

Universidad de Huelva

Departamento de Geología



Estudio experimental de la atenuación de la oxidación de un lodo pirítico mediante la adición de cenizas volantes

Memoria para optar al grado de doctor
presentada por:

Rafael Pérez López

Fecha de lectura: 24 de octubre de 2006

Bajo la dirección de los doctores:

José Miguel Nieto Liñán
Gabriel Ruiz de Almodóvar Sel

Huelva, 2010

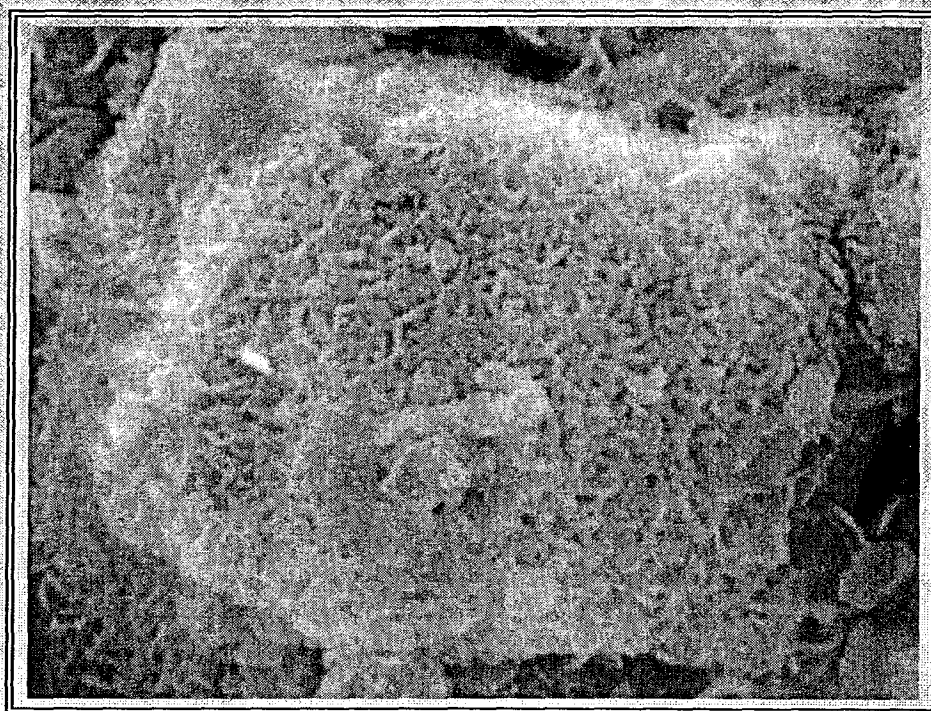
ISBN: 978-84-92944-79-8

D.L.: H 47-2010

**TESIS
UHU
2006
3**

TESIS
UHU
2006
3

ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LA ATENUACIÓN DE LA OXIDACIÓN DE UN LODO PIRÍTICO MEDIANTE LA ADICIÓN DE CENIZAS VOLANTES



DG
GEOLOGÍA
DEPARTAMENTO

TESIS DOCTORAL
Rafael Pérez López
2006



Universidad
de Huelva

Universidad de Huelva
Departamento de Geología
Facultad de Ciencias Experimentales



**Universidad
de Huelva**

**Universidad de Huelva
Facultad de Ciencias Experimentales
Departamento de Geología**

**“ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LA ATENUACIÓN DE
LA OXIDACIÓN DE UN LODO PIRÍTICO MEDIANTE LA
ADICIÓN DE CENIZAS VOLANTES”**

Rafael Pérez López

**Tesis presentada para optar al grado de Doctor en Ciencias en la
Universidad de Huelva**

DIRECTORES:

D. José Miguel Nieto Liñán

Profesor Titular del área de Cristalografía
y Mineralogía del Departamento de
Geología de la Universidad de Huelva

D. Gabriel Ruiz de Almodóvar y Sel

Catedrático del área de Cristalografía y
Mineralogía del Departamento de Geología
de la Universidad de Huelva

Rafael Pérez López

La recuperación de los ambientes mineros de la provincia de Huelva y la restitución de la calma biológica en esta zona tremendamente castigada por la actividad humana a lo largo de los años, deben ser las motivaciones para futuras investigaciones en un intento por devolverle a la naturaleza lo que años atrás le fue arrebatado por el propio egoísmo del hombre.

ÍNDICE:

RESUMEN	15
ABSTRACT	17
CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN	19
1.1. GEOQUÍMICA DEL DRENAJE ÁCIDO DE MINA	21
1.1.1. Oxidación de pirita y generación de AMD	22
1.1.2. Influencia de las bacterias en la oxidación de pirita	23
1.1.3. Cinética y mecanismos de oxidación de pirita	25
1.1.4. Mecanismos de neutralización de acidez en escombreras mineras	27
1.2. TRATAMIENTOS PREVENTIVOS	28
1.2.1. Tratamiento del drenaje ácido de mina	28
1.2.2. Tratamiento de escombreras mineras	29
1.3. MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS	30
CAPÍTULO 2: CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES	37
2.1. INTRODUCCIÓN	39
2.2. ORIGEN DEL LODO PIRÍTICO Y DE LAS CENIZAS VOLANTES	40
2.2.1. Procedencia del Lodo Pirítico	40

2.2.1.1. <i>Marco geológico de la provincia de Huelva e historia minera...</i>	40
2.2.1.2. <i>Origen del Lodo Pirítico</i>	42
2.2.2. Procedencia de las Cenizas Volantes	44
2.2.2.1. <i>Origen de las Cenizas Volantes</i>	44
2.2.2.2. <i>Aplicaciones de las Cenizas Volantes</i>	45
2.3. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA	47
2.3.1. Composición química	47
2.3.2. Balance ácido-base	49
2.4. COMPOSICIÓN MINERALÓGICA	50
2.5. CARACTERIZACIÓN FÍSICA	53
2.5.1. Análisis morfológico	53
2.5.2. Distribución de tamaño de grano	55
2.5.3. Análisis del área superficial B.E.T.	57
2.6. RESUMEN Y CONCLUSIONES	58
CAPÍTULO 3: EL PAPEL DE LOS REVESTIMIENTOS FÉRRICOS EN LA CINÉTICA DE DISOLUCIÓN OXIDATIVA DEL LODO PIRÍTICO A PH ALCALINO	61
3.1. INTRODUCCIÓN	63
3.2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	65
3.3. METODOLOGÍA	67
3.3.1. Diseño experimental	67
3.3.2. Condiciones experimentales	68
3.3.3. Metodología analítica	69

3.4. RESULTADOS	70
3.4.1. Experimentos de flujo continuo con lodo pirítico sin lavar	71
3.4.2. Experimentos de flujo continuo con lodo pirítico lavado	72
3.5 DISCUSIÓN	74
3.5.1. Disolución de pirita a pH alcalino en los experimentos de flujo continuo sin agitar	74
3.5.2. Disolución de pirita a pH alcalino en los experimentos de flujo continuo con agitación	76
3.6. RESUMEN Y CONCLUSIONES	78
CAPÍTULO 4: OXIDACIÓN DE PIRITA EN LA ZONA SATURADA Y MECANISMOS DE ATENUACIÓN: MODELIZACIÓN DE TRANSPORTE REACTIVO DE ENSAYOS EN COLUMNA	79
4.1. INTRODUCCIÓN	81
4.2. METODOLOGÍA	83
4.2.1. Diseño experimental	83
4.2.2. Metodología analítica	85
4.3. MODELIZACIÓN DE TRANSPORTE REACTIVO	85
4.3.1. Modelo de transporte reactivo	85
4.3.2. Descripción del modelo	87
4.3.2.1. Dimensiones y parámetros de transporte	87
4.3.2.2. Composición de las soluciones inicial y de contorno	88
4.3.2.3. Modelo geoquímico	89
4.4. RESULTADOS	91

4.4.1. Experimento de lixiviación de las cenizas volantes	91
4.4.2. Columna I: disolución del lodo	93
4.4.3. Columna II: disolución del lodo y de las cenizas volantes	95
4.5. DISCUSIÓN	98
4.5.1. Disolución de las cenizas volantes en el experimento de lixiviación	98
4.5.2. Disolución del lodo pirítico en la columna saturada I	99
4.5.3. Disolución del lodo pirítico en la columna saturada II	101
4.6. RESUMEN Y CONCLUSIONES	105
CAPÍTULO 5: UTILIZACIÓN DE CENIZAS VOLANTES PARA MEJORAR LA CALIDAD DE LOS DRENAJES ÁCIDOS DE MINA GENERADOS POR OXIDACIÓN DEL LODO PIRÍTICO EN LA ZONA NO SATURADA	107
5.1. INTRODUCCIÓN	109
5.2. METODOLOGÍA	111
5.2.1. Diseño experimental	111
5.2.2. Metodología analítica	113
5.3. CÁLCULOS PARA LA INTERPRETACIÓN DE LOS DATOS	114
5.3.1. Resultados experimentales	114
5.3.2. Cálculo de las concentraciones esperadas de azufre y hierro	115
5.4. RESULTADOS	116
5.4.1. Evolución temporal del pH, conductividad y Eh	116
5.4.2. Evolución temporal de las concentraciones de azufre y hierro	117
5.4.3. Evolución temporal de las concentraciones de aluminio, cobre, plomo, zinc, arsénico y manganeso	120

5.4.4. Evolución temporal de las concentraciones de calcio, potasio, sodio y magnesio	122
5.4.5. Caracterización mineralógica de las columnas	123
5.5. INTERPRETACIÓN	126
5.5.1. Columna 1	126
5.5.2. Columna 2	127
5.5.3. Columna 3	132
5.5.4. Columna 4	134
5.6. DISCUSIÓN	137
5.7. RESUMEN Y CONCLUSIONES	140
CAPÍTULO 6: MINERALOGÍA DE LOS PROCESOS DE FORMACIÓN DE UN <i>HARDPAN</i> EN LA INTERFASE ENTRE LODO PIRÍTICO Y CENIZAS VOLANTES	143
6.1. INTRODUCCIÓN	145
6.2. METODOLOGÍA	147
6.3. RESULTADOS DE LA LIXIVIACIÓN	148
6.3.1. Evolución temporal del pH y conductividad	149
6.3.2. Evolución temporal de las concentraciones de azufre y hierro	149
6.3.3. Evolución temporal de las concentraciones de aluminio, cobre, plomo, zinc, arsénico y manganeso	150
6.3.4. Evolución temporal de las concentraciones de calcio, potasio, sodio y magnesio	151
6.4. CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA	151
6.4.1. Niveles de cenizas volantes	152
6.4.2. Niveles neoformados	154

6.5. DISCUSIÓN	157
6.5.1. Columna 5	157
6.5.2. Evolución temporal de las columnas 2, 3 y 4	162
6.6. RESUMEN Y CONCLUSIONES	163
6.7. POSIBLES APLICACIONES FUTURAS	164
CAPÍTULO 7: CONCLUSIONES GENERALES	169
BIBLIOGRAFÍA	177
ANEXOS	195
A.1. METODOLOGÍA Y TÉCNICAS ANALÍTICAS	197
A.2. RESULTADOS EXPERIMENTALES	215
A.3. FOTOGRAFÍAS DE LOS EXPERIMENTOS	239
A.4. TABLA DE MINERALES	247

RESUMEN

La explotación de los recursos minerales ha sido una de las actividades esenciales para el desarrollo de la humanidad. Sin embargo, la intrusión humana en el medioambiente produce alteraciones adversas que siempre acaban endeudando al hombre con la naturaleza. Un claro ejemplo es la Faja Pirítica Ibérica (FPI), situada en el extremo suroeste de la Península Ibérica. Es una de las mayores provincias metalogénicas de sulfuros masivos del mundo. La riqueza minero-metalúrgica de la región ha sido el sostén económico de numerosas civilizaciones asentadas desde tiempos prehistóricos. La intensa actividad minera ha supuesto la producción de una considerable cantidad de residuos que han provocado el deterioro ambiental de la zona en todas sus acepciones: degradación del suelo, contaminación de los recursos hídricos, disminución de la biodiversidad, e incluso, contaminación atmosférica en algunos momentos de la historia. El principal problema medioambiental deriva de la oxidación de los sulfuros contenidos en tales residuos. Este proceso conlleva la producción de un lixiviado extremadamente ácido y con elevados contenidos en sulfato, metales y metaloides que se conoce como Drenaje Ácido de Mina (AMD). El AMD es la principal fuente de contaminación de la red de drenaje natural de la FPI (ríos Tinto y Odiel) y del Estuario de Huelva.

La presente Tesis Doctoral examina el proceso que controla la atenuación de la oxidación de un lodo pirítico (72% de pirita), residuo minero de la FPI, usando el potencial neutralizador de las cenizas volantes procedentes de la Central Térmica de Los Barrios (Cádiz, S España). Con este fin, se ha realizado un estudio experimental de laboratorio antes de efectuar un futuro tratamiento en campo. Este estudio incluye un experimento de lixiviación de cenizas volantes y experimentos de flujo continuo, para comprender el comportamiento de ambos materiales por separado bajo condiciones de lixiviación. Posteriormente, se presenta una serie de experimentos en columnas saturadas y no saturadas para simular la oxidación del lodo y la producción de AMD, y para evaluar el efecto de la adición de cenizas volantes en tales procesos.

El experimento de lixiviación de cenizas volantes mostró que después de lixiviar este material con una solución ligeramente ácida (agua Millipore MQ; pH 5.6), el pH aumentó a 10.2 aproximadamente. Por tanto, la adición de cenizas volantes a un residuo minero hace suponer que la lixiviación de este último se produciría a pH básico. Ca, Si, Mg, Al y S fueron los principales elementos liberados durante la disolución de las cenizas. Aunque también se lixivian otros metales minoritarios en solución, la utilización de esta sustancia no aumenta significativamente la concentración de metales en las aguas ya contaminadas por drenaje ácido de mina.

Los experimentos de flujo continuo se llevaron a cabo para calcular la velocidad de oxidación disolutiva del lodo pirítico en condiciones alcalinas (simulando la adición de cenizas volantes). En estas condiciones, el Fe liberado de la oxidación de la pirita precipita totalmente como un oxihidróxido férrico (ferrihidrita y/o fases amorfas de Fe^{3+}). En dos experimentos sin agitación, los precipitados férricos formaron revestimientos sobre la superficie de la pirita que previnieron la interacción entre los agentes oxidantes y

los granos, deteniendo el proceso de oxidación. Este proceso es conocido como microencapsulación de pirita. Mientras que en dos experimentos de flujo continuo agitado, la agitación previno que los precipitados de Fe revistiesen a los granos de pirita; y la velocidad de disolución del lodo fue $9.0 \pm 0.2 \times 10^{-11} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, calculado según la liberación de sulfato acuoso en el estado estacionario.

En los experimentos en columna saturada, la disolución del lodo fue examinada a pH ácido y básico, y bajo condiciones atmosféricas. En un experimento en columna saturada rellena con el lodo pirítico, la oxidación de pirita se produjo favorablemente a pH de 3.7 aproximadamente. Como la lixiviación de cenizas volantes incrementa el pH a valores básicos, en una columna saturada rellena de un nivel inicial de cenizas volantes y un nivel de lodo pirítico, la disolución de pirita tuvo lugar a pH de 10.45 aproximadamente. En este experimento, el Fe precipitó completamente y se produjo la atenuación del proceso de oxidación del lodo en estas condiciones. La atenuación fue probablemente producida por la precipitación del Fe liberado sobre la superficie de la pirita formando revestimientos férricos, que detuvieron el proceso de oxidación (como en los experimentos de flujo continuo sin agitación).

No obstante, la oxidación de los sulfuros en los ambientes mineros de la FPI se produce en condiciones no saturadas. La continua difusión de oxígeno favorece la intensa oxidación de pirita y de otros sulfuros metálicos (arsenopirita, calcopirita, esfalerita, galena, etc.) que origina lixiviados con concentraciones de sulfato y metales mucho más elevadas que las producidas bajo condiciones de saturación. En este trabajo, el proceso de oxidación de los sulfuros en las escombreras mineras de la FPI, la generación de AMD, y el uso potencial de cenizas volantes para neutralizar la acidez y reducir el contenido en metales de los lixiviados, también han sido estudiados mediante experimentos en columnas no saturadas bajo condiciones atmosféricas. Los resultados obtenidos mostraron que: (1) un experimento en columna no saturada rellena de lodo pirítico con irrigación artificial lixivió un drenaje ácido (pH aprox. 2) con elevadas concentraciones de sulfato, hierro y metales (AMD); (2) experimentos en columna no saturada rellenas con lodo pirítico y cenizas volantes lixiviaron un drenaje caracterizado por presentar elevados valores de pH ($7.5 < \text{pH} < 11$), muy bajos contenidos en sulfatos, y ausencia de hierro y otros metales en solución; (3) en el interior de las columnas con cenizas volantes, la disolución oxidativa de pirita a elevado pH (consecuencia de la lixiviación de las cenizas volantes) favoreció la precipitación de metales (principalmente Fe), el revestimiento de los granos de pirita y la atenuación de la oxidación (como en condiciones saturadas); (4) además del revestimiento de hidróxidos férricos, la precipitación de otros minerales en la interfase entre el residuo pirítico y las cenizas volantes puede favorecer el desarrollo de un *hardpan*, que aísla al residuo minero de los procesos de meteorización, ayudado por la cementación de las cenizas volantes.

Definitivamente, la adición de cenizas volantes al lodo pirítico mostró una mejora en la calidad de los drenajes ácidos y el desarrollo de mecanismos (revestimientos férricos y formación de un *hardpan*) que pueden prevenir la producción de AMD a largo plazo. La extrapolación de estos experimentos al campo puede suponer la recuperación de numerosos focos de contaminación y la disminución del aporte de contaminantes que se transportan a través de los sistemas fluviales de la región hasta el Océano Atlántico.

ABSTRACT

The exploitation of mineral resources has been one of the essential activities for the development of the humanity. However, the human intrusion in the environment produces adverse alterations that always finish getting into debt to the man with the nature. A clear example of this is the Iberian Pyrite Belt (IPB), located in the southwest corner of the Iberian Peninsula. It is one of the largest metallogenetic provinces of massive sulphides in the world. The mining-metallurgical wealth of the region has been the economic support of numerous civilizations seated from prehistoric times. The intense mining activity has supposed the production of a considerable amount of residues which have caused the environmental deterioration of the zone in all its meanings: soil degradation, water resources pollution, biodiversity decrease, and even, atmospheric pollution in some moments of the history. The main environmental problem derives from the sulphide oxidation contained in the aforementioned residues. This process supposes the production of an extremely acid leachate with high contents of sulphate, metals and metalloids known as Acid Mine Drainage (AMD). The AMD is the main pollution process of natural watercourses in mining environments of the IPB (rivers Tinto and Odiel) and of the Estuary of Huelva.

The present Ph. D. Thesis examines the processes that control the oxidation attenuation of a pyrite-rich sludge, a mine residue from the IPB, by the buffer capacity of a fly ash from Los Barrios power station (Cádiz, S Spain). For this purpose, an experimental study in laboratory has been carried out before effecting a future treatment in field. This study includes a fly ash leaching test and flow-through experiments with the pyritic sludge, to understand the behaviour of both materials separately under leaching conditions. Later, a series of saturated and non-saturated column experiments are presented to simulate the sludge oxidation and AMD production, and to evaluate the effect of fly ash presence on the aforementioned processes.

The fly ash leaching test showed that after leaching this material with a slightly acidic solution (Millipore MQ water; pH 5.6), the pH raised up to 10.2 approximately. Therefore, the addition of fly ash to a mine residue has as a consequence that the leaching of the later would take place at basic pH. Ca, Si, Mg, Al and S were the main elements released by the fly ash dissolution. Although other minor metals are also leached in solution, the utilization of this substance do not increase significantly the metal concentrations in the waters already contaminated by acid mine drainage.

The flow-through experiments were carried out to calculate the oxidative dissolution rate of the pyritic sludge at alkaline conditions (simulating the fly ash addition). In these conditions, the Fe released during the pyrite oxidation precipitate totally as ferric oxyhydroxide (ferrihydrite and/or Fe³⁺ amorphous phases). In two non-stirred experiments, the iron precipitates formed Fe-coatings on the pyrite surfaces preventing the interaction between the oxidizing agents and the pyrite grains, and therefore halting the oxidation process. This process is known as pyrite microencapsulation. Whereas in two stirred experiments, stirring hindered the Fe precipitates to coat the pyrite grains, and the sludge dissolution rate was $9.0 \pm 0.2 \times 10^{-11}$ mol m⁻² s⁻¹, calculated according to the release of aqueous sulphate at the steady-state conditions.

In the solution-saturated column experiments, the sludge dissolution was examined at acidic and basic pH, and under atmospheric conditions. In a saturated column experiment filled with the pyritic sludge, pyrite oxidation occurred favourably at pH approx. 3.7. As the leachates of the fly ash rendered high basic pH, in a saturated column, consisting of an initial thick layer of fly-ash material and a layer of pyritic sludge, the pyrite dissolution took place at pH approx. 10.45. In this experiment, iron was depleted completely from the leaching solution and attenuation of the sludge oxidation was produced in this conditions. The attenuation was likely promoted by precipitation of iron released upon the pyritic surface forming Fe-coatings that halted the pyrite oxidation (as in the non-stirred flow-through experiments).

Nevertheless, the sulphide oxidation in the mining environment of the IPB is produced in non-saturated conditions. The continuous diffusion of oxygen favours the intense oxidation of pyrite and other metallic sulphides (arsenopyrite, chalcopyrite, sphalerite, galena, etc.) originating leachates with much higher concentrations of sulphate, metals and metalloids than the ones produced under saturated conditions. In this work, the oxidation process of sulphides in mine tailings of the IPB, the generation of AMD, and the potential use of the fly ash to neutralize the acidity and reduce the metal content of the drainage, have been also studied in non-saturated column experiments under atmospheric conditions. Obtained results show that: (1) a non-saturated column experiment filled with pyrite-rich sludge with artificial irrigation leached an acid drainage (pH approx. 2) with high concentrations of sulphate, iron and heavy metals (AMD); (2) non-saturated columns filled with sulphide sludge and fly ash leached a drainage characterized by high pH values ($7.5 < \text{pH} < 11$), very low sulphate content, and lack of iron and other metals in solution; (3) inside columns with fly ash, the pyrite oxidative dissolution at high pH (as a consequence of the leaching of fly ash) favours metals precipitation (mainly iron), the coating of pyrite grains and the oxidation attenuation (as in saturated conditions); (4) in addition to ferric hydroxide coating, the precipitation of other minerals in the interface between pyrite-rich sludge and fly ash may favour the development of a hardpan, which isolates the mining waste from the weathering processes, helped by the fly ash cementation.

Definitely, the addition of fly ash to a pyrite-rich sludge showed an improvement of the quality of the acid drainages and the development of mechanisms (iron coating and hardpan formation) that can prevent the AMD production in a long term. The extrapolation of these experiments to the field can suppose the remediation of numerous sources of pollution in the IPB and the decrease of the pollutant load that is transported through the fluvial systems of the region until the Atlantic Ocean.

1. INTRODUCCIÓN

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1. GEOQUÍMICA DEL DRENAJE ÁCIDO DE MINA

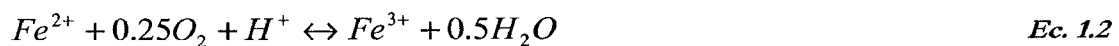
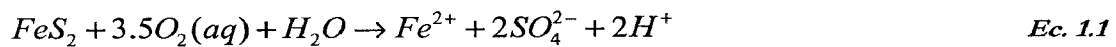
Los residuos mineros constituyen el mayor volumen de materiales desechados por el hombre (ICOLD, 1996). Los minerales que componen estos residuos son químicamente estables bajo las condiciones geológicas de formación, sin embargo, algunas de estas fases pueden ser químicamente inestables cuando son extraídas y expuestas a condiciones atmosféricas. En concreto, los sulfuros presentan un elevado potencial para reaccionar con el oxígeno y el agua, y su meteorización implica una serie de reacciones geoquímicas y microbiológicas encadenadas cuyo resultado es la generación de drenajes extremadamente ácidos y con elevadas concentraciones de sulfato, metales¹ (hierro, cobre, plomo, zinc, etc.) y metaloides (arsénico, antimonio, etc.) (Lowson, 1982; Parker y Robertson, 1999; Younger et al., 2002). El drenaje ácido originado a partir de los sulfuros que se localizan en residuos derivados de la actividad minera (escombreras, balsas mineras, cortas, etc.) se denomina drenaje ácido de mina (*Acid Mine Drainage* o AMD). El AMD es una importante fuente de contaminación tanto de aguas superficiales como de aguas subterráneas, produciendo así una amenaza directa a la biota y al equilibrio ecológico.

¹ En el resto de la memoria el término “metales” hace referencia a metales y metaloides.

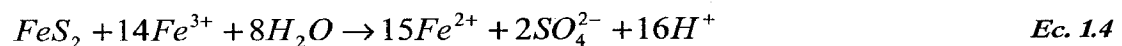
1.1.1. Oxidación de pirita y generación de AMD

La pirita aparece comúnmente asociada a depósitos de carbón y de menas metálicas. Es el sulfuro más abundante de la naturaleza, en consecuencia, los procesos que a continuación se exponen van referidos a este mineral. La meteorización de la pirita (y otros sulfuros) no sólo implica un proceso de disolución sino que éste también conlleva un proceso de oxidación (Moses et al., 1987; Domènech, 2001). El proceso de oxidación de pirita ha sido objeto de numerosos estudios debido a su importancia en la generación de drenajes ácidos de mina (algunas revisiones son ofrecidas por Lowson, 1982; Evangelou, 1995; Evangelou y Zhang, 1995; Nordstrom y Southam, 1997; Nordstrom y Alpers, 1999; y Rimstidt y Vaughan, 2003).

La oxidación de pirita en un medio acuoso puede ser expresada por medio de las siguientes reacciones (Singer y Stumm, 1970):



La oxidación de pirita por oxígeno disuelto (Ec. 1.1) produce SO_4^{2-} , Fe^{2+} y H^+ . El Fe^{2+} liberado en solución se oxida a Fe^{3+} de acuerdo con la reacción 1.2. La estabilidad del Fe^{3+} depende del pH. Para pH superiores a 3.5 aproximadamente, el Fe^{3+} se hidroliza formando un hidróxido férrico (ferrihidrita) que al ser insoluble precipita liberando más acidez (Ec. 1.3). Mientras que para pH inferiores a 3.5, el Fe^{3+} permanece mayoritariamente en solución, lo que le permite actuar como otro agente oxidante de la pirita según la siguiente ecuación (Ec. 1.4):



La reacción 1.4 implica una reducción de Fe^{3+} a Fe^{2+} , por tanto, para que pueda producirse debe existir una re-oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} por oxígeno disuelto (Ec. 1.2). Así, aunque en la reacción de oxidación de pirita por Fe^{3+} no intervenga el oxígeno disuelto éste es indispensable para que se pueda dar. En ambientes mineros (pH inferiores a 4.5) la oxidación de la pirita mediante Fe^{3+} es mucho más rápida que mediante oxígeno disuelto, y libera más protones, pero la reacción 1.2 que es la que controla la producción de Fe^{3+} es extremadamente lenta a pH próximos a 3 (Fig. 1.1).

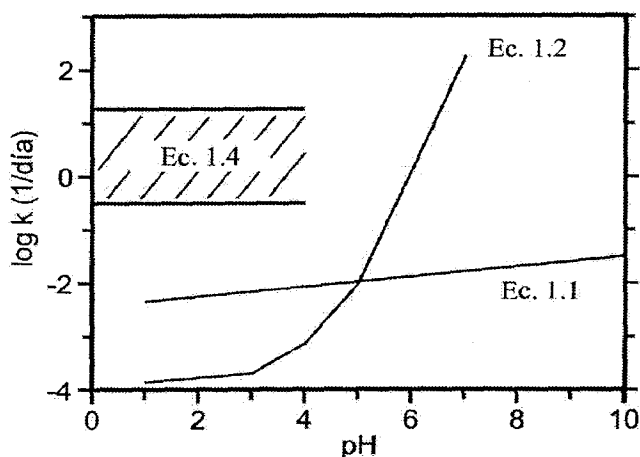
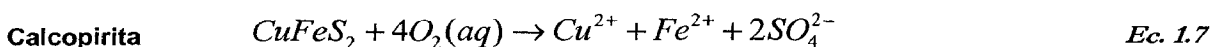
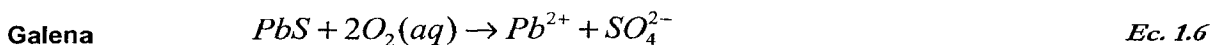
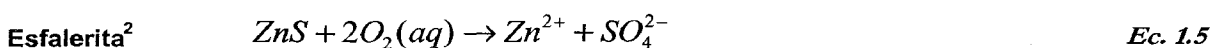


Fig. 1.1. Comparación de las velocidades en función del pH para las reacciones 1.1, 1.2 y 1.4 referidas en el texto (Nordstrom, 1982).

En los residuos mineros, es común que existan otros sulfuros metálicos además de pirita. La oxidación de estos sulfuros no necesariamente produce acidez pero sí libera otros metales en solución (ejemplos, Ecs. 1.5 a 1.7):



1.1.2. Influencia de las bacterias en la oxidación de pirita

Los procesos de oxidación de pirita se producen espontáneamente en la naturaleza. Sin embargo, experimentos de laboratorio en condiciones abióticas muestran como la velocidad es extremadamente lenta. En ambientes naturales, la presencia de algunas especies inorgánicas (arcillas, metales...) y fundamentalmente la actuación de bacterias catalizan, y por tanto, aumentan la velocidad de tales reacciones (Langmuir, 1997).

Las investigaciones sobre los procesos de oxidación biótica de la pirita se han centrado fundamentalmente en el estudio de las bacterias *Thiobacillus ferrooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans*, *Thiobacillus thiooxidans*, *Metallogenium*, y algunas otras. Si bien, los principales resultados se han obtenido del estudio de *T. ferrooxidans* (Schippers y Sand, 1999). Prácticamente desde el descubrimiento de esta bacteria en el AMD (Colmer y Hinkle, 1947), se

² La esfalerita puede contener hasta un 20% de Fe en su estructura.

discute la existencia de dos posibles mecanismos de oxidación biótica: reacciones metabólicas directas y reacciones metabólicas indirectas (Fig. 1.2).

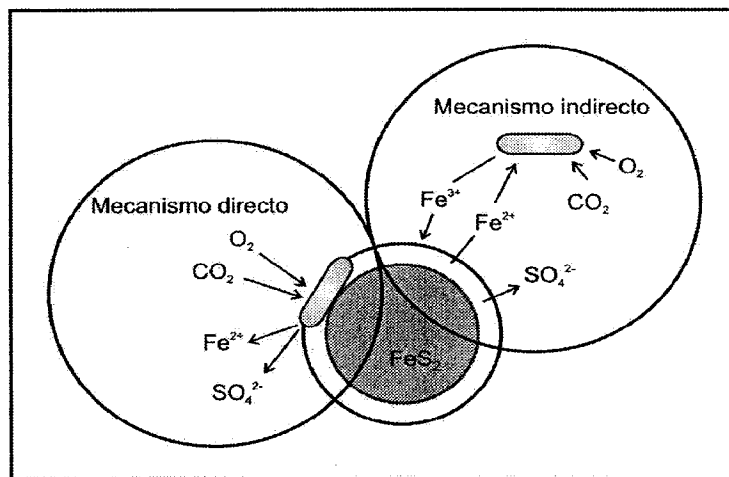
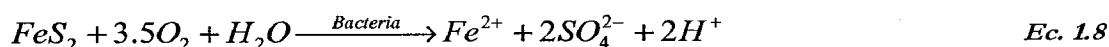
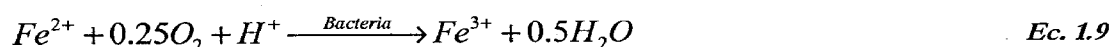


Fig. 1.2. Comparación del mecanismo de oxidación biótica directo e indirecto de pirita (Sand et al., 2001).

En el mecanismo directo, la superficie de la pirita se solubiliza a través de reacciones enzimáticas de oxidación (con oxígeno disuelto) producidas por el contacto físico entre la bacteria y el mineral (Ec. 1.8).



En el mecanismo indirecto, se asume que la bacteria no actúa directamente sobre la superficie del sulfuro, sino que cataliza reacciones próximas a dicha superficie. Anteriormente se comentó que a pH de aproximadamente 3 la reacción de oxidación del Fe^{2+} es muy lenta. Sin embargo, *T. ferrooxidans* actúa aumentando la velocidad de esta reacción, además la actividad de esta bacteria alcanza un máximo a estos valores de pH (Jaynes et al., 1984).



De esta forma, se incrementa la producción de Fe^{3+} , lo cual a su vez supone un incremento de la tasa de oxidación de la pirita según la reacción 1.4 con respecto a la reacción 1.1. La reacción 1.4 también implica la reducción de Fe^{3+} a Fe^{2+} . Este Fe^{2+} se vuelve a oxidar a Fe^{3+} por la actuación catalítica de los microorganismos según la reacción 1.9, constituyendo un ciclo de disolución de pirita. Como consecuencia de la actuación de estas bacterias, la oxidación de la pirita por Fe^{3+} es el principal mecanismo de producción de acidez en residuos mineros (Singer y Stumm, 1970).

1.1.3. Cinética y mecanismos de oxidación de pirita

La ley cinética de disolución oxidativa de pirita es una ecuación matemática que describe cómo de rápido se oxida dicho mineral. La determinación de esta ley es muy importante para cuantificar la velocidad de producción de protones, sulfato y hierro ferroso que posteriormente pueden ser transportados en solución por el AMD. Básicamente, la velocidad de oxidación de pirita en un medio acuoso está afectada por cuatro variables medioambientales: el pH y las concentraciones relativas de oxígeno disuelto, hierro férrico y hierro ferroso.

La cinética y los mecanismos de disolución oxidativa de pirita han sido motivo de numerosas investigaciones (Lowson, 1982; Goldhaber, 1983; Wiersma y Rimstidt, 1984; McKibben, 1984; Nicholson et al., 1988; Moses y Herman, 1991; Williamson y Rimstidt, 1994; Domènech, 2001). Estos autores realizaron diversos estudios enfocados a determinar la velocidad de oxidación disolutiva de pirita por oxígeno disuelto y hierro a diversos valores de pH. En general, la velocidad de oxidación de pirita aumenta con la concentración de iones férricos, y decrece con las concentraciones de iones ferrosos y protones. En todos estos trabajos se han propuesto diversas expresiones empíricas para la velocidad de oxidación de pirita. Sin embargo, la más aceptada en la actualidad es la de Williamson y Rimstidt (1994), quienes basados en trabajos propios y en otros resultados publicados previamente (McKibben, 1984; Moses y Herman, 1991; Smith y Shumate, 1970; y Nicholson et al., 1988) propusieron varias leyes cinéticas en función del agente oxidante.

Singer y Stumm (1970) sugirieron que el principal agente oxidante de pirita bajo condiciones ácidas es el Fe^{3+} . Mientras que el O_2 es el principal agente oxidante a pH cercanos a la neutralidad y superiores, debido a que en estas condiciones disminuye la solubilidad de hierro acuoso. No obstante, aunque en condiciones ácidas el principal agente oxidante sea el hierro, su actividad depende directamente de la concentración de oxígeno disuelto (Ec. 1.2), por ello las principales variables que realmente controlan el proceso de oxidación son el oxígeno disuelto en el agua y el pH (Nicholson, 1994). La ley empírica de disolución de pirita según la concentración de oxígeno disuelto y pH propuesta por Williamson y Rimstidt (1994) es (Ec. 1.10):

$$r = 10^{-8.19(\pm 0.1)} [\text{O}_2(\text{aq})]^{0.5(\pm 0.04)} [\text{H}^+]^{-0.11(\pm 0.01)} \quad \text{Ec. 1.10}$$

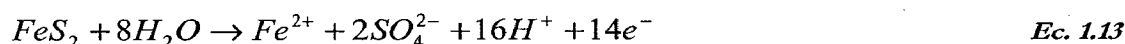
donde $r = d(\text{FeS}_2)/dt$ es la velocidad de destrucción de pirita en $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$. Esta ley empírica es aplicable para más de cuatro órdenes de magnitud de concentración de oxígeno disuelto (de $10^{-5.5}$ a $10^{-1.5}$ M) y para un amplio rango de pH (de 2 a 10). Ciminelli y Osseo-Asare (1995) contrastaron esta ley y la verificaron para valores de pH superiores a 12.5.

Para pH inferiores a 3 donde la actividad de hierro acuoso puede ser importante, Williamson y Rimstidt (1994) también dedujeron una ley empírica de oxidación de pirita por hierro acuoso en ausencia de oxígeno disuelto (Ec. 1.11) y cuando el oxígeno está presente junto con el hierro en solución (Ec. 1.12).

$$r = 10^{-8.58(\pm 0.15)} [Fe^{3+}]^{0.30(\pm 0.02)} [Fe^{2+}]^{-0.47(\pm 0.03)} [H^+]^{-0.32(\pm 0.04)} \quad \text{Ec. 1.11}$$

$$r = 10^{-6.07(\pm 0.57)} [Fe^{3+}]^{0.93(\pm 0.07)} [Fe^{2+}]^{-0.40(\pm 0.06)} \quad \text{Ec. 1.12}$$

Estas expresiones de velocidad de disolución fueron explicadas según un mecanismo de adsorción superficial, es decir, la oxidación se produce por la adsorción de los agentes oxidantes sobre la superficie reactiva de la pirita (Fornasiero et al., 1994). Sin embargo, el proceso de disolución de pirita también puede ser interpretado según un proceso electroquímico de transferencia de electrones entre un ánodo y un cátodo (Rimstidt y Vaughan, 2003). Este proceso redox consta de una semi-reacción de oxidación (reacción anódica) de pirita (Ec. 1.13):



y de una semi-reacción de reducción (reacción catódica) de oxígeno disuelto o Fe^{3+} , en función del agente oxidante que intervenga (Ecs. 1.14 y 1.15):



Holmes y Crundwell (2000) estudiaron la cinética de las semi-reacciones de oxidación y reducción independientemente usando técnicas electroquímicas de voltimetría. En este estudio determinaron cómo la velocidad de disolución de la pirita depende del pH y de la concentración de oxígeno disuelto (Ec. 1.16), y del pH y de la concentración de hierro acuoso (Ec. 1.17):

$$r = k[O_2(aq)]^{0.5} [H^+]^{-0.18} \quad \text{Ec. 1.16}$$

$$r = k[H^+]^{-0.5} \left(\frac{k_{Fe^{3+}} [Fe^{3+}]}{k_{Fe^{2+}} [Fe^{2+}] k [H^+]^{-0.5}} \right)^{0.5} \quad \text{Ec. 1.17}$$

donde k es la constante de disolución de pirita, $k_{Fe^{2+}}$ es la constante de oxidación de Fe^{2+} y $k_{Fe^{3+}}$ es la constante de reducción de Fe^{3+} . De las expresiones cinéticas derivadas de las reacciones

electroquímicas también se deduce que la velocidad de disolución de pirita se incrementa con la concentración de Fe^{3+} y con el aumento del pH, y disminuye con la concentración de Fe^{2+} . De hecho, son muy similares a las obtenidas por Williamson y Rimstidt (1994), especialmente las ecuaciones que dependen de la concentración de oxígeno disuelto y del pH (Ecs. 1.10 y 1.16).

1.1.4. Mecanismos de neutralización de acidez en escombreras mineras

La solubilidad de los metales pesados es fuertemente dependiente del pH. Los drenajes resultantes de la oxidación de los sulfuros son ácidos y los metales liberados son transportados disueltos en solución, llegando a ser muy móviles e incluso biodisponibles. Sin embargo, el aumento del pH supone la disminución de la solubilidad de estos metales y la precipitación de hidróxidos metálicos. Como se muestra en la Figura 1.3, a pH próximos a la neutralidad se alcanzan los valores mínimos de solubilidad para los metales trivalentes (p.e. Al, Fe y Cr), y a pH alcalinos se alcanzan los valores mínimos para los metales divalentes (p.e. Cu, Mn, Pb y Zn). No obstante, para pH muy elevados (superiores a 12) la solubilidad de los metales aumenta nuevamente.

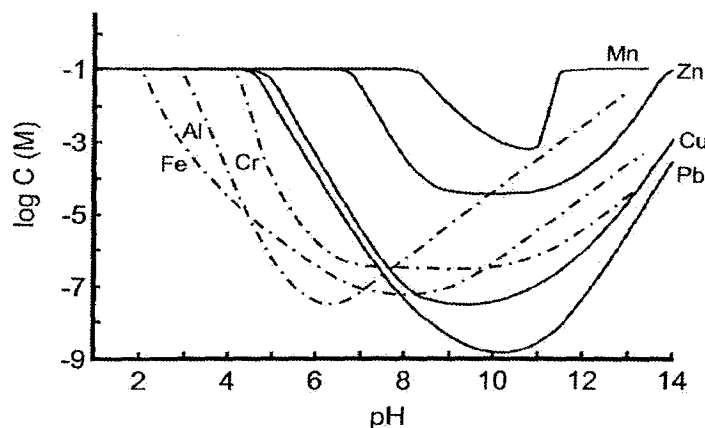
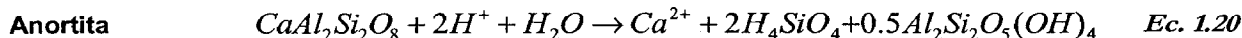
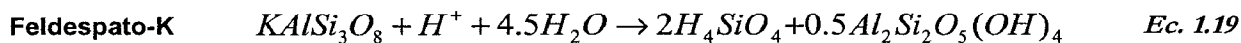


Fig. 1.3. Variación de la concentración de metales (Al, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb y Zn) en equilibrio con el hidróxido metálico correspondiente. Datos termodinámicos de Wateq4f. La concentración asumida de cada metal es de 0.1 M en ausencia de hidróxidos. Modificado de Cortina et al. (2003).

La interacción de los drenajes ácidos de mina con los minerales de la ganga de los residuos mineros resulta en un incremento del pH de las soluciones y en la atenuación natural de la contaminación por metales (Blowes et al., 2004). El aumento de pH y la retención de metales se deben fundamentalmente a la presencia de minerales carbonatados y aluminosilicatados cuya disolución favorece la consumición de acidez. Algunas de las reacciones de neutralización de acidez que se producen en escombreras mineras son:



El principal papel en la mejora natural de la calidad de los drenajes ácidos lo ejerce la presencia de minerales carbonatados, fundamentalmente calcita, en las escombreras. La disolución de estos minerales es lo suficientemente rápida como para que se encuentren en equilibrio con las soluciones y se alcancen valores de pH próximos a la neutralidad. Por ejemplo, se han observado condiciones de pH neutro en algunas escombreras que derivan de la extracción de oro y que además de presentar sulfuros presentan una gran cantidad de minerales carbonatados (Blowes, 1990; McCreadie et al., 2000). A pH neutro se produce principalmente la precipitación de Fe como hidróxido férrico (Fig. 1.3). A pesar de que la precipitación del resto de metales, fundamentalmente de metales divalentes, no se favorece a estos valores de pH (Fig. 1.3), la adsorción superficial y coprecipitación de estos contaminantes en los precipitados férricos son mecanismos que también juegan un papel muy importante en la inmovilización y atenuación de la contaminación (Stumm y Sulzberger, 1992; Webster et al., 1994; McGregor et al., 1998; entre otros). Por otro lado, la disolución de aluminosilicatos no es lo suficientemente rápida, y aunque contribuyen a la neutralización general de la acidez generada en las escombreras, estos minerales por si solos no son capaces de tamponar las soluciones a un pH elevado.

1.2. TRATAMIENTOS PREVENTIVOS

Existen numerosas investigaciones enfocadas al estudio de la mejora de la calidad del agua de los drenajes ácidos que se originan en los entornos mineros. Los trabajos existentes hasta el momento pueden ser clasificados en dos categorías: (1) los enfocados al tratamiento *sensu stricto* de las aguas ácidas; y (2) los enfocados al tratamiento de los residuos sulfurosos para evitar que sigan produciendo aguas ácidas.

1.2.1. Tratamiento del drenaje ácido de mina

El tratamiento *sensu stricto* de las aguas ácidas de mina se puede subdividir a su vez en dos tipos: tratamiento activo y tratamiento pasivo (Younger et al., 2002). El tratamiento activo se basa en la mejora de la calidad del agua por métodos que requieren el suministro continuo de energía

artificial y/o reactivos bio(químicos). Las técnicas de tratamiento activo más comunes son la oxidación de las aguas ácidas para transformar los metales solubles en sus formas oxidadas menos solubles, la adición de reactivos alcalinos (p.e. $\text{Ca}(\text{OH})_2$) para incrementar el pH y la sedimentación para eliminar sólidos metálicos precipitados y que se transportan en suspensión. El tratamiento activo, aunque eficaz, suele ser muy caro debido al elevado coste de los equipos, de los reactivos químicos y de la mano de obra continua (Kleinmann, 1990; Phipps et al., 1991; Skousen et al., 1998).

El tratamiento pasivo es una alternativa al activo y se basa en la mejora de la calidad del agua usando únicamente fuentes de energía disponibles de forma natural (gravedad, energía metabólica de microorganismos, fotosíntesis). El tratamiento pasivo no requiere la adición continua de reactivos químicos ni un mantenimiento continuado del mismo (aunque sí regular). Los tipos de sistemas de tratamiento pasivo más comunes son los humedales (p.e. Hedin et al., 1994; Skousen et al., 1998), los drenes de caliza anóxicos (Turner y McCoy, 1990), las barreras reactivas permeables (Blowes et al., 2000) y los sistemas de reducción y producción de alcalinidad (Kepler y McCleary, 1994; Watzlaf, 1997). Por ejemplo, los sistemas de reducción y producción de alcalinidad (*Reducing and Alkalinity-Producing System* (RAPS)) se basan en hacer circular un flujo de agua ácida a través de reactores biogeoquímicos que contienen una mezcla de materia orgánica y caliza. La mejora de la calidad de las aguas ácidas se produce por acción combinada de la reducción bacteriana del sulfato y de la disolución de la caliza (Younger, 2002).

1.2.2. Tratamiento de escombreras mineras

La neutralización de acidez y la retención de metales en las escombreras mineras se producen de forma natural debido a la presencia de minerales carbonatados y aluminosilicatos tal como se comentó anteriormente. Sin embargo, en numerosos ambientes mineros derivados de la extracción y procesamiento de depósitos de sulfuros metálicos, el contenido en sulfuros excede la capacidad neutralizadora de los minerales de la ganga (Jurjovec et al., 2002). En estos residuos mineros, la adición de sustancias alcalinas es el tratamiento más utilizado para la neutralización de acidez y la disminución del contenido de contaminantes transportados en el drenaje ácido.

La presencia de sustancias alcalinas en residuos mineros favorece la oxidación de pirita (y otros sulfuros minoritarios) a valores de pH elevados, lo cual tiene un doble efecto positivo. Por un lado, la acidez se neutraliza y la solubilidad del Fe liberado durante la oxidación de pirita disminuye. El Fe^{2+} se oxida a Fe^{3+} , proceso rápido a pH alcalino, y precipita como un hidróxido férrico, eliminando a éste y a otros metales (por coprecipitación y/o adsorción) de la solución. Y

por otro lado, la precipitación inmediata de las fases férricas tiene lugar sobre la superficie de la pirita, originando un revestimiento que puede afectar a la velocidad de disolución del mineral, hasta el punto de inhibirla. Este proceso, descrito originalmente por Warren (1956), fue definido como microencapsulación de pirita por Evangelou (1995).

La técnica más común empleada es la adición de carbonatos (Nicholson et al., 1988, 1990; Mylona et al., 2000; entre otros). Mylona et al. (2000) mostraron la eficacia de los procesos de microencapsulación en la inhibición de la generación de acidez por adición de caliza a un residuo rico en pirita en ensayos en columna. Sin embargo, existen algunas investigaciones que cuestionan la efectividad de la adición de carbonatos para prevenir la oxidación de residuos mineros (Hood, 1991; Evangelou y Huang, 1993; Evangelou et al., 1998; entre otros). Estos autores proponen que en ambientes neutros y alcalinos, HCO_3^- y CO_3^{2-} reaccionan con la superficie de la pirita y forman algunos complejos que incrementan la velocidad de oxidación abiótica de dicho mineral. La microencapsulación es un fenómeno que también se manifiesta con el empleo de otros reactivos. Vandiviere y Evangelou (1998) y Evangelou (2001) proponen la adición de una solución alcalina constituida por agua oxigenada (H_2O_2), acetato sódico (NaOAc) y fosfato diácido de potasio (KH_2PO_4) o ácido silícico (H_4SiO_4) para la microencapsulación de residuos piríticos y la inhibición del proceso de oxidación.

Existen otros ensayos encaminados a prevenir o retardar la producción de AMD. Así, Farah et al. (1997) propusieron la aplicación de aislantes fabricados con cemento o resinas naturales sobre residuos mineros dispuestos en enormes pilas expuestas a condiciones de meteorización natural. Ambos tipos de aislantes forman una capa cuya principal función es la de proteger a los residuos de su oxidación, y por tanto, retardar la generación de AMD. Los aislantes con cemento son menos efectivos que las resinas naturales, ya que éstos forman una película que es susceptible de astillarse y escamarse siendo incapaz de resistir los efectos de la meteorización. Estos autores también realizaron ensayos en columnas con los mismos materiales y, además de producirse el aislamiento de los residuos mineros, la adición de los aislantes supuso la neutralización de los drenajes ácidos producidos.

1.3. MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS

El desarrollo social y económico del suroeste de la Península Ibérica (principalmente la provincia de Huelva) ha estado fuertemente asociado a la intensa actividad minera en la Faja Pirítica Ibérica (FPI). La FPI se localiza en la Zona Sud-Portuguesa (ZSP) del Macizo Ibérico. Es una de las mayores provincias metalogénicas de sulfuros masivos del mundo y se caracteriza por presentar

un elevado número de depósitos de sulfuros polimetálicos gigantes y supergigantes, con unas reservas originales del orden de 1700 Mt (Sáez et al., 1999). Las labores mineras que se han desarrollado en la FPI se remontan al Tercer Milenio a.C. (Nocete et al., 2005). Sin embargo, en la actualidad la actividad prácticamente ha cesado y la única herencia para la población de la región es la existencia de más de 100 minas abandonadas y aproximadamente 2×10^8 m³ de residuos distribuidos en escombreras, balsas mineras, etc. (Fig. 1.4).

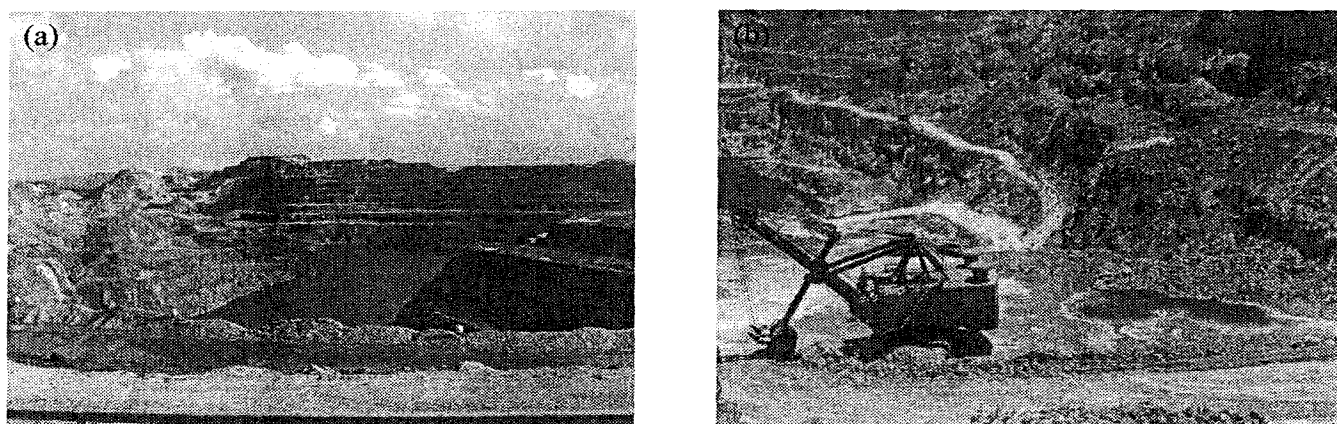


Fig. 1.4. Fotos de las cortas mineras de (a) Cerro Colorado (Riotinto) y (b) Filón Norte (Tharsis).

El enorme volumen de residuos mineros de la FPI ha producido un impacto paisajístico muy severo. No obstante, el principal problema medioambiental es la producción de AMD derivada de la oxidación superficial de los sulfuros que están contenidos en estos residuos. Estos lixiviados ácidos y con elevado contenido en metales son drenados por los ríos Tinto y Odiel, provocando su total contaminación (Fig. 1.5).

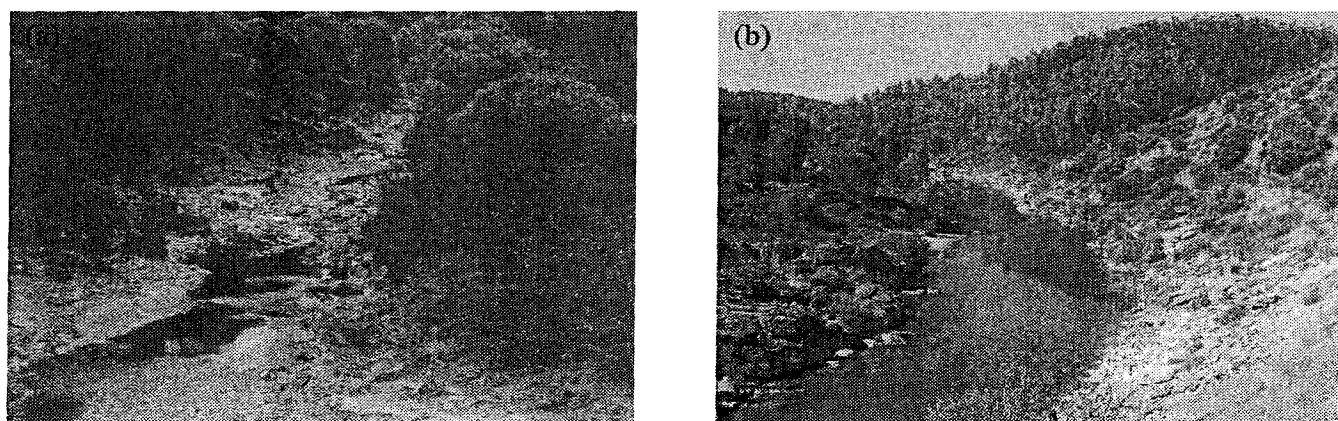


Fig. 1.5. Fotos de los ríos (a) Tinto y (b) Odiel.

Los ríos Tinto y Odiel desembocan en el Estuario de Huelva, el cual forma parte de una marisma costera conocida como Marismas del Odiel, una Reserva Natural muy importante que fue

declarada como Reserva de la Biosfera por la UNESCO en 1983, y que es famosa porque acoge a una enorme cantidad de aves migratorias durante el invierno. Por ello, el gobierno español firmó el acuerdo RAMSAR para incluir a Marismas del Odiel como zona húmeda a proteger a nivel internacional. Sin embargo, esta área está recibiendo directamente los contaminantes transportados por ambos ríos, y que posteriormente son distribuidos por el Golfo de Cádiz.

La transferencia de acidez y metales tóxicos al sistema estuarino Tinto-Odiel y al Golfo de Cádiz ha sido objetivo de numerosas investigaciones (Elbaz-Poulichet et al., 1999, 2001; Borrego et al., 2002; Sáinz et al., 2002, 2004; Olías et al., 2004; Sánchez España et al., 2005). Los niveles de contaminación son tan extremos que ambos ríos y el estuario pueden ser considerados como uno de los sistemas acuáticos más contaminados del mundo. Sáinz et al. (2004) calcularon la contribución fluvial de metales pesados (Cu, Zn, Mn, Cr, Ni, Cd, Pb y As) al Estuario de Huelva para el periodo de 1988 a 2001. Estos autores obtuvieron una descarga de contaminantes media de 895.1 kg/h para el total de metales y de 8.7 kg/h para los metales con toxicidad más elevada (As, Cd y Pb). La mayor parte de estos contaminantes se depositan en el estuario, y el resto es dispersado por las corrientes costeras del Golfo de Cádiz, llevando una parte de los metales al Mar Mediterráneo a través del Estrecho de Gibraltar (Elbaz-Poulichet et al., 2001).

La contaminación por AMD en los sistemas fluviales ha reducido la vida acuática únicamente a la existencia de microorganismos adaptados a este tipo de ambientes extremos. Sin embargo, el Estuario de Huelva y el Golfo de Cádiz contienen una importante riqueza pesquera. No obstante, los elevados contenidos de metales tóxicos están produciendo algunos efectos bioquímicos en peces y bivalvos debido a la acumulación de metales en dichos organismos (Rodríguez-Ariza et al., 1992, 1993; Sarasquete et al., 1997; Funes et al., 2006; y otros). Cajaraville et al. (2000) propusieron la identificación de estas alteraciones biológicas como biomarcadores para la evaluación de los niveles de contaminación en esta zona costera de la Península Ibérica. Este estrés ecológico puede resultar en un descenso de la reproducción y la esperanza de vida de los organismos, causando un descenso en la biodiversidad. Además, la transferencia de metales a través de la cadena alimenticia podría incluso afectar a la salud humana (USEPA, 1994, 1999).

El motivo para el desarrollo de una investigación relacionada con esta gran problemática es el interés creciente por el medio ambiente y en particular por la recuperación de posibles recursos naturales que en la actualidad están siendo afectados. La Junta de Andalucía ya promovió algunos intentos para reducir el impacto ambiental que sobre los ríos Tinto y Odiel produce la generación de aguas ácidas de mina (Serrano et al., 1995). Las diferentes técnicas aplicadas se centraron básicamente en el tratamiento pasivo de las aguas ácidas de mina mediante la construcción de humedales y drenes de caliza anóxicos (Viñas y López Fernández, 1994). Sin embargo, el

tratamiento supuso un elevado coste económico y los resultados obtenidos fueron del todo desalentadores (Sánchez España et al., 2005).

El tratamiento *sensu stricto* de las aguas ácidas de mina que se originan en los entornos de la FPI es una solución a muy corto plazo. La extrema acidez y elevada concentración de metales de estos drenajes saturan rápidamente los sistemas de tratamiento (humedales, drenes de caliza anóxicos u otros tipos) que sólo actúan durante cortos periodos de tiempo. Por lo que se requiere un continuo mantenimiento y elevados costes económicos, y aún así, la recuperación sería prácticamente inviable. La principal actuación para la mejora de la calidad es el tratamiento de los residuos sulfurosos que son la fuente de producción de este tipo de aguas. Existen dos posibles tratamientos eficaces: la adición de sustancias alcalinas y el aislamiento de los residuos. Ambos supondrían soluciones a largo plazo encaminadas a la inhibición de la oxidación de los sulfuros y la producción de AMD.

El principal objetivo de esta tesis es demostrar cómo la presencia de una sustancia alcalina en residuos mineros de la FPI podría suponer un aumento del pH de los lixiviados, la inmovilización de metales y la atenuación del proceso de oxidación por revestimiento o microencapsulación de los granos de pirita. Como se indicó previamente, la adición de caliza es el tratamiento más extendido, sin embargo, no el más eficaz porque determinadas especies carbonatadas pueden aumentar la oxidación abiótica de pirita en ambientes alcalinos. Por otro lado, el empleo de otros reactivos alcalinos (p.e. H_2O_2 y NaOAc) o de aislantes cementosos puede llegar a suponer un elevado coste económico y ambiental, ya que estos materiales son un recurso y no un residuo.

Las cenizas volantes han sido la sustancia alcalina utilizada para llevar a cabo esta investigación por los siguientes motivos:

- El carácter potencialmente neutralizador de acidez de las cenizas volantes ha sido demostrado en numerosos trabajos de investigación previos (Querol et al., 2001a; Potgieter-Vermaak et al., 2006; entre otros).
- Las cenizas volantes constituyen un importante residuo de las centrales térmicas, lo que supone un aliciente adicional del trabajo, ya que se pretende utilizar un residuo para neutralizar otro residuo.
- Las cenizas volantes empleadas proceden de la Central Térmica de Los Barrios (Cádiz) situada relativamente cerca de la FPI (Fig. 1.6). Esto favorece que el transporte del material no suponga un incremento excesivo en el coste de una posible operación de remediación.

- Las cenizas volantes se consideran como puzolanas artificiales con elevada capacidad de cementación. En consecuencia, la adición de cenizas volantes puede favorecer también el aislamiento de los residuos sulfurosos protegiéndolos de los procesos de meteorización.
- Alcalinidad y poder de cementación en un material que además es un residuo son características muy atractivas que hacen de las cenizas volantes el material potencialmente adecuado para la recuperación de los recursos hídricos de la FPI.

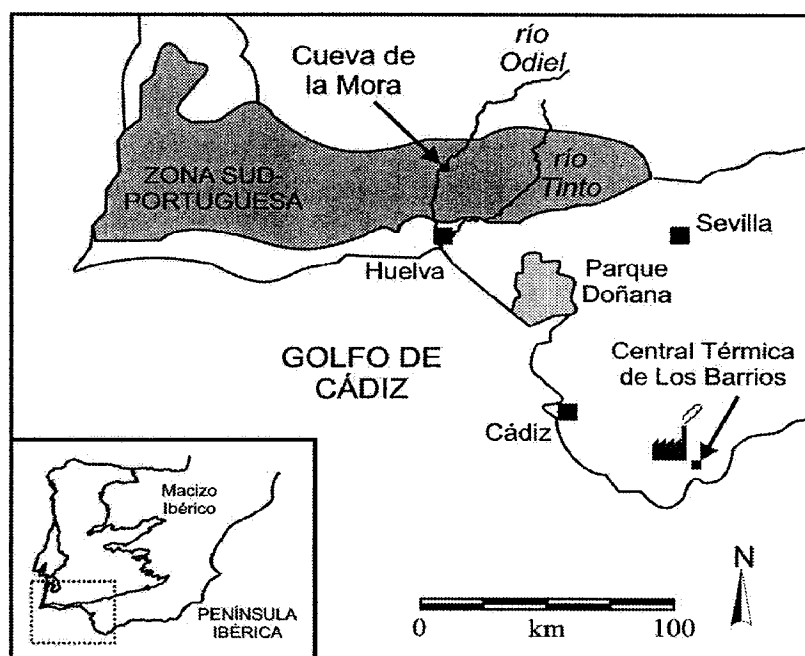


Fig. 1.6. Localización de Cueva de la Mora (Huelva) y de la Central Térmica de los Barrios (Cádiz).

Para lograr el principal objetivo establecido en esta tesis se han planteado una serie de objetivos particulares:

- I. Realizar una caracterización física, química y mineralógica de un residuo minero potencialmente productor de acidez: lodo pirítico de Cueva de la Mora (Huelva, FPI) y de las cenizas volantes de la Central Térmica de Los Barrios (Cádiz).
- II. Determinar la velocidad de disolución oxidativa del lodo pirítico a pH alcalino (simulando la adición de cenizas volantes) y estudiar cómo los procesos de microencapsulación pueden afectar a la velocidad de disolución del lodo, mediante experimentos de flujo continuo agitado y sin agitar.
- III. Confirmar el carácter fuertemente alcalino de las cenizas volantes de Los Barrios mediante experimentos de lixiviación en columna saturada.

- IV. Simular las condiciones de oxidación de los residuos mineros de la FPI en la zona saturada y no saturada mediante experimentación en columna. Los ensayos de lixiviación del lodo pirítico permitirán modelizar la composición química de las aguas ácidas que se originan en los entornos mineros y su evolución con el tiempo, bajo condiciones controladas en el laboratorio.
- V. Comprobar la eficacia de los procesos de neutralización y retención de metales en AMD por la adición de cenizas volantes al lodo pirítico también en experimentos de lixiviación en columna saturada y no saturada.
- VI. Estudiar la textura y la mineralogía de los materiales después de cada ensayo realizado, caracterizando con especial interés las fases neoformadas. El estudio de estas fases tiene una triple importancia: (1) son capaces de retener contaminantes que de otra forma irían en solución con el drenaje ácido; (2) pueden constituir revestimientos sobre los granos de los sulfuros que afecten a la cinética de disolución; y (3) también pueden precipitar en la interfase entre residuos mineros y residuos alcalinos actuando como una barrera física que sea capaz de impedir la entrada de oxígeno y resistir los procesos de meteorización que en definitiva son los que generan el AMD.
- VII. Realizar una modelización de los resultados obtenidos mediante diversos programas de ordenador: PHREEQC para una modelización termodinámica y RETRASO para una modelización de transporte reactivo (en condiciones saturadas).

2. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES

CAPÍTULO 2. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES

2.1. INTRODUCCIÓN

Los materiales utilizados para la realización de los ensayos que se describen en los Capítulos 3, 4, 5 y 6 de esta tesis, tal como se ha comentado en el capítulo anterior, son: un lodo pirítico procedente de una balsa de lodos situada en Cueva de la Mora (Almonaster, Huelva) y cenizas volantes de la Central Térmica de Los Barrios (Cádiz). Ambos materiales son residuos, es decir, se generan por la actividad humana y son desechados debido a su nula o escasa aplicación. El proceso de generación de ambos residuos, su procedencia y, en el caso de las cenizas volantes, sus posibles aplicaciones se describen en la primera parte de este capítulo.

El lodo pirítico y las cenizas volantes son residuos que además son químicamente distintos. El lodo pirítico es un material productor de acidez, mientras que las cenizas volantes son sustancias alcalinas, y por tanto, potencialmente neutralizadoras de acidez. En la segunda parte de este capítulo se describen las características químicas, mineralógicas y físicas de ambos residuos para comprender dónde reside su potencial productor o neutralizador de acidez.

2.2. ORIGEN DEL LODO PIRÍTICO Y DE LAS CENIZAS VOLANTES

2.2.1. Procedencia del Lodo Pirítico

2.2.1.1. Marco geológico de la provincia de Huelva e historia minera de la región

La provincia de Huelva comprende materiales geológicos diversos que pueden agruparse en dos conjuntos en función de su edad: materiales modernos al sur que constituyen el relleno de la Cuenca del Guadalquivir; y materiales antiguos al norte que constituyen parte del Macizo Ibérico (Fig. 2.1). Los materiales del Macizo Ibérico se pueden subdividir a su vez en la Zona de Ossa-Morena (ZOM) al norte y la Zona Sud-Portuguesa (ZSP) al sur. Los materiales más septentrionales de la ZSP se conocen como el Grupo Pulo do Lobo, el resto y por tanto la mayor parte de la ZSP en Huelva, constituyen la Faja Pirítica Ibérica (FPI).

La FPI presenta una serie estratigráfica muy compleja en la que se reconocen materiales de edades comprendidas entre el Devónico y el Carbonífero (Schermerhörn, 1971). En el muro de la serie se disponen los materiales del Grupo P-Q de edad Devónico Superior y constituidos fundamentalmente por una alternancia de filitas y cuarcitas. En el techo se localizan los materiales que conforman el Complejo volcano-sedimentario (CVS), cuya edad varía desde el Fameniense (muro) al Viscense medio (techo) y en el que se reconocen una gran variedad de litologías entre las que destacan la presencia de lavas riolíticas o riodacíticas, rocas volcánicas básicas, rocas piroclásticas, etc. y una fracción detrítica compuesta por areniscas y pizarras. Los materiales más modernos de la serie son conocidos como Facies Culm y están formados por una alternancia de grauvacas y pizarras (turbiditas) de edad Namuriense-Westfaliense.

La importancia de la FPI radica en que en el CVS se localizan un elevado número de yacimientos de sulfuros que la convierten en una de las provincias metalogénicas más importante del mundo, de hecho la actividad minera de la región ha sido muy intensa presentando unos 5000 años de historia. Las labores mineras en la FPI se remontan hasta el Periodo Calcolítico (Tercer Milenio a.C.), periodo en el que se reconocen procesos de fundición de óxidos y carbonatos (azurita y malaquita), procedentes de yacimientos supergénicos explotados en zanjas, para la obtención de cobre (Sáez et al., 2003; Nocete, 2004; Nocete et al., 2005). A finales de este periodo, la escasez de estos yacimientos y la falta de conocimientos para la extracción de este metal en sulfuros, supuso el cese de la minería hasta la Edad de Bronce (2000 a.C.). Además del cobre que se extraía de las sulfosales, en esta época se comenzó la fundición de la plata procedente de los minerales sulfatados ricos en plata y plomo característicos de la montera de oxidación de los sulfuros o gossan, y que se explotaban a partir de pozos y galerías (Salkield, 1987).

El interés por la plata fue el motor de la minería en las civilizaciones venideras. El gran auge del comercio en el periodo del Bronce Final (1.200-900 a.C.) favoreció el desarrollo de un pueblo nativo cuya economía se basaba en la explotación de plata denominado Tartessos (Salkield, 1987). Tras el decaimiento de esta civilización por el auge del comercio cartaginés, fue el Imperio Romano quien se interesó por la minería, lo que supuso un gran avance tecnológico y comercial. Se seguía extrayendo el mineral rico en plomo y plata procedente del *gossan*, pero las técnicas de copelación para la recuperación de la plata mejoraron con respecto a épocas anteriores. La minería seguía siendo de pozos y galerías aunque muchísimo más intensa, debido a los grandes conocimientos de exploración que demostraba esta civilización. Además de la plata, el cobre recuperó cierto esplendor en el siglo I d.C., y también se extrajo hierro, aunque el necesario para fabricar herramientas mineras. La actividad tartésica y romana supuso la producción de hasta 20 millones de toneladas de escorias de fundición (Rothenberg y Blanco Freijeiro, 1981).

A partir del siglo II d.C. las minas entraron en decadencia hasta el 1555, año en el que se descubrieron unos ricos filones de galena argentífera en las minas de Guadalcanal (Sevilla), despertando de nuevo la actividad minera y el interés de la corona, en ese momento gobernada por Felipe II. Comenzaron así nuevas exploraciones en búsqueda de plata, cobre, plomo y oro no sólo en el siglo XVI sino también en el XVII pero sin demasiado éxito (Poss, 1978).

En el siglo XVIII las minas existentes, tras pasar por numerosos empresarios y debido a diversas vicisitudes, llegaron a manos de la Real Hacienda (Poss, 1978). De este siglo cabe destacar la explotación de cobre mediante dos métodos, por un lado la cementación, en la que se recupera el cobre disuelto en las aguas ácidas de mina añadiendo chatarra de hierro, y por otro lado la calcinación de piritas a pie de pozo. La minería era de interior y en un principio centrada en pozos restaurados de épocas anteriores, aunque posteriormente se desarrollaron nuevos pozos y galerías de enormes dimensiones. La guerra de la Independencia supuso el cese de la minería.

A principio del siglo XIX y después de la guerra el país se encontraba en decadencia, sin embargo Inglaterra que en ese momento vivía la Revolución Industrial, y Francia demandaban grandes cantidades de cobre para la industria eléctrica y de azufre para la industria química. Esto supuso de nuevo el resurgir de las explotaciones de la FPI. La minería en un principio de interior paso a ser a cielo abierto con el desarrollo de grandes cortas. Existían dos grandes compañías, la de Tharsis y la de Riotinto, esta última vendida por el estado hacia el tercer cuarto de siglo a banqueros europeos que crearon en Londres *The Rio Tinto Company Ltd. (R.T.C.)* (Morral, 1990). A raíz de esto, Riotinto se convirtió en el mayor productor de piritas del mundo. El cobre se obtenía a partir de la calcinación del mineral al aire libre, como en el siglo XVIII, pero la práctica se llevó a cabo de una forma mucho más intensa y en enormes “teleras”. En las teleras, el azufre

se perdía por combustión y el cobre se recuperaba posteriormente mediante procesos de cementación (Pérez López, 1994). Esto supuso la liberación a la atmósfera de enormes cantidades de SO_2 que produjeron problemas ambientales de lluvias ácidas y problemas respiratorios en los habitantes de los pueblos más cercanos. En concreto Riotinto fue el más perjudicado y en él se vivieron manifestaciones y protestas hasta que la tostación al aire libre cesó.

La entrada del siglo XX supuso una “modernización” de las minas debido al avance tecnológico; cabe destacar la implantación de electricidad y la mejora de los métodos de excavación. Los procesos de tostación, prohibidos en el siglo anterior, también mejoraron y se realizaban en hornos cerrados con el fin de aprovechar los humos de SO_2 producidos para fabricar ácido sulfúrico, previniendo de esta forma las emisiones contaminantes. Además, la aparición de los procesos de flotación supuso una revolución radical en las técnicas metalúrgicas, ya que permitían obtener cobre a partir de leyes más bajas. Las guerras y la búsqueda de otras fuentes de materias primas supusieron oscilaciones en el mercado de cobre y pirita durante comienzos de siglo. Después de la II Guerra Mundial el estado español anuló los títulos de propiedad minera para la recuperación de las minas, aunque el mercado de la pirita como mena de azufre entró en crisis (Salkield, 1987). Sin embargo, la extracción de cobre aún era rentable y además se comenzaron a tratar otros minerales para la obtención de plomo y zinc mediante los procesos de flotación. A finales de siglo se produjo la crisis de la minería en la provincia de Huelva debido a la aparición de nuevas materias como el aluminio y a la puesta en funcionamiento de otras minas en países en vías de desarrollo. A excepción de varios permisos de exploración y dos proyectos en fase de preparación para la explotación (Aguas Teñidas y Cobre Las Cruces), la mayor parte de la actividad minera ha cesado casi por completo en la actualidad.

2.2.1.2. Origen del Lodo Pirítico

Monte Romero es uno de los complejos mineros habilitado por Asturiana de Zinc para la obtención de plomo y zinc en 1967. Las labores mineras han sido de interior y destacan Monte Romero propiamente dicho, pozo Solano y Romerita. Éste se localiza en Cueva de la Mora, aldea perteneciente al municipio de Almonaster la Real (provincia de Huelva) (Fig. 2.1). En Cueva de la Mora también se localizan dos pequeñas balsas mineras rellenas de lodos piríticos muy similares a los de Aznalcóllar (Fig. 2.2a). Estos lodos constituyen el residuo de pequeño tamaño de grano de los procesos de flotación para la obtención de concentrados de cobre, zinc y plomo procedentes del lavadero Romerita situado en la misma localidad. Este lavadero fue construido en 1970 por Asturiana de Zinc para el tratamiento de los minerales procedentes de la mina de la Romerita.

Comenzó por un proceso de flotación diferencial, aunque posteriormente pasó a un proceso de flotación global, tratando además mineral de la Mina San Telmo. Tras diversos acontecimientos paró definitivamente en Marzo de 1978. Las muestras objeto de este estudio han sido recogidas en la balsa de lodos piríticos situada más al este.

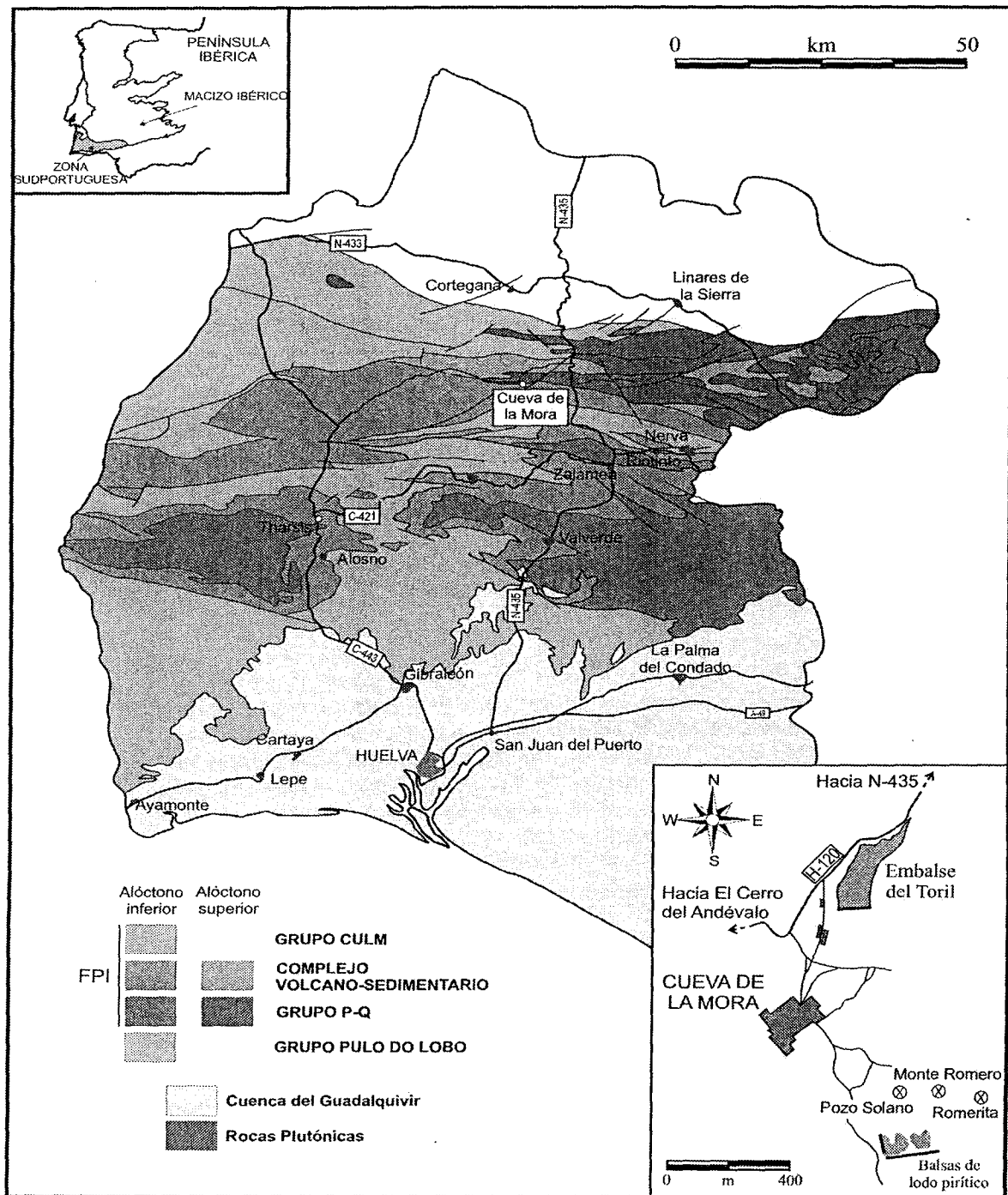


Fig. 2.1. Mapa Geológico de la Zona Sud-Portuguesa en la Provincia de Huelva y de localización de las balsas de lodo pirítico de Cueva de la Mora (modificado de Alonso-Chaves et al., 1999).

En los ambientes mineros, los residuos suelen estar compuestos por una elevada cantidad de estériles inertes y pequeñas cantidades de sulfuros que son las que acidifican los drenajes naturales de agua (Fig. 2.2b). En los experimentos que se realizarán en los Capítulos 4, 5 y 6, el residuo productor de acidez es el lodo pirítico de Cueva de la Mora. Sin embargo, éste presenta un tamaño de grano muy fino (ver apartado 2.5.2), por lo que se va a utilizar una mezcla homogénea constituida por un 10% de lodo pirítico y 90% de arena silíceo inerte (Merck KGaA, Darmstadt). Esta mezcla no sólo favorece el drenaje sino que se aproxima más a las condiciones naturales de generación de AMD.

