su potencia ronda los 2000 m. Las principales rocas que componen este grupo son las pizarras negras con intercalaciones de areniscas, tipo cuarcitas.
- El Complejo Vulcano-Sedimentario limita a muro con el Grupo PQ y a techo con el Grupo Culm y está formado por rocas volcánicas y sedimentarias. Data del Devónico Superior-Misisipiense. Este grupo estuvo afectado por alteraciones hidrotermales que caracterizan la unidad y es en la que podemos encontrar los depósitos de sulfuros polimetálicos. Destacan en este complejo las rocas de origen químico tipo chert, las rocas ácidas de tipo dacitas, riolitas y riolitas, las rocas básicas constituidas por basaltos y las rocas intermedias de tipo andesitas.
- El Grupo Culm es la unidad más moderna y limita a muro con el CVS. De este grupo destaca que todas sus rocas son sedimentarias y datan del Carbonífero. No se conoce su

potencia original pero sí que la base está formada por pizarras y rocas vulcanodetríticas. Hasta el actual techo de la formación domina una alternancia de pizarras y grauvacas.

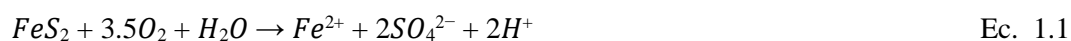
1.2. Drenaje ácido de Minas y drenaje ácido de Rocas

El drenaje ácido se produce cuando los minerales sulfurosos que son muy insolubles en condiciones reductoras son expuestos a condiciones oxidantes, es decir, a la presencia de oxígeno y agua. La oxidación de los sulfuros genera acidez y la liberación de sulfatos, metales y otros elementos traza (Nordstrom y Alpers, 1999; Fernández-Caliani, 2003).

Cuando este proceso surge de forma natural sobre sulfuros que han aflorado en la superficie se conoce como drenaje ácido de roca (ARD) (Olías et al., 2010). Sin embargo, si los sulfuros son expuestos a superficie por acciones antrópicas relacionadas con la actividad minera, lo cual acelera la oxidación y generación de drenaje ácido al medio, el lixiviado resultante se conoce como drenaje ácido de mina (DAM o AMD, del inglés Acid Mine Drainage) (Grande et al., 2010). Las excavaciones mineras a cielo abierto o subterráneas, el acopio de los residuos de extracción o la trituración de la mena para el procesamiento de la misma son actividades que favorecen la generación de AMD.

La generación de AMD resulta en la contaminación de aguas superficiales y subterráneas. Algunos indicadores que evidencian la presencia de este tipo de contaminación son: aguas ácidas con alto contenido de metales, sulfatos y una mayor conductividad eléctrica, precipitados de minerales secundarios principalmente compuestos por hierro férrico que adquieren un color típicamente de amarillento a rojizo y la presencia de algas extremófilas que pueden existir bajo este tipo de condiciones ambientales.

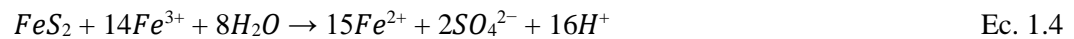
Teniendo en cuenta que el sulfuro más abundante en la naturaleza es la piritita (FeS_2), además de ser el sulfuro con mayor presencia en los yacimientos de la FPI, este es tomado como referente para explicar el proceso de oxidación y generación de AMD. Cuando este mineral pasa a condiciones óxicas, es decir, con presencia de oxígeno y agua, se desencadena una reacción de oxidación que libera sulfato (SO_4^{2-}), hierro ferroso (Fe^{2+}) y protones (H^+) que acidifican el medio acuoso:



En la ecuación 1.1, el hierro ferroso (Fe^{2+}) liberado durante la oxidación de pirita en condiciones oxidantes pasa a hierro férrico (Fe^{3+}) según la ecuación 1.2:



La estabilidad del Fe^{3+} depende del pH, de esta forma, a $pH > 3.5$ el Fe^{3+} forma un hidróxido de hierro al alcanzar condiciones de saturación, liberando más acidez (Ec. 1.3) al medio, mientras que a $pH < 3.5$ parte del hierro férrico presente permanece disuelto pudiendo reaccionar como agente oxidante de la pirita según la ecuación 1.4:



De acuerdo con la (Ec. 1.4), el Fe^{3+} se reduce a Fe^{2+} , por lo que para producirse debe oxidarse nuevamente el Fe^{2+} a Fe^{3+} por oxígeno disuelto (Ec. 1.2). Por tanto, en el proceso de oxidación de pirita por Fe^{3+} también interviene de forma indirecta el oxígeno disuelto. En entornos mineros con pH bajo (menor a 4.5), la oxidación de pirita por Fe^{3+} es mucho más rápida que por oxígeno disuelto; sin embargo, esta reacción está determinada por la ecuación 1.2 que controla la producción de Fe^{3+} , la cual es extremadamente lenta en condiciones abióticas. Si bien, microorganismos extremófilos como la bacteria *Acidithiobacillus ferrooxidans* aumenta la velocidad de dicha reacción incluso 10^6 veces (Singer y Stumm, 1970; Nordstrom y Alpers, 1999). Además, la actividad de esta bacteria alcanza un máximo a estos valores de pH (Jaynes et al., 1984). La acción catalizadora de las bacterias extremófilas en la oxidación del hierro (Ec. 1.3) y la oxidación de pirita por hierro férrico (Ec. 1.4) constituye un proceso cíclico de disolución de pirita que es el principal mecanismo de producción de acidez en residuos piríticos (Singer y Stumm, 1970).

1.3. Problemática ambiental

Investigaciones realizadas acerca del enriquecimiento de metales en el Golfo de Cádiz en la década de los 80, gracias a una expedición oceanográfica que organizó el Woods Hole Oceanographic Institution de Massachusetts (Spivack et al., 1983, Boyle et al., 1985 y Sherrell y Boyle, 1988). Estos trabajos concluyeron que el agua marina de la plataforma del Golfo de Cádiz está especialmente enriquecida en metales disueltos, principalmente Zn, Cd, As y Cu, respecto a otras aguas costeras. Originalmente se pensaba que este enriquecimiento se debía a un proceso de upwelling que podría proceder de zonas profundas del océano y secuestro de metales en el Golfo

de Cádiz (Van Geen et al., 1991). Sin embargo, Elbaz Poulitchet y Leblanc (1996) fueron los primeros autores que, años más tarde, establecieron que la verdadera fuente de los metales procedía de dos cursos fluviales secundarios correspondientes al río Tinto y al río Odiel, confirmando estos mismos autores más tarde la teoría al detectar la anomalía en el océano (Van Geen et al., 1997).

Como se ha comentado anteriormente, los cursos fluviales de los ríos Tinto y Odiel drenan uno de los yacimientos de sulfuros masivos mayores a nivel mundial. En consecuencia, estos ríos están profundamente afectados por AMD, resultante de la oxidación superficial de los sulfuros presentes en los residuos que derivan de la actividad minera. El elevado contenido de metales que se encuentran presentes en ambos ríos ha producido la degradación total de los entornos fluviales de la región (Nieto et al., 2013). Ambos ríos convergen hacia el Océano Atlántico en un estuario común conocido como la Ría de Huelva, donde descargan aguas ácidas y altas concentraciones de contaminantes potencialmente tóxicos.

El estuario de la Ría de Huelva es considerado un sitio de elevado valor ecológico para la conservación de la naturaleza ya que forma parte de marismas del Odiel, una marisma costera natural declarada Reserva de la Biosfera por la UNESCO en 1983 e incluida en el convenio RAMSAR, considerándose un refugio de gran cantidad de aves migratorias en épocas de invierno. Sin embargo, esta zona se encuentra amenazada directamente por la cantidad de contaminantes que ambos ríos transportan.

La transferencia de acidez y la cantidad de metales tóxicos que transportan ambos ríos al estuario de la Ría de Huelva ha sido objeto de estudio en numerosas investigaciones (e.g. Elbaz-Poulitchet et al., 2001a, b; Borrego et al., 2002; Olías et al., 2006; Nieto et al., 2013). Los niveles de contaminación son tan extremos que se catalogan ambos ríos y su lugar de desembocadura como uno de los sistemas acuáticos más contaminados del mundo. Numerosas investigaciones han dado a conocer la contribución fluvial de metales al estuario de la Ría de Huelva para diferentes periodos y en diferentes condiciones climatológicas. Por ejemplo, Olías et al. (2006) calcularon la descarga para el periodo de 1995 a 2003 y estimaron que ambos ríos aportan al estuario más del 50% del Zn y del 10% del Cu del total de metales transferidos a escala global desde los continentes a los océanos (Tabla 1). Este hecho muestra que el área de estudio representa un problema de contaminación local, pero con repercusión ambiental a nivel global.

Tabla 1. Valores medios de la carga contaminante transportada por los ríos Tinto y Odiel (Olías et al., 2006), y su comparación con el flujo global transportado por los ríos a los océanos (GESAMP, 1987).

	Flujo Río Tinto ton/año	Flujo Río Odiel ton/año	Flujo Tinto-Odiel ton/año	Flujo Global ton/año	Fracción (%)
As	12	23	36	10,000	0.4
Cd	4	7	11	340	3.3
Cu	469	1252	1721	10,000	17.2
Fe	5075	2847	7922	1,400,000	0.6
Mn	163	1452	1615	280,000	0.6
Pb	15	12	27	2000	1.3
Zn	863	2612	3475	5800	59.9
Co	9	62	71	1700	4.2
Ni	2	34	36	11,000	0.3

En el estuario de la Ría de Huelva se produce la mezcla entre los cursos fluviales afectados por AMD y el agua de mar. Los principales procesos geoquímicos que acontecen durante la mezcla estuarina están asociados a los cambios en el pH y salinidad (Elbaz-Poulichet et al., 2001; Achterberg et al., 2003; Braungardt et al., 2003), donde ocurre una serie de reacciones que influyen en la concentración final de elementos trazas en solución (Morris et al., 1986; Bewers y Yeats, 1989; Baeyens y Leermakers, 1998; Zhou et al., 2003; Hierro et al., 2014).

Desde el punto de vista hidroquímico se definen tres zonas diferentes (Borrego et al., 2013): La primera zona de aguas ácidas netamente fluviales ($\text{pH} < 3,5$); una segunda zona donde el pH asciende gradualmente entre 3.5 y 7.0 caracterizada por procesos de precipitación química inducida por la mezcla entre agua ácida y agua de mar; y finalmente una tercera zona con un agua más alcalina típicamente marina ($\text{pH} > 7$). El aumento progresivo de pH en la segunda zona conlleva la precipitación sucesiva de fases minerales que retienen parte de la contaminación (Carrero et al., 2015). El mineral que suele precipitar a valores de pH entre 2.5 y 3.5 es la schwertmannita, un oxihidroxisulfato de Fe $[\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6(\text{SO}_4) \cdot n\text{H}_2\text{O}]$. El pH se tampona a estos valores por la precipitación de hierro como schwertmannita produciendo la retención por sorción de algunos elementos traza tales como As y Cr. Posteriormente, a pH entre 4.2 y 5.6, suele precipitar basaluminita, un hidroxisulfato de Al $[\text{Al}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_{10} \cdot 4\text{-}5\text{H}_2\text{O}]$, constituyendo un segundo tampón de pH en el AMD durante la mezcla estuarina. La eliminación de Al por la precipitación de este mineral es concomitante con el descenso de la concentración de otros elementos como Cu

y Si debido también a procesos de sorción. Algunos contaminantes como Zn o Cd presentan un comportamiento más conservativo durante la transición estuarina sin que ningún proceso geoquímico afecte su movilidad.

