

Efecto del pH en la Movilidad de Metales en un Estuario Afectado por Drenajes Ácidos de Mina

/ AGUASANTA M. SARMIENTO (1*), KARINA LECOMTE (2), JOSÉ MIGUEL NIETO (3), JOSÉ BORREGO (3)

(1) Dpto. Geodinámica y Paleontología. Campus de El Carmen. Universidad de Huelva. 21071, Huelva (España)

(2) CONICET-Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba (Argentina)

(3) Dpto. Geología. Campus de El Carmen. Universidad de Huelva. 21071, Huelva (España)

INTRODUCCIÓN

Los estuarios de los ríos Tinto y Odiel se localizan en el sector central de la costa de Huelva en el noroeste del Golfo de Cádiz. Estos ríos se encuentran fuertemente afectados por los drenajes ácidos (Sarmiento et al., 2009a) de las minas que han sido explotadas para el aprovechamiento de la pirita durante siglos en la Faja Pirítica Ibérica (SO de la Península Ibérica). Ambos ríos descargan grandes cantidades de metales y metaloides al Océano Atlántico, con valores estimados de 7900 toneladas/año de Fe, 5800 tn/año de Al, 3500 tn/año de Zn, 1700 tn/año de Cu, y menores cantidades de otros elementos (Oliás et al., 2006).

Cuando las aguas ácidas y ricas en metales de los ríos Tinto y Odiel se mezclan con las aguas salinas de los estuarios, se producen gran cantidad de procesos químicos y fisicoquímicos que controlan las características de las fracciones disueltas y particuladas. Las elevadas concentraciones de hierro, aluminio y sulfato y los valores de pH son los que, principalmente, van a determinar la composición química y mineralógica del agua y de los sedimentos del estuario.

Son muchos los estudios realizados en esta zona con diversos objetivos (Carro et al., 2007; López-González et al., 2012; Asta et al., 2015), no obstante el interés que presenta la movilidad de los elementos tóxicos entre la interacción agua/sedimento promueve un nuevo estudio.

El objetivo de este trabajo es evaluar y cuantificar, mediante experiencias de laboratorio, la movilidad de algunos elementos durante el proceso de mezcla entre un lixiviado minero y agua de mar.

Con el fin de intentar obtener mayores

registros de los elementos estudiados tanto en la fase acuosa como precipitada, se ha utilizado una muestra de drenaje ácido con una elevada concentración de elementos disueltos y un bajo pH, eligiendo para ello las aguas de la cabecera del río Tinto, cuya conductividad eléctrica supera los 20 mS/cm todo el año (Sarmiento et al., 2009b).

METODOLOGÍA

La muestra del río Tinto fue tomada en la zona llamada Nacimiento del Río Tinto (37° 7' 58" N) y la muestra de agua de mar en la playa del Espigón de Huelva (6° 51' 43" W). Los parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad eléctrica y potencial redox) fueron medidas in situ. Se tomaron muestras filtradas a 0.22 µm de tamaño de poro para el análisis de aniones, y además, aciduladas con HNO₃ suprapur para el análisis de cationes.

La determinación de los ratios de mezcla necesarios para conseguir el pH deseado tuvo que realizarse a pie de playa, debido a los enormes volúmenes de agua de mar necesarios. Una vez calculados, se continuó con la experiencia en los laboratorios del Departamento de Geología de la Universidad de Huelva.

Se realizaron 6 experiencias mezclando diferentes proporciones de agua de mar y del río Tinto hasta conseguir los pH de 3, 3.5, 4, 5, 6 y 7. De cada mezcla se recogieron muestras del precipitado obtenido y del agua resultante. El precipitado fue tratado con una disolución de HNO₃/HCl a 70 °C hasta casi sequedad y extraído con agua MilliQ. Los cationes y aniones disueltos tanto en agua como en los líquidos extractantes fueron analizados mediante ICP-MS y cromatografía iónica, respectivamente.

RESULTADOS

El río Tinto en su nacimiento presenta un pH de 1,7 y una conductividad eléctrica de 25,8 mS/cm, mientras que el agua de mar exhibe valores de 7,9 y 55,2 mS/cm, respectivamente.

