

Universidad de Huelva

Departamento de Geología



Universidad
de Huelva

Estudio mineralógico y geoquímico de la optimización de un sistema de tratamiento pasivo de drenaje ácido de mina con alta carga metálica

Memoria para optar al grado de doctor
presentada por:

Francisco Macías Suárez

Fecha de lectura: 27 de noviembre de 2012

Bajo la dirección de los doctores:

José Miguel Nieto Liñán
Tobías S. Rötting

Huelva, 2013

ISBN: 978-84-15633-81-5

D.L.: H 42-2013



Universidad
de Huelva

Universidad de Huelva
Facultad de Ciencias Experimentales
Departamento de Geología

"Estudio mineralógico y geoquímico de la
optimización de un sistema de tratamiento pasivo de
drenaje ácido de mina con alta carga metálica"

Francisco Macías Suárez

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

DIRECTORES:

Dr. Jose Miguel Nieto Liñán

Profesor Titular de Universidad del Área
de Cristalografía y Mineralogía del Dpto.
de Geología de la Universidad de Huelva

Dr. Tobias S. Rötting

Investigador postdoctoral del Dpto.
de Ingeniería del Terreno,
Cartográfica y Geofísica de la
Universidad Politécnica de Cataluña

Esta tesis ha sido financiada por el Gobierno Español a través de una ayuda FPI asociada al proyecto de investigación CTM2007-66724-C02-02. Las investigaciones presentadas en esta tesis han sido desarrolladas principalmente en la Universidad de Huelva.

“La agricultura es una ocupación permanente y básica de la Humanidad, practicada en todas las regiones del globo, de pequeñas oscilaciones y cambios, que rara vez hacen historia. La minería, por el contrario, se concentra en tan escasos como reducidos parajes. La agricultura es estática, y dinámica la minería. A la primera acuden las gentes en busca de estabilidad, conservadurismo, mientras que en la segunda abunda la inquietud y la aventura. La actividad minera afecta y se ve afectada, con rapidez y fuerza, por los acontecimientos históricos. En el pulso de la minería onubense, apreciable por los restos de escorias, entibaciones, minados, herramientas, etc., se reconocen los periodos de paz y progreso tartésico y romano, las invasiones de los cartagineses y de los bárbaros del Norte, la indolencia árabe, las turbulencias de la Edad Media y el abandono de las tareas peninsulares por dedicarse los españoles a la conquista y colonización de América...”

PIRITAS DE HUELVA

Su historia, minería y aprovechamiento.

I. Pinedo Vara (1963)

RESUMEN

La cuenca del río Odiel, en la provincia de Huelva (SO de España), se encuentra severamente contaminada por drenaje ácido de mina (AMD). Esta contaminación se deriva de la mala gestión en la explotación de los recursos minerales albergados en la Faja Pirítica Ibérica (FPI) desde tiempos prehistóricos, lo cual ha dado lugar a que actualmente exista una enorme cantidad de focos de contaminación en situación de abandono repartidos por la cuenca. Tal situación, unida a la extrema contaminación de las aguas, hace que los sistemas de tratamiento pasivo sean los únicos factibles, desde los puntos de vista medioambiental y económico, a la hora de plantear estrategias de remediación para esta región.

En la actualidad, la única tecnología pasiva que se ha mostrado eficaz a la hora de tratar el AMD de la FPI es el sustrato alcalino disperso (DAS), el cual se basa en la disolución de arena caliza (DAS-calizo) para eliminar metales trivalentes (Fe y Al); y en la disolución de óxido magnésico tamaño polvo (DAS-magnésico) para la retención de metales divalentes (Zn, Mn, Cd, Co y Ni).

Sin embargo en estudios previos se detectaron una serie de deficiencias en su funcionamiento que se derivan fundamentalmente de la alta concentración de hierro ferroso (cientos a miles de mg/L) presente en la mayoría de los AMD de la FPI, siendo éste el componente metálico principal de estas aguas contaminadas. Esto conlleva a una sensible ineficacia del sistema DAS-calizo a la hora de retener Fe, lo cual provoca a su vez una menor eficacia en la retención de Al. En estos estudios previos también se concluye que para el óptimo funcionamiento del DAS-magnésico es fundamental la total retirada de Fe y Al en el DAS-calizo.

Para solucionar estos problemas se diseñó e instaló en la mina abandonada de Monte Romero un pretratamiento para oxidar y retirar Fe basado en la atenuación natural de AMD, previo a su paso por el sistema DAS-calizo, y con el fin de optimizar el funcionamiento de éste para obtener la total retención de Fe y Al (Capítulo 2). Una vez alcanzadas las óptimas condiciones de funcionamiento del sistema para la retención de metales trivalentes, se añadió al sistema de Monte Romero un paso DAS-magnésico en el que se obtuvo la completa eliminación de Zn, Mn, Cd, Co y Ni (Capítulo 3).