La movilidad de los contaminantes en solución se ha evidenciado en estudios hidroquímicos del estuario. Sin embargo, el conjunto de procesos geoquímicos que afectan la estabilidad del material particulado que controla dicha movilidad aún no está claro. Por ello, se plantea una visión general para estos procesos donde se incluye: (1) la floculación del material particulado por precipitación química durante la neutralización del agua fluvial acida, (2) la eliminación de contaminantes por adsorción y/o coprecipitación durante la precipitación del material particulado y (3) la liberación de contaminantes por desorción durante los cambios en las condiciones químicas, físicas y reacciones de envejecimiento en el material particulado. La precipitación de schwertmannita y su papel en el control sobre la movilidad de los elementos traza ha sido estudiado con detalle en la mezcla de AMD en cursos fluviales naturales o por adición alcalina en sistemas de tratamiento (Ayora et al., 2013; Carrero et al., 2015). Sin embargo, esto aún no ha sido contrastado en la mezcla de los ríos Tinto y Odiel con las aguas estuarinas. Por tanto, el principal objetivo este trabajo es estudiar la movilidad de los metales durante la interacción de precipitados de schwertmannita y aguas estuarinas.

2. ÁREA DE ESTUDIO

2.1. La Ría de Huelva

El estuario común donde desembocan los ríos Tinto y Odiel se conoce como la Ría de Huelva, la cual se encuentra ubicada en el sector central de la costa de Huelva, en el Golfo de Cádiz (Fig. 2). Actualmente la costa está afectada por un régimen mesomareal con un rango de la marea medio de 2.2 m, en las mareas vivas el rango máximo alcanza 3.7 m y en las mareas muertas el mínimo es 0.7 m. El prisma de marea o volumen de agua de mar que entra en el estuario durante un semi-ciclo mareal de 6 horas oscila entre 37 y 82 Mm³ (Carro et al., 2018). Este volumen de influencia mareal controla los procesos de mezcla de aguas fluvial y agua marina en el interior del sistema.



Figura 2. Mapa del estuario de Huelva (Carro et al., 2018).

Teniendo en cuenta las características hidroquímicas y morfodinámicas de la Ría de Huelva, el sistema estuarino se puede clasificar en tres zonas (Fig. 2; Carro et al., 2018):

- a) Estuario del río Odiel: donde tiene lugar la mezcla de los aportes fluviales del río Odiel y el agua mar.
- b) Estuario del río Tinto: donde tiene lugar la mezcla de los aportes del río Tinto y el agua de mar.
- c) Canal del Padre Santo: canal común que va desde la convergencia de ambos estuarios al Océano Atlántico. Es el sector del estuario con menor influencia fluvial.

3. OBJETIVOS

El objetivo principal del presente trabajo es evaluar el comportamiento de los contaminantes (principalmente, Fe, Al, Cu, Zn, Mn, La y As) retenidos por la schwertmannita durante la interacción con agua de mar en el estuario de la Ría de Huelva. Para dar cumplimiento a este objetivo, se propone los siguientes objetivos específicos:

1. Caracterizar geoquímicamente la movilidad de contaminantes retenidos por schwertmannita durante la mezcla de aguas en el estuario.
2. Determinar el alcance de los procesos de desorción en la liberación de metales.

4. METODOLOGÍA

Dos tipos de muestras fueron tomadas para la realización de esta investigación: muestras de schwertmannita y muestras de agua de mar que permita entrar en contacto con el mineral para así determinar su comportamiento en cuanto a la retención y liberación de contaminantes.

4.1. Localización de las muestras

La muestra de schwertmannita utilizada corresponde a un precipitado natural formado en Mina Esperanza (FPI), en la parte alta de la cuenca fluvial del Río Odiel (Fig. 3; coordenadas $37^{\circ}45'33.51''N$ $6^{\circ}40'57.35''W$); mientras que la muestra de agua estuarina fue tomada en la Ría de Huelva justo en el muelle de La Rábida. El punto donde se tomó la muestra de agua del estuario está próximo al inicio del Canal del Padre Santo (Fig. 3; coordenadas $37^{\circ}12'40.93''N$ $6^{\circ}55'46.89''W$).



Figura 3. Mapa geográfico de localización de Mina Esperanza y del estuario de la Ría Huelva. Mapa e imágenes tomados de la web de la Junta de Andalucía y de Google Earth.

4.2. Toma de muestras

Por un lado, se muestrearon aproximadamente 2 kg de schwertmannita fresca con una pala y fueron transferidos a una bolsa de polietileno (Fig. 4). La muestra de precipitado fue transportada inmediatamente al laboratorio donde se introdujo al horno a 30°C. El secado se realiza a esta temperatura para evitar la transformación mineral. Para el secado se extrae manualmente el exceso de agua, se pasa a la bandeja calculando con esto su peso y posteriormente, se seca hasta alcanzar peso constante.



Figura 4. Zona de muestreo de schwertmannita en Mina Esperanza.

Una vez secada la muestra se lleva a un proceso de tamizado (Fig. 5), para eliminar posibles impurezas contenidas en el sólido. La composición química se determinó mediante el análisis del lixiviado obtenido en digestión ácida total según el método desarrollado por Querol et al. (1996). La composición mineralógica se determinó mediante difracción de rayos X (DRX) utilizando un difractómetro Bruker D8 Advanced con radiación Cu K-alpha. Las condiciones del difractómetro fueron 20 mA, 40 kV y un incremento de paso de 0.15° 2-Theta/min (de 3 a 65°).



Figura 5. Schwertmannita húmeda (izquierda) y schwertmannita seca previamente tamizada (derecha).

Por otro lado, se tomaron unos 20 L de agua del estuario en un recipiente de polietileno previamente enjuagado con agua destilada y con la propia agua del estuario donde se tomó la muestra (Fig. 6). Los parámetros fisicoquímicos se midieron in situ (temperatura, pH, potencial redox y conductividad eléctrica) utilizando un multiparamétrico portátil de electrodo combinado Hach Sension+ MM150. Para la determinación del potencial redox y el pH, el equipo se calibró correctamente usando patrones de calibración.



Figura 6. Toma de muestra de agua del estuario.

4.3. Experimentos de mezcla en laboratorio

El experimento realizado en el laboratorio consistió en mezclar schwertmannita y agua de mar en tubos de centrífuga a diferentes ratios y en diferentes tiempos de interacción, con la finalidad de predecir el comportamiento de este mineral una vez que flocula durante la neutralización de AMD en el estuario. Es importante también destacar que grandes cantidades de schwertmannita son arrastradas como material particulado por los ríos durante momentos de avenida. Los ratios de schwertmannita (sch):agua de mar (SW) empleados fueron: 1:40 (1 g sch:40 mL SW), 1:200 (0.2 g sch:40 mL SW) y 1:400 (0.1 g sch:40 mL SW). Para cada ratio, se realizó una batería de tubos de centrífuga en los que el tiempo de interacción fue interrumpido progresivamente a 15 intervalos de tiempo: 0, 0.083, 0.25, 0.66, 1, 2, 6, 12, 16, 24, 48, 96, 189, 283 y 336 horas. Los valores correspondientes al peso de la schwertmannita para cada ratio se encuentran reflejados en el Anexo 1.

Para los experimentos de interacción, la schwertmannita fue pesada con ayuda de la balanza de precisión KERN ADJ (Fig. 7a), mientras que el agua del estuario fue filtrada con una bomba de vacío utilizando un filtro de 0.45 μm (Fig. 7b), para ser almacenada en un matraz aforado de 1 L. La interacción de ambas muestras para los diferentes ratios en tubos de centrífuga estuvo en constante agitación usando un agitador orbital a una revolución de 40 rpm (Fig. 7c). El experimento se realizó en el laboratorio de Geoquímica y Mineralogía Ambiental de la Universidad de Huelva.

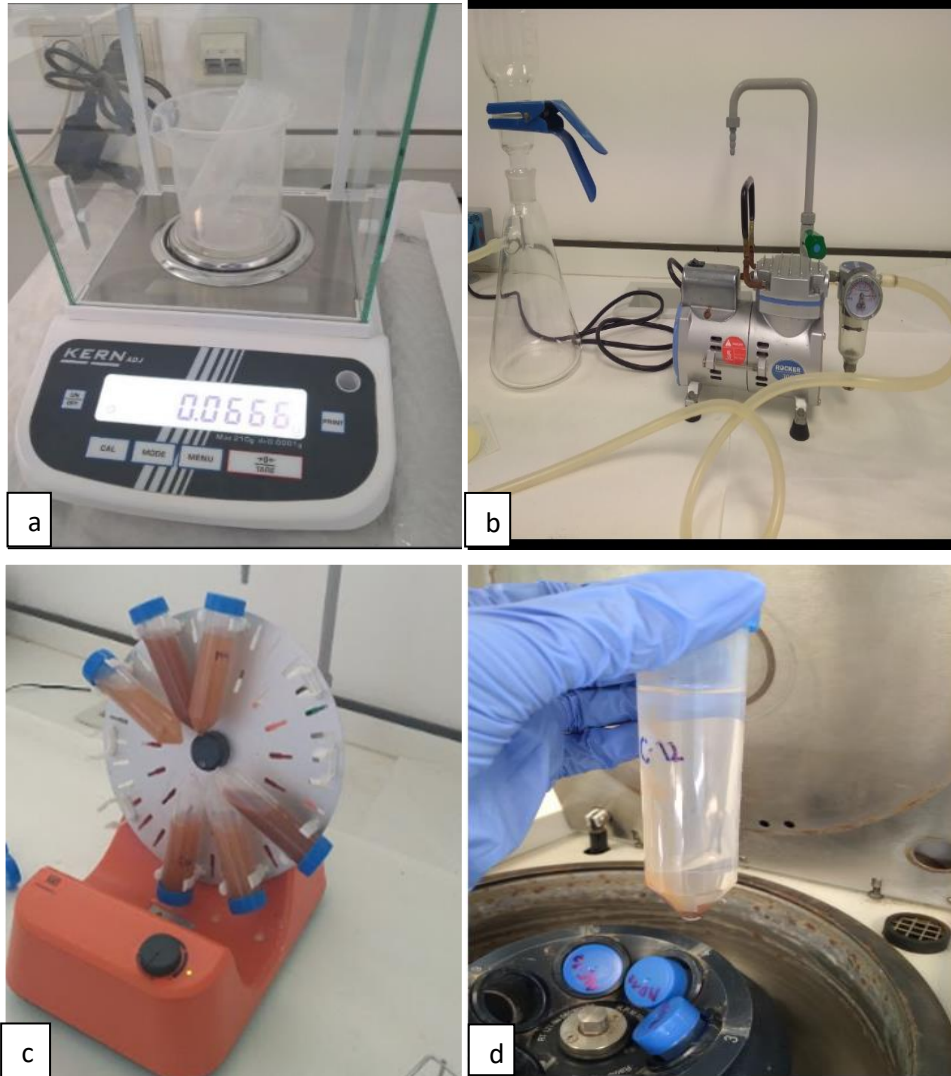


Figura 7. A- Imagen superior izquierda: Proceso de pesado de schwertmannita en el laboratorio. B- Imagen superior derecha: Proceso de filtrado agua de mar. B- Imagen inferior izquierda: Proceso de mezcla en la noria. C- Imagen inferior derecha: Proceso de centrifugado de la muestra.