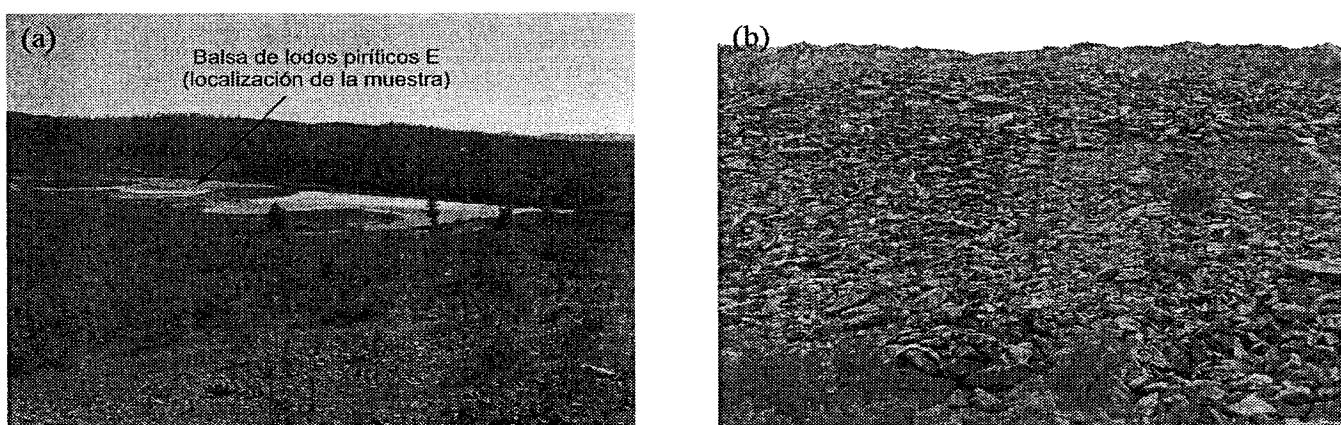


Fig. 2.2. Fotografías (a) de las dos balsas de lodo pirítico de Cueva de la Mora, y (b) de una escombrera de la FPI donde se observa la elevada porosidad del medio producto de la gran cantidad de estériles de mina (Filón Sur, Tharsis).

2.2.2. Procedencia de las Cenizas Volantes

2.2.2.1. Origen de las Cenizas Volantes

Las cenizas volantes empleadas para este trabajo proceden de la Central Termoeléctrica de Los Barrios (Fundación Sevillana Endesa), situada en la provincia de Cádiz. Para entender el origen de las cenizas volantes hay que especificar previamente cuales son los procesos de obtención de energía que se producen en las Centrales Térmicas. En general, una Central Térmica es aquella en la que se genera energía eléctrica a partir de la energía térmica procedente de un proceso de combustión. Las centrales convencionales emplean como materia prima los combustibles fósiles, siendo de entre ellos el carbón la principal fuente de energía. El esquema general de una central se muestra en la Figura 2.3 (Megía, 1998).

El combustible utilizado en la central de Los Barrios es carbón de tipo hulla (Alonso, 1990). El método que se emplea es la combustión de carbón pulverizado. Una vez molido el combustible

se inyecta mediante aire en una caldera de tipo supercrítico con circulación asistida donde se quema generándose un vapor a altas presiones (168 kg/m^2) y elevadas temperaturas ($540 \text{ }^\circ\text{C}$). Este vapor activa una turbina que es la que produce la energía eléctrica. El sistema de carbón pulverizado es el método más extendido del mundo.

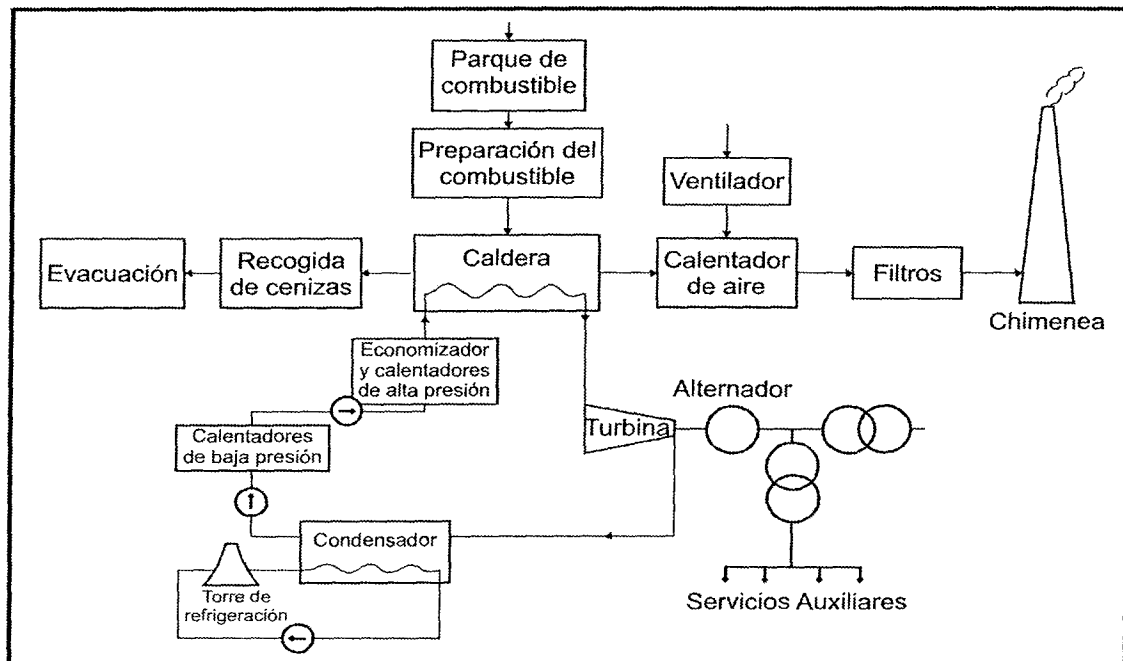


Fig. 2.3. Esquema del funcionamiento de una Central Térmica.

El residuo de la combustión se denomina ceniza. Se pueden diferenciar dos tipos de cenizas: la escoria, que es aquella de elevado tamaño que por su peso se deposita en el fondo de la caldera, y las cenizas volantes, que al ser de tamaño de grano muy pequeño son arrastradas con los gases de la combustión. Estos gases pasan a través de unos filtros (separadores mecánicos o precipitadores electrostáticos) antes de ser emitidos a la atmósfera (Megía, 1998). Con el sistema de carbón pulverizado, entorno al 90% de las cenizas que se originan son cenizas volantes. Concretamente, en la central de Los Barrios durante el año 1997 se consumió 1.042.297 t de hulla, generándose 156.345 t de escorias y 885.952 t de cenizas volantes.

2.2.2.2. Aplicaciones de las Cenizas Volantes

Una puzolana natural se define como un material silíceo o silíceo-alumínico que posee poco o ningún valor cementante, pero que finamente dividido y en presencia de humedad reacciona con hidróxido cálcico a temperatura ambiente formando un compuesto con propiedades

cementantes. Las cenizas volantes se consideran puzolanas artificiales que se originan por la combustión del carbón pulverizado. Esta propiedad hace que las cenizas volantes se utilicen fundamentalmente como material de construcción, bien sea sustituyendo al cemento directamente o en conjunción con él. La adición de las cenizas al cemento no sólo favorece el fraguado del mismo sino que también demora el ataque a la corrosión debido a que reduce la permeabilidad. Además, pueden emplearse como material de relleno, para la estabilización de carreteras, estabilización de residuos, como árido ligero, en cerámica, etc.

El país con mayor producción de cenizas volantes es China, le siguen Rusia, Estados Unidos, la India y Sudáfrica según los datos recopilados por Manz (1997). El problema radica en que en estos países sólo una parte de las cenizas que se producen son recicladas mientras que el resto sigue constituyendo un residuo de nula aplicación (Tabla 2.1).

Tabla 2.1. Producción de cenizas volantes y escorias y porcentaje reciclado en algunos países industrializados. Datos de Manz (1997).

PAÍS	PRODUCCIÓN (10 ⁶ t) (1992)			
	Cenizas Volantes	Escorias	Total	% RECICLADO
CHINA	80.64	10.49	91.13	37.4
RUSIA	56.51	5.48	61.99	34
ESTADOS UNIDOS	43.63	16.36	59.99	30.3
INDIA	35	3.89	38.89	2
SUDÁFRICA	28.5	1.5	30	18.8
ALEMANIA	14.3	5.74	20.04	99
POLONIA	14.01	-	14.01	85.6
R. UNIDO ^(a)	13.3	2.2	15.5	35.3
FRANCIA ^(b)	1.43	0.287	1.717	94.9
CANADÁ	7.31	1.15	8.46	11.6
ESPAÑA	7.44	1.43	8.87	62.8
AUSTRALIA	7.35	0.82	8.17	10.7
JAPÓN	3.66	0.47	4.13	52.1
HUNGRÍA ^(a)	3.88	0.94	4.82	12.3

(a) Datos de 1989.

(b) Datos de 1993.

En Estados Unidos, uno de los países con mayor producción, mientras que la generación anual de cenizas volantes se incrementa, como consecuencia de la creciente demanda de energía eléctrica, el porcentaje utilizado también incrementa, pero siempre la cantidad reciclada está muy por debajo de la que se produce (Fig. 2.4).

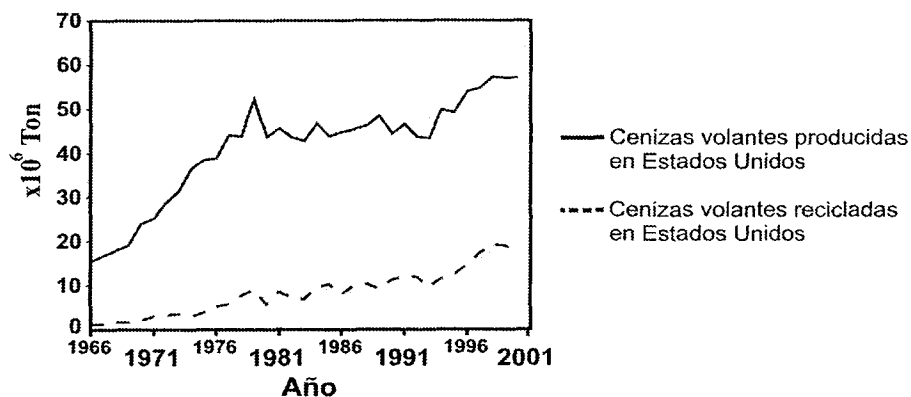


Fig. 2.4. Producción y reciclado de cenizas volantes en Estados Unidos de 1966 a 2000 (Kalyoncu, 2000).

En definitiva, existe un elevado volumen de cenizas volantes que constituyen un residuo, y en consecuencia la búsqueda de nuevas aplicaciones se hace imprescindible. En la actualidad la síntesis de zeolitas aplicables como filtros para la descontaminación de aguas y retención de gases a partir de cenizas volantes es motivo de numerosas investigaciones (Querol et al., 2001b, 2002; Umaña, 2002; Moreno, 2002; Cama et al., 2005). Otros estudios están enfocados al uso de las cenizas volantes como un material eficaz para la inmovilización de metales en suelos contaminados (Ayala et al., 1998; Brake et al., 2003; Dermatas y Meng, 2003). Por otro lado, Querol et al. (2001a) realizaron experimentos para estudiar el comportamiento de las cenizas volantes procedentes de seis centrales térmicas españolas bajo condiciones de lixiviación con agua. Las soluciones generadas por la lixiviación de las cenizas se caracterizaban por presentar un pH alcalino (superior a 10) y concentraciones relativamente elevadas de Ca, Si, Al y S. Potgieter-Vermaak et al. (2006) evaluaron el carácter fuertemente alcalino de este residuo y propusieron su uso para el tratamiento *sensu stricto* del AMD. En esta tesis, los experimentos que se presentan van encaminados a la utilización directa de las cenizas volantes como una enmienda alcalina para el tratamiento de residuos mineros generadores de AMD.

2.3. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA

2.3.1. Composición química

La composición química del lodo pirítico y de las cenizas volantes se ha analizado mediante un espectrómetro de Fluorescencia de Rayos X (FRX) (BRUKER modelo Pioneer). El fundamento analítico de la técnica y las condiciones operacionales de análisis se describen en el Anexo I. Los resultados obtenidos están reflejados en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2. Concentración de elementos mayores (%) y trazas (mg kg⁻¹) en el lodo pirítico y en las cenizas volantes.

LODO PIRÍTICO				CENIZAS VOLANTES			
Óxidos (% en peso)		Elementos (mg kg ⁻¹)		Óxidos (% en peso)		Elementos (mg kg ⁻¹)	
SO ₃	49.83	Pb	7602	SiO ₂	41.27	Sr	3197
Fe ₂ O ₃	30.56	Zn	1253	Al ₂ O ₃	27.53	Cl	222
SiO ₂	8.60	As	1008	CO ₂	16.40	Cr	92
BaO	8.01	Cu	817	CaO	5.30	Ni	151
Al ₂ O ₃	1.42	Sr	721	Fe ₂ O ₃	3.28	Zn	148
K ₂ O	0.22	Sb	217	TiO ₂	1.41	V	102
CaO	0.04			P ₂ O ₅	1.31	Cu	100
				MgO	1.31	Co	85
				K ₂ O	0.82	Sc	34
				SO ₃	0.54		
				Na ₂ O	0.33		
				MnO	0.04		

El lodo pirítico está constituido principalmente por azufre (49.8% SO₃) y hierro (30.5% Fe₂O₃), además de otros metales que a pesar de encontrarse en proporciones minoritarias son potencialmente peligrosos para la salud, tales como Pb (0.8%), Zn (0.1%), As (0.1%), Cu (0.08%), Sr (0.07%) y Sb (0.02%). Sin embargo, las cenizas volantes están constituidas principalmente por silicio (41% SiO₂), aluminio (27.5% Al₂O₃), carbono (16% CO₂) y calcio (5% CaO), y en proporciones minoritarias presentan elementos trazas tales como Sr (0.3%), Cl (0.02%), Cr (0.01%), Ni (0.02%), Zn (0.01%), V (0.01%), Cu (0.01%), Co (0.01%) y Sc (0.003%).

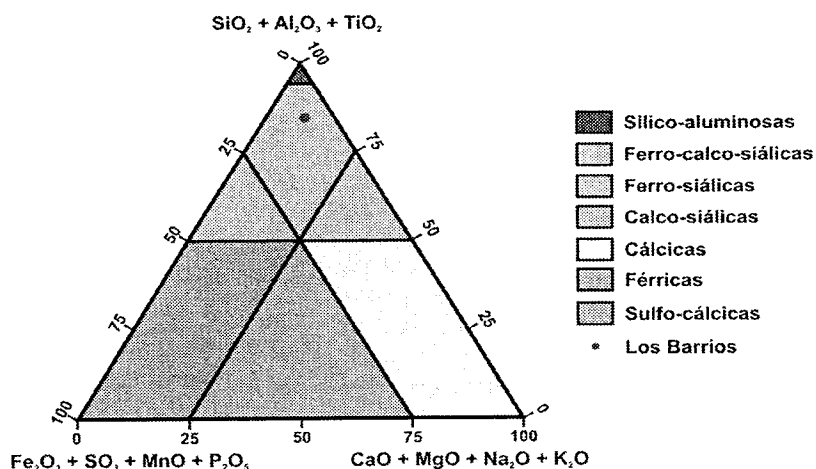


Fig. 2.5. Clasificación de las cenizas volantes de la Central de Los Barrios.

Querol et al. (1999) establecieron un sistema de clasificación de cenizas volantes basado en la composición de óxidos mayoritarios (Fig. 2.5). De acuerdo con esta clasificación, las cenizas volantes de la Central Térmica de Los Barrios son de tipo ferro-calco-siálicas.

2.3.2. Balance ácido-base

El balance ácido-base (*Acid base accounting* o ABA) es un test estático que permite estimar analíticamente la capacidad de generar ácido (potencial de acidificación o AP) y la capacidad de neutralizar ácido (potencial de neutralización o ANC) de un material cuando sufre un proceso de meteorización. El potencial de neutralización neto (NNP) de una sustancia es la diferencia entre el potencial de neutralización y el potencial de acidificación. Si la sustancia presenta valores de potencial de neutralización neto inferiores a $-20 \text{ kg H}_2\text{SO}_4/\text{t}$ se considera generadora de AMD, mientras que si presenta valores superiores a $+20 \text{ kg H}_2\text{SO}_4/\text{t}$ se considera no generadora de acidez. Las sustancias que presenten valores situados entre -20 y $+20 \text{ kg H}_2\text{SO}_4/\text{t}$, se encuentran en una zona de incertidumbre.

El potencial de acidificación de un material se puede calcular a partir de la concentración total de azufre, siempre y cuando el contenido de sulfuros sea mucho mayor que el contenido de sulfatos de la muestra y en ausencia de azufre orgánico (Rayment y Higginson, 1992) (ver Anexo I). Esto se debe a la acidez generada por causas de meteorización de los sulfuros, ya que los sulfatos excepto en ocasiones inusuales, no tienen capacidad de producir acidez. En el caso del lodo pirítico, la presencia mayoritaria de sulfuros (ver apartado 2.4) explica el elevado potencial de acidificación que presenta este residuo ($559.29 \text{ kg H}_2\text{SO}_4/\text{t}$). Como existe ausencia de fases neutralizadoras en el lodo, el potencial de neutralización es $0 \text{ kg H}_2\text{SO}_4/\text{t}$, por lo que el potencial de neutralización neto es de $-559.29 \text{ kg H}_2\text{SO}_4/\text{t}$, es decir, son capaces de producir aproximadamente 560 kg de H_2SO_4 por cada tonelada de residuo.

El potencial de neutralización de un residuo se puede calcular mediante el procedimiento analítico de valoración ácido-base que propone Sobek et al. (1978) (ver Anexo I). Las cenizas volantes presentan un potencial de neutralización de $48.31 \text{ kg H}_2\text{SO}_4/\text{t}$. La ausencia de sustancias productoras de acidez en las cenizas volantes hace que su potencial de acidificación sea nulo, por lo que el potencial de neutralización neto es de $+48.31 \text{ kg H}_2\text{SO}_4/\text{t}$, es decir, son capaces de neutralizar aproximadamente 50 kg de H_2SO_4 por cada tonelada de residuo.

2.4. COMPOSICIÓN MINERALÓGICA

La caracterización mineralógica de los materiales se ha efectuado mediante Difracción de Rayos X (DRX) utilizando un difractómetro de polvo (BRUKER S8 Advance), y mediante un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) (JEOL JSM-5410) con un espectrómetro de dispersión de energía (EDS) para el análisis cuantitativo (OXFORD LINK). Los parámetros analíticos de ambas técnicas se describen en el Anexo I.

El lodo pirítico de Cueva de la Mora está constituido fundamentalmente por pirita (73.1% en peso), barita (9,9%), cuarzo (7%), albita (5.8%) y clorita (4.3%) (Fig. 2.6).

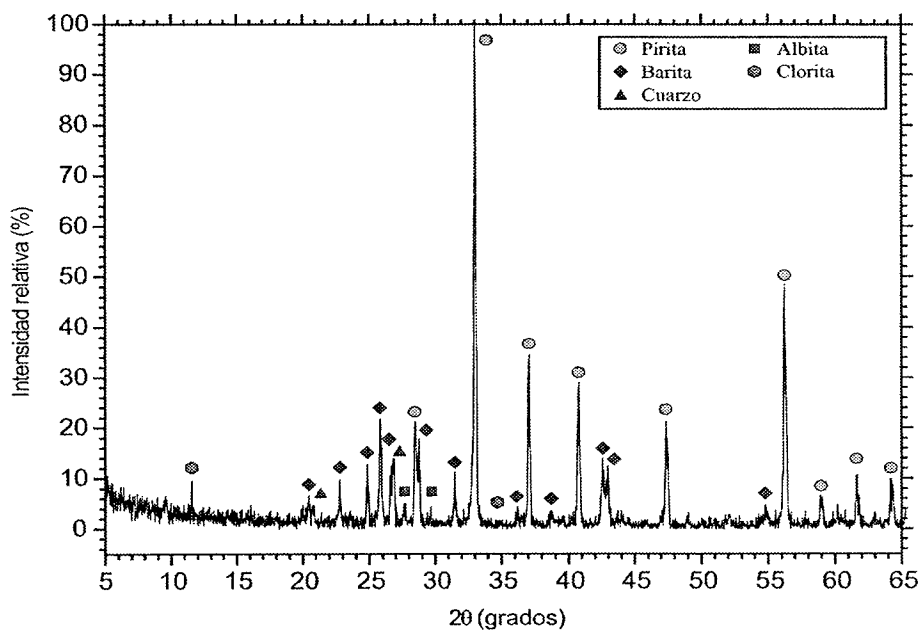


Fig. 2.6. Difractograma del lodo pirítico.

El estudio mediante SEM también ha puesto de manifiesto la presencia de calcopirita, galena, esfalerita y arsenopirita en proporciones minoritarias. Se puede calcular el porcentaje en peso de estos minerales en el lodo ($\chi_{Min,i}$) a partir del porcentaje en peso del metal i (χ_i) que lo constituye mediante la siguiente ecuación (Ec. 2.1) (Tabla 2.3):

$$\chi_{Min,i} = \frac{(\chi_i \cdot PM_{Min})}{(PM_i \cdot \nu_{i,Min})} \quad \text{Ec. 2.1}$$

donde PM_i es el peso molecular del metal i , PM_{Min} es el peso molecular del mineral y $\nu_{i,Min}$ es el coeficiente estequiométrico del metal i en el mineral.

Tabla 2.3. Valores utilizados para calcular el % en peso de calcopirita, galena, esfalerita y arsenopirita.

Mineral	Fórmula	Elemento i	χ_i	PM_i	PM_{Min}	$V_{i,Min}$	$\chi_{Min,i}$
Calcopirita	CuFeS ₂	Cu	0.0817	63.546	183.521	1	0.2
Galena	PbS	Pb	0.7604	207.2	239.3	1	0.9
Esfalerita	ZnS	Zn	0.1253	65.39	97.46	1	0.2
Arsenopirita	FeAsS	As	0.1008	74.92	162.832	1	0.2

En DRX el comportamiento de los sulfuros metálicos es muy similar al comportamiento de la pirita, por ello el porcentaje de pirita será el total determinado (73.1%) menos el cómputo total de calcopirita (0.2%), galena (0.9%), esfalerita (0.2%) y arsenopirita (0.2%). La composición mineralógica recalculada del lodo pirítico es la que se muestra en la Tabla 2.4.

Tabla 2.4. Composición mineralógica del lodo pirítico.

Mineral	Fórmula	% en peso
Pirita	FeS ₂	71.6
Calcopirita	CuFeS ₂	0.2
Galena	PbS	0.9
Esfalerita	ZnS	0.2
Arsenopirita	FeAsS	0.2
Barita	BaSO ₄	9.9
Cuarzo	SiO ₂	7
Albita	NaAlSi ₃ O ₈	5.8
Clorita	(Mg,Al,Fe) ₆ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₈	4.3

El lodo pirítico presenta un principio de alteración debido a su exposición en superficie en la balsa de donde procede. Como consecuencia de dicha oxidación, se originan una serie de minerales secundarios (no detectables mediante DRX) tales como copiapita (Fe²⁺Fe³⁺₄(SO₄)₆(OH)₂·20(H₂O)) y otros sulfatos hidratados muy solubles de Fe-Cu y otros metales. En algunos de los experimentos realizados se ha utilizado lodo pirítico al que se le ha eliminado estos productos de oxidación. El tratamiento consistió en enjuagar el lodo con agua Millipore MQ (18.2 MΩ) en un baño de ultrasonidos repetidamente hasta que el sobrenadante fue incoloro.

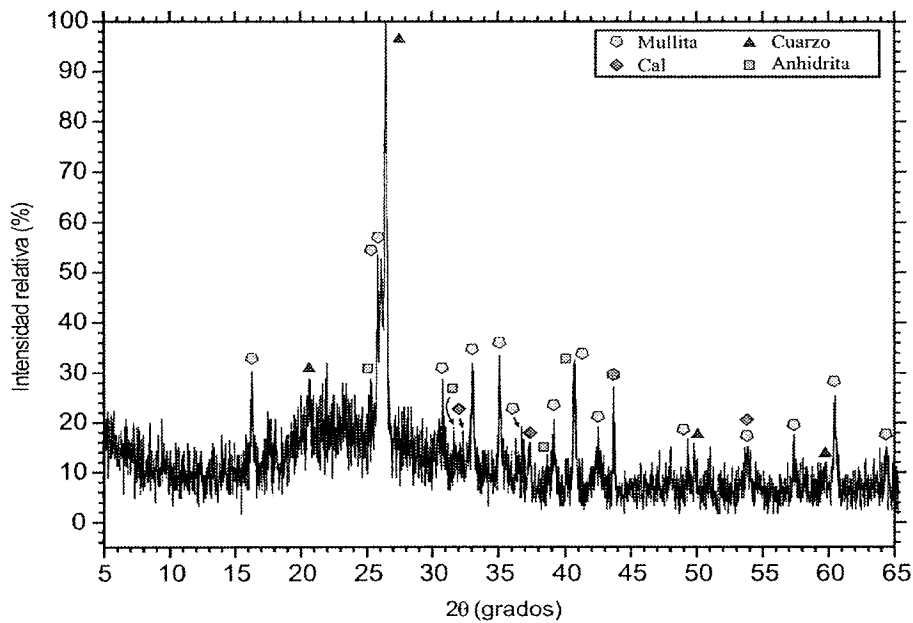


Fig. 2.7. Difractograma de las cenizas volantes.

Las cenizas volantes están constituidas por mullita, cuarzo, cal, feldespato potásico, anhidrita y magnetita con una abundancia relativa de 20.8%, 4.5%, 4.1%, 2.5%, 1.3% y 0.5% en peso, respectivamente (Umaña, 2002). Además de una pequeña proporción de restos de carbón, el 66.4% restante es vidrio, reflejado por el alto fondo que presenta el difractograma (Fig. 2.7).

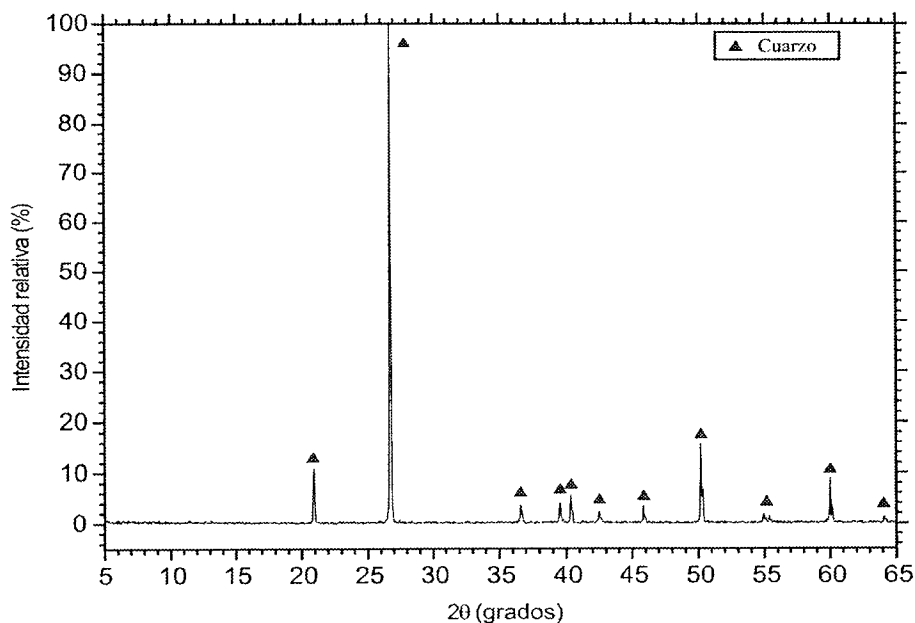


Fig. 2.8. Difractograma de la arena sílicea.

La arena silíceo utilizada en los experimentos para aumentar la permeabilidad del lodo pirítico debe ser inerte, es decir, no puede interferir en los procesos de oxidación y/o neutralización del lodo pirítico. Por ello, para eliminar la posible presencia de minerales carbonatados (típicos de este tipo de materiales) y otras impurezas, la arena fue lavada con ácido clorhídrico al 20% y posteriormente enjuagada con agua Millipore MQ (18.2 M Ω) repetidas veces hasta eliminar completamente el ácido. La caracterización mineralógica de la arena silíceo después de este tratamiento evidenció que este material está constituido exclusivamente por cuarzo, tal como refleja el difractograma de la Figura 2.8.

2.5. CARACTERIZACIÓN FÍSICA

2.5.1. Análisis morfológico

El análisis morfológico del lodo pirítico y de las cenizas volantes también se ha realizado mediante un microscopio electrónico de barrido (SEM) con un espectrómetro de dispersión de energía (JEOL JSM-5410). El equipo y las condiciones operacionales empleadas son las mismas que para la caracterización mineralógica de los materiales (Anexo I).

La morfología de las partículas que constituyen ambos residuos está directamente relacionada con el proceso que los origina. El caso más evidente es el de las cenizas volantes, residuo de tamaño de grano fino de la combustión del carbón constituido por partículas predominantemente esféricas (Fig. 2.9). Durante los procesos de combustión, el residuo silico-alumínico que no se quema se encuentra en estado fundido y al enfriarse, las partículas sólidas que en él se nuclean crecen y se modelan con formas esféricas, consecuencia de las fuerzas de tensión superficial que actúan para minimizar la energía libre superficial (Hemmings y Berry, 1988).

Las esferas están constituidas por un entramado de cristales de mullita rodeados por una fase vítrea y cuyo interior puede ser compacto o hueco. Las esferas huecas reciben el nombre de cenosferas (Fig. 2.9b). En la capa exterior se aprecian en algunas ocasiones cristales de mullita con hábito radial, así como dendritas de magnetita (Fig. 2.9c). Además existen otras partículas esféricas pero de superficie rugosa de magnetita, aunque están en una proporción mucho más pequeña (Fig. 2.9d). Las partículas de mayor tamaño de grano presentan una geometría irregular y pueden ser partículas de la misma composición que las esferas o bien restos de la matriz en la que nuclean dichas esferas (Figs. 2.9e y 2.9f respectivamente).

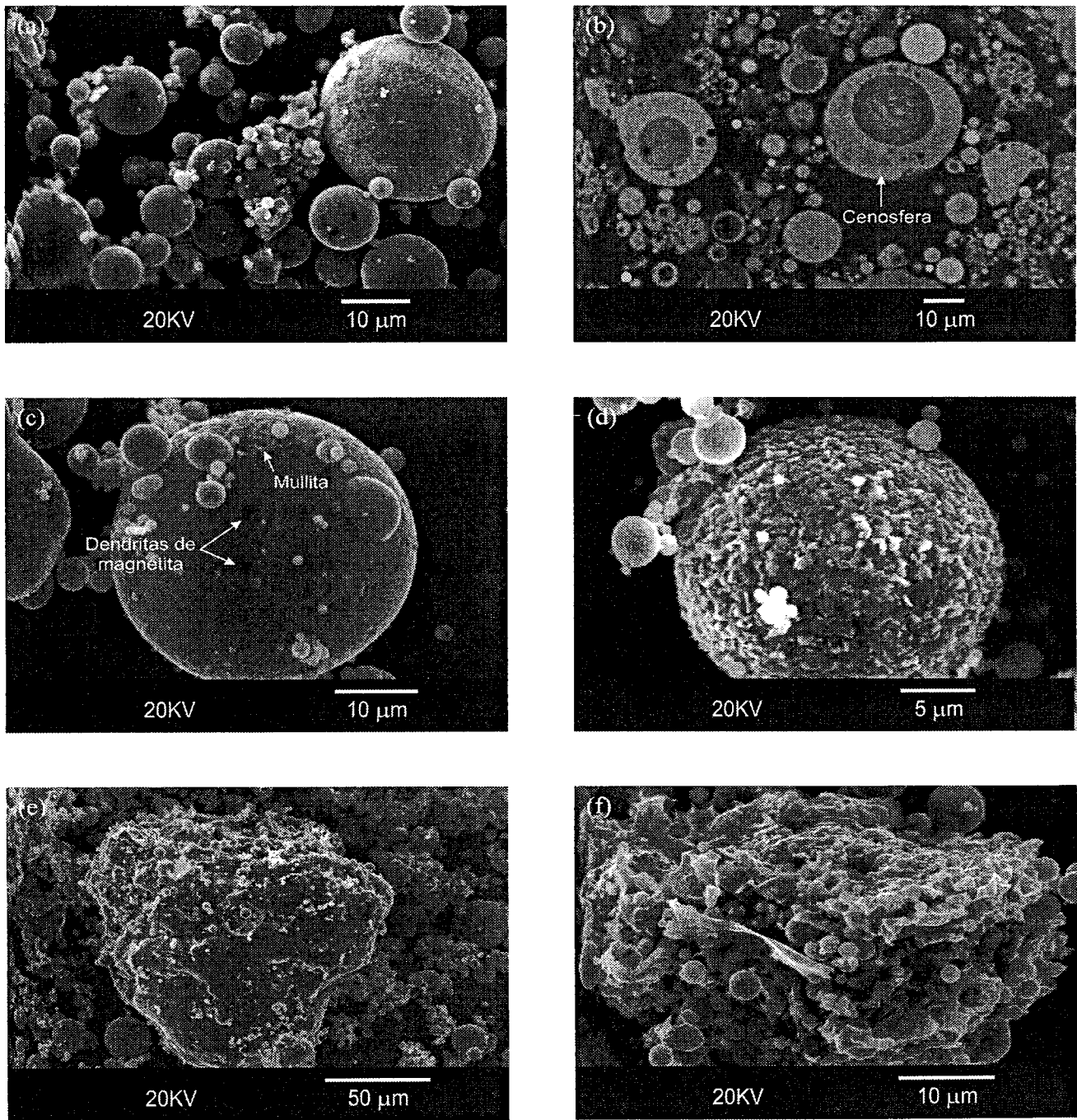


Fig. 2.9. Morfología de las partículas existentes en las cenizas volantes (ver comentarios en el texto).

Las partículas que componen el lodo pirítico no presentan un hábito definido exceptuando raras ocasiones, como es el caso de la pirita cúbica que aparece en la Figura 2.10a. En este residuo se diferencian partículas aisladas de mayor tamaño, pero principalmente se distinguen acumulaciones o agregados de partículas de tamaño mucho menor (Fig. 2.10b) constituidos por los mismos minerales que aparecen de forma individual. Estos agregados se originan debido a las

fuerzas electrostáticas producidas entre los granos una vez decantados en la balsa, o bien debido a la adición de floculantes al residuo para que decante fácilmente por gravedad. Como el mineral que más abunda es la pirita, éste constituye fundamentalmente los agregados (Fig. 2.10c), aunque también hay agregados poliminerálicos de pirita, barita, esfalerita... (Fig. 2.10d). Los granos presentan una morfología irregular y angulosa que evidencia el proceso de trituración de la mena metálica. Las imágenes de SEM del lodo pirítico lavado no revelaron cambios en la morfología de los granos comparado con el lodo pirítico sin tratar.

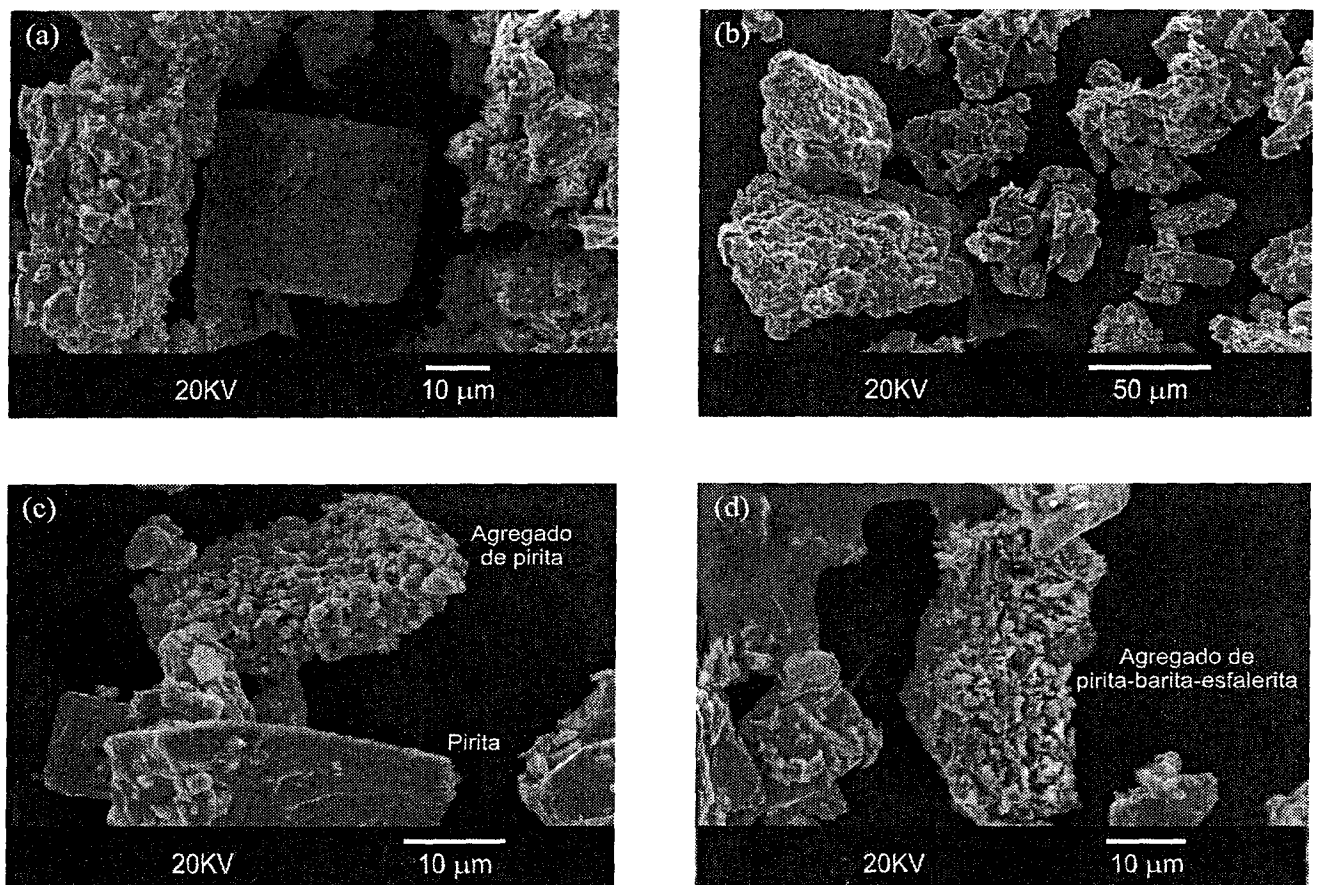


Fig. 2.10. Morfología de las partículas existentes en el lodo pirítico (ver comentarios en el texto).

2.5.2. Distribución de tamaño de grano

La distribución de tamaño de grano del lodo pirítico, de las cenizas volantes y de la arena silíceas se ha realizado mediante un analizador de partículas de dispersión láser (MALVERN Mastersizer 2000). Los parámetros operacionales y el fundamento teórico de análisis de esta técnica están

descritos en el Anexo I. Los resultados obtenidos del análisis granulométrico se muestran en la Tabla 2.5.

Tabla 2.5. Resultado de tres análisis granulométricos realizados en el lodo pirítico, las cenizas volantes y la arena silíceas. Se indican algunos parámetros estadísticos de la distribución de tamaño de grano (d10: percentil 10, d50: mediana, d90: percentil 90, y media en μm) y el área superficial ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) obtenida mediante el analizador de partículas de dispersión láser.

LODO PIRÍTICO				
	Medida 1	Medida 2	Medida 3	Valor promedio
d10 (μm)	5.755	5.678	5.867	5.767 \pm 0.095
d50 (μm)	21.949	21.752	21.869	21.857 \pm 0.099
d90 (μm)	48.497	48.245	49.110	48.617 \pm 0.445
Media (μm)	25.172	24.992	25.340	25.168 \pm 0.174
Área sup. ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	0.591	0.597	0.548	0.579 \pm 0.027
CENIZAS VOLANTES				
	Medida 1	Medida 2	Medida 3	Valor promedio
d10 (μm)	4.218	4.428	4.694	4.447 \pm 0.239
d50 (μm)	23.210	23.766	23.436	23.471 \pm 0.280
d90 (μm)	97.810	101.987	95.812	98.536 \pm 3.151
Media (μm)	39.852	43.226	40.741	41.273 \pm 1.749
Área sup. ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	0.781	0.757	0.661	0.733 \pm 0.063
ARENA SILÍCEA				
	Medida 1	Medida 2	Medida 3	Valor promedio
d10 (μm)	147.514	149.305	146.624	147.814 \pm 1.366
d50 (μm)	301.351	310.581	303.508	305.147 \pm 4.828
d90 (μm)	557.940	573.541	569.493	566.991 \pm 8.096
Media (μm)	329.788	338.860	333.857	334.168 \pm 4.544
Área sup. ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	0.0236	0.0231	0.0235	0.0234 \pm 0.0003

El lodo pirítico es el material de tamaño de grano más fino, con un tamaño medio de partícula de 25.2 μm , además el 90% del volumen de partículas presenta un tamaño inferior a 48.6 μm (Fig. 2.11). En cambio las cenizas volantes, a pesar de presentar un tamaño medio de partículas también bastante pequeño (41.3 μm), están menos clasificadas que el lodo pirítico ya que el 90% del volumen de esferas tiene un tamaño inferior a 98.5 μm (Fig. 2.11). Por lo contrario, la arena silíceas tiene un tamaño de grano más grueso con un valor medio de 334.2 μm (Fig. 2.11).

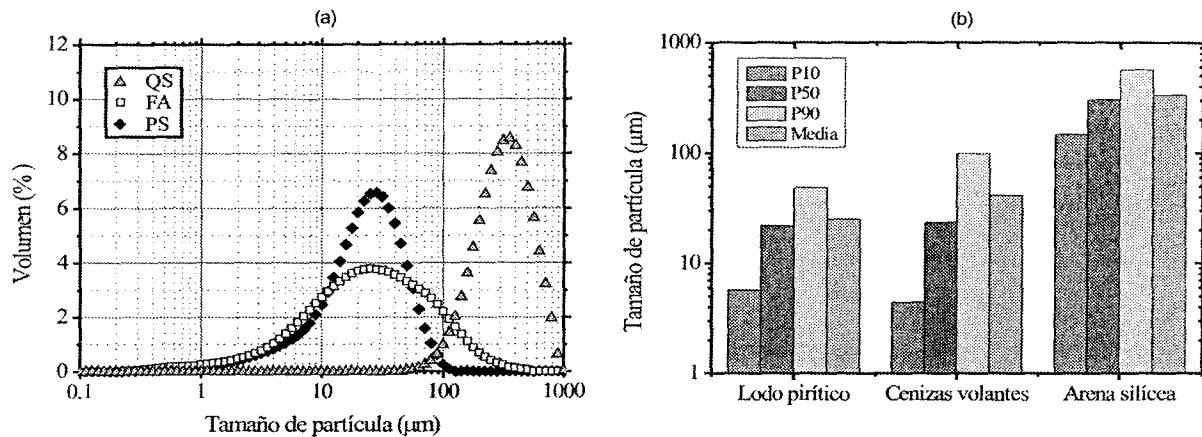


Fig. 2.11. (a) Distribución de tamaño de grano por dispersión láser del lodo pirítico (LP), de las cenizas volantes (CV) y de la arena sílicea (AS). (b) Representación gráfica de los parámetros estadísticos.

El analizador de partículas de dispersión láser MALVERN Mastersizer 2000 también permite calcular el área geométrica superficial de una sustancia a partir de su distribución granulométrica considerando que las partículas son perfectamente esféricas. El área superficial del lodo pirítico, de las cenizas volantes y de la arena sílicea también aparece detallada en la Tabla 2.5. En un principio, parece ser que el área superficial de las cenizas volantes es superior ($0.733 \pm 0.063 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) a la del lodo pirítico ($0.579 \pm 0.027 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), mientras que la arena sílicea tiene un área superficial mucho menor ($0.0234 \pm 0.0003 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) que la de ambos residuos.

2.5.3. Análisis del área superficial B.E.T.

El cálculo correcto del área superficial del lodo pirítico y de las cenizas volantes es de vital importancia para conocer la cinética de disolución del lodo (Capítulo 3) y para modelizar los ensayos de lixiviación en columna que se describen posteriormente (Capítulo 4 y 5). El área superficial determinada mediante el analizador de partículas de dispersión láser es un valor muy aproximado, ya que se simplifica el cálculo al considerar que las partículas son perfectamente esféricas. Para la determinación cuantitativa más precisa de este parámetro, se ha utilizado el método de adsorción y desorción de gases en la superficie de un sólido Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T.) mediante un equipo MICROMERITICS modelo ASAP 2000. Las condiciones operacionales utilizadas en el equipo B.E.T. (gas, presión de saturación, etc.) están detalladas en el Anexo I.

Los resultados de área superficial B.E.T. aparecen descritos en la Tabla 2.6. Las cenizas volantes están constituidas mayoritariamente por esferas (ver apartado 2.5.1), en consecuencia el área superficial B.E.T. es muy parecida a la determinada por dispersión láser. El área superficial del lodo pirítico sin lavar fue el mismo (dentro del error) que el lodo pirítico lavado.

Tabla 2.6. Valores del área superficial BET y del área geométrica por dispersión láser del lodo pirítico y de las cenizas volantes.

	Área superficial (B.E.T.)	Área geométrica (Dispersión láser)
LODO PIRÍTICO	$1.441 \pm 0.035 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$	$0.579 \pm 0.027 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$
CENIZAS VOLANTES	$0.628 \pm 0.022 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$	$0.733 \pm 0.063 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$

La densidad del lodo pirítico calculada a partir de la composición mineralógica de la Tabla 2.4 es de 4.54 g cm^{-3} . Se puede calcular el área superficial de cada uno de los minerales del lodo pirítico a partir de la relación entre la densidad de cada mineral con la densidad total del lodo (Tabla 2.7). Como la mayor parte de las cenizas volantes están constituidas por un vidrio del que se desconoce su densidad, no se puede determinar el área superficial de cada una de las fases que conforman este residuo.

Tabla 2.7. Áreas superficiales de los minerales que componen el lodo obtenidas en función de la densidad del mineral, la densidad total del lodo y el área superficial BET.

Mineral	%	Densidad (g cm^{-3})	Dens.total/Dens.min	Área superf. (g m^{-2})
Pirita	71.6	5.01	0.91	1.28
Calcopirita	0.2	4.2	1.08	1.51
Galena	0.9	7.4	0.61	0.86
Esfalerita	0.2	3.9	1.16	1.63
Arsenopirita	0.2	5.7	0.80	1.12
Barita	9.9	4.48	1.01	1.42
Cuarzo	7	2.62	1.73	2.43
Albita	5.8	2.62	1.73	2.43
Clorita	4.3	1.9	2.39	3.35

2.6. RESUMEN Y CONCLUSIONES

Los materiales usados para el desarrollo de esta tesis son: un lodo pirítico y cenizas volantes. El lodo pirítico fue recogido en Cueva de la Mora, distrito minero de la Faja Pirítica Ibérica. En este distrito se explotaron sulfuros masivos que fueron procesados para la obtención de concentrados de cobre, zinc y plomo por flotación desde 1970 a 1978. El lodo pirítico es el producto residual

de dicho proceso de flotación y fue almacenado en dos balsas. Este residuo presenta un tamaño de grano que oscila entre 10 y 100 μm con un tamaño medio de 25 μm , determinado mediante difracción láser. La caracterización mineralógica con DRX mostró que el lodo está constituido principalmente por pirita (71.6% en peso), barita (9.9%), cuarzo (7%), albita (5.8%) y clorita (4.3%). Galena, calcopirita, esfalerita y arsenopirita están presentes como fases minoritarias que han sido identificadas mediante SEM-EDS. La composición química analizada con FRX del lodo muestra elevados contenidos de S y Fe (49.8% en peso de SO_3 y Fe 30.5% en peso de Fe_2O_3) con contenidos minoritarios de otros elementos tales como Pb (0.8%), Zn (0.1%), As (0.1%), Cu (0.08%), Sr (0.07%) y Sb (0.02%). Basado en la concentración de Pb, Cu, Zn y As, una proporción de 0.9, 0.2, 0.2 y 0.2% en peso fue estimada para galena, calcopirita, esfalerita y arsenopirita, respectivamente. El área superficial específica es $1.44 \pm 0.035 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, determinado por el método de adsorción de gas BET. Las imágenes de SEM muestra que, excepto algunas ocasiones eventuales, los granos o agregados granulares son irregulares con una morfología angular o subangular como consecuencia del proceso de trituración que sufre durante el procesado de la mena.

La caracterización del lodo evidencia que se trata del material idóneo para reproducir la generación del drenaje ácido típico de los ambientes mineros de la Faja Pirítica Ibérica en el laboratorio. La presencia mayoritaria de pirita y otros sulfuros inestables en condiciones superficiales explica que este residuo presente un elevado potencial de acidificación (560 kg $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{t}$). El agua que percole a través del lodo en los experimentos, si nada lo impide, tenderá a oxidarlo e incorporar en solución grandes cantidades de sulfato, hierro y otros metales pesados generando AMD. Este proceso de oxidación se ve favorecido por el tamaño de grano tan pequeño que presentan los sulfuros y que aumentan su reactividad.

Las cenizas volantes usadas son un subproducto residual derivado de la combustión del carbón en la Central Térmica de Los Barrios (Cádiz). El análisis de la distribución de tamaño de grano por difracción láser indica que las partículas que componen este residuo tienen un tamaño medio de 41 μm , y una morfología esférica tal como se observó mediante SEM. El área superficial BET es $0.63 \pm 0.022 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Patrones de DRX publicados por Umaña (2002) muestra que las cenizas están constituidas por mullita (20.8% en peso), cuarzo (4.5%), cal (4.1%), feldespato potásico (2.5%), anhidrita (1.3%), magnetita (0.5%) y vidrio (66.4%). La caracterización química analizada con FRX muestra que las cenizas volantes de los Barrios son un residuo rico en Si (41.3% en peso de SiO_2), Al (27.5% Al_2O_3), C (16% CO_2), Ca (5% CaO), y Fe (3.3% Fe_2O_3).

La caracterización de las cenizas volantes evidencia que se trata de un residuo neutralizador de acidez, tal como refleja su potencial de neutralización (48 kg $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{t}$). El poder neutralizante de

una sustancia reside en la presencia de fases cuya disolución favorezca bien la consumición de protones (H^+) o bien la liberación de grupo hidróxilos (OH^-). Las cenizas volantes contienen algunos minerales cuya disolución o no interviene en los procesos de neutralización (anhidrita o magnetita) o juega un papel poco determinante en dichos procesos (aluminosilicatos). Sin embargo, están constituidas por cal cuya disolución sí que supone la neutralización de la acidez. No obstante, esta fase aparece en proporciones minoritarias (4.1%) y su disolución puede ser relativamente rápida. Por lo tanto, la elevada capacidad neutralizadora de las cenizas volantes debe radicar en su fase más abundante: el vidrio (66.4%). Aunque el análisis cuantitativo de esta fase resulta extremadamente complicado por su propia disposición en las partículas esféricas, probablemente esté compuesta por los mismos elementos que por otro lado constituyen las fases cristalinas (Si, Al, Ca, Fe, Mg, S...).

La hipótesis de trabajo es que la adición de cenizas volantes a un residuo minero puede suponer la neutralización de los drenajes ácidos, la disminución de los metales en solución, y por tanto, la mejora de la calidad de los lixiviados que se produzcan.

3. EL PAPEL DE LOS REVESTIMIENTOS FÉRRICOS EN LA CINÉTICA DE DISOLUCIÓN OXIDATIVA DEL LODO PIRÍTICO A PH ALCALINO

CAPÍTULO 3. EL PAPEL DE LOS REVESTIMIENTOS FÉRRICOS EN LA CINÉTICA DE DISOLUCIÓN OXIDATIVA DEL LODO PIRÍTICO A PH ALCALINO

3.1. INTRODUCCIÓN

La caracterización física, química y mineralógica del lodo pirítico presentada en el Capítulo 2 muestra cómo es un residuo potencialmente productor de aguas ácidas, mientras que las cenizas volantes son un residuo potencialmente neutralizador de acidez. Las soluciones generadas por la lixiviación de cenizas volantes con agua presentan pH superiores a 10 (Querol et al., 2001a). Por tanto, la adición de cenizas volantes al lodo pirítico en los experimentos presentados en los próximos capítulos va a condicionar que el lodo pirítico se oxide a pH alcalino.

La disolución de pirita (72% en el lodo) en ambientes alcalinos supone la neutralización de la acidez que se genera durante las reacciones de oxidación, manteniendo elevado el pH de las soluciones resultantes (Caldeira et al., 2003). A pH alcalino, la oxidación de este mineral sólo depende de la concentración de oxígeno disuelto y del pH, debido a que la solubilidad del hierro acuoso es muy baja (Singer y Stumm, 1970). Como se mencionó en el Capítulo 1, la ley de

oxidación de pirita en función de la concentración de oxígeno disuelto y del pH más aceptada fue propuesta por Williamson y Rimstidt (1994) (Ec. 1.10), y corroborada por Holmes y Crundwell (2000) (Ec. 1.16):

$$r \text{ (mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}) = 10^{-8.19(\pm 0.1)} [\text{O}_2(\text{aq})]^{0.5(\pm 0.04)} [\text{H}^+]^{-0.11(\pm 0.01)} \quad (\text{Ec. 1.10})$$

$$r \text{ (mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}) = k [\text{O}_2(\text{aq})]^{0.5} [\text{H}^+]^{-0.18} \quad (\text{Ec. 1.16})$$

De acuerdo con ambas leyes cinéticas (Ecs. 1.10 y 1.16), un incremento en la concentración de oxígeno disuelto aumenta la velocidad de oxidación de pirita, y un descenso del pH disminuye la velocidad de oxidación de pirita (la velocidad es mayor a pH básico que a pH ácido). Este incremento de la velocidad con el pH ha sido observado además por otros autores (Nicholson et al., 1988, 1990; Hood, 1991; Ciminelli y Osseo-Asare, 1995). Así, en principio la adición de cenizas volantes al lodo pirítico supondría la generación de un ambiente alcalino que incentivaría el proceso de oxidación y generación de AMD.

No obstante, existe otro proceso que contradice las leyes cinéticas de disolución; en ambientes alcalinos, el hierro liberado durante la oxidación precipita como un oxihidróxido férrico sobre la superficie de la pirita. Estos precipitados insolubles pueden originar un revestimiento sobre los granos (microencapsulación) que impida el contacto entre el mineral y los agentes oxidantes, afectando a su velocidad de oxidación. De hecho, algunas de las estrategias enfocadas a la inhibición del proceso de oxidación y producción de AMD se basan en la adición de reactivos alcalinos que disminuyan el área superficial reactiva mediante la precipitación de fases férricas sobre la superficie de la pirita (ver Introducción).

Existen numerosos trabajos que describen el fenómeno del revestimiento de pirita a pH alcalino (Warren, 1956; Vandiviere y Evangelou, 1998; Evangelou, 2001; Caldeira et al., 2003; entre otros). Estos revestimientos también fueron descritos en otros sulfuros como pirrotina (Cai et al., 2005). Aunque se sabe que este fenómeno afecta a la cinética de disolución de los sulfuros, realmente no existen trabajos previos que usen técnicas específicas para cuantificar dicha afección.

El principal objetivo de este capítulo es calcular la cinética de disolución del lodo pirítico a pH alcalino y cuantificar hasta qué punto la microencapsulación puede afectar a dicha cinética de disolución, y por tanto, a la producción de AMD. Con esta finalidad se han realizado experimentos de flujo continuo con agitación y sin agitación a pH 9, en condiciones atmosféricas de presión parcial de oxígeno y a 22 ± 2 °C. Estas condiciones reproducirían la oxidación del lodo enmendado con cenizas volantes u otro material alcalino bajo condiciones ambientales.

3.2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

La ley cinética de una reacción mineral heterogénea puede ser descrita por la Ec. 3.1 (Lasaga et al., 1994).

$$R = k_0 A_{\min} e^{-Ea/RT} \prod_i a_i^{n_i} f(\Delta G_r) \quad \text{Ec. 3.1}$$

donde R es la velocidad de la reacción, k_0 es la constante de velocidad de la reacción a una temperatura de referencia, A_{\min} es el área superficial del mineral, Ea es la energía de activación aparente, R es la constante universal de los gases, T es la temperatura, $a_i^{n_i}$ hace referencia a la dependencia de la velocidad con la actividad de las especies (i^{th}) que pueden actuar como catalizadoras o inhibidoras de la reacción, y $f(\Delta G_r)$ es una función que representa la variación de la velocidad con la desviación del equilibrio de reacción ($\Delta G_r = 0$).

En numerosas investigaciones se estudia la dependencia de la velocidad de las reacciones de disolución/precipitación con el pH. En consecuencia, Lasaga et al. (1994) directamente incluyen en la ley cinética de disolución la influencia de la actividad de los protones en la velocidad de reacción (Ec. 3.2).

$$R = k_0 A_{\min} e^{-Ea/RT} a_{H^+}^{n_{H^+}} \prod_i a_i^{n_i} f(\Delta G_r) \quad \text{Ec. 3.2}$$

Los ensayos para calcular la cinética de disolución del lodo pirítico a pH básico se han realizado a temperatura constante (22 ± 2 °C) y considerando que el área superficial de los materiales también es constante. Por tanto, no se ha calculado la influencia de la velocidad de reacción con estos parámetros, ni la energía de activación aparente, y en consecuencia los valores de estas constantes se incluyen en el valor de la constante k_0 (k') (Ec. 3.3).

$$R = k' a_{H^+}^{n_{H^+}} \prod_i a_i^{n_i} f(\Delta G_r) \quad \text{Ec. 3.3}$$

La dependencia de la velocidad de reacción con la variación respecto del estado de equilibrio, $f(\Delta G_r)$, puede ser derivado de la teoría del estado de transición (“*Transition state theory (TST)*”) (Ec. 3.4) (Lasaga, 1981, 1984; Aagaard y Helgeson, 1982).

$$f(\Delta G_r) = -(1 - \exp(\Delta G_r/RT)) \quad \text{Ec. 3.4}$$

donde ΔG_r es la Energía Libre de Gibbs de la reacción, T es la temperatura y R es la constante de los gases. Sustituyendo la ecuación 3.4 en 3.3, la velocidad de disolución de un material no dependerá de ΔG_r , siempre que la reacción se produzca lejos del equilibrio ($\Delta G_r \ll 0$) (Ec. 3.5) (Nagy et al., 1991).

$$R = k' a_{H^+}^{n_{H^+}} \prod_i a_i^{n_i} \quad \text{Ec. 3.5}$$

En un experimento de flujo continuo, la velocidad de disolución de un mineral R ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$) se puede calcular según la ecuación 3.6.

$$v_i R = \frac{\partial C_{i,output}}{\partial t} \frac{V}{A_{min}} - \frac{q}{A_{min}} (C_{i,output} - C_{i,input}) \quad \text{Ec. 3.6}$$

donde v_i es el coeficiente estequiométrico de la especie i en la reacción de disolución, V es el volumen de la celda donde tiene lugar la reacción (m^3), t es el tiempo (s), A_{min} es la superficie reactiva del mineral (m^2), q es el flujo a través del experimento ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$) y $C_{i,input}$ y $C_{i,output}$ es la concentración (mol m^{-3}) de la especie i en la solución de entrada y en la solución de salida de la celda de reacción. Cuando las concentraciones de las especies analizadas en la solución de salida alcanzan el estado estacionario, es decir, no varían con el tiempo ($\partial C_{i,output} / \partial t = 0$), la velocidad de reacción viene dada por la ecuación 3.7 (Nagy et al., 1991).

$$v_i R = \frac{q}{A_{min}} (C_{i,output} - C_{i,input}) \quad \text{Ec. 3.7}$$

El lodo pirítico está constituido por un conjunto de minerales, no obstante, su disolución está controlada exclusivamente por la disolución de la pirita, mineral más abundante ($\approx 72\%$) (Domènech et al., 2002a). Así, en los experimentos de flujo continuo, a partir de la concentración de S (sulfato disuelto) en el estado estacionario y en base a la Ec. 3.7 realmente se calcula la velocidad de disolución de este mineral, ya que la cantidad de S liberado por el resto de sulfuros minoritarios es prácticamente despreciable. Para realizar correctamente dicho cálculo debe utilizarse el área superficial de la pirita (A_{pirita}), calculada según la siguiente expresión:

$$A_{pirita} = A_{BET} m_{lodo} \%_{pirita} \quad \text{Ec. 3.8}$$

donde A_{BET} es el área superficial BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$), m_{lodo} es la masa de lodo utilizado en los experimentos (g) y $\%_{pirita}$ es el porcentaje de pirita en el lodo ($\text{g}_{pirita} \text{g}_{lodo}^{-1}$).

El error en la determinación de la velocidad (ΔR) se estimó según el método de propagación de errores (Barrante, 1974) que viene dado por la siguiente ecuación:

$$\Delta R = \left[\left(\frac{C_{j,out}}{A_{min} v_j} \right)^2 \cdot \Delta q^2 + \left(\frac{q \cdot C_{j,out}}{A_{min}^2 v_j} \right)^2 \cdot \Delta A_{min}^2 + \left(\frac{q}{A_{min} v_j} \right)^2 \cdot \Delta C_{j,out}^2 \right]^{0.5} \quad \text{Ec. 3.9}$$

Las velocidades de disolución fueron obtenidas usando un valor de área superficial de pirita de $1.28 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (ver Capítulo 2). El error en las velocidades calculadas fue muy elevado (aprox. 15%) debido a la incertidumbre de la medida del área superficial BET ($\pm 14.9\%$).

3.3. METODOLOGÍA

3.3.1. Diseño experimental

El diseño experimental de los ensayos de flujo continuo consistió en hacer circular una solución de entrada desde un reservorio (INPUT), con una velocidad de flujo constante controlada mediante una bomba peristáltica (GILSON Miniplus 3), a través del lodo pirítico situado en una celda de reacción. La solución de salida (OUTPUT) se recogió aproximadamente cada 24 h para su análisis, después de atravesar un filtro Millipore Durapore de $0.45 \mu\text{m}$ (Fig. 3.1).

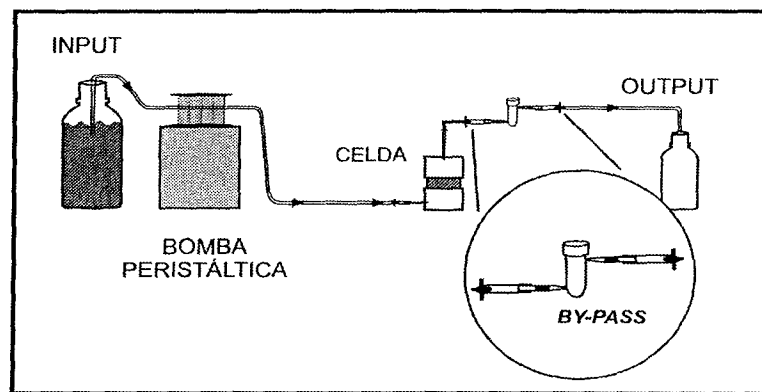


Fig. 3.1. Esquema del diseño experimental de los experimentos de flujo continuo.

Se realizaron dos tipos de experimentos de flujo continuo para calcular la cinética de disolución del lodo pirítico a pH alcalino: con agitación y sin agitación (Fig. 3.2). El diseño experimental de las celdas empleadas consistió en un reactor de metacrilato de 40 cm^3 de volumen aproximadamente (Cama, 1998). En el reactor sin agitación la muestra se situó en el fondo de la celda, mientras que en el reactor con agitación la muestra fue suspendida por medio de una barra

de agitación magnética en contacto directo con el lodo. En ambos tipos de reactores, el filtro Millipore Durapore fue situado en la parte superior de la celda (Fig. 3.2).

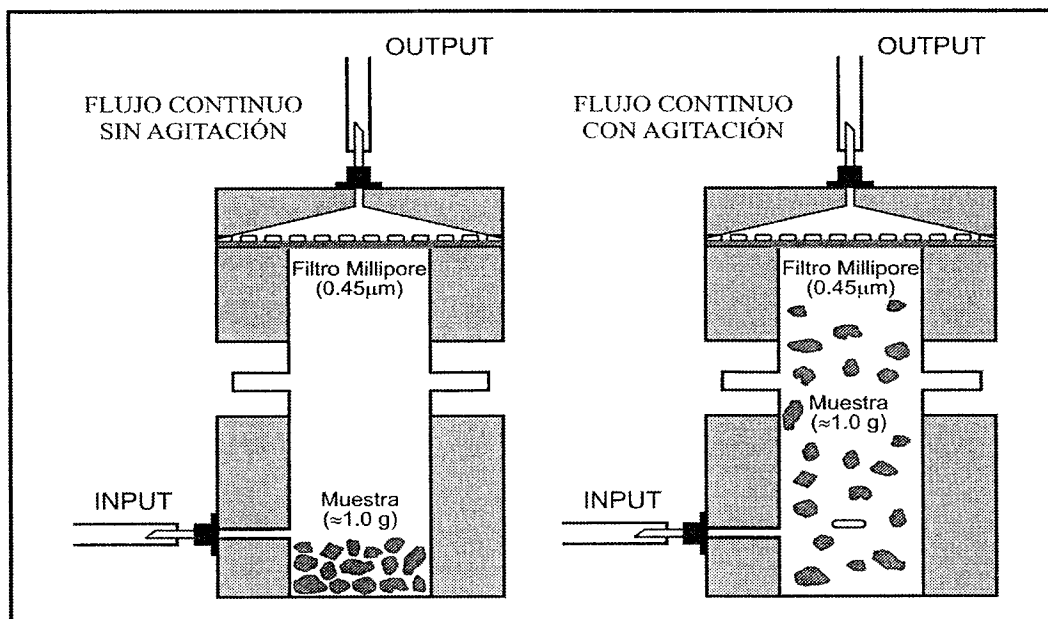


Fig. 3.2. Diseño experimental de las celdas de reacción usadas en los experimentos de flujo continuo con agitación y sin agitación.

3.3.2. Condiciones experimentales

Las condiciones experimentales utilizadas para cada experimento se detallan en la Tabla 3.1. Los ensayos se realizaron a temperatura ambiente (22 ± 2 °C) y condiciones atmosféricas (presión parcial de O_2 de 0.20 atm o $250 \mu M$ de O_2 disuelto). La masa inicial de lodo pirítico fue 1 g aproximadamente, y se realizaron experimentos usando lodo pirítico sin lavar (tal como procede de la balsa) y lavado previamente con agua Millipore MQ ($18.2 M\Omega$).

Tabla 3.1. Condiciones experimentales y resultados de los experimentos de flujo continuo (l.d. – límite de detección).

Experimento	Masa inicial (g)	Muestra	Velocidad de flujo ($mL \min^{-1}$)	Duración (h)	Reactor	pH output	S Output (μM)	R ($mol \ m^{-2} \ s^{-1}$)	Error (%)
LDP-25-1	1.008	Sin lavar	0.0480	356	No agitado	8.87	<l.d.	-	-
LDP-25-2	1.008	Sin lavar	0.0503	552	Agitado	8.84	195.86	8.9×10^{-11}	15
LDP-25-3	1.002	Lavado	0.0526	951	No agitado	8.86	<l.d.	-	-
LDP-25-4	1.008	Lavado	0.0436	551	Agitado	8.85	244.91	9.2×10^{-11}	15

La oxidación del lodo pirítico a pH alcalino fue investigada usando una solución de entrada con un pH de 9. Esta solución se preparó con agua Millipore MQ (18.2 M Ω), tetraborato sódico decahidratado ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) y ácido clorhídrico (HCl) grado análisis (Merck).

La velocidad de flujo con la que circula la solución en el dispositivo experimental debe ser la óptima para el correcto cálculo de la cinética de disolución del lodo a pH básico. La velocidad de flujo óptima debe cumplir dos condiciones: (1) tiene que ser linealmente independiente con la concentración de los elementos en el estado estacionario (Ec. 3.7), lo cual indicaría que la reacción se produce lejos del equilibrio y la velocidad de disolución no dependería de ΔG_r ; y (2) debe ser la adecuada para que dichas concentraciones sean lo suficientemente elevadas como para poder ser analizadas.

Domènech et al. (2002a) calcularon un caudal óptimo de $0.050 \pm 0.005 \text{ mL min}^{-1}$ mediante experimentos de flujo continuo realizados para calcular la cinética de oxidación del lodo pirítico de Aznalcóllar a pH ácido (2.5-4.7). Como el lodo de Aznalcóllar presenta las mismas características físicas, químicas y mineralógicas que el lodo de Cueva de la Mora (ambos son productos de un protocolo de flotación equivalente), la velocidad de flujo utilizada en los experimentos que a continuación se exponen también fue de $0.050 \pm 0.005 \text{ mL min}^{-1}$. Este caudal supone un tiempo de residencia de la solución en el interior del reactor de 13 h aproximadamente.

3.3.3. Metodología analítica

En las soluciones de salida se analizó el pH y la concentración de cationes. El pH fue medido con un electrodo combinado de vidrio (Crison), usando una célula *by-pass* completamente aislada del exterior para evitar el efecto que produce en el pH de las muestras la interacción del CO_2 con la atmósfera (Fig. 3.1).

En las soluciones de salida, la concentración total de Al, As, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Na, Pb, S, Si y Zn fue analizada mediante espectroscopia óptica de emisión con fuente de plasma acoplado por inducción (ICP-OES) con un equipo THERMO JARRELL ASH (Iris Advantage ER/S). Después de la finalización de los experimentos, los residuos se caracterizaron mineralógicamente mediante SEM-EDS con un microscopio JEOL JSM-840. Los parámetros operacionales y el fundamento analítico de ambos equipos se muestran en el Anexo I.

Los índices de saturación ($IS = \log(IAP)/K_s$) y la especiación acuosa de las soluciones de salida se calcularon usando el modelo geoquímico PHREEQC (Parkhurst, 1995) con la base de datos del modelo de especiación MINTEQ.

3.4. RESULTADOS

La variación del pH de las soluciones de salida y de la velocidad de flujo en función del tiempo en los experimentos de flujo continuo con lodo pirítico sin lavar y lavado se muestra en la Figura 3.3. Los valores medios de pH y velocidad de flujo, el valor medio de S en el estado estacionario y la velocidad de disolución obtenida a partir de la Ec. 3.7 para cada experimento se detallan en la Tabla 3.1. En todos los experimentos, el estado estacionario fue verificado por una serie de concentraciones de azufre constantes que difirieron menos del 5%.

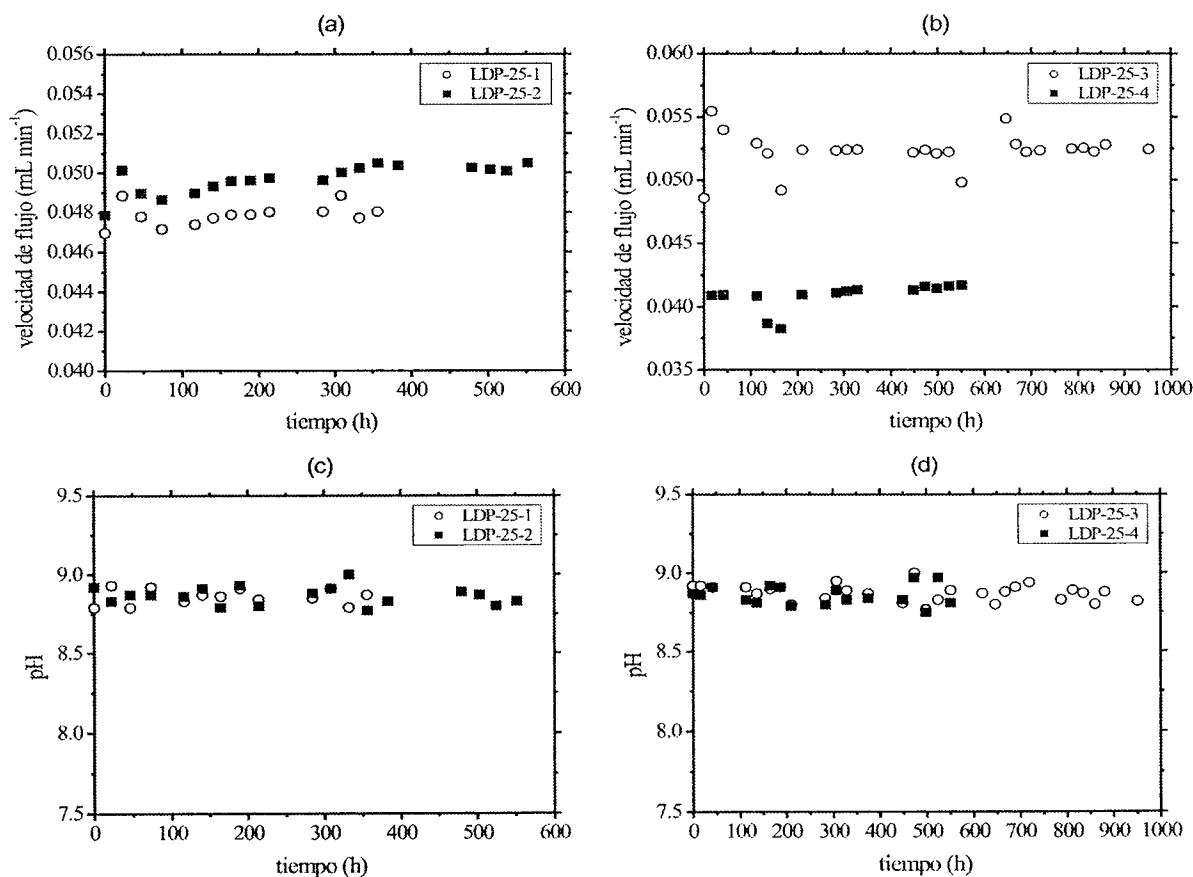


Fig. 3.3. Variación temporal de la velocidad de flujo en los experimentos de flujo continuo con lodo pirítico (a) sin lavar y (b) lavado. Variación temporal del pH de las soluciones de salida en los experimentos de flujo continuo con lodo pirítico (c) sin lavar y (d) lavado.

3.4.1. Experimentos de flujo continuo con lodo pirítico sin lavar

En los experimentos de flujo continuo con lodo pirítico sin lavar, las concentraciones de S, Fe y de otros metales son más elevadas al comienzo del experimento. Estas elevadas concentraciones son probablemente producidas por la rápida disolución de los minerales secundarios originados durante la oxidación del lodo pirítico en la balsa minera.

En el experimento de flujo continuo sin agitación, las concentraciones de azufre en el estado estacionario están por debajo del límite de detección del ICP-OES. Mientras que en el experimento con agitación, la concentración de azufre en el estado estacionario es de $196 \mu\text{M}$ (Fig. 3.4a). Por lo tanto, en el experimento sin agitación la disolución del lodo pirítico es prácticamente nula y en el experimento con agitación la velocidad de disolución de pirita es $8.9 \times 10^{-11} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ (Tabla 3.1).

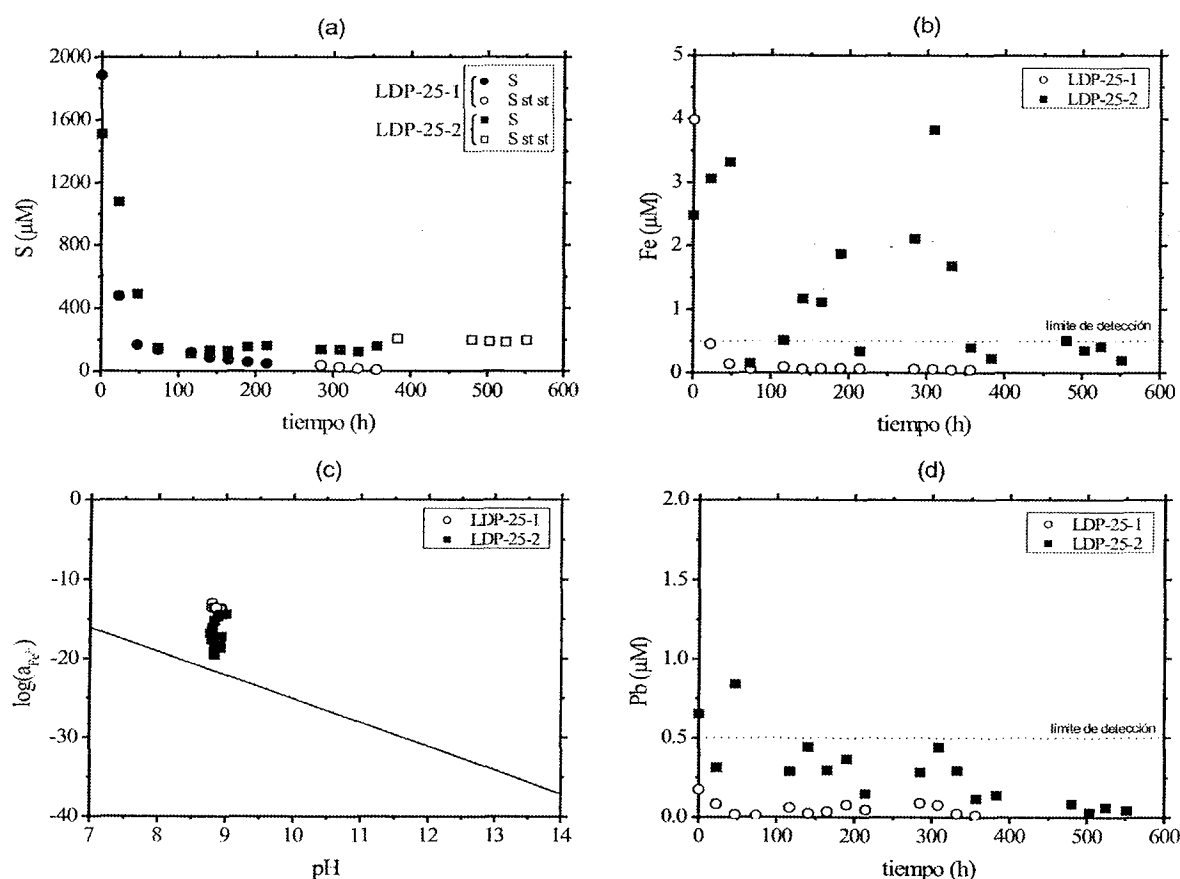


Fig. 3.4. Variación temporal de las concentraciones de (a) S, (b) Fe y (d) Pb en las soluciones de salida de los experimentos de flujo continuo con lodo pirítico sin lavar. (c) Representación de $\log a_{\text{Fe}^{3+}}$ vs. pH (la línea representa el equilibrio con ferrihidrita). En (a) los símbolos abiertos indican los valores de S usados para calcular la media en el estado estacionario.

En el experimento de flujo continuo sin agitar, las concentraciones de Fe en las soluciones de salida están por debajo del límite de detección del ICP-OES (0.5 μM), exceptuando los primeros lixiviados (Fig. 3.4b). Sin embargo, en el experimento de flujo continuo con agitación, las concentraciones de Fe son relativamente más elevadas aunque siguen siendo muy bajas ($< 2\mu\text{M}$) e incluso también están por debajo del límite de detección al final del experimento (Fig. 3.4b).

En los lixiviados con concentraciones de Fe por debajo del límite de detección, se ha supuesto dicho límite como valor a incluir en el modelo termodinámico realizado con PHREEQC. Además, también se ha asumido que todo el Fe es Fe^{3+} debido a que la velocidad de oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} es muy alta a pH alcalino (ver Capítulo 1). Los resultados de la modelización indican que las soluciones están sobresaturadas con respecto a ferrihidrita. Aplicando la ley de acción de masa (Ec. 3.10) y asumiendo que $a_{\text{H}_2\text{O}}$ es igual a 1 y que $\log K_{\text{eq}}$ tiene un valor de -4.891, se obtiene la dependencia de la actividad de Fe^{3+} con el pH (Ec. 3.11):



$$\log(a_{\text{Fe}^{3+}}) = 4.891 - 3 \cdot \text{pH} \quad \text{Ec. 3.11}$$

En la Figura 3.4c, la representación del $\log a_{\text{Fe}^{3+}}$ con el pH basado en la Ec. 3.11 es una línea que representa el equilibrio de ferrihidrita con respecto de ambas variables (sobresaturación y subsaturación por encima y por debajo del equilibrio, respectivamente). Se observa que los lixiviados están sobresaturados en ferrihidrita, cuya precipitación explicaría la ausencia de hierro en solución.