Debido a las presiones legislativas y sociales que existen sobre la cuenca del Odiel (Directiva Marco del Agua Europea, construcción de los embalse de Alcolea y Coronada), se plantea la posible utilización del sistema DAS en un gran número de focos de contaminación, lo cual generaría enormes cantidades de residuos metálicos. Por lo tanto una apropiada caracterización medioambiental, una clasificación de peligrosidad y unas bases para la gestión de estos residuos es fundamental (Capítulo 4). En este mismo sentido y mediante el uso de una modelización geoquímica, se han generado las bases de partida conceptuales para un plan de restauración de la cuenca del Odiel basada en la tecnología DAS; centrado principalmente en la calidad del agua del embalse de Alcolea, aunque también en un primer paso para poder lograr el cumplimiento de la Directiva Marco del Agua Europea en la cuenca (Capítulo 5).

ABSTRACT

The Odiel river basin, in the province of Huelva (SW Spain), is severely polluted by acid mine drainage (AMD). This pollution comes from the poor management, since prehistoric times, of the residues generated during and after the mining of the numerous resources hosted in the Iberian Pyrite Belt (IPB). As a result, a huge number of abandoned pollution sources (orphan sites) are scattered around the basin. This situation points to passive treatment systems as the only economically and environmentally sustainable remediation option for this region.

So far, the only passive technology that has already shown good results to abate the high metal polluted AMD in the IPB is the dispersed alkaline substrate (DAS). This technology relies on limestone sand dissolution (limestone-DAS) for trivalent metals

removal (Fe and Al); and on magnesium oxide powder dissolution (MgO-DAS) for divalent metals retention (Zn, Mn, Cd, Co and Ni).

However, previous works using the DAS technology pointed out a number of deficiencies in its operation, mainly related with the high concentration of ferrous iron (hundreds to thousands of mg/L) in the IPB. These deficiencies lead to a significant inefficiency in the limestone-DAS section to remove Fe, which subsequently implies a reduction on the Al retention. These works also concluded that for an optimal performance of the MgO-DAS section it is essential a complete Fe and Al removal in the limestone-DAS previous section.

To overcome these problems, a pretreatment to oxidize and remove Fe was designed and implemented in Monte Romero abandoned mine. The pretreatment was based on the attenuation processes of AMD commonly observed in nature. It was placed upstream of the limestone-DAS treatment to improve its operation, helping in the complete retention of Fe and Al (Chapter 2). Once the optimum limestone-DAS retention of trivalent metals was achieved, an additional MgO-DAS section was added to the Monte Romero passive treatment system inducing a total removal of Zn, Mn, Cd, Co and Ni (Chapter 3).

The Odiel river basin is under important legislative and social pressures (European Water Framework Directive and future construction of Alcolea and Coronada reservoirs). Due to this situation, in the near future a widespread use of DAS passive technology is expected to be observed in a great number of AMD pollution sources, with a concomitant increase in the generation of metallic solid wastes. Hence, obtaining a proper environmental characterization and a hazardousness classification of the newly generated solid wastes is essential to lay the foundations for their correct management (Chapter 4). In the same direction, and by the use of geochemical modeling, a conceptual restoration plan in the Odiel basin, using DAS technology, was developed. This plan is mainly focused on the water quality of the future Alcolea reservoir, but it also provides a first step to achieve compliance with the European Water Framework Directive in the basin (Chapter 5).

ÍNDICE:

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN	1
1.1 Contexto y motivación	2
1.2 Antecedentes	4
1.2.1 Sistemas de tratamiento pasivo convencionales	4
1.2.2 Mejoras en el tratamiento de AMD con alta concentración metálica	5
1.2.3 Situación actual: DAS (<i>dispersed alkaline substrate</i>)	6
1.3 Perspectivas futuras en la cuenca del Odiel	8
1.4 Objetivos	9
1.5 Estructura de la tesis	9
CAPÍTULO 2: PRETRATAMIENTO NATURAL Y SISTEMA PASIVO PARA TRATAR DRENAJE ÁCIDO DE MINA	13
2.1 Introducción	15
2.2 Materiales y métodos	17
2.2.1 Zona de estudio	18
2.2.2 Descripción del pretratamiento y del sistema pasivo	19
2.2.3 Muestreos y análisis de aguas	20
2.2.4 Muestreos y análisis de sólidos	21
2.3 Resultados y discusión	22
2.3.1 Funcionamiento del pretratamiento NFOL	22
2.3.2 Funcionamiento del tratamiento DAS-calizo	26
2.3.3 Eficacia en la eliminación metálica	28
2.4 Conclusiones	30
CAPÍTULO 3: TOTAL DESCONTAMINACIÓN DE UN DRENAJE ÁCIDO DE MINA MEDIANTE UN SISTEMA DE TRATAMIENTO PASIVO	31
3.1 Introducción	33