Una vez finalizado el tiempo de contacto establecido en el experimento, se realizó la separación entre la fase líquida y sólida por centrifugación a 3000 rpm durante 5 minutos (Fig. 7d). Al terminar el proceso de centrifugado, el sobrenadante se distribuyó inmediatamente en tres diferentes alícuotas: 5 mL fueron destinados a medir parámetros fisicoquímicos, mientras que otras dos alícuotas de 15 mL cada una se destinaron para la medición de cationes y aniones. Para la medición de cationes y aniones, las muestras fueron filtradas a 0.22 μm de tamaño de poro y aciduladas al 0.5% con HNO_3 suprapure en el caso de la muestra de cationes.

Los parámetros físico-químicos analizados fueron: pH, conductividad eléctrica (EC), potencial redox (ORP) y temperatura (T^a) (Anexo 2). Para la medición de estos parámetros se utilizó un multiparamétrico portátil de electrodo combinado Hach Sension+ MM150. Para la determinación del potencial redox y el pH, el equipo se calibró correctamente usando patrones de calibración.

El análisis de aniones (nomenclatura Ma^- , Mb^- , Mc^-) se llevó a cabo por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) usando un cromatógrafo iónico Metrohm 883 basic equipado con columnas Metrosep disponible en el Laboratorio de Investigación y Control Agroalimentario de la Universidad de Huelva. Por otro lado, el análisis de cationes (nomenclatura Ma^+ , Mb^+ , Mc^+) se realizó mediante espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) utilizando un iCAP TQ ICPMS en el laboratorio HydroSciences de la Universidad de Montpellier. Todas las muestras son almacenadas en viales de centelleo a $4^{\circ}C$ hasta su análisis. En total fueron tomadas 90 muestras, de acuerdo con sus ratios y sus tiempos; 45 muestras para el análisis de cationes y 45 muestras para el análisis de aniones.

4.4. Tratamiento de datos

Al obtenerse el resultado del análisis de las muestras, se procede a determinar el comportamiento de los metales contenidos en la schwertmannita al entrar en contacto con agua de mar. Para ello, se asumió la siguiente premisa: el arsénico (As) y otros contaminantes liberados a la solución proceden, por un lado, de la disolución de schwertmannita y, por otro lado, de la desorción. Es decir, dichos elementos están presentes en el agua de mar porque parte de la schwertmannita se está disolviendo, pero otra parte se libera por desorción. Así, es posible estimar la cantidad de arsénico (y otros contaminantes) que se libera por disolución de schwertmannita, partiendo de las siguientes suposiciones:

1. El hierro (Fe) presente en las soluciones resultantes de la interacción procede exclusivamente de la disolución de schwertmannita.
2. El arsénico (As) y otros contaminantes se encuentran distribuidos homogéneamente en la estructura de schwertmannita.

La cantidad de arsénico (y otros contaminantes) procedente de la disolución simplemente se calcula utilizando como referencia la concentración de hierro mediante la siguiente ecuación:

$$[As]_{disolución\ de\ schwertmannita} = \frac{[As]_{sch}}{[Fe]_{sch}} \times ([Fe]_{sol} - [Fe]_{sw})$$

La cantidad de arsénico presente debido a disolución correspondería al ratio entre la concentración de arsénico ($[As]_{sch}$) y la concentración de hierro ($[Fe]_{sch}$) en la schwertmannita sólida inicial, por la diferencia entre la concentración de hierro en la solución ($[Fe]_{sol}$) y la concentración de hierro presente en el agua de mar ($[Fe]_{sw}$). La diferencia entre la cantidad de contaminante existente en solución menos la que procede por disolución correspondería a la concentración liberada por desorción:

$$[As]_{desorción} = [As]_{sol} - [As]_{disolución\ de\ schwertmannita}$$

El porcentaje (%) desorbido de As (y otros contaminantes) se puede calcular mediante la siguiente ecuación:

$$\% As\ desorbido = \frac{([As]_{desorbido} - [As]_{desorbido\ T=0}) * 100}{[As]_{sch}}$$

Es decir, el porcentaje de As desorbido se determinaría a partir de la diferencia entre el arsénico desorbido y el arsénico desorbido en el tiempo 0 con respecto a la concentración de As total contenido en el sólido inicial (multiplicado por 100). Hay que tener en cuenta que la cantidad de contaminante desorbido a tiempo 0 correspondería con la concentración del contaminante en el agua de mar de partida. Del mismo modo, se ha determinado las concentraciones de los demás contaminantes liberados por la schwertmannita durante los procesos de disolución y desorción.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Caracterización de las muestras de partida

El sólido muestreado en Mina Esperanza está formado por un precipitado monominerálico de schwertmannita, tal como muestra su patrón de DRX característico (Figura 8). Dicho patrón demuestra la baja cristalinidad de este mineral con reflexiones que definen picos anchos y poco definidos, con un pico principal en torno a $35^\circ 2\theta$ (Fernández-Martínez et al., 2010).

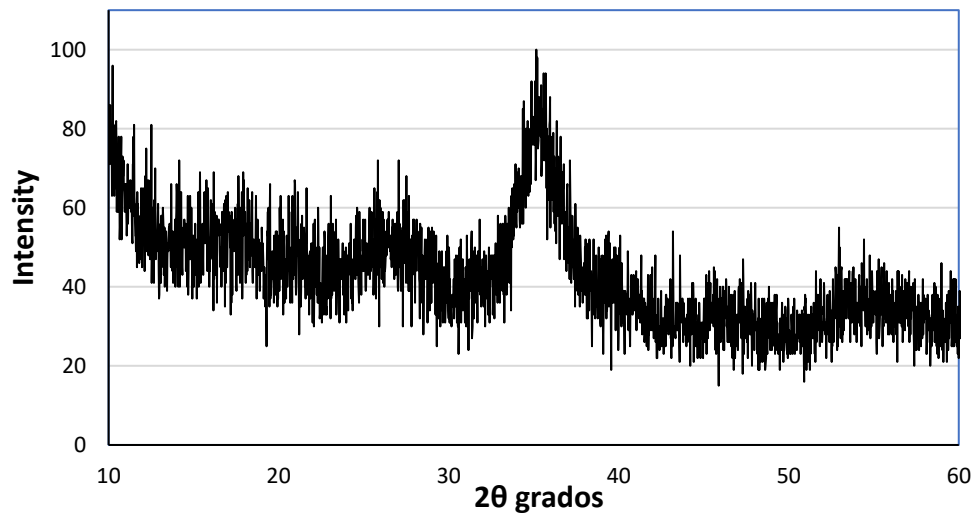


Figura 8. Patrones de difracción de rayos X para la muestra tomada en Mina Esperanza de schwertmannita.

El análisis químico de tres muestras de schwertmannita inicial reveló la presencia de algunos elementos metálicos como impurezas (Anexo 3). Lógicamente, al ser schwertmannita un oxihidroxisulfato de Fe, las concentraciones de Fe muestran el valor más elevado con respecto a los otros metales, observándose una concentración media de 479 mg/g. Las concentraciones medias de otros elementos son de 1.41 mg/g para As, 0.83 mg/g para Al, 0.11 mg/g para el Cu, 0.07 mg/g para el Zn, 0.03 mg/g para el Pb y 0.009 mg/g para el Mn.

Los parámetros físico-químicos iniciales en la muestra de agua de mar se observan a continuación en la Tabla 2, donde se presenta un pH de 8.12 y una conductividad eléctrica de 60.4 mS/cm. Estos datos reflejan los valores habituales para el agua de mar, sin embargo, se observan concentraciones significativas de algunos contaminantes, tales como: Zn con 55.1 $\mu\text{g/L}$, Mn con 29.4 $\mu\text{g/L}$, Cu con 19.9 $\mu\text{g/L}$ y As con 19.5 $\mu\text{g/L}$.

Tabla 2. Parámetros físico-químicos para el agua de mar inicial, así como las concentraciones de los elementos más destacables.

Muestra	pH	ORP (mV)	EC (mS/cm)	Temp (°C)	Al	Zn	Cu	Mn	Cr	As	Cd	Pb
					µg/L					µg/L		
Agua de mar	8.12	202	60.4	22.1	<10	55.1	19.9	29.4	<10	19.5	<10	<10

5.2. Evolución de los parámetros físico-químicos durante la interacción

Los datos de pH, potencial redox y conductividad eléctrica han sido analizados para todos los ratios en sus diferentes tiempos de contacto de la schwertmannita con agua de mar (Figs. 9 y 10), con el fin de determinar la variabilidad temporal en las condiciones físico-químicas de la muestra.

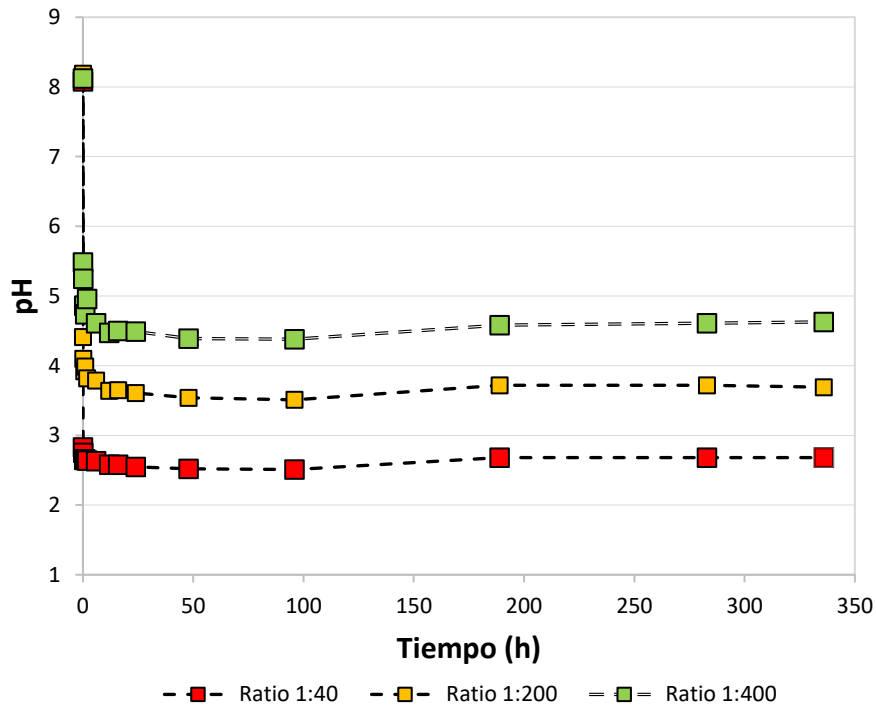


Figura 9. Comportamiento de los valores de pH durante los ensayos.