Las concentraciones de Cu, Pb, Zn y As en los lixiviados sólo se detectan al comienzo de ambos experimentos, sin embargo, posteriormente decrecen por debajo del límite de detección. Por ejemplo, en la Figura 3.4d se observa la variación de las concentraciones de Pb con el tiempo. Aunque la precipitación de hidróxidos de estos metales es probable a los valores de pH alcanzados, la abundante liberación y precipitación de Fe podría favorecer que la retención de los contaminantes se produjera por procesos de coprecipitación y adsorción sobre ferrihidrita.

3.4.2. Experimentos de flujo continuo con lodo pirítico lavado

En los experimentos de flujo continuo usando lodo lavado, la variación temporal en las concentraciones de S, Fe y otros metales es similar a la obtenida en los experimentos con el lodo

no lavado, pero los lixiviados iniciales son menos concentrados. Esto se debe a que la mayor parte de los minerales secundarios altamente solubles y otras micropartículas de elevada reactividad fueron ya eliminadas durante el lavado del lodo pirítico.

En el experimento de flujo continuo sin agitar, la concentración de S en el estado estacionario es inferior al límite de detección del ICP-OES utilizado, y así la velocidad de disolución del lodo es prácticamente nula. Sin embargo, en el experimento con agitación, la concentración de S en el estado estacionario es 245 μM (Fig. 3.5a) y la velocidad de disolución de pirita es $9.2 \times 10^{-11} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, que es la misma, dentro del error, que la velocidad obtenida para el lodo sin lavar.

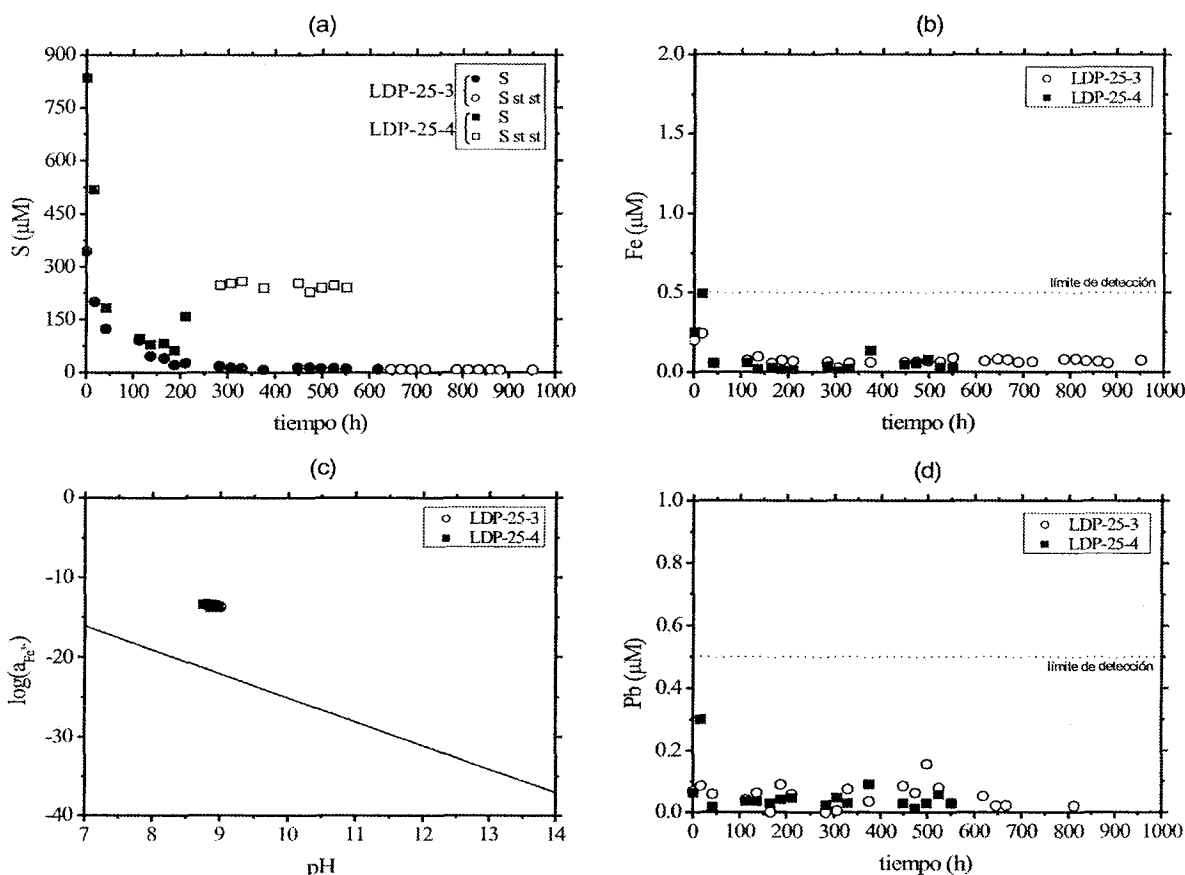


Fig. 3.5. Variación temporal de las concentraciones de (a) S, (b) Fe y (d) Pb en las soluciones de salida de los experimentos de flujo continuo con lodo pirítico lavado. (c) Representación de $\log a_{\text{Fe}^{3+}}$ vs. pH (la línea representa el equilibrio con ferrihidrita. En (a) los símbolos abiertos indican los valores de S usados para calcular la media en el estado estacionario.

Las concentraciones de hierro y otros metales en solución son relativamente más elevadas al comienzo del experimento, aunque no tanto como en los experimentos con el lodo sin lavar (Figs. 3.5b y 3.5d). Posteriormente las concentraciones disminuyen hasta ser inferiores al límite de

detección. La ausencia de hierro es también explicada por la precipitación de ferrihidrita, mientras que la ausencia del resto de metales probablemente es producida por procesos de coprecipitación y/o adsorción (Fig. 3.5c).

3.5. DISCUSIÓN

3.5.1. Disolución de pirita a pH alcalino en los experimentos de flujo continuo sin agitar

Como se ha descrito, la disolución de pirita en los experimentos de flujo continuo no agitado usando lodo pirítico sin lavar o lavado es prácticamente cero a pH 9. La explicación es que a este pH, cuando la pirita se oxida, el hierro liberado precipita como un oxihidróxido de Fe, probablemente ferrihidrita (como sugiere PHREEQC), sobre los granos de pirita (Fig. 3.6). Con el tiempo se produce un revestimiento férrico que tapiza la superficie de la pirita y acaba microencapsulándola. La microencapsulación de pirita previene cualquier interacción entre los granos y el oxígeno disuelto en solución, y por lo tanto, el proceso de oxidación se detiene.

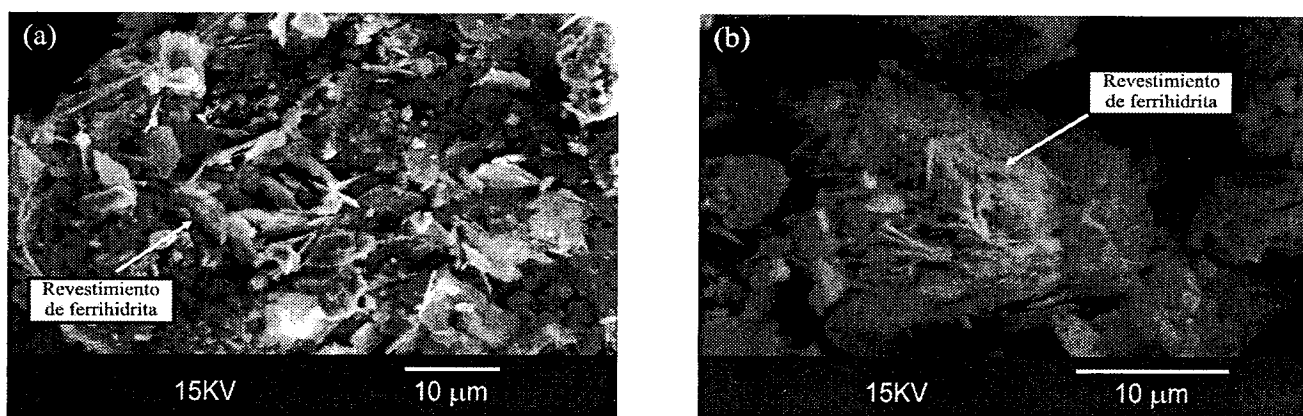


Fig. 3.6. Fotografías de SEM de los revestimientos de oxihidróxidos de Fe sobre granos piríticos en (a) el experimento LDP-25-1 y (b) el experimento LDP-25-3.

Vandiviere y Evangelou (1998) y Evangelou (2001) usaron otros reactivos alcalinos para estudiar el proceso de microencapsulación de pirita. Estos autores propusieron la adición de una solución compuesta de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y acetato sódico ($NaOAc$) a un residuo pirítico. Durante los procesos de lixiviación, el H_2O_2 oxida a la pirita y libera Fe^{3+} que precipita sobre la superficie de pirita formando un revestimiento férrico ($FeOOH$). El $NaOAc$ es utilizado para mantener el pH a 6 aproximadamente. La utilización de fosfato diácido de potasio (KH_2PO_4) o ácido silícico (H_4SiO_4) en la solución usada favorece que el revestimiento sea de fosfato férrico o silicato férrico. El revestimiento de pirita por precipitación de fosfato férrico o silicato férrico

previene que los agentes oxidantes disuelvan a los granos de pirita e implica que la oxidación deje de producirse. En la Figura 3.7 se observa un esquema del proceso de revestimiento de pirita a partir de la precipitación de silicato férrico (Evangelou, 1995).

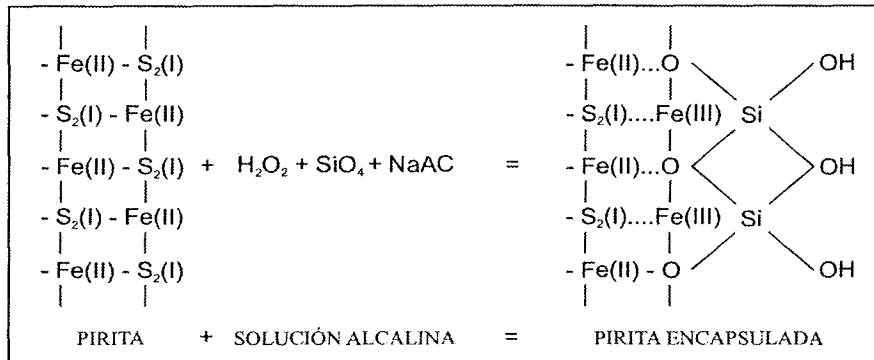


Fig. 3.7. Esquema que ilustra el mecanismo de microencapsulación de pirita por precipitación de un silicato férrico (Evangelou, 1995).

Los resultados obtenidos en los experimentos de flujo continuo sin agitación y la caracterización del lodo pirítico mediante SEM-EDS sugieren que el mecanismo de microencapsulación es el proceso más evidente para explicar la anulación de la oxidación de pirita en el interior del reactor. El lodo pirítico se oxida a pH alcalino lo que produce la precipitación de oxihidróxidos de hierro que encapsulan a la pirita (Fig. 3.8).

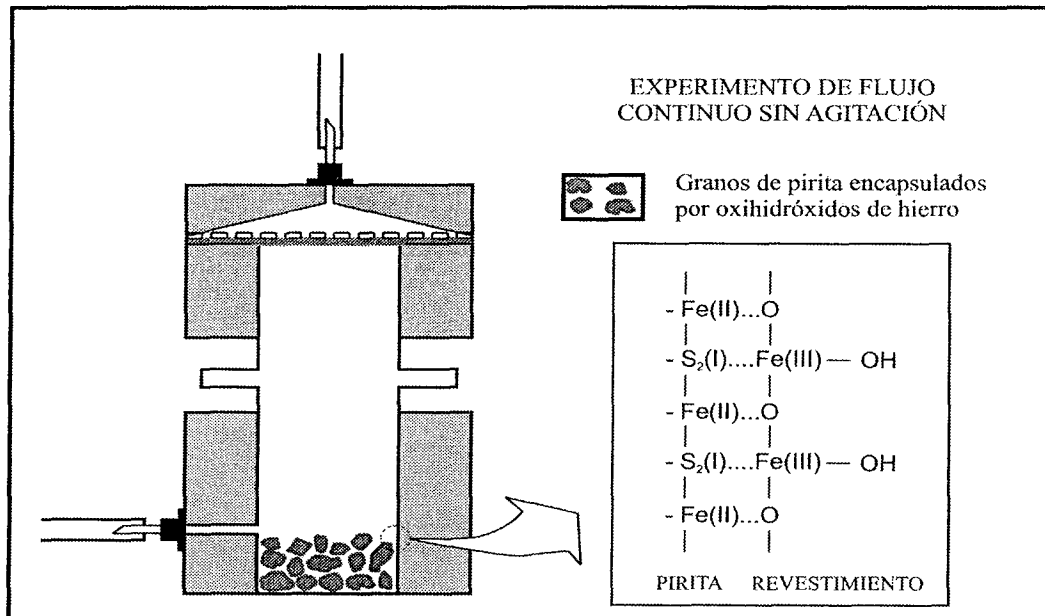


Fig. 3.8. Esquema que ilustra el mecanismo de microencapsulación de pirita por precipitación de un oxihidróxido férrico en los experimentos de flujo continuo sin agitación.

Si se utiliza el mecanismo de adsorción para explicar el proceso de oxidación de la pirita, la microencapsulación evitaría la difusión de oxígeno disuelto a través del revestimiento, que no alcanzaría la superficie de los granos. Mientras que si la oxidación se interpreta como un mecanismo electroquímico, la microencapsulación de los granos evitaría la transferencia de electrones entre la reacción anódica y catódica. Independientemente del mecanismo que se utilice para explicar la disolución de pirita, el resultado final sería la inhibición del proceso de oxidación.

3.5.2. Disolución de pirita a pH alcalino en los experimentos de flujo continuo con agitación

En los experimentos con agitación al mismo pH que los anteriores, las concentraciones de S en las soluciones de salida no fueron inferiores al límite de detección y la velocidad de disolución de pirita obtenida fue diferente de cero: $8.9 \times 10^{-11} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ y $9.2 \times 10^{-11} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ para el lodo sin lavar y lavado, respectivamente (valor medio de $9.0 \pm 0.2 \times 10^{-11} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$). En estos experimentos, también precipitó un oxihidróxido de Fe, pero no sobre los granos de pirita. La agitación de la solución en el interior del reactor previno la formación de los revestimientos férricos debido a que los precipitados se desprendieron de la superficie de los granos, y así la oxidación de pirita no fue interrumpida (Fig. 3.9).

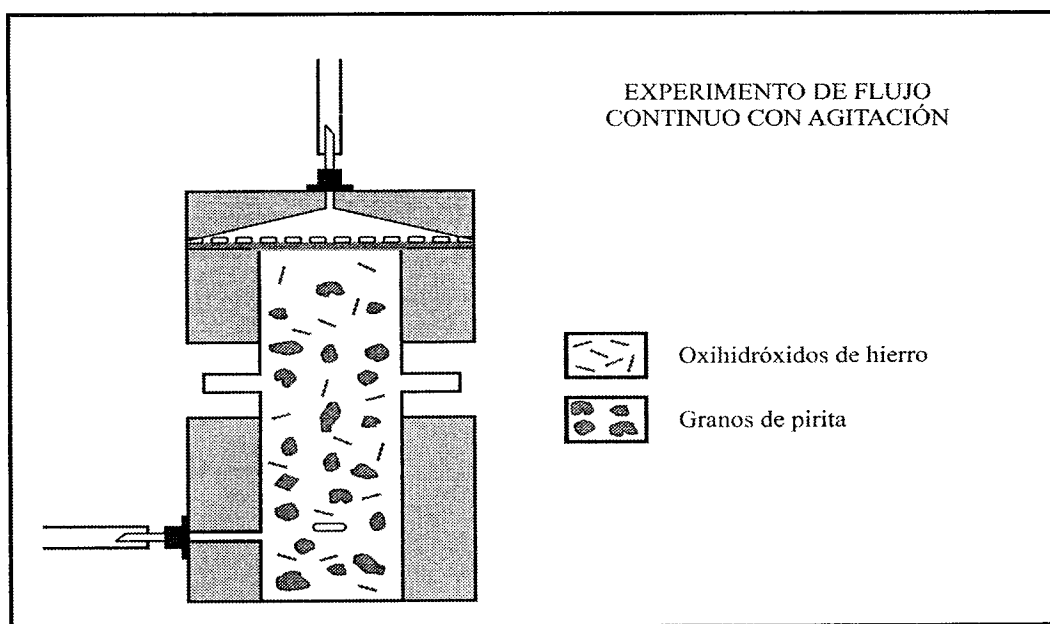


Fig. 3.9. Esquema que ilustra la ausencia de un revestimiento férrico en los granos de pirita en los experimentos de flujo continuo con agitación. En este caso el Fe precipita como partículas de oxihidróxidos suspendidas.

De acuerdo con la expresión cinética propuesta por Williamson y Rimstidt (1994) (Ec. 1.10), la velocidad de disolución oxidativa de pirita a pH 8.9 y condiciones atmosféricas es de $9.7 \times 10^{-10} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Sin embargo, la velocidad obtenida mediante los experimentos de flujo continuo con agitación para estas condiciones es 11 veces inferior.

La velocidad de disolución de la pirita del lodo de Aznalcóllar calculada por Domènech et al. (2002a) a pH 3 y condiciones atmosféricas de oxígeno disuelto es de $1.0 \pm 0.4 \times 10^{-10} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Utilizando esta velocidad y la velocidad de disolución de la pirita del lodo de Cueva de la Mora obtenida en este estudio a pH 8.9 ($9.0 \pm 0.2 \times 10^{-11} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$), parecería no existir una clara dependencia del pH con la velocidad de disolución (Fig. 3.10). Sin embargo, según la ley cinética de Williamson y Rimstidt (1994), corroborada por Holmes y Crundwell (2000), la velocidad de disolución debe ser más rápida a pH básico que a pH ácido (Fig. 3.10).

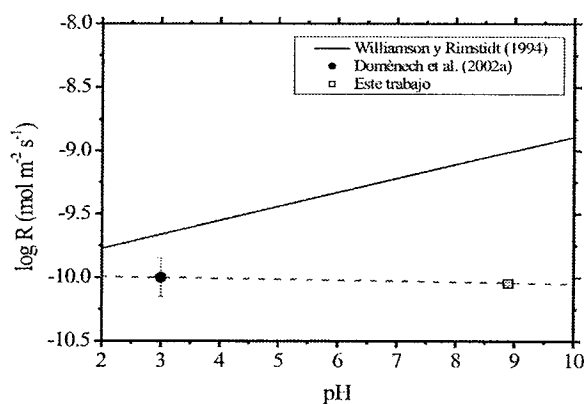


Fig. 3.10. Dependencia de la velocidad de oxidación de la pirita con el pH a presión parcial de O_2 de 0.20 atm. (Línea negra: datos de Williamson y Rimstidt (1994); Línea roja: interpolación obtenida a partir de los datos de Domènech et al. (2002a) y los obtenidos en este estudio).

Existen dos posibles hipótesis para explicar porqué la velocidad de disolución obtenida en este estudio es inferior a la que se debería obtener usando la ley de disolución de Williamson y Rimstidt (1994): (1) parte de las micropartículas de oxihidróxidos de Fe precipitaron sobre los granos de pirita (sin bien no han podido ser observadas por SEM), atenuando la velocidad de disolución por pasivación de la superficie; (2) ambos estudios utilizan pirita con un valor de área superficial muy diferente ($0.047 \pm 0.002 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, para Williamson y Rimstidt (1994)), siendo éste un parámetro determinante en el cálculo de la velocidad de disolución que conlleva un elevado porcentaje de error. No obstante, aunque la diferente área superficial pueda explicar la obtención de velocidades de disolución muy discrepantes, no justifica que la velocidad obtenida en este estudio refleje una no-dependencia de este parámetro con el pH.

3.6. RESUMEN Y CONCLUSIONES

La disolución oxidativa del lodo pirítico de Cueva de la Mora (72% en pirita) fue investigada usando experimentos de flujo continuo sin agitación y con agitación. Los experimentos fueron realizados a 22 ± 2 °C, pH 8.9 y presión parcial de O₂ de 0.20 atm (condiciones atmosféricas), usando lodo pirítico lavado y sin lavar (con minerales secundarios).

Durante la oxidación del lodo a pH 8.9 en todos los experimentos precipitaron oxihidróxidos de Fe, probablemente ferrihidrita. En los experimentos sin agitar (con lodo lavado y sin lavar), el hierro precipitó formando un revestimiento sobre la pirita que previno su oxidación. El mecanismo de formación del revestimiento férrico sobre los granos de pirita es conocido como microencapsulación, y ha sido identificado mediante fotografías de SEM.

Sin embargo, en los experimentos de flujo continuo agitado, la agitación impidió que los oxihidróxidos de hierro tapizaran a los granos de pirita. Así, basado en la liberación de S (sulfato acuoso) en el estado estacionario, la velocidad de disolución de este mineral normalizada al área superficial inicial BET ($1.28 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) fue de $9.0 \pm 0.2 \times 10^{-11} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, la misma independientemente de si se utilizó lodo pirítico lavado o sin lavar.

La presencia de minerales secundarios solamente afecta al estado inicial de la disolución de la pirita. La disolución de pirita efectiva a pH 9 sólo depende de si los precipitados férricos tapizan o no a los granos de pirita; bajo condiciones de no agitación el proceso de oxidación se detiene, mientras que bajo condiciones de agitación el proceso de oxidación no se interrumpe.

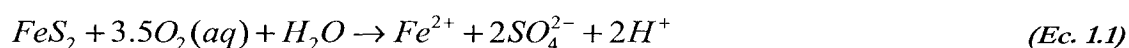
La principal conclusión que puede ser deducida de estos ensayos cinéticos es que la adición de una sustancia que favorezca la disolución a elevados valores de pH del lodo pirítico puede favorecer el proceso de microencapsulación de pirita, siempre que no exista agitación. La detención del proceso de oxidación de pirita supondría también la inhibición de la producción de drenajes ácidos de mina, lo cual sería un importante avance para la recuperación de numerosos focos de contaminación y la disminución del aporte de contaminantes que llegan a los ríos Tinto y Odiel, y al Estuario de Huelva.

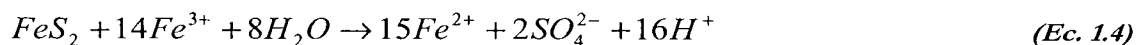
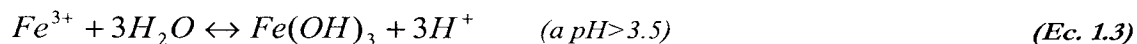
**4. OXIDACIÓN DE PIRITA EN LA ZONA SATURADA Y MECANISMOS DE
ATENUACIÓN: MODELIZACIÓN DE TRANSPORTE REACTIVO DE ENSAYOS
EN COLUMNA**

CAPÍTULO 4. OXIDACIÓN DE PIRITA EN LA ZONA SATURADA Y MECANISMOS DE ATENUACIÓN: MODELIZACIÓN DE TRANSPORTE REACTIVO DE ENSAYOS EN COLUMNA

4.1. INTRODUCCIÓN

En el Capítulo 3, la cinética de disolución de pirita a pH alcalino ha sido investigada mediante experimentos de flujo continuo. La adición de una sustancia alcalina al lodo pirítico de Cueva de la Mora puede favorecer el revestimiento de los granos de pirita y la atenuación del proceso de oxidación. En este capítulo, experimentos en columna saturada han sido utilizados para demostrar la naturaleza alcalina de las cenizas volantes de Los Barrios, así como la eficacia de su utilización en los procesos de neutralización y atenuación de la oxidación del lodo pirítico en la zona subsaturada. A modo de recordatorio (ver Capítulo 1), el proceso de oxidación de pirita en un medio acuoso viene expresado por las siguientes reacciones (Singer y Stumm, 1970):





Los agentes que intervienen en el proceso de oxidación de la pirita son el oxígeno disuelto en agua (Ec. 1.1) y el hierro férrico (Ec. 1.4). A pesar de que el hierro férrico es el principal agente oxidante de la pirita en ambientes mineros, favorecido por la actuación de bacterias acidófilas (p.e. *Thiobacillus ferrooxidans*) que aumentan la velocidad de oxidación del hierro ferroso a hierro férrico, el oxígeno disuelto en agua es el factor limitante de dicho proceso de oxidación. Independientemente del agente oxidante que intervenga, siempre existe la misma relación entre la cantidad de oxígeno que se consume, la cantidad de pirita que se disuelve y la cantidad de protones, sulfato y hierro que se produce. Si la oxidación de pirita se produce por hierro férrico (Ec. 1.4), como previamente el hierro férrico se produce por la oxidación de hierro ferroso por oxígeno disuelto (Ec. 1.2), la relación estequiométrica entre los reactivos y productos de la suma de ambas reacciones es igual a la relación estequiométrica de la reacción de oxidación de pirita directamente por oxígeno disuelto (Ec. 1.1): 3.5 moles de oxígeno disuelto oxidan a 1 mol de pirita y producen 2 moles de protones, 2 moles de sulfato y 1 mol de hierro ferroso.

En los entornos mineros, las escombreras abandonadas suelen ser medios secos donde existe una constante renovación de oxígeno atmosférico mediante difusión por la fase gaseosa que favorece una intensa oxidación de los sulfuros. El resultado del proceso de oxidación es la generación de Drenaje Ácido de Mina (AMD). Sin embargo, en un medio saturado la difusión de oxígeno atmosférico en el agua es muy lenta, por lo que la concentración de sulfatos, hierro y protones liberados durante la oxidación de la pirita está controlada por la concentración de oxígeno disuelto en el agua de recarga y por la velocidad de consumo del oxígeno por la pirita.

El objetivo principal de este capítulo es interpretar el proceso de oxidación de pirita en un medio poroso saturado mediante un modelo de transporte reactivo. En la actualidad, la modelización de transporte reactivo es una herramienta esencial para describir matemáticamente los procesos físicos, químicos y biológicos que se producen de una manera acoplada en los diversos sistemas terrestres (Steeffel et al., 2005). En concreto, la modelización de transporte reactivo del proceso de oxidación de pirita y producción de AMD ha sido objeto de numerosos estudios. Wunderly et al. (1996) propusieron el modelo numérico MINTOX para simular la oxidación de sulfuros y el transporte de las descargas ácidas producidas a través de escombreras mineras y acuíferos. MINTOX es una combinación del modelo numérico MINTRAN (Walter et al., 1994a,b), para

modelizar acuíferos saturados, con el modelo numérico PIROX (Wunderly et al., 1996), para modelizar la difusión de oxígeno y la oxidación de pirita en la zona no saturada. Todos estos códigos asumen que las reacciones simuladas se producen lo suficientemente rápido como para suponer un equilibrio local en todos los puntos (Rubin, 1983). Posteriormente, Mayer et al. (1999, 2000) desarrollaron el modelo MIN3P para la modelización de transporte reactivo en la zona saturada y no saturada sin asumir un equilibrio, es decir, describiendo las interacciones mineral-solución mediante leyes cinéticas.

Saaltink et al. (1997) desarrollaron un código de simulación de transporte reactivo denominado RETRASO, en el cual las reacciones químicas también pueden ser asumidas en equilibrio o en cinética. Este modelo numérico ha sido contrastado en diversas aplicaciones geológicas: para explicar la génesis de dedolomitas (Ayora et al., 1998); para evaluar la estabilidad de minerales de uranio en ambientes naturales (Salas y Ayora, 2004); etc. Este modelo también ha tenido aplicaciones en el estudio de la oxidación de pirita y producción de aguas ácidas. Saaltink et al. (2002) utilizaron RETRASO para estudiar el impacto de la rotura de la balsa de lodos piríticos de Aznalcóllar (SO España) mediante experimentos en columna no saturada. También, Saaltink et al. (2003) estudiaron los efectos hidrogeoquímicos que se producen sobre el agua que recarga un acuífero con pirita y materia orgánica (condiciones anóxicas) en Langerak (Países Bajos).

La modelización que se presenta en este capítulo se ha realizado usando el código RETRASO. Este modelo incluye los procesos básicos que acontecen como consecuencia de la interacción de agua óxica (en equilibrio con la atmósfera) con (1) el lodo pirítico de Cueva de la Mora y (2) el lodo pirítico en presencia de cenizas volantes de la Central Térmica de Los Barrios; ambos en experimentos en columna saturada. Los procesos de disolución del lodo se han asumido considerando leyes cinéticas (p.e. Williamson y Rimsdtidt (1994) para pirita), mientras que la precipitación de los minerales secundarios, producto de la oxidación, se ha considerado en equilibrio. La adición de cenizas volantes al lodo pirítico se realiza para estudiar cómo se produce la disolución de pirita en condiciones alcalinas, y para evaluar la posible utilización de las cenizas volantes como material potencialmente atenuador del proceso de oxidación.

4.2. METODOLOGÍA

4.2.1. Diseño experimental

Se diseñaron experimentos en columnas saturadas para conocer el comportamiento geoquímico de las cenizas volantes y del lodo pirítico bajo condiciones de lixiviación y para estudiar la

evolución química de ambos materiales en contacto. Se llevaron a cabo tres experimentos usando columnas de metacritalo: (1) un experimento de lixiviación de cenizas volantes que consistió en una columna saturada de aproximadamente 5 cm³ de volumen (0.56 cm de diámetro y 5 cm de longitud) rellena de cenizas volantes (7.5 g) (Fig. 4.1a); (2) una columna saturada I de 2.5 cm de diámetro y 18 cm de longitud rellena de una mezcla de 10% de lodo pirítico y 90% de arena silícea para asegurar la permeabilidad (Fig. 4.1b); y (3) una columna saturada II de 2.5 cm de diámetro y 24 cm de longitud rellena con un nivel inferior de cenizas volantes de 6 cm de altura y el resto de la mezcla de lodo pirítico y arena silícea (1:10) (Fig. 4.1c). En la columna II la fracción de lodo pirítico y arena silícea (1:10) tiene las mismas dimensiones que en la columna I.

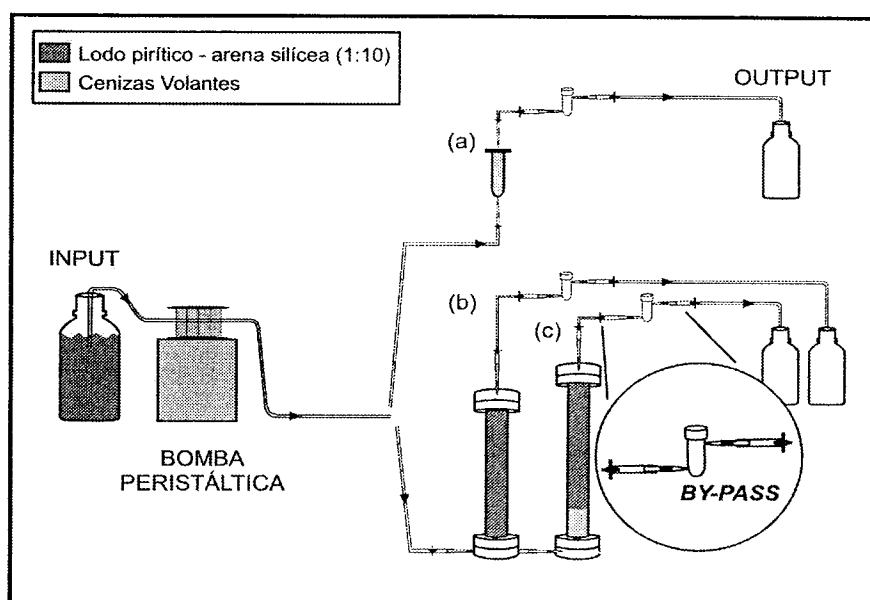


Fig. 4.1. Esquema que muestra el diseño experimental y los diferentes tipos de experimentos realizados: (a) experimento de lixiviación de cenizas volantes, (b) columna saturada I (18 cm de longitud) y (c) columna saturada II (24 cm de longitud).

En estos experimentos la solución de entrada fue agua Millipore MQ (18.2 M Ω) que atravesó las columnas desde la parte inferior a la superior con una velocidad de flujo constante controlada mediante una bomba peristáltica (GILSON Miniplus 3) (Fig. 4.1). La velocidad de flujo fue $0.050 \pm 0.005 \text{ mL min}^{-1}$, similar a los experimentos de flujo continuo del capítulo anterior (para mantener las mismas condiciones). Los tiempos de residencia de las soluciones en las columnas son aproximadamente 1.6, 118 y 157 h para el experimento de lixiviación de cenizas volantes, la columna I y la columna II, respectivamente. Las soluciones de salida se recogieron aproximadamente cada 24 h después de atravesar un filtro Millipore Durapore de $0.45 \mu\text{m}$. Todos los experimentos fueron realizados a $22 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ y en condiciones atmosféricas de presión parcial de oxígeno.

4.2.2. Metodología analítica

La metodología analítica es similar a la empleada en los experimentos de flujo continuo del Capítulo 3. Por un lado, el pH se midió con un electrodo de vidrio (Crison) en un *by-pass* para evitar la interacción de CO₂ con la atmósfera (fundamentalmente a pH alcalino). Por otro lado, también se analizó la concentración total de Al, As, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Na, Pb, S, Si y Zn en los lixiviados mediante ICP-OES (THERMO JARRELL ASH Iris Advantage ER/S). Y finalmente, cuando los experimentos concluyeron, los residuos fueron caracterizados mediante SEM-EDS (JEOL JSM-840). Los parámetros operacionales del ICP-OES y del SEM-EDS son los mismos que en el capítulo anterior (Anexo I).

El modelo geoquímico PHREEQC (Parkhurst, 1995) con la base de datos del modelo de especiación MINTEQA2 fue usado para calcular el índice de saturación de las especies minerales. Además los resultados analíticos también han sido comparados con la modelización de transporte reactivo (ver siguiente apartado).

4.3. MODELIZACIÓN DE TRANSPORTE REACTIVO

4.3.1. Modelo de transporte reactivo

La modelización de transporte reactivo de las columnas saturadas se ha realizado utilizando el código RETRASO (REactive TRANsport of SOLutes), desarrollado por el grupo UPC-CSIC (Saaltink et al., 2004). El programa está basado en un método de sustitución directa (*direct substitution approach*) para resolver procesos de transporte reactivo multicomponente y reacciones químicas, bajo condiciones de equilibrio o según leyes cinéticas. A continuación se describe un resumen del fundamento del modelo matemático.

La ecuación de transporte reactivo de solutos en un medio poroso se basa en la ley de conservación de masas. La variación de la concentración de una especie con el tiempo es igual a lo que varía la concentración de la especie debido a los procesos de advección, dispersión y difusión, más lo que varía la concentración debido a los procesos de disolución-precipitación de minerales y a otras fuentes y/o sumideros. En general, la ecuación de transporte reactivo de solutos se puede expresar como (Ec. 4.1):

$$\phi \frac{\partial u_i(c_i)}{\partial t} = L(c_i) + \phi R_i(c_i) \quad \text{Ec. 4.1}$$

donde $u(c)$ es la concentración total de un componente en solución, ϕ es la porosidad, t es el tiempo y R_i es el término fuente-sumidero de especies como consecuencia de las reacciones de disolución y precipitación mineral. $L(c_i)$ es un operador lineal que hace referencia a la variación de la concentración de las especies acuosas debido a los procesos de advección, dispersión y difusión (Ec. 4.2):

$$L(c_i) = -q \cdot \nabla u_i(c_i) + \nabla \cdot (\phi D_{Dif} \nabla u_i(c_i)) + \nabla \cdot (\phi D_{Dis} \nabla u_i(c_i)) \quad \text{Ec. 4.2}$$

donde q es la velocidad de Darcy, D_{Dif} es el coeficiente de difusión, D_{Dis} es el coeficiente de dispersión.

El cálculo de la concentración total de un componente en solución ($u(c)$) se realiza considerando que las especies acuosas que definen el modelo pueden ser de dos tipos: especies primarias y especies secundarias. Las especies primarias son independientes entre sí, mientras que las especies secundarias son linealmente dependientes de las especies primarias (Lichtner, 1988; Steefel y Lasaga, 1994). La concentración de las especies secundarias (x_j) se expresa en función de la concentración de las especies primarias (c_i) utilizando la ley de acción de masas:

$$x_j = K_j^{-1} \gamma_j^{-1} \prod_{i=1}^{N_c} (\gamma_i c_i)^{\nu_{ji}^x} \quad (j = 1, 2, \dots, N_x) \quad \text{Ec. 4.3}$$

donde K_j es la constante de equilibrio de la reacción de disociación de las especies secundarias respecto a las primarias, γ son los coeficientes de actividad termodinámica de las especies primarias (γ_i) y secundarias (γ_j), ν_{ji}^x es el coeficiente estequiométrico de la especie primaria en la reacción de disociación de la especie secundaria y N_x es el número de especies secundarias. Los coeficientes de actividad se calcularán mediante la ecuación de Debye-Hückel con los parámetros electrostáticos de Helgeson y Kirkham (1974). La concentración total de un componente en solución se calcula como:

$$u_i = c_i + \sum_{j=1}^{N_x} \nu_{ji}^x x_j(c_i) \quad (j = 1, 2, \dots, N_x) \quad \text{Ec. 4.4}$$

donde N_c es el número de especies primarias del componente considerado.

El término R_i resulta de la suma de todas las reacciones individuales mineral-agua que afectan a la concentración de las especies acuosas i^{th} (Ec. 4.5):

$$R_i = \sum_{m=1}^{N_R} v_{mi}^R r_m(c_i) \quad \text{Ec. 4.5}$$

donde $r_m(c_i)$ es la velocidad neta de precipitación ($r_m > 0$) o disolución ($r_m < 0$) de un mineral m^{th} , v_{mi}^R es el coeficiente estequiométrico de las especies acuosas i^{th} en las reacciones minerales y N_R es el número de minerales que contienen la especie acuosa i^{th} .

La ecuación de transporte reactivo define un sistema de ecuaciones diferenciales cuya resolución requiere una aproximación numérica. La transformación del sistema de derivadas parciales en ecuaciones algebraicas se realizó discretizando el tiempo y el espacio. La discretización temporal se basa en una formulación implícita de diferencias finitas, mientras que la técnica de elementos finitos de Galerkin se usa para la discretización espacial. Como consecuencia de la alta no linealidad de las ecuaciones del sistema algebraico resultante de la discretización, se utiliza para su resolución el método iterativo de Newton-Raphson.

4.3.2. Descripción del modelo

Como las cenizas volantes están constituidas fundamentalmente por una matriz vítrea cuya ley cinética de disolución no se conoce, el experimento de lixiviación de cenizas volantes no ha podido ser modelizado. Además en la columna II solamente se ha modelizado la oxidación del nivel de lodo pirítico y arena silíceo. No obstante, se ha considerado que la solución que oxida a este nivel tiene la misma composición que la solución que oxida al lodo pirítico en la columna I, pero con un pH alcalino (aprox. 10.5), que es el pH resultante de la lixiviación de cenizas volantes con agua Millipore MQ (18.2 MΩ). Esta suposición se ha realizado para modelizar la oxidación de pirita a pH básico, sin embargo, es realmente una aproximación ya que las soluciones resultantes de la lixiviación de las cenizas volantes, además de un pH elevado, también presentan concentraciones relativamente elevadas de Ca, Si, Al y S (Querol et al., 2001a).

4.3.2.1. Dimensiones y parámetros de transporte

Las columnas I y II se han considerado como un sistema unidimensional y el nivel de lodo pirítico y arena silíceo (1:10) se ha discretizado espacialmente en 19 nudos y 18 elementos lineales equidimensionales (Fig. 4.2) para el estudio de la variación temporal de los resultados. Sin

embargo, para obtener mayor definición en el estudio de la variación espacial de los resultados, la discretización de las columnas se hizo en 441 nudos y 440 elementos lineales equidimensionales.

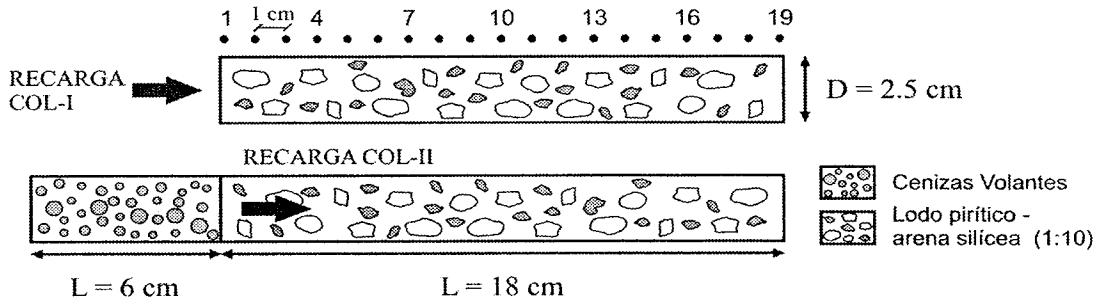


Fig. 4.2. Discretización unidimensional de las Columnas I y II en el modelo de transporte reactivo.

Los parámetros de transporte considerados en la modelización para la mezcla de lodo pirítico-arena silíceo (1:10) fueron: dispersividad 0.01 m (Domènech, 2001) y porosidad 40%. El flujo de agua establecido en ambas columnas antes del experimento fue de $0.050 \pm 0.005 \text{ mL min}^{-1}$ como se indicó anteriormente, sin embargo, los valores realmente obtenidos se muestran en la Figura 4.3. En el modelo sólo hay que introducir un valor de flujo, siendo éste el valor medio calculado en cada columna (0.0458 y $0.0465 \text{ mL min}^{-1}$ en las columnas I y II respectivamente).

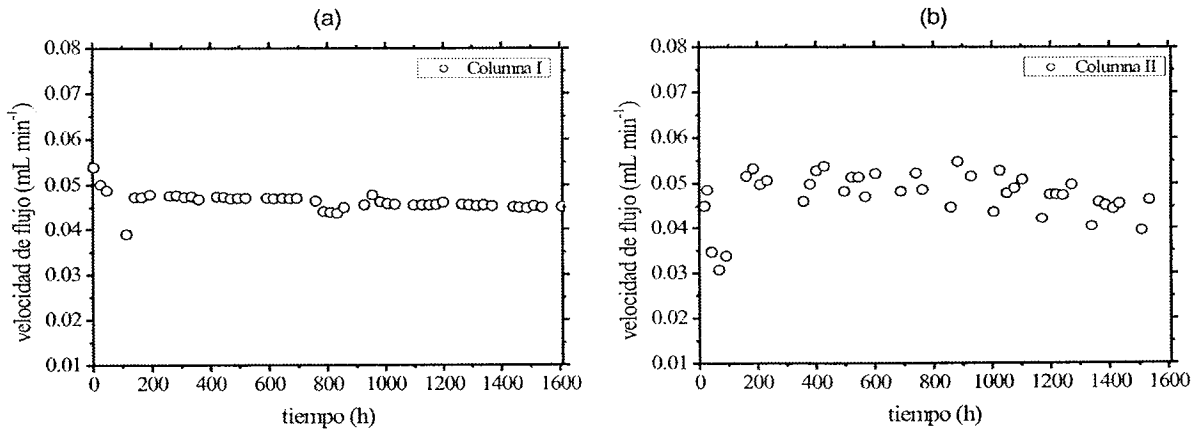


Fig. 4.3. Variación temporal de la velocidad de flujo en las columnas saturadas (a) I y (b) II.

4.3.2.2. Composición de las soluciones inicial y de contorno

La composición química del agua inicial y de contorno se muestra en la Tabla 4.1. El agua inicial es necesaria para que RETRASO comience a realizar los cálculos pertinentes, y debe presentar

una composición que refleje un equilibrio con los poros. En cambio, el agua de contorno es el agua de recarga que entra en el sistema, es decir, agua Millipore MQ. El pH del agua de contorno en la columna II es 10.5, resultado de la interacción con el nivel de cenizas volantes. El medio está completamente saturado en agua por lo que los únicos gases que entran en las columnas lo hacen disueltos en la solución de entrada, la cual se encontraba en condiciones atmosféricas. Por tanto, el agua de recarga se equilibró con oxígeno y dióxido de carbono atmosférico.

Tabla 4.1. Concentración total de solutos (μM) y pH del agua inicial y de recarga.

	pH	Al	As	Ba	Cu	Fe	K	S	Si	Zn
Inicial	2	2000	2	0.25	7	400	700	900	50	6.4
Recarga COL-I	5.6	0.01	0.01	0.01	0.01	0.10	0.01	0.10	0.01	0.01
Recarga COL-II	10.5	0.01	0.01	0.01	0.01	0.10	0.01	0.10	0.01	0.01

4.3.2.3. Modelo geoquímico

El modelo geoquímico utilizado para la modelización de transporte reactivo consta de 12 especies primarias y 39 especies secundarias en el caso de la columna I y de 12 especies primarias y 42 especies secundarias en el caso de la columna II (Tabla 4.2).

Tabla 4.2. Modelo geoquímico: especies acuosas primarias y secundarias y composición mineral de la mezcla de lodo piritico y arena silícea (1:10).

COLUMNA I		COLUMNA II			
Especies acuosas primarias: $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, H_2AsO_4^- , Ba^{2+} , $\text{CO}_2(\text{aq})$, Cu^{2+} , $\text{O}_2(\text{aq})$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, H^+ , K^+ , SO_4^{2-} , $\text{SiO}_2(\text{aq})$, Zn^{2+}		Especies acuosas primarias: $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, HAsO_4^{2-} , Ba^{2+} , CO_3^{2-} , CuOH^+ , e^- , $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$, OH^- , K^+ , SO_4^{2-} , HSiO_3^- , ZnOH^+			
Especies acuosas secundarias: $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{aq})$, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, Al^{3+} , AlOH^{2+} , $\text{As}(\text{OH})_3(\text{aq})$, AsO_2^- , $\text{AsO}_2\text{OH}^{2-}$, AsO_4^{3-} , BaOH^+ , CO_3^{2-} , Cu^+ , CuO_2^{2-} , CuOH^+ , e^- , $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{aq})$, $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$, $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{aq})$, $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$, Fe^{2+} , Fe^{3+} , FeOH^{2+} , $\text{H}_2(\text{aq})$, H_2AsO_3^- , $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$, $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$, $\text{H}_3\text{AsO}_3(\text{aq})$, $\text{H}_3\text{AsO}_4(\text{aq})$, $\text{HAsO}_2(\text{aq})$, HAsO_4^{2-} , HCO_3^- , HS^- , HS_2O_3^- , HSiO_3^- , HSO_4^- , $\text{CH}_4(\text{aq})$, OH^- , S^{2-} , $\text{SO}_2(\text{aq})$, ZnOH^+		Especies acuosas secundarias: $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{aq})$, Al^{3+} , AlOH^{2+} , $\text{As}(\text{OH})_3(\text{aq})$, AsO_2^- , $\text{AsO}_2\text{OH}^{2-}$, AsO_4^{3-} , $\text{BaCO}_3(\text{aq})$, BaOH^+ , $\text{CO}_2(\text{aq})$, $\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}$, Cu^+ , Cu^{2+} , CuO_2^{2-} , $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{aq})$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$, $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{aq})$, Fe^{2+} , Fe^{3+} , FeOH^{2+} , H^+ , $\text{H}_2(\text{aq})$, H_2AsO_3^- , H_2AsO_4^- , $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$, $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$, $\text{H}_3\text{AsO}_3(\text{aq})$, $\text{H}_3\text{AsO}_4(\text{aq})$, $\text{HAsO}_2(\text{aq})$, HCO_3^- , HS^- , HS_2O_3^- , HSO_4^- , $\text{CH}_4(\text{aq})$, S^{2-} , $\text{O}_2(\text{aq})$, $\text{SiO}_2(\text{aq})$, $\text{SO}_2(\text{aq})$, Zn^{2+} , ZnHCO_3^+			
Minerales		Fracción volumétrica (%)		Área superficial ($\text{m}^2_{\text{mineral}} \text{m}^{-3}_{\text{roca}}$)	
Cuarzo	SiO_2	91.55		1.2×10^3	
Pirita	FeS_2	6.51		3.7×10^3	
Barita	BaSO_4	0.90		1×10^{-3}	
Albita	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	0.53		2×10^3	
Clorita	$(\text{Mg,Al,Fe})_6(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	0.39		1.2×10^4	
Arsenopirita	FeAsS	0.02		5×10^1	
Calcopirita	CuFeS_2	0.02		1×10^1	
Esfalerita	ZnS	0.02		6	
Ferrihidrita	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	0.00001		5×10^{-6}	

Las constantes de equilibrio para las reacciones de especiación acuosa y las solubilidades de los minerales han sido obtenidas de la base de datos del programa de especiación acuosa EQ3NR (Wolery, 1992). La composición mineralógica inicial del medio es: albita, arsenopirita, barita, calcopirita, clorita, esfalerita y pirita (procedentes del lodo pirítico) y cuarzo (procedente de la arena silíceo). Además, en el modelo se incluye la formación de ferrihidrita durante el desarrollo del experimento. La fracción volumétrica y el área superficial de cada mineral también se muestran en la Tabla 4.2.

En el modelo de transporte reactivo, la aportación o disminución de especies acuosas debido a la reacciones de disolución-precipitación se ha considerado utilizando expresiones cinéticas. La expresión general de la ley cinética de disolución-precipitación de un mineral es (Steeffel y Lasaga, 1994):

$$r_m = \zeta_m A_m e^{\frac{Ea_m}{RT}} \sum_{k=1}^{N_k} k_{mk} \prod_{i=1}^{N_c+N_x} a_i^{p_{mki}} \left| \Omega_m^{\theta_{mk}} - 1 \right|^{\eta_{mk}} \quad \text{Ec. 4.6}$$

donde r_m es la velocidad de disolución o precipitación de un mineral ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$), ζ_m es un factor que indica si la reacción es de disolución o precipitación, A_m es el área superficial del mineral ($\text{m}^2 \text{m}^{-3}$), Ea_m es la energía de activación del mineral, R es la constante de los gases, T es la temperatura, k_{mk} es la constante experimental de disolución o precipitación del mineral ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$), N_k es el número de términos de k_{mk} y $a_i^{p_{mki}}$ hace referencia al efecto catalítico/inhibidor de algunas especies, donde el valor de p_{mki} es determinado experimentalmente. El término en paréntesis hace referencia al valor absoluto del estado de saturación de la solución respecto al mineral ($\Omega = LAP/K_s$; IAP = producto de la actividad iónica y K_s = constante de equilibrio). Si $\Omega_m^{\theta_{mk}} < 1$, la solución está subsaturada y la reacción es de disolución ($\zeta_m = -1$); si $\Omega_m^{\theta_{mk}} > 1$, la solución está sobresaturada y la reacción es de precipitación ($\zeta_m = +1$); y en el equilibrio $\Omega_m^{\theta_{mk}} = 1$, y por lo tanto $r_m = 0$.

Las leyes cinéticas utilizadas en la modelización para las reacciones de disolución-precipitación de los minerales considerados se muestran en la Tabla 4.3, exceptuando la disolución-precipitación de ferrihidrita que se ha considerado como una reacción en equilibrio. Hay que tener en consideración que las leyes cinéticas utilizadas para la disolución de arsenopirita, calcopirita, esfalerita y barita sólo son válidas para condiciones de acidez, ya que no existen trabajos previos sobre la disolución de estos minerales en condiciones alcalinas.

Tabla 4.3. Leyes cinéticas utilizadas para la disolución-precipitación de minerales.

Minerales	Cinética experimental de disolución ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$) y referencias
Cuarzo	$4.1 \times 10^{-14} \cdot (\Omega-1)$ [1]
Pirita	$6.4 \times 10^{-9} \cdot [\text{H}^+]^{-0.11} \cdot [\text{O}_2(\text{aq})]^{0.5} \cdot (\Omega-1)$ [2]
Barita	$1.8 \times 10^{-6} \cdot (\Omega-1)$ [3]
Albita	$10^{-10} \cdot [\text{H}^+]^{0.49} + 1.77 \times 10^{-15} \cdot [\text{H}^+]^{-0.3} \cdot (\Omega-1)$ [4]
Clorita	$4.2 \times 10^{-12} \cdot [\text{H}^+]^{0.38} + 1.5 \times 10^{-13} \cdot [\text{H}^+]^{0.09} + 1.1 \times 10^{-15} \cdot [\text{H}^+]^{0.22} \cdot (\Omega-1)$ [5]
Arsenopirita	= pirita
Calcopirita	$1.7 \times 10^{-10} \cdot (\Omega-1)$ [6]
Esfalerita	$4.9 \times 10^{-10} \cdot (\Omega-1)$ [6]
Ferrihidrita	Equilibrio

Referencias: [1] Rimstidt y Barnes (1980); [2] Williamson y Rimstidt (1994); [3] Bosbach et al. (1998); [4] Chou y Wollast (1985); [5] Wieland et al. (1988); [6] Domènech et al. (2002a).

4.4. RESULTADOS

4.4.1. Experimento de lixiviación de las cenizas volantes

Los lixiviados generados en el experimento de lixiviación de las cenizas volantes se caracterizan por presentar un pH de 10.2 ± 0.26 y concentraciones relativamente elevadas de Ca, Si, Mg, Al y S ($C_{\text{Ca}} \gg C_{\text{Si}} > C_{\text{Al}} \approx C_{\text{Mg}} \approx C_{\text{S}}$) comparado con el resto de elementos analizados (Fig. 4.4). Al comienzo del experimento el pH de salida alcanzó un valor de 12.3 probablemente controlado por la disolución de la cal. Esta fase se agotó rápidamente debido a que el pH no se mantuvo próximo a estos valores sino que repentinamente disminuyó a 10.2 (Fig. 4.4a). Este pH probablemente está controlado por la disolución de la fase vítrea, ya que la disolución del resto de fases o bien no es sensible al pH (anhidrita) o bien no supone un aumento a valores tan alcalinos del mismo (aluminosilicatos).

Basado en la variación de las concentraciones de los lixiviados, el experimento pudo ser dividido claramente en tres etapas (Fig. 4.4b). Durante las primeras 100 h (etapa A) todas las concentraciones alcanzaron un máximo excepto las de Mg, que prácticamente se encontraba ausente de la solución. Esto se debe probablemente a la rápida disolución del vidrio, cuarzo, anhidrita y cal causada por el elevado pH y/o por la alta reactividad de micropartículas muy solubles presentes en las cenizas volantes (ver Capítulo 2). De 100 a 400 h (etapa B) las concentraciones descienden gradualmente con el tiempo debido al consumo de las micropartículas y de la anhidrita, y comienza a predominar la disolución de la fase vítrea (fase compuesta por Si, Al, Ca, Mg y S). Por último, en la etapa C (400-800 h), las concentraciones alcanzan un estado estacionario en el cual las concentraciones de Ca predominan sobre las de Si,

Mg, Al y S (310, 120, 60, 35 y 25 μM , respectivamente). La fuente principal de estos elementos en la última etapa fue la disolución del vidrio, junto con la mínima disolución de cuarzo y mullita (en el caso de Si y Al).

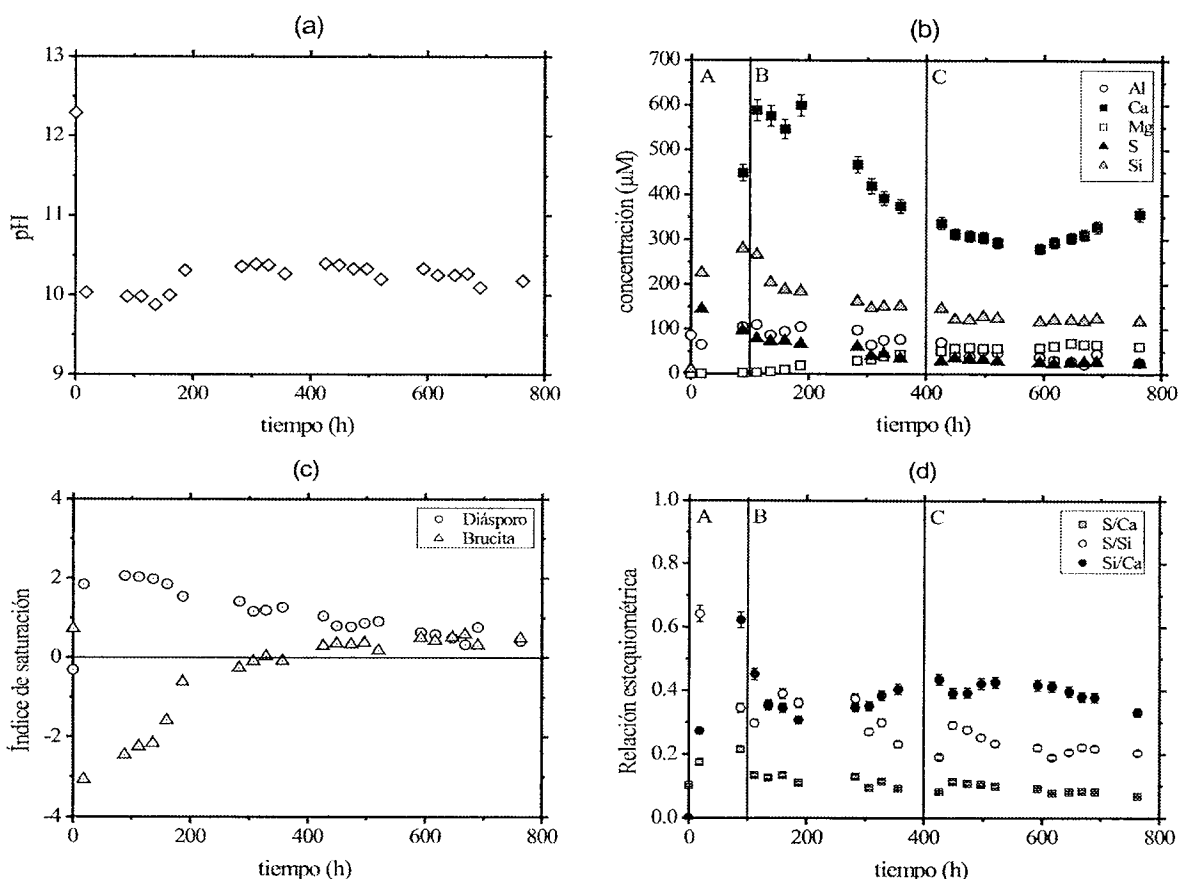


Fig. 4.4. Variación temporal (a) del pH, (b) de la concentración de Al, Ca, Mg, S y Si, (c) del índice de saturación de diásporo y brucita y (d) las relaciones estequiométricas S/Ca, S/Si y Si/Ca de los lixiviados en el experimento de lixiviación de cenizas volantes.

Los cálculos con PHREEQC mostraron que los lixiviados estaban sobresaturados en diásporo durante todo el experimento, y sobresaturados con respecto a brucita a partir de 350 h (Fig. 4.4c). Además, las soluciones de salidas también están sobresaturadas con respecto de algunos silicatos (p.e. nontronita, caolinita, y montmorillonita). No obstante, las condiciones experimentales no favorecen la precipitación de silicatos, y así solamente las concentraciones de Al y Mg están afectadas por la precipitación de diásporo y brucita, respectivamente.

Basado en la liberación de Ca, Si y S durante la disolución de las cenizas volantes, es posible estimar las relaciones estequiométricas S/Ca, S/Si y Si/Ca (Fig. 4.4d), que durante el estado estacionario (etapa C) son de 0.09, 0.22 y 0.4, respectivamente.

4.4.2. Columna I: disolución del lodo

La variación temporal del pH y de las concentraciones de S, Fe y otros metales en los lixiviados de la columna I se ajustan perfectamente a los datos obtenidos en la modelización de transporte reactivo con RETRASO (Figs. 4.5 y 4.6). El pH del primer lixiviado es muy bajo (1.75) y las concentraciones de S, Fe, Cu, Zn y As son las más elevadas del experimento (100, 60, 1.6, 0.8 y 0.2 mM, respectivamente). Estas altas concentraciones y el pH muy ácido se deben a la rápida disolución de los minerales secundarios presentes en el lodo al comienzo del experimento. Cuando los minerales secundarios se disuelven completamente, el pH aumenta y las concentraciones de S y Fe descienden hasta que el estado estacionario es alcanzado después de 100 h. En el estado estacionario, el pH y las concentraciones de S y Fe son 3.7 y 140 y 38 μM , respectivamente (Figs. 4.5a, 4.5b y 4.5c). La relación Fe/S es de aproximadamente 0.3, en lugar de 0.5 como se deduce de la estequiometría de la pirita (Fig. 4.5d).

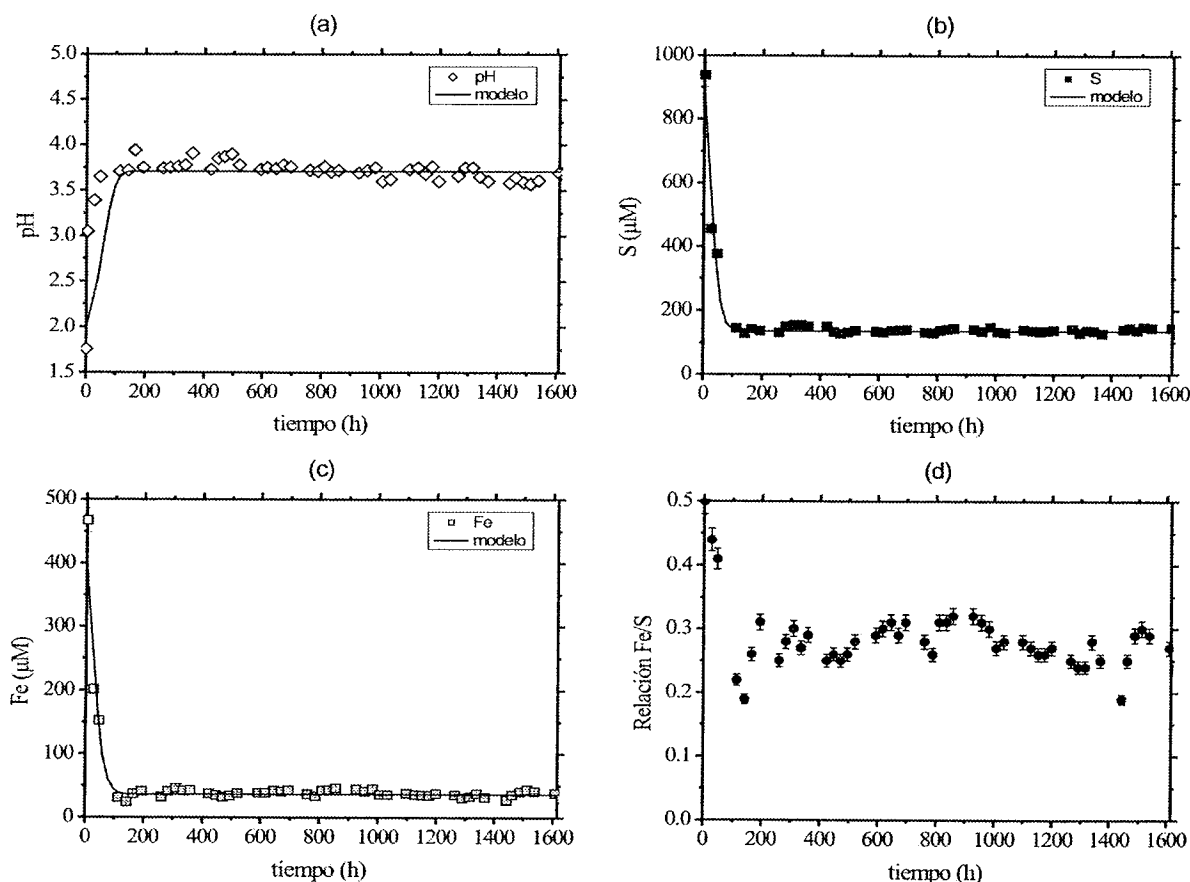


Fig. 4.5. Variación temporal (a) del pH, (b) de la concentración de S, (c) de la concentración de Fe y (d) de la relación estequiométrica Fe/S en los lixiviados de la columna I. (Puntos: datos analizados; Línea: datos obtenidos en la modelización de transporte reactivo).

La oxidación del resto de sulfuros metálicos (calcopirita, esfalerita y arsenopirita) favorece la liberación de otros metales en solución (Cu, Zn y As). Sin embargo, las concentraciones de estos metales son muy bajas debido a la presencia minoritaria de estos minerales en el lodo. En el estado estacionario, las concentraciones de As y Cu son de 0.44 y 0.32 μM , respectivamente (Figs. 4.6a y 4.6b). Mientras que la concentración de Zn está por debajo del límite de detección después de 165 h (Fig. 4.6c). Por otro lado, el Ba es liberado cuando la barita presente en el lodo se disuelve, siendo la concentración de Ba en el estado estacionario de 0.26 μM (Fig. 4.6d).

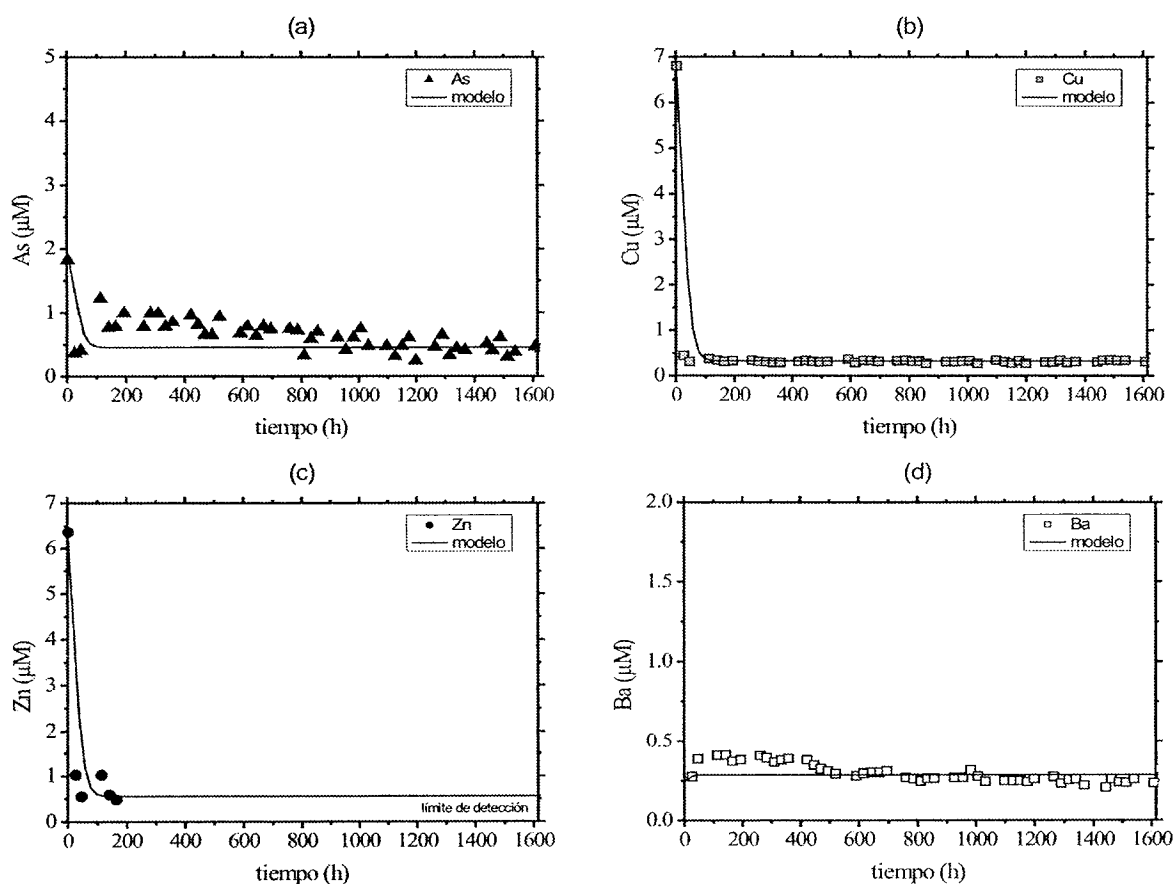


Fig. 4.6. Variación temporal de las concentraciones de (a) As, (b) Cu, (c) Zn y (d) Ba en los lixiviados de la columna I. (Puntos: datos analizados; Línea: datos obtenidos en la modelización de transporte reactivo).

Los cálculos termodinámicos con PHREEQC muestran que los lixiviados están en equilibrio con respecto a ferrihidrita ($I_s \approx 0$) (Fig. 4.7). Es precisamente esta condición de equilibrio de ferrihidrita con la solución la que se ha utilizado para el modelo de transporte reactivo con RETRASO. Por lo tanto, durante la oxidación de pirita, parte del Fe^{2+} liberado se oxida a Fe^{3+} y precipita como ferrihidrita hasta que los lixiviados alcanzan un equilibrio con respecto a este

mineral, produciendo la relación estequiométrica de Fe/S de 0.3. El resto del hierro que no precipita es transportado en solución a lo largo de la columna ($38 \mu\text{M}$).

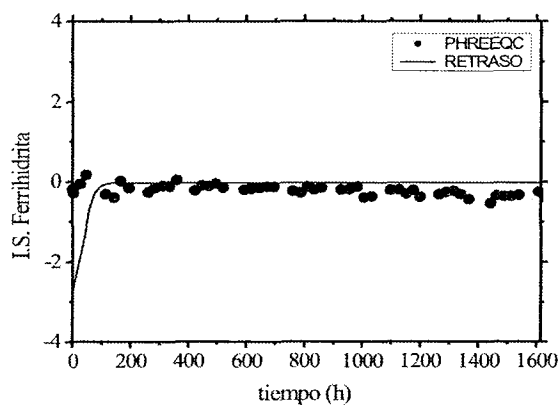


Fig. 4.7. Variación temporal del índice de saturación de ferrihidrita en los lixiviados de la columna I. (Puntos: datos obtenidos con PHREEQC; Línea: datos obtenidos en la modelización de transporte reactivo).

4.4.3. Columna II: disolución del lodo y de las cenizas volantes

En la columna II, la rápida disolución de los minerales secundarios favorece que el primer lixiviado presente un pH de 2 y elevadas concentraciones de S, Fe, Cu, Zn y As (65, 30, 1, 0.35 y 0.1 mM, respectivamente). En los lixiviados posteriores, el pH se incrementa abruptamente ($10 < \text{pH} < 12$) y las concentraciones descienden hasta alcanzar un estado estacionario, el cual se caracteriza por presentar elevadas concentraciones de Ca, Si, Al y Mg, como se observó en los lixiviados del experimento de lixiviación de cenizas volantes (Fig. 4.8).

La lixiviación del nivel inferior de cenizas volantes con agua Millipore MQ ($18.2 \text{ M}\Omega$) debe producir un solución alcalina con concentraciones relativamente elevadas de Ca, Si, Al y Mg (Figs. 4.8a y 4.8b). Al comienzo del experimento, las concentraciones de estos elementos en los lixiviados son muy elevadas debido a la rápida disolución de las fases solubles de las cenizas volantes (anhidrita y cal) y a la alta reactividad de las micropartículas presentes. Cuando estas fases se consumen, las concentraciones decrecen hasta alcanzar un estado estacionario. En el estado estacionario la disolución de la fase vítrea es la principal fuente de Ca, Si, Al y Mg, cuyas concentraciones son 470, 100, 90 y $10 \mu\text{M}$, respectivamente.

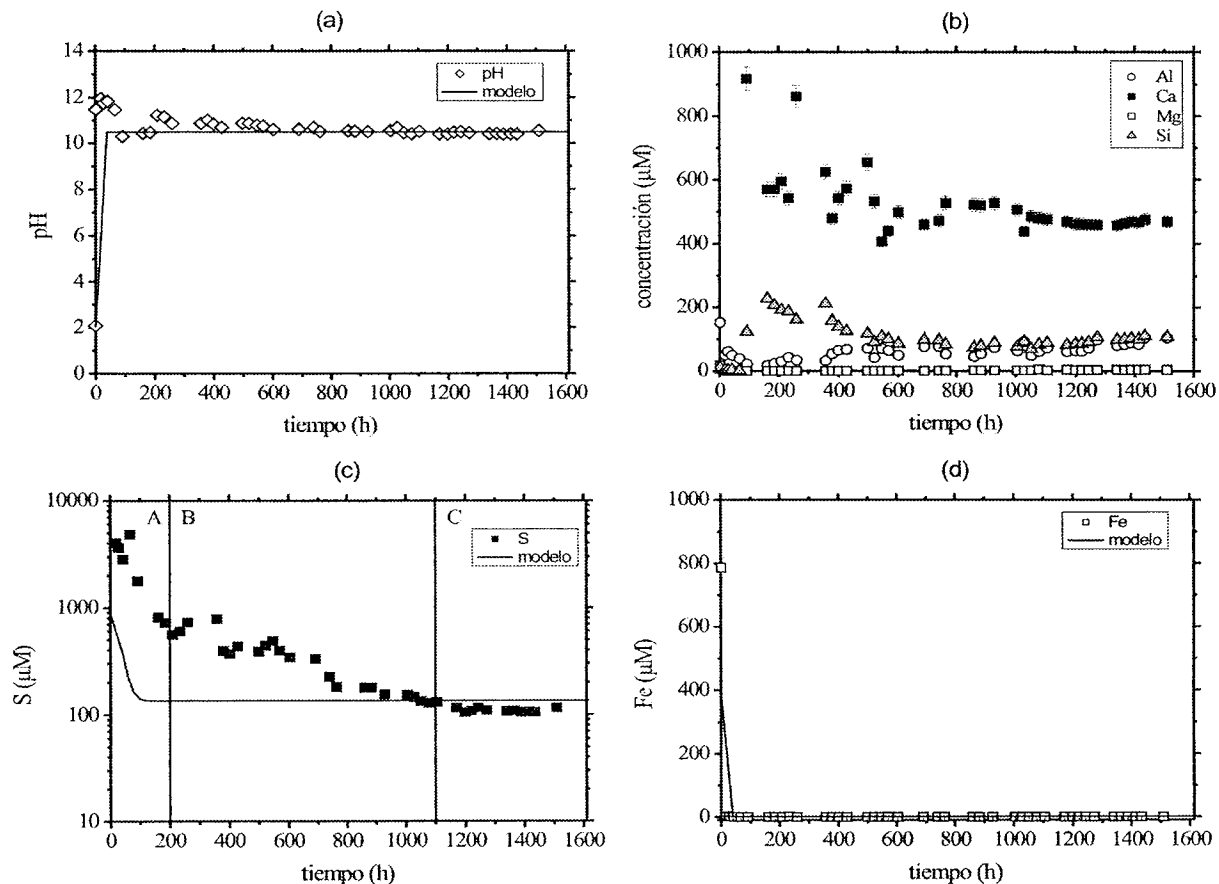


Fig. 4.8. Variación temporal (a) del pH, (b) de la concentración de Al, Ca, Mg y Si, (c) de la concentración de S y (d) de la concentración de Fe en los lixiviados de la columna II. (Puntos: datos analizados; Línea: datos obtenidos en la modelización de transporte reactivo en (a), (c) y (d)).

En la columna II, las soluciones alcalinas (10.45) procedentes de la lixiviación de las cenizas volantes posteriormente lixivian el nivel de lodo pirítico. Los resultados obtenidos con la modelización de transporte reactivo del nivel de lodo pirítico se comparan con la variación temporal del pH y de las concentraciones de S y Fe obtenidas experimentalmente en las Figuras 4.8a, 4.8c y 4.8d. Los cálculos con RETRASO muestran que las concentraciones de S procedentes de la oxidación de pirita a pH alcalino (10.5) deben ser de 135 μM aproximadamente, mientras que la concentración analizada en el estado estacionario fue ligeramente inferior (113 μM). No obstante hay que tener en cuenta que las concentraciones experimentales de S no sólo proceden de la oxidación de pirita sino también de la lixiviación de las cenizas volantes (anhidrita y vidrio). De hecho, basado en la liberación de S se pueden distinguir tres etapas durante el experimento (Fig. 4.8c). Durante las primeras 200 h (etapa A), las elevadas concentraciones de S corresponden con la rápida disolución de los minerales secundarios del lodo y de la anhidrita y otras partículas muy reactivas presentes en las cenizas volantes. De 200 a 1100 h (etapa B) se

produce un descenso gradual de las concentraciones de S debido al consumo de la anhidrita y de las micropartículas, comenzando a predominar la disolución del vidrio y la oxidación de la pirita. Finalmente, en una tercera etapa C (1100-1600 h), las concentraciones más bajas de S son alcanzadas en el estado estacionario (113 μM) y el S procede exclusivamente de la disolución del vidrio y de la oxidación de la pirita. Por otra parte, las concentraciones de Fe están por debajo del límite de detección (exceptuando el primer lixiviado), tanto en los lixiviados como en los resultados obtenidos en el modelo (Fig. 4.8d).

Las concentraciones de Cu, Zn y As procedentes de la oxidación de calcopirita, esfalerita y arsenopirita respectivamente, son relativamente más bajas que las concentraciones de estos metales en los lixiviados de la columna saturada I (Fig. 4.9), estando incluso debajo del límite de detección en algunos casos. No se proponen ningún resultado de transporte reactivo debido a que la oxidación de estos sulfuros no se conoce a estos valores de pH. En el estado estacionario, las concentraciones de Cu y As son de 0.05 y 0.18 μM respectivamente, mientras que las concentraciones de Zn están por debajo del límite de detección después de 230 h aproximadamente. Por otra parte, la disolución de barita explica la liberación de Ba en solución, cuya concentración en el estado estacionario es de 3.8 μM (Fig. 4.9).

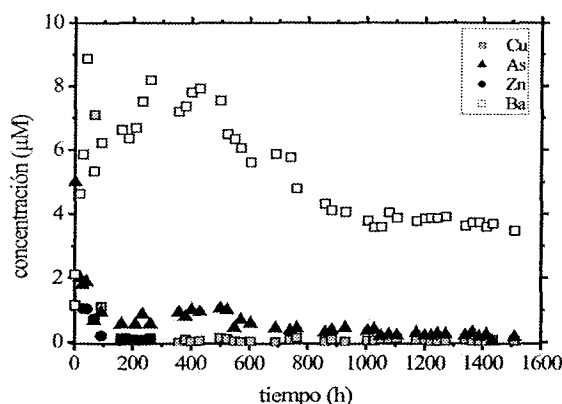


Fig. 4.9. Variación temporal de las concentraciones de As, Cu, Zn y Ba en los lixiviados de la columna II.

Los cálculos con PHREEQC y el modelo con RETRASO indican que todos los lixiviados excepto el primero están sobresaturados en ferrihidrita (Fig. 4.10). A este pH tan elevado la precipitación de ferrihidrita explica la ausencia de hierro en solución. Además, los cálculos con PHREEQC también muestran que los lixiviados están altamente sobresaturados con respecto a oxihidróxidos de Al ($\text{Al}(\text{OH})_3$).

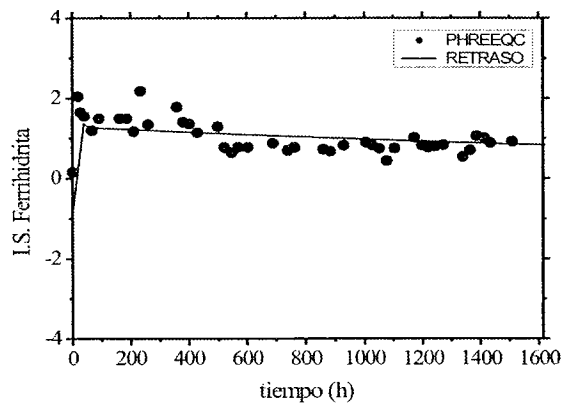


Fig. 4.10. Variación temporal del índice de saturación de ferrihidrita en los lixiviados de la columna II. (Puntos: datos obtenidos con PHREEQC; Línea: datos obtenidos en la modelización de transporte reactivo). La modelización con PHREEQC se ha realizado utilizando el límite de detección de Fe ($0.5 \mu\text{M}$) y asumiendo que todo el Fe^{2+} se oxida a Fe^{3+} , proceso muy rápido a pH alcalino.

4.5. DISCUSIÓN

4.5.1. Disolución de las cenizas volantes en el experimento de lixiviación

En el experimento de lixiviación de cenizas volantes se muestra el carácter fuertemente alcalino de este residuo, en el que el pH del agua Millipore MQ (aprox. 5.6) aumentó a 10.2 aproximadamente, debido a la disolución de la fase más abundante: el vidrio. Los principales elementos que se lixivian son Ca, Si, Mg, Al y S.

