

Comportamiento de elementos traza en estuarios afectados por Drenaje Ácido de Mina

Pedro Borrego-Rodríguez (*), Verónica Romero, Rafael Pérez-López, M^a Dolores Basallote

Departamento de Ciencias de la Tierra. Universidad de Huelva, 21071, Huelva (España)

* corresponding author: pedro.borrego@dct.uhu.es

Palabras Clave: Aguas ácidas, Contaminantes, Mezcla estuarina. | **Key Words:** Acidic waters, Contaminants, Estuarine mixture

INTRODUCCIÓN

La contaminación y degradación de la calidad de las aguas causada por el Drenaje Ácido de Mina, Acid Mine Drainage (AMD) es uno de los problemas medioambientales más importantes en la actualidad. El AMD resulta de la extracción de depósitos minerales ricos en sulfuros y de la continua exposición de los residuos mineros al oxígeno y al agua. El resultado es la generación de aguas ácidas con altas concentraciones de sulfatos y metal(oid)es. Los ríos Tinto y Odiel, situados en la provincia de Huelva (sur-oeste de la Península Ibérica), representan casos extremos de contaminación por AMD procedente de los entornos mineros abandonados de la Faja Píritica Ibérica (FPI). Ambos ríos desembocan en el Estuario de Huelva, descargando elevadas concentraciones de acidez y metales (Nieto et al., 2013). El presente estudio informa de los procesos geoquímicos que controlan la movilidad de contaminantes durante la mezcla de agua fluvial ácida con agua de mar alcalina en zonas estuarinas. Esta información será de especial relevancia para conocer el aporte real de contaminantes al Océano Atlántico.

MATERIALES Y MÉTODOS

Experimentos de mezcla fueron llevados a cabo en laboratorio usando AMD procedente de la mina de La Zarza, localizada en la FPI, y agua de mar. En campo, 5 l de AMD y 25 l de agua de mar fueron recogidos en recipientes de polietileno descontaminados, previamente enjuagados con la propia muestra. pH, conductividad eléctrica (CE), potencial redox (ORP) y temperatura fueron medidos *in situ* con un equipo portátil multiparamétrico Hach, calibrado previamente.

Las muestras se trasladaron inmediatamente al laboratorio, donde se hicieron experimentos de valoración mediante la adición gota a gota de agua de mar sobre un volumen inicial de AMD. Los parámetros físico-químicos fueron medidos en continuo durante todo el ascenso de pH hasta 7. Una vez terminada la valoración, los experimentos fueron repetidos en las

mismas condiciones con el objetivo de recoger muestras de solución a diferentes valores de pH (desde 2,5, hasta 7, en incrementos de 0,5) y de sólido precipitado (a valores de pH 4 y 5,5). Las muestras líquidas, filtradas a 0,45 μm , se destinaron para el análisis de aniones mediante Cromatografía Líquida de Alta Eficacia y cationes a través de Espectrometría de Emisión Atómica y de Masa. La alícuota para el análisis de cationes se aciduló a pH < 1 con HNO₃ suprapur. Los sólidos se caracterizaron mediante difracción de rayos X (DRX).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El AMD procedente de la mina de la Zarza presentó bajos valores de pH (2,27) y altas concentraciones de metales y metal(oid)es (e.g., 2375 mg/l de Fe, 705 mg/l de Al, 6,5 mg/l de As, 124 mg/l de Cu y 110 mg/l de Zn). La curva de valoración del experimento de neutralización muestra la distribución de la acidez con la mezcla de agua de mar (Fig. 1a). Al incrementar el pH, se observan dos zonas tampón que se correlacionan con la formación de dos fases neoformadas cuya precipitación implica la liberación de protones. El primer tampón, a pH entre 2,5 y 3,6, corresponde con la precipitación de schwertmannita, un oxihidroxisulfato de Fe ($\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_{(8-2x)}(\text{SO}_4)_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$; con x pudiendo variar de 1 a 1,75) de color anaranjado que retira el Fe de la solución (Fig. 1b); mientras que el segundo tampón, a pH entre 4,5 y 5,5, pertenece a la basaluminita, un hidroxisulfato de Al ($\text{Al}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_{10} \cdot 4-5\text{H}_2\text{O}$) de color blanquecino que retira el Al de la solución (Fig. 1c). Concomitante con la precipitación de Fe como schwertmannita, se produce también la eliminación del As en solución (Fig. 1b). Por un lado, la superficie de schwertmannita se carga positivamente a pH ácidos; mientras que por otro lado, la principal especie acuosa de As es un anión (H_2AsO_4^-). Ambos aspectos en conjunción explican la elevada afinidad de este contaminante por schwertmannita mediante un proceso de adsorción (Acero et al., 2006).