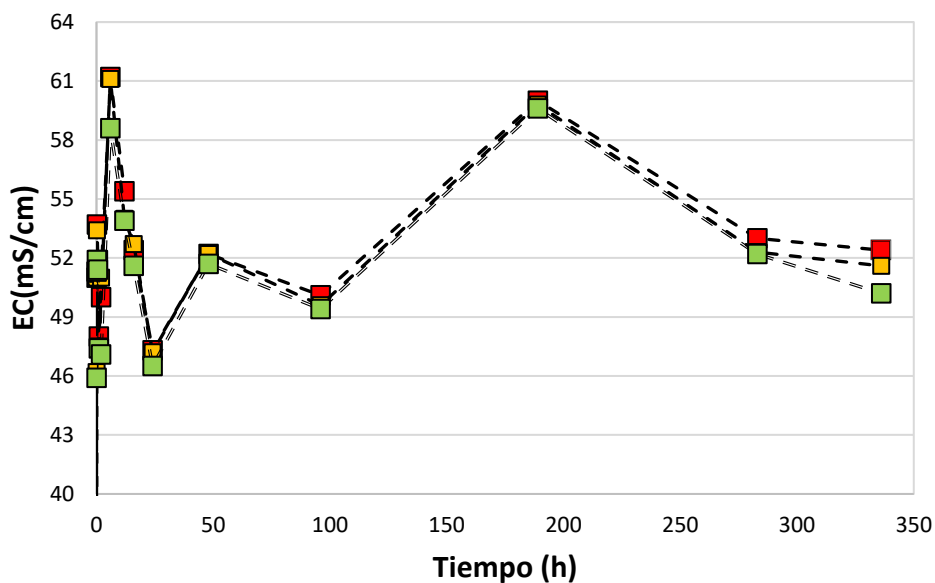
Para todos los ratios, el valor de pH del agua de mar (8.1) desciende rápidamente al entrar en contacto con schwertmannita, adquiriendo las soluciones un carácter muy ácido (Fig. 9). Esta respuesta confirma el alto potencial de schwertmannita para tamponar el pH (Carrero et al., 2015). Lógicamente, a mayor cantidad de schwertmannita se alcanzan valores más ácidos.

Para el ratio 1:40 (Fig. 9), al entrar en contacto la schwertmannita con agua de mar se observa un descenso de pH de 8.1 hasta 2.5 durante las primeras 96 horas, sin embargo, tiempos posteriores aumenta ligeramente a valores de 2.7 donde alcanza un estado estacionario en el que el pH no presenta variación alguna.

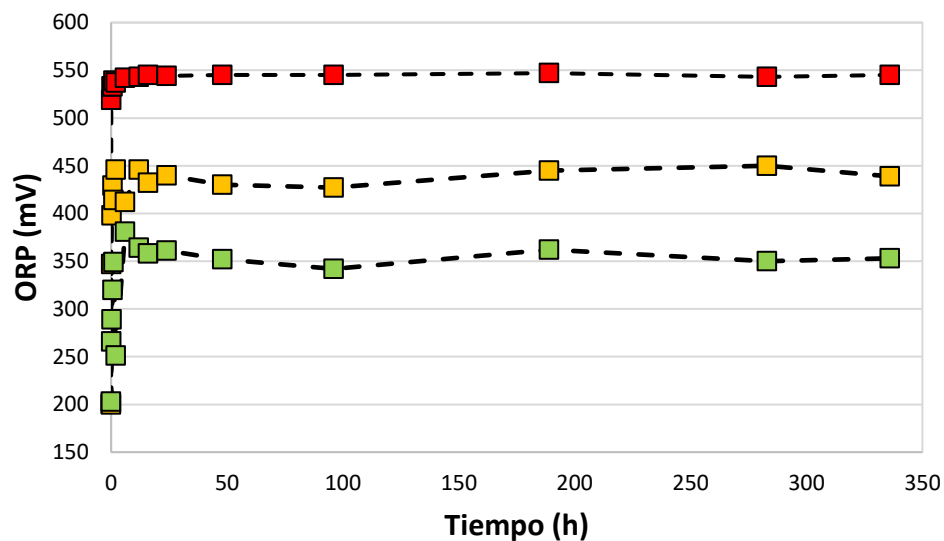
En el ratio 1:200 (Fig. 9), al ser la cantidad de schwertmannita mucho menor que en el anterior ensayo, se observan valores de pH ligeramente más elevados entre 4.4 y 3.5, evidenciándose aún un carácter ácido en la muestra. El comportamiento de pH es similar al presentado en el ratio 1:40, por lo que, en las primeras 96 horas se produce un descenso hasta 3.5, mientras que posteriormente se observa un aumento de los valores hasta 3.7, que permanece estable hasta el final del experimento.

Para el ratio 1:400 (Fig. 9), se observan los valores más elevados de pH obtenidos en el experimento, registrándose la misma tendencia que para los anteriores ratios. Durante las primeras 96 horas de contacto los valores de pH descienden hasta 4.4, sin embargo, posteriormente se produce un ligero ascenso hasta 4.6 que permanece estable durante el resto del experimento.

En los siguientes gráficos (Fig. 10a y b) se presentan los datos obtenidos de conductividad eléctrica y potencial redox para cada ratio durante los 15 tiempos establecidos en los experimentos. En la conductividad eléctrica, se observa claramente un comportamiento similar para los tres ratios durante los diversos tiempos de contacto, mientras que los valores de potencial redox disminuyen con la cantidad de schwertmannita sometida a contacto con agua de mar.



a



b

Figura 10. Comportamiento de los valores de conductividad eléctrica (a) y potencial redox (b).

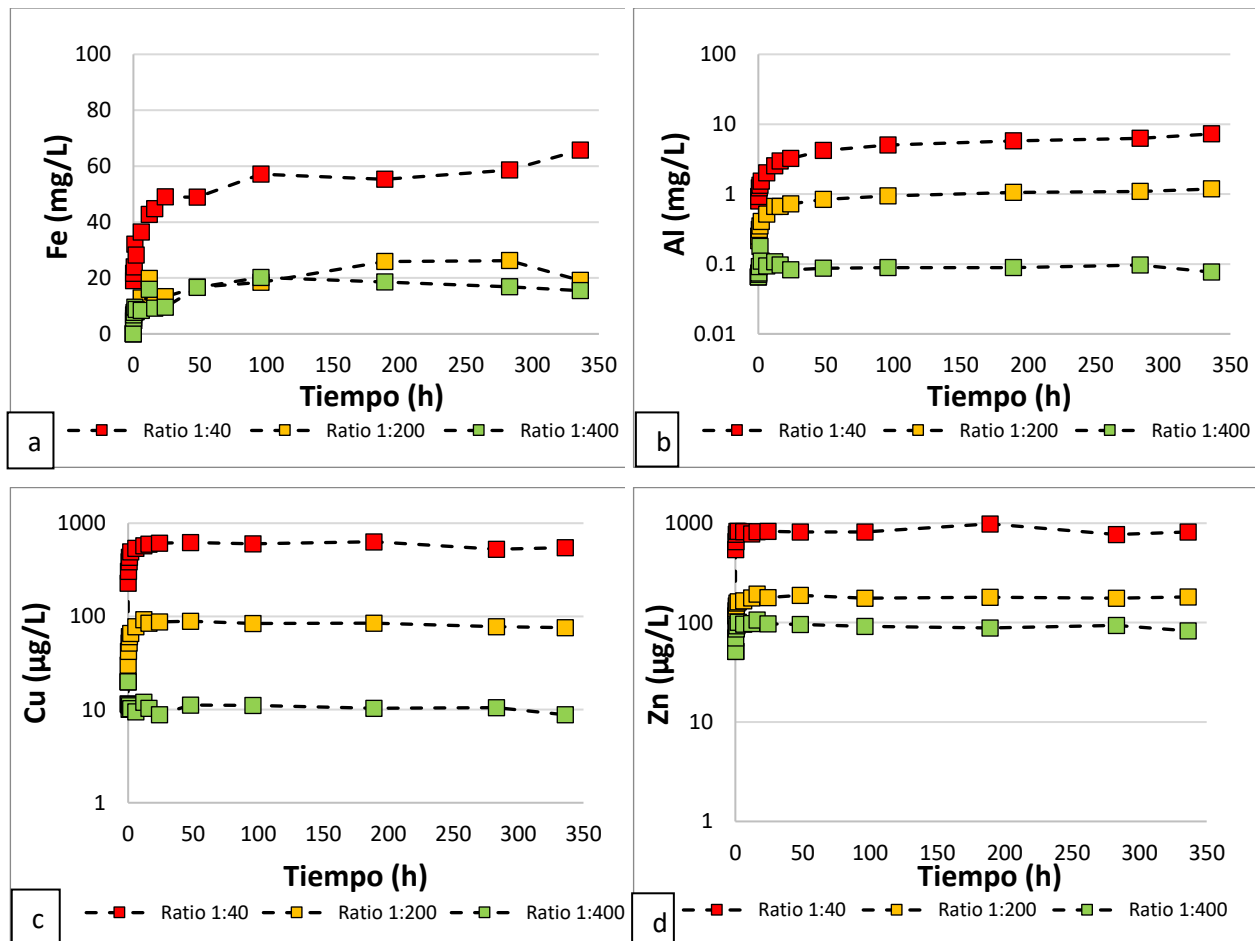
La conductividad eléctrica refleja poca variabilidad en los resultados obtenidos para cada tiempo de contacto y en sus diferentes ratios, manteniendo valores superiores a 47 mS/cm (Fig. 10a). Su mayor registro se obtiene en los primeros tiempos de contacto mostrando una conductividad eléctrica de 61 mS/cm. Tras este incremento inicial, los valores disminuyen a las

24h hasta (alrededor de 46h), para aumentar progresivamente alrededor de las 200h (59.6 mS/cm), tendencia que se invierte hasta el final del experimento (hasta un valor final de 50-52 mS/cm).

Los valores de potencial redox (ORP) obtenidos se encuentran reflejados en la Figura 11b. Se observan sus valores más elevados para la ratio 1:40, entre 519 y 545 mV, evidenciando las condiciones altamente oxidantes. Sin embargo, para la ratio 1:200 se muestra una disminución del potencial redox, con valores que oscilan entre los 439 y los 347 mV, mientras que para la ratio 1:400 se observa un descenso en sus valores de 353 y 266 mV.

5.3. Evolución química durante la interacción

Los gráficos presentes en la Figura 12 muestran las concentraciones en solución de los principales elementos metálicos (Fe, Al, Cu, Zn, Mn, La y As) para cada ratio de interacción.