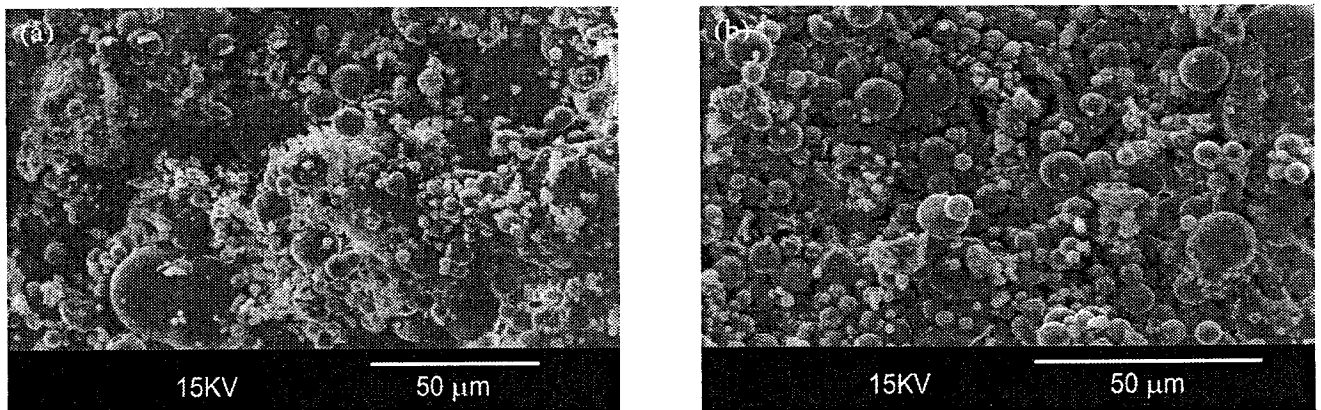


Fig. 4.11. Fotografías de SEM de las cenizas volantes después del: (a) experimento de lixiviación con agua Millipore MQ (pH 5.6); y (b) un experimento de lixiviación a pH 4.

Imágenes de SEM de las cenizas volantes no revelaron después del experimento la presencia de fases neoformadas (diásporo o brucita, según PHREEQC), probablemente porque de existir

estarían en muy baja proporción. Sí se puede deducir de estas imágenes que después de 800 h aproximadamente no existió ningún cambio en la morfología esférica de las partículas que constituyen este residuo (Fig. 11a). Otros experimentos de lixiviación de cenizas volantes a pH 4 tampoco mostraron cambios morfológicos en las partículas después de 2000 h (Fig. 11b), y el pH fue incrementado a 7.5 aproximadamente.

En general, la disolución de las cenizas volantes sugiere que su capacidad para neutralizar la acidez generada por la oxidación del lodo está garantizada a largo plazo: (1) por el alto pH resultante de los lixiviados; y (2) porque después de los experimentos no presentan cambios evidentes que revelen un intenso proceso de disolución, lo que indica que pueden manifestar la naturaleza alcalina durante largos periodos de tiempo.

Una posible desventaja de la utilización de cenizas es la lixiviación de elementos minoritarios pero tóxicos en solución (Querol et al., 2001a). No obstante, estos elementos se liberan en concentraciones mucho más bajas que las existentes en los drenajes de mina. Además, al adicionar cenizas volantes a residuos mineros, la precipitación de oxihidróxidos metálicos (fundamentalmente de Fe) consecuencia del elevado pH, favorecería la eliminación de estos elementos por procesos de coprecipitación y/o adsorción. Por tanto, la utilización de cenizas no contribuiría a incrementar la contaminación con metales adicionales a las aguas ya contaminadas por drenaje ácido de mina.

4.5.2. Disolución del lodo pirítico en la columna saturada I

En ambas columnas, la oxidación de pirita en el interior se produce en un medio completamente saturado en agua y en condiciones altamente subsaturadas en este mineral, de acuerdo con dicha reacción (Ec. 1.1) y su correspondiente K_{eq} ($\log K_{eq} = 205.11$). Por lo tanto, la concentración de S y Fe que puede lixivarse está limitada exclusivamente por la concentración de oxígeno disuelto en la solución de entrada.

La solubilidad del oxígeno atmosférico en el agua a 25 °C es de 250 μM . De acuerdo con la estequiometría de la reacción, si el oxígeno disuelto se consume totalmente, las máximas concentraciones de S y Fe que pueden liberarse durante la oxidación de pirita son aproximadamente 143 μM y 71.5 μM , respectivamente.

En la columna I, el pH de los lixiviados (3.7) indica que la disolución de pirita acidifica la solución que pasa a través de la columna, tal como se esperaba según la reacción 4.1. Según el pH y las

concentraciones de S de los lixiviados, que a su vez son congruentes con el modelo de transporte reactivo, la pirita se disolvió favorablemente en un medio poroso saturado en solución donde el oxígeno disuelto en la solución de entrada se consumió totalmente.

Las concentraciones de Fe fueron más bajas que las esperadas estequiométricamente, ya que parte precipitó como ferrihidrita. La precipitación de este mineral (Ec. 1.3) se produce previa oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} también a partir de oxígeno disuelto (Ec. 1.2). Sin embargo, la cantidad de oxígeno que se consume durante esta reacción es inferior a la cantidad que se consume durante la oxidación de pirita (1 mol de pirita se oxida a partir de 3.5 moles de oxígeno disuelto y produce 1 mol de Fe^{2+} que se oxida a 1 mol de Fe^{3+} utilizando sólo 0.25 moles de oxígeno disuelto). La cantidad de oxígeno disuelto consumido durante la oxidación de Fe^{2+} en la columna I probablemente explica que los valores de S obtenidos ($140 \mu\text{M}$) sean ligeramente inferiores a los que se debería obtener según la estequiometría de la reacción de oxidación de pirita ($143 \mu\text{M}$).

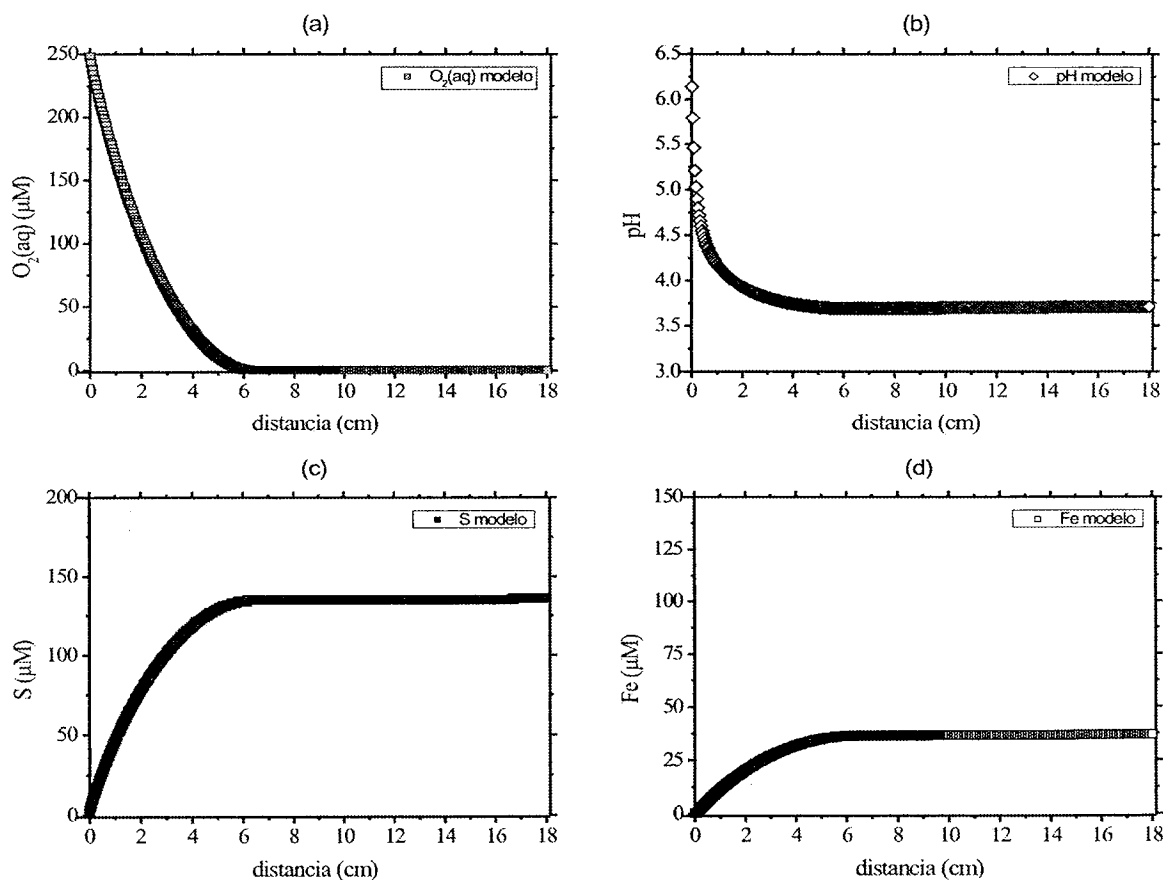


Fig. 4.12. Variación espacial (a) de la concentración de oxígeno disuelto, (b) del pH, (c) de la concentración de S y (d) de la concentración de Fe para un tiempo (1500 h) del estado estacionario en la columna I.

En la Figura 4.12 se representa la variación espacial del pH y de las concentraciones de oxígeno disuelto, S y Fe a lo largo de la columna I según el modelo de transporte reactivo para un determinado tiempo del estado estacionario (1500 h). De acuerdo con la modelización, a medida que el flujo avanza se va consumiendo la concentración de oxígeno disuelto en oxidar fundamentalmente a la pirita al mismo tiempo que el pH disminuye y que la concentración de S y Fe aumenta. Cuando el flujo alcanza aproximadamente 6.5 cm en la columna, el oxígeno se ha consumido por completo, deja de oxidarse la pirita, y por tanto, de liberarse acidez, S y Fe en solución.

4.5.3. Disolución del lodo pirítico en la columna saturada II

A diferencia de la columna I, la disolución de pirita en la columna II se está produciendo a pH alcalino (10.45) debido a la disolución previa del nivel de cenizas volantes, como se indicó anteriormente. Según la ley cinética de disolución de pirita propuesta para la modelización (Williamson y Rimstidt, 1994, y verificada por Holmes y Crundwell, 2000) el aumento de la concentración de oxígeno disuelto en agua incrementa la oxidación, mientras que el aumento de la concentración de protones en solución la disminuye. Por tanto, siendo la concentración de oxígeno disuelto en el agua de recarga la misma (250 μM) en ambas columnas, la oxidación de pirita es más rápida a pH alcalino, y por tanto, debería ser más rápida en la columna II. No obstante, como en la columna II el medio también está saturado en agua, independientemente de la velocidad de la reacción de oxidación, la máxima concentración de S y Fe que puede producirse está limitada también por la concentración de oxígeno disuelto en la solución de entrada (aprox. 143 y 71.5 μM de S y Fe respectivamente).

Este proceso es precisamente el que refleja el modelo de transporte reactivo, es decir, las concentraciones de S que se obtienen en el último nodo de la columna (135 μM) indican un consumo del oxígeno disuelto en la solución de entrada. Si bien, estas concentraciones no son exactamente de 143 μM porque aproximadamente 17 de los 250 μM de oxígeno disuelto se consumen para oxidar todo el Fe^{2+} que es liberado (71.5 μM) a Fe^{3+} , el cual precipita en su totalidad como ferrihidrita a estos valores de pH.

La variación espacial de la concentración de oxígeno disuelto a lo largo de la columna para un determinado tiempo del estado estacionario (1500 h) se muestra en la Figura 4.13. Según la modelización, como la mezcla de lodo y arena es la misma en ambas columnas, si el oxígeno acuoso se consume en la columna I, también debería ser consumido en la columna II, pero antes que en la columna I ya que la oxidación de pirita es más rápida a pH alcalino. De hecho, cuando

la solución alcanza 1.5 cm aproximadamente se produce el consumo del oxígeno disuelto, deja de producirse la oxidación de piritita y de liberarse S en solución que alcanza un máximo de 135 μM que es mantenido hasta el final de la columna (Fig. 4.13).

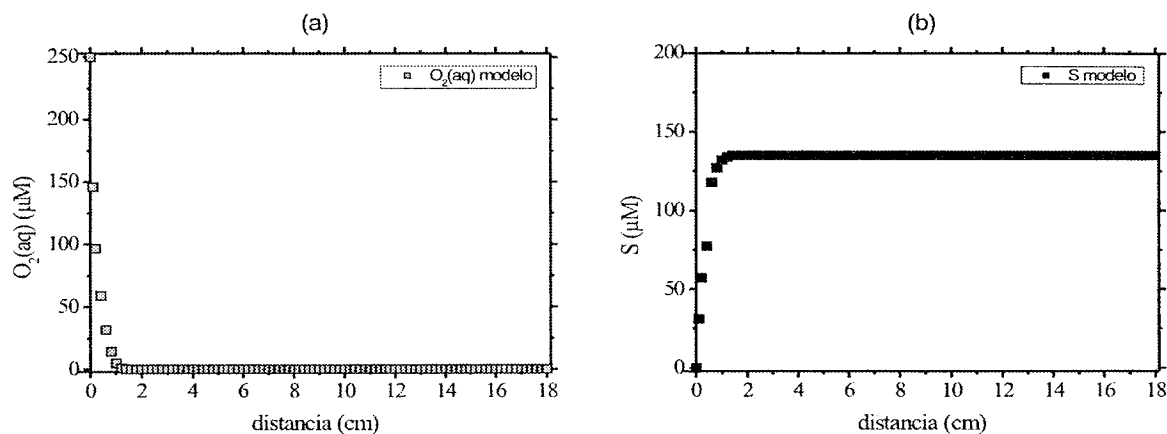


Fig. 4.13. Variación espacial de la concentración de (a) oxígeno disuelto y (b) S para un tiempo (1500 h) del estado estacionario en la columna II.

Sin embargo, las concentraciones experimentales de S no se ajustan exactamente a las concentraciones previstas. Los lixiviados del estado estacionario presentan una concentración de S de 113 μM , que representaría aproximadamente un 80% de la concentración máxima de S que puede liberarse de la oxidación de piritita si se consume totalmente el oxígeno disuelto. No obstante, tal como se comentó anteriormente, hay que tener en cuenta que las concentraciones de S en la columna II proceden de la oxidación de piritita y del lixiviado de las cenizas volantes. En el estado estacionario, la proporción de S liberado de la lixiviación de las cenizas volantes puede ser estimada a partir de la liberación de Ca y Si, en base a las relaciones estequiométricas de disolución (S/Ca, S/Si y Si/Ca) establecidas en el experimento de lixiviación de cenizas volantes. De esta forma se calcula que el 35% del S total es liberado de la lixiviación de cenizas volantes (40 μM) y el resto de la oxidación de piritita (70 μM).

La modelización de transporte reactivo del nivel de lodo pirítico-arena silíceo (1:10) de la columna II se realizó considerando que el agua de contorno es agua Millipore MQ (18.2 $\text{M}\Omega$) pero con un pH de 10.5. En estos momentos de la discusión, es posible plantearse una importante modificación del modelo para solventar esta mera aproximación. La modificación consiste en establecer un agua de contorno con una composición de Ca, Si, Al, S y Mg de 470, 100, 90, 40 y 10 μM , respectivamente (valores procedentes de la lixiviación del nivel de cenizas volantes en el estado estacionario).

De acuerdo con la nueva modelización, las concentraciones de S en el estado estacionario deberían ser de $175 \mu\text{M}$ (Fig. 4.14). Estos valores resultarían de la suma de la máxima concentración liberada en el proceso de oxidación ($135 \mu\text{M}$) más la concentración resultante de la lixiviación de las cenizas volantes ($40 \mu\text{M}$). Pero en realidad, la concentración de S en el estado estacionario obtenida experimentalmente es más baja ($113 \mu\text{M}$), y debe ser la suma del S liberado de la lixiviación de las cenizas volantes ($40 \mu\text{M}$) y el 50% de la concentración máxima de S que puede ser liberada de la oxidación del lodo (aprox. $70 \mu\text{M}$) (Fig. 4.14). Según las modelizaciones realizadas con PHREEQC y RETRASO, los lixiviados están subsaturados con respecto a cualquier fase con S o que pueda retener parte del S liberado en solución, por tanto, una explicación factible para interpretar el déficit de azufre es que la oxidación de pirita está siendo atenuada a altos valores de pH.

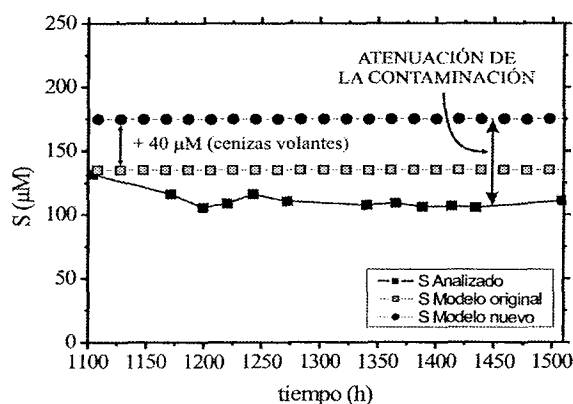


Fig. 4.14. Comparación de la variación temporal de las concentraciones de S analizadas (por ICP-OES) y obtenidas en las dos modelizaciones de transporte reactivo: original y nueva (considerando un agua de contorno con $40 \mu\text{M}$ de S) en la Columna II.

Las concentraciones experimentales de Fe sí que se ajustan a las concentraciones del modelo de transporte reactivo. Ambas reflejan que el Fe está ausente en solución debido a la precipitación de ferrihidrita. El mecanismo de atenuación de la oxidación de pirita en la columna II propuesto es que la precipitación de Fe se produce sobre los granos de pirita formando revestimientos (Fig. 4.15). Estos revestimientos férricos (similares a los observados en los experimentos de flujo continuo sin agitación a pH 9 del Capítulo 3) previenen que el oxígeno disuelto alcance la superficie de la pirita y así se detiene el proceso de disolución. El proceso de microencapsulación (Evangelou, 1995) resulta en la atenuación general del proceso de oxidación de pirita.

Como consecuencia del pequeño tamaño de las fases neoformadas que cubren a los granos de pirita, el análisis cuantitativo de la composición química fue imposible. Sin embargo, fue posible observar que estas fases están compuestas principalmente de Fe de una forma cualitativa. La

Figura 4.15 muestra un espectro de EDS de pirita antes del experimento (P1) y varios espectros de EDS de un grano de pirita con revestimiento férrico después del experimento de la columna II (P2, P3 y P4). Los espectros de EDS P2, P3 y P4 muestran un progresivo enriquecimiento de Fe con respecto al espectro de EDS P1. Además, cuando el haz de electrones del SEM golpeó de manera progresivamente oblicua sobre la superficie de la pirita revestida, se observó un incremento en Fe con respecto de S en los espectros de EDS, dado que la zona de excitación fue mucho más superficial y no penetró en el grano de pirita. Por lo tanto, las fases que revisten los granos de pirita son indiscutiblemente férricas, posiblemente ferrihidrita como sugiere la modelización termodinámica y de transporte reactivo.

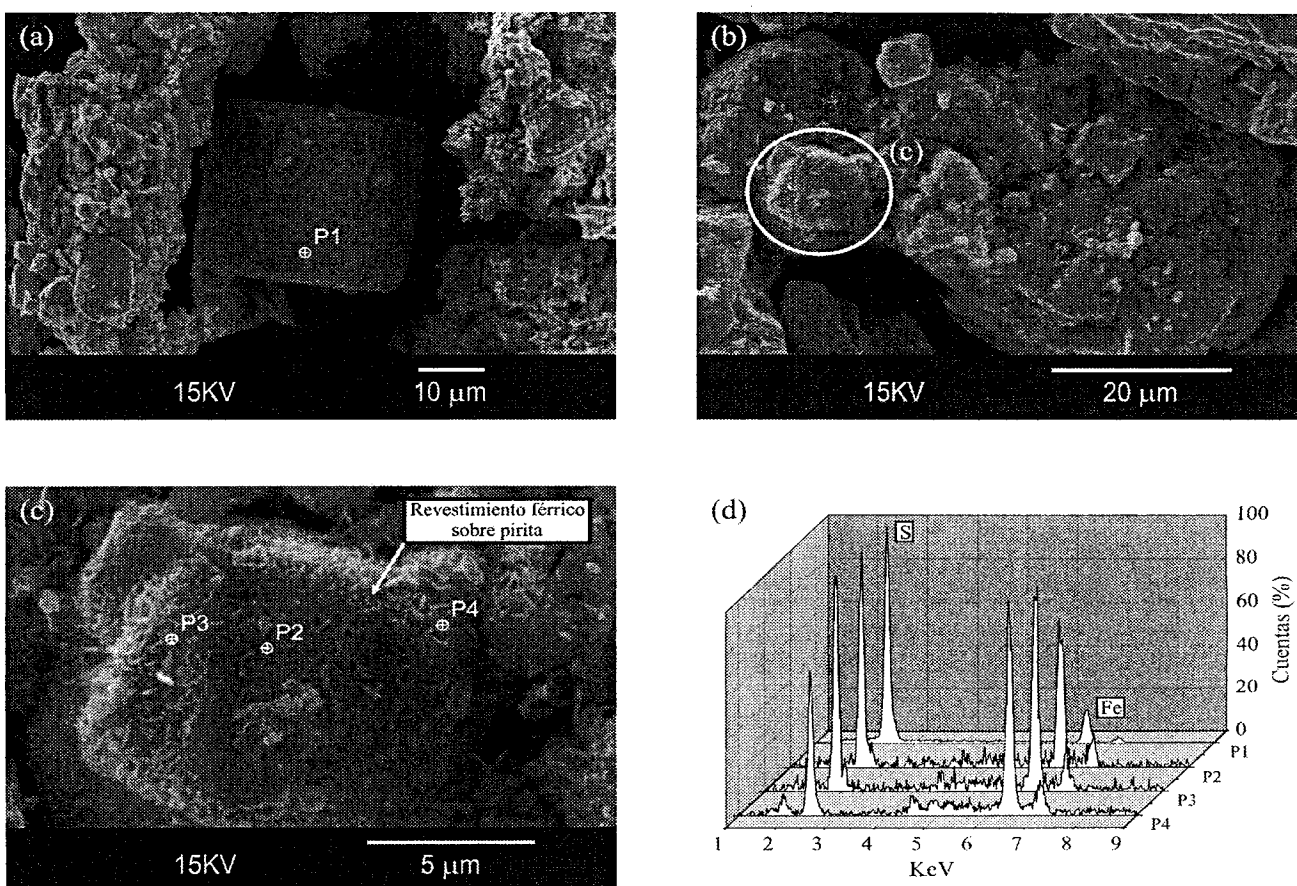


Fig. 4.15. Fotografías de SEM de los revestimientos de oxihidróxidos de Fe sobre granos de pirita en la columna saturada II. (a) Grano de pirita antes del experimento, (b) granos de pirita microencapsulados, (c) Detalle de (b), y (d) espectro de EDS (ver comentarios en el texto).

Después de 1500 h, el proceso de microencapsulación sólo afectó a una parte del lodo pirítico, sin embargo, existe todavía una fracción de pirita no revestida de oxihidróxidos de Fe que aun continúa oxidándose, tal como indica la concentración de S de 70 μM en los lixiviados. No obstante, esta fracción no revestida fue lo suficientemente pequeña como para que el total de oxígeno acuoso disponible no fuese consumido.

La discretización espacial definida de la columna II con RETRASO (441 nudos y 440 elementos lineales), permitió calcular que a 0.5 cm los lixiviados alcanzan aproximadamente una concentración de S de $70 \mu\text{M}$ a pH de 10.5. Por tanto, en la columna éstos son los centímetros de lodo que no presentan un revestimiento de los granos de pirita (3% del total de la columna) (Fig. 4.16). De hecho, al final del experimento se observaron visualmente precipitados de color ocre que evidencian la presencia de fases férricas prácticamente en la totalidad de la columna. Probablemente, la pirita no microencapsulada se encontraba en zonas donde el flujo favorecía la agitación y suspensión de los granos de ferrihidrita, evitando de esta forma la microencapsulación (ver Capítulo 3).

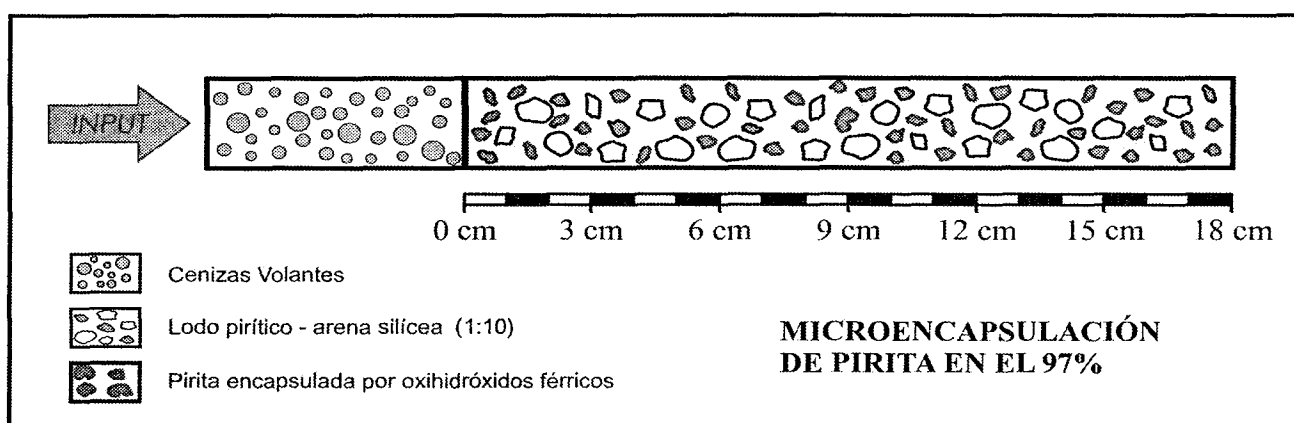


Fig. 4.16. Esquema que muestra el proceso de microencapsulación de pirita por revestimiento férrico en la columna saturada II.

La liberación de Cu, Zn y As procede de la oxidación de los sulfuros minoritarios del lodo (calcopirita, esfalerita y arsenopirita). Las concentraciones de estos metales en la columna II son relativamente más bajas que en la columna I probablemente debido a dos motivos: (1) la oxidación de estos sulfuros al estar también limitada por la concentración de oxígeno disuelto es menor en la columna II (donde se consume antes) y (2) estos metales coprecipitan y se adsorben en el oxihidróxido férrico que precipita en la columna II.

4.6. RESUMEN Y CONCLUSIONES

Un experimento de lixiviación y columnas saturadas a $22 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ y presión parcial de O_2 de 0.20 atm fueron usados para evaluar la eficacia de las cenizas volantes de la central Térmica de Los Barrios como atenuador de la contaminación por metales causada por la oxidación del lodo pirítico de Cueva de la Mora.

La lixiviación de las cenizas volantes mostró cómo el pH del agua Millipore MQ (5.6) incrementó a un pH de 10.2, y que Ca, Si, Mg, Al y S fueron los principales elementos liberados. Así, se deduce que estas soluciones presentan una elevada capacidad para neutralizar la acidez generada por la oxidación de pirita, además sin aportar un contenido extra de metales en solución.

En los experimentos en columna (columnas I y II) se ha estudiado el proceso de oxidación del lodo pirítico en la zona saturada mediante una modelización de transporte reactivo (con RETRASO) apoyada por cálculos termodinámicos (con PHREEQC). En la columna I el proceso de oxidación de pirita tuvo lugar a pH ácido (aprox. 3.70). En la columna II la oxidación del lodo tuvo lugar a pH alcalino (aprox. 10.45), debido a la previa disolución de cenizas volantes. En teoría, en un medio saturado la disolución de pirita está limitada por la concentración de oxígeno disuelto, independientemente del pH al que se produzca la oxidación (este factor sólo determina la velocidad de dicho proceso). Si el agua de recarga está en equilibrio con la atmósfera, la solubilidad de oxígeno es de 250 μM , y la máxima concentración de S y Fe que puede liberarse de la oxidación es de 143 μM y 71.5 μM respectivamente.

En la columna I, la evolución temporal del pH ácido y de las concentraciones de S y Fe de los lixiviados refleja que la oxidación de pirita se produce favorablemente en un medio saturado en el que el único oxígeno que entra es el oxígeno disuelto en el agua de recarga. Sin embargo, en la columna II la previa lixiviación de las cenizas volantes incrementó el pH de la solución que indujo la formación de un revestimiento férrico sobre los granos de pirita, atenuando el proceso de oxidación de dicho mineral. Este procedimiento prueba que la lixiviación de las cenizas volantes antes de la disolución de un residuo sulfuroso atenúa la contaminación causada por la oxidación de dicho residuo en la zona subsaturada. Por tanto, la adición de cenizas volantes de Los Barrios es un tratamiento potencial y efectivo para atenuar la concentración de metales en aguas contaminadas por drenaje ácido de mina.

**5. UTILIZACIÓN DE CENIZAS VOLANTES PARA MEJORAR LA CALIDAD DE
LOS DRENAJES ÁCIDOS DE MINA GENERADOS POR OXIDACIÓN DEL LODO
PIRÍTICO EN LA ZONA NO SATURADA**

CAPÍTULO 5. UTILIZACIÓN DE CENIZAS VOLANTES PARA MEJORAR LA CALIDAD DE LOS DRENAJES ÁCIDOS DE MINA GENERADOS POR OXIDACIÓN DEL LODO PIRÍTICO EN LA ZONA NO SATURADA

5.1. INTRODUCCIÓN

En el Capítulo 4, el proceso de oxidación del lodo pirítico de Cueva de la Mora ha sido estudiado mediante dos experimentos en columna saturada (columna I y II). En la columna I el proceso de oxidación se produjo a pH ácido, mientras que en la columna II el proceso de oxidación se produjo a pH básico debido a la adición de cenizas volantes de la Central Térmica de Los Barrios. En estos experimentos, la producción de S y Fe procedente de la oxidación de pirita está limitada por la concentración de oxígeno disuelto en el agua de recarga (250 μM). Si el oxígeno se consume la máxima concentración de S y Fe que puede producirse es 143 y 71.5 μM . El pH de la reacción solamente determina la velocidad de consumo del oxígeno por pirita, sin embargo, una vez consumido la reacción deja de producirse. Por tanto, el oxígeno es el factor limitante de la reacción de oxidación en condiciones de saturación. No obstante, la disolución de pirita a pH

alcalino produjo la inmediata precipitación del hierro lixiviado sobre los granos de pirita, formándose un revestimiento férrico y la consecuente atenuación del proceso de oxidación.

Sin embargo, en las inmediaciones de las zonas mineras de la Faja Pirítica Ibérica (FPI) las escombreras suelen estar compuestas por un gran volumen de estériles inertes y pequeñas cantidades de sulfuros. Desde el punto de vista hidrogeológico, son medios muy porosos y no saturados, donde existe una continua renovación de oxígeno atmosférico. La constante difusión de oxígeno en condiciones no saturadas implica que no exista ningún factor que limite la reacción de oxidación de pirita. Por tanto, la producción de S y Fe no presenta un valor máximo siempre que la difusión de oxígeno esté garantizada. En estas condiciones la oxidación de los sulfuros es mucho más intensa y pueden producirse lixiviados con concentraciones de sulfato y metales mucho más elevadas que las producidas bajo condiciones de saturación.

El proceso de oxidación de sulfuros en un medio no saturado ha sido estudiado mediante experimentos en columna en numerosos trabajos previos (Nicholson et al., 1988; Elberling et al., 1994; Strömberg y Banwart, 1999; Domènech et al., 2002b; Jurjovec et al., 2002; entre otros). Nicholson et al. (1988) y Elberling et al. (1994) realizaron un estudio de la velocidad de oxidación de pirita y pirrotina en función de la concentración de oxígeno disuelto, mediante columnas no saturadas rellenas de un elevado porcentaje de cuarzo y cantidades menores de ambos sulfuros.

Strömberg y Banwart (1999) y Jurjovec et al. (2002) estudiaron los procesos geoquímicos que acontecen en los residuos mineros de la mina Aitik (Suecia) y de Kidd Creek (Canadá) respectivamente, también mediante columnas no saturadas. La liberación de metales y la evolución del pH de los lixiviados están íntimamente relacionados con la presencia de minerales neutralizadores (fundamentalmente carbonatos) en los residuos. El consumo de tales minerales implica la producción de drenajes cuyo pH ácido favorece el transporte de metales en solución.

Domènech et al. (2002b) estudiaron los procesos de meteorización del lodo pirítico de la balsa minera de Aznalcóllar (España). La rotura de la balsa en 1998 produjo la inundación de los valles fluviales de los ríos Agrio y Guadiamar. Estos autores determinaron cómo se produce la liberación de metales y aguas ácidas a partir de la oxidación del lodo pirítico que permaneció en el suelo incluso después de las labores de recuperación llevadas a cabo en la zona afectada.

El objetivo principal de este capítulo ha sido realizar un ensayo de lixiviación para caracterizar los procesos geoquímicos de oxidación y producción de aguas ácidas en las escombreras de la FPI, mediante la construcción de una columna no saturada rellena de una mezcla homogénea de pequeñas proporciones de lodo pirítico (10% en peso) y arena silíceo inerte (90% en peso). La utilización de arena silíceo inerte produce un aumento en la porosidad y permeabilidad del

residuo sulfuroso, lo que favorece a su vez que se produzcan los procesos de evaporación, renovación de oxígeno y disolución oxidativa de los sulfuros, simulando de esta forma las condiciones que prevalecen en las escombreras mineras.

La adición de cenizas volantes al lodo pirítico favoreció la neutralización y atenuación del proceso de oxidación de pirita en la zona saturada, como se indicó en el Capítulo 4. En este capítulo también se han realizado ensayos en columna no saturadas de modificación de la oxidación, en los que además de residuos mineros se han adicionado cenizas volantes para comprobar cómo su presencia influye en la química de los lixiviados. Los resultados permitirán evaluar la efectividad de este residuo alcalino en los procesos de neutralización y atenuación de la oxidación de sulfuros bajo condiciones no saturadas, que son las más comunes en los residuos sulfurosos y las que verdaderamente producen los lixiviados ácidos altamente contaminantes que constituyen uno de los principales problemas de contaminación medioambiental a nivel mundial.

5.2. METODOLOGÍA

5.2.1. Diseño experimental

El diseño experimental consistió en una columna de polietileno de 20 cm de longitud y 8 cm de diámetro (Fig. 5.1). La parte inferior de la columna se rellenó con arena sílicea para favorecer el drenaje, y se separó del resto mediante un geotextil para impedir el arrastre de partículas. Otro geotextil se situó en la parte superior para evitar la entrada de partículas atmosféricas y para que el agua de riego una vez vertida se infiltrase uniformemente a través de toda la sección.

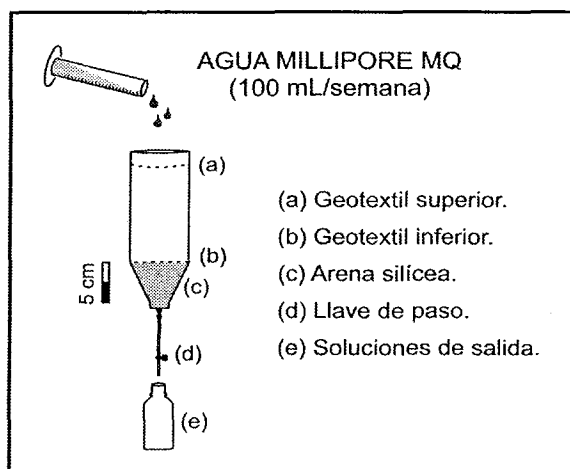


Fig. 5.1. Esquema del diseño experimental de las columnas no saturadas.

Se construyeron cuatro columnas (Fig. 5.2) que se regaron cada 6-7 días con 100 mL de agua Millipore MQ (18.2 MΩ) (INPUT), excepto la primera semana que se regaron con 300 mL con el fin de alcanzar condiciones de saturación al comienzo del experimento. La duración del ensayo fue de 200 días aproximadamente.

Las columnas construidas se describen a continuación (Fig. 5.2 y Tabla 5.1):

- La columna 1 constituida exclusivamente por la mezcla de lodo pirítico-arena silícea (1:10). Esta columna permite estudiar la evolución de los drenajes ácidos producidos por la oxidación natural (sin tratamiento para evitarla) de la pirita en escombreras mineras (Fig. 5.2a).
- La columna 2 rellena de la mezcla de lodo pirítico-arena silícea (1:10) y un nivel continuo de cenizas volantes situado en la parte superior de la columna que representa el 20% del total. Esta columna simularía la posible adición de cenizas volantes sobre los residuos de una escombrera minera (Fig. 5.2b).
- La columna 3 rellena con un nivel continuo de cenizas volantes intercalado entre un nivel superior de lodo pirítico-arena silícea (360 g) y otro inferior (363 g). Las cenizas también representan un 20% del total. Esta columna simularía la adición de cenizas volantes dispuesta en una capa intercalada en los residuos mineros (Fig. 5.2c)
- La columna 4 constituida por una mezcla homogénea de lodo pirítico-arena silícea (1:10) y cenizas volantes. En este caso las cenizas solamente representan el 8% del total. Este experimento simularía la oxidación en una escombrera que presenta cenizas volantes homogéneamente mezcladas con los residuos (Fig. 5.2d).

Tabla 5.1. Características de las cuatro columnas no saturadas.

Experimento	Masa total (g)	Masa lodo-arena (g)	Masa lodo pirítico (g)	Masa cenizas volantes (g)	% Cenizas Volantes
Columna 1	872	872	79	0	0
Columna 2	842	721	65	121	20
Columna 3	849	360+363	66	126	20
Columna 4	847	794	68	53	8

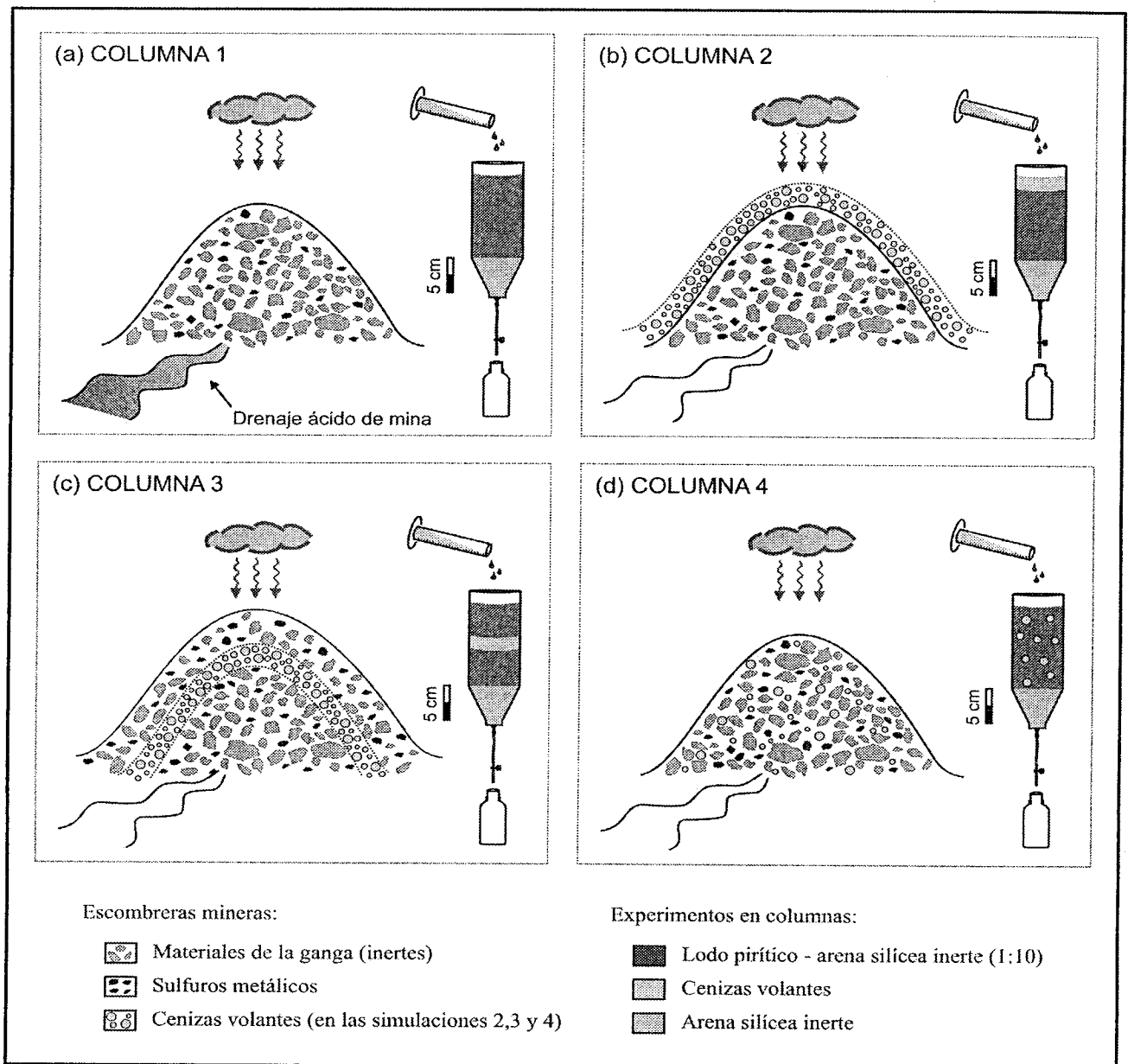


Fig. 5.2. Descripción de las cuatro columnas no saturadas: (a) Columna 1, (b) Columna 2, (c) Columna 3 y (d) Columna 4.

5.2.2. Metodología analítica

Los lixiviados (OUTPUT) fueron recogidos inmediatamente después de cada riego, y se analizaron pH, conductividad eléctrica y potencial redox rápidamente para evitar los efectos que produce la interacción de CO_2 y O_2 con la atmósfera en el pH y Eh de las soluciones. El pH y la conductividad fueron medidos usando un equipo MX 300 (Mettler Toledo) y el potencial redox

con un medidor HANNA con electrodos de Pt y Ag/AgCl (Crison). Las medidas de potencial redox fueron corregidas con respecto al electrodo estándar de hidrógeno.

Posteriormente, los lixiviados fueron filtrados con filtros de teflón de 0.45 μm y fueron refrigerados hasta su análisis. Las concentraciones de Al, As, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Se, Si, Sn, Tl, V y Zn fueron analizadas mediante ICP-OES, utilizando una calibración especial para el análisis de elementos mayoritarios y trazas en aguas ácidas de mina, usando un estándar natural (aguas del río Tinto) (Ruiz et al., 2003a) que se contrastó con patrones internacionales y patrones naturales calibrados (Ruiz et al., 2003b). Los análisis se llevaron a cabo mediante un espectrómetro Jobin Yvon (JY ULTIMA 2) con un nebulizador ultrasónico (CETAC U5000AT+) para mejorar la sensibilidad del equipo (Tyler et al., 2004a,b). Además, una vez finalizados los ensayos de lixiviación, el relleno de las columnas se caracterizó mineralógicamente mediante un SEM-EDS JEOL JSM-5410.

El ICP-OES y el SEM-EDS utilizados son diferentes a los empleados en los capítulos anteriores. Aunque el fundamento de la técnica es el mismo, los parámetros operacionales también fueron modificados, razón por la cual aparecen detallados en el Anexo I.

5.3. CÁLCULOS PARA LA INTERPRETACIÓN DE LOS DATOS

5.3.1. Resultados experimentales

La concentración de solutos en los lixiviados producidos depende del volumen recogido. Por ello, para comparar las concentraciones analizadas (C_A) se ha determinado una concentración normalizada (C_N) en función del volumen de riego (V_R) y del volumen de lixiviado recogido (V_L) según la siguiente ecuación (Ec. 5.1):

$$C_N = \frac{C_A V_R}{V_L} \quad \text{Ec. 5.1}$$

Las concentraciones normalizadas son superiores a las concentraciones analizadas pero siempre con valores muy próximos que difieren menos del 25% (de 10 a 20% normalmente).

Los índices de saturación ($IS = \log(IAP)/K_s$) y la especiación acuosa de los lixiviados se han calculado con las concentraciones analizadas usando el modelo geoquímico PHREEQC (Parkhurst, 1995) con la base de datos del modelo de especiación MINTEQ.

5.3.2. Cálculo de las concentraciones esperadas de azufre y hierro

En los experimentos que se presentan en este capítulo, la mezcla de lodo pirítico-arena silícea (1:10) utilizada en las columnas es un medio muy poroso y no saturado que simula las condiciones que existen en las escombreras mineras. Los procesos de evaporación favorecen que la difusión de oxígeno en aire sea bastante elevada como para compensar el oxígeno que se consume durante la oxidación (Saaltink et al., 2000). Debido a la continua difusión de oxígeno, la oxidación de pirita y la producción de S y Fe no presentan ningún factor restrictivo, a diferencia que en condiciones de saturación.

Las concentraciones de S y Fe procedentes de la oxidación de la pirita en las columnas no saturadas dependerán de la velocidad de oxidación de la pirita, de la cantidad de pirita y del tiempo en el que se produzca la oxidación. Se puede estimar las concentraciones de S y Fe que cabría esperar en los lixiviados en base a la siguiente ecuación:

$$c_i = \frac{MX_1X_2Ar\Delta t v_i}{V} \quad \text{Ec. 5.2}$$

donde c_i es la concentración de S o Fe después de un periodo de oxidación, M es la masa (g) de la mezcla arena silícea-lodo pirítico en la columna, X_1 es la fracción en peso del lodo pirítico en la mezcla (0.1), X_2 es la fracción en peso de la pirita en el lodo (7.16×10^{-2}), A el área superficial de la pirita ($1.28 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), r es su velocidad de oxidación ($\text{mol m}^2 \text{ s}^{-1}$), Δt es el incremento de tiempo (s) desde el último riego, v_i es el coeficiente estequiométrico del S o Fe en la pirita, y V es el volumen (l) de lixiviado recogido.

$$r (\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}) = 10^{-8.19(\pm 0.1)} [\text{O}_2 (\text{aq})]^{0.5 \pm 0.04} [\text{H}^+]^{0.11(\pm 0.01)} \quad \text{(Ec. 1.10)}$$

La ley cinética de oxidación de pirita utilizada para interpretar los datos, al igual que en capítulos anteriores, es la de Williamson y Rimsdtidt (1994) (Ec. 1.10). Los experimentos se han realizado a temperatura ambiente ($22 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$) y bajo condiciones atmosféricas. Considerando que existe máxima difusión de oxígeno en las columnas, las velocidades de oxidación de pirita se han calculado utilizando un valor de presión parcial de O_2 de 0.20 atm. En este caso, el pH también influye en la velocidad de oxidación de pirita, pero como la concentración de oxígeno no está limitada, va a ser la variable que controle la concentración de S y Fe de los lixiviados. Para un mismo intervalo de tiempo, la oxidación a pH básico es más rápida y la producción de S y Fe es

mayor que a pH ácido. El pH empleado para determinar las velocidades de reacción es el analizado para los lixiviados recogidos.

La lixiviación de las cenizas volantes origina drenajes con valores de pH de aproximadamente 10 (ver Capítulo 4). La ausencia de un material neutralizador de acidez en la columna 1 condicionará que la oxidación de la pirita genere probablemente ambientes ácidos (como en la columna saturada I). Sin embargo, la disolución de las cenizas volantes en el resto de las columnas probablemente condicionará que la pirita se oxide a un pH alcalino (como en la columna saturada II) y que las concentraciones de S y Fe en los lixiviados sean teóricamente superiores.

5.4. RESULTADOS

El primer lixiviado de todas las columnas (excepto la columna 4) se caracteriza por presentar un pH muy bajo, una conductividad muy alta y concentraciones mucho más elevadas que el resto de las muestras para la mayor parte de los elementos analizados (Figs. 5.3, 5.4, 5.5, 5.6 y 5.7). Esto se debe probablemente a la rápida disolución de los minerales secundarios originados durante la oxidación previa del lodo pirítico en la balsa y de las micropartículas solubles presentes en las cenizas volantes (en el caso de las columnas 2, 3 y 4). Para la descripción y discusión de los resultados no se comentan estos datos porque realmente no reflejan cómo es el proceso de oxidación de los sulfuros en el interior de las columnas, no obstante aparecen detallados en el Anexo II.

5.4.1. Evolución temporal del pH, conductividad y Eh

La variación del pH, de la conductividad y del potencial redox en función del tiempo en los lixiviados de las columnas se muestra en la Figura 5.3. Los lixiviados de la columna 1 (lodo pirítico) presentan valores de pH muy bajos durante todo el experimento (≈ 2) y valores elevados de conductividad (de 2 a 4 mS cm^{-1}). Sin embargo, las columnas 2, 3 y 4 (lodo pirítico + cenizas volantes) lixivian soluciones alcalinas con un pH de hasta 11, 12 y 7.5 respectivamente. Además, es precisamente en las columnas 2 y 4 donde también se alcanzan los valores más bajos de conductividad, llegando incluso a 300 $\mu\text{S cm}^{-1}$ en la columna 4 (Fig. 5.3b). En la columna 3, a pesar de que también contiene cenizas volantes, la conductividad es más elevada que en las columnas 2 y 4 aunque no tanto como en la columna 1 (1 mS cm^{-1} aproximadamente).

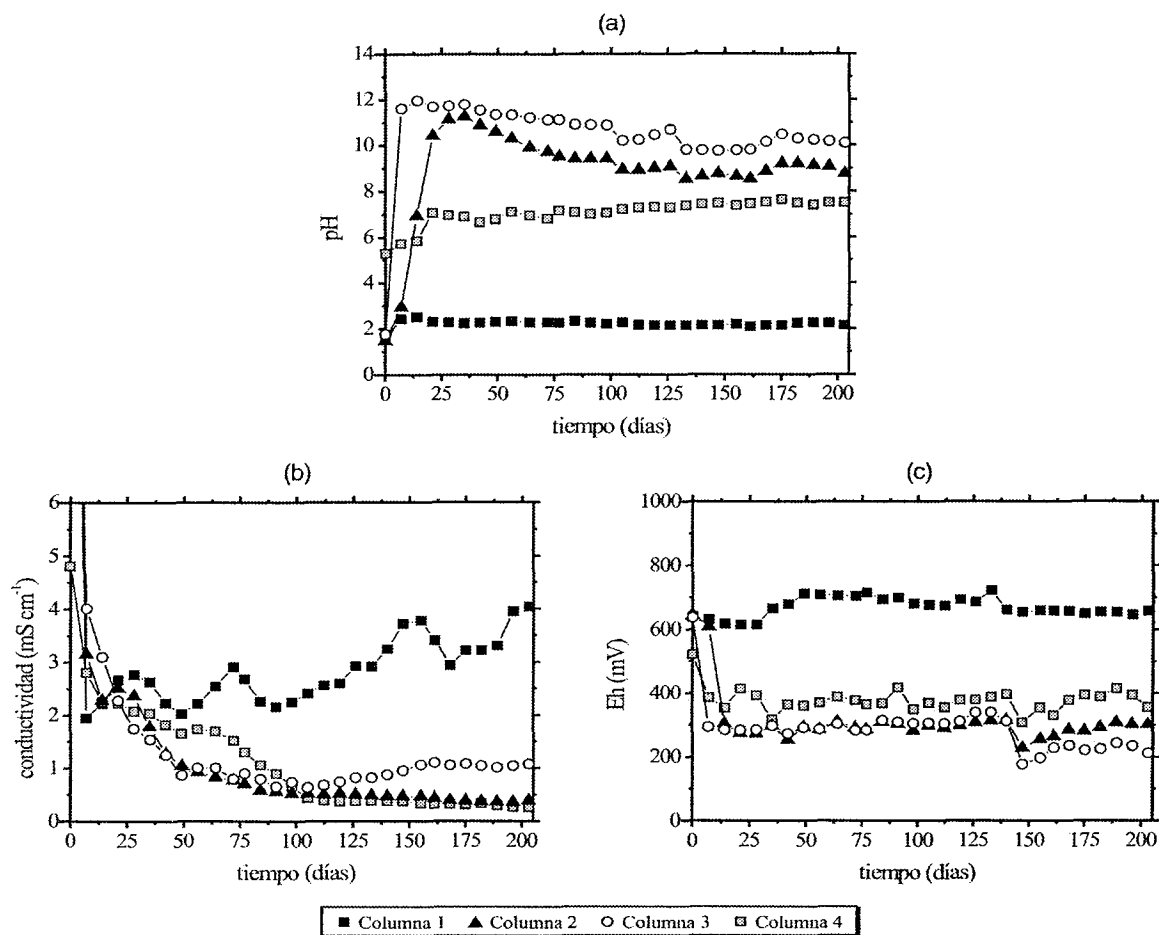


Fig. 5.3. Variación temporal (a) del pH, (b) de la conductividad, y (c) del potencial redox en los lixiviados de las columnas no saturadas.

Por otro lado, el potencial redox de los lixiviados de la columna 1 permaneció prácticamente constante entre 650 y 700 mV (Fig. 5.3c). Sin embargo, en las columnas 2, 3 y 4 los lixiviados presentaron valores más bajos de potencial redox de aproximadamente 300, 200 y 400 mV respectivamente (Fig. 5.3c).

5.4.2. Evolución temporal de las concentraciones de azufre y hierro

Las concentraciones de S y Fe en los lixiviados básicamente reflejan cómo se produce la oxidación de la piritita en el interior de las columnas. La variación temporal de las concentraciones normalizadas y esperadas de S y Fe en los lixiviados de las columnas 1, 2, 3 y 4 se muestra en las Figuras 5.4 – 5.9.

En la columna 1 la oxidación de pirita se produce a pH ácido (≈ 2) durante todo el experimento. Las concentraciones esperadas de S y Fe en los lixiviados del estado estacionario son de 20 y 10 mM, respectivamente. Sin embargo, los valores experimentales analizados de S y Fe son de 12 y 7 mM respectivamente; aunque inferiores a los valores previstos, están dentro del mismo orden de magnitud (Fig. 5.4).

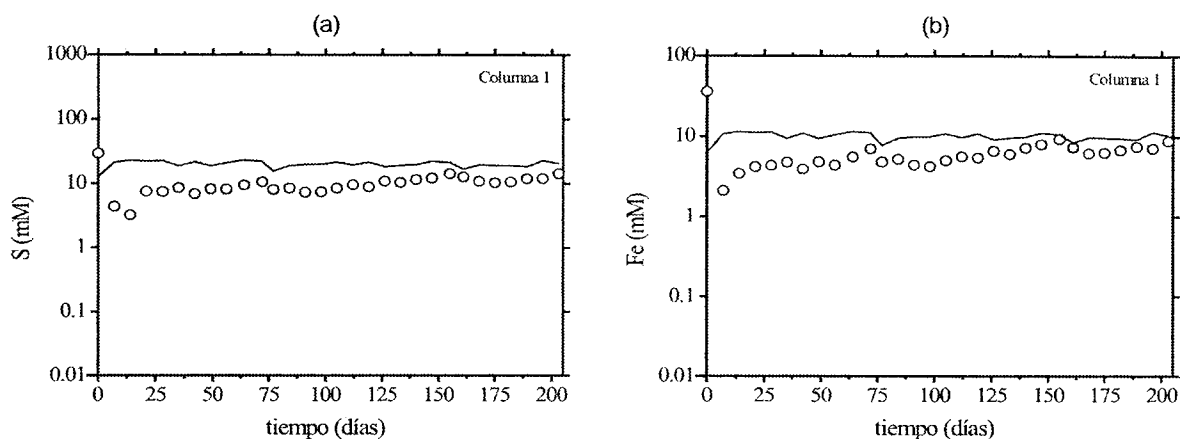


Fig. 5.4. Variación temporal de la concentración de (a) S y (b) Fe en los lixiviados de la columna 1. (Puntos: concentraciones analizadas; Línea: concentraciones previstas en base a la Ec. 5.2).

La presencia del nivel superior de cenizas volantes en la columna 2, favorece que la oxidación de la pirita se produzca a pH alcalino (aprox. 11). En consecuencia, las concentraciones esperadas de S y Fe son de 100 y 50 mM respectivamente, mucho más elevadas que en la columna 1 (Figs. 5.5a y 5.5b).

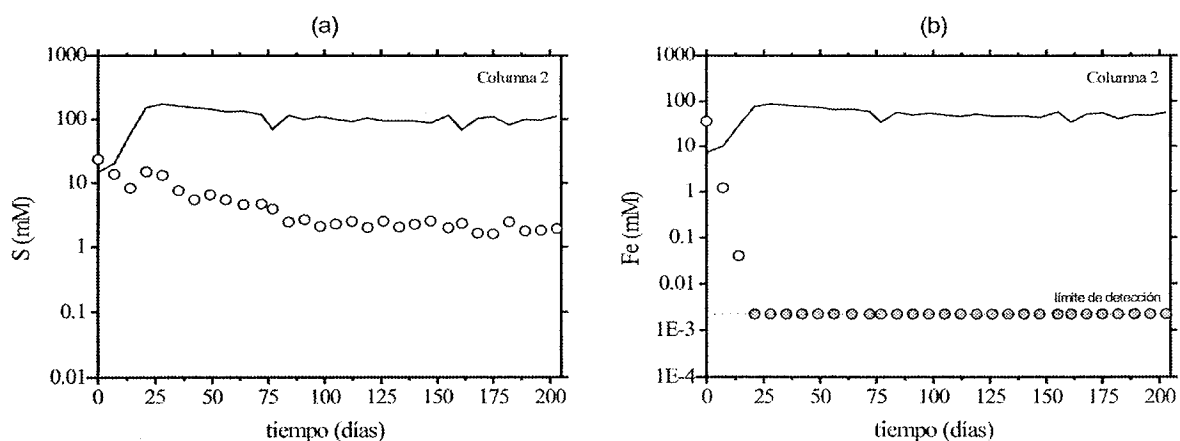


Fig. 5.5. Variación temporal de la concentración de (a) S y (b) Fe en los lixiviados de la columna 2. (Puntos: concentraciones analizadas; Línea: concentraciones previstas en base a la Ec. 5.2).

Sin embargo, en la columna 2 a pesar de que al principio del experimento se alcanzan elevadas concentraciones de S (25 mM), las concentraciones disminuyen paulatinamente hasta alcanzar un valor medio de S de 2 mM, (Fig. 5.5a). Por otro lado, el comportamiento del Fe en esta columna es muy significativo, y exceptuando los primeros lixiviados, en el resto las concentraciones de Fe están por debajo del límite de detección del ICP-OES (Fig. 5.5b).

En la columna 3, las concentraciones previstas de S y Fe se han calculado sumando las concentraciones previstas para los dos niveles de lodo pirítico-arena silíceo. El nivel superior de lodo pirítico probablemente se oxide a pH ácido (aprox. 2) al igual que la columna 1, siendo las concentraciones esperadas de S y Fe de 8 y 4 mM respectivamente. Sin embargo, el nivel inferior de lodo se oxida a pH básico (aprox. 12), debido a la presencia del nivel superior de cenizas volantes (como la columna 2). Consecuentemente, las concentraciones esperadas de S y Fe en este nivel son más elevadas que en el nivel superior (65 y 33 mM). Las concentraciones previstas de S y Fe para el total de la columna son de 73 y 37 mM, respectivamente (Figs. 5.6a y 5.6b).

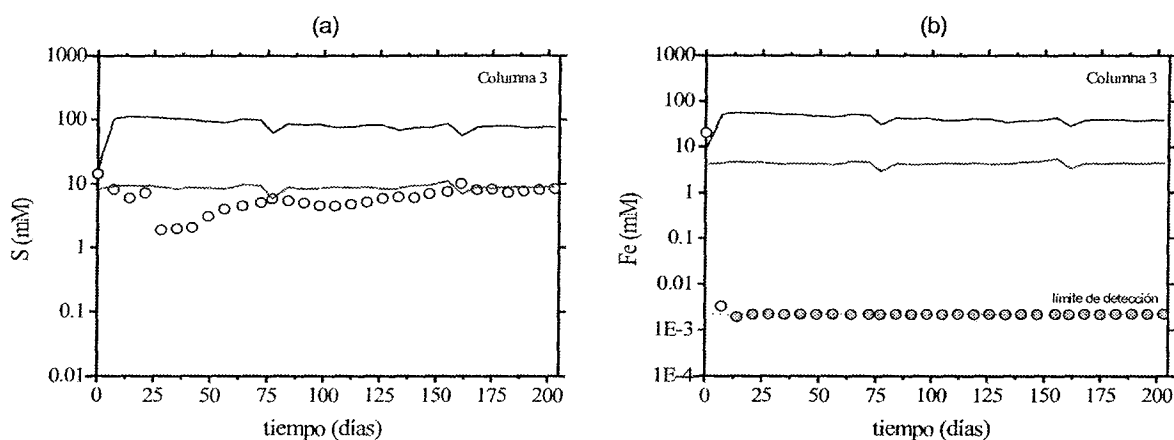


Fig. 5.6. Variación temporal de la concentración de (a) S y (b) Fe en los lixiviados de la columna 3. (Puntos: concentraciones analizadas; Línea negra: concentraciones previstas en base a la Ec. 5.2 para el total de la columna; Línea roja: concentraciones previstas en base a la Ec. 5.2 para el nivel superior de lodo pirítico).

Las concentraciones de S y Fe obtenidas en los lixiviados de la columna 3 también son mucho más bajas que las concentraciones previstas. La concentración de S en el estado estacionario es de 8 mM, sin embargo, coincide con las concentraciones previstas para el nivel superior de lodo pirítico (Fig. 5.6a). Por otra parte, la concentración de Fe también se encuentra por debajo del límite de detección, excepto el primer lixiviado (Fig. 5.6b).

En la columna 4 la oxidación de pirita se produce a un pH próximo a la neutralidad (aprox. 7.5). Las concentraciones esperadas de S y Fe son de 70 y 35 mM respectivamente, en el estado

estacionario. Sin embargo, los valores experimentales de S son de aproximadamente 1 mM (Fig. 5.7a). Al igual que sucede en el resto de columnas con cenizas volantes, el Fe también se encuentra por debajo del límite de detección del ICP-OES incluso para el primer lixiviado recogido (Fig. 5.7b).

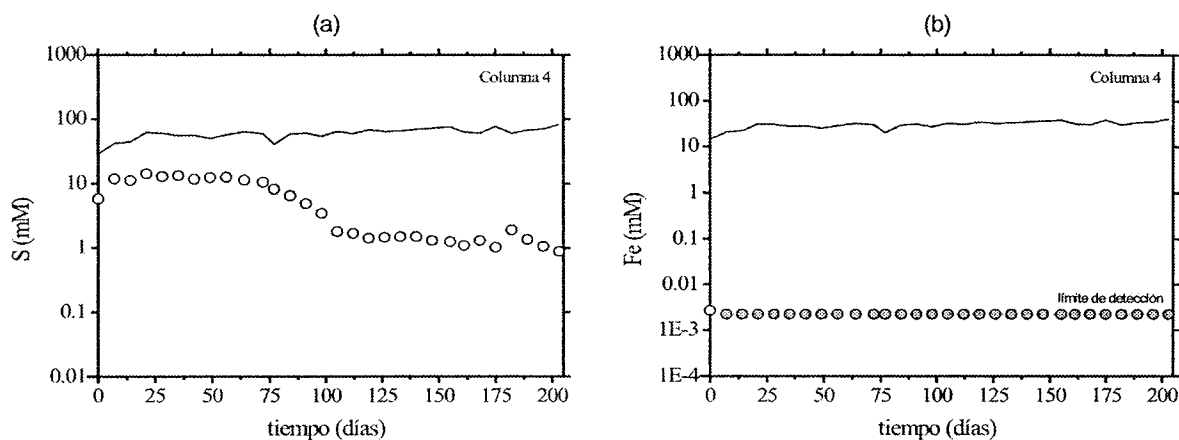


Fig. 5.7. Variación temporal de la concentración de (a) S y (b) Fe en los lixiviados de la columna 4. (Puntos: concentraciones analizadas; Línea: concentraciones previstas en base a la Ec. 5.2).

La disolución de los sulfuros minoritarios presentes en el lodo y de las cenizas volantes (en las columnas 2, 3 y 4) también liberan S en solución. No obstante, la cantidad de S procedente de la oxidación de los sulfuros minoritarios (calcopirita, galena, esfalerita y arsenopirita), calculado en base a la concentración de Cu, Pb, Zn y As, es mínima y nunca excede del 0.8% del S total. Y por otro lado, la cantidad de S procedente de la disolución de las cenizas volantes en las columnas 2, 3 y 4 es del 10% del S total aproximadamente, calculado en base a la relación estequiométrica de disolución S/Ca (0.09), establecida en el capítulo anterior a partir del experimento de lixiviación de cenizas volantes.

5.4.3. Evolución temporal de las concentraciones de aluminio, cobre, plomo, zinc, arsénico y manganeso

Las concentraciones de Al proceden de la disolución de la albita y clorita del lodo pirítico, y fundamentalmente de las cenizas volantes en el caso de las columnas 2, 3 y 4. Mientras que el resto de metales proceden de la oxidación de los sulfuros minoritarios presentes en el lodo.

Las concentraciones de Al, Cu, Pb y Zn en los lixiviados de la columna 1 evolucionan disminuyendo de 160 a 10 μM , de 75 a 12 μM , de 220 a 50 μM y de 27 a 2 μM respectivamente,

hasta alcanzar un estado estacionario (Figs. 5.8a, 5.8b, 5.8c y 5.8d). Sin embargo, al igual que el hierro, las concentraciones de estos metales en los lixiviados de las columnas con cenizas volantes son mucho menores. Las concentraciones de Al y Cu en el estado estacionario en estas columnas se mantienen entre 0.01 y 0.1 μM ; las de Pb no exceden de 0.03 μM en las columnas 2 y 4, aunque alcanzan 5.6 μM en la columna 3; y las de Zn no supera 1 μM , estando incluso por debajo del límite de detección en los lixiviados de la columna 3 (Figs. 5.8a, 5.8b, 5.8c y 5.8d).

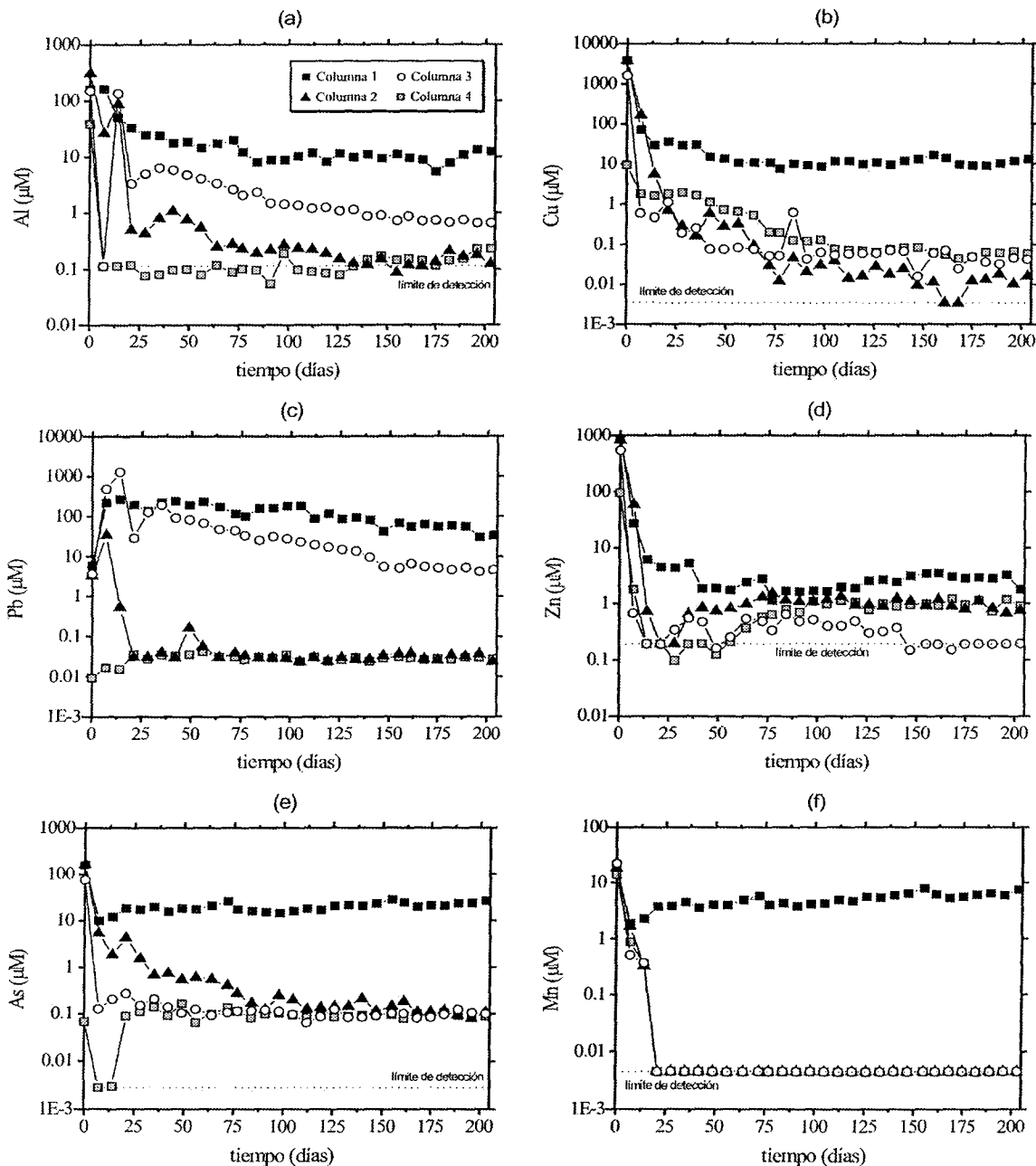


Fig. 5.8. Variación temporal de las concentraciones de (a) Al, (b) Cu, (c) Pb, (d) Zn, (e) As y (f) Mn en los lixiviados de las columnas 1, 2, 3 y 4.

El As y el Mn de los lixiviados de la columna 1 evolucionan igual que el Fe de estos lixiviados. La concentración media en el estado estacionario de As y Mn es de 20 y 5 μM . Sin embargo, las columnas 2, 3 y 4 lixivian una menor cantidad de arsénico con valores aproximados a 0.1 μM (Fig. 5.8e). Por otro lado, el manganeso es un metal que no aparece en los lixiviados posteriores a la tercera semana de riego para estas tres columnas (Fig. 5.8f).

5.4.4. Evolución temporal de las concentraciones de calcio, potasio, sodio y magnesio

La disolución de las cenizas volantes, además de producir soluciones con elevados valores de pH, también supone la liberación de concentraciones relativamente elevadas de Ca, K, Na y Mg, además de S y Al comentados anteriormente.

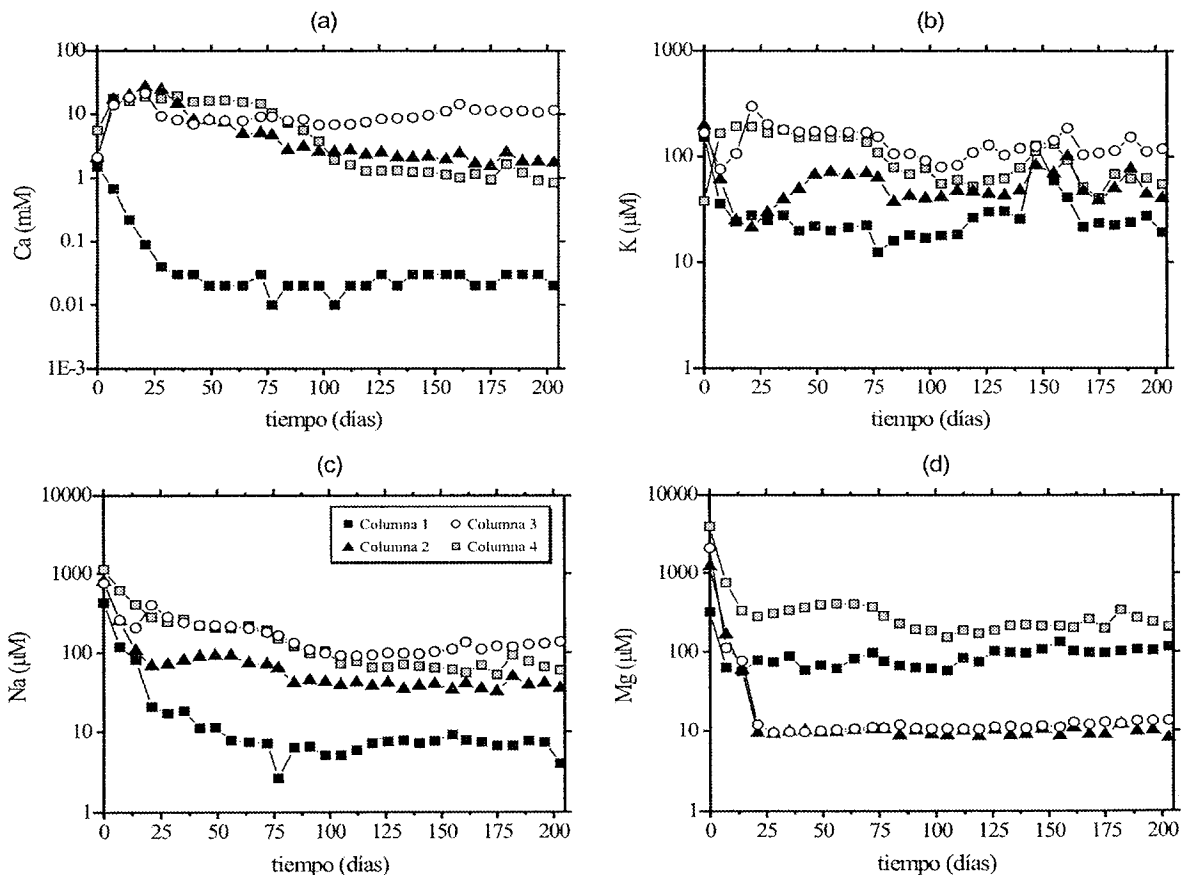


Fig. 5.9. Variación temporal de las concentraciones de (a) Ca, (b) K, (c) Na y (d) Mg en los lixiviados de las columnas 1, 2, 3 y 4.

En la columna 1, la evolución de la concentración de Ca, K y Na no es muy significativa (Figs. 5.9a, 5.9b y 5.9c), y exceptuando los primeros lixiviados, en el resto las concentraciones son muy bajas (aprox. 30, 23 y 7 μM respectivamente en el estado estacionario). Sin embargo, en las columnas 2, 3 y 4 las concentraciones de estos elementos son más elevadas debido a la presencia de las cenizas volantes. Las concentraciones de Ca en el estado estacionario oscilan entre 1 y 2 mM en las columnas 2 y 4, mientras que en la columna 3 es de 12 mM aproximadamente; las de K están alrededor de 50 μM en las columnas 2 y 4, y 120 μM en la columna 3; y las de Na son de 40, 115 y 70 μM para las columnas 2, 3 y 4 respectivamente (Figs. 5.9a, 5.9b y 5.9c).

Las concentraciones de Mg en el estado estacionario en los lixiviados de la columna 1 son de 100 μM aproximadamente, más elevadas que en las columnas 2 y 3 (aprox. 10 μM), aunque no tan elevadas como en los lixiviados de la columna 4 (aprox. 224 μM) (Fig. 5.9d).

5.4.5. Caracterización mineralógica de las columnas

La caracterización mineralógica de las columnas no saturadas se realizó después de 200 días aproximadamente, una vez que concluyeron los ensayos de lixiviación. En la columna 1, las fases neoformadas durante el experimento, observadas mediante SEM-EDS, fueron principalmente minerales del grupo de la jarosita (jarosita, natrojarosita y plumbojarosita). Sin embargo, los microanálisis realizados con EDS determinaron que estas fases no corresponden con ninguno de los términos extremos de dicho grupo, sino que es un término intermedio que además de contener S, Fe y álcalis, también presentan en su estructura metales tales como Pb, Cu, As, etc. (Fig. 5.10).

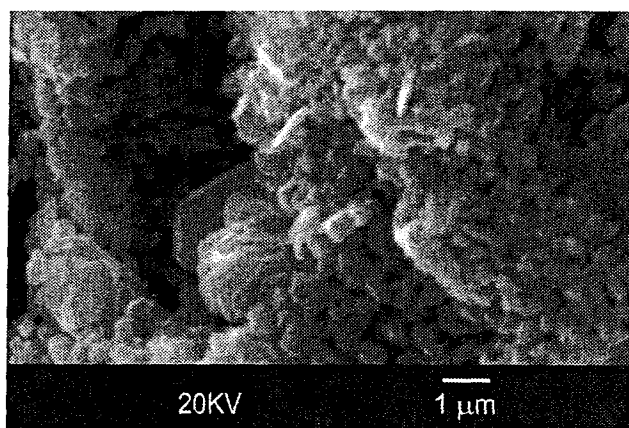


Fig. 5.10. Fotografía de SEM de las fases neoformadas (jarosita) en la columna 1.

En la columna 2, la caracterización mineralógica evidenció la abundante presencia de aragonito, yeso y ferrihidrita, y en menor medida jarosita, como fases neoformadas (Fig. 5.11). El aragonito precipita localmente en el nivel de cenizas volantes formando minerales masivos que cementan a las esferas, aunque en numerosas ocasiones se disponen en agregados fibroso-radiales constituidos por cristales con un hábito prismático pseudo-hexagonal (Fig. 5.11a). Por otro lado, yeso y jarosita presentan un hábito tabular y laminar respectivamente, y su precipitación se produce restringida a la interfase entre el nivel superior de cenizas volantes y el nivel de lodo pirítico (Figs. 5.11b y 5.11c). Y finalmente, la precipitación de ferrihidrita se produjo a lo largo del nivel completo de lodo pirítico. Estos precipitados férricos no aparecen como fases independientes, sino que siempre se sitúan como numerosas fibras que revisten selectivamente a los granos de pirita (Fig. 5.11d).

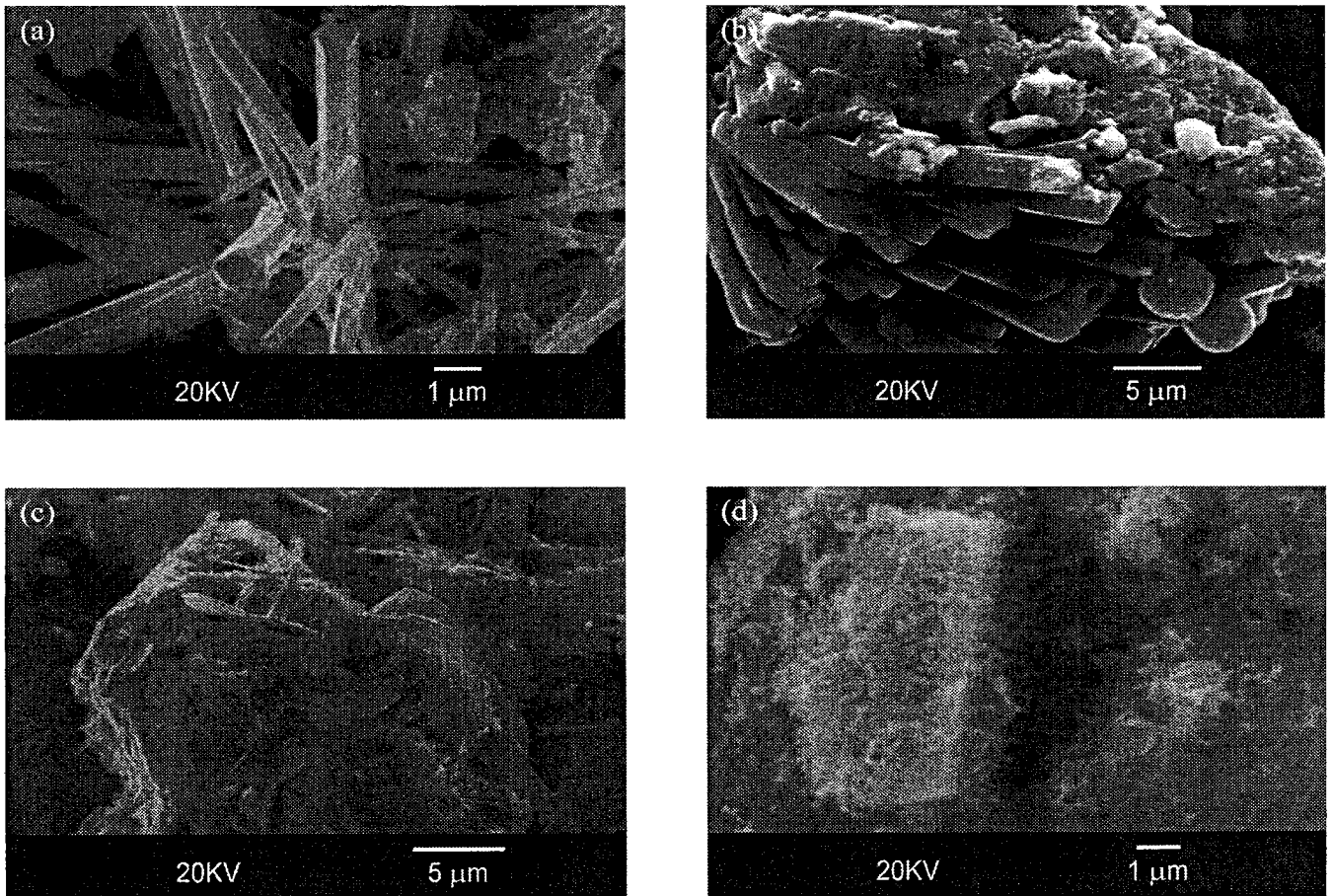


Fig. 5.11. Fotografías de SEM de las fases neoformadas en la columna 2: (a) aragonito; (b) yeso; (c) ferrihidrita; (d) jarosita (ver comentarios en el texto).