3.2	Materiales y métodos	35
3.2.1	Zona de estudio	35
3.2.2	Muestreo de aguas y sólidos	37
3.2.3	Análisis de aguas	38
3.2.4	Análisis químicos de sólidos y técnicas convencionales de caracterización mineralógica	38
3.2.5	Técnicas de μ-DRX y μ-FRX basadas en energía Sincrotrón	39
3.3	Resultados y discusión	40
3.3.1	Hidroquímica del sistema de tratamiento	40
3.3.2	Química y mineralogía del tanque reactivo DAS-magnésico	43
3.4.	Conclusiones	50
CAPÍTULO 4: GESTIÓN Y CARACTERIZACIÓN AMBIENTAL DE LOS RESIDUOS GENERADOS EN EL TRATAMIENTO PASIVO DAS		53
4.1	Introducción	55
4.2	Materiales y métodos	57
4.2.1	Origen y muestreo de residuos DAS	57
4.2.2	Test de lixiviación TCLP	59
4.2.3	Test de lixiviación EN 12457-2	59
4.2.4	Extracción secuencial BCR	60
4.2.5	Determinaciones analíticas	61
4.3	Resultados y discusión	62
4.3.1	Calidad de los resultados analíticos	62
4.3.2	Caracterización de residuos DAS basada en la legislación vigente	66
4.3.3	Disponibilidad ambiental de los contaminantes en los residuos DAS	69
4.3.4	Evaluación del impacto ambiental de los residuos DAS	71

4.4 Conclusiones	76
CAPÍTULO 5: DIRECTIVA MARCO DEL AGUA EUROPEA Y CONSTRUCCIÓN DEL EMBALSE DE ALCOLEA EN LA CUENCA DEL ODIEL: ESTRATEGIAS DE RESTAURACIÓN PARA UNA EFICIENTE GESTIÓN DE LOS RECURSOS HÍDRICOS Y ECONÓMICOS.	79
5.1 Introducción	81
5.1.1 Cuenca del río Odiel	81
5.1.2 Directiva Marco del Agua Europea	82
5.1.3 Embalse de Alcolea	83
5.1.4 Estrategias de remediación	84
5.1.5 Objetivos	85
5.2 Metodología	85
5.3 Resultados y discusión	87
5.3.1 Diseño conceptual del modelo geoquímico	87
5.3.2 Estrategia de restauración para las sub-cuencas Odiel y Oraque	89
5.3.2.1 Sub-cuenca Odiel	90
5.3.2.2 Sub-cuenca Oraque	92
5.4 Conclusiones para una eficiente gestión de los recursos hídricos y económicos en las sub-cuencas del Odiel y Oraque	93
CAPÍTULO 6: CONCLUSIONES GENERALES	95
BIBLIOGRAFÍA	99
PUBLICACIONES	109

Lista de figuras y tablas:**Capítulo 1:**

Figura 1.1: Cuenca del Odiel y situación de las principales minas situadas en ella. Modificado de Sarmiento et al. (2009a), con permiso de la autora.

Capítulo 2:

Figura 2.1: Localización general (A) y detallada (B) de la zona de estudio, y esquema del sistema de tratamiento pasivo (C).

Figura 2.2: Ejemplo de los típicos estromatolitos de Fe formando cascadas y piscinas (A). Detalle de los estromatolitos de Fe desarrollados después del pozo de Monte Romero (B) y visión general del pretratamiento NFOL.

Figura 2.3: Evolución temporal de la especiación de Fe en el pozo y en la laguna.

Tabla 2.1: Concentración media, pH e índices de saturación (SI) del AMD tratado en algunos puntos representativos del sistema. Los SI se calcularon usando PHREEQC y la base de datos Wateq4f, solo se muestran los minerales típicos en ambientes de AMD.

Tabla 2.2: Composición química expresada en mg/g de los precipitados desarrollados en el NFOL y en los perfiles en profundidad de ambos tanques reactivos.

Tabla 2.3: Parámetros de diseño y tasas de eliminación de Fe para diferentes tratamientos pasivos y diferentes composiciones de agua.