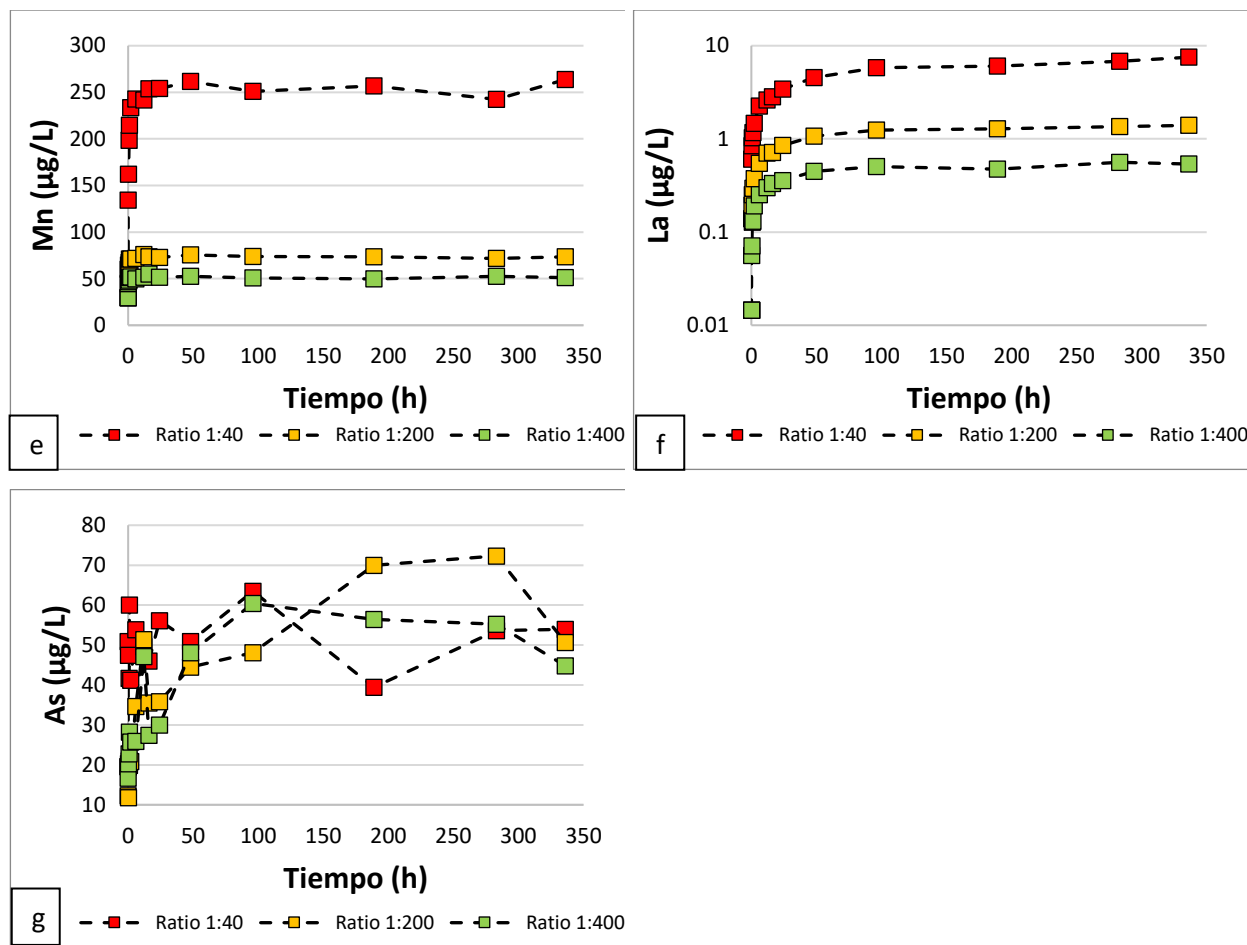


Figura 11. Concentraciones totales en las soluciones resultantes de la interacción entre schwertmannita y agua de mar de: Fe, Al, Cu, Zn, Mn, La y As para los diferentes ratios establecidos.

Para todos los ratios (Fig. 11), se observa que las concentraciones de los elementos presentes en solución aumentan significativamente durante las primeras horas de contacto de schwertmannita con agua de mar, mientras que sus valores se estabilizan posteriormente. Además, las concentraciones presentan una relación inversamente proporcional con los datos de pH (Fig. 9), ya que, a medida que este disminuye las concentraciones de los elementos presentes aumentan. Para el ratio 1:40, donde se alcanzan los valores de pH más ácidos (promedio de 2.7 en el estado estacionario), se observan las concentraciones más altas de Fe y Al (Fig. 11a y b), con valores de hasta 69 mg/L y 7.2 mg/L, respectivamente. Otros elementos tales como el Cu, Zn, Mn, La y As (Fig. 11c, d, e, f, g) alcanzan concentraciones de hasta, 620 $\mu\text{g/L}$, 985 $\mu\text{g/L}$, 263.6 $\mu\text{g/L}$, 7.51 $\mu\text{g/L}$ y 63 $\mu\text{g/L}$ respectivamente. Estos resultados evidencian la capacidad de la schwertmannita para liberar rápidamente estos contaminantes en contacto con agua de mar.

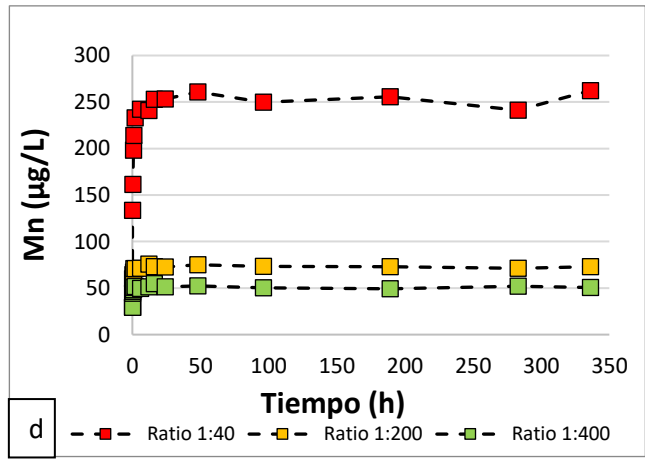
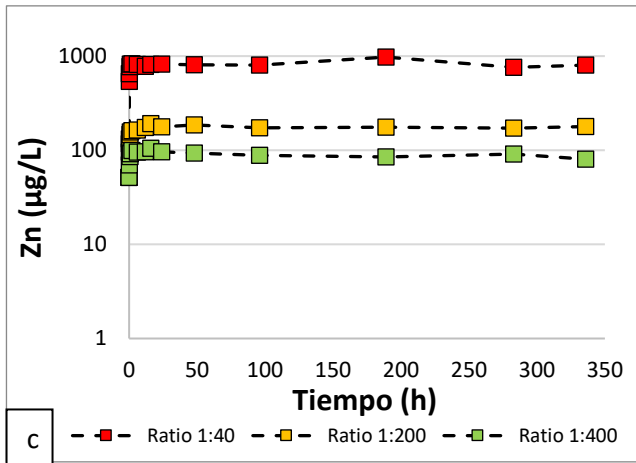
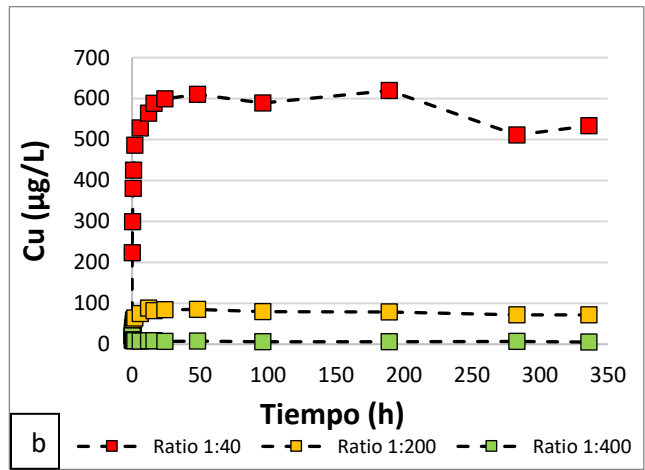
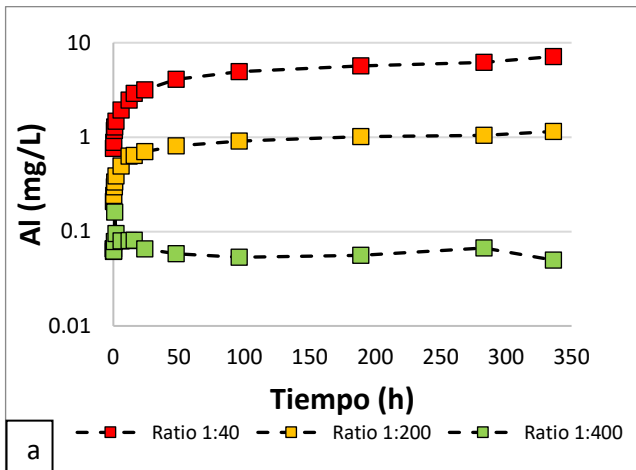
El comportamiento de los elementos tenidos en cuenta para esta investigación es similar para todos los ratios. Obviamente, a menor cantidad de schwertmannita no sólo es menor la acidez generada sino también son menores las concentraciones alcanzadas de elementos en solución. Para el ratio 1:200 (promedio de pH de 3.7 en el estado estacionario), las concentraciones de Fe ascienden hasta valores de 25 mg/L y las concentraciones de Al hasta 1.2 mg/L (Fig. 11b). Mientras que el Al presenta un comportamiento ascendente a medida que aumenta el tiempo de contacto de la schwertmannita con agua de mar, el Fe aumenta su concentración durante las primeras 280 horas, sin embargo, disminuye ligeramente al final del experimento. Elementos como Cu y As presentan concentraciones de hasta 92 µg/L y 72.2 µg/L respectivamente (Fig. 11c y g), mostrando del mismo modo una disminución en su concentración al final del ensayo, mientras que el Zn, Mn y La presentan concentraciones de hasta 193 µg/L, 76 µg/L y 1.39 µg/L respectivamente mostrando un comportamiento ascendente conforme transcurre el tiempo de contacto (Fig. 11d, e, f).

Para el ratio 1:400 (promedio de pH de 4.6 en el estado estacionario), también se observa un comportamiento ascendente en las concentraciones de los elementos durante las primeras horas de contacto hasta alcanzar un estado estacionario (Fig. 11). Sin embargo, en algunos elementos como Fe, a tiempos mayores de contacto se observa un descenso en sus concentraciones. Esta tendencia en la parte final del ensayo para los ratios 1:200 y, principalmente 1:400, podría atribuirse a la posible precipitación de fases secundarias a más altos valores de pH.

De acuerdo con estos resultados, el material particulado de schwertmannita que es descargado en el estuario por los cursos fluviales especialmente durante eventos de avenida puede liberar a la solución elevadas concentraciones de contaminantes previamente retenidos. Se observa una tendencia de disminución en las concentraciones liberadas a medida que aumenta el pH por mezcla con agua de mar. Así, las mayores concentraciones de contaminantes se liberarán en aquellas zonas del estuario con menor influencia mareal. En zonas con mayor influencia mareal donde se presenta un pH más elevado, las concentraciones resultantes en solución son más bajas. Sin embargo, discernir si este comportamiento se debe al efecto de dilución por adición de agua de mar o a la movilización desde el mineral es muy difícil. Para ello, es necesario diferenciar que fracción de estos contaminantes se libera por disolución y que fracción se libera por desorción de la schwertmannita, lo cual se discutirá en los siguientes apartados.

5.4. Concentración y porcentaje desorbido

El contacto entre schwertmannita y agua de mar debe provocar la liberación de los contaminantes a partir de dos diferentes procesos: disolución del mineral y desorción desde el mineral. Conociendo las concentraciones de los elementos presentes en solución, las concentraciones de los elementos presentes en la schwertmannita inicial y las concentraciones de los elementos en el agua de mar, se pueden calcular las concentraciones correspondientes a cada elemento liberados por procesos de desorción, así como el porcentaje liberado por desorción con respecto a la concentración total del sólido, como se observa en las Figuras 12, 13 y 14.



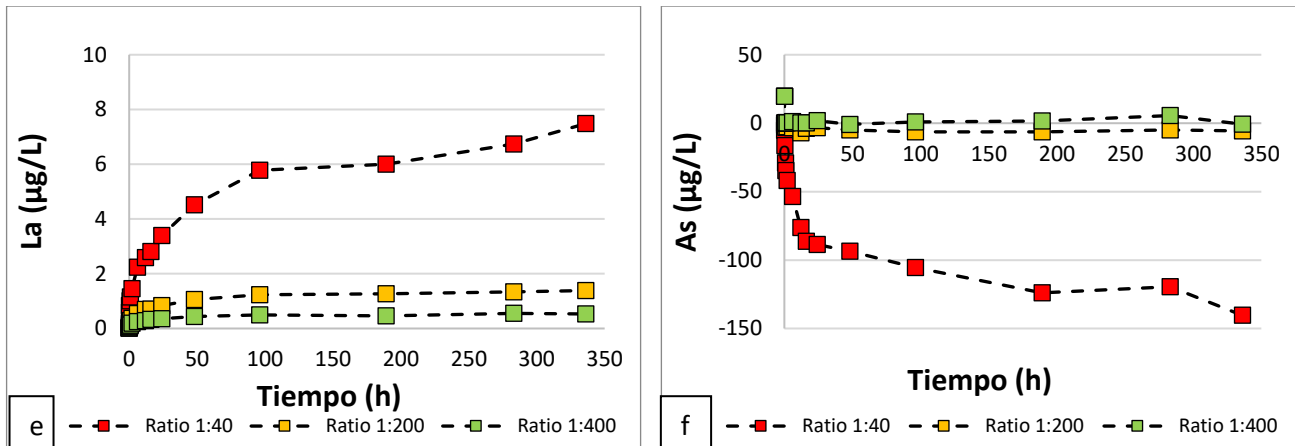


Figura 12. Concentraciones liberadas por desorción durante la interacción schwertmannita-agua de mar de Al (a), Cu (b), Zn (c), Mn (d), La (e) y As (f).