Las principales fases neoformadas detectadas con SEM-EDS para la columna 3 fueron también yeso y ferrihidrita, y en menores proporciones jarosita (Fig. 5.12). En esta columna, la

precipitación de yeso y jarosita se produjo en las interfases entre el lodo pirítico y las cenizas volantes (Figs. 5.12a y 5.12b). Aunque también hubo una abundante precipitación de yeso que cementó el nivel de cenizas volantes (en lugar de aragonito) (Fig. 5.12c). Mientras que la ferrihidrita apareció revistiendo a los granos de pirita del nivel inferior de lodo pirítico, y a los granos de pirita más próximos al contacto entre el nivel superior de lodo pirítico y el nivel de cenizas volantes (Fig. 5.12d).

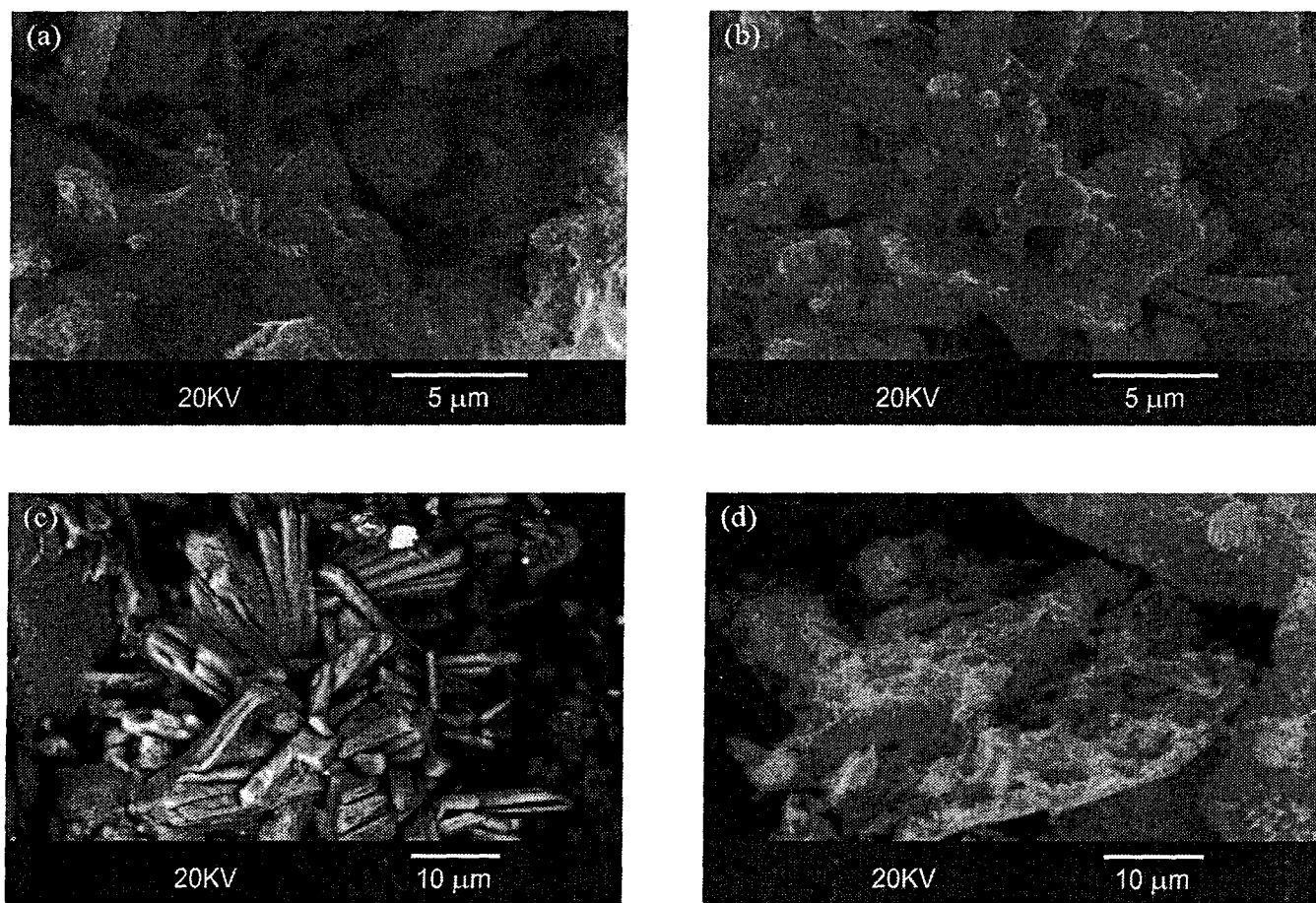


Fig. 5.12. Fotografías de SEM de las fases neoformadas en la columna 3: (a) yeso (en el contacto superior cenizas volantes-lodo pirítico); (b) jarosita; (c) yeso (en el nivel de cenizas volantes); (d) ferrihidrita (ver comentarios en el texto).

En la columna 4, las fases neoformadas presentan una muy baja cristalinidad, y lo que se observa fundamentalmente mediante SEM son geles (Fig. 5.13). El análisis de estas fases mediante EDS es relativamente complicado, pero fundamentalmente están compuestas por Fe y cantidades menores de S, Ca, K, Al y otros metales. Estos geles no sólo aparecen como fases independientes sino que también se disponen revistiendo al resto de los minerales existentes (como en el caso de la ferrihidrita).

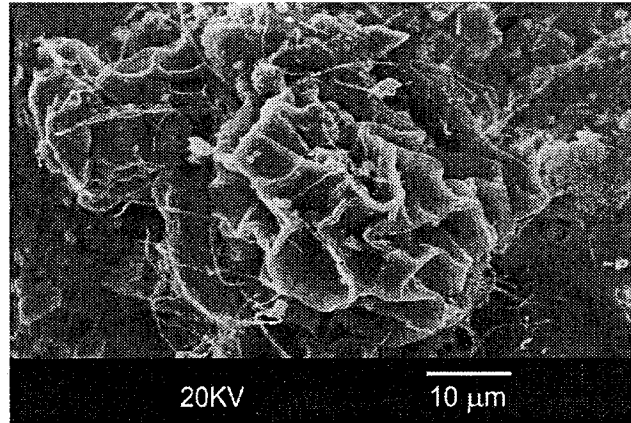


Fig. 5.13. Fotografías de SEM de las fases neoformadas (geles) en la columna 4.

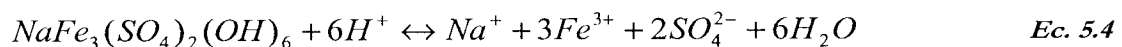
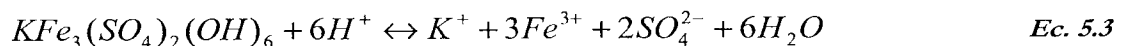
5.5. INTERPRETACIÓN

La interpretación de los resultados se realizará en base a la modelización teórica (ver apartado 5.3), a los cálculos termodinámicos con el código PHREEQC y a la caracterización mineralógica de las columnas.

5.5.1. Columna 1

En la columna 1, las concentraciones previstas de S y Fe son muy similares a los valores experimentales obtenidos. Se pueden deducir dos conclusiones de la similitud entre los valores experimentales y previstos: (1) la hipótesis de máxima difusión de oxígeno en la mezcla de lodo pirítico y arena silíceo es realista; y (2) el proceso de oxidación de pirita en la columna 1 se está produciendo favorablemente en condiciones ácidas ($\text{pH} \approx 2$).

La modelización con PHREEQC muestra que los lixiviados están sobresaturados con respecto a jarosita y natrojarosita durante todo el experimento (Fig. 5.14a). Aplicando la ley de acción de masa a la ecuación de equilibrio de disolución de ambos minerales (Ecs. 5.3 y 5.4), se obtienen las ecuaciones 5.5 y 5.6, asumiendo que la $a_{\text{H}_2\text{O}}$ es igual a 1 y que el $\log K_{\text{c}q}$ es -14.8 y -11.2 para la jarosita y natrojarosita respectivamente:



$$3 \log(a_{Fe^{3+}}) + 2 \log(a_{SO_4}) + \log(a_K) = \log K_{eq} - 6pH \quad Ec. 5.5$$

$$3 \log(a_{Fe^{3+}}) + 2 \log(a_{SO_4}) + \log(a_{Na}) = \log K_{eq} - 6pH \quad Ec. 5.6$$

La representación de las ecuaciones 5.5 y 5.6 son dos líneas que indican el equilibrio de jarosita y natrojarosita con respecto al logaritmo de la actividad de Fe^{3+} , SO_4^{2-} y K^+ o Na^+ en función del pH, respectivamente (por encima del equilibrio existe sobresaturación y por debajo subsaturación). Tal como se observa en la Fig. 5.14b, se confirma que los lixiviados están sobresaturados con respecto a ambos minerales.

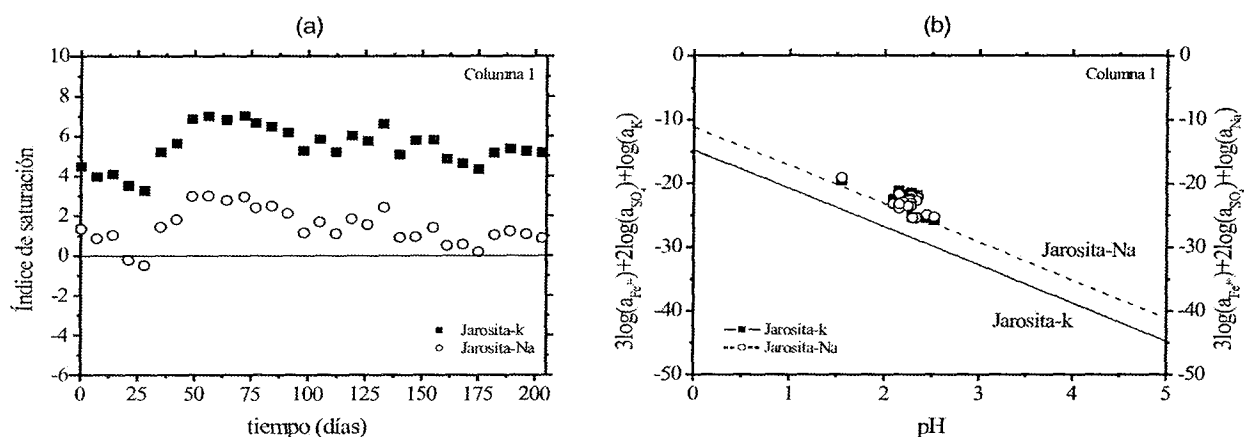


Fig. 5.14. (a) Variación temporal del índice de saturación de jarosita-K y jarosita-Na en los lixiviados de la columna 1. (b) Representación de $3 \log a_{Fe^{3+}} + 2 \log a_{SO_4} + \log a_K$ y $3 \log a_{Fe^{3+}} + 2 \log a_{SO_4} + \log a_{Na}$ en función del pH (las líneas continua y discontinua representan el equilibrio con jarosita-K y jarosita-Na, respectivamente; los puntos son los valores experimentales obtenidos en los lixiviados de la columna 1).

La modelización termodinámica coincidió con la caracterización mineralógica de la columna. La precipitación de jarosita explicaría que las concentraciones analizadas, aunque próximas, sean ligeramente inferiores a las concentraciones esperadas. A pesar de que este mineral también presenta otros metales en su estructura (Cu, Pb, As, etc.), sólo retiene una pequeña parte de la carga contaminante y los lixiviados siguen llevando en solución elevadas concentraciones de sulfato, hierro y metales, típicas del AMD.

5.5.2. Columna 2

En la columna 2, las concentraciones previstas de S y Fe no concuerdan con los valores experimentales. Por un lado, las concentraciones esperadas de S son aproximadamente cincuenta

veces más elevadas que las concentraciones que realmente se obtienen en los lixiviados (aprox. 2 mM). Estos valores son incluso más bajos que los valores experimentales obtenidos en la columna 1 (donde la oxidación se produce a pH ácido). Y por otro lado, las concentraciones de Fe están por debajo del límite de detección del ICP-OES. Esto pone de manifiesto que el proceso de oxidación de pirita está siendo completamente neutralizado a pH básico.

Los cálculos con PHREEQC muestran que los lixiviados están sobresaturados en yeso pero sólo al comienzo del experimento (Fig. 5.15a), existe sobresaturación con respecto a jarosita de forma eventual (Fig. 5.15b), existe sobresaturación en ferrihidrita durante todo el ensayo (Fig. 5.15c) y están ligeramente sobresaturados con respecto a diásporo a partir de 80 h aproximadamente (Fig. 5.15d).

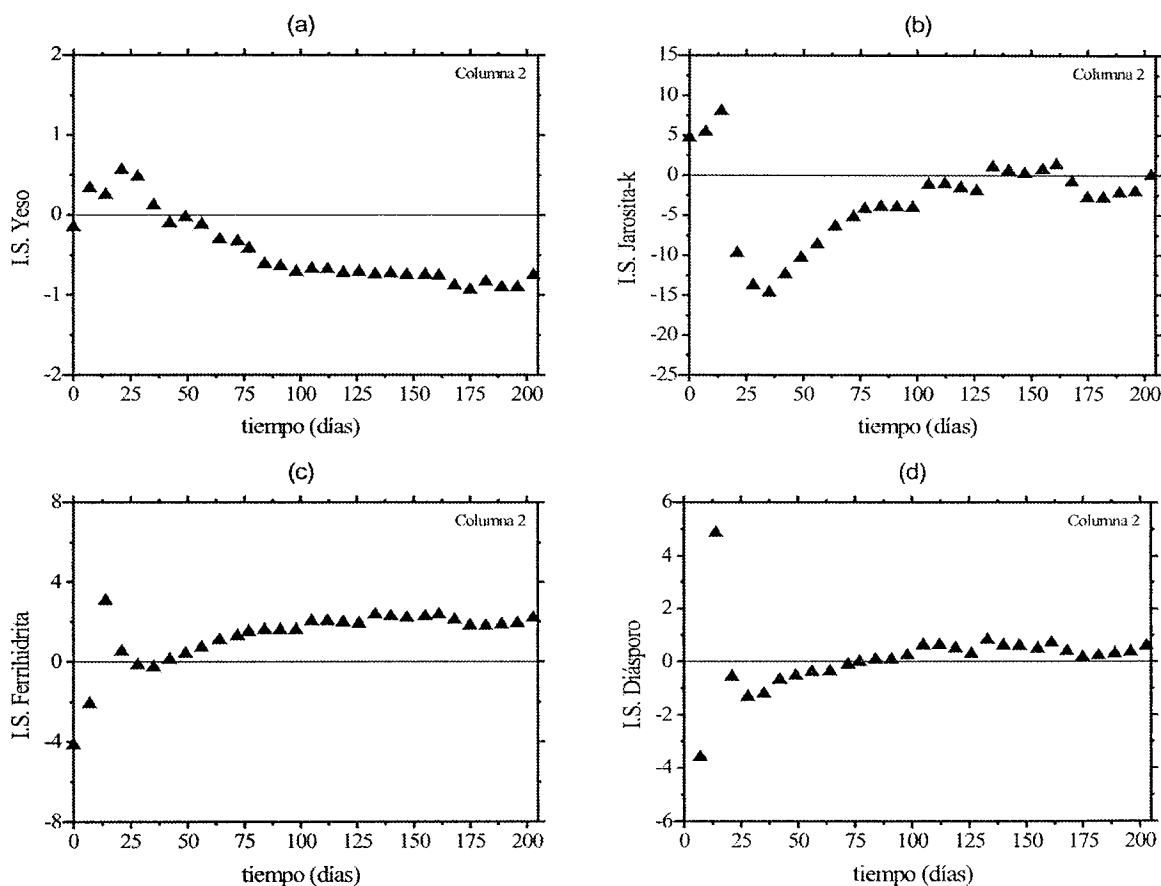


Fig. 5.15. Variación temporal del índice de saturación de (a) yeso; (b) jarosita-k; (c) ferrihidrita y (d) diásporo en los lixiviados de la columna 2. La modelización con PHREEQC se ha realizado utilizando el límite de detección de Fe (2 μM) y asumiendo que todo el Fe^{2+} se oxida a Fe^{3+} .

De acuerdo con las reacciones de equilibrio de ferrihidrita y diásporo (Ecs. 5.7 y 5.8) y sus correspondientes $\log K_{\text{eq}}$ (-4.891 y -6.873 respectivamente), y suponiendo actividad de agua igual

a la unidad, se obtienen las ecuaciones 5.9 y 5.10, que son dos líneas que muestran la dependencia del logaritmo de la actividad de Fe^{3+} y Al^{3+} con respecto al pH en condiciones de equilibrio.



$$\log(a_{Fe^{3+}}) = -\log K_{eq} - 3pH \quad Ec. 5.9$$

$$\log(a_{Al^{3+}}) = -\log K_{eq} - 3pH \quad Ec. 5.10$$

La representación de los valores experimentales confirma la sobresaturación en ferrihidrita durante todo el experimento (Fig. 5.16a) y la ligera sobresaturación en diásporo, cuyos puntos se distribuyen incluso según la recta de equilibrio (Fig. 5.16b).

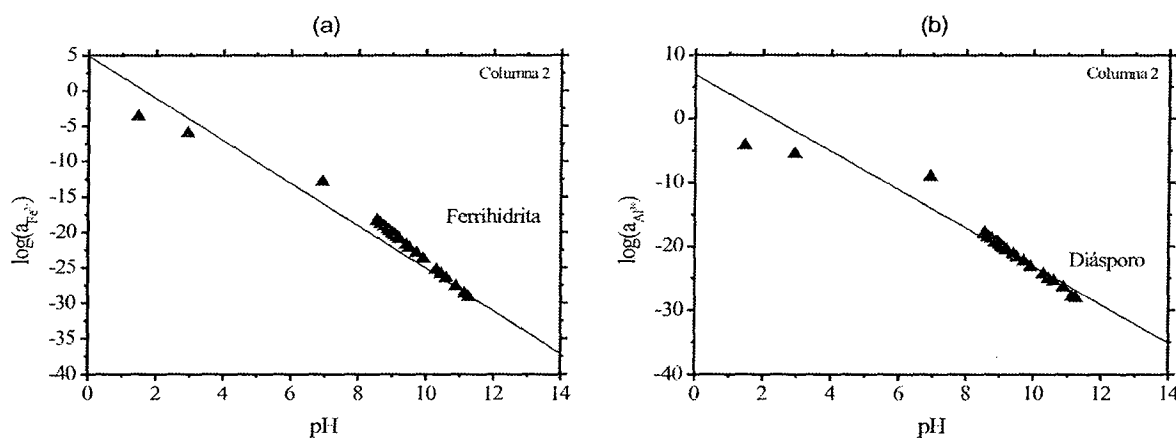


Fig. 5.16. Representación de (a) $\log a_{Fe^{3+}}$ y (b) $\log a_{Al^{3+}}$ en función del pH. Las líneas continuas representan el equilibrio con (a) ferrihidrita y (b) diásporo. Los puntos son los valores experimentales obtenidos en los lixiviados de la columna 2. La modelización con PHREEQC se ha realizado utilizando el límite de detección de Fe ($2 \mu M$) y asumiendo que todo el Fe^{2+} se oxida a Fe^{3+} .

La modelización de los lixiviados y la caracterización mineralógica parece no corresponderse. Los cálculos termodinámicos indican subsaturación en yeso para la mayor parte del experimento, sin embargo, esta fase ha sido observada mediante SEM-EDS localmente en la interfase entre las cenizas y el lodo. Por otro lado, aunque la modelización indique sobresaturación eventual en jarosita y esta fase haya sido reconocida en la columna, la precipitación de este mineral solamente ha sido descrita en condiciones ácidas (Bigham y Nordstrom, 2000; Stoffregen et al., 2000; y otros). Y por último, el diásporo no ha podido ser identificado como fase neoformada en la columna al final del experimento.

En la Figura 5.17 se representa un esquema del proceso de formación de las fases neoformadas en el interior de la columna 2. En el experimento de lixiviación se pueden distinguir dos etapas que se suceden alternativamente: periodos de evaporación y periodos de riego. Durante los periodos de evaporación (entre dos riegos), en el nivel de lodo pirítico la oxidación de los sulfuros puede originar microambientes ácidos que favorezcan la precipitación de jarosita eventualmente. Durante los periodos de riego, las soluciones alcalinas y con elevadas concentraciones de álcalis (fundamentalmente Ca) procedentes de la disolución de las cenizas volantes lixivian al nivel de lodo pirítico. Aunque la oxidación del lodo se produzca a pH elevado, la formación de los microambientes ácidos durante los periodos de evaporación supone la existencia de un cambio repentino en las condiciones de pH y origina una barrera geoquímica en la interfase entre las cenizas y el lodo (aunque posteriormente estos ambientes sean neutralizados). La presencia de la barrera geoquímica condiciona la precipitación local de yeso en la interfase.

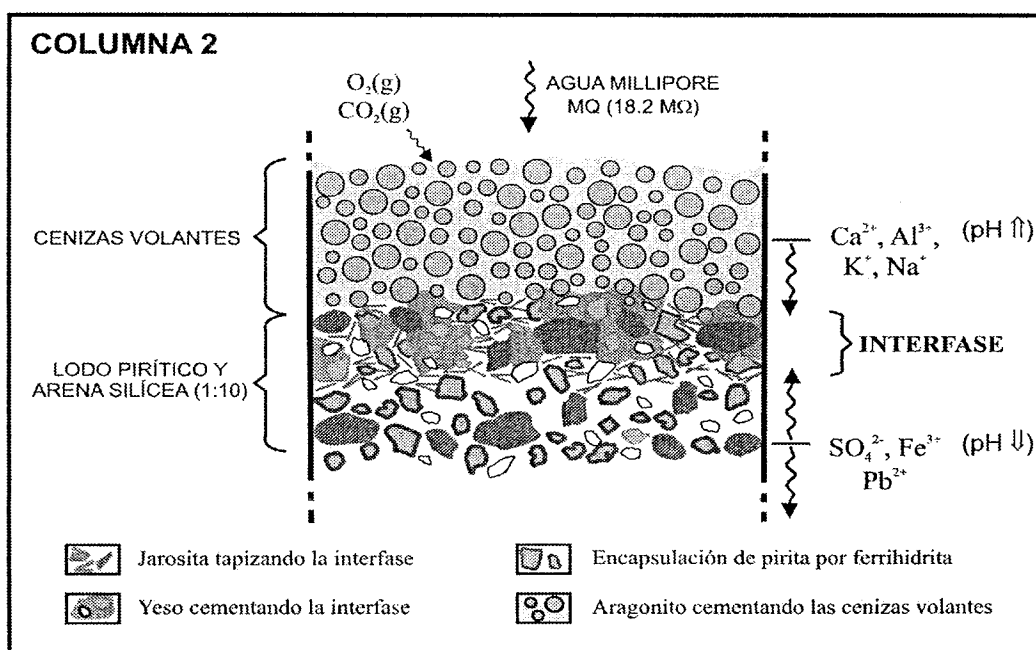


Fig. 5.17. Representación esquemática del proceso de lixiviación y precipitación de fases neoformadas en la columna 2.

El CO₂ atmosférico y el C procedente de las cenizas volantes se disuelven en las soluciones alcalinas que se desarrollan en los poros del nivel de cenizas durante los periodos de evaporación. A elevados valores de pH, la principal especie carbonatada existente en solución son los iones carbonatados (CO₃²⁻). La presencia de iones CO₃²⁻ y de elevadas concentraciones de Ca procedentes también de las cenizas volantes favorece la sobresaturación y la abundante precipitación de carbonato cálcico. La capacidad de las cenizas volantes de secuestro del

carbono es un hecho contrastado en trabajos previos y está abriendo nuevas líneas de investigación centradas en el uso de este residuo para disminuir las emisiones de CO₂ a la atmósfera (Soong et al., 2006). La precipitación de aragonito en lugar de calcita puede producirse por la presencia de concentraciones relativamente elevadas de Mg en solución (Xie et al., 2006).

La precipitación de ferrihidrita explica la ausencia de hierro en los lixiviados. Sin embargo, la precipitación eventual y local de yeso y jarosita no pueden justificar que las concentraciones de azufre sean mucho más bajas que las previstas. El proceso que controla la retención e inmovilización de contaminantes no es un simple proceso químico de precipitación, sino un proceso físico. A elevados valores de pH, el hierro ferroso que se libera de la disolución de pirita se oxida a hierro férrico y precipita inmediatamente como un hidróxido férrico (ferrihidrita) alrededor de los granos de pirita. De nuevo el proceso de microencapsulación de pirita (al igual que en los Capítulos 3 y 4) evita el contacto entre el mineral y los agentes oxidantes, favoreciendo que el proceso de oxidación se atenúe.

La atenuación del proceso de oxidación de pirita se refleja en la disminución paulatina de la concentración de sulfato en los lixiviados, ya que el hierro que se libera de la disolución de pirita precipita inmediatamente y no pasa a la solución. El revestimiento de pirita por precipitación de ferrihidrita es tan eficaz que con el tiempo el proceso de oxidación se va atenuando en el interior de la columna 2. En el estado estacionario, sólo se produce un 2% de la cantidad de S que debería producirse de la oxidación de la pirita. Además, hay que tener en cuenta que de la cantidad de S que realmente se produce, el 10% procede de la previa disolución de las cenizas volantes.

La sobresaturación en diásporo u otros minerales de Al (p.e. Al(OH)₃ amorfo, boehmita, gibsite y jurbanita) es comúnmente citada en el estudio geoquímico del AMD (Nordstrom y Ball, 1986; Nordstrom y Alpers, 1999). Sin embargo, aunque jueguen un papel importante en la modelización, estos minerales raramente han sido identificados (Blowes et al., 2004). Probablemente, en la columna 2 el Al no precipite como diásporo, sino que coprecipite y se adsorba a los hidróxidos de Fe que sí han sido identificados. Esto explicaría que las concentraciones de Al sea inferiores en los lixiviados de la columna 2 respecto de la columna 1, incluso a pesar de que esta última no contiene cenizas volantes.

La ferrihidrita también favorece la coprecipitación y adsorción del resto de metales existentes en solución. Por ello, las concentraciones de Cu, Pb, Zn, As y Mn también son más elevadas en la columna 1 que en la columna 2.

5.5.3. Columna 3

En la columna 3, la existencia de un nivel intermedio de cenizas volantes condiciona que sólo el nivel inferior de lodo pirítico se oxide a un pH alcalino, debiendo ser la principal fuente de producción de S y Fe en los lixiviados. Sin embargo, las concentraciones previstas de S y Fe para ambos niveles de lodo pirítico tampoco se aproximan a las concentraciones analizadas.

Los valores experimentales de S son relativamente más elevados que en la columna 2 (8 mM aprox.), sin embargo, son aproximadamente nueve veces más bajos que las concentraciones esperadas para el total de la columna. Además, como sucede en la columna 2, el Fe se encuentra por debajo del límite de detección del ICP-OES, a diferencia de lo que cabría esperar.

No obstante, las concentraciones de S sí coinciden con las concentraciones de S previstas para los lixiviados del nivel superior de lodo pirítico-arena silíceo. Esto manifiesta que el proceso de oxidación de pirita sólo se neutraliza en el nivel inferior de lodo pirítico (como en la columna 2), y se produce favorablemente en el nivel superior (como en la columna 1).

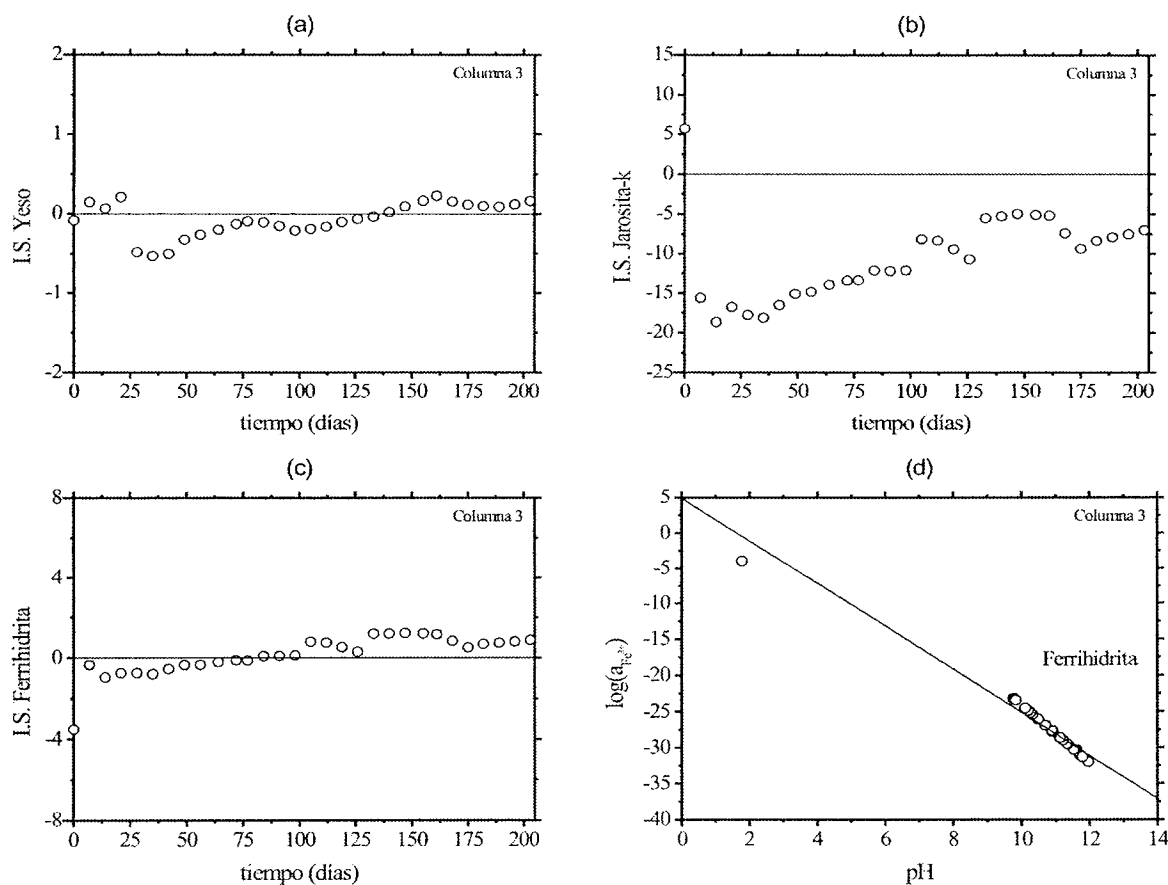


Fig. 5.18. Continúa.

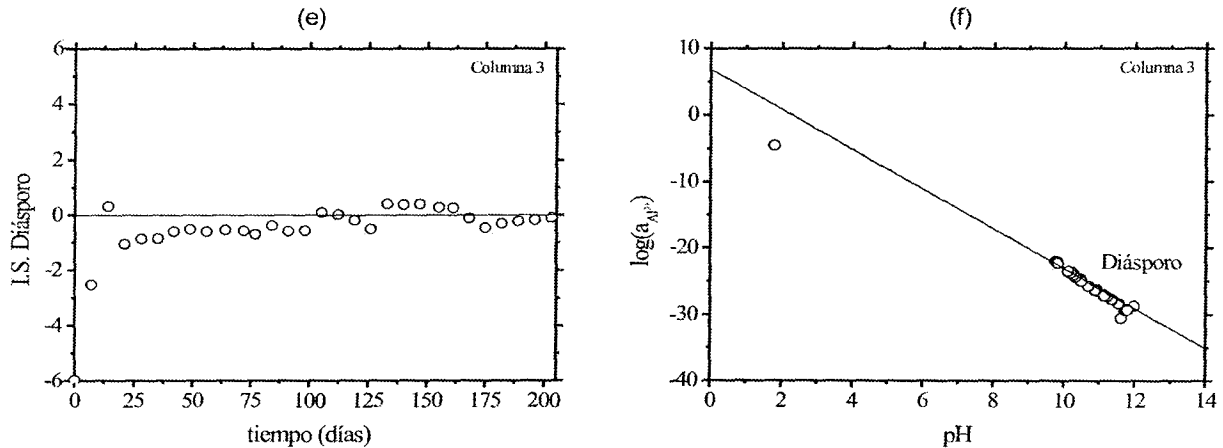


Fig. 5.18. Variación temporal del índice de saturación de (a) yeso; (b) jarosita-k; (c) ferrihidrita y (e) diásporo en los lixiviados de la columna 3. Representación de (d) $\log a_{Fe^{+3}}$ y (f) $\log a_{Al^{+3}}$ en función del pH (las líneas continuas representan el equilibrio con (d) ferrihidrita y (f) diásporo; los puntos son los valores experimentales obtenidos en los lixiviados de la columna 3). La modelización con PHREEQC se ha realizado utilizando el límite de detección de Fe ($2 \mu M$) y asumiendo que todo el Fe^{2+} se oxida a Fe^{3+} .

Los cálculos con PHREEQC muestran que los lixiviados están en equilibrio con respecto a yeso, aunque ligeramente sobresaturados a partir de 140 h de experimento (Fig. 5.18a), están subsaturados en jarosita (Fig. 5.18b), sobresaturados en ferrihidrita la mayor parte de la experiencia (Figs. 5.18c y 5.18d), y prácticamente en equilibrio con diásporo (Figs. 5.18e y 5.18f).

En la Figura 5.19 se muestra un esquema de formación de las fases neoformadas en el interior de la columna 3. La oxidación del nivel superior de lodo pirítico produciría lixiviados ácidos con concentraciones relativamente elevadas de S y Fe durante todo el experimento. Esos drenajes favorecerían: (1) la disolución a pH ácido (≈ 2) del nivel de cenizas volantes, lo que explica que las concentraciones de álcalis sean más elevadas que en los lixiviados del resto de las columnas; (2) la sobresaturación en yeso (debido a las concentraciones relativamente elevadas de S y Ca procedentes del nivel superior de lodo pirítico y de las cenizas volantes respectivamente), que no sólo precipita en las interfases sino que también cementa el nivel de cenizas; y (3) la precipitación del Fe como ferrihidrita en el contacto superior entre las cenizas y el lodo. En el nivel de cenizas volantes estos lixiviados se neutralizan y adquieren un carácter alcalino que favorece que el nivel inferior de lodo pirítico se oxide a pH básico, lo que permite que el Fe también precipite y que se produzca el proceso de microencapsulación de pirita y la atenuación con el tiempo del proceso de oxidación en este nivel. La eliminación del Fe por precipitación de ferrihidrita en los lixiviados de ambos niveles de lodo pirítico favorece la subsiguiente eliminación del resto de metales por procesos de coprecipitación.

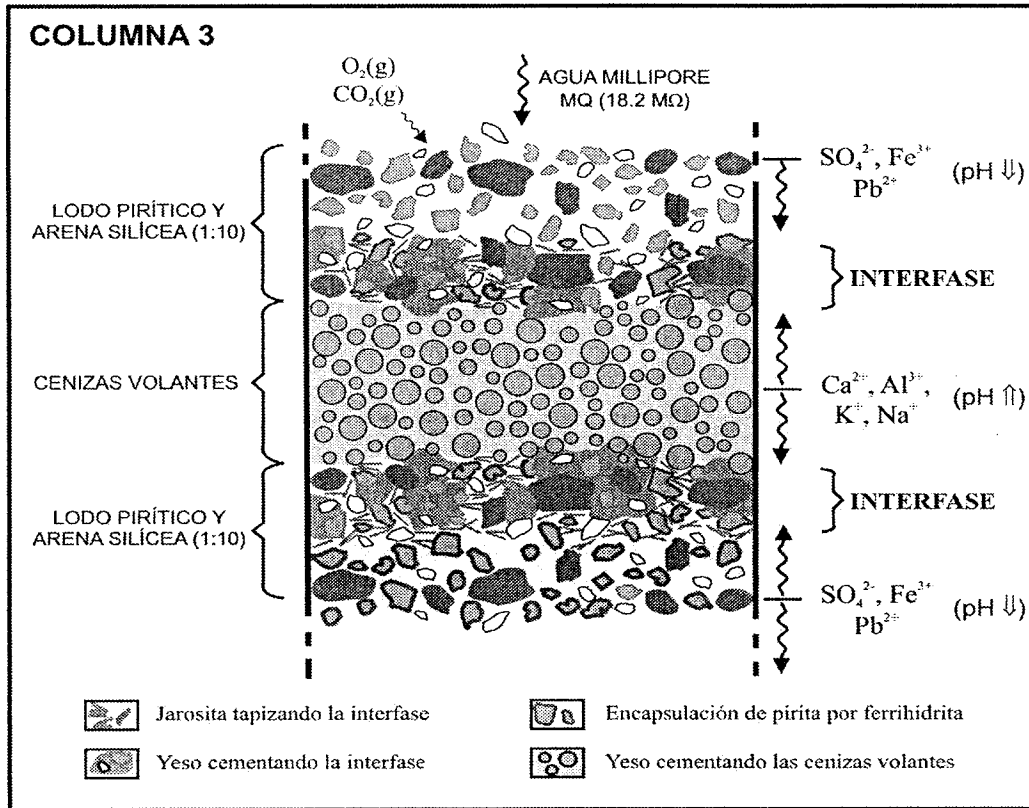


Fig. 5.19. Representación esquemática del proceso de lixiviación y precipitación de fases neoformadas en la columna 3.

Como sucede en la columna 2, a diferencia de lo que propone el modelo termodinámico, la precipitación esporádica de jarosita fue posible en las interfases entre el lodo pirítico y las cenizas volantes, ya que es una zona donde se produce un cambio repentino en las condiciones de pH favorecido por la existencia de microambientes ácidos en el lodo pirítico.

En teoría, las concentraciones experimentales deberían ser, aunque próximas, ligeramente inferiores a las concentraciones previstas para el nivel superior de lodo debido a la precipitación de yeso y localmente de jarosita, como ocurre en la columna 1. Sin embargo, estos valores coinciden en la columna 3 porque la lixiviación de las cenizas volantes en condiciones ácidas también aporta concentraciones relativamente elevadas de S (aprox. 1mM) que compensan el déficit por la precipitación de estas fases.

5.5.4. Columna 4

En la columna 4, las concentraciones previstas de S y Fe tampoco coinciden con las concentraciones normalizadas. Los valores experimentales de S en los lixiviados son setenta veces

más bajos que los valores esperados, siendo también los más bajos de todas las columnas (1 mM). Las concentraciones de Fe también están por debajo del límite de detección. Al igual que sucede en la columna 2 y en la mitad inferior de la columna 3, el proceso de oxidación de la pirita está siendo atenuado debido a la adición alcalina de las cenizas volantes.

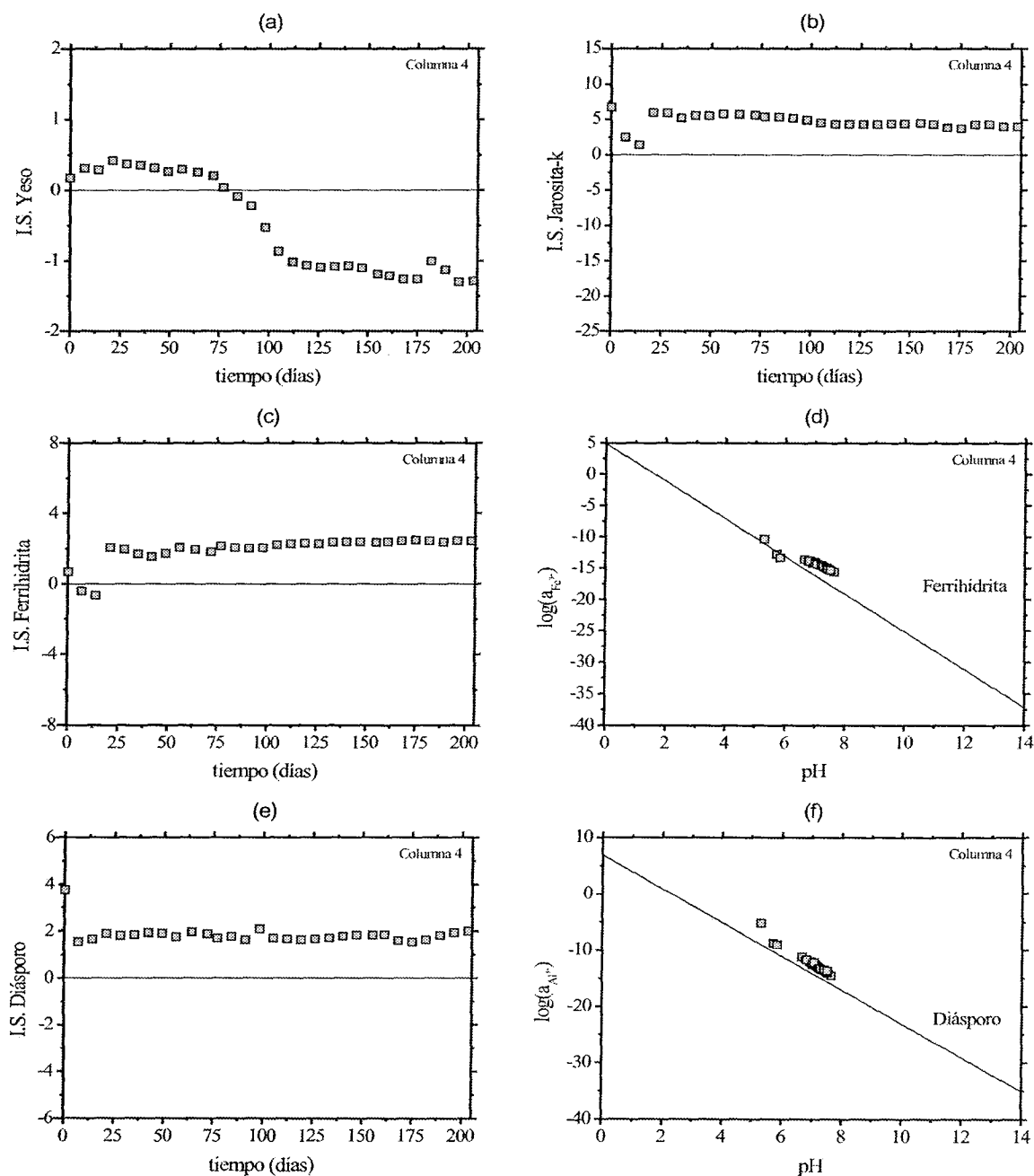


Fig. 5.20. Variación temporal del índice de saturación de (a) yeso; (b) jarosita-k; (c) ferrihidrita y (e) diásporo en los lixiviados de la columna 4. Representación de (d) $\log(a_{\text{Fe}^{3+}})$ y (f) $\log(a_{\text{Al}^{3+}})$ en función del pH (las líneas continuas representan el equilibrio con (d) ferrihidrita y (f) diásporo; los puntos son los valores experimentales obtenidos en los lixiviados de la columna 4). La modelización con PHREEQC se ha realizado utilizando el límite de detección de Fe (2 μM) y asumiendo que todo el Fe^{2+} se oxida a Fe^{3+} .

Los cálculos con PHREEQC indican que los lixiviados están sobresaturados con respecto a yeso pero sólo al comienzo del experimento (Fig. 5.20a), y con respecto a jarosita (Fig. 5.20b), ferrihidrita (Figs. 5.20c y 5.20d) y diásporo (Figs. 5.20e y 5.20f).

En la Figura 5.21 se representa el proceso de lixiviación en la columna 4. En esta columna las cenizas volantes (8%) están mezcladas homogéneamente con el lodo pirítico-arena silíceo (1:10). La lixiviación de las cenizas volantes produce soluciones ligeramente básicas y con concentraciones relativamente elevadas de álcalis que oxidan a la pirita. Al igual que sucede en la columna 2 y en la mitad inferior de la columna 3, la oxidación de pirita a pH alcalino favorece la precipitación del Fe (y otros metales), resultante del proceso de oxidación, sobre la superficie de los granos piríticos. Con el tiempo se origina un revestimiento que impide la interacción entre los granos y el oxígeno disuelto, anulándose el proceso de oxidación. El proceso de microencapsulación afectaría por tanto a la columna completa.

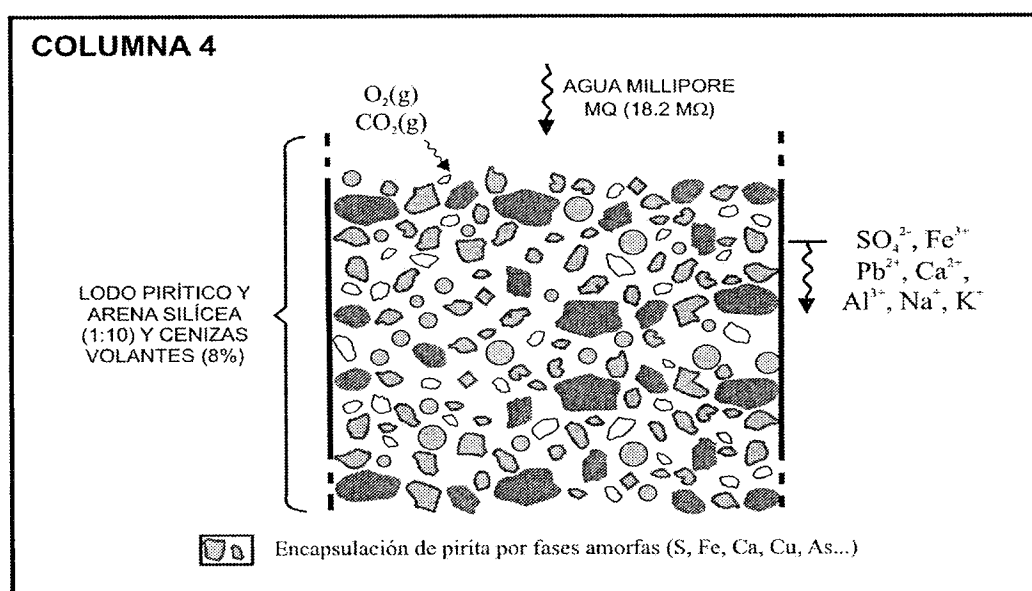


Fig. 5.21. Representación esquemática del proceso de lixiviación y precipitación de fases neoformadas en la columna 4.

La ausencia de un contacto neto entre las cenizas volantes y el lodo pirítico condiciona, por un lado, que las fases neoformadas presenten una muy baja cristalinidad y en lugar de precipitar ferrihidrita y jarosita (como indica la modelización), se originan geles que son los que revisten selectivamente a los granos de pirita. Y por otro lado, que no exista ninguna barrera geoquímica que suponga la precipitación preferencial de las fases neoformadas. Además, la distribución no masiva de las cenizas tampoco favorece la precipitación de aragonito o yeso en la columna. La ausencia de fases cálcicas explicaría que las concentraciones de Mg en los lixiviados sean muy superiores a las de las columnas 2 y 3, ya que estas fases retienen este elemento de la solución.

La columna 4 sólo se diferencia de la columna 1 en la presencia de un 8% de cenizas volantes. Por tanto, los parámetros hidráulicos (permeabilidad y porosidad) del relleno de ambas columnas serán probablemente muy similares. Si en la columna 1 la hipótesis de máxima difusión de oxígeno en la mezcla de lodo pirítico y arena silíceo es realista (las concentraciones teóricas y experimentales coinciden), en la columna 4 probablemente también ha debido de existir máxima difusión de oxígeno en la mezcla de lodo-arena y cenizas; y aún así la oxidación ha sido atenuada.

5.6. DISCUSIÓN

Las condiciones de oxidación en la columna no saturada 1 reproducen fielmente las condiciones que prevalecen en las escombreras mineras de la FPI (pequeñas proporciones de sulfuros y elevadas proporciones de estériles inertes). La continua difusión de oxígeno atmosférico en la columna ha favorecido la oxidación de la pirita y la producción de un lixiviado ácido y con concentraciones elevadas de sulfato y hierro. Además, la favorable oxidación del resto de sulfuros minoritarios en el lodo (calcopirita, galena, esfalerita y arsenopirita) ha supuesto la liberación de otros metales en solución (Cu, Pb, Zn, Mn y As). En conclusión, estos lixiviados tienen la composición típica de los drenajes ácidos de mina.

Los lixiviados ácidos de la columna 1 pueden ser incluso comparados con las descargas ácidas originadas en los distritos mineros de la FPI y con los niveles de contaminación de los ríos Odiel y Tinto. En la Tabla 5.2 se comparan los parámetros físicos y químicos del último lixiviado de la columna 1 con estos parámetros en puntos próximos a las desembocaduras de ambos ríos, publicados por Olías et al. (2004) y Cánovas et al. (2005).

Tabla 5.2. Algunos parámetros fisico-químicos del lixiviado no. 30 de la columna 1 comparado con los ríos Odiel y Tinto próximo a la desembocadura (datos de Olías et al. (2004) y Cánovas et al. (2005)).

Parámetros	Columna 1		Río Odiel		Río Tinto	
	Lixiviado no. 30		Media (de 1980 a 2002)		Media (de 02/2002 a 09/2004)	
pH	2.15		3.1		2.9	
Conductividad	4	mS cm ⁻¹	1.9	mS cm ⁻¹	2.3	mS cm ⁻¹
Sulfato	1350	mg L ⁻¹	1204	mg L ⁻¹	1221	mg L ⁻¹
Hierro	650	mg L ⁻¹	23.5	mg L ⁻¹	123.5	mg L ⁻¹
Calcio	1	mg L ⁻¹	112.6	mg L ⁻¹	73.9	mg L ⁻¹
Cobre	1.1	mg L ⁻¹	7.6	mg L ⁻¹	15.7	mg L ⁻¹
Plomo	9.3	mg L ⁻¹	0.2	mg L ⁻¹	-	
Zinc	0.2	mg L ⁻¹	24.2	mg L ⁻¹	24.1	mg L ⁻¹
Manganeso	0.5	mg L ⁻¹	13.7	mg L ⁻¹	6.8	mg L ⁻¹
Arsénico	2.6	mg L ⁻¹	0.07	mg L ⁻¹	-	

La acidez y la concentración media de sulfatos que transportan ambos ríos al Estuario de Huelva son muy similares a la que presentan los lixiviados de la columna 1 (Tabla 5.2). Sin embargo, la columna 1 produce lixiviados con una concentración de Fe+Pb+As muy superior a la de los cursos fluviales.

Debido a las elevadas concentraciones de sulfato y metales (fundamentalmente Fe), los drenajes ácidos naturales suelen estar sobresaturados en fases férricas (ferrihidrita, schwertmanita, jarosita, goethita, etc.). La precipitación de estos minerales (minerales de drenajes de mina o MDM; Murad et al. (1994)) origina la formación de un sedimento ocre en los lechos de los cursos fluviales afectados por AMD. Por ejemplo, estos precipitados ocre han sido identificados en los márgenes de los ríos Tinto y Odiel (Hudson-Edwards et al., 1999; Sánchez España et al., 2005). La precipitación de estas fases puede producir una atenuación natural de la contaminación en las cuencas de ambos ríos, sin embargo, los niveles de contaminación que alcanzan el Estuario de Huelva sigue siendo realmente extremos.

Los drenajes ácidos obtenidos en la columna 1 también están sobresaturados en MDM, concretamente en jarosita. Sin embargo, como sucede en condiciones naturales, aunque precipite este mineral y se produzca la atenuación de la contaminación por metales, los lixiviados finales siguen presentando elevados niveles de elementos potencialmente tóxicos para la salud humana.

La cantidad de lodo pirítico-arena silíceo (1:10) de las columnas 2, 3 y 4 es muy similar a la de la columna 1. Por lo tanto, la oxidación de este residuo en condiciones naturales debería producir los mismos niveles de contaminación. Incluso la adición de cenizas volantes teóricamente debería producir lixiviados potencialmente más contaminantes. Sin embargo, la presencia de este residuo alcalino ha supuesto una mejora evidente de la calidad de los lixiviados, que ya no tienen las características de los drenajes ácidos de mina.

En la Figura 5.22 se representa el porcentaje medio de metales no lixiviados³ en las columnas con cenizas volantes respecto de la columna 1 (sin cenizas). La presencia del residuo alcalino ha supuesto la no lixiviación de entre 98 y 100% del As, Cu, Fe y Mn con respecto al total que debería haberse liberado en solución. En las columnas 2 y 4 también se produce la inmovilización del 100% de Pb, mientras que en la columna 3 se retiene el 75.2%. Para el caso del Zn el tratamiento alcalino, aunque menos efectivo, también ha sido bastante satisfactorio, no liberándose el 54, 84.5 y 65.9% en las columnas 2, 3 y 4 respectivamente (Fig. 5.22).

³ Se prefiere utilizar el término “no lixiviado” en lugar de “retenido”, para incluir no sólo a los metales retenidos por procesos de adsorción y coprecipitación sino también a los no lixiviados debido al proceso de microencapsulación.

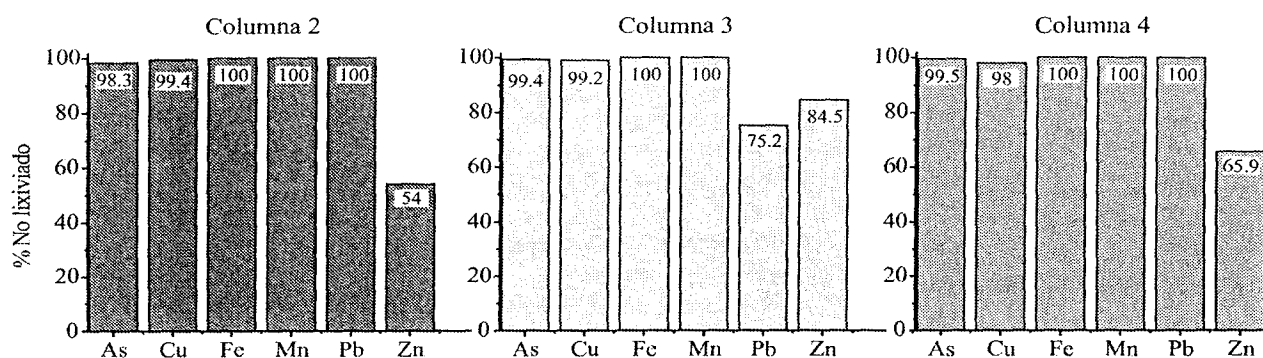


Fig. 5.22. Porcentaje medio no lixiviado de As, Cu, Fe, Mn, Pb y Zn en las columnas 2, 3 y 4 con respecto de la columna control 1.

La inmovilización de contaminantes y la atenuación de la oxidación por microencapsulación fue tan efectivo que los lixiviados de las columnas 2 y 4, no sólo presentan niveles de contaminación muy inferiores al de los ríos Tinto y Odiel (y a la columna 1), sino que también se ajustan a los requisitos de pre-potabilidad para aguas de consumo humano. En la Tabla 5.3 se comparan algunos de los parámetros químicos e indicadores que debe de tener un agua para cumplir las características de pre-potabilidad para consumo según la normativa europea (Directiva 98/83/CE, DOCE L n° 330 de 5 de Diciembre de 1998) y la normativa nacional (Real Decreto 140/2003, BOE n° 45 de 21 de Febrero de 2003) con los últimos lixiviados de las columnas 2 y 4.

Tabla 5.3. Algunos parámetros químicos e indicadores de aguas pre-potables para consumo humano comparados con el lixiviado no. 30 de las columnas 2 y 4 (l.d. – límite de detección).

PARÁMETROS QUÍMICOS				
Parámetros	Agua Potable	Lixiviado 30 Columna 2		Lixiviado 30 Columna 4
Arsénico	10 $\mu\text{g L}^{-1}$	13	$\mu\text{g L}^{-1}$	10 $\mu\text{g L}^{-1}$
Cadmio	5 $\mu\text{g L}^{-1}$	<l.d.		<l.d.
Cobre	2000 $\mu\text{g L}^{-1}$	2	$\mu\text{g L}^{-1}$	6 $\mu\text{g L}^{-1}$
Cromo	50 $\mu\text{g L}^{-1}$	3	$\mu\text{g L}^{-1}$	4 $\mu\text{g L}^{-1}$
Níquel	20 $\mu\text{g L}^{-1}$	2	$\mu\text{g L}^{-1}$	2 $\mu\text{g L}^{-1}$
Plomo	25 $\mu\text{g L}^{-1}$	8	$\mu\text{g L}^{-1}$	9 $\mu\text{g L}^{-1}$
Selenio	10 $\mu\text{g L}^{-1}$	<l.d.		<l.d.
PARÁMETROS INDICADORES				
Parámetros	Agua Potable	Lixiviado 30 Columna 2		Lixiviado 30 Columna 4
Aluminio	200 $\mu\text{g L}^{-1}$	<l.d.		<l.d.
Conductividad	2500 $\mu\text{S cm}^{-1}$	390	$\mu\text{S cm}^{-1}$	261 $\mu\text{S cm}^{-1}$
Hierro	200 $\mu\text{g L}^{-1}$	<l.d.		<l.d.
Manganeso	50 $\mu\text{g L}^{-1}$	<l.d.		<l.d.
pH	6.5 - 9.5	9		7.5
Sodio	200 mg L^{-1}	1	mg L^{-1}	2 mg L^{-1}
Sulfatos	250 mg L^{-1}	291	mg L^{-1}	131 mg L^{-1}

En la columna 3 las concentraciones de sulfatos y de algunos metales fueron relativamente superiores a las de las columnas 2 y 4 debido a que la microencapsulación de pirita sólo inhibió la oxidación en el nivel inferior de lodo pirítico, mientras que se produjo satisfactoriamente en el nivel superior. No obstante, estos lixiviados tampoco pueden considerarse como drenajes ácidos de mina, ya que presentan un pH alcalino y menos carga contaminante que los lixiviados de la columna 1.

Como se comentó anteriormente, la posible utilización de cenizas volantes puede favorecer la lixiviación de determinados elementos tóxicos en solución, aunque en proporciones menores a las que pueden lixiviar los residuos mineros. Sin embargo, su utilización para la mitigación de la producción de AMD parece ser que no suponga un aporte extra de contaminantes. La atenuación de la oxidación de sulfuros por la precipitación de ferrihidrita y la consecuente retención de contaminantes ha sido efectiva no sólo para los elementos que puede lixiviar el lodo, sino también para los que pueden ser lixiviados por las cenizas. De hecho las concentraciones de la mayor parte del resto de elementos tóxicos analizados (Cd, Co, Ni, Sb, Se, Sn, Tl y V) son siempre más altas en los lixiviados de la columna 1 que en los de las columnas con cenizas volantes (ver Anexo II).

5.7. RESUMEN Y CONCLUSIONES

Los procesos de oxidación que acontecen en las escombreras mineras de la Faja Pirítica Ibérica (pequeñas proporciones de sulfuros y elevadas proporciones de estériles inertes) han sido simulados mediante una columna no saturada rellena de la mezcla de lodo pirítico de Cueva de la Mora (10% en peso) y arena silíceo inerte (90% en peso) con irrigación artificial bajo condiciones atmosféricas (presión parcial de O₂ de 0.20 atm) y temperatura estable en laboratorio. Las soluciones resultantes del proceso de oxidación se caracterizan por presentar un pH ácido (≈ 2) y elevadas concentraciones de sulfato y metales, características típicas de los drenajes ácidos de mina.

El uso potencial de las cenizas volantes de la Central Térmica de Los Barrios como un material eficaz para la neutralización de acidez y la atenuación de la oxidación del lodo pirítico también ha sido demostrado mediante experimentos en columnas no saturadas. La adición de las cenizas al lodo supone la lixiviación de soluciones con un pH alcalino, bajas concentraciones de sulfatos, ausencia de hierro y concentraciones muy bajas (incluso por debajo del límite de detección) del

resto de metales analizados. La evidente mejora de la calidad de los lixiviados se produce por la disolución de pirita a pH básico (favorecido por la presencia de las cenizas volantes), la precipitación del hierro (y coprecipitación de metales) que se lixivía durante el proceso de oxidación como ferrihidrita y el revestimiento de los granos de pirita. Con el tiempo, los granos de pirita revestidos dejan de estar en contacto con los agentes oxidantes, atenuándose el proceso de oxidación.

La disposición de las cenizas volantes en un nivel continuo en contacto con los residuos mineros también favorece la precipitación de yeso y jarosita en las interfases entre ambos materiales, así como la cementación de dicho nivel de cenizas por la precipitación de aragonito o yeso. La precipitación de aragonito se produce si el nivel de cenizas volantes está sobre el residuo sulfuroso, mientras que la precipitación de yeso se produce si está intercalado en dicho residuo.

Los procesos de inmovilización de contaminantes por precipitación de fases neoformadas y de atenuación de la oxidación por microencapsulación de pirita en las columnas con cenizas han sido tan efectivos que los lixiviados presentan parámetros químicos e indicadores que se ajustan a los que debe tener un agua pre-potable para consumo humano. Por tanto, parece ser que la adición de cenizas volantes de Los Barrios también es un tratamiento potencial y efectivo para atenuar la contaminación causada por la oxidación de un residuo minero en la zona no saturada.

**6. MINERALOGÍA DE LOS PROCESOS DE FORMACIÓN DE UN *HARDPAN* EN
LA INTERFASE ENTRE LODO PIRÍTICO Y CENIZAS VOLANTES**

CAPÍTULO 6. MINERALOGÍA DE LOS PROCESOS DE FORMACIÓN DE UN *HARDPAN* EN LA INTERFASE ENTRE LODO PIRÍTICO Y CENIZAS VOLANTES

6.1. INTRODUCCIÓN

En capítulos anteriores se ha probado la eficacia de la adición de un residuo alcalino (cenizas volantes) en los procesos de neutralización y retención de contaminantes en los drenajes ácidos de mina. Pero existen otras alternativas de tratamiento, tal como se comentó en el Capítulo 1. Por ejemplo, algunos trabajos previos proponen la efectividad del uso de aislantes que contienen cementos y resinas naturales para aislar los residuos mineros de los procesos de meteorización, y de esta forma retardar o evitar la generación de AMD (Farah et al., 1997).

En ocasiones el aislamiento de un residuo puede producirse de forma natural cuando éste entra en contacto con otro residuo químicamente diferente. Este proceso de autosellado consiste en la formación de una costra relativamente dura o *hardpan* en la interfase entre ambos residuos. Esta costra se origina por cementación de las partículas sólidas debido a la precipitación de sílice, óxidos de hierro, sulfatos, etc.

Ding et al. (2002) realizaron experimentos de lixiviación con residuos jarosíticos procedentes de una planta de tratamiento de zinc y cenizas volantes de una central térmica. Al poner en contacto ambos materiales y por difusión, los elementos químicos liberados en cada uno de ellos alcanzan la interfase donde precipitan en los poros constituyendo una costra de oxihidróxidos de hierro y yeso. Por un lado, estos minerales de neoformación fijan contaminantes en solución mediante procesos de coprecipitación. Además en el caso de los oxihidróxidos de hierro los contaminantes también quedan retenidos por procesos de adsorción. Y por otro lado, el *hardpan* causa una resistencia al flujo debido a su baja permeabilidad (Ding et al., 1998).

El desarrollo de un *hardpan* también ha sido observado al poner en contacto residuos piríticos similares al lodo de Cueva de la Mora con sustancias alcalinas. Chermak y Runnells (1997) demostraron, en experimentos en columna no saturada similares a los del capítulo anterior, cómo al poner una capa de caliza sobre un residuo sulfuroso de una mina de oro en Nevada se origina un *hardpan* en la interfase debido también a la precipitación de oxihidróxidos de hierro y yeso que reduce significativamente la permeabilidad.

La técnica de autosellado es por tanto bastante efectiva como método de prevención de la producción de AMD, ya que además de aislar los residuos e inmovilizar contaminantes, las reacciones ácido-base que se producen para formar la costra neutralizan la acidez del agua que drenan los residuos sulfurosos. Además, la principal ventaja de la formación de un *hardpan* es que cualquier daño mecánico que sufra será reparado automáticamente mediante estos mismos procesos de precipitación (van der Sloot et al., 1995).

La caracterización física, química y mineralógica del lodo pirítico de Cueva de la Mora y de las cenizas volantes de la Central Térmica de Los Barrios evidencia que son residuos químicamente diferentes. El carácter ácido del lodo contrasta con el carácter alcalino de las cenizas, por lo que en teoría al ponerlos en contacto podría desarrollarse una costra relativamente dura que aislase al residuo minero de los procesos de oxidación.

En el Capítulo 5, se pudo observar cómo en la interfase entre ambos materiales (columnas 2 y 3) se produce la precipitación de yeso, jarosita y ferrihidrita. Aunque la precipitación de estas fases puede originar un descenso apreciable de la permeabilidad de las columnas, no llegan a constituir una costra dura que aisle a un residuo del otro. Esto es debido a que el proceso de formación de un *hardpan* necesita un intervalo de tiempo relativamente largo que no ha sido cubierto con el desarrollo de los experimentos en columna no saturada.

El principal objetivo de este capítulo es describir la mineralogía y los procesos de formación de un *hardpan* en la interfase entre el lodo pirítico y las cenizas volantes mediante un experimento en

columna no saturada al que se le han dispuesto dos lámparas de infrarrojo en la parte superior. La aplicación de una fuente de calor es fundamental para poder acelerar los procesos de oxidación del lodo pirítico. El objetivo de incrementar la velocidad de oxidación es acelerar los procesos de precipitación de fases neoformadas (que también se producen en el resto de columnas no saturadas), y por tanto, los procesos de formación de un posible *hardpan*. Esto tiene una doble ventaja, por un lado, se puede predecir en un corto intervalo de tiempo cómo van a evolucionar a largo plazo los experimentos del Capítulo 5. Y por otro lado, al facilitar la precipitación de fases neoformadas se pueden utilizar otras técnicas de caracterización mineralógica (Difracción de Rayos X) que no han podido ser utilizadas anteriormente por la poca abundancia de tales fases.

6.2. METODOLOGÍA

Para simular los procesos de auto-aislamiento del lodo pirítico, se construyó una columna no saturada (columna 5) de 30 cm de longitud y 10 cm de diámetro rellena de la mezcla de lodo pirítico y arena sílicea (1:10) y dos niveles continuos de cenizas volantes intercalados (Fig. 6.1). Un nivel de arena sílicea fue dispuesto en la parte inferior de la columna para favorecer el proceso de drenaje.

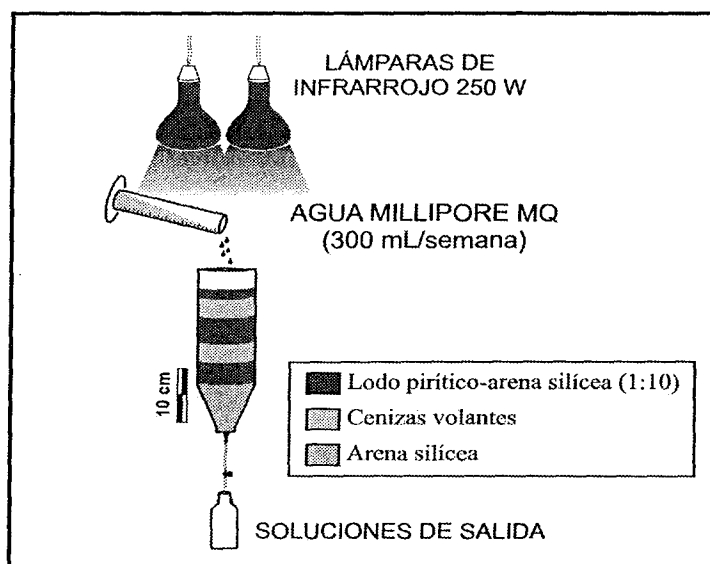


Fig. 6.1. Esquema del diseño experimental de la columna no saturada de oxidación rápida (columna 5).

El coeficiente de difusión de oxígeno en aire es cinco órdenes de magnitud más elevado que en agua. Además, la concentración de oxígeno en aire puede ser más elevada que en agua, como se ha visto en capítulos anteriores. Por esta razón, se colocaron dos lámparas de infrarrojos en la

parte superior de la columna para incrementar la temperatura de la superficie (a aproximadamente 50 °C). Con esto se pretende acelerar la evaporación de agua, y por tanto, los procesos de oxidación y precipitación de fases neoformadas.

La columna se regó 14 veces con 0.3 L de agua Millipore MQ (18.2 M Ω) durante un periodo de 15 semanas aproximadamente. La metodología analítica fue muy similar a la establecida para las otras columnas no saturadas. Por un lado, la conductividad y el pH fueron determinados inmediatamente después de la recogida de la muestra. Y por otro lado, la concentración de cationes fue obtenida mediante análisis con ICP-OES, utilizando el método analítico propuesto por Tyler et al. (2004a,b) para un espectrómetro Jobin Yvon (JY ULTIMA 2). Las concentraciones analizadas también fueron normalizadas en función del volumen de lixiviado recogido (ver Capítulo 5). Los índices de saturación y la especiación acuosa fueron calculados usando PHREEQC (Parkhurst, 1995).

Cuando el experimento de lixiviación finalizó, los materiales fueron observados mediante un microscopio de barrido (SEM) JEOL JSM-5410 con un sistema de dispersión de energía (EDS). Además, la mineralogía de algunas muestras también fue estudiada con un difractor de polvo de rayos X (DRX) BRUKER S8 Advance (Anexo I).

6.3. RESULTADOS DE LA LIXIVIACIÓN

La evolución temporal del pH, conductividad y composición química de los lixiviados de la columna 5 se muestra en las Figuras 6.2, 6.3, 6.4 y 6.5. Es conveniente indicar que no se puede establecer una comparación absoluta entre los parámetros analizados en los lixiviados de esta columna con los obtenidos para el resto de las columnas no saturadas, debido a que las dimensiones de la columna 5 son mayores, y por tanto, presenta una cantidad más elevada de lodo pirítico y cenizas volantes. No obstante, sí se pueden establecer comparaciones en términos relativos, porque aunque las proporciones de ambos residuos son mayores (aproximadamente el doble), la relación entre material productor y neutralizador de acidez es prácticamente la misma que en las columnas 2 y 3. De hecho, como las cenizas volantes están intercaladas en el lodo pirítico, la evolución química de los lixiviados debe ser muy similar a la de los lixiviados de la columna 3.

Como sucede con el resto de los experimentos, la disolución de los productos de oxidación del lodo pirítico y de micropartículas solubles de las cenizas volantes en la columna 5 durante el primer riego, favorece que este lixiviado presente un pH muy ácido (≈ 1.8), una elevada

conductividad (16 mS cm^{-1}) y concentraciones muy elevadas de la mayor parte de los elementos analizados. Sin embargo, esto es una consecuencia del procesado y de la evolución de ambos residuos anterior al experimento de lixiviación, por tanto, estos datos no van a ser comentados ni discutidos en apartados posteriores (ver Anexo II).

6.3.1. Evolución temporal del pH y conductividad

Al igual que en las demás columnas con cenizas volantes, la presencia de este residuo favorece que los lixiviados ácidos generados por la oxidación del lodo pirítico se neutralicen. El pH alcanza valores muy elevados después del primer lixiviado (aprox. 12), sin embargo, disminuyen hasta un valor de 8 que se mantiene constante después de 45 días (Fig. 6.2a). La conductividad presenta valores que oscilan en torno a 1.5 mS cm^{-1} (Fig. 6.2a). Estos valores son inferiores a los obtenidos en la columna 1 (sin cenizas volantes) (de 2 a 4 mS cm^{-1}) y muy similares a los obtenidos en la columna 3 (1 mS cm^{-1}). Las bajas conductividades con respecto a la columna 1 se correlacionan con concentraciones también más bajas de sulfato y metales en solución.

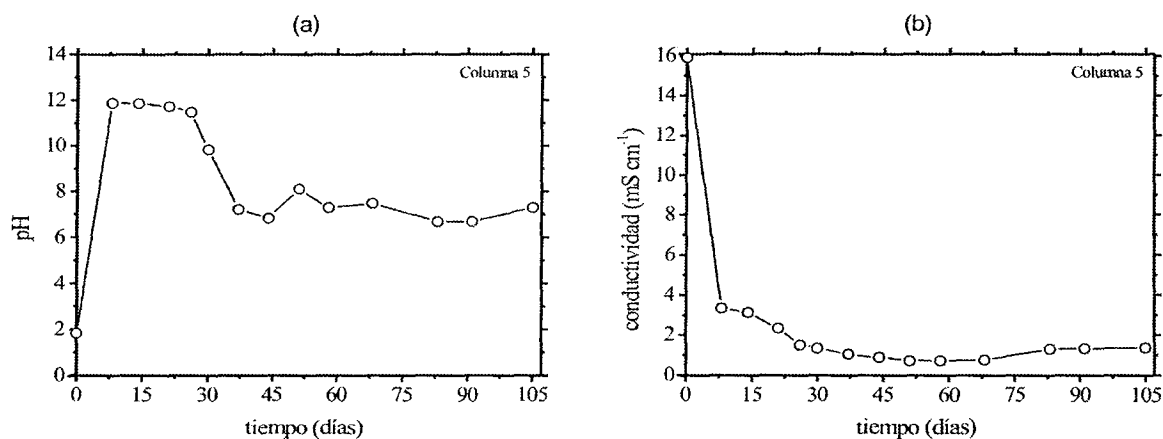


Fig. 6.2. Variación temporal (a) del pH y (b) de la conductividad en los lixiviados de la columna 5.

6.3.2. Evolución temporal de las concentraciones de azufre y hierro

Las concentraciones de S y Fe resultan principalmente del proceso de oxidación de pirita en el interior de la columna. Las concentraciones de S y Fe en la columna 1 eran relativamente elevadas (12 y 7 mM respectivamente). Sin embargo, en la columna 5 las concentraciones de S son

relativamente más bajas (5 mM) y las concentraciones de Fe se encuentran por debajo del límite de detección (Figs. 6.3a y 6.3b, respectivamente), al igual que sucede en el resto de columnas no saturadas con cenizas volantes.

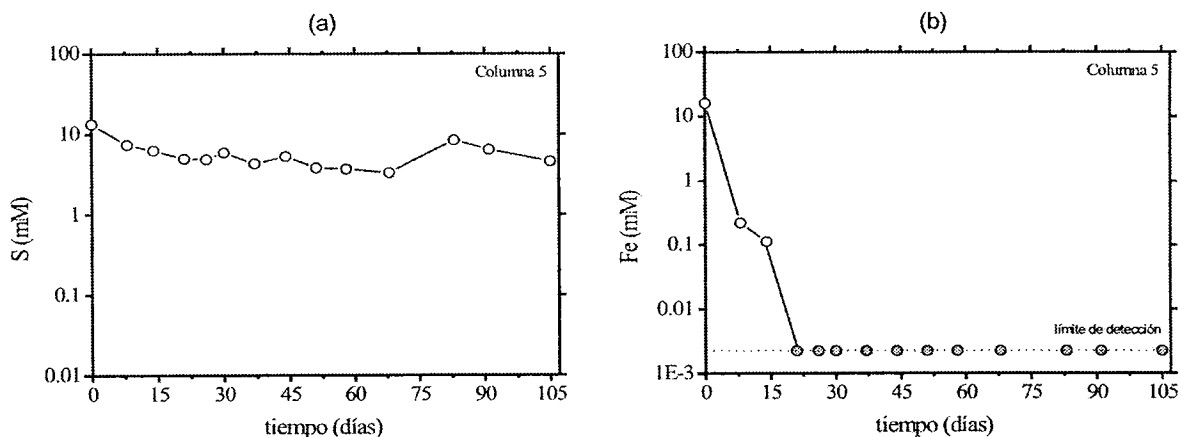


Fig. 6.3. Variación temporal de la concentración de (a) S y (b) Fe en los lixiviados de la columna 5.

6.3.3. Evolución temporal de las concentraciones de aluminio, cobre, plomo, zinc, arsénico y manganeso

Las concentraciones de Al proceden de la disolución de las cenizas, mientras que las concentraciones del resto de metales proceden principalmente de la oxidación de los sulfuros minoritarios del lodo.

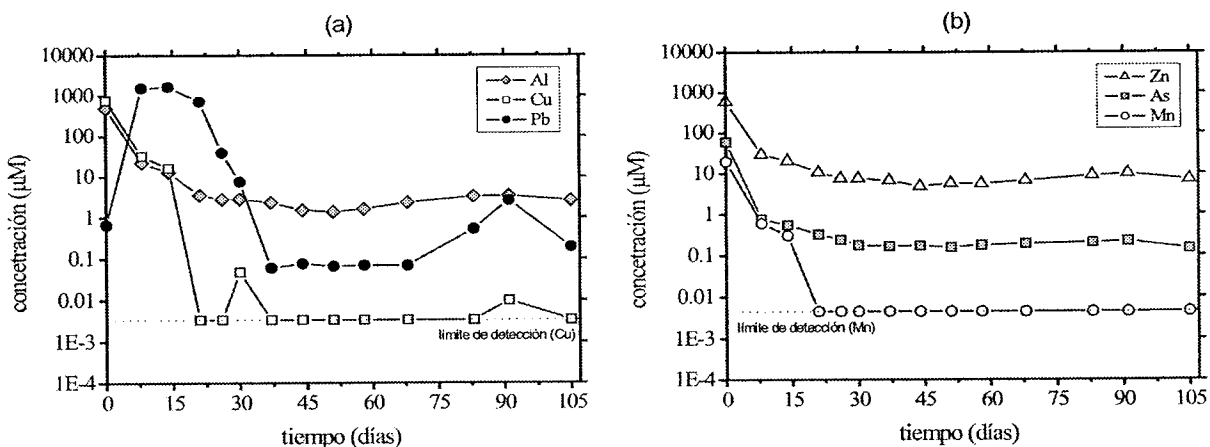


Fig. 6.4. Variación temporal de las concentraciones de (a) Al, Cu, Pb y (b) Zn, As, Mn en los lixiviados de la columna 5.

El contenido en metales en los lixiviados de la columna 5 es mucho más bajo que en los lixiviados de la columna 1. En el estado estacionario las concentraciones de Al son de $2.5 \mu\text{M}$, las de Cu están próximas o por debajo del límite de detección y las de Pb son de $0.5 \mu\text{M}$ (aunque presenta un máximo relativo de $2.6 \mu\text{M}$ casi al final del experimento) (Fig. 6.4a). Por otra parte, las concentraciones de Zn y As son de 7 y $0.2 \mu\text{M}$, respectivamente (Fig. 6.4b). Las concentraciones de Mn se encuentran por debajo del límite de detección a partir del tercer riego (Fig. 6.4b).