Los resultados obtenidos en el ensayo de mezclas indicaron que los volúmenes de agua de mar necesarios para alcanzar los diferentes valores de pH fueron enormes: por cada litro de agua del río Tinto se necesitaron hasta 320 litros de agua del mar para alcanzar un pH de 4 (Fig. 1); de los cuales, aproximadamente 200 litros se consumieron durante el proceso buffer ejercido por la precipitación de Fe (pH entre 2.8 y 3.5).

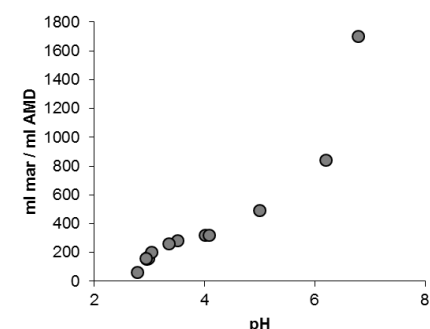


fig 1. Relación entre los volúmenes de agua de mar y río Tinto en función del pH de mezcla.

La Tabla 1 muestra la concentración de algunos elementos analizados tanto en las muestra originales (Río Tinto y agua de mar) como en las fases acuosas y precipitadas de las mezclas realizadas.

Las concentraciones presentes en agua frente al sedimento disminuyen exponencialmente en función del pH para todos los elementos (coeficiente de correlación entre 0.7 - 0.9) excepto para el As que aumenta dicha relación.

palabras clave: Movilidad de Metales, Mezcla Estuarina, Drenaje Ácido de Minas

key words: Metal Mobility, Estuarine Mixing, Acid Mine Drainage

resumen SEM 2015

* corresponding author: aguasanta.miguel@geo.uhu.es

	Al	Fe	Cr	Co	Cu	Zn	As	Cd	Pb	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻
Tinto	2844140	21042180	350	20351	15314	16092	7590	150	453	<ld	68437	1091
Mar	<ld	<ld	<ld	0.45	2.73	16.2	3.03	0.35	<ld	19496	4955	1426
µg/L en agua												
pH 3	16650	12850	2.08	142	94.9	94.3	0.91	0.89	2.74	19275	4435	1366
pH 3.5	9890	940	0.42	78.1	60.4	70.8	0.57	0.65	1.56	19287	4136	1301
pH 4	8250	505	<ld	70.8	51.4	63.8	0.59	0.67	1.04	19403	4071	1425
pH 5	873	177	<ld	49.5	23.6	47.3	0.53	0.49	0.52	19424	3948	1249
pH 6	<ld	<ld	<ld	26.5	5.20	24.2	0.62	0.38	0.07	19500	3781	1160
pH 7	<ld	<ld	<ld	13.0	0.80	11.6	0.78	0.30	1.18	19677	2984	1226
mg/Kg en precipitado												
pH 3	1924	427178	5.98	1.52	10.8	20.0	205	0.01	4.84	3784	107	4374
pH 3.5	3259	440815	10.9	1.70	17.7	25.0	204	0.02	8.34	1902	917	10279
pH 4	6853	411673	12.0	1.79	31.2	30.4	184	0.02	11.1	1755	781	2521
pH 5	38162	342166	11.1	2.62	131	48.0	156	0.04	15.0	1320	813	7260
pH 6	50652	320043	13.9	11.8	282	275	170	0.10	26.7	1165	779	10898
pH 7	43106	258777	15.8	21.3	327	489	166	0.24	41.0	295	784	22670

Tabla 1. Concentraciones obtenidas en las fracciones disueltas y precipitadas después de las mezclas realizadas a los diferentes pHs estudiados. Para las muestras de agua se presentan los valores en µg/l, mientras que para las muestras de precipitados los valores son en mg/kg. (<ld: por debajo del límite de detección).

De los resultados se obtiene que, para alcanzar un pH de 3, se necesitaron 170 litros de agua de mar por cada litro de agua del río Tinto. En estas condiciones la mayoría de los elementos analizados se encuentran en disolución, excepto el Fe que pasa a la fase precipitada en un 89.6%, y el arsénico en un 98%. Para que la mezcla de aguas tuviese un pH de 3.5 se necesitó un total de 280 litros de agua de mar por cada litro de río Tinto. La disolución resultante analizada indica que el 98.7% del Fe inicial precipita, junto con el 66% de Cr, 3.5% de Pb y 2.6% de Al. A pH 4 menos del 1% de Fe y Cr quedan en disolución, estando casi en su totalidad en la fase precipitada, junto con el 7.2% del Al y el 27% del Pb inicial. Un total de 492 litros de agua de mar por cada litro de río se necesitan para que la disolución resulte en un pH de 5. En ella, casi el 85% del Al inicial ha desaparecido de la fase acuosa, junto con el 24% y el 43% de Cu y Pb, respectivamente. Para alcanzar un pH de 6 se utilizó un total de 840 litros de agua de mar. A este pH, el 97% del Al inicial ha precipitado, junto con el 72% de Cu y el 87% de Pb.