En la Figura 12 se observan las concentraciones de cada elemento liberadas por desorción, para cada ratio 1:40, 1:200 y 1:400. Con esto es posible determinar el comportamiento de los contaminantes débilmente retenidos en la superficie del mineral a diferentes valores de pH y así considerar la cantidad que se libera cuando la schwertmannita llega al mar. Hay que tener en cuenta la premisa establecida para el hierro, es decir, se considera que su totalidad presente en solución procede exclusivamente de la disolución de schwertmannita. Por tanto, no se ha considerado este elemento para los gráficos de desorción.

La schwertmannita tiene la capacidad de liberar por desorción elevadas concentraciones de otros elementos como Al, Cu, Zn, Mn y La. La evolución temporal de estos elementos es similar, mostrando un comportamiento ascendente a medida que avanza el tiempo de contacto de la schwertmannita con agua de mar. Nuevamente, como cabe esperar, a mayor cantidad de schwertmannita mayores son las concentraciones liberadas por desorción. El Al es uno de los elementos que se libera en mayores concentraciones (Fig. 12a). Para el ratio 1:40, se observan valores en sus concentraciones entre 0.75 y 7 mg/L; mientras que para el ratio 1:200, los valores oscilan entre 0.2 y 1.2 mg/L. Sin embargo, para el ratio 1:400 se muestra un comportamiento ligeramente descendente conforme avanza el tiempo de contacto con valores que van desde 95 a 49.8 µg/L.

El Cu tiene un comportamiento similar al Al (Fig. 12b), presentando altas concentraciones para el ratio 1:40, con valores que ascienden desde 223 hasta 533 µg/L conforme avanza el tiempo de contacto. Para el ratio 1:200, las concentraciones de Cu también son ascendentes con valores que

oscilan entre 28.8 y 84 $\mu\text{g/L}$. Sin embargo, para el ratio 1:400, los valores en la concentración de este elemento son muy bajos, entre 10 y 5 $\mu\text{g/L}$, presentando un comportamiento ligeramente descendente a medida que transcurre el tiempo de contacto.

En cuanto al Zn (Fig. 12d), se observan altas concentraciones para el ratio 1:40 con valores que oscilan entre 539 y 973 $\mu\text{g/L}$, presentando un comportamiento ascendente conforme avanza el tiempo de contacto, mientras que, para ratios menores 1:200 y 1:400 se muestran valores inferiores con concentraciones de hasta 191 $\mu\text{g/L}$ y 105 $\mu\text{g/L}$ respectivamente. Las concentraciones de Mn liberadas por desorción (Fig. 12d) muestran valores ascendentes que van desde 134 hasta 262 $\mu\text{g/L}$ para la ratio 1:40, conforme avanza el tiempo de contacto de la schwertmannita con agua de mar, mientras que, para ratios menores las concentraciones son más bajas. En cuanto al La (Fig. 12e), sus concentraciones liberadas por desorción varían entre 1 y 7.8 $\mu\text{g/L}$ para la ratio 1:40, adquiriendo un comportamiento similar al Mn, por lo que a ratios menores sus concentraciones disminuyen.

Todos los elementos mencionados anteriormente (Al, Cu, Zn, Mn y La) se liberan progresivamente por desorción con el tiempo. Sin embargo, el As tiene un comportamiento totalmente opuesto, es decir, disminuye con el tiempo de contacto mostrando una tendencia inversa especialmente a valores de pH extremadamente ácidos (Fig. 12f). Los valores negativos para arsénico indican que las concentraciones teóricamente liberadas por disolución son superiores a las concentraciones analizadas en solución. En realidad, este comportamiento evidencia que el arsénico liberado por disolución de schwertmannita es nuevamente retenido por procesos de adsorción sobre la superficie del mineral. La capacidad de adsorción de As por schwertmannita es especialmente evidente para el ratio 1:40 a pH inferiores a 3, y parece ser que disminuye progresivamente hacia valores de pH más altos.

El porcentaje de liberación por desorción de schwertmannita para cada elemento en los ratios 1:40, 1:200 y 1:400 en relación con el contenido total de ese elemento en el sólido se muestra en las Figuras 13 y 14.

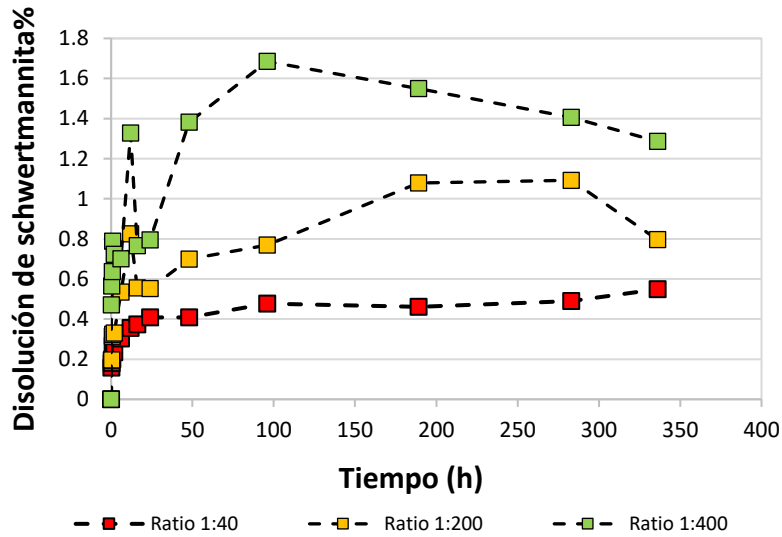
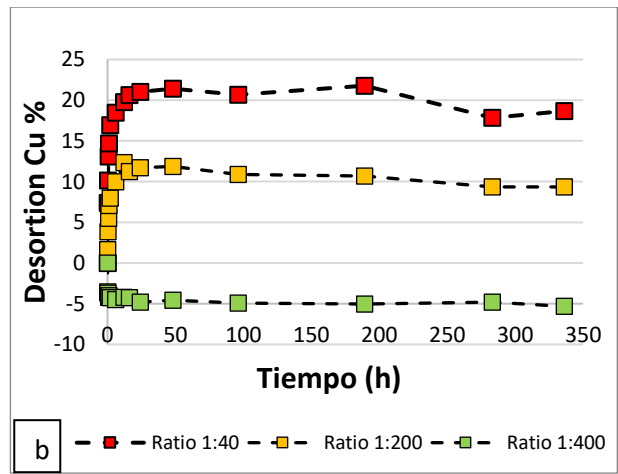
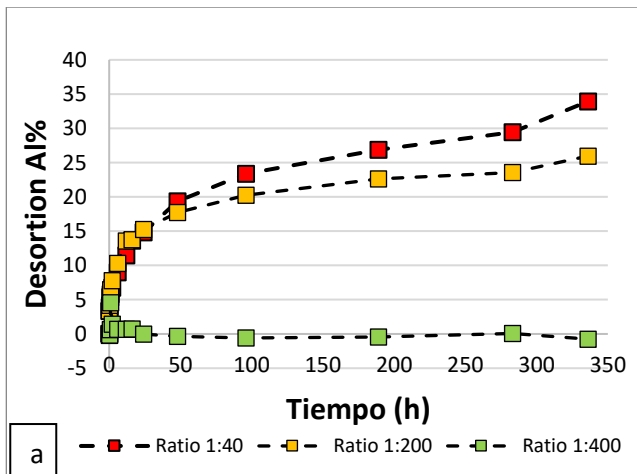


Figura 13. Porcentaje de schwertmannita disuelta en el agua de mar.

La Figura 13 hace referencia a la evolución temporal de Fe. En este caso, el Fe se toma como referencia para el cálculo de la desorción del resto de contaminantes, lo que se muestra en realidad es el porcentaje de schwertmannita que se disuelve al entrar en contacto con agua de mar. La cantidad del mineral que se disuelve para los diferentes ratios es menor al 1.5% (Fig. 13), sin embargo, aunque sea poco, libera gran cantidad de contaminantes por desorción (Fig. 14).



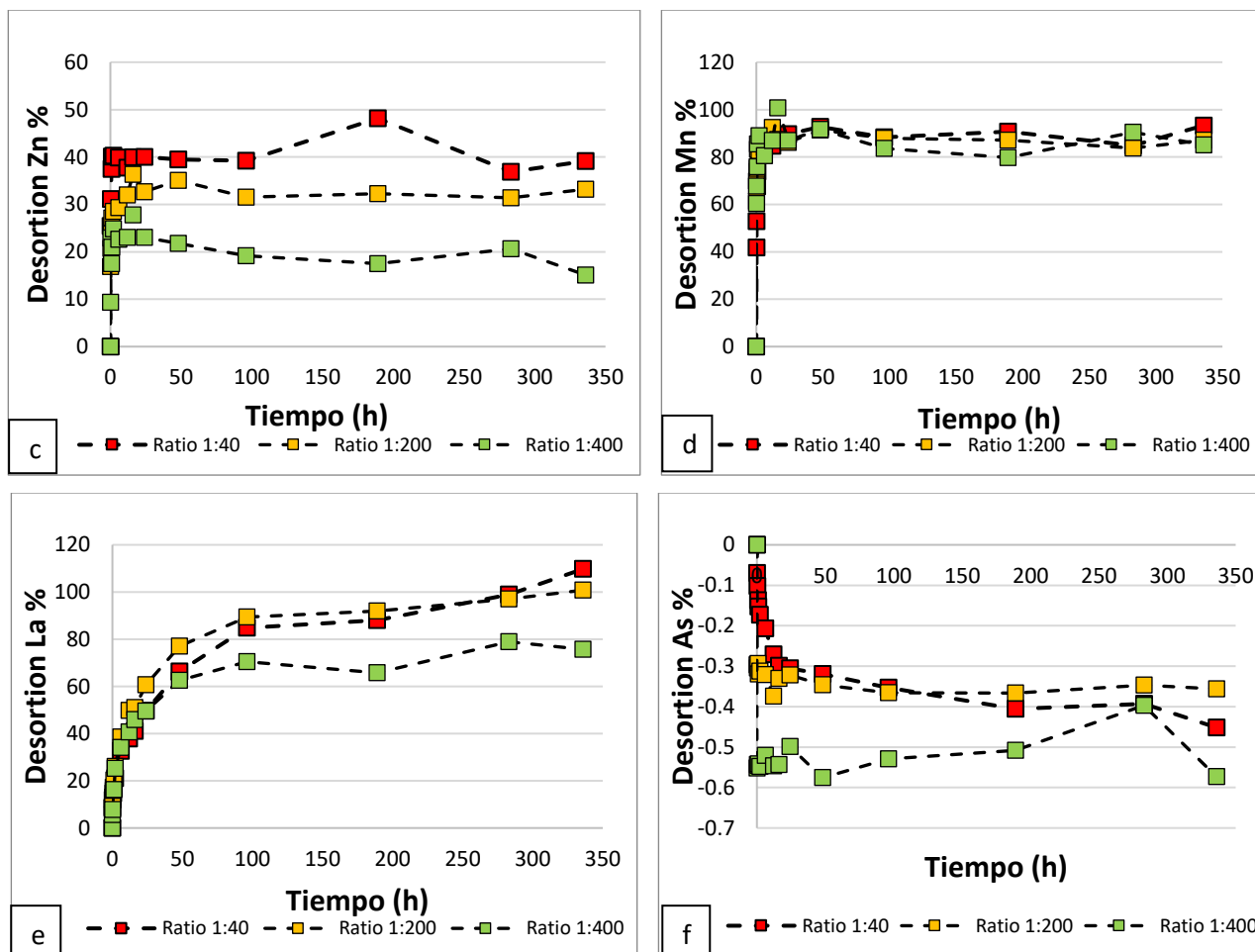


Figura 14. Porcentajes liberados por desorción durante la interacción schwertmannita-agua de mar de Al (a), Zn (b), Mn (c), Cu (d), As (e) y La (f).