6.3.4. Evolución temporal de las concentraciones de calcio, potasio, sodio y magnesio

La variación de las concentraciones de Ca, K, Na y Mg en función del tiempo se observa en la Figura 6.5. En el estado estacionario, las concentraciones de Ca predominan sobre las de K, Na y Mg (3.4 mM y 100, 66 y $5 \mu\text{M}$, respectivamente). Estos elementos proceden de la disolución de los dos niveles de cenizas volantes, por ello las concentraciones en esta columna son superiores a las de los lixiviados de la columna 1, y muy similares a las obtenidas en las columnas 2, 3 y 4.

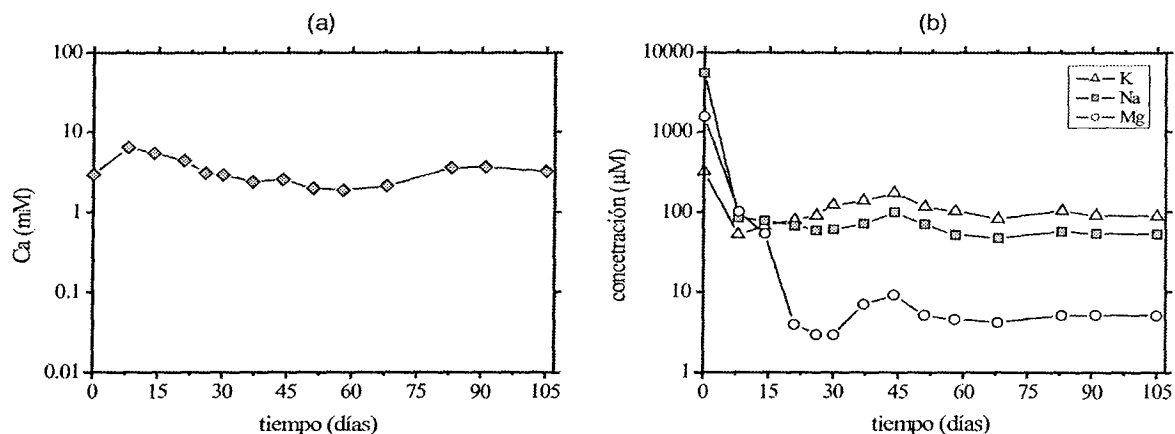


Fig. 6.5. Variación temporal de las concentraciones de (a) Ca, (b) K, (c) Na y (d) Mg en los lixiviados de la columna 5.

6.4. CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA

Cuando el experimento de lixiviación finalizó, se pudo observar dos diferencias principales en la columna 5: (1) se produjo la cementación de los niveles de cenizas volantes y (2) se desarrollaron dos niveles neoformados, uno en el contacto superior entre el lodo pirítico y el primer nivel de

cenizas volantes, y el otro en el contacto inferior del lodo con el segundo nivel de cenizas (Fig. 6.6). A continuación se describe la caracterización mineralógica realizada mediante DRX y SEM-EDS de la columna, y se compara con la caracterización mineralógica de los materiales descrita en el Capítulo 2.

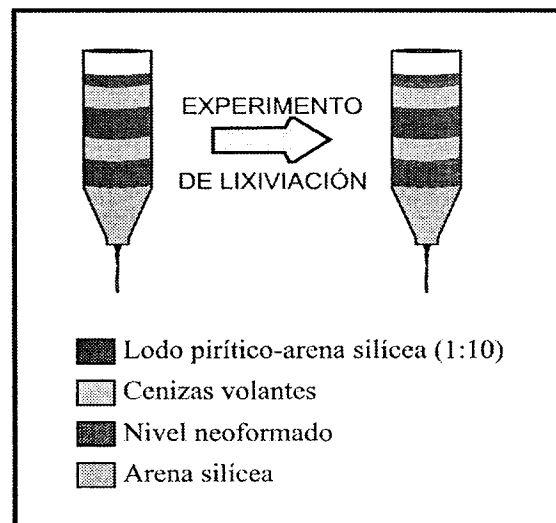


Fig. 6.6. Esquema de la columna 5 antes y después del ensayo de lixiviación.

6.4.1. Niveles de cenizas volantes

Las fases que se identifican en las cenizas volantes mediante DRX, por orden decreciente de abundancia, son: vidrio, mullita, cuarzo, cal y anhidrita. La presencia minoritaria de cal y anhidrita dificulta su determinación ya que los picos de difracción de mayor intensidad están enmascarados por el fondo amorfo que define la presencia de una matriz vítrea mayoritaria. No obstante, su existencia está justificada, no solamente porque ha sido descrita en numerosos trabajos previos (Querol et al., 2001a; Umaña, 2002; entre otros), sino porque se pueden reconocer los picos de mayor intensidad de ambos minerales ($2\theta=37.4^\circ$ y espaciado=2.40 para la cal; y $2\theta=25.4^\circ$ y espaciado=3.49 para la anhidrita).

Sin embargo, después del experimento de lixiviación de la columna 5 los patrones de DRX de las cenizas volantes muestran algunas diferencias con respecto a la mineralogía original de este residuo (Fig. 6.7). Solamente se identifican vidrio (reconocido también por el fondo no cristalino del difractograma), mullita y cuarzo. Mientras que cal y anhidrita no han podido ser reconocidos (sus picos de mayor intensidad no se observan) (Figs. 6.7a y 6.7b). Estas fases son muy solubles y

probablemente han sido consumidas durante la lixiviación, lo que es congruente con el experimento de lixiviación de cenizas volantes del Capítulo 4.

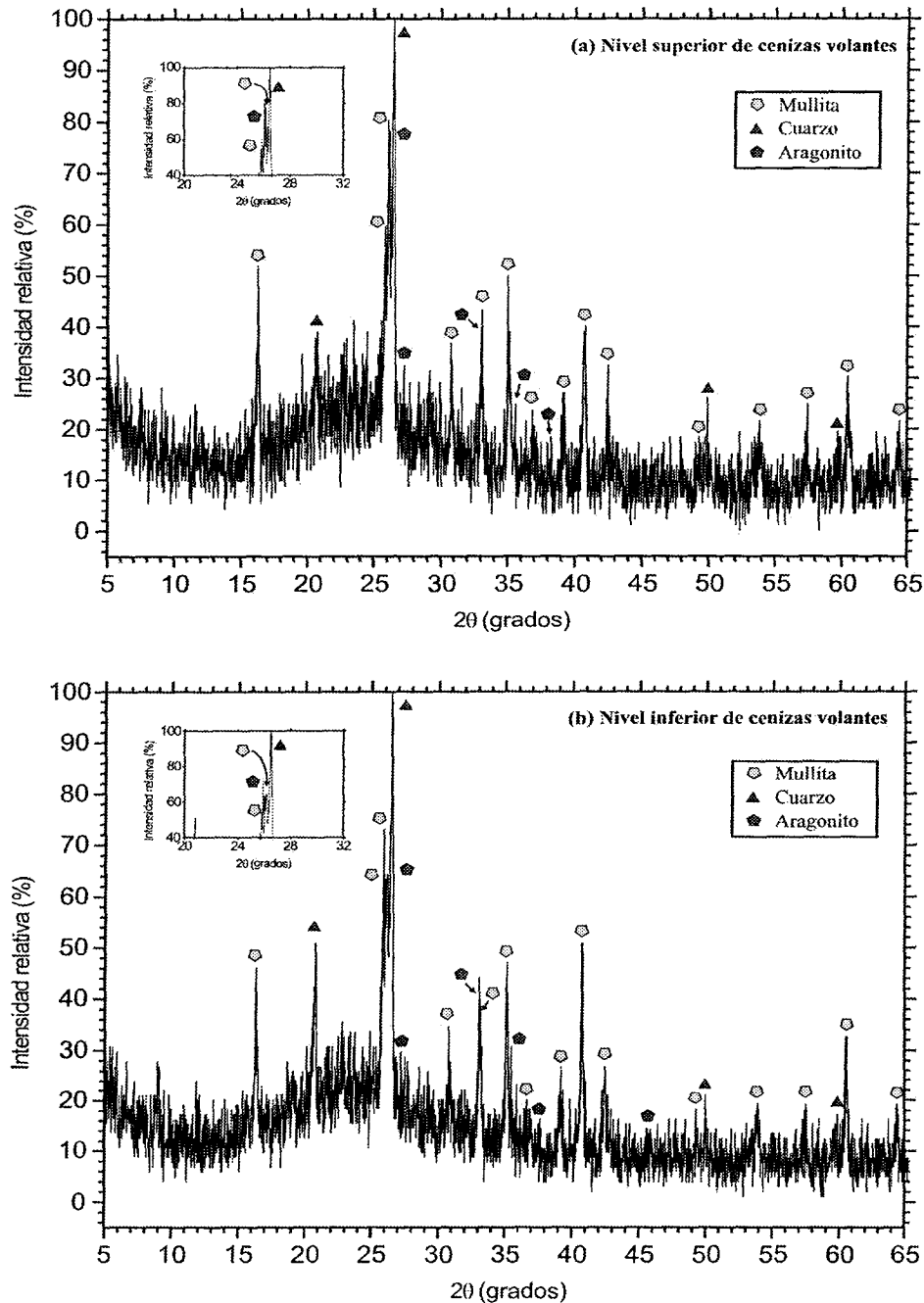


Fig. 6.7. Difractograma del nivel (a) superior y (b) inferior de cenizas volantes de la columna 5.

Además de vidrio, mullita y cuarzo, también se ha reconocido una fase neoformada (mayoritaria) durante el experimento de lixiviación: aragonito (Figs. 6.7a y 6.7b). Su determinación también

resulta complicada porque la mayor parte de sus picos se solapan con los de otros minerales (principalmente mullita), sin embargo, no sólo se ha reconocido mediante DRX sino también usando SEM-EDS.

Como el aragonito reconocido en la columna 2, en la columna 5 también se dispone abundantemente cementando las partículas esféricas (Fig. 6.8a) y en agregados fibrosos de cristales pseudo-hexagonales en los dos niveles de cenizas volantes (Figs. 6.8b, 6.8c y 6.8d).

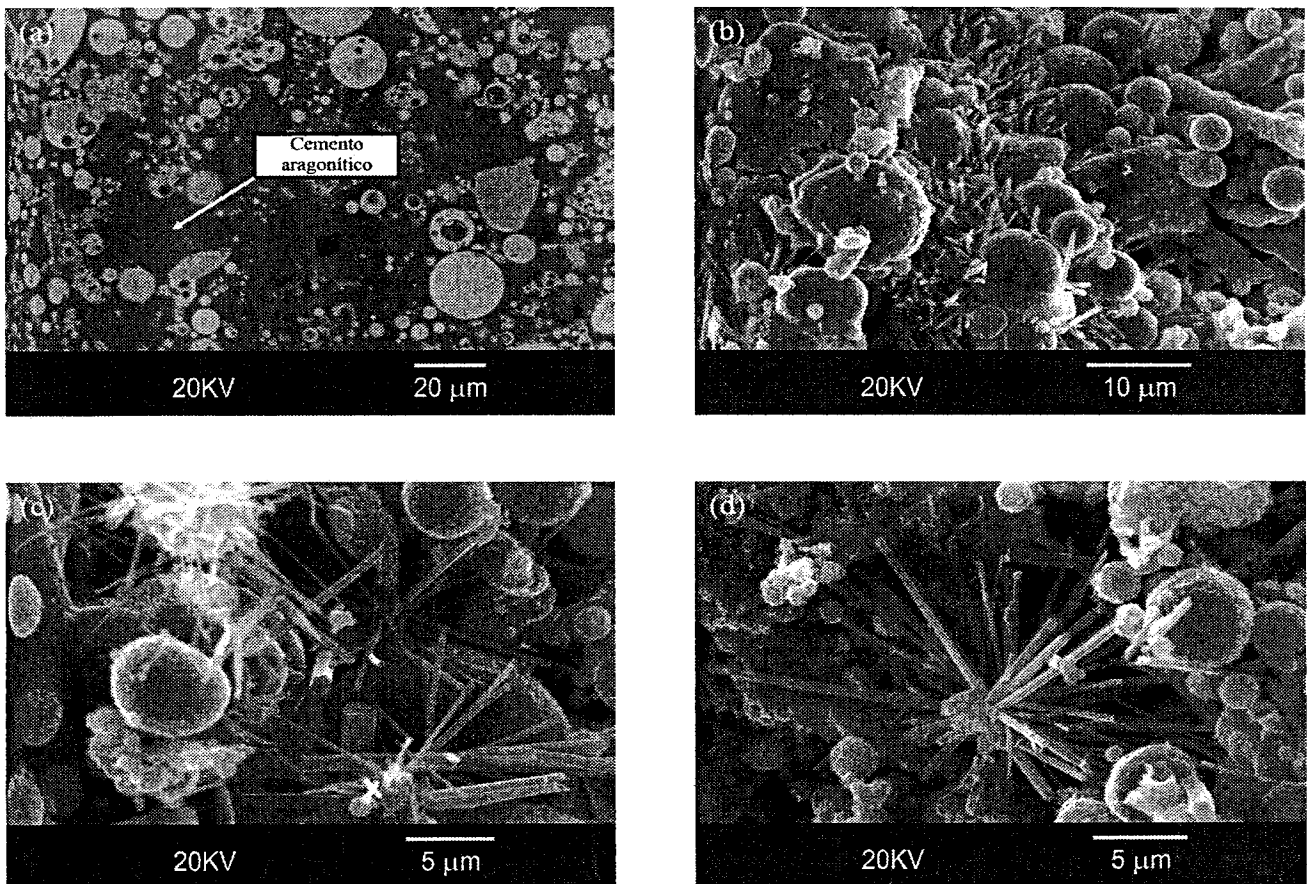


Fig. 6.8. Fotografías de SEM del aragonito en el nivel (a) y (b) superior y (c) y (d) inferior de cenizas volantes de la columna 5.

6.4.2. Niveles neoformados

Los niveles neoformados de la columna 5 aparecen en el contacto más superior y en el más inferior entre el lodo pirítico y las cenizas volantes (véase Figura 6.6). Realmente no son niveles nuevos, sino que es el nivel de lodo pirítico en la zona de contacto con las cenizas en el que precipitan nuevas fases, por ello en los patrones de DRX las fases mayoritarias que se reconocen

son pirita y barita (del lodo pirítico), mullita y una fase vítrea (de las cenizas volantes) y cuarzo (principalmente de la arena silíceosa) (Fig. 6.9a).

El nivel neoformado superior estaba mejor desarrollado, formando incluso una costra relativamente dura o *hardpan*. Las fases neoformadas determinadas mediante DRX durante el experimento en este nivel son: ferrihidrita, jarosita y aragonito (Fig. 6.9b).

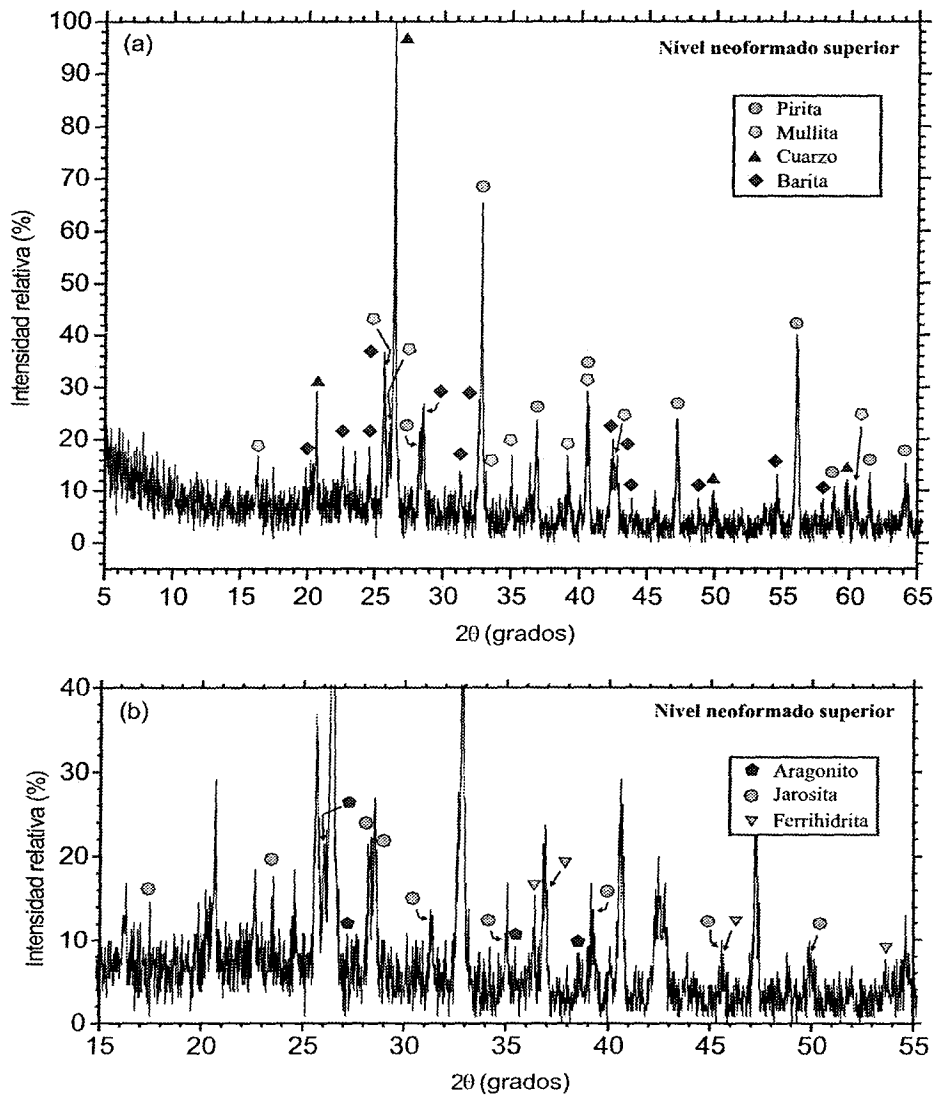


Fig. 6.9. Difractograma del nivel neoformado superior de la columna 5. (a) Fases existentes antes del experimento. (b) Fases neoformadas.

Aunque estas fases son relativamente abundantes, su determinación mediante DRX es difícil por la presencia mayoritaria de cuarzo y vidrio en la muestra, sin embargo, también han sido observadas mediante SEM-EDS (Fig. 6.10). En el *hardpan*, se observa cómo la jarosita es bastante

abundante y forma cristales que presentan un hábito laminar (Fig. 6.10a), aunque en sección pulida lo que se aprecian son numerosas fibras que se disponen tapizando todo el nivel (Fig. 6.10b); la ferrihidrita aparece encapsulando selectivamente a los granos de pirita (Fig. 6.10c); y el aragonito se dispone cementando al resto de minerales, no sólo a los neoformados sino también a los que existían originalmente, incluso a parte de las cenizas volantes que se sitúan en el contacto (Fig. 6.10d).

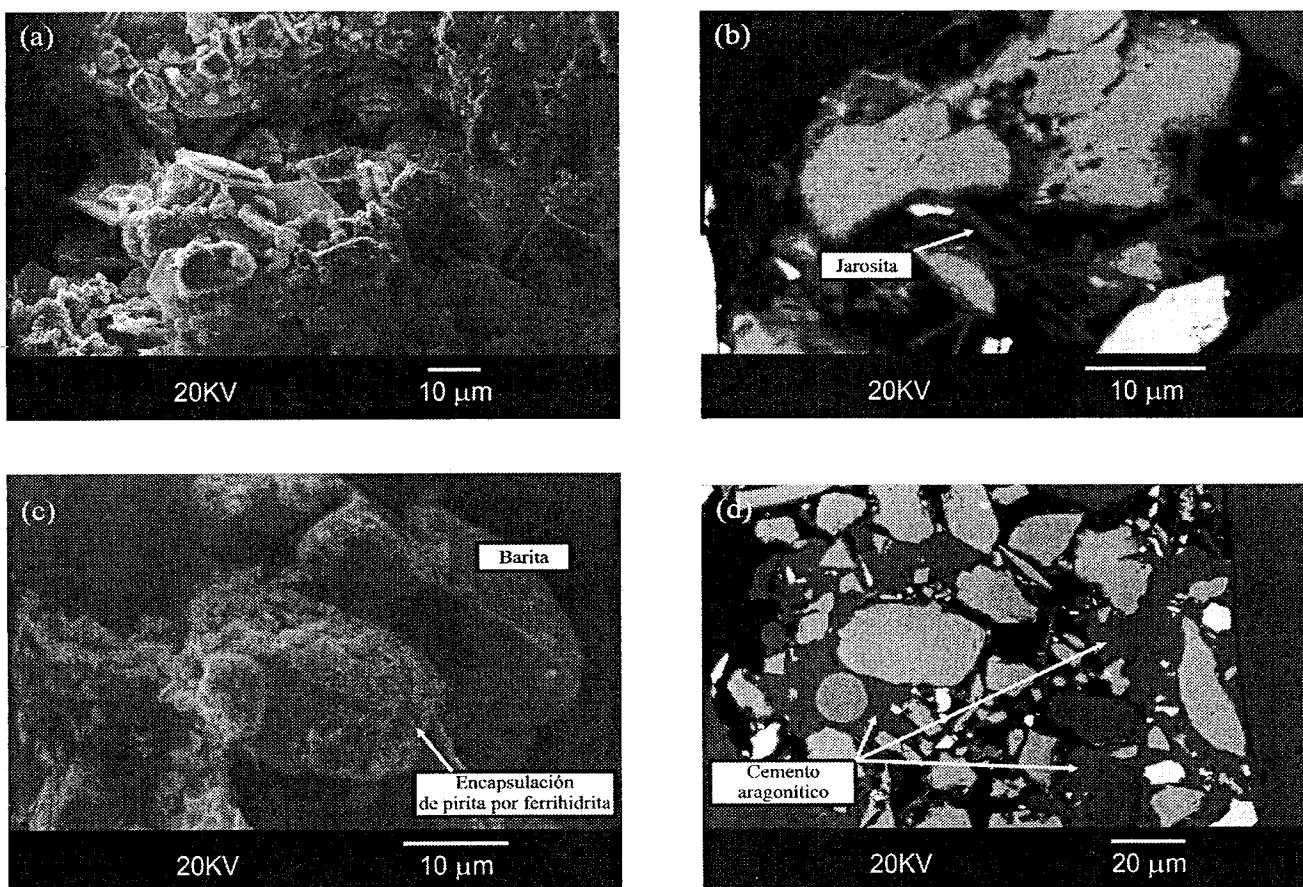


Fig. 6.10. Fotografías de SEM de las fases neoformadas en el nivel neoformado superior de la columna 5: (a) y (b) jarosita, (c) ferrihidrita y (d) cemento aragonítico.

En el nivel neoformado inferior, la abundancia relativa de las fases neoformadas es mucho menor en comparación con el nivel superior, y por tanto, presenta una menor resistencia (realmente no constituye un *hardpan*). Los granos de pirita están revestidos por ferrihidrita (Fig. 6.11a), y además también se aprecia una especie de cemento que en algunas ocasiones es carbonatado y en otras está constituido por fibras cuya composición es muy similar a la composición de los cristales de jarosita del nivel superior (Fig. 6.11b), pero no aparecen cristales bien definidos (no se observan mediante DRX).

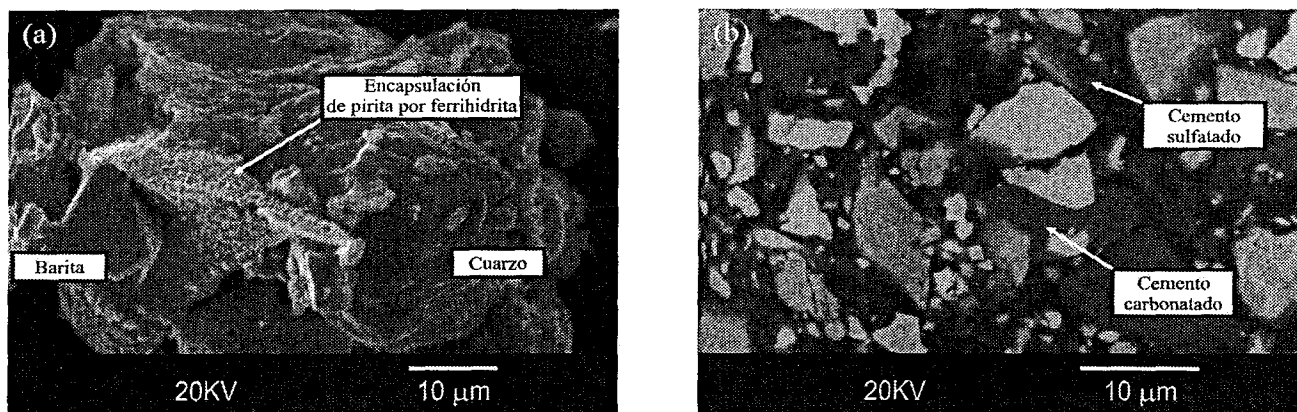


Fig. 6.11. Fotografías de SEM de las fases neoformadas en el nivel neoformado inferior de la columna 5: (a) ferrihidrita y (b) cementos carbonatados y sulfatados.

Aunque visualmente no se aprecia la presencia de más niveles neoformados en la columna 5, ferrihidrita y esta especie de cemento también han sido observados mediante SEM-EDS en el resto de la mezcla de lodo pirítico-arena silíceo (1:10) (Fig. 6.12), pero menos abundantes que en el nivel neoformado inferior.

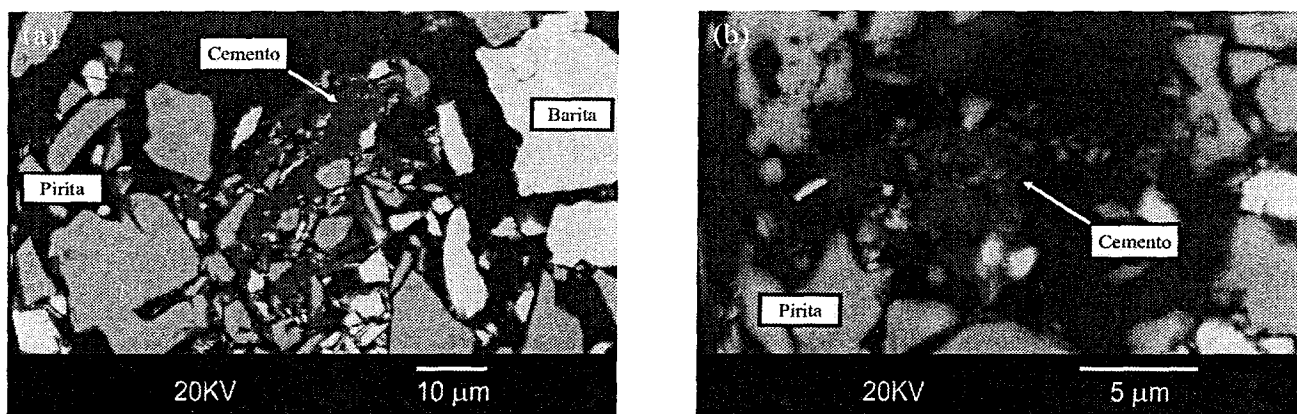


Fig. 6.12. Fotografías de SEM de cementos (carbonatados y sulfatados) en el lodo pirítico no localizado en los niveles neoformados. En algunos granos de pirita puede intuirse el revestimiento de ferrihidrita, aunque no se han obtenido imágenes de buena calidad.

6.5. DISCUSIÓN

6.5.1. Columna 5

En la columna 5, la mayor parte del lodo pirítico se sitúa por debajo de los niveles de cenizas volantes, lo que implica que la oxidación de pirita se debe producir a pH alcalino (excepto en el primer nivel de lodo). Esto debería favorecer la liberación de elevadas concentraciones de S y Fe,

debido a que la oxidación de pirita a pH básico es más rápida que a pH ácido y no existe un límite en la concentración de oxígeno disuelto (ver Capítulo 5). Sin embargo, las concentraciones de S son relativamente bajas y las concentraciones de Fe se encuentran por debajo del límite de detección. Esto indica que el proceso de oxidación de pirita está siendo atenuado en esta fracción de lodo (al igual que en las columnas 2 y 4, y en la mitad inferior de la columna 3).

No obstante, la presencia de un nivel de lodo pirítico antes del primer nivel de cenizas volantes en el sentido del flujo favorece que el proceso de oxidación en esta fracción se produzca favorablemente a pH ácido (al igual que en la columna 1 y en la mitad superior de la columna 3). Las concentraciones de S de los lixiviados (5 mM) probablemente procedan de la oxidación de este nivel superior, por esta razón no son tan bajas como en las columnas 2 y 4 (donde todo el lodo se oxida a pH básico).

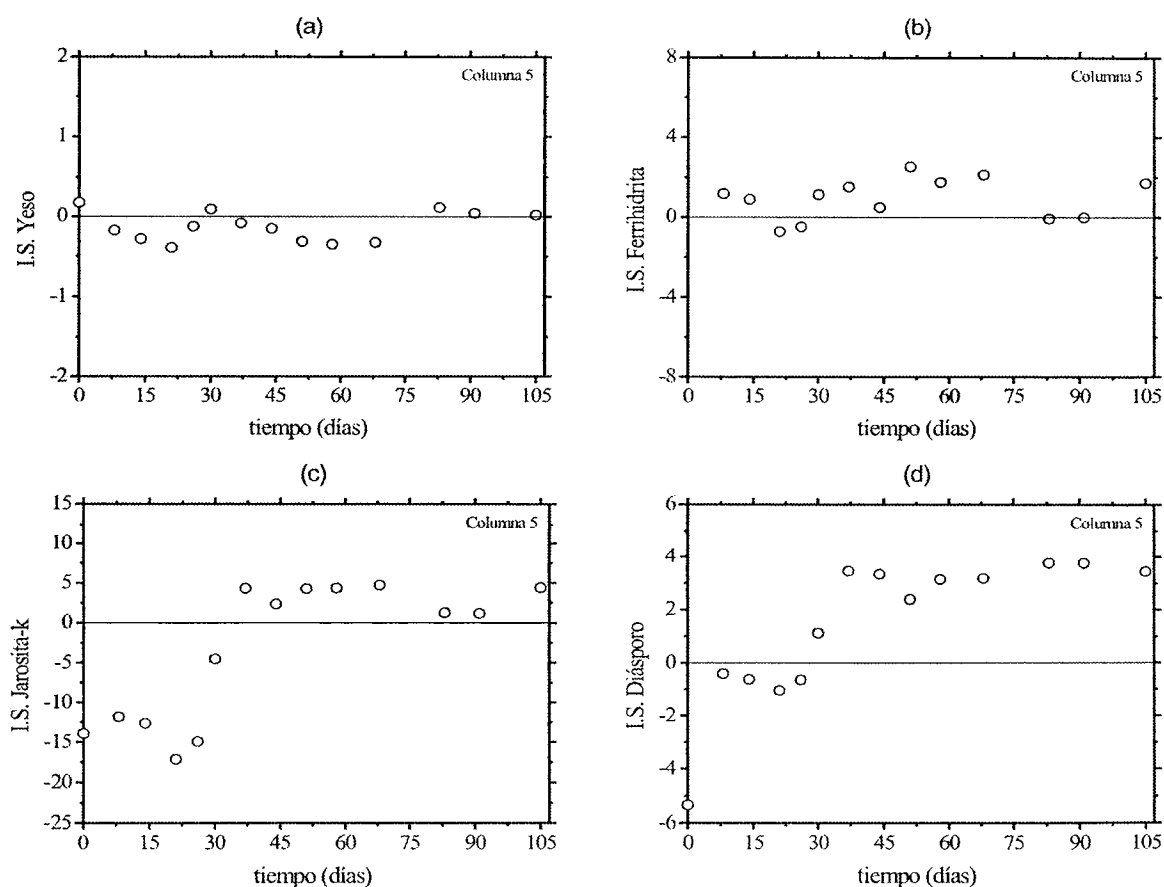


Fig. 6.13. Variación temporal del índice de saturación de (a) yeso; (b) ferrihidrita; (c) jarosita-k y (d) diásporo en los lixiviados de la columna 5. La modelización con PHREEQC se ha realizado utilizando el límite de detección de Fe ($2 \mu\text{M}$) y asumiendo que todo el Fe^{2+} se oxida a Fe^{3+} .

De acuerdo con la modelización termodinámica realizada usando el código PHREEQC, los lixiviados están en equilibrio o ligeramente sobresaturados con respecto a yeso (Fig. 6.13a), sobresaturados en ferrihidrita (Fig. 6.13b), y sobresaturados en jarosita y diásporo a partir de 40 h aproximadamente (Figs. 6.13c y 6.13d).

La precipitación de ferrihidrita y jarosita en la columna 5 según la modelización termodinámica es congruente con la caracterización mineralógica realizada (ver apartado 6.4). Sin embargo, la modelización indica la precipitación de yeso y este mineral no ha podido ser identificado con las técnicas utilizadas (DRX y SEM), siendo en cambio, el aragonito la fase cálcica reconocida. Por otro lado, el diásporo tampoco ha sido reconocido en la columna.

Las fases neoformadas se reconocen principalmente en el nivel neoformado superior o *hardpan*. En el *hardpan*, la ferrihidrita encapsula a los granos de pirita (también en el resto del lodo de la columna), la jarosita tapiza todo el nivel y el aragonito cementa a todos los granos minerales, desarrollándose una costra muy dura. A diferencia de la columna 3, donde las fases neoformadas precipitan en las dos interfaces existentes entre las cenizas y el lodo, en la columna 5 éstas precipitan fundamentalmente en la interfase superior debido a su proximidad con la fuente de calor. En el resto de interfaces se localizan algunos cementos carbonatados o sulfatados que no definen fases cristalinas y ferrihidrita, pero no existe ninguna otra costra relativamente resistente.

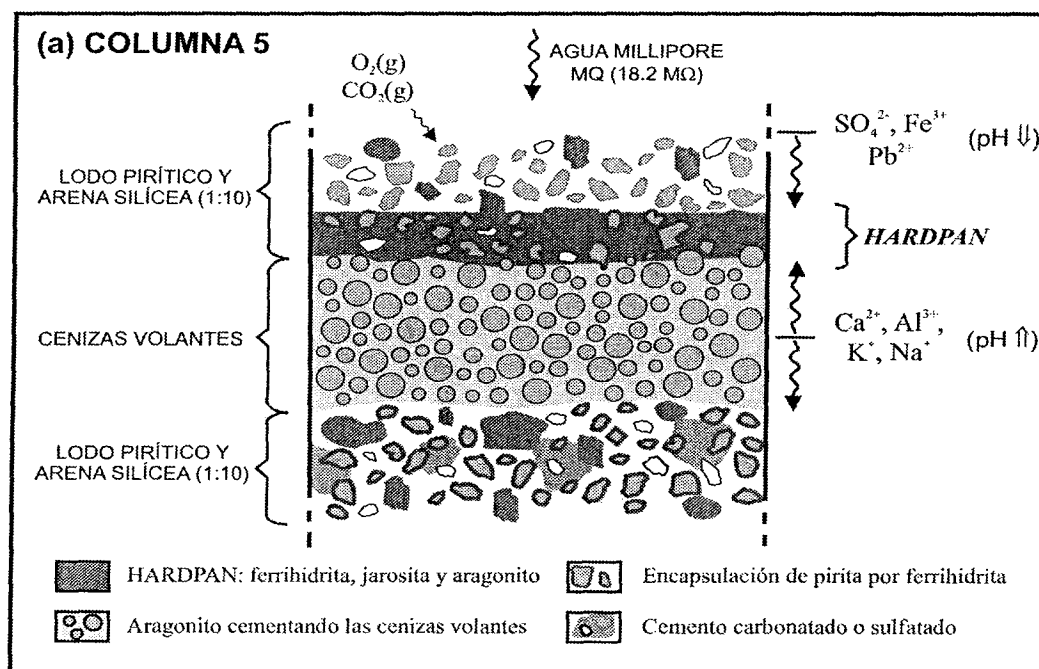


Fig. 6.14. Continuación.

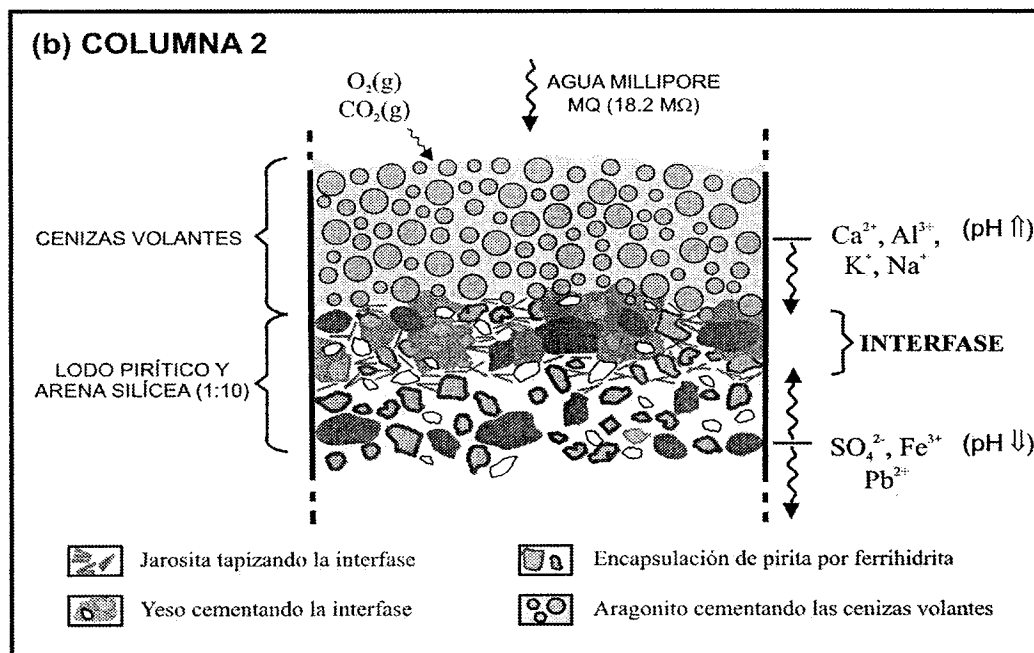


Fig. 6.14. Esquemas en el que se comparan (a) los procesos de formación del *hardpan* de la columna 5 y (b) los procesos de formación de las fases neoformadas de la columna 2.

El proceso de formación del *hardpan* en la columna 5 realmente es el mismo que el proceso de formación de las fases neoformadas de las columnas 2 y 3 (Fig. 6.14). Durante el experimento de lixiviación, el lodo pirítico produce soluciones ácidas que contienen elevadas concentraciones de sulfato y metales. En contraste las cenizas volantes lixivian soluciones alcalinas que contienen elevadas concentraciones de álcalis. En la interfase entre ambos residuos, los drenajes ácidos se neutralizan y se produce la retención de metales por la precipitación de las fases neoformadas. La formación de microambientes ácidos en el lodo permitiría la precipitación de jarosita.

La disolución del CO_2 atmosférico y del C de las cenizas volantes a elevados valores de pH favorece la precipitación de aragonito en los niveles de cenizas (influenciado por la presencia de Mg). La alcalinidad de las muestras no se determinó, sin embargo, es un parámetro decisivo en la modelización que controla la precipitación de las fases cálcicas (yeso y aragonito). En una solución alcalina (p.e. un pH de 8.5), si el logaritmo de la actividad del carbonato es inferior a -4.7 pueden coexistir en equilibrio yeso y aragonito conjuntamente (Fig. 6.15). Sin embargo, si el logaritmo de la actividad del carbonato es superior a -4.7, la sobresaturación en aragonito puede impedir desde el punto de vista termodinámico la sobresaturación en yeso (Fig. 6.15).

En la columna 5, las lámparas de infrarrojo intensifican el proceso de evaporación y difusión de CO_2 que favorece que el ciclo de disolución-secuestro de carbono sea más acusado que en la columna 2. Esto resulta en una mayor precipitación de aragonito, que no sólo se dispone en los

niveles de cenizas volantes, sino que también precipita formando parte del nivel neoformado superior o *hardpan*. Además, la actividad del carbonato debe ser lo suficientemente elevada en este nivel como para favorecer la precipitación de aragonito e impedir la precipitación de yeso. De hecho, de haber analizado e introducido en la modelización la alcalinidad de las soluciones de salida, los cálculos con PHREEQC indicarían sobresaturación en carbonato cálcico y subsaturación en yeso (a diferencia de lo que refleja la Figura 6.13a).

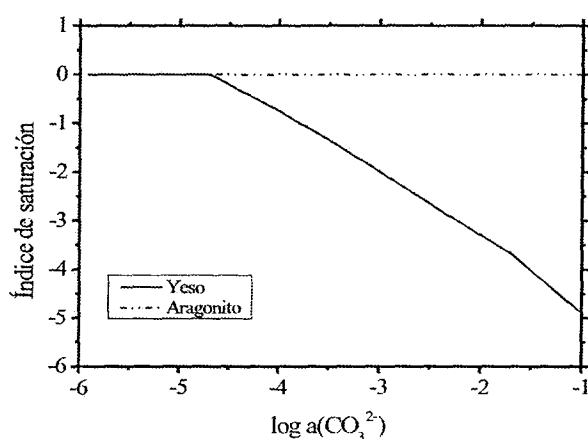


Fig. 6.15. Variación del índice de saturación de aragonito y yeso en función de la actividad del carbonato (CO_3^{2-}) en una solución alcalina (pH 8.5) en equilibrio con ambos minerales. Datos del modelo termodinámico PHREEQC (Parkhurst, 1995).

Los procesos que controlan la retención e inmovilización de contaminantes en solución son: (1) la precipitación de las fases neoformadas; (2) la consecuente coprecipitación y/o adsorción de Al, lo que explica la ausencia de oxihidróxidos de Al (p.e. diásporo), y de otros metales especialmente en ferrihidrita; y principalmente (3) la microencapsulación de piritita por la precipitación de ferrihidrita. Estos procesos coinciden con los procesos que acontecen en las otras experiencias descritas en esta tesis. Sin embargo, en la columna 5 existe un proceso adicional cuyo papel es fundamental para que el lodo pirítico deje de ser un residuo productor de acidez: el desarrollo del *hardpan*. La formación de una capa de baja permeabilidad previene el contacto entre la mayor parte del lodo pirítico de la columna 5 (excepto el nivel superior) y los agentes oxidantes, aislando al residuo minero de los procesos de meteorización y retardando la producción de AMD (McGregor y Blowes, 2002). De hecho, el *hardpan* redujo tanto la permeabilidad que fue la principal causa de que se abortara el experimento, ya que impidió completamente el flujo de agua a través de la columna. Además, la reducción de la permeabilidad en esta columna también estuvo favorecida por la auto-cementación de los niveles de cenizas volantes debido a la precipitación de aragonito.

6.5.2. Evolución temporal de las columnas 2, 3 y 4

La columna 5 ha evolucionado de una forma acelerada ya que los procesos de evaporación, oxidación y precipitación de fases neoformadas han sido intensificados por la aplicación de una fuente de calor. El estado final de este experimento puede desvelar cómo será el estado final del resto de columnas no saturadas por evolución natural.

Las fases neoformadas en las columnas 2 y 3 han precipitado localmente en las interfases existentes entre las cenizas volantes y el lodo pirítico, además presentan las mismas texturas que las reconocidas en la columna de oxidación rápida, aunque son menos abundantes (Fig. 6.14). La única diferencia es que la fase cementante es yeso en lugar de aragonito. Esta situación parece corresponderse con la etapa inicial de la formación de una barrera física al flujo, cuya presencia ya fue delatada por el aumento del tiempo que tardaban las soluciones de entrada en atravesar las columnas conforme el experimento procedía. Este descenso de la permeabilidad también estuvo favorecido por la auto-cementación de los niveles de cenizas volantes por la precipitación de aragonito en la columna 2 y de yeso en la columna 3. Con el tiempo, la evolución natural de las interfases en estas columnas será el desarrollo de una costra dura o *hardpan* que aisle todo el lodo pirítico en la columna 2 y la mitad inferior en la columna 3 de los procesos de meteorización (al igual que en la columna 5).

El inicio de formación de un *hardpan* y la cementación de los niveles de cenizas en las columnas 2 y 3 puede impedir la difusión de oxígeno a través de ambas columnas. A priori, esto sería un inconveniente ya que el cálculo de las concentraciones esperadas en el Capítulo 5 no sería totalmente correcto y la modelización no sería acertada. Sin embargo, realmente se trataría de un resultado muy satisfactorio ya que la no difusión de oxígeno a través de la columna es una consecuencia alternativa al proceso de microencapsulación, aunque igualmente efectiva, para que la oxidación de los sulfuros deje de producirse.

En la columna 4, la ausencia de un contacto neto entre las cenizas volantes y el lodo pirítico impidió la precipitación local de las fases neoformadas y el desarrollo de zonas susceptibles de evolucionar hacia un *hardpan*. Sin embargo, el proceso de microencapsulación de pirita fue lo suficientemente efectivo como para evitar la oxidación en un medio no saturado en el que sí existió una máxima difusión de oxígeno atmosférico (al igual que en la columna 1). A pesar de presentar el menor porcentaje de cenizas volantes (8%) con respecto al resto de las otras columnas, la mezcla homogénea favoreció que se obtuviesen lixiviados con la mejor calidad.

6.6. RESUMEN Y CONCLUSIONES

La formación de una costra dura o *hardpan* en la interfase entre el lodo pirítico de Cueva de la Mora y las cenizas volantes de la Central Térmica de Los Barrios ha sido investigada mediante un experimento en columna no saturada rellena del residuo minero con dos niveles intercalados del residuo alcalino. El ensayo se realizó bajo condiciones atmosféricas de presión parcial de O₂ y a una temperatura de 50 °C aproximadamente para acelerar los procesos de evaporación, oxidación y precipitación de fases neoformadas.

Durante la lixiviación de la columna, los drenajes se caracterizaron por presentar un pH alcalino, baja conductividad y bajas concentraciones de azufre y metales. La precipitación local de aragonito, jarosita y ferrihidrita en la interfase superior entre ambos residuos desarrolló un *hardpan* que evitó el flujo de los lixiviados a través de la columna y produjo la interrupción del experimento. Estas fases han sido reconocidas y caracterizadas mediante SEM y DRX.

El desarrollo de un *hardpan* en la interfase entre ambos residuos tiene una doble importancia: (1) los minerales neoformados retienen parte de la carga contaminante y (2) se produce el aislamiento completo del residuo generador de AMD, favorecido por la cementación del nivel de cenizas volantes por la precipitación de aragonito. El proceso de auto-aislamiento previene el progreso de los procesos de oxidación en el residuo minero. La inhibición de la oxidación también se favorece por la formación de un revestimiento de ferrihidrita sobre los granos de pirita.

Probablemente el aislamiento del lodo pirítico se puede producir con la utilización de cualquier otro tipo de sustancia alcalina. Sin embargo, las principales ventajas del uso de cenizas volantes son su bajo coste económico y su carácter fuertemente cementante. Esta puzolana artificial cementa rápidamente al entrar en contacto directo con agua, por tanto su adición a residuos mineros favorecería el desarrollo de una doble barrera física: el nivel de cenizas volantes cementado (proceso relativamente rápido) y el *hardpan* (proceso relativamente más lento). Mientras que la utilización de otro reactivo alcalino sólo supondría la formación de un *hardpan*.

La evolución natural (sin aceleración) de la disposición conjunta del lodo pirítico y de las cenizas volantes sería también el desarrollo con el tiempo de un *hardpan*. Esto supondría una solución a largo plazo para evitar la producción de AMD. No obstante, a corto plazo el proceso de microencapsulación de pirita ya es lo suficientemente efectivo como para inhibir el proceso de oxidación y generación de aguas ácidas.

6.7. POSIBLES APLICACIONES FUTURAS

Durante el desarrollo de la tesis, todos los experimentos concluyeron que el uso de cenizas volantes es un tratamiento potencial y efectivo para atenuar la acidez y la contaminación por metales en las aguas ácidas de minas. Las columnas no saturadas del Capítulo 5 son los ensayos que más se aproximan a las condiciones naturales de generación de AMD, de hecho la columna 1 (sin cenizas volantes) produjo lixiviados con una carga contaminante incluso superior a la de los drenajes naturales. Aunque estos experimentos se han realizado a escala de laboratorio, las proporciones empleadas han sido mantenidas con respecto a las condiciones que prevalecen en las escombreras de mina:

- La mezcla de lodo pirítico y arena silíceo utilizada en las columnas se asemeja a las proporciones de estériles inertes y minerales sulfurosos existentes en las escombreras.
- La relación de tamaño de grano entre el lodo pirítico y la arena silíceo también se ajusta aproximadamente a la realidad. Es decir, en las escombreras el elevado tamaño de los estériles con respecto a los sulfuros favorece la elevada porosidad, la intensa oxidación y el drenaje de los lixiviados.
- En las columnas no saturadas, las precipitaciones fueron simuladas vertiendo manualmente 100 mL de agua Millipore MQ cada semana. Esto supondría una precipitación artificial anual de aproximadamente 1040 L m^{-2} muy similar a las precipitaciones medias anuales de la FPI que oscilan entre 600 y 1000 L m^{-2} .

Por tanto, el tratamiento de residuos mineros para prevenir la producción de AMD directamente en campo sería potencialmente factible siempre que se emplearan como mínimo las mismas proporciones de cenizas volantes que las adicionadas a las columnas 2, 3 y 4. Las diferentes posibilidades serían las siguientes:

- Adicionar un 20% en peso de cenizas volantes con respecto al total de residuos mineros sobre la escombrera (Fig. 6.16a), como en la columna no saturada 2. El agua de lluvia primero lixiviaría las cenizas volantes y generaría una solución alcalina que disolvería a los residuos sulfurosos. Esto podría condicionar a corto plazo el desarrollo de la microencapsulación de pirita (mineral sulfuroso más abundante) por precipitación de ferrihidrita y la consiguiente coprecipitación y/o adsorción del resto de metales potencialmente tóxicos. Además, con el tiempo se produciría la cementación de las cenizas

volantes y el desarrollo de un *hardpan* en la interfase entre ambos residuos. Ambos mecanismos (microencapsulación y aislamiento) inhibirían la oxidación de los residuos mineros, y la escombrera dejaría de ser totalmente productora de AMD.

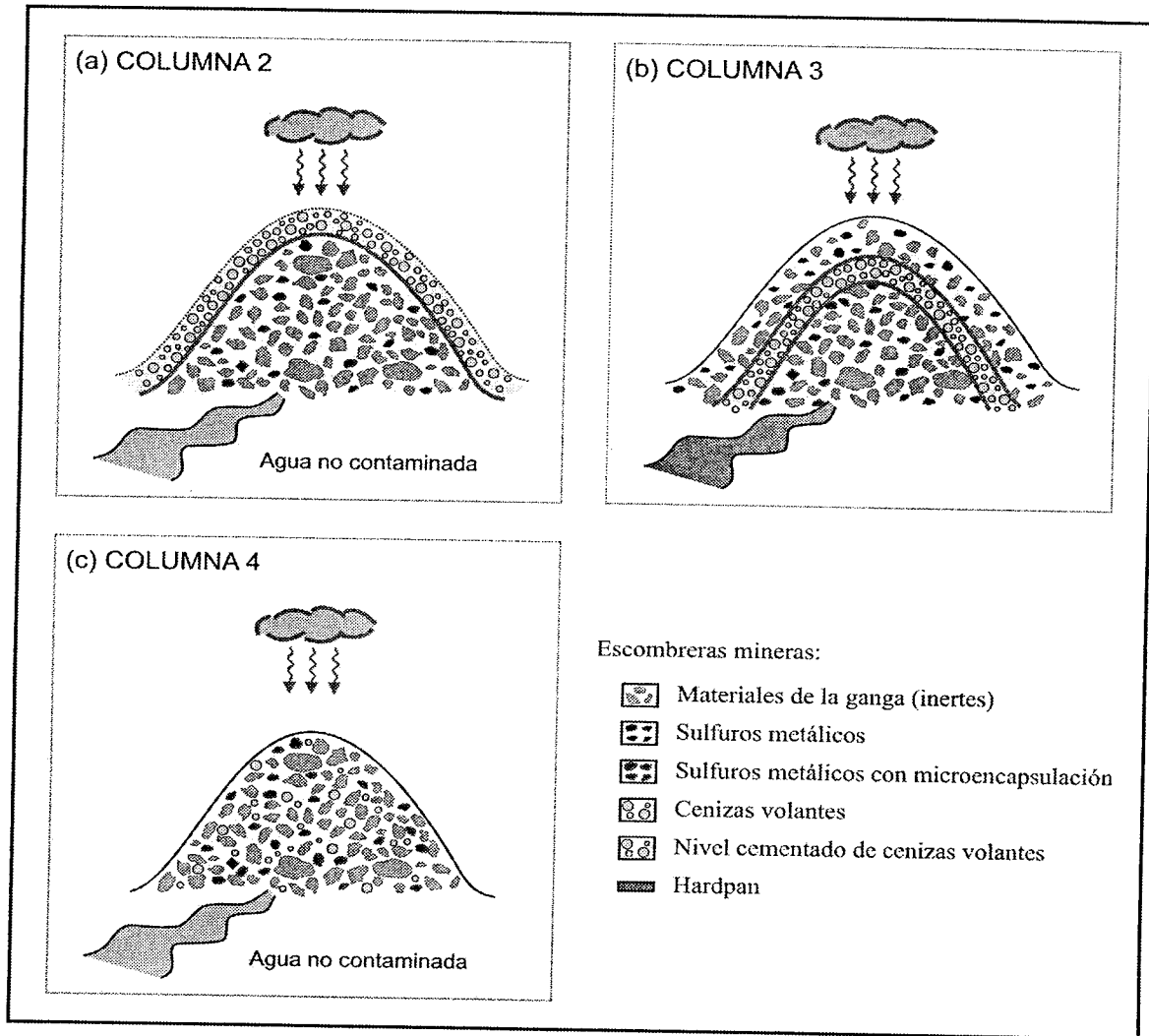


Fig. 6.16. Esquema que muestra la mejora de la calidad de los drenajes de mina en escombreras tratadas con cenizas volantes por el desarrollo de mecanismos (microencapsulación y *hardpan*) que prevendrían la producción de AMD, según el diseño de la (a) columna 2, (b) columna 3 y (c) columna 4 del Capítulo 5.

- Adicionar un 20% en peso de cenizas volantes con respecto al total de residuos en un nivel intercalado dentro de la escombrera minera (Fig. 6.16b), como en la columna 3. El proceso de microencapsulación, la cementación de las cenizas volantes y el desarrollo de costras relativamente duras (dos en este caso) sólo inhiben la producción de AMD en la mitad inferior de la escombrera. La oxidación de la mitad superior supondría la generación de drenajes ácidos. Estos drenajes a priori serían neutralizados y su carga contaminante atenuada al alcanzar el nivel de cenizas, no obstante, esto se podría impedir con el tiempo

debido a la formación del *hardpan* superior. Por lo tanto, aunque a corto plazo la escombrera dejaría de ser una amenaza ambiental, a largo plazo seguiría siendo productora de AMD.

- Adicionar un 8% en peso de cenizas volantes con respecto al total, y mezclarlas homogéneamente con los residuos en la escombrera (Fig. 6.16c), como en la columna 4. En este caso la presencia de las cenizas volantes solamente favorecería el revestimiento de los granos de pirita. Aunque no se produciría la formación de un *hardpan*, se podrían obtener lixiviados menos contaminantes que en el resto de los tratamientos.

En el laboratorio, los resultados obtenidos demuestran que la adición de cenizas volantes ha favorecido el cese de la producción de drenajes ácidos de mina para producir lixiviados que pueden ser considerados como aguas pre-potables. En campo, este tratamiento también podría suponer la producción de drenajes alcalinos y la retención de cantidades superiores al 90% de los metales que pueden ser lixiviados a partir de las escombreras. Esto contribuiría a la restauración de los afluentes mineros afectados por AMD y la disminución radical de la contaminación que se descarga en los ríos Tinto y Odiel. A su vez también se produciría el descenso en el aporte de contaminantes que son transportados hasta el Estuario de Huelva y al Golfo de Cádiz.

Los resultados de esta tesis han sido tan satisfactorios que se ha propuesto la extrapolación al campo de estos experimentos a través del Proyecto de Investigación titulado: ATENUACIÓN NATURAL Y TRATAMIENTO PASIVO DE DRENAJES ÁCIDOS DE MINA EN LA CUENCA DEL RÍO ODIEL (ATRAPO) de referencia CTM2006-13310-C03, presentado en el Ministerio de Educación y Ciencia y que en la actualidad se haya en evaluación.

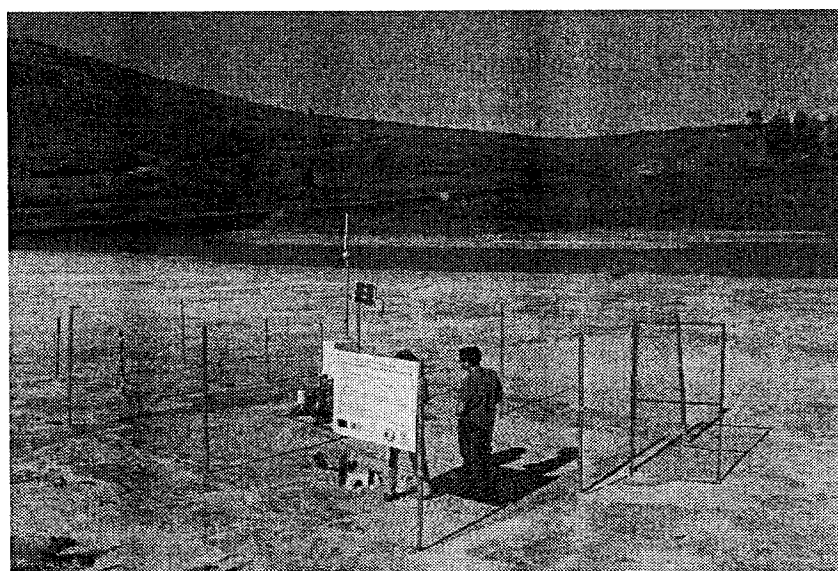


Fig. 6.17. Parcela instrumentada en las balsas de lodo de Cueva de la Mora (distrito minero de la FPI).

La actuación prevista en campo consiste en la adición de una cobertera reactiva de cenizas volantes sobre una parcela totalmente instrumentada situada en la misma balsa de lodos de Cueva de la Mora (Fig. 6.17). Los principales objetivos son:

- El registro automático de la evolución temporal de los parámetros físicos del suelo: humedad, saturación y temperatura.
- El análisis periódico cada tres meses del contenido de gases en la balsa de lodos.
- El análisis periódico cada tres meses del pH, conductividad, cationes y aniones del agua de poro en la balsa.

La idea es controlar, por un lado, si los procesos de neutralización, retención de metales y microencapsulación producen la mejora de la calidad del agua que circula a través de la balsa. Y por otro lado, estudiar la evolución de la formación de un *hardpan* en la interfase entre ambos residuos. La formación de estas costras poco permeables favorecería la disminución de la difusión de gases atmosféricos y la no oxidación de los sulfuros, proceso que quedaría reflejado con el análisis periódico de oxígeno. No obstante, el desarrollo de la microencapsulación y la formación del *hardpan* también sería descrito a partir de un estudio mineralógico detallado (cada año) realizado mediante sondeos y con la ayuda de técnicas petrográficas, microscopía electrónica (SEM) y difracción de rayos X (DRX).

7. CONCLUSIONES GENERALES

CAPÍTULO 7. CONCLUSIONES GENERALES

CONCLUSIONES GENERALES

La actividad minera es una de las actividades antropogénicas que suponen la producción de un mayor volumen de residuos. Los residuos mineros derivados de los yacimientos de sulfuros son potencialmente peligrosos no sólo porque deterioran el paisaje sino porque la oxidación superficial de los mismos resulta en la producción de un drenaje extremadamente ácido y con una elevada carga de contaminantes denominado Drenaje Ácido de Mina (*Acid Mine Drainage* o AMD). La generación de AMD es una grave amenaza ambiental tanto para los sistemas acuáticos como para la vida que acogen.

El principal propósito de esta Tesis Doctoral es analizar mediante experimentos de laboratorio la eficacia de las cenizas volantes, subproducto residual derivado de la combustión del carbón, como una sustancia alcalina cuya adición a los residuos sulfurosos puede paliar la producción de AMD. A este respecto, las principales conclusiones de este trabajo en orden de desarrollo se presentan a continuación.

En el **Capítulo 1** se exponen los procesos generales de oxidación de sulfuros en superficie y de producción de AMD. Si bien, se ha hecho especial hincapié en la problemática de una de las regiones mineras de sulfuros polimetálicos más famosa del mundo: la Faja Pirítica Ibérica (FPI). Situada en el extremo sur-occidental de la Península Ibérica, la FPI ha estado sujeta a una constante actividad minera que se remonta al periodo calcolítico, pero que ha sido especialmente intensa a partir de la revolución industrial. Aunque en la actualidad existen leyes que regulan la gestión de residuos mineros, en la FPI las labores prácticamente han cesado y existen un enorme volumen de residuos sulfurosos que no están sujetos a legislación alguna. La producción de AMD derivada de la oxidación de estos residuos ha causado la contaminación de los sistemas fluviales de la región (ríos Tinto y Odiel), los cuales portan su extremada carga contaminante hasta el Estuario de Huelva, donde una gran parte precipita y el resto es distribuido a lo largo del Golfo de Cádiz. Esto ha provocado la extinción de la vida acuática en los ríos (excepto determinados microorganismos acidófilos) y está produciendo graves trastornos biológicos en los peces y moluscos del ambiente estuarino.

En el **Capítulo 2** se describe una caracterización física, química y mineralógica de los dos residuos empleados durante el desarrollo de esta tesis: un lodo pirítico procedente de una balsa minera situada en Cueva de la Mora (distrito minero de la FPI, Huelva) y cenizas volantes de la Central Térmica de Los Barrios (Cádiz, S España). Por un lado, el lodo pirítico está constituido fundamentalmente por pirita (71.6% en peso) y otros sulfuros metálicos con un tamaño medio de grano de 25 μm y con una elevada reactividad. Estas características explican que este residuo sea potencialmente productor de AMD; con un potencial de acidificación de 560 kg $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{t}$. Y por otro lado, las cenizas volantes están constituidas principalmente por partículas esféricas con un tamaño medio de grano de 41 μm . Este residuo está compuesto por una fase vítrea que representa el 69.4% en peso junto con mullita, cuarzo, cal, anhidrita, feldespato potásico y magnetita. Se caracteriza por presentar un elevado contenido en álcalis y un elevado potencial de neutralización (48 kg $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{t}$).

En el **Capítulo 3** se presentan los resultados obtenidos de varios ensayos de flujo continuo realizados para determinar la cinética de disolución del lodo pirítico a pH alcalino, que es el pH al cual se disolvería este residuo en presencia de las cenizas volantes. Con este propósito se han llevado a cabo dos tipos de experimentos: de flujo continuo sin agitación y con agitación. En los experimentos sin agitación, el Fe^{2+} liberado de la oxidación de pirita se oxida rápidamente a Fe^{3+} y precipita sobre la superficie de la pirita como un oxihidróxido férrico (probablemente ferrihidrita como sugiere PHREEQC). Como la ferrihidrita no es soluble a pH alcalino, con el

tiempo estos precipitados encapsulan a los granos de pirita completamente y previenen el contacto entre el mineral y los agentes oxidantes, y por ello, la velocidad de disolución obtenida en estos experimentos es prácticamente nula. Este proceso se conoce como microencapsulación de pirita. Sin embargo, en los experimentos con agitación aunque el ambiente alcalino también favorece la precipitación de oxihidróxidos férricos, éstos se desprenden de la superficie de los granos de pirita y la oxidación no se interrumpe. Así, la velocidad de disolución obtenida es de $9.0 \pm 0.2 \times 10^{-11} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

En el **Capítulo 4** se detallan los resultados obtenidos de un experimento en columna saturada rellena de cenizas volantes, realizado para conocer cual es el comportamiento de este residuo bajo condiciones de lixiviación. Los resultados concluyen que la disolución de las cenizas volantes puede incrementar el pH del agua Millipore MQ (pH 5.6) a valores extremadamente alcalinos. Además, los elementos mayoritarios que se liberan durante la lixiviación son Ca, Si, Mg, Al y S. Esto garantiza la utilización de cenizas volantes para la neutralización de aguas ácidas de mina, sin que este tratamiento suponga un aporte extra de contaminantes en solución. Si bien, es conocido que las cenizas volantes pueden lixiviar en proporciones minoritarias algunos elementos potencialmente tóxicos. No obstante, estos elementos están en concentraciones menores a las que presentan las aguas ácidas de mina. Además, al igual que los contaminantes aportados por la disolución del lodo pirítico, los elementos procedentes de las cenizas volantes son eliminados de los drenajes por la precipitación de fases neoformadas cuando ambos residuos se lixivian conjuntamente, tal como se ha observado en el resto de experimentos presentados en esta tesis.

En el **Capítulo 4** también se exponen los resultados de dos experimentos de lixiviación en columnas realizados para estudiar el proceso de oxidación del lodo pirítico en la zona saturada. En una columna saturada rellena de la mezcla de lodo pirítico y arena silíceo (1:10), el proceso de oxidación tiene lugar en condiciones ácidas. La concentración de sulfato y el pH de los lixiviados muestran que la oxidación de pirita se produce favorablemente en un medio saturado donde se consume el oxígeno disuelto en la solución de entrada. En la otra columna saturada la oxidación de pirita tiene lugar en condiciones alcalinas debido a la adición de las cenizas volantes. Los procesos de oxidación en esta columna son neutralizados satisfactoriamente. Además, la oxidación de pirita a pH alcalino favorece la precipitación del Fe (y otros metales) liberado como ferrihidrita sobre los granos de pirita, como en los experimentos de flujo continuo sin agitación. Con el tiempo, la microencapsulación de pirita supone la inhibición de la oxidación en prácticamente el 97% del lodo pirítico de la columna.

En el **Capítulo 5** se ha estudiado el proceso de oxidación del lodo pirítico en columnas no saturadas. Mientras que en ambientes saturados la oxidación del lodo pirítico está limitada por la concentración de oxígeno disuelto (Capítulo 4), en ambientes no saturados la constante difusión de oxígeno favorece la ilimitada oxidación de los sulfuros y la producción de drenajes con concentraciones muy elevadas de sulfato y metales. Estos ensayos se aproximan más a las condiciones naturales de producción de AMD en la FPI. Las principales conclusiones deducidas de las columnas no saturadas llevadas a cabo en este capítulo se muestran a continuación:

- La columna no saturada 1 rellena de la mezcla de lodo pirítico y arena silícea inerte (1:10) y con irrigación artificial reproduce las condiciones de oxidación en las escombreras de la FPI (pequeñas cantidades de sulfuros y elevadas proporciones de estériles inertes). Los drenajes obtenidos en este experimento son ácidos y presentan elevadas concentraciones de sulfato y metales. Estas características son comunes con el AMD, de hecho, estos lixiviados presentan parámetros físico-químicos muy similares a los efluentes mineros de la FPI.

La adición de cenizas volantes a la mezcla de lodo pirítico y arena silícea (1:10) en experimentos en columna no saturada intentan reproducir las condiciones de oxidación de escombreras mineras que son dopadas con este residuo alcalino. Se han realizado tres experimentos en columna:

- La columna no saturada 2 simularía la adición de cenizas volantes sobre los residuos de una escombrera. En estas condiciones, la oxidación del lodo pirítico tiene lugar a pH básico debido a la previa disolución de las cenizas volantes. Este ambiente alcalino neutraliza completamente la acidez, disminuye la movilidad de los contaminantes generados por la oxidación de los sulfuros y favorece que se desarrolle la microencapsulación de pirita por precipitación de oxihidróxidos de hierro (también probablemente ferrihidrita).
- La columna no saturada 3 simularía la adición de cenizas volantes en una capa intercalada en los residuos de una escombrera. En esta columna, la mitad superior de lodo pirítico se oxida como en la columna 1, produciendo lixiviados ácidos y altamente contaminantes. Estos lixiviados se neutralizan al alcanzar el nivel de cenizas volantes hasta el punto de producirse soluciones básicas y menos contaminadas que lixivian el nivel de lodo pirítico inferior. La oxidación del nivel inferior a pH alcalino se atenúa por la microencapsulación de la pirita como en la columna 2.
- La columna no saturada 4 simularía la mezcla homogénea de cenizas y residuos. Al igual que en la columna 2, la atenuación de la oxidación por microencapsulación afecta a todo el lodo

pirítico. La constante precipitación de ferrihidrita también produce la retención de los contaminantes en solución.

En estos experimentos, los procesos de inmovilización de contaminantes y microencapsulación de pirita son tan efectivos que los lixiviados presentan un porcentaje promedio del 94% de metales (As+Cu+Fe+Mn+Pb+Zn) menos que la cantidad que se debería haber lixiviado sin la presencia de las cenizas volantes (columna 1). Incluso en las columnas 2 y 4, los lixiviados presentan parámetros químicos e indicadores que se ajustan a los que debe de tener un agua potable para consumo humano.

La ilimitada producción de Fe y la consecuente precipitación como ferrihidrita en la zona no saturada ha favorecido que el proceso de microencapsulación de pirita sea más eficaz que en la zona saturada, donde el avance de los revestimientos está controlado en definitiva por la concentración de oxígeno disuelto, que es a su vez el factor que controla la producción de Fe.

En el **Capítulo 6** se exponen los resultados de un ensayo realizado para estudiar cómo sería la evolución temporal, a largo plazo, de las columnas no saturadas con cenizas volantes presentadas en el Capítulo 5. Con este fin se ha llevado a cabo otro experimento en columna no saturada (columna 5) rellena con residuo minero y niveles intercalados de cenizas volantes (similar a las columnas 2 y 3) a la que se le ha aplicado una fuente de calor en la parte superior para acelerar los procesos de oxidación, evaporación y precipitación de fases neoformadas. Los resultados demuestran cómo al depositar juntos estos residuos de naturaleza química tan diferente se recogen lixiviados alcalinos y con bajas concentraciones de contaminantes hasta que la columna deja de drenar soluciones por completo. La interrupción de la lixiviación se produce por el desarrollo de un *hardpan*, como consecuencia de la precipitación preferencial de fases neoformadas (aragonito, jarosita y ferrihidrita) en la interfase entre ambos materiales. Esta costra actúa como una barrera física que aísla a los residuos mineros de los procesos de lixiviación y/o meteorización, previniendo la oxidación de los sulfuros y la producción de AMD. Además, la precipitación de ferrihidrita también supone la microencapsulación de la pirita.

El desarrollo del *hardpan* en la columna 5 puede reflejar la evolución de las columnas 2 y 3 en el transcurso del tiempo. De hecho, en estas columnas la precipitación de otras fases neoformadas (yeso y jarosita), además de ferrihidrita, en las interfases entre las cenizas volantes y el lodo pirítico parece corresponderse con el inicio de formación de un *hardpan*, proceso que será completado por evolución natural. Aunque no tan drástica como en la columna 5, el inicio de formación de costras relativamente duras en ambos experimentos ha provocado una disminución

de la permeabilidad que probablemente terminaría con el aislamiento completo del lodo pirítico de la columna 2 y de la mitad inferior de la columna 3.

La formación de un *hardpan* en la interfase entre un residuo minero y una sustancia alcalina ha sido demostrada en numerosos trabajos de investigación. Sin embargo, el uso de las cenizas volantes para este fin tiene un doble interés: es un residuo a escala mundial y tiene un fuerte carácter puzolánico, es decir, en presencia de agua reacciona químicamente formando minerales (aragonito en la columna 2 y 5 y yeso en la columna 3) con propiedades cementantes. Por tanto, el uso de este residuo alcalino también facilitaría el aislamiento de los residuos mineros del entorno ambiental, lo que también podría suponer el cese en la producción de drenajes ácidos.

En definitiva, la adición de cenizas volantes de la Central Térmica de Los Barrios al lodo pirítico de Cueva de la Mora ha supuesto un tratamiento efectivo en el laboratorio para erradicar los contaminantes tóxicos que se liberan durante la oxidación del residuo minero. Aunque estos resultados son muy preliminares, resultan muy alentadores e invitan a una mayor investigación a escala real de campo. Un tratamiento en campo igual de eficaz supondría la restauración de los ambientes mineros de la FPI y el descenso de contaminantes que son transportados por los ríos Odiel y Tinto hasta el Estuario de Huelva y al Golfo de Cádiz. El coste económico de la operación podría ser incluso relativamente bajo debido al carácter residual de las cenizas y a la proximidad existente entre la central de Los Barrios y la FPI, lo cual abarataría el coste de transporte de este eficaz residuo alcalino.

BIBLIOGRAFÍA

- Aagaard P. y Helgeson H. C. (1982). Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions. I. Theoretical considerations. *American Journal of Science* 282, 237-285.
- Aballe, M., López, J., Badía, J.M. y Adeva, P. (1996). *Microscopía Electrónica de Barrido y Microanálisis por Rayos X*. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Editorial Rueda, Madrid, 476 p.
- Alonso, J. L. (1990). *Orígenes, tipos y caracterización de las cenizas volantes*. Centro de Estudios y Experimentación de Obras Públicas. MOPU, Madrid, 67 p.
- Alonso-Chaves, F.M., García-Navarro, E. y Camacho, M.A. (1999). Deformación progresiva de la Zona Sudportuguesa: Plegamiento y cizallamiento de secuencias multicapa. *Geogaceta* 25, 11-14.
- Ayala, J., Blanco, F., García, P., Rodríguez, P. y Sancho, J. (1998). Asturias (Spanish) fly ash as heavy metals removal materials. *Fuel* 77, 1147-1154.
- Ayora, C., Taberner, C., Saaltink, M.W. y Carrera, J. (1998). The genesis of dedolomites: a discussion based on reactive transport modelling. *Journal of Hydrology* 209, 346-365.
- Barrante, J.R. (1974). *Applied Mathematics for Physical Chemistry*. Prentice-Hall.
- Bigham, J.M. y Nordstrom, D.K. (2000). Iron and aluminium hydroxysulfates from acid sulfate waters. En Alpers, C.N., Jambor, J.L. y Nordstrom, D.K. (Eds.): *Sulfate Minerals: crystallography, geochemistry and environmental significance*. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, vol. 40, pp. 351-403.
- Blowes, D.W. (1990). *The geochemistry, hydrogeology and mineralogy of decommissioned sulfide tailings: A Comparative Study*. PhD Thesis. University of Waterloo, Ontario, Canada.
- Blowes, D.W., Ptacek, C.J., Benner, S.G., McRae, C.W.T., Bennett, T.A. y Puls, R.W. (2000). Treatment of inorganic contaminants using permeable reactive barriers. *Journal of Contaminant Hydrology* 45, 123-137.

- Blowes, D.W., Ptacek, C.J., Jambor, J.L. y Weisner, C.G. (2004). The geochemistry of acid mine drainage. En Lollar, B.S., Holland, H.D. y Turekian, K.K. (Eds.): *Treatise on Geochemistry. Environmental Geochemistry*, vol. 9, pp. 149-204.
- Borrego, J., Morales, J.A., de la Torre, M.L. y Grande, J.A. (2002). Geochemical characteristic of heavy metal pollution in surface sediments of the Tinto and Odiel river estuary (southwestern Spain). *Environmental Geology* 41, 785-796.
- Bosbach, D., Hall, C. y Putnis, A. (1998). Mineral precipitation and dissolution in aqueous solution: in-situ microscopic observations on barite (001) with atomic force microscopy. *Chemical Geology* 151, 143-160.
- Brake, S.S., Jensen, R.R. y Mattox, J.M. (2003). Effects of coal fly ash amended soils on trace element uptake in plants. *Environmental Geology* 45, 680-689.
- Brunauer, S., Emmett, P. y Teller, E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of American Chemical Society* 60, 309-319.
- Cai, M.F., Dang, Z., Chen, Y.W. y Belzile, N. (2005). The passivation of pyrrhotite by surface coating. *Chemosphere* 61, 659-667.
- Cajaraville, M.P., Bebianno, M.J., Blasco, J., Porte, C., Sarasquete, C. y Viarengo, A. (2000). The use of biomarkers to assess the impact of pollution in coastal environments of the Iberian Peninsula: a practical approach. *Science of the Total Environment* 247, 295-311.
- Caldeira, C.L., Ciminellia, V.S.T., Dias, A. y Osseo-Asare, K. (2003). Pyrite oxidation in alkaline solutions: nature of the product layer. *International Journal of Mineral Processing* 72, 373-386.
- Cama, J. (1998). Cinètica de la reacció de dissolució de l'esmectita: llei experimental i modelització. Tesis doctoral. Universidad de Barcelona, Barcelona.
- Cama, J., Ayora, C., Querol, X. y Ganor J. (2005). Dissolution kinetics of synthetic zeolite NaP1 and its implication to zeolite treatment of contaminated waters. *Environmental Science and Technology* 39, 4871-4877.

- Cánovas, C.R., Olías, M., Nieto, J.M. y Sarmiento, A.M. (2005). Water quality in two rivers affected by AMD: the Tinto and Odiel rivers (SW Spain). En: Proceedings of Processing and Disposal of Mineral Industry Waste 2005 (PDMIW). Falmouth, UK, 12-15 June 2005.
- Chermak, J.A. y Runnells, D.D. (1997). Development of chemical caps in acid rock drainage environments. *Mining Engineering* 49, 93-97.
- Chou, L. y Wollast, R. (1985). Steady state kinetics and dissolution mechanism of albite. *American Journal of Science* 285, 963-993.
- Ciminelli, V.S.T. y Osseo-Asare, K. (1995). Kinetics of pyrite oxidation in sodium carbonate solutions. *Metallurgical and Materials Transactions B-Process Metallurgy and Materials Processing Science* 26B, 209-218, 677-685.
- Colmer, A.R. y Hinkle, M.E. (1947). The role of microorganisms in acid mine drainage – a preliminary report. *Science* 106, 253-256.
- Cortina, J.L., Lagreca, I., De Pablo, J., Cama, J. y Ayora, C. (2003). Passive In Situ Remediation of Metal-Polluted Water with Caustic Magnesia: Evidence from Column Experiments. *Environmental Science and Technology* 37, 1971-1977.
- Dermatas, D. y Meng, X. (2003). Utilization of fly ash for stabilization/solidification of heavy metal contaminated soils. *Engineering Geology* 70, 377-394.
- Ding, M., Geusebroek, M. y van der Sloot, H.A. (1998). Interface precipitation affects the resistance to transport in layered jarosite/fly ash. *Journal of Geochemical Exploration* 62, 319-323.
- Ding, M., Schuiling, R.D. y van der Sloot, H.A. (2002). Self-sealing isolation and immobilization: a geochemical approach to solve the environmental problem of waste acidic jarosite. *Applied Geochemistry* 17, 93-103.
- Domènech, C. (2001). Meteorització del llot pirític que resta en els sòls afectats pel trencament de la bassa minera d'Aznalcóllar. Tesis doctoral. Universidad Politécnica de Cataluña, Barcelona.
- Domènech, C., De Pablo, J. y Ayora, C. (2002a). Oxidative dissolution of pyritic sludge from the Aznalcóllar mine (SW Spain). *Chemical Geology* 190, 339-353.

- Domènech, C., Ayora, C. y De Pablo, J. (2002b). Sludge weathering and mobility of contaminants in soil affected by the Aznalcóllar tailing dam spill (SW Spain). *Chemical Geology* 190, 355-370.
- Elbaz-Poulichet, F., Morley, N.H., Cruzado, A., Velasquez, Z., Achterberg, E.P. y Braungardt, C.B. (1999). Trace metal and nutrient distribution in an extremely low pH(2.5) riverestuarine system, the Ria of Huelva (South-West Spain). *Science of the Total Environment* 227, 73-83.
- Elbaz-Poulichet, F., Braungardt, C., Achterberg, E., Morley, N., Cossa, D., Beckers, J.M., Nomerange, P., Cruzado, A. y Leblanc, M. (2001). Metal biogeochemistry in the Tinto-Odiel rivers (Southern Spain) and in the Gulf of Cadiz: a synthesis of the results of TOROS project. *Continental Shelf Research* 21, 1961-1973.
- Elberling, B., Nicholson, R.V., Reardon, E.J. y Tibble, P. (1994). Evaluation of sulphide oxidation rates: a laboratory study comparing oxygen fluxes and rates of oxidation product release. *Canadian Geotechnical Journal* 31, 375-383.
- Evangelou, V.P. (1995). *Pyrite Oxidation and Its Control*. CRC Press, Boca Raton, FL.
- Evangelou, V.P. (2001). Pyrite microencapsulation technologies: Principles and potential field application. *Ecological Engineering* 17, 165-178.
- Evangelou, V.P. y Huang, H. (1993). Infrared spectroscopic evidence of an Iron(II)-carbonate complex on the surface of pyrite. *Spectrochimica Acta* 50A, 1333-1340.
- Evangelou, V.P. y Zhang, Y.L. (1995). A review: pyrite oxidation mechanisms and acid mine drainage prevention. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 25, 141-199.
- Evangelou, V.P., Seta, A.K. y Holt, A. (1998). Potential role of bicarbonate during pyrite oxidation. *Environmental Science and Technology* 32, 2084-2091.
- Farah, A., Hmidi, N., Moskalyk, R., Amaratunga, L.M. y Tombalakian, A.S. (1997). Numerical modelling of the effectiveness of sealants in retarding acid mine drainage from mine waste rock. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 36(4), 241-250.

