

# Mineralogía del material particulado originado durante neutralización estuarina de drenajes ácidos de mina (Huelva, España)

Pedro Borrego-Rodríguez (1\*), Rafael Pérez-López (1), María Dolores Basallote (1), Annika Parviainen (2)

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

(2) Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra, CSIC & UGR, Avda. de las Palmeras 4, 18100 Armilla Granada, (España)

\* corresponding author: [pedro.borrego@uct.uhu.es](mailto:pedro.borrego@uct.uhu.es)

**Palabras Clave:** Drenaje Ácido de Mina, Elementos traza, Mezcla estuarina | **Key Words:** Acid Mine Drainage, Trace elements, Estuarine mixture

## INTRODUCCIÓN

Los entornos mineros abandonados de la Faja Piritica Ibérica (FPI; SO de España) son un foco de contaminación crónica debido a la producción de unos lixiviados conocidos como Drenajes Ácidos de Mina (AMD). Estos lixiviados ácidos resultan de la explotación incontrolada de depósitos minerales ricos en sulfuros y de la exposición de los residuos resultantes al oxígeno y al agua. El AMD se caracteriza por tener altas concentraciones de sulfatos, hierro y otros metales y metaloides, siendo uno de los mayores responsables de la contaminación y degradación de las aguas. Los ríos Tinto y Odiel (Huelva) representan casos extremos de contaminación por el AMD. Ambos ríos confluyen hacia el Océano Atlántico a través del estuario de Huelva, descargando en el entorno estuarino aguas ácidas y altas concentraciones de contaminantes de origen minero. Durante la mezcla estuarina, se producen cambios en las propiedades hidroquímicas de las aguas (principalmente por variaciones de pH y de salinidad) dando lugar a una serie de procesos que interfieren en las concentraciones finales de los elementos traza en solución (Elbaz-Poullichet et al., 2001). El presente estudio se centra en la caracterización mineralógica de los precipitados de Fe que se forman durante la mezcla de agua fluvial ácida con agua de mar alcalina en zonas estuarinas y de los procesos geoquímicos que controlan la movilidad de algunos contaminantes, especialmente As. Esta información será de especial relevancia para conocer el aporte real de contaminantes al Océano Atlántico.

## MATERIALES Y MÉTODOS

Para simular la mezcla estuarina, se hicieron experimentos en el laboratorio. Dos muestras representativas de AMD procedentes de la cuenca fluvial del río Tinto fueron recogidas, una en Niebla, justo antes de la desembocadura del río en el estuario, y la otra en

Túnel 16, dentro de la zona minera de Zarandas-La Naya, en la parte alta de la cuenca fluvial. Además, se tomó una muestra de agua del estuario.

Los parámetros físico-químicos de las muestras fueron medidos in situ con un equipo multiparamétrico HACH. En el laboratorio, se llevaron a cabo 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 valores de 7.5. 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 y de sólido precipitado (a valores de pH 4, 5.5 y 6.5). Las muestras líquidas, filtradas a 0.45  $\mu$ m, fueron analizadas mediante HPLC para la determinación de aniones y mediante ICP-OES/MS para el análisis de cationes. La alícuota para el análisis de cationes se aciduló a pH < 1 con HNO<sub>3</sub> suprapur. Además, se realizó un muestreo de agua en diferentes puntos del estuario de Huelva para todo el rango de pH de mezcla entre AMD y agua de mar. Las muestras de agua (aprox. 10 L) fueron filtradas a 0.45  $\mu$ m para estudiar la mineralogía del material particulado atrapado en los filtros. La caracterización de los sólidos de la valoración y del material particulado del estuario fue realizada mediante difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido de alta resolución (ESEM-EDS) en la Universidad de Granada.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

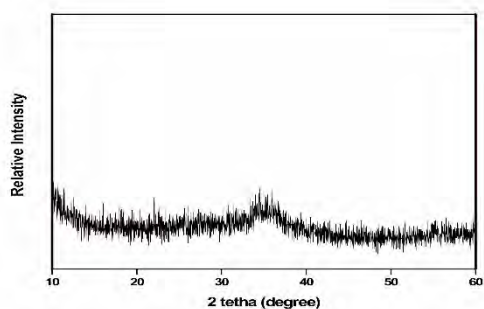
### *Hidroquímica*

Los lixiviados de AMD presentaron condiciones de alta acidez con valores de pH de 2.4 y 2.8 para Niebla y Túnel 16 respectivamente, mientras que el valor de pH del agua de mar fue 7.1. Como se ha descrito en otros trabajos nuestros (p.e. Borrego-Rodríguez et al., 2018),