Esta manera de interpretar la información permite observar el comportamiento de los elementos retenidos por la schwertmannita al llegar a los sitios con influencia mareal en el estuario. En el caso de Al (Fig. 14a), la schwertmannita es capaz de liberar por desorción alrededor de un 35% del contenido total de este elemento para el ratio 1:40; mientras que en el ratio 1:200 la cantidad liberada por desorción corresponde a un 20%. Sin embargo, para el ratio 1:400, no se presenta liberación de este contaminante por procesos de desorción. Esto puede ser debido a una posible precipitación del Al a valores elevados de pH.

Con relación al Cu (Fig. 14b) presenta un comportamiento similar al Al, marcándose así, una disminución en el porcentaje desorbido a diferentes ratios. Así pues, en el ratio 1:40 se alcanza hasta un 20% de su concentración liberada por desorción, mientras que para el ratio 1:200 es un 10% que se libera por este proceso. Sin embargo, en el ratio 1:400 no se presenta liberación por

medio de este proceso. En el caso del Zn (Fig. 15c), la schwertmannita libera por desorción entre 20 y 40% del contenido total para los tres ratios.

En el caso del Mn y el La (Fig. 14d y f), se observa para sus diferentes ratios una liberación total por desorción de ambos contaminantes presentes en la schwertmannita. Por lo que, se puede discernir que, al llegar la schwertmannita al estuario va a liberar el 100% de Mn y La que contiene, independiente de que se disuelva o no y del valor de pH en el que se encuentre el mineral. El Mn es un metal que presenta una baja afinidad para adsorberse sobre los óxidos de Fe y requiere elevados valores de pH para que los procesos de adsorción comiencen a ser significativos (Hem, 1997. Thornber, 1985).

En general se observa que la mayoría de los elementos contenidos en la schwertmannita son liberados rápidamente al entrar en contacto con agua de mar, lo que sugiere que son procesos de desorción (Fig. 14). Sin embargo, en el caso del Al y La se produce un aumento progresivo en el tiempo (Fig. 14a y e), lo que se podría considerar la presencia de basaluminita como fase mineral. El aumento progresivo en las porcentajes de Al y La podría ser esto debido a procesos de disolución de basaluminita con La incorporado como impureza en su estructura.

Por otra parte, el porcentaje de As liberado por desorción presente no solo disminuye, sino también muestra una tendencia negativa contraria a la definida por el resto de los elementos (Fig. 14f). Como se comentó anteriormente, este proceso refleja la capacidad que tiene la schwertmannita a pH extremadamente ácidos para volver a adsorber el As que se libera a la solución durante la propia disolución del mineral. Sin embargo, según el gráfico de la Figura 12f, conforme aumenta el pH (a ratios 1:200 y 1:400), se pierde esta capacidad. A valores de pH de 3.7 (ratio 1:200), las concentraciones de As liberadas por desorción aún son ligeramente negativas; mientras que a valores de pH de 4.6 (ratio 1:400), ya se observa algo de liberación de As por desorción.

Este comportamiento podría indicar que a valores de pH próximos a 4.6 se alcanza un punto de carga cero de la schwertmannita. En este sentido, la superficie de la schwertmannita se cargaría positivamente a valores de pH inferiores a 4.6 en aguas estuarinas donde la principal especie acuosa de As sería el anión (H_2AsO_4^-). Por esta razón, considerando ambos aspectos es posible explicar la elevada afinidad de As por schwertmannita mediante el proceso de adsorción. Sin embargo, a valores de pH superiores al punto de carga cero, la superficie de la schwertmannita se carga

negativamente por lo que se espera la desorción de As (Acero, 2006). Este comportamiento, que afecta al arsénico y a otros oxianiones tales como Cr, V, Mo o Sb, debe ser contrastado con nuevos experimentos de interacción entre schwertmannita y agua de mar a pH superiores a los realizados hasta el momento.

6. CONCLUSIONES

Durante los ensayos realizados, la schwertmannita al estar en contacto con agua de estuario demostró la capacidad de tamponar el pH en torno a valores ácidos (4.6 y 2.7), generando un aumento en las concentraciones de Fe, Al, Cu, Zn, Mn, La y As con el tiempo de contacto de schwertmannita con agua de mar. Mientras aumenta el pH decrecen los valores de la concentraciones presentes en solución incluso a valores previos a la liberación. Asimismo, la gran diferencia de carga entre la superficie del mineral y el medio facilitaría la retención de oxianiones hasta el final de los experimentos realizados para los tres ratios, por lo que se considera un mineral de interés medioambiental, ya que incorpora en su estructura cristalina elementos contaminantes como el arsénico.

En el rango de pH 4.6 y 2.7, la cantidad de schwertmannita disuelta en el agua de estuario (siendo inferior a 1.5%) presenta una alta capacidad de liberar contaminantes por desorción. Porcentajes significativos se le atribuyen al Mn y La, siendo estos contaminantes liberados en su totalidad. La liberación de la concentración total del Mn presente en la schwertmannita por desorción manifiesta la poca afinidad de este contaminante al incorporarse en la estructura de este mineral.

Los ensayos de schwertmannita en contacto con agua de mar indican que las mayores concentraciones de Fe, Al, Zn, Cu, Mn, As y La se produce en las zonas de pH más ácidos, en la zona estuarina con mayor influencia de agua dulce, donde se produciría intensos procesos de desorción, siendo directamente proporcional este incremento en las concentraciones con la cantidad de schwertmannita transportada en suspensión.

Los resultados demostraron que la schwertmannita presenta una retención alta de As, sin embargo, depende principalmente de la capacidad tampón de pH, por lo que se puede plantear la hipótesis de que, a ratios mayores a los realizados en el experimento se presentaría valores más

altos de pH, pues la schwertmannita no sería capaz de acidificar el agua de mar de la misma manera que lo hizo en este experimento.

7. BIBLIOGRAFÍA

- Acero, P., Ayora, C., Torrento, C., Nieto, J., 2006. The behavior of trace elements during schwertmannite precipitation and subsequent transformation into goethite and jarosite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 4130–4139.
- Achterberg EP, Herzl VMC, Braungardt CB, Millward GE (2003) Metal behaviour in an estuary polluted by acid mine drainage: the role of particulate matter. *Environ. Poll.* 121:283–292.
- Barriga, F.J.A.S., Calvalho, D. y Ribeiro, A. (1997): Introduction to the Iberian Pyrite Belt. En: *Geology and VMS Deposits of the Iberian Pyrite Belt*, (F.J.A.S. Barriga y D. Carvalho, Eds), SEG Neves-Corvo Field Conf. 1997, Guidebook Series, 27: 1-20.
- Borrego J., Morales J.A., de la Torre M.L., Grande J.A. (2002) Geochemical characteristics of heavy metal pollution in surface sediments of the Tinto and Odiel river estuary (southwestern Spain). *Environ. Geol.* 41, 785-796.
- Borrego J., Carro B., Grande J.A., de la Torre M.L., Valente T., Santisteban M. (2013) Control factors on the composition of superficial sediments in estuaries of the coast of Huelva (SW Spain): a statistical approach. *J. Iber. Geol.* **39**, 223-232.
- Boyle E.A., Chapnick S.D., Bai X.X., Spivack A.J. (1985) Trace metal enrichments in the Mediterranean Sea. *Earth Planet. Sc. Lett.* 74, 405-419.
- Braungardt CB, Achterberg EP, Elbaz-Poulichet F, Morley NH (2003) Metal geochemistry in a mine-polluted estuarine system in Spain. *Applied Geochemistry* 18:1757–1771.
- Cánovas, C. R. (2008). La calidad del agua de los ríos Tinto y Odiel: evolución temporal y factores condicionantes de la movilidad de los metales. Tesis Doctoral. Departamento de Geología. Universidad de Huelva 425 p.
- Carrero, S., Pérez-López, R., Fernández-Martínez, A., Cruz-Hernández, P., Ayora, C y Poulain, A. (2015). The potential role of aluminium hydroxysulphates in the removal of contaminants in acid mine drainage. *Chemical Geology*, 417, 414-423.

- Davis Jr. R.A., Welty A.T., Borrego J., Morales J.A., Pendon J.G., Ryan J.G. (2000) Rio Tinto estuary (Spain): 5000 years of pollution. *Environ. Geol.* 39, 1107-1116.
- Elbaz-Poulichet, F. y Dupuy, C. (1999). *Applied Geochemistry*, 14, 1063-1072.
- Elbaz-Poulichet F., Morley N.H., Beckers J.M., Nomerange P. (2001a) Metal fluxes through the Strait of Gibraltar: the influence of the Tinto and Odiel rivers (SW Spain). *Mar. Chem.* 73, 193-213.
- Elbaz-Poulichet F., Braungardt C., Achterberg E., Morley N., Cossa D., Beckers J.M., Nomérange P., Cruzado A., Leblanc M. (2001b) Metal biogeochemistry in the TintoOdiel rivers (Southern Spain) and in the Gulf of Cadiz: a synthesis of the results of TOROS project. *Cont. Shelf Res.* 21, 1961-1973.
- Fernández-Caliani, J. C. (2003). Drenaje ácido de minas. Aspectos geoquímicos y mineralógicos. En: Galán, E., (Ed.). *Mineralogía Aplicada. Síntesis*, S.A., Madrid, 251-265 p.
- Fernández-Martínez, A., Timon, V., Roman-Ross, G., Cuello, G.J., Daniels, J.E. and Ayora, C.. "The structure of schwertmannite, a nanocrystalline iron oxyhydroxysulfate" *American Mineralogist*, vol. 95, no 8-9, 2010, pp. 1312-1322. <https://doi.org/10.2138/am.2010.3446>
- GESAMP (1987) Land/sea boundary flux of contaminants: contributions from rivers. Reports and Studies No. 32. IM0/FAO/UNESCO/WMO/WHO/IAEA/UN/UNEP Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Pollution. Paris.
- Grande, J. A., Gómez, T., de la Torre, M. L., Valente, T., Barranco, C., Domínguez, V. y Graiño, J. (2010). Drenaje ácido de mina y metales disueltos: del impacto ambiental al patrimonio minero. Aplicación al caso de Mina Herrerías en la Faja Pirítica Ibérica. En: *Patrimonio geológico y minero. Una apuesta por el desarrollo sostenible*, 87-98 p.
- Hem, J.D. (1977). Reactions of metal ions at surfaces of hydrous iron oxides. *Geochim. Cosmochim. Acta* 41, 527-538.
- Jaynes, D.B., Rogowski, A.S. y Pionke, H.B. (1984). Acid mine drainage from reclaimed coal strip mines. I. Model description, *Water Resources Research* 20, 233-242.
- Leblanc M., Morales J.A., Borrego J., Elbaz-Poulichet F. (2000) A 4500 years old mining pollution in Spain. *Econ. Geol.* 95, 655-662.