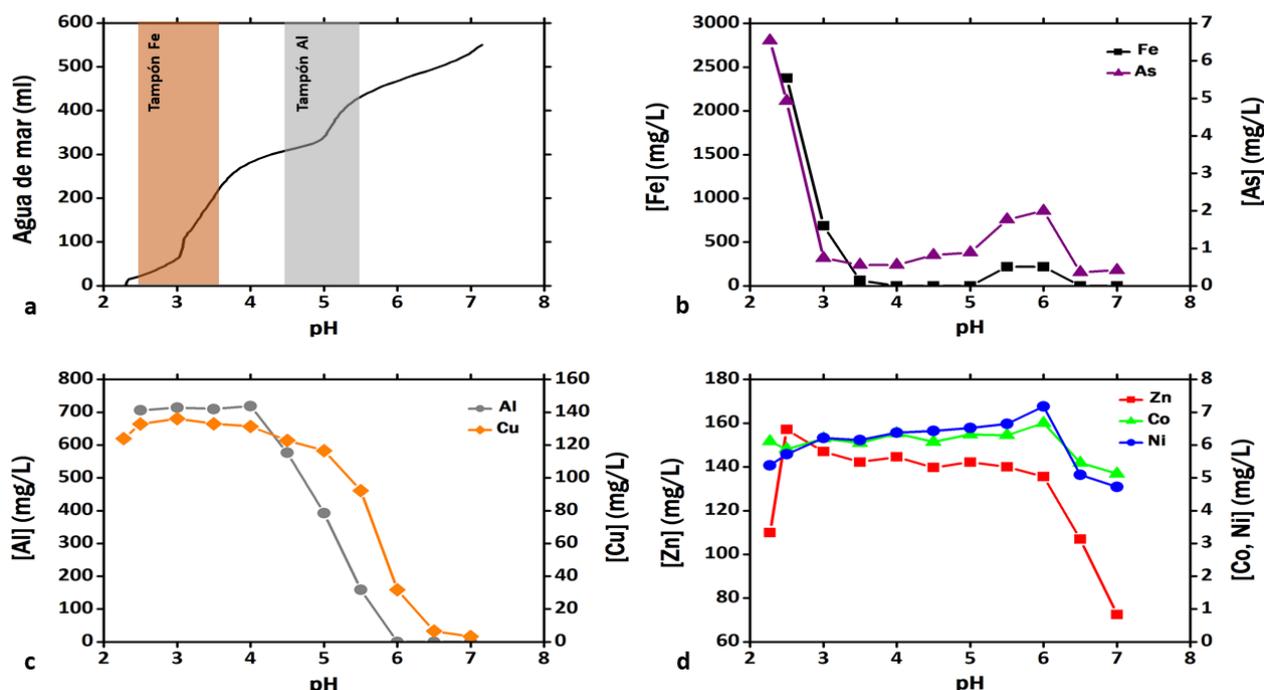


Fig 1. Evolución del pH con la mezcla de agua de mar (a). Comportamiento de Fe y As (b), Al y Cu (c), Zn, Co y Ni (d) en las soluciones resultantes de las mezclas.

Por otro lado, la precipitación de Al como basaluminita explica la retirada de otros metales como Cu de la solución (Fig. 1c). Por último, contaminantes tales como Zn, Co y Ni no sufrieron ningún cambio característico, adoptando un comportamiento conservativo durante todo el experimento (Fig. 1d).

Hasta aquí, los procesos descritos son similares a los observados en la FPI cuando el AMD se mezcla con cursos de aguas fluviales naturales o por adición alcalina en sistemas de tratamiento (Carrero et al., 2015). Sin embargo, a pH cercanos a 6, se observa un aumento en las concentraciones de Fe y As asociado a la posible inestabilidad de los precipitados de schwertmannita en el medio marino (Hierro et al., 2014) (Fig. 1b). En definitiva, parece ser que contaminantes como As, Zn, Co y Ni procedentes de la FPI podrían alcanzar el Golfo de Cádiz, lo cual es congruente con otros estudios anteriores (Elbaz-Poulichet et al., 2001).

CONCLUSIONES

Los resultados del presente estudio indican que la mayor parte del Fe, As, Al y Cu procedente de la FPI a través de los ríos Tinto y Odiel precipita durante la mezcla estuarina, pasando de solución a formar parte de los sedimentos que se acumulan en el estuario. Por otro lado, contaminantes como Zn, Co y Ni y parte del As, podrían persistir a la mezcla estuarina y alcanzar el Océano Atlántico. Los comportamientos observados en los experimentos de laboratorio son consistentes con algunos datos preliminares obtenidos a partir del muestreo de la mezcla fluvial y estuarina directamente en campo.

AGRADECIMIENTOS

Este estudio ha sido financiado por el proyecto CAPOTE (CGL2017-86050-R).

REFERENCIAS

- Acero, P., Ayora, C., Torrentó, C., & Nieto, J. M. (2006). The behavior of trace elements during schwertmannite precipitation and subsequent transformation into goethite and jarosite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **70**, 4130-4139.
- Carrero, S., Pérez-López, R., Fernández-Martínez, A., Cruz-Hernández, P., Ayora, C., & Poulain, A. (2015). The potential role of aluminium hydroxysulphates in the removal of contaminants in acid mine drainage. *Chem. Geol*, **417**, 414-423.
- Elbaz-Poulichet, F., Morley, N. H., Beckers, J. M., & Nomerange, P. (2001). Metal fluxes through the Strait of Gibraltar: the influence of the Tinto and Odiel rivers (SW Spain). *Mar. Chem*, **73**, 193-213.
- Hierro, A., Olías, M., Ketterer, M. E., Vaca, F., Borrego, J., Cánovas, C. R., & Bolívar, J. P. (2014). Geochemical behavior of metals and metalloids in an estuary affected by acid mine drainage (AMD). (*ESPR*), **21**, 2611-2627.
- 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. (*ESPR*), **20**, 7509-7519.