- Fornasiero, D., Li, F., Ralston, J. y Smart, R.S.C. (1994). Oxidation of galena surfaces: I. X-ray photoelectron spectroscopic and dissolution kinetics studies. *Journal of Colloid and Interface Science* 164, 333-344.
- Funes, V., Alhama, J., Navas, J.I., López-Barea, J. y Peinado, J. (2006). Ecotoxicological effects of metal pollution in two mollusc species from the Spanish South Atlantic littoral. *Environmental Pollution* 139, 214-223.
- Goldhaber, M.B. (1983). Experimental study of metastable sulfur oxyanion formation during pyrite oxidation at pH 6-9 and 30°C. *American Journal of Science* 283, 193-217.
- Hedin, R.S., Nairn, R.W. y Kleinmann, R.L.P. (1994). Passive treatment of coal mine drainage. US Bureau of Mines IC-9389, Washington, DC, 2-35.
- Helgeson, H.L. y Kirkham, D.H. (1974). Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures. II: Debye-Hückel parameters for activity coefficients and relative partial molal properties. *American Journal of Science* 274, 1199-1261.
- Hemmings, R.T. y Berry, E.E. (1988). On the glass in coal fly ashes: Recent advances. En: *Proceedings of Materials Research Symposium*, pp. 3-38.
- Holmes, P.R. y Crundwell, F.K. (2000). The kinetics of the oxidation of pyrite by ferric ions and dissolved oxygen: an electrochemical study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64, 263-274.
- Hood, Y.A. (1991). The kinetics of pyrite oxidation in marine systems. PhD Thesis. University of Miami, FL.
- Hudson-Edwards, K., Schell, C. y Macklin, M.G. (1999). Mineralogy and geochemistry of alluvium contaminated by metal mining in the Río Tinto area, southwest Spain. *Applied Geochemistry* 14, 1015-1030.
- ICOLD (1996). A Guide to Tailings Dams and Impoundments: Design, Construction, Use and Rehabilitation. International Commission on Large Dams, Bulletin (United Nations Environment Programme) no. 106, 239 pp.
- 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.

- Jurjovec, J., Ptacek, C.J. y Blowes, D.W. (2002). Acid neutralization mechanisms and metal release in mine tailings: A laboratory column experiment. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66, 1511-1523.
- Kalyoncu, R.S. (2000). Coal Combustion Products. US Geological Survey Minerals Yearbook 2000.
- Kepler, D.A. y McCleary, E.C. (1994). Successive alkalinity producing systems (SAPS) for the treatment of acidic mine drainage. En: Proceedings of the International Land Reclamation and Mine Drainage Conference and the Third International Conference on the Abatement of Acidic Drainage, Pittsburgh, PA, April 1994, vol. 1, pp. 195-204.
- Kleinmann, R.L.P. (1990). Acid mine drainage in the United States. En: Proceedings of the First Midwestern Region Reclamation Conference.
- Langmuir, D. (1997). *Aqueous Environmental Geochemistry*. Prentice-Hall, Upper Saddle River, NJ.
- Lasaga, A.C. (1981). Rate laws in chemical reactions. En Lasaga, A.C. y Kirkpatrick, R.J. (Eds.): *Kinetics of Geochemical Processes*. *Reviews in Mineralogy*, vol. 8, pp. 1-68.
- Lasaga, A.C. (1984). Chemical kinetics of water-rock interactions. *Journal of Geophysical Research* 89, 4009-4025.
- Lasaga, A.C., Soler, J.M., Burch, T.E. y Nagy, K.L. (1994). Chemical weathering rate laws and global geochemical cycles. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58, 2361-2386.
- Lichtner, P.L. (1988). The quasi-stationary state approximation to coupled mass transport and fluid-rocks interaction in a porous medium. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 52, 143-165.
- Lowson, R.T. (1982). Aqueous oxidation of pyrite by molecular oxygen. *Chemical Reviews* 82, 461-497.
- Manz, O.E. (1997). Worldwide production of coal ash and utilization in concrete and other products. *Fuel* 76, 691-696.
- Mayer, K.U., Benner, S.G. y Blowes, D.W. (1999). The reactive transport model MIN3P: application to acid mine drainage and treatment - Nickel Rim Mine Site, Sudbury, Ontario.

- En: Proceedings of Sudbury '99, Conf. Mining and the Environment II, Sudbury, Canada, 13-15 September 1999, pp. 145-154.
- Mayer, K.U., Blowes, D.W. y Frind, E.O. (2000). Numerical modeling of acid mine drainage generation and subsequent reactive transport. En: ICARD 2000 – Proceedings from the Fifth International Conference on Acid Rock Drainage. Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc., Littleton, Colorado, 21-24 May 2000, pp. 135-141.
- McCreadie, H., Blowes, D.W., Ptacek, C.J. y Jambor, J.L. (2000). The influence of reduction reactions and solids composition on pore-water arsenic concentrations. *Environmental Science and Technology* 34, 3159-3166.
- McGregor, R.G., Blowes, D.W., Jambor, J.L. y Robertson, W.D. (1998). The solid-phase controls on the mobility of heavy metals at the Copper Cliff tailings area, Sudbury, Ontario, Canada. *Journal of Contaminant Hydrology* 33, 247-271.
- McGregor, R.G. y Blowes, D.W. (2002). The physical, chemical and mineralogical properties of three cemented layers within sulphide-bearing mine tailings. *Journal of Geochemical Exploration* 76, 195-207.
- McKibben, M.A. (1984). Kinetics of aqueous oxidation of pyrite by ferric ion, oxygen and hydrogen peroxide from pH 1-4 and 20-40 °C. Ph.D. Thesis. Pennsylvania State University.
- Megía, A. (1998). Generadores de vapor para centrales térmicas. En Lapuerta, M. y Hernández, J. J. (Eds.): *Tecnologías de la combustión*. Universidad de Castilla-La Mancha, colección Ciencia y Tecnología, 382 pp.
- Moreno, N. (2002). Valoración de cenizas volantes para la síntesis de zeolitas mediante extracción de sílice y conversión directa. Tesis doctoral. Universidad Politécnica de Cataluña, Barcelona.
- Morral, F.R. (1990). "A mini-history of the Rio Tinto (Spain) region." *The Canadian Institute of Mining and Metallurgy Bulletin* 83, 150-154.
- Moses, C.O. y Herman, J.S. (1991). Pyrite oxidation at circumneutral pH. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55, 471-482.

- Moses, C.O., Nordstrom, D.K., Herman, J.S. y Mills, A.L. (1987). Aqueous pyrite oxidation by dissolved oxygen and ferric iron. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51, 1561-1571.
- Murad, E., Schwertmann, U., Bigham, J.M. y Carlson, L. (1994). Mineralogical characteristics of poorly crystallized precipitates formed by oxidation of Fe(II) in acid sulphate waters. En Alpers, C.N. y Blowes, D.W. (Eds.): *Environmental Geochemistry of Sulphide Oxidation*. American Chemical Society Symposium Series 550, pp. 190-200.
- Mylona, E., Xenidis, A. y Paspaliaris, I. (2000). Inhibition of acid generation from sulphidic wastes by the addition of small amounts of limestone. *Mineral Engineering* 13, 1161-1175.
- Nagy, K.L., Blum, A.E. y Lasaga A.C. (1991). Dissolution and precipitation kinetics of kaolinite at 80°C and pH 3: The dependence on solution saturation state. *American Journal of Science* 291, 649-686.
- Nicholson, R.V. (1994). Iron-sulfide oxidation mechanisms: laboratory studies. En Jambor, J.L. y Blowes, D.W. (Eds.): *Short course handbook on environmental geochemistry of sulfide mine wastes*. Mineralogical Association of Canada, Waterloo, Canada, pp. 163-183.
- Nicholson, R.V., Gillham, R.W. y Reardon, E.J. (1988). Pyrite oxidation in carbonate-buffered solution: 1. Experimental kinetics. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 52, 1077-1085.
- Nicholson, R.V., Gillham, R.W. y Reardon, E.J. (1990). Pyrite oxidation in carbonate-buffered solution: 2. Rate control by oxide coatings. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54, 395-402.
- Nocete, F. (2004). *Odiel: proyecto de investigación arqueológica para el análisis de la desigualdad social en el suroeste de la Península Ibérica*. Monografías de Arqueología, Consejería de Cultura, Junta Andalucía.
- Nocete, F., Sáez, R., Nieto, J.M., Cruz-Auñón, R., Cabrero, R., Alex, E. y Bayona, M.R. (2005). Circulation of silicified oolitic limestone blades in South-Iberia (Spain and Portugal) during the third millennium B.C.: an expression of a core/periphery framework. *Journal of Anthropological Archaeology* 24, 62-81.
- Nordstrom, D.K. (1982). Aqueous pyrite oxidation and the consequent formation of secondary iron minerals. En Hossner, L.R., Kittrick, J.A. y Fanning, D.F. (Eds.): *Acid Sulfate*

- Weathering: Pedogeochemistry and Relationship to Manipulation of Soil Minerals. Soil Science Society of America Press, Madison, WI, vol. 46, pp. 37-56.
- Nordstrom, D.K. y Ball, J.W. (1986). The geochemical behaviour of aluminium of acidified surface waters. *Science* 232, 40-41.
- Nordstrom, D.K. y Southam, G. (1997). Geomicrobiology of sulphide mineral oxidation. En Banfield, J.F. y Nealson, K.H. (Eds.): *Geomicrobiology: Interactions between Microbes and Minerals*. Reviews in Mineralogy, vol. 35, pp. 361-390.
- Nordstrom, D.K. y Alpers, C.N. (1999). Geochemistry of acid mine waters. En Plumlee, G.S. y Logsdon, M.J. (Eds.): *The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits*. Society of Economic Geologists Inc., Littleton, DC, vol. 6A, pp. 133-157.
- Olías, M., Nieto, J.M., Sarmiento, A.M., Cerón, J.C. y Cánovas, C.R. (2004). Seasonal water quality variations in a river affected by acid mine drainage: the Odiel River (South West Spain). *Science of the Total Environment* 333, 267-281.
- Parker, G. y Robertson, A. (1999). Acid Drainage. A critical review of acid generation from sulfide oxidation: Processes, treatment and control. Australian Minerals & Energy Environment Foundation, Occasional Paper no. 11, 227 pp.
- Parkhurst, D.L. (1995). User guide to PHREEQC - a computer program for speciation, reaction-path, advective-transport, and inverse geochemical calculations. US Geological Survey Water Resources Investigation Report 95-4227, Lakewood, Colorado, 143 pp.
- Pérez López, J.M. (1994). Las calcinaciones al aire libre: «Las Teleras». Los conflictos sociales de febrero de 1888. Causas y consecuencias. Catálogo monográfico nº 1. Fundación Río Tinto. Minas de RíoTinto.
- Phipps, T.T., Fletcher, J.J., Fiske, W. y Skousen, J.G. (1991). A methodology for evaluating the costs of alternative AMD treatment systems. En: *Proceedings of the 12th Annual West Virginia Surface Mine Drainage Task Force Symposium*.
- Poss, J.R. (1978). "Rio Tinto, treasure of the ages: mining from 1100 B.C. to present." *World Mining* September 137-139.

- Potgieter-Vermaak, S.S., Potgieter, J.H., Monama, P. y Van Grieken, R. (2006). Comparison of limestone, dolomite and fly ash as pre-treatment agents for acid mine drainage. *Minerals Engineering* 19, 454-462.
- Querol, X., Umaña, J.C., Alastuey, A., Bertrana, C., Lopez-Soler, A. y Plana, F. (1999). Physicochemical Characterization of Spanish Fly Ashes. *Energy Sources* 21, 883-898.
- Querol, X., Umaña, J.C., Alastuey, A., Ayora, C., Lopez-Soler, A. y Plana, F. (2001a). Extraction of soluble major and trace elements from fly ash in open and closed leaching systems. *Fuel* 80, 801-813.
- Querol, X., Umaña, J.C., Plana, F., Alastuey, A., Lopez-Soler, A., Medinaceli, A., Valero, A., Domingo, M.J. y Garcia-Rojo, E. (2001b). Synthesis of zeolites from fly ash at pilot plant scale. Examples of potential applications. *Fuel* 80, 857-865.
- Querol, X., Moreno, N., Umaña, J.C., Alastuey, A., Hernández, E., Lopez-Soler, A. y Plana, F. (2002). Synthesis of zeolites from coal fly ash: an overview. *International Journal of Coal Geology* 50, 413-423.
- Rayment, G.E. y Higginson, F.R. (1992). *Australian Laboratory Handbook of Soil and Water Chemical Methods*, Chapter 10. Inkata Press.
- Rimstidt, J.D. y Barnes, H.L. (1980). The kinetics of silica-water reactions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 44, 1683-1699.
- Rimstidt, J.D. y Vaughan, D.J. (2003). Pyrite oxidation: A state-of-the-art assessment of the reaction mechanism. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67, 873-880.
- Rodríguez-Ariza, A., Abril, N., Navas, J.I., Dorado, G., López-Barea, J. y Pueyo, C. (1992). Metal, mutagenicity, and biochemical studies on bivalve molluscs from Spanish coasts. *Environmental and Molecular Mutagenesis* 19, 112-124.
- Rodríguez-Ariza, A., Peinado, J., Pueyo, C. y López-Barea, J. (1993). Biochemical indicators of oxidative stress in fish from polluted littoral areas. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 50, 2568-2573.
- Rothenberg, B. y Blanco Freijeiro, A. (1981). *Studies in ancient mining and metallurgy in South-west Spain: explorations and excavations in the province of Huelva*. London.

- Rubin, J. (1983). Transport of reacting solutes in porous media: relation between Mathematical nature of problem formulation and chemical nature of reactions. *Water Resources Research* 19(5), 1231-1252.
- Ruiz, M.J., Carrasco, R., Pérez-López, R., Sarmiento, A.M. y Nieto, J.M. (2003a). Optimización del análisis de elementos mayores y traza mediante UN-ICP-OES en muestras de drenaje ácido de mina. En: *Proceedings IV Iberian Geochemical Meeting, University of Coimbra, Coimbra, Portugal, 14-18 July 2003*, pp. 402-404.
- Ruiz, M.J., Carrasco, R., Pérez-López, R., Sarmiento, A.M. y Nieto, J.M. (2003b). Calibración de un estándar natural para el análisis de muestra de drenaje ácido de minas (AMD) mediante UN-ICP-OES. En: *Proceedings IV Iberian Geochemical Meeting, University of Coimbra, Coimbra, Portugal, 14-18 July 2003*, pp. 414-416.
- Saaltink, M., Benet, I. y Ayora, C. (1997). RETRASO, Fortran Code for Solving 2D Reactive Transport of Solutes, Users's guide. E.T.S.I. Caminos, Canales y Puertos, Universidad Politécnica de Cataluña e Instituto de Ciencias de la Tierra, CSIC.
- Saaltink, M.W., Domènech, C., Ayora, C. y Carrera, J. (2000). Characterisation of oxidation sulphide minerals by means of laboratory experiments and modeling studies. En Bjerg, P.L., Engesgaard, P. y Krom, T.D. (Eds.): *Groundwater 2000*. Balkema, Rotterdam-Brookfield, pp. 187-188.
- Saaltink, M.W., Domènech, C., Ayora, C. y Carrera, J. (2002). Modelling the oxidation of sulphides in an unsaturated soil. En Younger, P.L. y Robins N.S. (Eds.): *Mine Water Hydrology and Geochemistry. Special Publication 198*. The Geological Society of London, pp. 187-204.
- Saaltink, M.W., Ayora, C., Stuyfzand, P.J. y Timmer, H. (2003). Analysis of a deep well recharge experiment by calibrating a reactive transport model with field data. *Journal of Contaminant Hydrology* 65, 1-18.
- Saaltink, M.W., Batlle, F., Ayora, C., Carrera, J. y Olivella, S. (2004). RETRASO, a code for modeling reactive transport in saturated and unsaturated porous media. *Geologica Acta* 2, 235-251.

- Sáez, R., Pascual, E., Toscano, M. y Almodóvar, G.R. (1999). The Iberian type of volcano-sedimentary massive sulphide deposits. *Mineralium Deposita* 34, 549-570.
- Sáez, R., Nocete, F., Nieto, J.M., Capitán, M.A. y Rovira, S. (2003). The extractive metallurgy of copper from Cabezo Juré, Huelva, Spain: chemical and mineralogical study of slags dated to the Third Millennium B.C. *Canadian Mineralogist* 41, 627-638.
- Sáinz, A., Grande, J.A., De la Torre, M.L. y Sánchez-Rodas, D. (2002). Characterisation of sequential leachate discharges of mining waste rock dumps in the Tinto and Odiel rivers. *Journal of Environmental Management* 64, 345-353.
- Sáinz, A., Grande, J.A. y De la Torre, M.L. (2004). Characterisation of heavy metal discharge into the Ria of Huelva. *Environment International* 30, 557-566.
- Salas, J. y Ayora, C. (2004). Groundwater chemistry of the Okélobondo uraninite deposit area (Oklo, Gabon): two-dimensional reactive transport modelling. *Journal of Contaminant Hydrology* 69, 115-137.
- Salkield, L.U. (1987). A technical history of the Rio Tinto mines: some notes on exploitation from pre-Phoenician times to the 1950s, *The Institution of Mining and Metallurgy*.
- Sánchez-España, J., López Pamo, E., Santofimia, E., Aduvire, O., Reyes, J. y Baretino, D. (2005). Acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt (Odiel river watershed, Huelva, SW Spain): geochemistry, mineralogy and environmental implications, *Applied Geochemistry* 20, 1320-1356.
- Sand, W., Gehrke, T., Jozsa, P.G. y Schippers, A. (2001). (Bio)chemistry of bacterial leaching-direct vs. indirect bioleaching. *Hydrometallurgy* 59, 159-175.
- Sarasquete, C., Gonzalez de Canales, M.L., Blasco, J., Capeta da Silva, D., Arellano, J.M. y Gutierrez, M. (1997). Histochemical distribution and accumulation of trace metals in the heart of green and normal *Crassostrea angulata* specimens from different southwest Spanish coasts. *European Journal of Histochemistry* 41, 139-148.
- Schermerhorn, L.J.G. (1971). An outline stratigraphy of the Iberian Pyrite Belt. *Boletín Geológico y Minero* 82 (3/4), 239-268.

- Schippers, A. y Sand, W. (1999). Bacterial leaching of metal sulfides proceeds by two indirect mechanisms via thiosulfate or via polysulfides and sulfur. *Applied and Environmental Microbiology* 65, 319-321.
- Serrano, J., Viñas, L. y López Fernández, A.J. (1995). Proyecto de regeneración de los ríos Tinto y Odiel (Huelva). *Tecnoambiente* 53, 53-56.
- Singer, P.C. y Stumm, W. (1970). Acid mine drainage: The rate-determining step. *Science* 167, 1121-1123.
- Skoog, D.A., West, D.M. y Holler, F.J. (1996). *Fundamentals of Analytical Chemistry*. Saunders College Publishing, Philadelphia, 870 p.
- Skousen, J., Rose, A., Geidel, G., Foreman, J., Evans, R. y Hellier, W. (1998). *A Handbook of Technologies for the Avoidance and Remediation of Acid Mine Drainage*. Acid Drainage Technology Initiative (ADTI). National Mine Land Reclamation Center, Morgantown, WV, 131 p.
- Smith, E.E. y Shumate, K.S. (1970). Sulfide to sulfate reaction mechanisms. *Water pollution control series*. 14010 FPS 02/70. USEPA, Washington, DC.
- Sobek, A.A., Schuller, W.A., Freeman, J.R. y Smith, R.M. (1978). Field and laboratory methods applicable to overburdens and minerals. EPA 600/2-78-054. Environmental Protection Agency, Washington, DC.
- Soong, Y., Fauth, D.L., Howard, B.H., Jones, J.R., Harrison, D.K., Goodman, A.L., Gray, M.L. y Frommell, E.A. (2006). CO₂ sequestration with brine solution and fly ashes. *Energy Conversion and Management* 47, 1676-1685
- Steeffel, C.I. y Lasaga, A.C. (1994). A coupled model for transport of multiple chemical species and kinetic precipitation/dissolution reactions with application to flow in single phase hydrothermal systems. *American Journal of Science* 294, 529-592.
- Steeffel, C.I., DePaolo, D.J. y Lichtner, P.C. (2005). Reactive transport modeling: An essential tool and a new research approach for the Earth sciences. *Earth and Planetary Science Letters* 240, 539-558.

- Stoffregen, R.E., Alpers, C.N. y Jambor, J.L. (2000). Allunite-jarosite crystallography, thermodynamics, and geochronology. En Alpers, C.N., Jambor, J.L. y Norstrom, D.K. (Eds.): Sulfate Minerals: crystallography, geochemistry and environmental significance. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, vol. 40, pp. 453-479.
- Strömberg, B. y Banwart, S. (1999). Weathering kinetics of waste rock from the Aitik copper mine, Sweden: scale dependent rate factors and pH controls in large column experiments. *Journal of Contaminant Hydrology* 39, 59-89.
- Stumm, W. y Sulzberger, B. (1992). The cycling of iron in natural environments: Considerations based on laboratory studies of heterogeneous redox processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56, 3233-3257.
- Turner, D. y McCoy, D. (1990). Anoxic alkaline drain treatment system, a low cost acid mine drainage treatment alternative. En Graves, D.H. y DeVore, R.W. (Eds.): *Symp. Surface Mining Hydrology, Sedimentology and Reclamation*, Lexington, KY, pp. 73-75.
- Tyler, G., Carrasco, R., Nieto, J.M., Pérez-López, R., Ruiz, M.J. y Sarmiento, A.M. (2004a). Optimization of major and trace element determination in acid mine drainage samples by ultrasonic nebulizer-ICP-OES (USN-ICP-OES). Pittcon 2004 Conference (Chicago, USA). CD-ROM, Abst. # 9000-1000.
- Tyler, G., Dubuisson, C., Ruiz, M.J., Carrasco, R., Sánchez-Rodas, D., Pérez-López, R., Sarmiento, A.M. y Nieto, J.M. (2004b). Optimization of major and trace element determination in acid mine drainage water samples by USN-ICP-OES. CETAC Technologies Application Notes, "U-5000AT+": http://www.cetac.com/anotes/appnotespdf/U5000_MineDrainagePoster.pdf
- Umaña, J.C. (2002). Síntesis de zeolitas a partir de cenizas volantes de centrales termoeléctricas de carbón. Tesis doctoral. Universidad Politécnica de Cataluña, Barcelona.
- USEPA, 1994. Water quality standards handbook. 2nd ed. Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency, Office of Water EPA-823-B-94-005.
- USEPA, 1999. National recommended water quality criteria-correction. Washington, DC: Environmental Protection Agency, Office of Water EPA-822-Z-99-001.

- Van der Sloot, H.A., Pereboom, D., McGregor, R., Stegmann, J. y Taat, J. (1995). Properties of self-forming and self-repairing seals. En Christensen, T.H., Cossu, R., Stegmann, R. (Eds.): Proceedings of the 5th Landfill Symposium, Siting, Lining, Draining and Landfill Mechanics, Sardinia, vol. II, pp. 131-141.
- Vandiviere, M.M. y Evangelou, V.P. (1998). Comparative testing between conventional and microencapsulation approaches in controlling pyrite oxidation. *Journal of Geochemical Exploration* 64, 161-176.
- Viñas, L. y López Fernández, A. (1994). Corrección medioambiental de impactos de origen minero en la Cuenca del Odiel. *Residuos* 3, 67-71.
- Walter, A.L., Frind, E.O., Blowes, D.W., Ptacek, C.J. y Molson, J.W. (1994a). Modeling of multicomponent reactive transport in groundwater 1. Model development and evaluation. *Water Resources Research* 30(11), 3137-3148.
- Walter, A.L., Frind, E.O., Blowes, D.W., Ptacek, C.J. y Molson, J.W. (1994b). Modeling of multicomponent reactive transport in groundwater 2. Metal mobility in aquifers impacted by acid mine tailings discharge. *Water Resources Research* 30(11), 3149-3158.
- Warren, I.H. (1956). The generation of sulphuric acid from pyrite by pressure leaching. *Australian Journal of Applied Science* 7, 346-358.
- Watzlaf, G.R. (1997). Passive treatment of acid mine drainage in down-flow limestone systems. En: Proceedings of the 14th Annual National Meeting of the American Society of Surface Mining and Reclamation, pp. 611-622.
- Webster, J.G., Nordstrom, D.K. y Smith, K.S. (1994). Transport and natural attenuation of Cu, Zn, As and Fe in the acid mine drainage of Leviathan and Bryant Creeks. En Alpers, C.N. y Blowes, D.W. (Eds.): Environmental geochemistry of sulfide oxidation. ACS Symposium series, vol. 550, pp. 244-260.
- Whiston, C. (1987). X-Ray Methods. Analytical Chemistry by Open Learning. Chippenham, Wiltshire, 426 p.

- Wieland, E., Wehrli, B. y Stumm, W. (1988). The coordination chemistry of weathering: III. A generalization on the dissolution rates of minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 52, 1969-1981.
- Wiersma, C.L. y Rimstidt, J.D. (1984). Rates of reaction of pyrite and marcasite with ferric iron at pH 2. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48, 85-92.
- Williamson, M.A. y Rimstidt, J.D. (1994). The kinetics and electrochemical rate-determining step of aqueous pyrite oxidation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58, 5443-5454.
- Wolery, T.J. (1992). EQ3NR. A computer program for geochemical aqueous speciation-solubility calculations (version 7.0). Lawrence Livermore Laboratory URCL-MA-110662 PTIII.
- Wunderly, M.D., Blowes, D.W., Frind, E.O. y Ptacek, C.J. (1996). Sulfide mineral oxidation and subsequent reactive transport of oxidation products in mine tailings impoundments: a numerical model. *Water Resources Research* 32(10), 3173-3187.
- Xie, A., Shen, Y., Li, X., Yuan, Z., Qiu, L., Zhang, C. y Yang, Y. (2006). The role of Mg^{2+} and Mg^{2+} /amino acid in controlling polymorph and morphology of calcium carbonate crystal. *Materials Chemistry and Physics*, en prensa.
- Younger, P.L. (2002). A reducing and alkalinity-producing system (RAPS) for the passive treatment of acidic, aluminium-rich leachates emanating from revegetated colliery spoil materials at Bowden Close, County Durham. En: *Proceedings of the CL:AIRE Annual Project Conference, Imperial College, London, 11 April 2002, Paper 7, 21 pp.*
- Younger, P.L., Banwart, S.A. y Hedin, R.S. (2002). *Mine water: Hydrology, Pollution, Remediation*. Kluwer, Dordrecht.

ANEXOS

ANEXO I. METODOLOGÍAS Y TÉCNICAS ANALÍTICAS

ANEXO I. METODOLOGÍAS Y TÉCNICAS ANALÍTICAS

A1.1. INTRODUCCIÓN

La elaboración de la tesis ha sido posible gracias a una amplia variedad de técnicas analíticas (Fluorescencia de Rayos X, Difracción de Rayos X, Microscopía Electrónica de Barrido, Espectrometría Óptica de Emisión con fuente de Plasma Acoplado por Inducción, etc.). La metodología analítica ha sido especificada en cada capítulo, sin embargo, no han sido detallados diversos aspectos de relativa importancia y que pueden facilitar la lectura de la tesis a una persona ajena a la química analítica.

El principal objetivo del Anexo I es describir todos los aspectos analíticos que puedan ayudar a la comprensión de los resultados obtenidos. Con esta finalidad, en la primera parte de este anexo se detallan las condiciones operacionales utilizadas, así como una breve descripción de los principios operativos de análisis, de las diferentes técnicas empleadas para la caracterización del lodo pirítico de Cueva de la Mora y de las cenizas volantes de la Central Térmica de Los Barrios presentada en el Capítulo 2; incluyendo además el protocolo utilizado para el cálculo de los potenciales de acidificación y neutralización de ambos residuos. Mientras que en la segunda parte, se describen las condiciones operacionales y el fundamento teórico de las técnicas empleadas para el análisis

de cationes en las soluciones de salida y para la caracterización mineralógica de los materiales después de cada ensayo, en los experimentos presentados en los Capítulos 3, 4, 5 y 6.

A1.2. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA, MINERALÓGICA Y FÍSICA DE LOS MATERIALES

A1.2.1. Composición química

El análisis composicional de los materiales se ha efectuado por vía seca mediante la técnica de Fluorescencia de Rayos X (FRX). La marca del equipo utilizado es BRUKER modelo Pioneer perteneciente a los Servicios Centrales de Investigación y Desarrollo de la Universidad de Huelva.

A1.2.1.1. Fundamento analítico de la FRX

La Espectroscopia de Fluorescencia de Rayos X es la técnica empleada para conocer la composición química elemental de una sustancia cristalina o amorfa. Un esquema del funcionamiento de un equipo de FRX se muestra en la Figura A1.1.

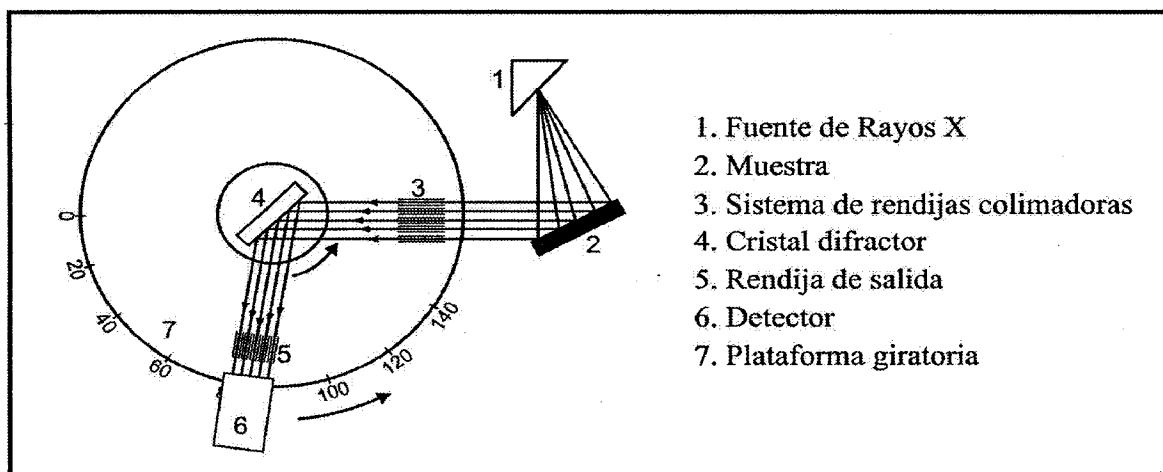


Fig. A1.1. Esquema que ilustra el fundamento analítico de un equipo de Fluorescencia de Rayos X (FRX).

En esta técnica la muestra es finamente pulverizada y se comprime en una pastilla esférica o bien se funde para la obtención de una perla esférica. El fundamento consiste en hacer impactar un haz de rayos X procedente de un tubo de rayos X sobre el disco de muestra. Estos rayos X pueden ser absorbidos o dispersados por el material. La energía de rayos X que se absorbe da

lugar a la generación de un espectro de emisión de rayos X constituido por un gran número de líneas espectrales con longitudes de onda (λ) características para cada uno de los elementos de la muestra (Whiston, 1987). La resolución del espectro en sus componentes espectrales o identificación de cada una de las longitudes de onda (λ) características se consigue por medio de un cristal difractor (constituido por planos atómicos cuyo espaciado d es conocido) y un detector de rayos X. El cristal difractará los distintos valores de λ de los rayos X que le inciden según la ecuación de Bragg, si bien el fenómeno de difracción se explicará con más detalle en la técnica de Difracción de Rayos X. La concentración de cada elemento se detecta midiendo la intensidad de la energía asociada a cada transición electrónica.

A1.2.1.2. Parámetros operacionales y preparación de la muestra

La potencia que alcanza el equipo de fluorescencia utilizado es de hasta 4 kw, pero como el tipo de análisis establecido fue el semicuantitativo, lo que supone constantes variaciones en el amperaje y voltaje del equipo durante todo el tiempo de trabajo, no se especifican el resto de condiciones operacionales. La preparación del lodo pirítico y de las cenizas volantes consistió en la elaboración de una pastilla mediante una prensa MIGNON, para lo cual se mezclaron 0.6 g de muestra y 0.1 g de ácido bórico fino (HBO_2).

A1.2.2. Balance ácido-base

A1.2.2.1. Potencial de acidificación (AP)

El potencial de acidificación (AP) del lodo pirítico se ha calculado en base a la siguiente expresión (Ec. A1.1):

$$AP(\text{kgH}_2\text{SO}_4 / \text{tonelada}) = 30.6 \cdot S(\%) \quad \text{Ec. A1.1}$$

donde S es el porcentaje de azufre que está contenido en los sulfuros. En el lodo pirítico el 73% aproximadamente de la muestra son sulfuros mientras que un 10% está representando por barita. En función de la concentración de Ba se puede estimar la concentración de S que se dispone en el sulfato, y por tanto, la concentración de S que se haya contenido en los sulfuros del lodo.

A1.2.2.2. Potencial de neutralización (ANC)

El potencial de neutralización (ANC) de las cenizas volantes se ha determinado mediante el método de valoración ácido-base propuesto por Sobek et al. (1978). Los reactivos necesarios para el desarrollo experimental son:

- Soluciones de hidróxido sódico 0.1 M y 0.5 M. En función del número de Fizz se emplea una u otra. Estas soluciones se estandarizaron con bicarbonato sódico.
- Soluciones de ácido clorhídrico 1 M y 0.5 M elaboradas a partir de ácido clorhídrico calidad análisis al 37% fumante. La utilización de una o de otra también depende del número de Fizz. El ácido clorhídrico fue estandarizado con el hidróxido sódico.
- Ácido clorhídrico al 25% a partir de ácido clorhídrico calidad análisis al 37% fumante.

El procedimiento analítico es el siguiente:

- 1) Realizar el test de Fizz, el cual consiste en añadir un par de gotas de ácido clorhídrico al 25% a 0.5 g de muestra. Éste sirve para estimar la presencia de carbonatos en función de la efervescencia que hagan cuando reaccionen con el ácido. En la siguiente tabla se muestra el número de Fizz en función de la reacción observada:

Nº DE FIZZ	CRITERIO
0	No se produce efervescencia
1	Reacción mínima, unas pocas burbujas por segundo
2	Burbujeo activo con pequeñas salpicaduras
3	Burbujeo muy activo además de substanciales salpicaduras de ácido

- 2) Pesar 2.0 g de cada muestra en frascos cónicos de 250 mL.
- 3) En función del número de Fizz obtenido se le añade una determinada cantidad de ácido clorhídrico con una determinada molaridad.

Nº DE FIZZ	Vol. HCl (mL)	Molaridad HCl
0	20	0.1
1	40	0.1
2	40	0.5
3	80	0.5

- 4) Calentar el frasco a una temperatura cercana a la ebullición agitándolo ocasionalmente hasta que no se desprenda gas. Es un paso imprescindible en muestras con carbonatos, pero en las cenizas volantes la ausencia de estos minerales hace que no se desprenda gas de las muestras y simplemente se han dejado una hora a 70 °C para asegurar que se produzcan todas las reacciones de neutralización.
- 5) Llevar el volumen obtenido a 125 mL usando agua Millipore MQ (18.2 MΩ).
- 6) Ebullición el contenido durante un minuto, y posteriormente enfriar a temperatura ligeramente superior a la temperatura ambiente.
- 7) Cubrir el frasco con *parafilm* y dejarlo enfriar a temperatura ambiente.
- 8) Valorar el contenido con hidróxido sódico a la misma molaridad que la del ácido hasta un pH 7.

El cálculo del ANC se ha realizado en base a la siguiente ecuación (Ec. A1.2):

$$ANC(kgH_2SO_4 / tonelada) = [(A \cdot B) - (C \cdot D)] \cdot 49 / P \quad \text{Ec. A1.2}$$

donde A es la concentración de HCl (M), B es el volumen de HCl añadido (mL), C es la concentración de NaOH (M), D es el volumen de NaOH utilizado en la valoración (mL) y P es el peso de la muestra (g).

A1.2.3. Composición mineralógica

La determinación de la composición mineral del lodo pirítico, de las cenizas volantes y de la arena silíceas se ha realizado mediante Difracción de Rayos X (DRX) utilizando un difractor de polvo BRUKER S8 Advance, disponible en los Servicios Centrales de Investigación y Desarrollo de la Universidad de Huelva.

A1.2.3.1. Fundamento analítico de la DRX

La difracción es un fenómeno que se produce cuando una radiación electromagnética incide sobre una superficie organizada en elementos espaciados regularmente a intervalos aproximadamente similares a la longitud de onda de la radiación, generándose de esta forma la

separación del rayo incidente en una serie de haces que se dispersan en todas direcciones (cono de difracción). El dispositivo que produce este fenómeno se llama rejilla de difracción. Los minerales son sólidos cristalinos constituidos por átomos ordenados que actúan como rejillas tridimensionales capaces de difractar una radiación de corta longitud de onda tal como la de los rayos X (Whiston, 1987).

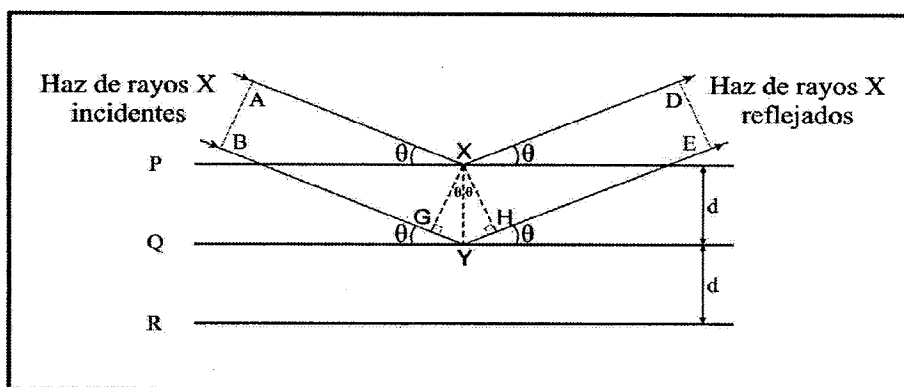


Fig. A1.2. Ley de Bragg.

Cuando un haz de rayos X incide según un ángulo θ sobre un sólido cristalino formado por planos cristalográficos (P, Q, R,...cuya separación d es constante) se produce la difracción cumpliéndose además la ley de Bragg (Fig. A1.2). El incremento de distancia que recorre el rayo B con respecto al A está expresado por la siguiente ecuación (Ec. A1.3):

$$GY + YH = 2 \cdot d \cdot \text{sen} \theta = n \lambda$$

Ec. A1.3

Para que se produzca difracción y se cumpla la ley de Bragg, los dos rayos incidentes interferirán constructivamente cuando el incremento de distancia que recorre el inferior sea igual a la longitud de onda (λ) o a un múltiplo de ella ($n\lambda$). En esto se basan los principios analíticos tanto de la Difracción de Rayos X como de la Fluorescencia de Rayos X.

La Figura A1.3 muestra el esquema general de un equipo de Difracción de Rayos X. La aplicación fundamental de estos equipos es la identificación cualitativa de la composición mineralógica de una muestra policristalina en polvo.

Una fuente emite un haz monocromático de rayos X que inciden sobre una muestra (que rota) sufriendo un proceso de difracción. Los rayos difractados (sólo los que cumplan la ley de Bragg) tras converger mediante un sistema de rendijas llegan a un detector donde son identificados. El sistema de detección también rota captando la intensidad y el ángulo que forma cada rayo difractado con el incidente. Estos parámetros ofrecen información de la estructura cristalina

(conociendo λ y θ obtenemos d) y de la composición de cada uno de los cristales de la muestra, permitiendo así su identificación.

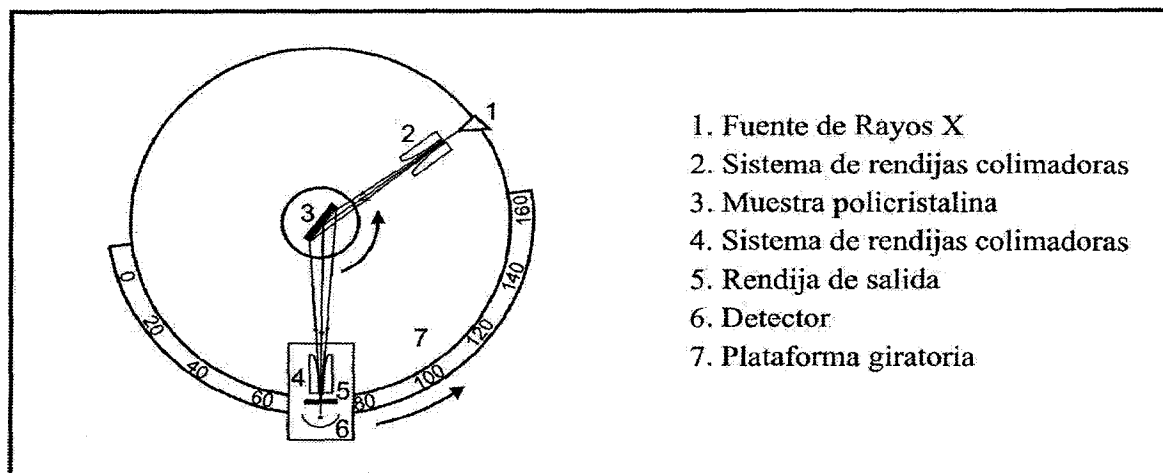


Fig. A1.3. Esquema que ilustra el fundamento analítico de un equipo de Difracción de Rayos X (DRX).

A1.2.3.2. Parámetros operacionales

Las condiciones instrumentales de trabajo empleadas en el equipo de DRX utilizado están resumidas en la Tabla A1.1.

Tabla A1.1. Parámetros operacionales del difractor de polvo.

DIFRACTÓMETRO BRUKER S8 Advance	
Potencia del equipo	hasta 3 KW
Material del ánodo	Cu
Ángulo de inicio ($^{\circ}2\theta$)	5.00
Ángulo de finalizado ($^{\circ}2\theta$)	75.00
Intervalo de análisis ($^{\circ}2\theta$)	0.020
Tiempo por cada parada de análisis (s)	0.5

A1.2.4. Análisis morfológico

El análisis de la morfología de las muestras se ha llevado a cabo mediante un microscopio electrónico de barrido (SEM) JEOL JSM-5410 con un espectrómetro de dispersión de energía (EDS) marca OXFORD LINK. Este equipo pertenece a los Servicios Centrales de Investigación

y Desarrollo de la Universidad de Huelva. Esta técnica también ha permitido la identificación de los minerales minoritarios presentes en el lodo pirítico que no han podido ser determinados mediante Difracción de Rayos X.

A1.2.4.1. Fundamento analítico del SEM-EDS

El microscopio electrónico de barrido (*scanning electron microscope* o SEM) es una técnica microscópica que se fundamenta en registrar las señales producidas cuando un haz de electrones interacciona con la superficie de un sólido (Fig. A1.4) (Aballe et al., 1996). La fuente o cañón de electrones es un filamento de wolframio que emite electrones libres cuando alcanza elevadas temperaturas al hacerle pasar una corriente eléctrica. El cañón actúa como cátodo de forma que los electrones son acelerados entre el cátodo y un ánodo, y en ese trayecto se focalizan y se convierten en un haz de sección transversal muy pequeña por acción de un sistema de lentes condensadoras. El haz incide sobre un punto determinado de la muestra estableciéndose una correspondencia entre la información que se obtiene en esa interacción y el brillo de una pantalla de televisión. Un sistema de barrido hace recorrer al haz toda la superficie obteniéndose así la información punto a punto, que en conjunto definen una imagen. En el interior del equipo se hace el vacío ya que el haz de electrones acelerado aunque puede propagarse en el aire, interaccionaría con las moléculas existentes.

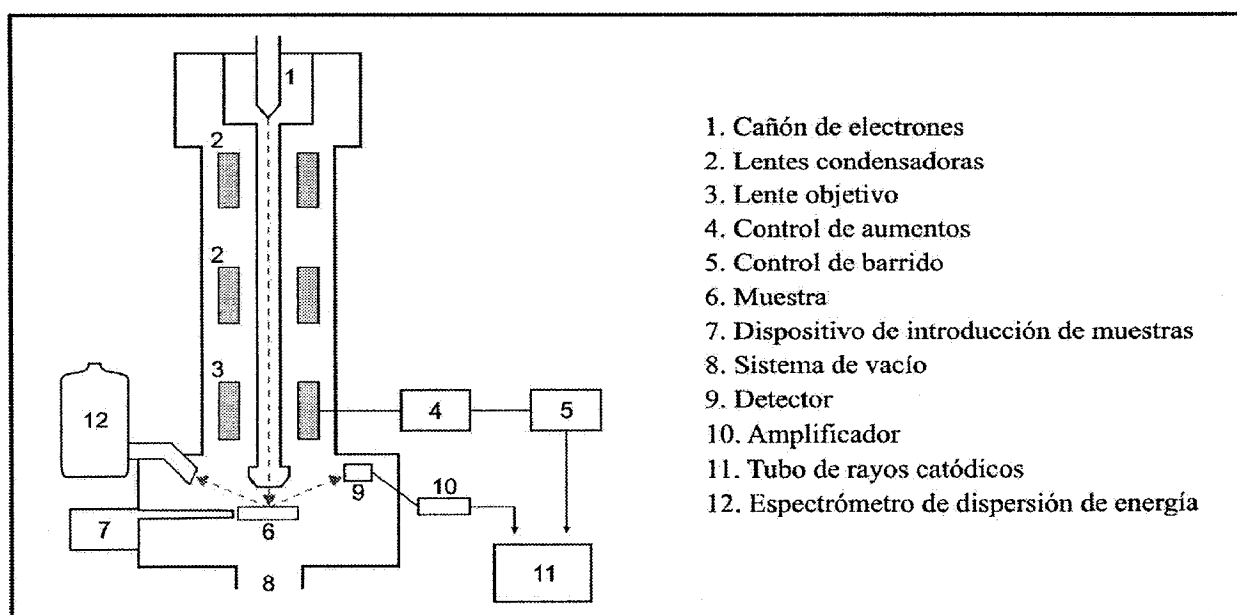


Fig. A1.4. Esquema que ilustra el fundamento analítico de un microscopio electrónico de barrido con un sistema de dispersión de energía (SEM-EDS).

Las señales que recoge el detector y que se producen al incidir los electrones sobre la muestra son varias: electrones retrodispersados, electrones secundarios, electrones transmitidos, electrones absorbidos, luz visible, rayos X... Las imágenes en el SEM se suelen obtener recogiendo los electrones retrodispersados y los secundarios. Además el estudio de la señal de rayos X ofrece información sobre la composición del punto donde incide el haz. Cuando los electrones chocan contra la muestra los átomos se excitan y al relajarse emiten energía en forma de rayos X. La detección de esta radiación se hace por medio de un espectrómetro de dispersión de longitudes de onda (EDLO) o de dispersión de energía (EDS). Mientras que el EDLO detecta la longitud de onda característica que emite cada elemento, seleccionándola mediante un cristal difractor (similar a la Fluorescencia de Rayos X), el EDS analiza la intensidad de la corriente de electrones que se produce cuando los fotones inciden con la muestra mediante un detector de Si (Li). Este último es el que tiene instalado el microscopio electrónico ubicado en los Servicios Centrales de la Universidad de Huelva.

A1.2.4.2. Parámetros operacionales

Las condiciones instrumentales con las que el equipo trabajó se muestran en la Tabla A1.2.

Tabla A1.2. Parámetros operacionales del microscopio electrónico de barrido.

MICROSCOPIO JEOL JSM-5410	
Material del cátodo	Filamento W
Voltaje de aceleración	20 keV
Corriente de sonda	3.7×10^{-10} A
Diámetro de haz	22 nm
Distancia de trabajo	20 mm

Para el análisis cuantitativo de EDS se han elegido las líneas espectrales de los siguientes elementos: K S, K Fe, K Cu, K Zn, K Al, K Si, K K, K Ca, K Mg, L y M Pb, K Na, K Mn, K Ti, K As, K Ni y L Ba, calibrados todos ellos con los siguientes patrones: barita, hierro metálico, cobre metálico, zinc metálico, corindón, wollastonita, ortosa, apatito, periclasa, telurio de plomo, jadeita, manganeso metálico, titanio metálico, arseniuro de indio, níquel metálico y barita respectivamente.

A1.2.5. Distribución de tamaño de grano

La distribución del tamaño de grano del lodo pirítico, de las cenizas volantes y de la arena silícea se ha realizado en húmedo mediante un analizador de partículas de dispersión láser modelo MALVERN Mastersizer 2000 disponible en el departamento de Geología de la Universidad de Huelva.

A1.2.5.1. Fundamento analítico del analizador de partículas por dispersión láser

El analizador de partículas utilizado permite la determinación de la distribución del tamaño de partículas aplicando la teoría de dispersión láser propuesta por Mie. El fundamento analítico se basa en el estudio de la dispersión de la luz de un láser cuando interacciona con las partículas de una muestra. La pauta real de dispersión de la luz por un campo de partículas es detectada por una unidad óptica constituida por una serie de lentes receptoras. Cada tamaño de partículas tendrá su propia pauta característica de dispersión que es distinta a la de otro tamaño, lo cual permite su identificación. En general, el ángulo de difracción de la luz es inversamente proporcional al tamaño de la partícula (Fig. A1.5).

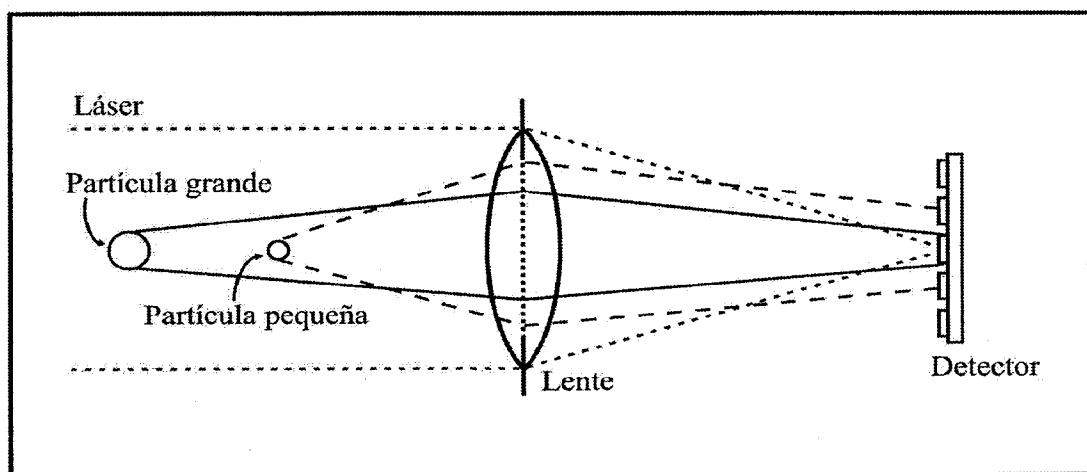


Fig. A1.5. Esquema que ilustra la dispersión láser por partículas de diferente tamaño.

En la mayor parte de los equipos de dispersión láser se utiliza un láser de poca potencia de He-Ne como fuente de luz coherente monocromática ($\lambda=0.63$ mm). Los detectores suelen ser una diapositiva de Si fotosensible muy fina que dispone de un número óptimo de detectores discretos (16-50).

A1.2.5.2. Parámetros operacionales

En el modelo Mastersizer 2000, además del láser He-Ne, incorpora una fuente de luz azul adicional ($\lambda=0.466$ nm) para incrementar la resolución en la región submicrónica. El rango de tamaño de partículas está comprendido entre 2 μm y 0.02 μm . Cada muestra se determinó por triplicado durante 30 s, con descansos de 10 s entre medidas, con un rango de oscurecimiento comprendido entre 10 y 20%, y una velocidad de agitación de la muestra húmeda de 15000-2000 rpm.

A1.2.6. Análisis del área superficial B.E.T.

El análisis del área superficial de las muestras se ha realizado utilizando el método de adsorción y desorción de gases en la superficie de un sólido Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T.) mediante un equipo MICROMERITICS (ASAP 2000) disponible en los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Barcelona.

A1.2.6.1. Fundamento analítico del método BET

El método Brunauer-Emmett-Teller (1938) es utilizado para conocer el área superficial de una muestra sólida. El fundamento teórico de la técnica consiste en que conocida la cantidad de un gas adsorbido en la superficie de un sólido y el área que ocupa una de las moléculas de gas adsorbidas, es posible estimar el área superficial del sólido.

El proceso de adsorción puede ser físico, mediante fuerzas débiles de Van de Waals, o bien químico, mediante enlaces químicos superficiales más fuertes. En el caso de la adsorción física, las moléculas de gas pueden originar una monocapa sobre la superficie del sólido, pero además las interacciones intermoleculares entre el gas de la monocapa y el resto de moléculas de gas pueden originar una segunda capa. Mientras que en la adsorción química, sólo es posible la formación de una monocapa.

La representación del volumen de gas adsorbido frente a la presión a temperatura constante define una isoterma de adsorción. Las isotermas del tipo I suponen la formación de una monocapa, mientras que las isotermas de tipo II son isotermas multicapa. Brunauer et al. (1938) definieron una isoterma multicapa denominada isoterma BET para el cálculo del área superficial de un sólido.

A1.2.6.2. Parámetros operacionales

El área superficial se midió por medio de la adsorción y desorción de nitrógeno en las muestras previamente secadas y desgasificadas a 150 °C durante 10 h y en condiciones de vacío de 0.1 mm de Hg. La isoterma de absorción de N₂ utilizada para el cálculo del área BET fue de 5 puntos.

A1.3. ANÁLISIS QUÍMICOS DE LAS SOLUCIONES DE SALIDA

Las concentraciones de cationes de las soluciones de salida de los diferentes experimentos realizados durante el desarrollo de la tesis se han analizado mediante espectroscopía óptica de emisión con fuente de plasma acoplado por inducción (ICP-OES). No obstante, se han utilizado dos equipos diferentes. Las soluciones de salida de los ensayos de los Capítulos 3 y 4 han sido analizadas mediante un THERMO JARRELL ASH Iris Advantage ER/S perteneciente al Instituto Ciencias de la Tierra Jaume Almera (CSIC, Barcelona). Mientras que los análisis de cationes de las soluciones de salida de los Capítulos 5 y 6 se han realizado mediante un equipo Jobin Yvon (JY ULTIMA 2) que se encuentra disponible en los Servicios de Centrales de Investigación y Desarrollo de la Universidad de Huelva.

A1.3.1. Fundamento analítico del ICP-OES

La espectroscopía óptica de emisión con fuente de plasma acoplado por inducción (ICP-OES) es una técnica espectroscópica de emisión atómica (AES) donde la muestra se vaporiza y se excita mediante energía térmica suministrada por un plasma compuesto de argón (Skoog et al., 1996). Un plasma es una mezcla gaseosa conductora que contiene elevadas concentraciones de cationes y electrones. En el caso del plasma de argón, al aplicar una fuente de potencia sobre dicho gas, éste sufre un proceso de ionización generando cationes y sus electrones correspondientes. Los iones de argón son capaces de absorber suficiente energía como para mantener un estado de plasma con temperaturas muy elevadas (de 6000 a 10.000 °K) que favorecen los procesos de excitación y emisión atómica de todos los elementos de la tabla periódica.

Existen diversas fuentes de potencia para conseguir un plasma de argón; el modelo empleado utiliza un generador de radiofrecuencia o plasma acoplado por inducción (ICP) (Fig. A1.6). Esta fuente está constituida por tres tubos concéntricos de cuarzo por los que circula el argón. Una

bobina de inducción de radiofrecuencia, colocada en el extremo superior del tubo externo, es la que provoca la ionización del gas y la generación de un campo magnético (H; Fig. A1.6) que acota el movimiento de los iones y de los electrones resultantes. El movimiento limitado de ambos es el que produce un calentamiento óhmico.

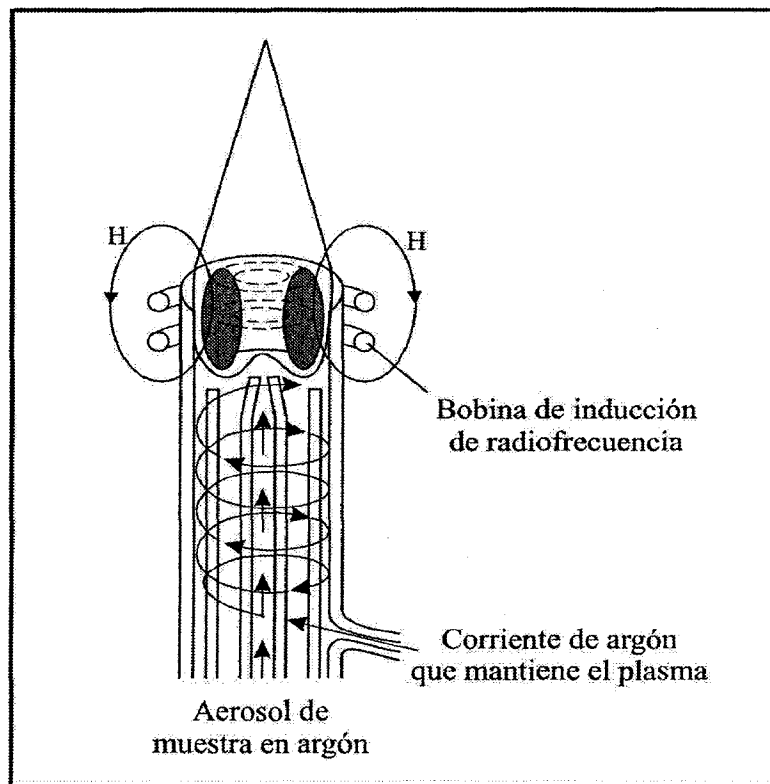


Fig. A1.6. Esquema que ilustra una fuente de plasma acoplado por inducción (ICP).

El flujo de gas argón y de muestra líquida a través de un nebulizador genera un aerosol que se inyecta en el ICP, y que circula por el tubo más interno de éste. Cuando el analito llega al plasma sufre un proceso de atomización, excitación y emisión de radiación (más eficaces que en llama).

El espectro de emisión se enfoca sobre la rendija de entrada de un espectrómetro en donde se dispersa en sus longitudes de ondas componentes. Los elementos ópticos permiten hacer una selección dentro de la descarga de la fuente y se elimina así la necesidad de mover la fuente en conjunto. Cuando la radiación alcanza la rendija de salida del espectrómetro llega a un fotodetector sensible que la detecta. El espectro de emisión emitido por el analito sirve para determinar la composición elemental y la concentración de cada uno de los elementos identificados.

A1.3.2. Parámetros operacionales

Los parámetros operacionales de los dos ICP-OES utilizados para el análisis de las muestras son los que se observan en la Tabla A1.3.

Tabla A1.3. Parámetros operacionales del ICP-OES THERMO JARRELL ASH y del JOBIN YVON.

	THERMO JARRELL ASH	JOBIN YVON
Condiciones de plasma		
Potencia de Rf	1150 W	1200 W
Flujo de muestra	1.85 ml/min	2.5 ml/min
Altura de antorcha	15 mm	15 mm
Flujo de gases		
Gas del Plasma	15 L/min	15 L/min
Gas Auxiliar	0.5 L/min	0.5 L/min
Gas POP (Purga paso óptico)	2 L/min	0.2 L/min (Sheath Gas)
Gas de Nebulización	0.65 L/min	0.7 L/min
Condiciones del Espectrómetro		
Monocromador	Prisma 21°+ECHELLE 52.6 líneas/mm	1000D (Doble red difracción)
Longitud focal	381 mm	1000 mm
Ancho de rendija de entrada	50x100 µm (<270 nm) y 45 µm (>270 nm)	20 nm

Como se comentó en los Capítulos 5 y 6, para el análisis de las muestras mediante el ICP-OES Jobin Yvon (JY ULTIMA 2) se elaboró un método especial para la determinación de cationes mayoritarios y trazas en aguas ácidas de mina publicado en varios trabajos de investigación (Ruiz et al., 2003a,b y Tyler et al., 2004a,b) (ver Anexo V).

A1.4. CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA DE LOS ENSAYOS DESPUÉS DE LOS EXPERIMENTOS

La caracterización mineralógica de los residuos reaccionados después de cada experimento se realizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS). Al igual que sucede con el ICP-OES, los ensayos fueron realizados con dos microscopios diferentes. Por un lado, para los ensayos de los Capítulos 3 y 4 se utilizó un SEM-EDS JEOL JSM-840 disponible en los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Barcelona, mientras que los ensayos de los Capítulos 5 y 6 se caracterizaron con un SEM-EDS JEOL JSM-5410 perteneciente a los Servicios Centrales de Investigación y Desarrollo de la Universidad de Huelva.

Esta técnica también ha sido utilizada para el análisis morfológico del lodo pirítico y de las cenizas volantes (apartado A1.2.4), por lo que los principios operativos ya han sido descritos anteriormente. Además, el equipo utilizado para los Capítulos 5 y 6 (JEOL JSM-5410) fue el mismo que el empleado para la caracterización de los materiales, utilizándose las mismas condiciones operacionales (apartado A1.2.4.2).

Las condiciones de análisis utilizadas con el equipo JEOL JSM-840 se describen en la Tabla A1.4.

Tabla A1.4. Parámetros operacionales del microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-840.

MICROSCOPIO JEOL JSM-840	
Material del cátodo	Filamento W
Voltaje de aceleración	15 keV
Corriente de sonda	1 nA
Diámetro de haz	> 50 nm
Distancia de trabajo	39 mm

ANEXO II. RESULTADOS EXPERIMENTALES

ANEXO II. RESULTADOS EXPERIMENTALES

En este anexo se presentan los parámetros físicos (pH, conductividad...) y químicos (concentración de cationes analizada mediante ICP-OES) de las soluciones de salida de todos los experimentos realizados para la elaboración de la tesis. En las Tablas A2.1 – A2.4 se muestran los resultados de los experimentos de flujo continuo del Capítulo 3; en las Tablas A2.5 – A2.7 se indican los resultados para el experimento de lixiviación de cenizas volantes y las columnas saturadas del Capítulo 4; en las Tablas A2.8 – A2.11 se presentan los resultados para las cuatro columnas no saturadas del Capítulo 5; y en la Tabla A2.12 se indican los resultados para la columna no saturada de oxidación rápida del Capítulo 6.

El azufre (S) liberado de la oxidación de piritita mayoritariamente se encuentra como sulfato acuoso (SO_4^{2-}) según la reacción de oxidación y la especiación realizada en los modelos termodinámicos. Por ello, al describir los resultados se mencionan indistintamente S y SO_4^{2-} , además en molaridad realmente es la misma cantidad. En cambio, las siguientes tablas hacen referencia a SO_4^{2-} en mg L^{-1} , que es el total de S en mg L^{-1} analizado por ICP-OES multiplicado por 3 (peso molecular de SO_4^{2-} dividido entre el peso molecular de S).

Tabla A2.1. Parámetros físicos y químicos de las soluciones de salida del experimento de flujo continuo sin agitación y con lodo pirítico sin lavar (LDP-25-1) del Capítulo 3.

<i>Output</i>	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Tiempo (h)	0.0	22.5	46.7	73.7	116.6	140.5	164.3	189.7	214.2	284.6	308.1	332.2	356.0
Vel. de flujo (mL min ⁻¹)	0.047	0.049	0.048	0.047	0.047	0.048	0.048	0.048	0.048	0.048	0.049	0.048	0.048
pH	8.79	8.93	8.79	8.92	8.83	8.87	8.86	8.91	8.84	8.85	8.91	8.79	8.87
<i>Concen. (mg L⁻¹)</i>													
Al	0.072	0.049	0.031	0.019	0.019	0.025	0.015	0.029	0.015	0.022	0.017	0.018	0.021
As	0.002	0.049	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.003	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Ba	0.029	0.042	0.049	0.053	0.045	0.053	0.063	0.078	0.083	0.097	0.092	0.099	1.001
Ca	5.289	1.014	0.226	0.095	0.062	0.054	0.053	0.038	0.050	0.038	0.035	0.045	0.039
Cu	0.009	0.005	0.003	0.004	n.d.	0.002	0.006	0.006	0.001	0.004	0.002	0.004	0.003
Fe	0.223	0.026	0.008	0.003	0.005	0.003	0.004	0.004	0.004	0.004	0.003	0.003	0.003
K	0.523	0.135	0.077	0.063	0.072	0.089	0.052	0.068	0.064	0.100	0.071	0.083	0.089
Mg	0.070	0.020	0.012	0.010	0.007	0.007	0.006	0.004	0.008	0.004	0.005	0.007	0.004
Na	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pb	0.036	0.017	0.004	0.002	0.012	0.005	0.007	0.016	0.010	0.019	0.016	0.005	0.002
SO ₄ ²⁻	181.0	46.0	16.1	12.8	11.6	8.4	7.3	5.5	4.5	3.5	2.4	1.4	0.9
Si	0.09	0.19	0.26	0.36	0.47	0.48	0.53	0.53	0.52	0.46	0.47	0.38	0.51
Zn	0.023	0.001	0.001	0.004	0.0004	0.0004	0.001	0.001	0.002	0.001	0.001	0.001	0.001

n.d.- no detectado

Tabla A2.2. Parámetros físicos y químicos de las soluciones de salida del experimento de flujo continuo con agitación y con lodo piritico sin lavar (LDP-25-2) del Capítulo 3.

<i>Output</i>	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
Tiempo (h)	0.0	22.4	46.6	73.5	116.4	140.4	164.2	189.5	214.1	284.5	308.9	332.4	356.7	383.1	479.5	503.3	524.6	551.6	
Vel. de flujo (mL min⁻¹)	0.048	0.050	0.049	0.049	0.049	0.049	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	
pH	8.92	8.83	8.87	8.87	8.86	8.91	8.79	8.93	8.80	8.88	8.91	9.00	8.77	8.83	8.89	8.87	8.80	8.83	
<i>Concen. (mg L⁻¹)</i>																			
Al	0.102	0.109	0.090	0.029	0.023	0.022	0.027	0.041	0.008	0.037	0.050	0.037	0.025	0.018	0.021	0.019	0.010	0.017	
As	0.001	0.005	0.057	0.011	0.018	0.023	0.028	0.018	0.024	0.012	0.011	0.023	0.018	0.032	0.011	0.010	0.021	0.013	
Ba	0.040	0.058	0.066	0.265	0.327	0.412	0.459	0.602	0.642	0.816	0.903	0.806	0.463	0.311	0.529	0.477	0.537	0.249	
Ca	2.645	1.498	1.072	0.176	0.072	0.083	0.078	0.107	0.155	0.162	0.151	0.162	0.041	0.003	0.010	0.012	0.020	0.009	
Cu	0.002	0.006	0.009	0.008	0.001	0.005	0.004	n.d.	0.003	0.007	0.002	0.002	0.004	0.003	0.003	0.006	0.003	0.001	
Fe	0.138	0.171	0.186	0.008	0.029	0.065	0.062	0.105	0.019	0.118	0.214	0.094	0.022	0.013	0.028	0.020	0.023	0.011	
K	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Mg	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
Na	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Pb	0.135	0.065	0.175	0.463	0.060	0.092	0.061	0.076	0.031	0.059	0.092	0.061	0.024	0.029	0.017	0.006	0.013	0.009	
SO₄²⁻	145.1	103.6	47.0	14.1	10.7	12.8	12.4	14.8	15.6	13.2	13.1	12.1	15.2	19.9	19.0	18.2	17.8	18.8	
Si	0.16	0.67	2.44	1.44	1.12	1.57	1.21	1.23	1.13	1.12	1.01	0.73	0.78	0.82	0.73	0.60	0.51	0.45	
Zn	0.011	0.005	0.003	0.009	0.001	0.002	0.002	0.002	0.0002	0.003	0.004	0.002	0.0005	0.003	0.001	0.001	0.0005	n.d.	

n.d.- no detectado

Tabla A2.3. Parámetros físicos y químicos de las soluciones de salida del experimento de flujo continuo sin agitación y con lodo pirítico lavado (LDP-25-3) del Capítulo 3 (Continúa).

<i>Output</i>	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Tiempo (h)	0.0	16.4	41.2	112.5	136.2	165.4	186.9	210.3	282.7	306.3	329.2	375.1	447.8	473.4
Vel. de flujo (mL min ⁻¹)	0.049	0.055	0.054	0.053	0.052	0.049	0.078	0.052	0.052	0.052	0.052	0.061	0.052	0.052
pH	8.92	8.92	8.91	8.91	8.87	8.90	8.91	8.80	8.84	8.95	8.89	8.87	8.81	9.00
<i>Concen. (mg L⁻¹)</i>														
Al	0.007	0.021	0.006	0.007	0.017	0.015	0.007	0.009	0.012	0.042	0.012	0.011	0.016	0.021
As	n.d.	n.d.	n.d.	0.005	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Ba	0.305	0.214	0.159	0.132	0.183	0.236	0.214	0.249	0.301	0.710	0.408	0.195	0.325	0.367
Ca	0.073	0.036	0.037	0.019	0.026	0.073	0.019	0.026	0.026	9.001	0.045	0.026	0.044	0.042
Cu	0.005	0.007	0.005	n.d.	0.001	n.d.	0.002	0.003	n.d.	0.003	0.003	0.007	0.005	0.007
Fe	0.011	0.013	0.003	0.004	0.005	0.003	0.004	0.004	0.003	0.001	0.003	0.003	0.003	0.004
K	0.556	0.229	0.143	0.088	0.106	0.090	0.106	0.157	0.201	0.162	0.236	0.226	0.181	0.194
Mg	0.010	0.009	0.006	0.007	0.003	0.013	0.004	0.005	0.006	0.010	0.002	0.005	0.006	0.009
Na	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pb	0.014	0.018	0.012	0.008	0.013	n.d.	0.019	0.012	n.d.	0.001	0.015	0.007	0.018	0.013
SO ₄ ²⁻	33.0	19.2	11.8	8.8	4.5	4.0	2.1	2.5	1.7	1.3	1.2	0.7	1.3	1.4
Si	0.53	0.59	0.60	0.72	0.64	0.65	0.45	0.56	0.44	0.36	0.35	0.20	0.31	0.37
Zn	0.0033	0.0007	n.d.	n.d.	0.0003	0.0263	0.0001	n.d.	n.d.	0.0001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

n.d.- no detectado

Tabla A2.3. Parámetros físicos y químicos de las soluciones de salida del experimento de flujo continuo sin agitación y con lodo pirítico lavado (LDP-25-3) del Capítulo 3.

<i>Output</i>	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28
Tiempo (h)	497.7	524.2	551.1	618.4	645.8	667.0	689.6	718.7	786.8	811.9	834.8	860.2	880.8	951.5
Vel. de flujo (mL min ⁻¹)	0.052	0.052	0.050	0.063	0.055	0.053	0.052	0.052	0.052	0.053	0.052	0.053	0.070	0.052
pH	8.77	8.83	8.89	8.87	8.80	8.88	8.91	8.94	8.83	8.89	8.87	8.80	8.88	8.82
<i>Concen. (mg L⁻¹)</i>														
Al	0.023	0.008	0.020	0.013	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.002	n.d.
As	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.001	n.d.	n.d.	n.d.	0.002	0.003	0.004	n.d.	n.d.
Ba	0.365	0.404	0.416	0.344	0.354	0.376	0.356	0.356	0.300	0.317	0.296	0.273	0.213	0.230
Ca	0.024	0.047	0.015	0.081	0.020	0.024	0.022	0.044	0.021	0.013	0.015	0.026	0.020	0.021
Cu	n.d.	0.004	0.001	0.006	0.002	0.005	0.007	n.d.	0.002	0.001	0.005	0.001	0.006	0.006
Fe	0.004	0.004	0.005	0.004	0.005	0.004	0.003	0.004	0.004	0.005	0.004	0.004	0.003	0.004
K	0.237	0.221	0.213	0.201	n.d.	0.090	0.068	0.047	0.060	0.093	0.140	0.132	0.159	0.137
Mg	0.004	0.014	0.005	0.027	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Na	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pb	0.033	0.016	0.006	0.010	0.004	0.004	n.d.	n.d.	n.d.	0.004	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
SO ₄ ²⁻	1.1	1.2	1.0	0.9	0.9	0.9	0.9	0.8	0.7	0.7	0.7	0.7	0.6	0.7
Si	0.30	0.37	0.30	0.21	0.22	0.23	0.22	0.21	0.17	0.24	0.18	0.19	0.18	0.17
Zn	0.0001	0.0019	0.0003	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.0005	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.0002

n.d.- no detectado

Tabla A2.4. Parámetros físicos y químicos de las soluciones de salida del experimento de flujo continuo con agitación y con lodo pirítico lavado (LDP-25-4) del Capítulo 3.

<i>Output</i>	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Tiempo (h)	0.0	16.4	41.2	112.6	136.3	165.4	187.0	210.3	282.8	306.3	329.2	375.1	447.8	473.4	497.7	524.2	551.1
Vel. de flujo (mL min⁻¹)	0.031	0.041	0.041	0.041	0.039	0.038	0.061	0.041	0.041	0.041	0.041	0.061	0.041	0.042	0.041	0.042	0.042
pH	8.87	8.86	8.91	8.83	8.81	8.92	8.91	8.79	8.80	8.89	8.83	8.84	8.83	8.97	8.75	8.97	8.81
<i>Concen. (mg L⁻¹)</i>																	
Al	0.025	0.078	0.014	0.010	0.017	0.014	0.009	0.007	0.019	0.007	0.009	0.014	0.020	0.049	0.012	0.015	0.018
As	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.003	n.d.	0.003	n.d.	n.d.	0.007	n.d.	0.001	n.d.
Ba	0.023	0.075	0.340	0.937	1.322	1.328	1.556	1.223	0.852	1.101	1.463	1.428	1.254	1.544	1.020	1.073	0.930
Ca	0.003	0.001	0.025	0.029	0.120	0.079	0.050	0.027	0.054	0.028	0.016	0.028	0.083	4.216	0.051	0.059	0.249
Cu	0.001	0.005	0.007	0.005	0.002	0.003	0.003	0.001	0.001	0.003	0.006	n.d.	n.d.	0.006	0.004	0.007	0.006
Fe	0.014	0.028	0.003	0.003	0.001	0.002	0.001	0.001	0.002	0.0002	0.001	0.007	0.003	0.003	0.004	0.002	0.001
K	0.342	0.293	0.176	0.182	0.120	0.148	0.090	0.134	0.173	0.175	0.083	0.098	0.217	0.050	0.166	0.177	0.843
Mg	0.011	0.010	0.008	0.007	0.025	0.009	0.004	0.003	0.007	0.006	0.001	0.003	0.015	0.016	0.006	0.020	0.036
Na	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pb	0.013	0.062	0.004	0.007	0.007	0.006	0.008	0.009	0.005	0.009	0.006	0.019	0.006	0.002	0.006	0.012	0.006
SO₄²⁻	80.2	49.8	17.6	9.2	7.6	7.9	6.1	15.3	23.7	24.2	24.8	23.0	24.3	21.9	23.1	23.7	23.0
Si	1.33	1.08	0.52	0.34	0.30	0.38	0.22	0.25	0.23	0.24	0.28	0.25	0.24	0.35	0.31	0.33	0.27
Zn	0.0007	0.0024	0.0004	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.0003	n.d.	n.d.	n.d.	0.0001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.0001

n.d.- no detectado

Tabla A2.5. Parámetros físicos y químicos de las soluciones de salida del experimento de lixiviación de cenizas volantes del Capítulo 4.

<i>Output</i>	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
Tiempo (h)	0.0	18.0	88.3	112.4	136.1	160.5	187.0	283.3	307.1	328.4	355.5	425.8	449.0	474.4	496.5	521.4	593.0	616.8	646.2	667.5	690.3	763.3
Vel. de flujo (mL min ⁻¹)	0.035	0.030	0.049	0.050	0.052	0.041	0.050	0.047	0.045	0.050	0.049	0.046	0.044	0.043	0.035	0.040	0.026	0.021	0.023	0.016	0.018	0.009
pH	12.29	10.03	9.98	9.98	9.88	10.00	10.31	10.36	10.39	10.38	10.27	10.40	10.38	10.33	10.33	10.20	10.33	10.25	10.25	10.27	10.1	10.18
<i>Concen. (mg L⁻¹)</i>																						
Al	2.307	1.760	2.847	2.964	2.338	2.548	2.842	2.652	1.760	2.044	2.098	1.902	1.122	1.054	1.429	1.309	1.018	0.834	0.752	0.590	1.211	0.708
As	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.001	n.d.	n.d.	n.d.	0.016	n.d.	0.003	n.d.	0.010	n.d.	n.d.	0.007	0.001	n.d.	0.002	n.d.	n.d.	n.d.
Ba	0.721	0.099	0.114	0.147	0.104	0.081	0.105	0.107	0.093	0.093	0.104	0.100	0.081	0.085	0.085	0.093	0.089	0.100	0.105	0.111	0.125	0.135
Ca	686.1	33.1	18.0	23.6	23.1	21.9	24.0	18.7	16.8	15.7	15.0	13.5	12.5	12.4	12.2	11.8	11.2	11.8	12.2	12.5	13.2	14.3
Cu	0.024	0.005	n.d.	n.d.	0.019	0.001	0.010	0.003	n.d.	0.005	0.000	0.006	0.005	0.002	0.004	0.001	0.003	0.001	n.d.	0.012	n.d.	0.004
Fe	0.136	0.028	0.021	0.036	0.019	0.008	0.007	0.008	0.005	0.007	0.005	0.008	0.003	0.003	0.003	0.002	0.003	0.004	0.005	0.006	0.004	0.003
K	4.868	0.696	0.724	1.019	0.553	0.264	0.293	0.297	0.313	0.213	0.098	0.299	0.170	0.122	0.125	0.174	0.198	0.173	0.337	0.335	0.351	0.551
Mg	n.d.	0.002	0.052	0.075	0.122	0.230	0.465	0.726	0.799	0.971	1.068	1.261	1.394	1.450	1.395	1.402	1.428	1.520	1.691	1.610	1.600	1.506
Na	5.555	0.446	0.433	0.343	0.190	0.124	0.147	0.157	0.097	0.130	0.091	0.092	0.069	0.057	0.065	0.062	0.070	0.192	0.583	0.199	0.222	0.356
Pb	0.635	0.063	0.045	0.090	0.072	0.000	0.000	0.013	0.009	0.002	0.016	0.004	n.d.	0.008	0.008	0.005	0.017	0.003	0.008	0.007	0.000	0.005
S	55.890	4.632	3.095	2.530	2.321	2.356	2.132	1.950	1.278	1.445	1.123	0.898	1.143	1.071	1.037	0.934	0.824	0.739	0.798	0.839	0.864	0.773
Si	0.3	6.3	7.9	7.5	5.7	5.3	5.2	4.6	4.1	4.2	4.3	4.1	3.4	3.4	3.6	3.5	3.3	3.4	3.4	3.3	3.5	3.3
Zn	0.029	0.025	0.027	0.027	0.028	0.004	0.004	0.006	0.002	0.004	0.003	0.005	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002	0.002	0.002	0.001	0.001

n.d.- no detectado

Tabla A2.6. Parámetros físicos y químicos de las soluciones de salida de la columna saturada I del Capítulo 4 (Continúa).