Finalmente se necesitaron hasta 1700 litros de agua salina para conseguir una disolución de pH 6.8. En estas condiciones casi neutras, elementos como Fe, Al, Cu, Cr se encuentran en muy baja concentración en la fase acuosa. La Fig. 2 muestra la cantidad (en gramos) que queda en disolución después de las mezclas a diferentes pH. Como se puede observar, elementos como Co y Zn se mantienen en disolución durante todo el rango de pH, aumentando incluso su movilidad a pH 5. Otros elementos como As y Cd presentan mayor movilidad a mayores valores de pH y el Pb a partir de pH 6.

Con respecto a los aniones, se observa un aumento en la cantidad de sulfatos y nitratos que precipita en función del pH (del 16 al 40% del sulfato y del 4 al 14% del nitrato), mientras que prácticamente todo el cloruro se mantiene en la fase acuosa.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el proyecto METODICA (CGL2010-21956-

C02) del Ministerio de Ciencia e Innovación. AM sarmiento ha sido financiada a través del Programa de Fortalecimiento de las Capacidades en I+D+I de la Universidad de Huelva.

REFERENCIAS

- Asta, M.P., Calleja, M., Pérez-López, R., Auqué, L. (2015): Major hydrogeochemical processes in an Acid Mine Drainage affected estuary. *Mar. Pollut. Bull.*, **91**, 295-305.
- Carro, B., Borrego, J., López-González, N. (2007): Comportamiento del FE y otros metales en el agua de un sistema fluvio-marino afectado por procesos de mezcla ácida (Ría de Huelva, España). *Geogaceta*, **43**, 71-74.
- López-González, N., Borrego, J., Carro, B., Grande, J.A., De la Torre, M.L. & Valente, T. (2012). Rare-earth-element fractionation patterns in estuarine sediments as a consequence of acid mine drainage: A case study in SW Spain. *Boletín Geológico y Minero*, **123**, 55-64.
- Olías, M., Cánovas, C.R., Nieto, J.M., Sarmiento, A.M. (2006). Evaluation of the dissolved contaminant load transported by the Tinto and Odiel rivers (South West Spain). *Appl. Geochem.*, **21**, 1733-1749.
- Sarmiento, A.M., Nieto, J.M., Olías, M., Cánovas, C.R. (2009a). Hydrochemical characteristics and seasonal influence on the pollution by acid mine drainage in the Odiel river Basin (SW Spain). *Appl. Geochem.*, **24**, 967-714.
- Sarmiento, A.M., Nieto, J.M., Casiot, C., Elbaz-Poulitchet, F., Egal, M. (2009b). Inorganic arsenic speciation at river basin scales: The Tinto and Odiel Rivers in the Iberian Pyrite Belt, SW Spain. *Environ. Pollut.*, **157**, 1202-1209.

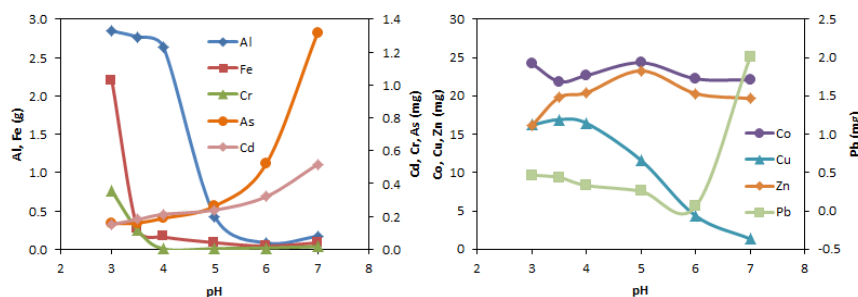


fig 2. Gramos restantes en disolución después de las mezclas a diferentes pH de los elementos estudiados.