Figura 2.4: Distribución de Fe, Al, pH y alcalinidad a lo largo de los principales puntos representativos del tratamiento (Mayo de 2008).

Figura 2.5: Retención metálica de Fe, Al, Zn, Cu, As y Pb obtenida por Rötting et al. (2008c) (A), Caraballo et al. (2009a) (B) y este estudio (C). Los porcentajes corresponden a la eliminación para cada metal y sección. Sección 1: pretratamiento NFOL, Sección 2: primer tanque DAS-calizo y dos decantadores, y Sección 3: segundo tanque DAS-calizo.

Capítulo 3:

Figura 3.1: Localización general (A) y detallada (B) de la zona de estudio, y esquema del sistema de tratamiento pasivo (C). Tx (tanques reactivos), Dx (piscinas decantadoras).

Tabla 3.1: Análisis químico y granulometría típica del óxido de magnesio utilizado en el relleno reactivo de T3. (Fuente: Magnesitas de Navarra S.A., producto LIXIMAG).

Tabla 3.2: Composición química y parámetros físico-químicos en la entrada y salida (pozo y salida T3) del sistema de tratamiento pasivo de Monte Romero. Datos obtenidos en cinco campañas de muestreo.

Figura 3.2: Distribución de Fe, Al, Ca, Mg, alcalinidad y pH (A); Zn y Mn (en mg/L), Cd, Co y Ni (en $\mu\text{g/L}$) y pH (B) a lo largo de los principales puntos representativos del tratamiento (Julio de 2009).

Figura 3.3: Diagrama modificado de Ficklin para las distintas partes del tratamiento. AA: altamente ácido. MA: moderadamente ácido. CN: cercano a neutralidad. MAlc: moderadamente alcalino. EM: extremadamente metálico. AM: altamente metálico. LM: levemente metálico. Datos obtenidos en cinco campañas de muestreo.

Figura 3.4: Perfil hidroquímico para Zn, Mg, Ca, Mn, SO_4^{2-} , Cd, Co, Ni y pH en el tanque reactivo DAS-magnésico (Junio de 2009).

Figura 3.5: Imágenes de detalle de los precipitados de Zn a diferentes escalas obtenidas mediante microscopía electrónica (SEM).

Tabla 3.3: Composición química de los precipitados sólidos formados en el interior del tanque reactivo T3. Valores expresados en mg/g.

Tabla 3.4: Análisis con microsonda electrónica (EPMA) obtenidos en dos muestras de los 6 cm superiores del tanque reactivo T3. Los valores se presentan en porcentaje en peso y corresponden a 46 análisis en las dos muestras.

Figura 3.6: Micro-sección de la zona superior de T3 analizada por μ -FRX basada en luz sincrotrón. (a) espectro de FRX calibrado y ajustado mediante el programa PyMCA y (b) mapas de micro-distribución para Zn, Mn, Ni, Co y Fe.

Figura 3.7: Diagramas de dispersión que representan la correlación entre la intensidad de conteo de los análisis de μ -FRX para Co (a), Ni (b) y Mn (c) frente a Zn.

Figura 3.8: Diagrama de dispersión de Mn con alta y baja intensidad de cuentas frente a Zn (a). Mapas de micro-distribución elemental para los dos grupos de intensidades de Mn definidos en la sección (a) de la figura: baja concentración de Mn (marcadores verdes) (b) y alta concentración de Mn (marcadores blancos) (c). La variación de la intensidad es relativa e independiente para cada mapa, las intensidades absolutas son menores en el mapa (b) y mayores en el (c).

Figura 3.9: Patrón de μ -DRX basado en luz sincrotrón después de la integración de los datos con el programa Fit2D en la zona con alta concentración de Mn.

Capítulo 4:

Figura 4.1: Esquemas de las plantas DAS de Mina Esperanza y Monte Romero (A), e imágenes de los residuos desarrollados en el interior de ambas plantas (B). C.a. (cascadas de aireación), P.d. (piscinas decantadoras).

Tabla 4.1: Concentraciones lixiviadas en los tests EN 12457-2 (mg/kg) y TCLP (mg/L) para todos los elementos analizados.

Tabla 4.2: Resultados obtenidos en la extracción secuencial BCR aplicada a los residuos DAS: F1 (fracción soluble), F2 (fracción reducible), F3 (fracción oxidable), R (fracción residual). También se muestran las concentraciones pseudototales obtenidas mediante digestión en agua regia.

Tabla 4.3: Resultados comparativos de la suma de los pasos de la extracción BCR con los valores pseudototales para los residuos DAS, usando el porcentaje de recuperación.