<i>Output</i>	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Tiempo (h)	0.0	2.7	26.1	46.3	113.2	141.3	164.5	193.2	260.3	283.5	309.7	334.7	358.6	422.1	446.2	469.9
Vel. de flujo (mL min⁻¹)	0.118	0.054	0.050	0.049	0.039	0.047	0.047	0.048	0.048	0.048	0.047	0.047	0.047	0.047	0.047	0.047
pH	1.76	3.05	3.39	3.65	3.71	3.72	3.94	3.75	3.74	3.75	3.76	3.78	3.91	3.73	3.85	3.87
<i>Concen. (mg L⁻¹)</i>																
Al	62.110	0.201	0.055	0.050	0.042	0.038	0.034	0.028	0.026	0.025	0.025	0.022	0.021	0.020	0.020	0.017
As	14.762	0.137	0.027	0.031	0.091	0.057	0.058	0.074	0.058	0.074	0.074	0.058	0.064	0.072	0.061	0.049
Ba	n.d.	n.d.	0.038	0.053	0.056	0.056	0.051	0.052	0.056	0.054	0.050	0.052	0.053	0.052	0.048	0.044
Ca	304.82	1.84	0.04	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Cu	100.293	0.432	0.028	0.020	0.024	0.022	0.020	0.021	0.022	0.021	0.019	0.019	0.019	0.020	0.022	0.020
Fe	3348.4	26.1	11.3	8.5	1.8	1.4	2.1	2.3	1.8	2.3	2.6	2.3	2.4	2.1	1.9	1.8
K	28.24	1.37	0.44	0.41	0.38	0.37	0.36	0.32	0.18	0.20	0.25	0.25	0.24	0.14	0.17	0.24
Mg	7.657	0.031	0.002	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Na	20.663	0.589	0.140	0.063	0.108	0.062	0.064	0.055	0.076	0.057	0.053	0.066	0.052	0.051	0.057	0.053
Pb	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SO₄²⁻	10719.2	90.2	43.8	36.2	13.8	12.3	13.6	13.0	12.5	14.4	14.8	14.8	14.4	14.4	12.8	12.3
SI	1.47	0.46	0.49	0.41	0.27	0.26	0.27	0.27	0.26	0.26	0.25	0.24	0.26	0.25	0.22	0.18
Zn	50.739	0.416	0.067	0.036	0.067	0.038	0.031	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

n.d.- no detectado

Tabla A2.6. Parámetros físicos y químicos de las soluciones de salida de la columna saturada I del Capítulo 4 (Continúa).

<i>Output</i>	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32
Tiempo (h)	493.9	520.5	592.5	615.9	645.4	670.3	694.6	759.7	786.3	810.0	833.3	856.8	925.9	954.4	981.8	1006.6
Vel. de flujo (mL min ⁻¹)	0.047	0.047	0.047	0.047	0.047	0.047	0.047	0.047	0.044	0.044	0.044	0.045	0.046	0.048	0.046	0.046
pH	3.90	3.78	3.73	3.75	3.74	3.78	3.76	3.72	3.71	3.76	3.70	3.72	3.69	3.72	3.75	3.60
<i>Concen. (mg L⁻¹)</i>																
Al	0.018	0.015	0.013	0.015	0.016	0.016	0.015	0.012	0.014	0.015	0.014	0.012	0.012	0.013	0.013	0.013
As	0.048	0.070	0.050	0.058	0.048	0.059	0.055	0.056	0.054	0.024	0.044	0.052	0.046	0.031	0.045	0.056
Ba	0.042	0.040	0.038	0.041	0.041	0.041	0.043	0.037	0.036	0.034	0.036	0.037	0.037	0.037	0.043	0.038
Ca	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Cu	0.020	0.020	0.023	0.019	0.022	0.022	0.020	0.021	0.022	0.021	0.021	0.017	0.020	0.020	0.021	0.021
Fe	1.9	2.1	2.2	2.2	2.4	2.3	2.4	2.1	1.9	2.4	2.4	2.6	2.5	2.3	2.5	2.0
K	0.26	0.32	0.15	0.26	0.18	0.28	0.22	0.22	0.22	0.24	0.23	0.23	0.18	0.22	0.15	0.15
Mg	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Na	0.052	0.050	0.049	0.052	0.052	0.052	0.049	0.048	0.051	0.054	0.057	0.049	0.056	0.052	0.053	0.050
Pb	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SO ₄ ²⁻	12.6	13.2	12.9	12.6	13.2	13.3	13.4	12.6	12.4	13.2	13.5	13.8	13.4	12.9	14.2	12.8
Si	0.18	0.17	0.16	0.15	0.17	0.16	0.17	0.16	0.14	0.14	0.15	0.15	0.15	0.14	0.17	0.15
Zn	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

n.d.- no detectado

Tabla A2.6. Parámetros físicos y químicos de las soluciones de salida de la columna saturada I del Capítulo 4.

<i>Output</i>	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49
Tiempo (h)	1032.8	1097.8	1126.5	1151.6	1174.9	1198.3	1264.0	1288.9	1314.5	1338.5	1367.6	1441.7	1461.4	1487.3	1511.7	1538.3	1608.0
Vel. de flujo (mL min⁻¹)	0.046	0.046	0.046	0.046	0.046	0.046	0.046	0.046	0.045	0.046	0.045	0.045	0.045	0.045	0.045	0.045	0.045
pH	3.62	3.73	3.75	3.68	3.76	3.60	3.66	3.75	3.75	3.65	3.60	3.58	3.64	3.59	3.57	3.61	3.69
<i>Concen. (mg L⁻¹)</i>																	
Al	0.012	0.009	0.011	0.011	0.011	0.011	0.015	0.012	0.013	0.006	0.008	0.006	0.017	0.017	0.014	0.018	0.016
As	0.035	0.035	0.024	0.036	0.045	0.018	0.035	0.048	0.024	0.033	0.031	0.039	0.030	0.045	0.022	0.028	0.035
Ba	0.034	0.034	0.034	0.034	0.034	0.036	0.038	0.032	0.035	0.036	0.030	0.029	0.036	0.033	0.033	0.036	0.032
Ca	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Cu	0.017	0.022	0.020	0.018	0.021	0.018	0.019	0.019	0.022	0.019	0.020	0.020	0.022	0.023	0.022	0.022	0.020
Fe	2.0	2.1	2.0	1.9	1.9	2.1	2.0	1.7	1.9	2.1	1.8	1.5	2.0	2.3	2.5	2.3	2.2
K	0.22	0.19	0.15	0.22	0.20	0.21	0.19	0.20	0.16	0.26	0.17	0.10	0.15	0.15	0.14	0.17	0.24
Mg	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Na	0.047	0.049	0.050	0.052	0.052	0.052	0.054	0.051	0.052	0.050	0.054	0.050	0.051	0.051	0.049	0.051	0.056
Pb	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SO₄²⁻	12.5	13.3	13.0	12.9	12.9	13.3	13.6	12.5	13.1	13.0	12.3	13.5	13.9	13.2	14.2	13.9	14.0
Si	0.13	0.14	0.14	0.14	0.13	0.15	0.15	0.12	0.13	0.13	0.12	0.11	0.11	0.10	0.12	0.11	0.10
Zn	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

n.d.- no detectado

Tabla A2.7. Parámetros físicos y químicos de las soluciones de salida de la columna saturada II del Capítulo 4 (Continúa).

<i>Output</i>	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Tiempo (h)	0.0	1.4	18.0	26.7	40.8	66.2	90.7	161.2	185.2	209.0	233.3	259.7	358.4	379.9	401.3
Vel. de flujo (mL min ⁻¹)	0.349	0.110	0.045	0.049	0.035	0.031	0.034	0.052	0.053	0.050	0.051	0.012	0.046	0.050	0.053
pH	2.08	11.48	11.96	11.76	11.83	11.47	10.30	10.43	10.47	11.23	11.15	10.86	10.86	11.01	10.82
<i>Concen (mg L⁻¹)</i>															
Al	53.730	4.118	1.361	1.662	1.328	1.056	0.596	0.464	0.629	0.809	1.149	0.898	0.880	1.475	1.766
As	0.375	0.150	0.133	0.140	0.050	0.070	0.041	0.001	0.040	0.064	0.041	0.070	0.060	0.075	0.071
Ba	0.159	0.290	0.637	0.805	1.218	0.734	0.855	0.912	0.877	0.922	1.032	1.125	0.989	1.012	1.073
Ca	619.0	786.1	437.8	626.4	344.0	94.2	36.8	22.8	22.8	23.8	21.7	34.6	25.0	19.2	21.8
Cu	61.220	2.656	1.227	1.242	0.451	0.070	0.008	0.003	n.d.	n.d.	0.008	n.d.	0.006	0.001	0.003
Fe	1465.000	43.960	0.203	0.060	0.051	0.013	0.011	0.010	0.010	0.009	0.080	0.008	0.024	0.011	0.008
K	15.750	7.522	5.319	3.985	3.817	1.719	1.345	1.122	0.889	0.810	0.873	0.613	0.767	0.743	0.668
Mg	27.580	0.420	0.026	n.d.	0.037	0.001	0.007	n.d.	n.d.	0.007	0.007	0.008	0.003	0.010	0.003
Na	18.360	7.878	4.077	2.333	2.023	1.408	0.734	0.449	0.355	0.317	0.303	0.294	0.386	0.448	0.262
Pb	n.d.	396.60	602.20	589.00	198.70	26.92	1.78	0.25	0.29	0.38	0.25	0.55	0.26	0.15	0.12
SO ₄ ²⁻	6165.5	1417.1	388.9	349.9	274.3	466.8	171.8	77.9	69.4	53.6	57.8	70.2	75.6	37.7	35.5
Si	0.12	0.33	0.09	0.07	0.12	0.06	3.46	6.38	5.83	5.38	5.25	4.52	5.95	4.41	3.91
Zn	23.120	0.874	0.069	0.068	0.048	0.013	0.004	0.006	0.004	0.004	0.005	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

n.d.- no detectado

Tabla A2.7. Parámetros físicos y químicos de las soluciones de salida de la columna saturada II del Capítulo 4 (Continúa).

<i>Output</i>	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Tiempo (h)	428.3	498.7	522.1	547.2	569.4	603.0	689.8	740.5	763.3	859.7	882.7	928.4	1005.1	1026.8	1051.0
Vel. de flujo (mL min⁻¹)	0.054	0.048	0.051	0.051	0.047	0.052	0.048	0.052	0.049	0.045	0.055	0.052	0.044	0.053	0.048
pH	10.69	10.86	10.86	10.78	10.75	10.60	10.60	10.68	10.51	10.53	10.52	10.50	10.55	10.67	10.45
<i>Concen (mg L⁻¹)</i>															
Al	1.827	1.924	1.121	1.911	1.741	1.327	2.069	2.082	1.453	1.234	1.471	2.003	1.716	2.472	1.329
As	0.078	0.074	0.033	0.052	0.043	0.033	0.026	0.032	0.022	0.028	0.033	0.025	0.029	0.014	0.017
Ba	1.089	1.035	0.892	0.871	0.833	0.770	0.808	0.791	0.659	0.593	0.565	0.559	0.519	0.490	0.492
Ca	23.0	26.2	21.3	16.3	17.6	20.0	18.4	18.9	21.1	20.9	20.8	21.1	20.3	17.5	19.4
Cu	0.008	0.007	0.001	0.001	0.001	0.001	0.004	0.008	0.001	0.006	0.001	0.002	0.003	0.006	0.006
Fe	0.005	0.007	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.003	0.002	0.002
K	0.533	0.481	0.276	0.179	0.215	0.316	0.248	0.254	0.439	0.334	0.431	0.391	0.437	0.436	0.370
Mg	0.004	0.011	0.007	0.010	0.010	0.012	0.014	0.027	0.034	0.040	0.046	0.048	0.052	0.054	0.056
Na	0.207	0.203	0.099	0.092	0.085	0.087	0.086	0.107	0.172	0.182	0.175	0.200	0.232	0.205	0.175
Pb	0.31	0.56	0.14	0.06	0.10	0.09	0.22	0.25	0.11	0.17	0.10	0.31	0.10	0.01	0.03
SO₄²⁻	41.6	37.3	42.5	46.8	38.2	32.9	31.8	21.6	17.5	17.1	17.2	14.9	14.7	14.1	12.9
Si	3.51	3.27	2.53	3.03	2.80	2.40	2.75	2.71	2.36	2.07	2.23	2.48	2.15	2.58	1.94
Zn	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

n.d.- no detectado

Tabla A2.7. Parámetros físicos y químicos de las soluciones de salida de la columna saturada II del Capítulo 4.

<i>Output</i>	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43
Tiempo (h)	1077.3	1104.1	1171.4	1198.9	1220.0	1242.7	1271.9	1339.9	1365.1	1387.9	1413.4	1434.0	1508.7
Vel. de flujo (mL min⁻¹)	0.049	0.051	0.042	0.048	0.048	0.047	0.050	0.041	0.046	0.045	0.045	0.046	0.040
pH	10.41	10.52	10.40	10.39	10.47	10.49	10.45	10.41	10.42	10.39	10.40	10.40	10.53
<i>Concen (mg L⁻¹)</i>													
Al	1.647	1.963	1.652	1.722	1.688	1.935	2.649	2.172	2.258	2.396	2.254	2.830	2.821
As	0.015	0.021	0.015	0.014	0.020	0.017	0.015	0.023	0.011	0.017	0.002	0.011	0.016
Ba	0.554	0.533	0.519	0.530	0.532	0.532	0.537	0.497	0.511	0.512	0.493	0.507	0.477
Ca	19.2	19.1	18.8	18.5	18.5	18.4	18.4	18.3	18.6	18.8	18.7	19.1	18.8
Cu	0.007	0.005	0.005	0.001	0.002	0.001	0.005	0.002	0.001	0.001	0.005	0.003	0.002
Fe	0.001	0.002	0.003	0.002	0.002	0.002	0.002	0.001	0.002	0.004	0.003	0.003	0.003
K	0.424	0.410	0.446	0.351	0.307	0.320	0.355	0.312	0.335	0.297	0.343	0.352	0.382
Mg	0.116	0.067	0.106	0.078	0.083	0.086	0.090	0.100	0.095	0.104	0.099	0.102	0.107
Na	0.459	0.151	0.323	0.143	0.150	0.154	0.128	0.138	0.128	0.122	0.128	0.133	0.140
Pb	0.16	0.16	0.11	0.17	0.14	0.17	0.23	0.24	0.23	0.31	0.22	0.33	0.35
SO₄²⁻	12.3	12.6	11.1	10.1	10.4	11.1	10.6	10.3	10.5	10.2	10.2	10.1	11.1
Si	2.34	2.48	2.30	2.41	2.40	2.56	2.98	2.77	2.81	2.91	2.81	3.08	3.02
Zn	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

n.d.- no detectado

Tabla A2.8. Parámetros físicos y químicos de los lixiviados obtenidos en la columna no saturada 1 del Capítulo 5 (Continúa).

Riego	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Fecha riego	23/10/02	30/10/02	06/11/02	13/11/02	20/11/02	27/11/02	04/12/02	11/12/02	18/12/02	26/12/02	03/01/03	08/01/03	15/01/03	22/01/03	29/01/03
Tiempo (d)	0	7	14	21	28	35	42	49	56	64	72	77	84	91	98
Vol. Riego (mL)	300	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Vol. Recog. (mL)	108.5	80.3	76.6	75.1	73.1	87.3	75.4	88.6	80.1	81.9	85	75.9	87.7	82.5	81.0
pH	1.6	2.4	2.5	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.2
Cond. (mS/cm)	17.85	1.95	2.22	2.67	2.77	2.63	2.23	2.04	2.22	2.55	2.91	2.68	2.26	2.16	2.25
Eh (mV)	641.8	632.3	618.4	614.8	615.1	666.1	679.3	712.3	711.2	705.6	704.5	715.3	693.6	699.5	681.0
pE	10.8	10.7	10.5	10.4	10.4	11.3	11.5	12.0	12.0	11.9	11.9	12.1	11.7	11.8	11.5
Concen. (mg L ⁻¹)	(n.d. - no detectado)														
Al	12.1	5.5	1.8	1.2	0.9	0.7	0.6	0.6	0.5	0.6	0.6	0.4	0.2	0.3	0.3
As	33.0	0.9	1.2	1.8	1.8	1.7	1.6	1.5	1.7	1.9	2.3	1.7	1.4	1.4	1.4
Ba	0.008	0.014	0.009	0.008	0.008	0.009	0.009	0.006	0.009	0.010	0.007	n.d.	0.005	0.006	0.009
Ca	164.6	33.8	11.3	5.0	2.4	1.6	1.4	0.9	0.9	1.1	1.3	0.7	0.8	0.8	0.8
Cd	0.729	0.014	0.003	0.001	0.001	0.001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Co	0.50	0.03	0.04	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.08	0.09	0.07	0.07	0.07	0.07
Cr	0.102	0.004	0.002	0.003	0.003	0.002	0.003	0.002	0.002	0.001	0.002	0.002	0.001	0.001	0.001
Cu	668.8	5.9	2.5	3.1	2.5	2.2	1.3	1.0	0.8	0.9	0.8	0.6	0.7	0.7	0.7
Fe	5616.1	146.5	252.7	313.5	333.4	305.0	292.5	305.2	306.3	381.0	462.5	357.5	334.1	301.0	294.0
K	16.5	1.8	1.2	1.5	1.3	1.2	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.6	0.7	0.9	0.8
Li	0.023	0.002	0.001	0.002	0.002	0.002	0.001	0.001	0.001	0.002	0.002	0.001	0.001	0.001	0.001
Mg	21.4	1.9	1.8	2.5	2.5	2.5	1.9	1.9	1.9	2.4	2.8	2.5	1.9	1.9	1.9
Mn	2.7	0.1	0.2	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.4	0.3	0.3	0.3	0.3
Mo	0.37	0.02	0.03	0.03	0.04	0.04	0.04	0.04	0.05	0.06	0.06	0.05	0.05	0.05	0.05
Na	27.0	3.4	2.4	0.6	0.5	0.5	0.3	0.3	0.2	0.2	0.2	0.1	0.2	0.2	0.1
Ni	0.19	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01	0.02	0.02
Pb	3.4	56.7	72.4	53.4	38.9	53.6	67.1	45.2	61.0	43.8	28.4	28.0	37.9	40.8	46.9
P	2.8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.03	n.d.	0.1	n.d.	n.d.	n.d.	0.1	n.d.	n.d.	0.1
SO ₄ ²⁻	7899.5	527.5	404.2	964.4	982.6	940.0	878.3	895.6	975.5	1111.5	1196.1	1015.9	929.7	848.7	884.2
Sb	2.6	0.9	1.1	1.1	0.9	1.4	1.2	0.9	1.4	1.0	0.7	0.7	0.7	0.7	1.0
Se	0.069	0.015	0.018	0.022	0.022	0.020	0.018	0.017	0.015	0.016	0.013	0.013	0.008	0.011	0.012
Si	0.3	0.1	0.2	0.3	0.2	0.8	0.7	0.3	0.9	0.5	0.3	0.5	0.7	0.6	1.0
Sn	0.6	0.05	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Tl	0.72	0.09	0.07	0.07	0.07	0.05	0.04	0.04	0.03	0.02	0.02	n.d.	0.02	0.02	0.01
V	0.119	0.003	0.004	0.003	0.002	0.002	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
Zn	170.5	2.2	0.5	0.4	0.4	0.4	0.2	0.1	0.1	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1

Tabla A2.8. Parámetros físicos y químicos de los lixiviados obtenidos en la columna no saturada 1 del Capítulo 5.

Riego	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Fecha riego	05/02/03	12/02/03	19/02/03	26/02/03	05/03/03	12/03/03	19/03/03	27/03/03	02/04/03	09/04/03	16/04/03	23/04/03	30/04/03	08/05/03	15/05/03
Tiempo (d)	105	112	119	126	133	140	147	155	161	168	175	182	189	196	203
Vol. Riego (mL)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Vol. Recog. (mL)	75.8	82.4	73.6	87.0	82.5	80.5	71.7	85.9	79.9	81.1	82.4	85.6	89.1	71.5	76.9
pH	2.3	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.1	2.2	2.2	2.3	2.3	2.2	2.2
Cond. (mS/cm)	2.42	2.56	2.60	2.93	2.92	3.25	3.72	3.78	3.42	2.94	3.22	3.22	3.31	3.95	4.04
Eh (mV)	677.0	675.2	693.5	686.0	722.0	661.3	654.1	659.0	658.7	657.6	649.6	654.8	653.8	646.6	658.1
pE	11.4	11.4	11.7	11.6	12.2	11.2	11.1	11.1	11.1	11.1	11.0	11.1	11.0	10.9	11.1
Concen. (mg L ⁻¹)	(n.d.- no detectado)														
Al	0.4	0.4	0.3	0.4	0.3	0.4	0.4	0.4	0.3	0.3	0.2	0.2	0.3	0.5	0.4
As	1.6	1.7	1.7	1.8	1.9	1.9	2.4	2.5	2.3	1.8	1.9	1.8	2.0	2.5	2.6
Ba	0.008	0.007	0.009	0.007	0.010	0.010	0.009	0.008	0.009	0.010	0.010	0.009	0.010	0.010	n.d.
Ca	0.8	0.9	1.1	1.2	1.2	1.2	1.5	1.4	1.5	1.2	1.2	1.3	1.3	1.5	1.0
Cd	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Co	0.08	0.08	0.09	0.09	0.09	0.11	0.12	0.12	0.11	0.10	0.10	0.10	0.10	0.13	0.14
Cr	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002	0.001
Cu	1.0	0.9	0.9	0.8	0.7	0.9	1.2	1.2	1.1	0.8	0.7	0.7	0.7	1.0	1.1
Fe	372.2	383.7	413.6	429.1	410.6	506.3	628.7	616.2	519.5	431.9	431.9	447.1	477.4	566.3	650.2
K	0.9	0.9	1.4	1.4	1.5	1.3	6.9	2.7	2.0	1.0	1.1	1.0	1.1	1.5	1.0
Li	0.001	0.001	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.001	0.001	0.002	0.002	0.002
Mg	1.9	2.5	2.5	2.9	2.9	2.9	3.6	3.8	3.1	2.9	2.9	2.9	2.9	3.6	3.7
Mn	0.3	0.3	0.4	0.4	0.4	0.4	0.5	0.5	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.5	0.5
Mo	0.05	0.05	0.06	0.05	0.05	0.06	0.07	0.06	0.06	0.05	0.05	0.05	0.05	0.06	0.06
Na	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1
Ni	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03	0.03	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03	0.03
Pb	51.6	22.5	33.5	20.7	24.3	21.1	12.6	16.7	14.7	16.3	14.2	14.5	13.2	8.9	9.3
P	n.d.	n.d.	0.02	n.d.	n.d.	n.d.	0.3	n.d.	0.3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.3
SO ₄ ²⁻	1075.7	1123.5	1163.9	1214.9	1218.7	1398.0	1649.4	1607.2	1541.6	1305.3	1211.9	1202.4	1295.8	1622.6	1796.8
Sb	1.1	0.6	0.7	0.7	0.6	0.7	0.6	0.6	0.5	0.5	0.5	0.6	0.6	0.5	0.6
Se	0.014	0.013	0.014	0.014	0.012	0.014	0.015	0.020	0.014	0.012	0.013	0.015	0.016	0.017	0.018
Si	1.3	0.4	0.5	0.7	0.6	0.5	1.0	0.6	0.5	0.7	0.7	1.2	1.2	1.2	1.4
Sn	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Tl	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01	0.03	0.03	0.03	0.01	0.03	0.02	0.02	n.d.
V	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002	0.002	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002	0.002
Zn	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3	0.3	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3	0.2

Tabla A2.9. Parámetros físicos y químicos de los lixiviados obtenidos en la columna no saturada 2 del Capítulo 5 (Continúa).

Riego	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Fecha riego	23/10/02	30/10/02	06/11/02	13/11/02	20/11/02	27/11/02	04/12/02	11/12/02	18/12/02	26/12/02	03/01/03	08/01/03	15/01/03	22/01/03	29/01/03
Tiempo (d)	0	7	14	21	28	35	42	49	56	64	72	77	84	91	98
Vol. Riego (mL)	300	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Vol. Recog. (mL)	75.5	80.4	76.1	70.7	73.5	81.7	79.2	76.7	79.1	80.3	86.2	87.2	72.7	84.1	75.6
pH	1.5	2.9	6.9	10.5	11.1	11.3	10.9	10.6	10.3	9.9	9.7	9.5	9.4	9.4	9.4
Cond. (mS/cm)	21.80	3.15	2.28	2.51	2.37	1.78	1.27	1.05	0.93	0.83	0.77	0.70	0.58	0.56	0.52
Eh (mV)	644.3	608.9	305.3	274.3	272.7	297.6	252.7	293.8	287.8	311.2	290.7	286.3	310.0	303.5	282.2
pE	10.9	10.3	5.2	4.6	4.6	5.0	4.3	5.0	4.9	5.3	4.9	4.8	5.2	5.1	4.8
Concen. (mg L ⁻¹)	(n.d.- no detectado)														
Al	33.252	0.885	3.140	0.019	0.016	0.027	0.037	0.027	0.019	0.008	0.009	0.007	0.007	0.007	0.010
As	48.11	0.50	0.18	0.45	0.16	0.06	0.07	0.05	0.06	0.05	0.04	0.02	0.02	0.01	0.02
Ba	0.01	0.01	0.02	0.03	0.05	0.05	0.05	0.06	0.06	0.06	0.06	0.05	0.04	0.05	0.05
Ca	324.5	844.8	1033.1	1533.6	1343.3	718.8	411.5	421.7	377.0	242.7	232.6	213.5	149.5	147.9	136.0
Cd	1.06	0.03	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Co	0.722	0.019	0.002	0.001	n.d.	n.d.	0.001	n.d.	n.d.	0.001	0.001	n.d.	n.d.	0.001	n.d.
Cr	0.157	0.006	0.001	0.003	0.003	0.002	0.004	0.003	0.004	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.003
Cu	962.888	13.359	0.472	0.062	0.024	0.013	0.047	0.023	0.026	0.007	0.002	0.001	0.004	0.002	0.003
Fe	8008.0	84.8	3.0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
K	30.3	3.0	1.3	1.2	1.6	1.9	2.4	3.4	3.5	3.3	3.2	2.8	2.0	2.0	2.1
Li	10.3	0.8	0.2	0.3	0.3	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1
Mg	116.0	5.0	1.9	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
Mn	3.92	0.11	0.02	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Mo	0.55	0.03	0.39	1.20	1.19	1.00	1.07	1.08	1.10	0.80	0.62	0.54	0.48	0.40	0.55
Na	72.7	7.1	3.2	2.2	2.2	2.3	2.6	2.7	2.7	2.1	1.9	1.7	1.3	1.2	1.3
Ni	0.561	0.020	0.004	0.002	0.003	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.003	0.002	0.002	0.002	0.002
Pb	2.714	8.847	0.145	0.009	0.008	0.010	0.008	0.044	0.015	0.008	0.009	0.008	0.008	0.007	0.008
P	n.d.	n.d.	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
SO ₄ ²⁻	9076.1	1645.1	1048.9	2038.4	1730.6	894.2	659.6	816.0	663.4	546.8	522.6	429.2	324.0	305.1	264.9
Sb	5.098	0.396	0.312	0.183	0.060	0.036	0.026	0.021	0.022	0.023	0.014	0.011	0.006	0.006	0.009
Se	0.192	0.049	0.026	0.098	0.060	0.014	0.052	0.114	0.092	0.111	0.112	0.125	0.085	0.045	0.032
Si	0.4	0.3	1.1	0.4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Sn	0.8	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Tl	1.007	0.069	0.001	0.002	0.003	0.003	0.002	n.d.	0.005	0.005	0.005	0.006	0.007	0.002	n.d.
V	0.181	0.003	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
Zn	217.75	4.74	0.06	n.d.	n.d.	0.05	0.07	0.06	0.07	0.08	0.10	0.11	0.10	0.09	0.10

Tabla A2.9. Parámetros físicos y químicos de los lixiviados obtenidos en la columna no saturada 2 del Capítulo 5.

Riego	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Fecha riego	05/02/03	12/02/03	19/02/03	26/02/03	05/03/03	12/03/03	19/03/03	27/03/03	02/04/03	09/04/03	16/04/03	23/04/03	30/04/03	08/05/03	15/05/03
Tiempo (d)	105	112	119	126	133	140	147	155	161	168	175	182	189	196	203
Vol. Riego (mL)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Vol. Recog. (mL)	74.2	80.4	72	81.6	71.1	72.9	81.1	68.1	83.8	70.6	71.9	97.5	78.2	79.2	63.6
pH	8.9	8.9	9.0	9.1	8.5	8.7	8.8	8.7	8.5	8.9	9.2	9.2	9.1	9.1	8.8
Cond. (mS/cm)	0.52	0.50	0.52	0.50	0.49	0.47	0.47	0.47	0.44	0.39	0.38	0.37	0.36	0.36	0.39
Eh (mV)	297.7	291.1	298.1	308.5	314.0	315.6	228.2	256.1	264.0	285.3	281.4	292.4	308.2	302.1	302.1
pE	5.0	4.9	5.0	5.2	5.3	5.3	3.9	4.3	4.5	4.8	4.8	4.9	5.2	5.1	5.1
Concen. (mg L ⁻¹)	(n.d.- no detectado)														
Al	0.008	0.008	0.007	0.005	0.005	0.004	0.005	0.003	0.004	0.004	0.005	0.006	0.006	0.006	0.005
As	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Ba	0.06	0.07	0.07	0.06	0.07	0.07	0.07	0.07	0.06	0.07	0.07	0.08	0.09	0.09	0.10
Ca	138.1	134.7	129.3	121.6	118.3	113.9	106.3	114.6	115.3	95.1	84.8	102.2	91.7	90.5	108.6
Cd	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Co	0.001	n.d.	n.d.	n.d.	0.001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.001	n.d.	0.001	0.001	0.001	n.d.
Cr	0.003	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.003
Cu	0.003	0.001	0.001	0.002	0.002	0.002	0.001	0.001	n.d.	n.d.	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002
Fe	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
K	2.2	2.3	2.5	2.1	2.4	2.6	4.0	4.0	4.7	2.6	2.1	2.0	3.8	2.2	2.5
Li	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2
Mg	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
Mn	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Mo	0.53	0.28	0.33	0.27	0.31	0.38	0.31	0.34	0.29	0.29	0.31	0.32	0.34	0.31	0.31
Na	1.2	1.2	1.2	1.2	1.1	1.2	1.1	1.2	1.1	1.1	1.0	1.2	1.1	1.2	1.3
Ni	0.003	0.003	0.002	0.003	0.003	0.002	0.001	0.003	0.002	0.002	0.003	0.003	0.002	0.002	0.002
Pb	0.007	0.008	0.007	0.007	0.008	0.008	0.008	0.011	0.009	0.008	0.008	0.007	0.009	0.010	0.008
P	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
SO ₄ ²⁻	294.5	297.1	266.6	294.7	274.9	296.8	299.7	279.0	266.4	222.5	212.3	241.1	217.4	220.1	290.5
Sb	0.011	0.006	0.008	0.008	0.008	0.011	0.009	0.010	0.007	0.007	0.004	0.005	0.008	0.005	0.009
Se	0.034	0.003	0.010	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Si	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Sn	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Tl	0.004	n.d.	0.001	0.001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.003	0.002	n.d.	0.003	0.003	0.002
V	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
Zn	0.11	0.11	0.08	0.08	0.08	0.11	0.09	0.09	0.09	0.08	0.07	0.07	0.07	0.06	0.08

Tabla A2.10. Parámetros físicos y químicos de los lixiviados obtenidos en la columna no saturada 3 del Capítulo 5 (Continúa).

Riego	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Fecha riego	23/10/02	30/10/02	06/11/02	13/11/02	20/11/02	27/11/02	04/12/02	11/12/02	18/12/02	26/12/02	03/01/03	08/01/03	15/01/03	22/01/03	29/01/03
Tiempo (d)	0	7	14	21	28	35	42	49	56	64	72	77	84	91	98
Vol. Riego (mL)	300	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Vol. Recog. (mL)	68.7	78.5	77.5	74.7	76.9	81.2	77.9	80.9	83.7	81.8	82.9	83.8	78.7	83.1	79.4
pH	1.8	11.6	12.0	11.7	11.7	11.8	11.5	11.4	11.3	11.2	11.1	11.1	10.9	10.9	10.9
Cond. (mS/cm)	14.60	4.01	3.10	2.28	1.75	1.54	1.26	0.88	1.01	1.01	0.80	0.90	0.79	0.65	0.74
Eh (mV)	638.0	294.9	285.1	284.6	285.1	297.8	273.2	292.1	288.6	304.6	283.0	283.8	314.9	310.4	305.7
pE	10.8	5.0	4.8	4.8	4.8	5.0	4.6	4.9	4.9	5.1	4.8	4.8	5.3	5.2	5.2
Concen. (mg L ⁻¹)	(n.d.- no detectado)														
Al	17.990	n.d.	4.813	0.119	0.176	0.211	0.203	0.159	0.132	0.110	0.085	0.067	0.081	0.048	0.049
As	24.72	0.01	0.02	0.03	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Ba	0.010	0.001	0.001	0.001	0.080	0.389	0.083	0.054	0.036	0.045	0.030	0.027	0.056	0.057	0.073
Ca	369.9	713.8	950.0	1155.2	485.7	400.6	358.9	406.5	376.1	383.4	442.0	435.0	405.8	398.9	343.7
Cd	0.85	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Co	0.790	0.002	n.d.	0.001	0.001	n.d.	0.001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.001	0.001	n.d.
Cr	0.072	0.001	0.0004	0.003	0.003	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.003	0.003	0.003	0.004
Cu	453.764	0.049	0.039	0.094	0.016	0.020	0.006	0.006	0.006	0.006	0.004	0.004	0.050	0.003	0.005
Fe	4961.8	0.2	0.1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
K	28.5	3.8	5.4	15.7	10.2	8.6	8.6	8.3	8.1	8.1	8.0	7.2	5.3	5.0	4.5
Li	19.7	0.4	0.3	0.4	0.3	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1
Mg	221.4	3.5	2.4	0.4	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.4	0.3	0.3
Mn	5.36	0.04	0.03	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Mo	0.29	1.52	1.58	1.10	1.38	1.89	1.64	1.15	0.78	0.62	0.43	0.35	0.33	0.30	0.32
Na	76.2	7.6	6.2	12.3	8.4	6.8	6.5	6.2	5.9	5.7	5.0	4.5	3.8	3.0	2.9
Ni	1.185	0.007	0.005	0.003	0.002	0.002	0.003	0.002	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.002	0.002
Pb	3.3	130.1	342.1	8.2	34.8	50.5	24.6	21.7	17.0	12.4	11.3	8.4	6.8	8.0	7.3
P	n.d.	0.2	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
SO ₄ ²⁻	6041.7	1017.9	746.8	939.6	237.9	236.7	255.1	372.7	463.0	542.1	598.2	670.9	670.0	591.9	556.1
Sb	1.587	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Se	0.248	0.052	0.013	0.019	0.021	0.057	0.083	0.077	0.072	0.049	0.052	0.050	0.033	0.030	0.030
Si	0.4	0.6	0.2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Sn	0.4	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Tl	0.504	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
V	0.103	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
Zn	156.35	0.06	n.d.	n.d.	0.03	0.04	0.04	0.01	0.02	0.04	0.04	0.03	0.05	0.04	0.04

Tabla A2.10. Parámetros físicos y químicos de los lixiviados obtenidos en la columna no saturada 3 del Capítulo 5.

Riego	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Fecha riego	05/02/03	12/02/03	19/02/03	26/02/03	05/03/03	12/03/03	19/03/03	27/03/03	02/04/03	09/04/03	16/04/03	23/04/03	30/04/03	08/05/03	15/05/03
Tiempo (d)	105	112	119	126	133	140	147	155	161	168	175	182	189	196	203
Vol. Riego (mL)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Vol. Recog. (mL)	77.6	76.3	75.1	79	78	70.7	70	69.3	81.3	74.7	79.1	75	79.4	76.1	74.1
pH	10.2	10.3	10.5	10.7	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8	10.2	10.5	10.3	10.2	10.2	10.1
Cond. (mS/cm)	0.64	0.68	0.74	0.82	0.82	0.88	0.95	1.06	1.11	1.06	1.08	1.04	1.01	1.04	1.08
Eh (mV)	306.5	305.8	312.6	339.8	340.2	312.6	177.0	196.9	229.4	236.6	221.0	225.1	243.6	234.9	212.4
pE	5.2	5.2	5.3	5.7	5.7	5.3	3.0	3.3	3.9	4.0	3.7	3.8	4.1	4.0	3.6
Concen. (mg L ⁻¹)	(n.d.- no detectado)														
Al	0.047	0.043	0.045	0.037	0.039	0.034	0.035	0.028	0.029	0.026	0.025	0.024	0.025	0.024	0.024
As	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Ba	0.075	0.065	0.067	0.056	0.056	0.055	0.046	0.040	0.035	0.034	0.037	0.038	0.039	0.038	0.039
Ca	354.0	365.0	399.9	426.9	440.0	500.3	549.6	647.5	711.9	631.3	577.7	580.7	567.5	560.8	625.4
Cd	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Co	n.d.	n.d.	0.001	n.d.	0.001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.001	n.d.	n.d.	0.001	n.d.	n.d.
Cr	0.003	0.003	0.004	0.003	0.005	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.002	0.003	0.003	0.003	0.003
Cu	0.004	0.005	0.005	0.005	0.006	0.006	0.001	0.006	0.006	0.002	0.004	0.003	0.003	0.004	0.004
Fe	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
K	4.0	4.3	5.7	6.4	5.2	6.6	7.0	8.0	8.9	5.5	5.4	5.9	7.5	5.8	6.3
Li	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Mg	0.3	0.3	0.3	0.3	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
Mn	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Mo	0.35	0.41	0.44	0.45	0.48	0.60	0.55	0.58	0.49	0.42	0.43	0.41	0.40	0.40	0.40
Na	2.7	2.7	2.9	2.9	2.9	3.1	3.4	3.7	3.8	3.4	3.5	3.6	3.7	3.9	4.2
Ni	0.002	0.002	0.003	0.002	0.002	0.002	0.002	0.001	0.002	0.002	0.002	0.002	0.003	0.004	0.003
Pb	6.3	5.4	4.9	3.9	3.7	2.8	1.7	1.5	1.7	1.5	1.4	1.3	1.4	1.2	1.3
P	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
SO ₄ ²⁻	570.1	610.4	680.5	726.8	767.7	833.7	962.8	1060.9	1192.0	1050.7	998.0	940.9	929.4	1031.9	1084.4
Sb	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.001	0.003	0.002	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Se	0.032	0.035	0.039	0.042	0.067	0.081	0.078	0.121	0.126	0.103	0.094	0.080	0.100	0.081	0.079
Si	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Sn	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Tl	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.013	0.013	n.d.	0.005
V	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	n.d.	0.001	n.d.	n.d.
Zn	0.03	0.03	0.04	0.03	0.03	0.03	0.01	n.d.	n.d.	0.01	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

Resultados experimentales

Tabla A2.11. Parámetros físicos y químicos de los lixiviados obtenidos en la columna no saturada 4 del Capítulo 5 (Continúa).

Riego	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Fecha riego	23/10/02	30/10/02	06/11/02	13/11/02	20/11/02	27/11/02	04/12/02	11/12/02	18/12/02	26/12/02	03/01/03	08/01/03	15/01/03	22/01/03	29/01/03
Tiempo (d)	0	7	14	21	28	35	42	49	56	64	72	77	84	91	98
Vol. Riego (mL)	300	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Vol. Recog. (mL)	105.3	81.3	79.3	77.3	77.1	83.4	76.5	88.5	84.8	83.7	86	86.4	81.4	77.0	88.2
pH	5.3	5.7	5.9	7.1	7.0	6.9	6.7	6.8	7.1	7.0	6.8	7.2	7.1	7.0	7.1
Cond. (mS/cm)	4.81	2.81	2.26	2.23	2.08	2.04	1.82	1.67	1.73	1.70	1.52	1.31	1.06	0.90	0.66
Eh (mV)	521.9	387.3	354.7	415.0	392.9	318.2	364.5	361.7	371.9	389.1	377.7	365.2	368.1	418.1	350.1
pE	8.8	6.5	6.0	7.0	6.6	5.4	6.2	6.1	6.3	6.6	6.4	6.2	6.2	7.1	5.9
Concen. (mg L ⁻¹)	(n.d.- no detectado)														
Al	2.997	n.d.	n.d.	0.004	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.004	0.003	0.003	0.003	0.002	0.006
As	0.01	n.d.	n.d.	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Ba	0.02	0.03	0.03	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.05	0.04	0.04	0.04	0.03	0.04	0.05
Ca	637.0	866.9	819.0	984.8	923.6	934.1	834.4	740.4	788.4	745.1	685.3	489.0	357.3	291.0	170.7
Cd	0.086	0.001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Co	11.380	0.124	0.014	0.011	0.019	0.022	0.019	0.020	0.022	0.021	0.018	0.011	0.017	0.010	0.009
Cr	0.003	0.005	0.003	0.005	0.004	0.003	0.004	0.003	0.004	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.004
Cu	1.7	0.142	0.129	0.148	0.157	0.127	0.096	0.052	0.049	0.040	0.015	0.015	0.010	0.010	0.009
Fe	0.4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
K	4.3	7.9	9.5	9.7	8.5	8.3	7.8	6.8	7.0	7.2	6.2	4.9	3.8	3.5	3.5
Li	3.5	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1
Mg	269.4	22.3	10.1	8.8	9.6	9.7	11.4	10.8	11.6	11.7	10.4	8.0	6.8	6.0	5.1
Mn	2.17	0.06	0.02	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Mo	0.16	0.52	0.57	0.96	0.85	0.69	0.55	0.37	0.38	0.28	0.23	0.23	0.22	0.21	0.24
Na	74.0	17.3	11.7	8.4	7.3	7.3	6.6	5.4	5.6	6.0	5.1	4.0	3.4	2.9	2.7
Ni	0.316	0.008	0.003	0.003	0.003	0.003	0.002	0.002	0.004	0.003	0.003	0.004	0.003	0.002	0.003
Pb	0.006	0.004	0.004	0.009	0.007	0.009	0.009	0.008	0.010	0.008	0.008	0.006	0.008	0.008	0.008
P	0.2	0.1	0.1	0.3	0.3	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
SO ₄ ²⁻	1604.9	1398.0	1354.2	1770.7	1600.1	1529.5	1462.0	1347.0	1421.8	1305.1	1181.5	911.5	773.7	616.8	378.0
Sb	0.038	0.034	0.020	0.025	0.024	0.025	0.030	0.030	0.031	0.031	0.032	0.029	0.024	0.031	0.035
Se	0.127	0.024	0.012	0.002	0.081	0.003	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Si	0.2	0.4	0.1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Sn	0.1	0.1	0.05	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Tl	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
V	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
Zn	17.79	0.14	n.d.	n.d.	0.01	n.d.	n.d.	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06	0.06	0.08

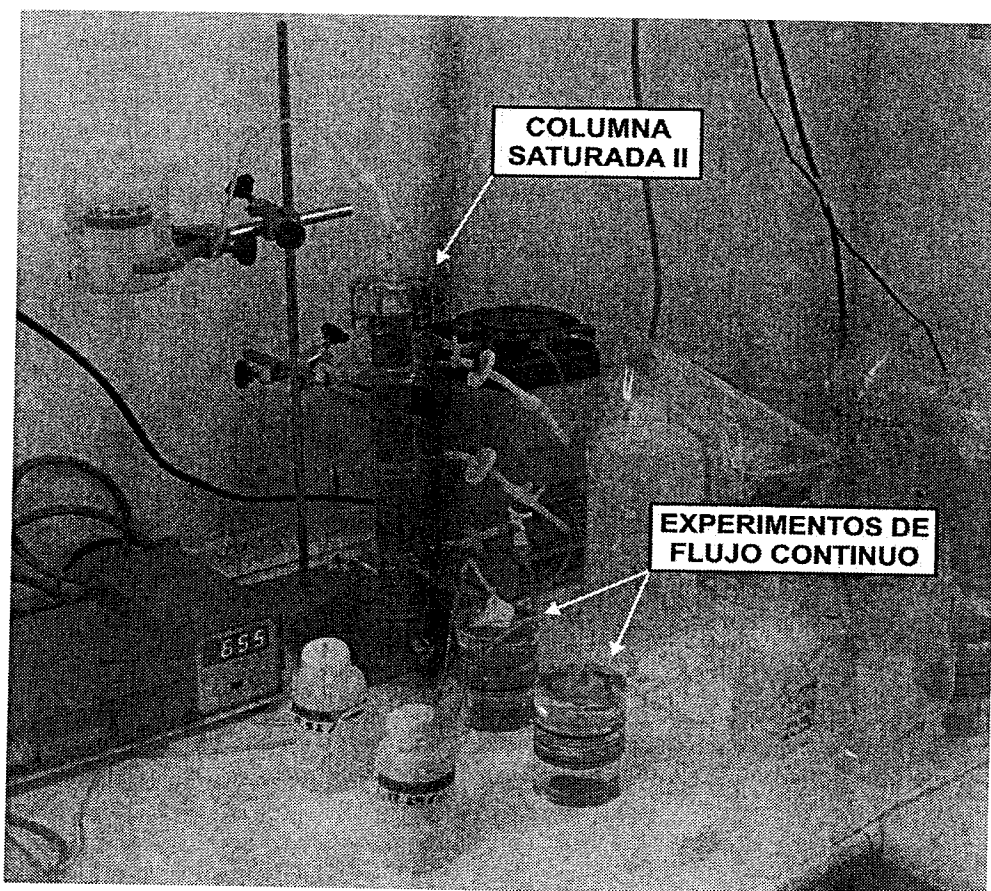
Tabla A2.11. Parámetros físicos y químicos de los lixiviados obtenidos en la columna no saturada 4 del Capítulo 5.

Riego	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Fecha riego	05/02/03	12/02/03	19/02/03	26/02/03	05/03/03	12/03/03	19/03/03	27/03/03	02/04/03	09/04/03	16/04/03	23/04/03	30/04/03	08/05/03	15/05/03
Tiempo (d)	105	112	119	126	133	140	147	155	161	168	175	182	189	196	203
Vol. Riego (mL)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Vol. Recog. (mL)	76.4	84.3	74.4	78.5	78.8	75.6	73.3	77.9	71.6	88.5	71.5	88.3	76.8	75.8	65.0
pH	7.2	7.3	7.3	7.3	7.4	7.5	7.5	7.4	7.5	7.5	7.6	7.5	7.4	7.5	7.5
Cond. (mS/cm)	0.44	0.39	0.37	0.38	0.39	0.38	0.38	0.34	0.33	0.33	0.31	0.34	0.30	0.27	0.26
Eh (mV)	370.8	357.2	378.7	379.6	388.2	396.4	308.3	356.0	331.6	378.9	395.0	389.8	415.8	395.0	356.5
pE	6.3	6.0	6.4	6.4	6.6	6.7	5.2	6.0	5.6	6.4	6.7	6.6	7.0	6.7	6.0
Concen. (mg L ⁻¹)	(n.d.- no detectado)														
Al	0.003	0.003	0.003	0.003	0.004	0.005	0.006	0.005	0.006	0.004	0.004	0.004	0.005	0.008	0.009
As	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Ba	0.04	0.05	0.06	0.06	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.06	0.10	0.08	0.07	0.08
Ca	99.9	76.4	70.1	66.5	66.6	66.0	67.1	58.1	56.5	52.3	52.6	74.7	63.6	48.7	51.9
Cd	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Co	0.007	0.006	0.005	0.004	0.004	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.002	0.003	0.003	0.002	0.001
Cr	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.004	0.004	0.003	0.004
Cu	0.006	0.005	0.006	0.005	0.006	0.007	0.007	0.005	0.005	0.0032	0.004	0.005	0.005	0.006	0.006
Fe	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
K	2.9	2.8	2.8	3.0	3.1	4.1	6.0	6.6	5.1	2.3	2.2	3.0	3.2	3.3	3.3
Li	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Mg	4.8	5.4	5.6	5.8	6.6	7.0	7.0	6.6	6.8	7.1	6.7	9.3	8.6	7.7	7.8
Mn	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Mo	0.22	0.22	0.25	0.27	0.28	0.26	0.26	0.24	0.24	0.27	0.26	0.41	0.36	0.32	0.31
Na	2.2	2.1	2.0	1.9	2.1	2.1	2.0	1.8	1.8	1.8	1.7	2.4	2.3	2.0	2.1
Ni	0.002	0.002	0.001	0.002	0.002	0.001	0.003	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002
Pb	0.007	0.008	0.007	0.007	0.008	0.007	0.008	0.008	0.008	0.006	0.008	0.006	0.008	0.008	0.009
P	0.2	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.4
SO ₄ ²⁻	229.4	194.4	184.0	180.2	184.4	193.1	172.0	155.2	147.6	142.5	138.0	209.8	171.8	135.2	130.8
Sb	0.034	0.035	0.040	0.040	0.044	0.047	0.046	0.047	0.045	0.044	0.056	0.076	0.078	0.067	0.078
Se	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Si	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Sn	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Tl	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
V	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002	0.001	0.002
Zn	0.09	0.09	0.09	0.07	0.09	0.08	0.09	0.08	0.08	0.09	0.09	0.08	0.06	0.10	0.09

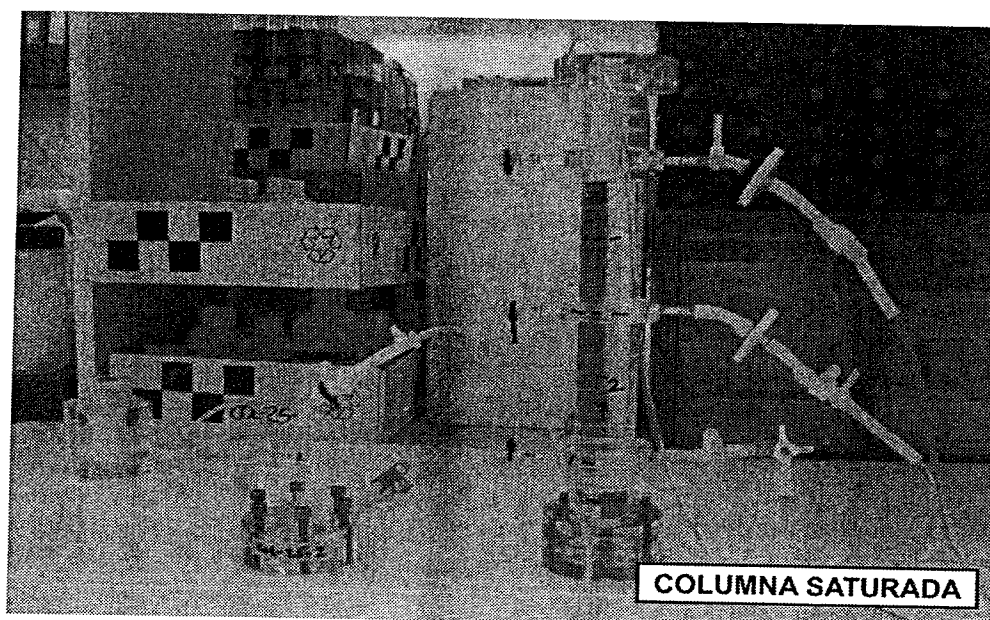
Tabla A2.12. Parámetros físicos y químicos de los lixiviados obtenidos en la columna no saturada 5 del Capítulo 6.

Riego	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Fecha riego	19/11/02	27/11/02	04/12/02	11/12/02	16/12/02	20/12/02	27/12/02	03/01/03	10/01/03	17/01/03	27/01/03	11/02/03	19/02/03	04/03/03
Tiempo (d)	0	8	14	21	26	30	37	44	51	58	68	83	91	105
Vol. Riego (mL)	400	150	150	150	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300
Vol. Recog. (mL)	80.7	127.3	129	126.5	138.2	101.9	108.9	138.7	138.6	139.5	137.5	126.6	132.7	111.8
pH	1.8	11.9	11.9	11.7	11.5	9.8	7.2	6.8	8.1	7.3	7.5	6.7	6.7	7.3
Cond. (mS/cm)	15.92	3.35	3.13	2.35	1.51	1.34	1.07	0.90	0.75	0.74	0.77	1.31	1.33	1.38
Concen. (mg L ⁻¹)	(n.d.- no detectado)													
Al	65.510	0.696	0.404	0.112	0.162	0.224	0.172	0.087	0.080	0.092	0.136	0.208	0.204	0.189
As	22.61	0.07	0.05	0.03	0.04	0.04	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.04	0.04	0.03
Ba	0.014	0.028	0.046	0.064	0.253	0.176	0.112	0.091	0.067	0.061	0.061	0.072	0.039	0.044
Ca	582.2	304.8	256.8	208.8	267.8	345.7	263.4	223.0	173.7	162.3	185.0	340.0	331.1	346.9
Cd	0.770	0.011	0.007	0.004	0.005	0.006	0.005	0.003	0.004	0.004	0.004	0.006	0.006	0.005
Co	0.805	0.021	0.015	0.008	0.010	0.015	0.011	0.006	0.007	0.007	0.010	0.013	0.013	0.010
Cr	0.187	0.012	0.010	0.009	0.009	0.013	0.010	0.007	0.006	0.008	0.008	0.013	0.012	0.011
Cu	240.390	2.438	1.219	n.d.	n.d.	0.009	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.001	n.d.
Fe	4450.0	14.5	7.3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
K	61.8	2.4	3.1	3.7	7.8	14.2	15.1	14.8	9.9	8.7	7.1	9.6	8.1	9.3
Li	25.2	0.3	0.2	0.2	0.3	0.3	0.3	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3	0.3
Mg	187.8	2.9	1.5	0.1	0.2	0.2	0.5	0.5	0.3	0.2	0.2	0.3	0.3	0.3
Mn	5.37	0.04	0.02	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Mo	0.199	0.047	0.034	0.022	0.025	0.069	1.118	0.473	0.547	0.355	0.228	0.200	0.029	0.027
Na	629.4	2.3	2.1	1.9	3.0	4.1	4.6	5.0	3.5	2.6	2.4	3.1	2.8	3.2
Ni	1.353	0.029	0.018	0.007	0.008	0.011	0.009	0.010	0.007	0.008	0.008	0.012	0.013	0.009
Pb	0.68	376.10	398.70	175.40	17.61	4.59	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.26	1.22	0.11
P	0.73	0.09	0.07	0.06	0.07	0.08	0.06	0.04	0.05	0.06	0.06	0.09	0.08	0.05
SO ₄ ²⁻	6401.4	839.2	702.0	564.8	1016.4	1673.5	1139.9	1101.3	795.7	761.4	695.1	1930.7	1395.5	1180.8
Sb	2.560	0.069	0.053	0.037	0.050	0.062	0.046	0.043	0.034	0.050	0.048	0.078	0.069	0.056
Se	0.330	0.082	0.059	0.036	0.065	0.053	0.058	0.036	0.039	0.040	0.047	0.053	0.054	0.042
Si	54.7	2.7	1.5	0.3	1.2	2.5	4.2	5.1	3.4	5.3	5.3	5.7	6.5	7.5
Sn	0.081	0.016	0.014	0.012	0.012	0.015	0.012	0.008	0.008	0.009	0.012	0.014	0.014	0.009
Tl	0.4	1.2	1.0	0.8	1.0	1.4	1.2	0.6	0.8	0.7	0.9	1.2	1.4	1.2
V	0.08	0.08	0.07	0.07	0.07	0.10	0.09	0.05	0.06	0.05	0.07	0.10	0.10	0.08
Zn	195.0	2.3	1.6	0.8	1.1	1.5	1.2	0.7	0.8	0.8	0.9	1.4	1.4	1.2

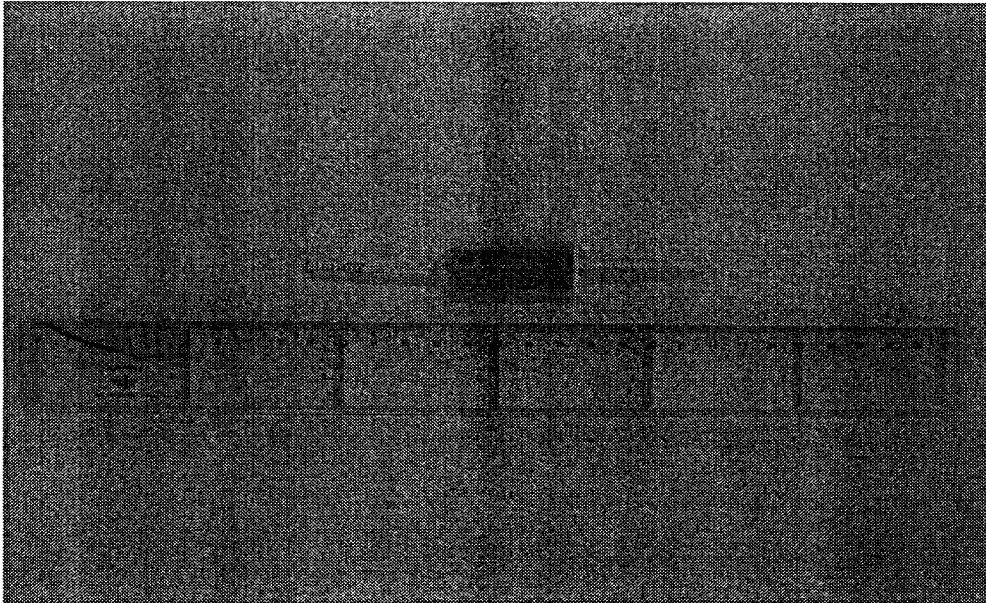
ANEXO III. FOTOGRAFÍAS DE LOS EXPERIMENTOS



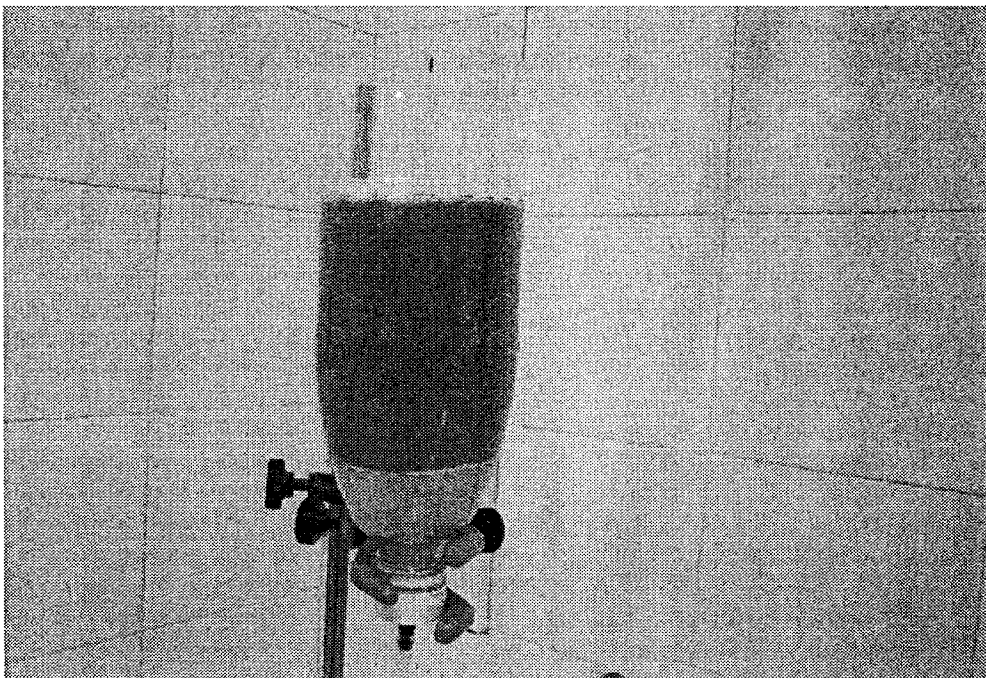
Fotografía A3.1. Experimentos de flujo continuo del Capítulo 3 (LDP-25-1 y LDP-25-3) y columna saturada II del Capítulo 4.



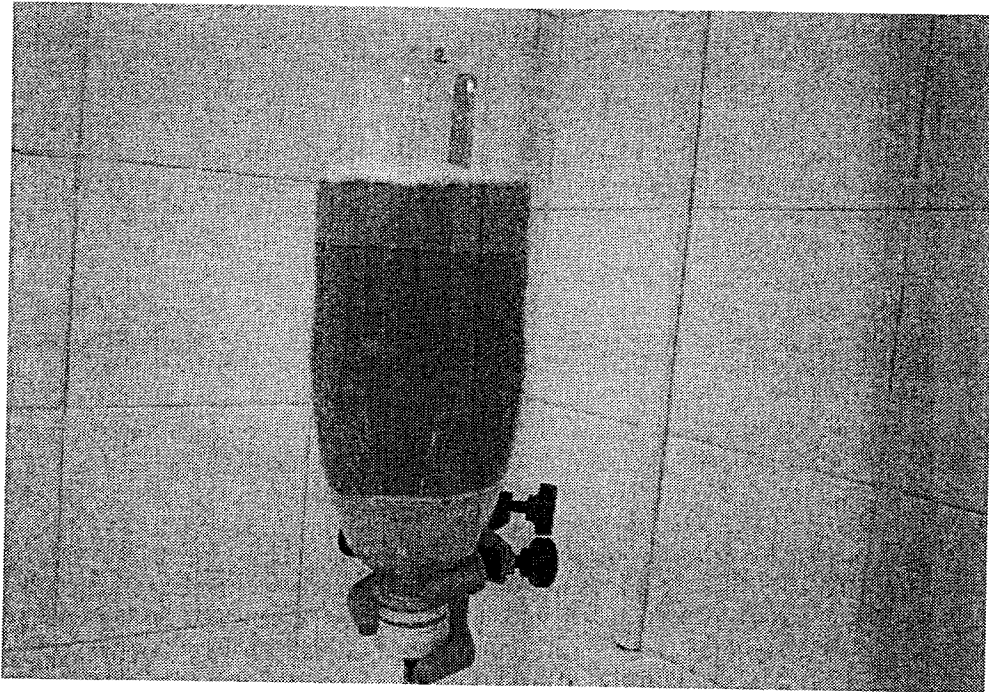
Fotografía A3.2. Diseño experimental de las columnas saturadas del Capítulo 4.



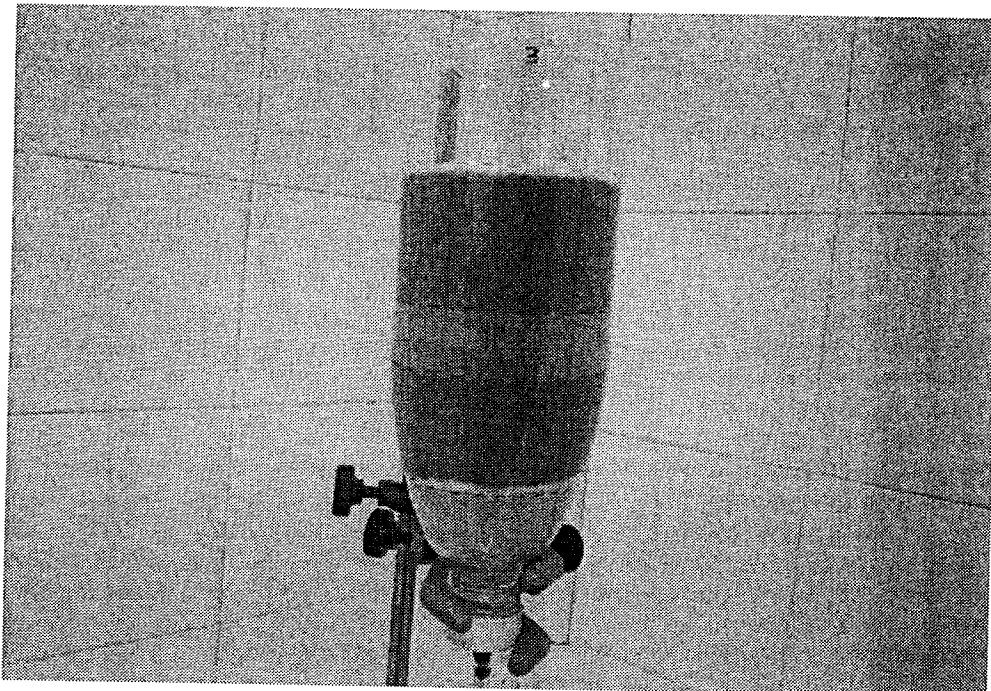
Fotografía A3.3. Experimento de lixiviación de cenizas volantes del Capítulo 4.



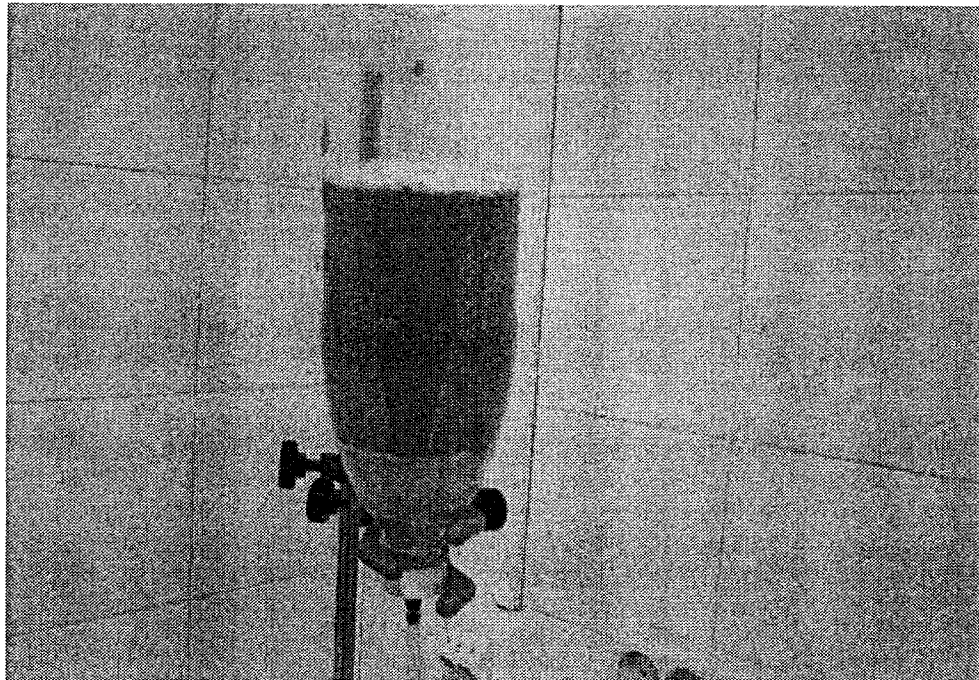
Fotografía A3.4. Columna no saturada 1 del Capítulo 5.



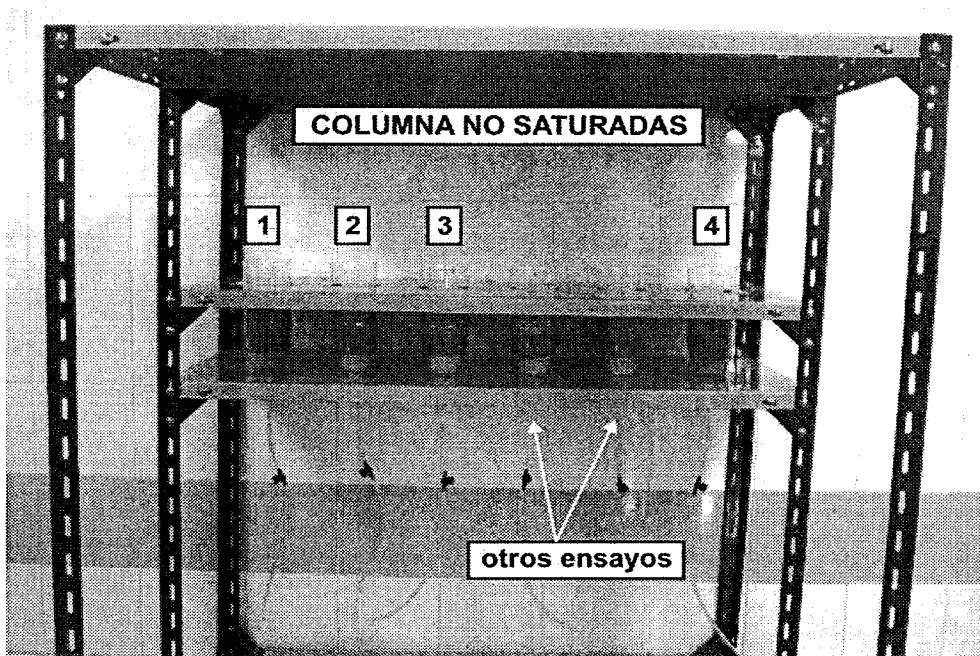
Fotografía A3.5. Columna no saturada 2 del Capítulo 5.



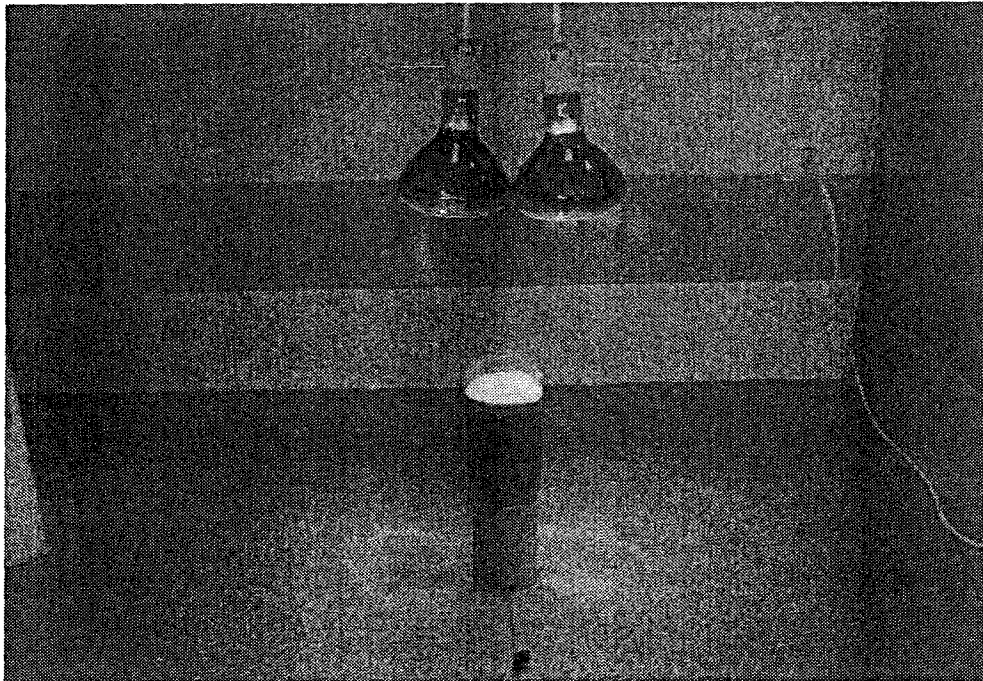
Fotografía A3.6. Columna no saturada 3 del Capítulo 5.



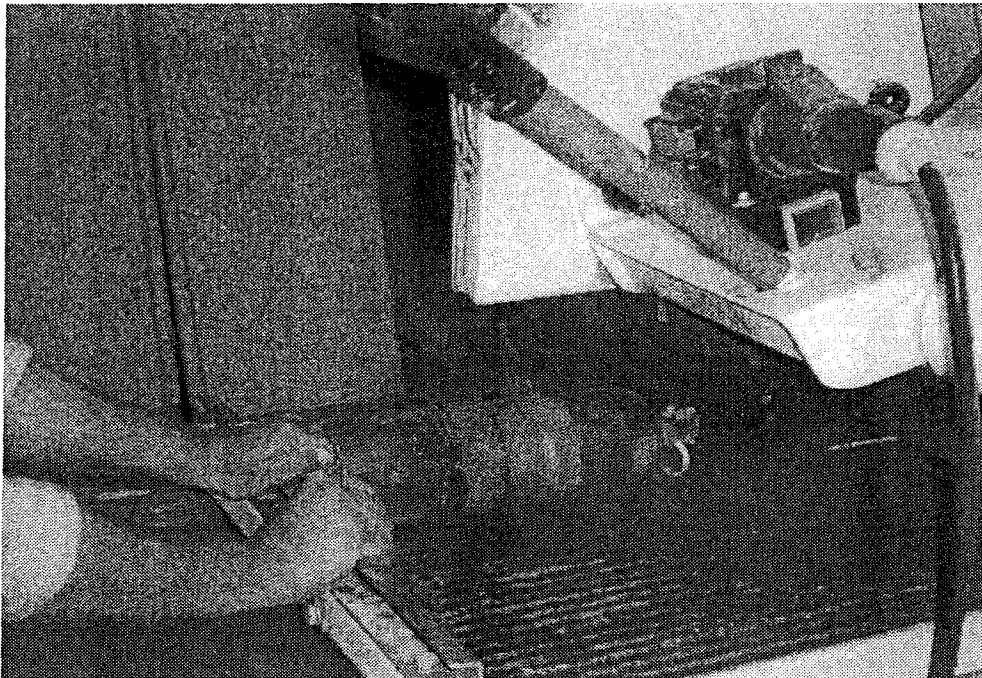
Fotografía A3.7. Columna no saturada 4 del Capítulo 5.



Fotografía A3.8. Estantería que sustentó a las columnas no saturadas del Capítulo 5 (y a otros dos ensayos no comentados en esta tesis).



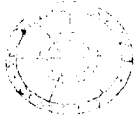
Fotografía A3.9. Columna no saturada (de oxidación rápida) 5 del Capítulo 6.



Fotografía A3.10. Extracción de las muestras para la caracterización mineralógica de la columna 5 (del Capítulo 6) después del ensayo de lixiviación. La división de la columna para la toma de muestras se realizó mediante una cortadora de rocas debido a la cementación de las cenizas volantes y a la extrema dureza del *hardpan*.

ANEXO IV. TABLA DE MINERALES

SULFUROS	
Arsenopirita	FeAsS
Calcopirita	CuFeS ₂
Esfalerita	ZnS
Galena	PbS
Pirita	FeS ₂
Pirrotina	Fe _{1-x} S
ÓXIDOS-HIDRÓXIDOS	
Boehmita	AlO(OH)
Brucita	Mg(OH) ₂
Cal	CaO
Diásporo	AlO(OH)
Ferrihidrita	Fe(OH) ₃
Gibsita	γ-Al(OH) ₃
Goethita	FeO(OH)
Magnetita	Fe ²⁺ Fe ³⁺ ₂ O ₄
SULFATOS	
Anhidrita	CaSO ₄
Barita	BaSO ₄
Copiapita	Fe ²⁺ Fe ³⁺ ₄ (SO ₄) ₆ (OH) ₂ · 20(H ₂ O)
Jarosita	KFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆
Jurbanita	AlOHSO ₄
Natrojarosita	NaFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆
Plumbojarosita	PbFe ₆ (SO ₄) ₄ (OH) ₁₂
Schwertmanita	Fe ³⁺ ₁₆ O ₁₆ (OH) ₁₂ (SO ₄) ₂
Yeso	CaSO ₄ · 2H ₂ O
SILICATOS	
Albita	NaAlSi ₃ O ₈
Anortita	CaAl ₂ Si ₂ O ₈
Clorita	(Mg,Al,Fe) ₆ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₈
Cuarzo	SiO ₂
Feldespato potásico	KAlSi ₃ O ₈
Mullita	Al ₆ [O ₅ (SiO ₄) ₂]
CARBONATOS	
Aragonito	CaCO ₃
Azurita	Cu ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂
Calcita	CaCO ₃
Malaquita	Cu ₂ (CO ₃)(OH) ₂



Universidad
de Huelva

Reunido en sesión el día 27 de octubre de 2006 por los señores miembros
en el día de la fecha, para Juzgar la Tesis Doctoral de
D./Dña. RAFAEL REYES LÓPEZ

Titulada ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LA ATENUACIÓN DE LA OXIDACIÓN
DE UN LODO PLÁSTICO MEDIANTE LA ADICIÓN DE CENIZAS VOLANTES
acordó otorgarle la calificación de SOBRESALIENTE
CUM LAUDE

Huelva, 27 de Octubre de 19 2006

El Vocal

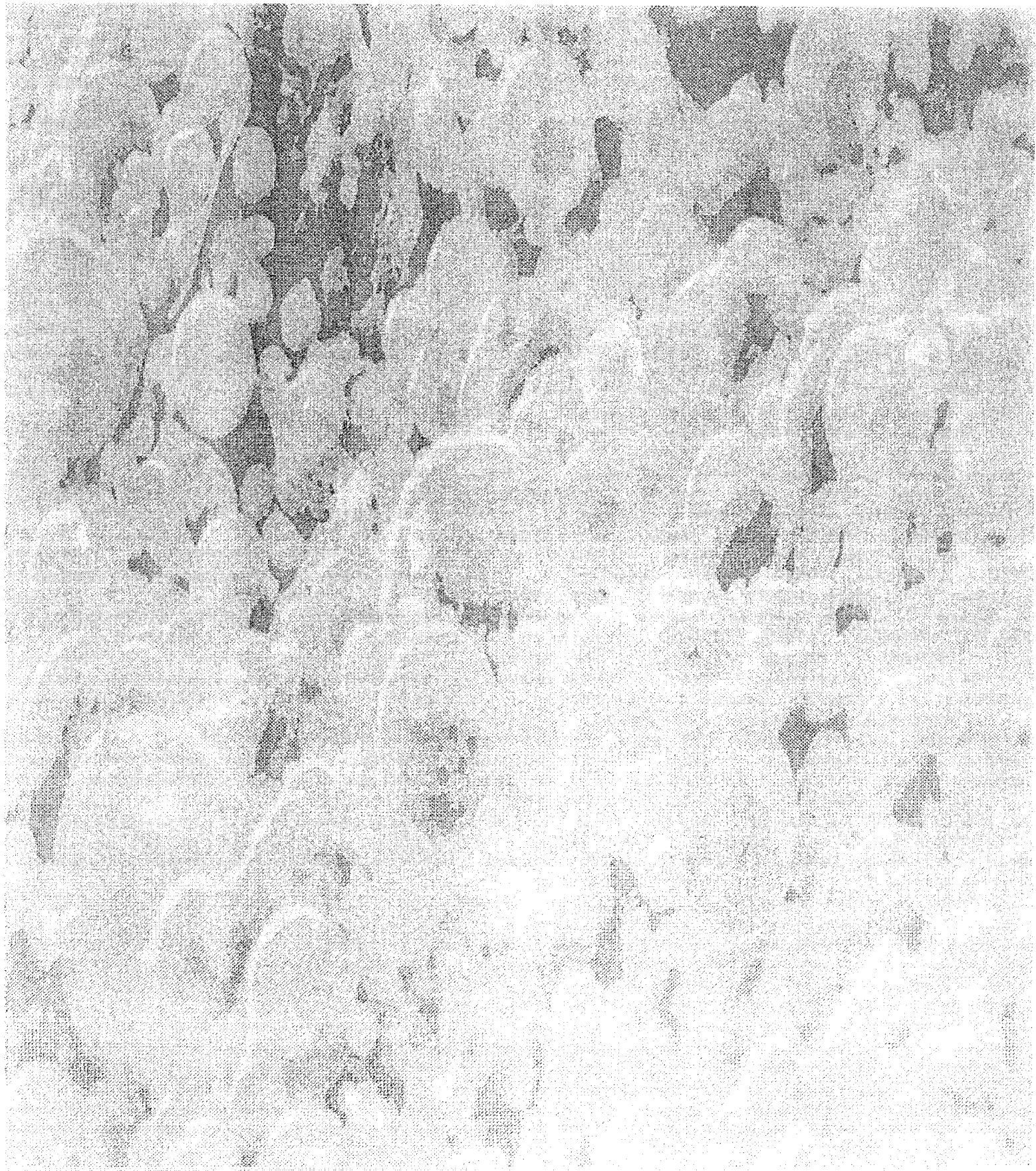
El Presidente

El Vocal

El Secretario

El Vocal

El Doctorando



Universidad
de Huelva

Universidad de Huelva
Departamento de Geología
Facultad de Ciencias Experimentales

UNIVERSIDAD DE HUELVA
BIBLIOTECA



0000210940