- Leistel, J.M., Marcoux, E. y Deschamps, Y. (1998a): Chert in the Iberian Pyrite Belt. *Mineral. Deposita*, 33: 59-81.
- Nieto J.M., Sarmiento A.M., Cánovas C.R., Olías M., Ayora C. (2013) Acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt: 1. Hydrochemical characteristics and pollutant load of the Tinto and Odiel rivers. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 20, 7509-7519.
- Nordstrom, D. K. y Alpers, C. N. (1999). *Geochemistry of acid mine waters*. Ed: Plumlee, G.S., Logsdon, M. (Eds.), *Society and Economic Geologists* 6A, 133–160 p.
- Olías, M., Cánovas, C. R., Nieto, J. M. y Sarmiento, A. M. (2006). Evaluation of the dissolved contaminant load transported by the Tinto and Odiel rivers (Southwest Spain). *Applied Geochemistry* 21 (10), 1733-1749, ISSN 0883-2927.
- Querol, X., Alastuey, A., Lopez-Soler, A., Mantilla, E., Plana, F., 1996. Mineral composition of atmospheric particulates around a large coalfired power station. *Atmos. Environ.* 30 (21), 3557–3572.
- Ramírez JL. (2017). Caracterización de los procesos bio geoquímicos que controlan la especiación de hierro en el drenaje ácido de Mina Esperanza (España). <http://hdl.handle.net/10334/3716>
- Regenspurg, S. y Peiffer, S. (2005). Arsenate and chromate incorporation in schwertmannite. *Applied Geochemistry*, 20(6):1226–1239.
- Sáez, R., Almodóvar, G.R. y Barriga, F.J.A.S. (1997): Mineral exploration in the Iberian Pyrite Belt. *SGA News*, 3: 1 y 7-10.
- Sáez R., Pascual E., Toscano M., Almodóvar G.R. (1999) The Iberian type of volcanosedimentary massive sulphide deposits. *Miner. Depos.* 34, 549-570.
- Sáinz, A., Grande, J.A., de la Torre, M.L., N. 2000. Análisis de la contaminación por AMD en la cuenca del río Odiel. *Residuos*, 57, 91-98.
- Sánchez-España, J., Velasco, F., Yusta, I., 2000. Hydrothermal alteration of felsic volcanic rocks associated with massive sulphide deposition in the northern Iberian Pyrite Belt (SW Spain). *Applied Geochemistry* 15, 1265– 1290.
- Sholkovitz, E. (1976). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 40, 831-840.

Singer, P. C. y Stumm, W. (1970). Acidic Mine Drainage: The Rate-Determining Step. Science 167 (3921), 1121-1123. DOI: 10.1126/science.167.3921.1121.

[Sintetico_Faja Piritica-1.pdf \(juntadeandalucia.es\)](#)

Tornos, F. 2008. KLa geología y metalogenia de la faja piritica ibérica. MACLA 10, 13-23

<https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2006.05.009>.

Olías, M., Cánovas, C. R., Macías, F., Basallote, M. D. y Nieto, J. M. (2020). The Evolution of Pollutant Concentrations in a River Severely Affected by Acid Mine Drainage: Río Tinto (SW Spain). Minerals, 10, 598.

Spivack A.J., Husted S.S., Boyle E.A. (1983) Copper, nickel, and cadmium in surface waters of the Mediterranean. In Trace Metals in Seawater (eds. C.S. Wong et al.), pp. 505-512.

Sherrell R.M., Boyle E.A. (1988) Zinc, chromium, vanadium, and iron in the Mediterranean Sea. Deep-Sea Res. 35, 1319-1334.

Thornber, M.R. (1985). Supergene alteration of sulphides. VII. Distribution of elements during the gossan-forming process. Chem. Geol. 53: 279-301.

Van Geen A., Boyle E.A., Moore W. (1991) Trace metal enrichments in waters of the Gulf of Cadiz, Spain. Geochim. Cosmochim. Acta 55, 2173-2191.

Van Geen A., Adkins J.F., Boyle E.A., Nelson C.H., Palanques A. (1997) A 120 yr record of widespread contamination from mining of the Iberian Pyrite Belt. Geology 25, 291-294.

8. ANEXOS

Anexo 1: Datos totales del peso de schwertmannita.

Muestra	Peso bote (g)	Peso sólido (g)	Peso total (g)
1a	13,974	1,001	14,974
2a	14,116	1,000	15,117
3a	14,136	1,000	15,135
4a	14,126	1,001	15,127
5a	14,036	1,000	15,037
6a	14,121	1,000	15,123
7a	14,099	1,001	15,100

8a	13,993	1,000	14,994
9a	13,886	1,000	14,886
10a	14,025	1,000	15,025
11a	14,050	1,000	15,050
12 ^a	14,081	1,000	15,082
13a	14,031	1,000	15,032
14a	14,129	1,000	15,128
1b	13,916	0.200	14,116
2b	14,082	0.200	14,282
3b	13,984	0.200	14,185
4b	14,102	0.200	14,302
5b	14,120	0.200	14,320
6b	14,114	0.200	14,314
7b	13,900	0.200	14,100
8b	14,008	0.200	14,209
9b	13,875	0.200	14,074
10b	13,968	0.200	14,169
11b	14,079	0.200	14,279
12b	13,953	0.200	14,153
13b	14,024	0.200	14,224
14b	14,104	0.200	14,304
1c	14,117	0.100	14,217
2c	14,114	0.100	14,214
3c	14,077	0.100	14,176
4c	13,971	0.100	14,071
5c	13,953	0.100	14,053
6c	13,909	0.100	14,009
7c	14,104	0.100	14,205
8c	14,093	0.100	14,194
9c	14,133	0.100	14,232
10c	14,092	0.100	14,192
11c	14,082	0.100	14,181

12c	14,087	0.100	14,187
13c	14,123	0.100	14,223
14c	14,131	0.100	14,230

Anexo 2: Datos de valoración schwertmannita: agua de mar en sus diferentes ratios.

Muestra	CE	ORP	pH	T°C	Schwertmannita (gr)	Schwertmannita (mg)	Agua de mar (mL)	Ratio real	Ratio teórico
M. Carab	60.4	202	8.1	22.1	-	-	40.00	-	1:40
0.083	46.50	519	2.8	24.3	1.0010	1001.00	40.00	40	1:40
0.25	53.70	533	2.8	25.1	1.0000	1000.00	40.00	40	1:40
0.66	51.90	533	2.7	24.4	1.0000	1000.00	40.00	40	1:40
1	48.00	539	2.7	26.1	1.0010	1001.00	40.00	40	1:40
2	50.00	537	2.6	26.4	1.0000	1000.00	40.00	40	1:40
6	61.20	542	2.6	26.6	1	1000.00	40.00	40	1:40
12	55.40	543	2.6	26.5	1.001	1001.00	40.00	40	1:40
16	52.40	545	2.6	24.7	1	1000.00	40.00	40	1:40
24	47.30	544	2.6	26.4	1	1000.00	40.00	40	1:40
48	52.20	545	2.5	26.8	1	1000.00	40.00	40	1:40
96	50.10	545	2.5	24.8	1	1000.00	40.00	40	1:40
189	60.00	547	2.7	21.2	1	1000.00	40.00	40	1:40
283	53.30	543	2.7	23.3	1	1000.00	40.00	40	1:40
336	52.40	545	2.7	22.1	1	1000.00	40.00	40	1:40
Blanco a	51.00	201	7.8	21.9			40.00		1:40
M. Carab	60.4	202	8.1	22.1	-	-	40.00	-	1:200
0.083	46.20	347	4.4	24.1	0.2000	200.00	40.00	200	1:200
0.25	53.40	398	4.1	25	0.2000	200.00	40.00	200	1:200
0.66	51.20	429	3.9	24.4	0.2000	200.00	40.00	200	1:200
1	47.50	414	4	26.1	0.2000	200.00	40.00	200	1:200
2	51.00	446	3.8	26.3	0.2000	200.00	40.00	200	1:200
6	61.10	412	3.8	26.4	0.2000	200.00	40.00	200	1:200
12	54.00	446	3.6	26.4	0.2000	200.00	40.00	200	1:200
16	52.70	432	3.7	24.6	0.2000	200.00	40.00	200	1:200
24	47.20	440	3.6	26.3	0.2000	200.00	40.00	200	1:200
48	52.20	430	3.5	26.8	0.2000	200.00	40.00	200	1:200
96	49.60	427	3.5	24.7	0.2000	200.00	40.00	200	1:200
189	59.80	445	3.7	21.3	0.2000	200.00	40.00	200	1:200

283	52.30	450	3.7	23.1	0.2000	200.00	40.00	200	1:200
336	51.60	439	3.7	22	0.2000	200.00	40.00	200	1:200
Blanco b	51.00	200	7.8	22			40.00		1:200
M. Carab	60.4	202	8.1	22.1	-	-	40.00	-	1:400
0.083	45.90	266	5.5	24.1	0.1000	100.00	40.00	400	1:400
0.25	51.90	289	5.3	25.2	0.1000	100.00	40.00	400	1:400
0.66	51.40	320	4.9	24.4	0.1000	100.00	40.00	400	1:400
1	47.40	349	4.7	26	0.1000	100.00	40.00	400	1:400
2	47.10	251	5	24.9	0.1000	100.00	40.00	400	1:400
6	58.60	381	4.6	26.2	0.1000	100.00	40.00	400	1:400
12	53.90	364	4.5	26.2	0.1000	100.00	40.00	400	1:400
16	51.60	358	4.5	24.7	0.1000	100.00	40.00	400	1:400
24	46.50	361	4.5	26.2	0.1000	100.00	40.00	400	1:400
48	51.70	352	4.4	26.7	0.1000	100.00	40.00	400	1:400
96	49.40	342	4.4	24.4	0.1000	100.00	40.00	400	1:400
189	59.60	362	4.6	21.1	0.1000	100.00	40.00	400	1:400
283	52.20	350	4.6	23.1	0.1000	100.00	40.00	400	1:400
336	50.20	353	4.6	22	0.1000	100.00	40.00	400	1:400
Blanco c	51.30	203	7.8	22			40.00		1:40

Anexo 3. Concentraciones medias, máximas y mínimas de metales presentes en schwertmannita.

	Media	St. Desv	Min	Max
Al (mg/g)	0.83	0.29	0.56	7.87
Zn (mg/g)	0.07	0.11	0.01	3.96
Cu (mg/g)	0.11	0.04	0.02	1.40
Mn (mg/g)	0.009	0.01	0.01	0.16
Cr (mg/g)	0.005	0	ID	0.01
As (mg/g)	1.41	0.04	0.01	1.43
Fe (mg/g)	479.009997	54.16	472.94	729.7

Pb (mg/g)	0.03003894	0.0004	0.01	0.03
------------------	------------	--------	------	------