durante la mezcla estuarina se produce un aumento progresivo de los valores de pH que causa la precipitación de metales tales como Fe y As. El resto de metales, tales como Zn y Cd, tienen un comportamiento conservativo; es decir, se mantienen en solución. Las concentraciones iniciales de los contaminantes no conservativos fueron 112 mg/L de Fe (100% de Fe(III)) y 0,024 mg/L de As para Niebla, y 3672 mg/L de Fe (90% de Fe(II)) y 0,348 mg/L de As para Túnel 16. En Niebla, Fe y As fueron retirados de solución a pH alrededor de 4; mientras que en Túnel 16 una parte del Fe se retira a pH alrededor de 4 junto con As; sin embargo, la mayoría precipita a valores de pH cercanos a la neutralidad. Esta diferencia se debe al diferente estado de oxidación de Fe en el agua de partida.

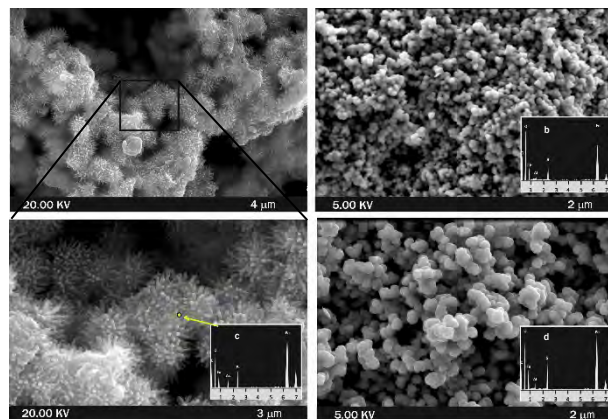
### Caracterización mineralógica

El análisis mineralógico por DRX de las muestras obtenidas en la valoración y del material particulado del estuario a pH próximos a 4 muestra que los sólidos neoformados durante la mezcla de agua fluvial ácida con agua de mar alcalina presentan baja cristalinidad por la falta evidente de picos de difracción. Sin embargo, los picos de baja intensidad parecen corresponder con schwertmannita ( $(\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_n\text{H}_2\text{O}$ ; Fig. 1).



**Fig 1.** Diffractograma de material particulado tomado a pH 4, correspondiente a Schwertmannita.

Esta fase ha sido también constatada al SEM donde se observa un agregado nanocristalino con la típica morfología pincushion o hedgehog de 1  $\mu\text{m}$  de diámetro aproximadamente. (Fig. 2c). La composición química del mineral se muestra a través del EDS y, como se esperaba, el S, O y Fe son los principales constituyentes. La precipitación de Fe(II) próximo a 7 se atribuye a la fase neoformada green rust ( $\text{Fe}_6(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4)$ ), la cual es una fase altamente inestable en condiciones oxidantes y posiblemente su oxidación ha evitado su identificación.



**Fig 2.** Imágenes SEM de algunas muestras representativas de: (a) y (c) Estuario, (b) Niebla y (d) Túnel 16.

Concomitante con la precipitación de Fe como schwertmannita, se produce también la eliminación del As en solución, como se observa también en algunos análisis de EDS (Fig. 2c). 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 ( $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ). Ambos aspectos en conjunción explican la elevada afinidad de este contaminante por schwertmannita mediante un proceso de adsorción (Carrero et al., 2015). Sin embargo, a pH cercanos a la neutralidad, se observa en la muestra de Niebla un aumento en las concentraciones disueltas de Fe y As asociado a la posible inestabilidad de los precipitados de schwertmannita en el medio marino.

### CONCLUSIONES

Este trabajo concluye en dos aspectos principales: I) en un principio, el As queda retenido por la precipitación de schwertmannita en el estuario pasando de solución a formar parte de los sedimentos que se acumulan en el estuario y II) posteriormente, una parte del As se desorbe y podría alcanzar el Océano Atlántico.

### AGRADECIMIENTOS

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

### REFERENCIAS

- 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.
- Borrego-Rodríguez, P.; Romero, V.; Pérez-López, R.; Basallote, M.D. (2018): Comportamiento de elementos traza en estuarios afectados por Drenaje Ácido de Mina. *Macla* **23**, en prensa.
- Elbaz-Poulitchet, 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.