Figura 4.2: Concentración de As, Ba, Cd, Cr, Ni y Pb tras la lixiviación TCLP para los residuos DAS ricos en Fe, Al y Zn; y límites de peligrosidad para el lixiviado de estos elementos según normativas de EE.UU, valores por encima de estos límites calificarían al residuo como peligroso.

Figura 4.3: Concentración de As, Ba, Cd, Cr, Ni, Pb y Zn tras la lixiviación TCLP para los residuos DAS ricos en Fe, Al y Zn; y límites para el tratamiento previo al depósito en vertederos según normativas de EE.UU, valores por encima de estos límites implicarían el tratamiento del residuo antes de ser depositado.

Tabla 4.4: Niveles límite para la aceptación de residuos en diferentes tipos de vertederos (decisión comunitaria 2003/33/EC), y lixiviación de contaminantes inorgánicos en residuos DAS de acuerdo al ensayo EN 12457-2. Datos en mg/kg.

Figura 4.4: Concentraciones lixiviadas en cada uno de los pasos de la extracción secuencial BCR para los residuos DAS ricos en Fe (A), Al (B) y Zn (C). Sobre cada elemento se indica el porcentaje de extracción en cada paso, en orden ascendente: F1, F2, F3 y R.

Tabla 4.5: Concentraciones lixiviadas en la repetición del ensayo EN 12457-2 (mg/kg) (primera (A), segunda (B) y tercera (C) lixiviación). (Valores medios de muestras duplicadas para el residuo Rico en Fe, y triplicadas para los residuos Rico en Al y Rico en Zn).

Figura 4.5: Concentración de Al, As, Cd, Cr, Ni, Pb, Zn y Fe tras la lixiviación EN-12457-2 para los residuos DAS ricos en Fe, Al y Zn; y límites del Criterio de Continua Concentración (CCC) de la EPA de EE.UU. Valores superiores a estos límites implicarían efectos adversos sobre la vida acuática. Marcadores sólidos indican que el límite CCC ha sido superado, marcadores huecos lo contrario.

Figura 4.6: Concentración de Al, As, Cd, Cr, Ni, Pb, Zn y Fe tras la lixiviación TCLP para los residuos DAS ricos en Fe, Al y Zn; y límites del Criterio de Continua Concentración (CCC) de la EPA de EE.UU. Valores superiores a estos límites implicarían efectos adversos sobre la vida acuática. Marcadores sólidos indican que el límite CCC ha sido superado, marcadores huecos lo contrario.

Figura 4.7: Concentración de Al, As, Cd, Cr, Ni, Pb, Zn y Fe tras las lixiviaciones F1+F2 de la extracción BCR para los residuos DAS ricos en Fe, Al y Zn; y límites del Criterio de Continua Concentración (CCC) de la EPA de EE.UU. Valores superiores a estos límites implicarían efectos adversos sobre la vida acuática. Marcadores sólidos indican que el límite CCC ha sido superado, marcadores huecos lo contrario.

Figura 4.8: Concentración de Al, As, Cd, Cr, Ni, Pb, Zn y Fe tras las lixiviaciones F1+F3 de la extracción BCR para los residuos DAS ricos en Fe, Al y Zn; y límites del Criterio de Continua Concentración (CCC) de la EPA de EE.UU. Valores superiores a estos límites implicarían efectos adversos sobre la vida acuática. Marcadores sólidos indican que el límite CCC ha sido superado, marcadores huecos lo contrario.

Capítulo 5:

Figura 5.1: Visión general de la Cuenca del Odiel, se indican sus tres sub-cuencas, las principales minas y la situación del futuro embalse de Alcolea.

Tabla 5.1: Composición química y valores de pH a la salida de los diferentes pasos del sistema pasivo piloto instalado en Monte Romero. Datos medios de 5 campañas de muestreo, los valores reales son comparados con valores modelizados con PHREEQC.

Tabla 5.2: Base de datos utilizada en este estudio.

Tabla 5.3: Valores reales antes y después de las confluencias con AMD, y valores modelizados sin aplicar tratamiento DAS al final de cada sector contaminado en las Sub-cuencas del Odiel y Oraque.

Tabla 5.4: Valores reales y valores modelizados con plantas DAS para el final de cada sector contaminado en las Sub-cuencas del Odiel y Oraque.

Figura 5.2: Sub-cuenca del Odiel con las principales descargas de AMD tratadas o no mediante el sistema DAS.

Figura 5.3: Sub-cuenca del Oraque con las principales descargas de AMD tratadas o no mediante el sistema DAS.

AGRADECIMIENTOS

Aquello que parecía no tener fin concluye, y tras cinco largos e intensos años esta Tesis se ve culminada. Es imposible realizar tan arduo trabajo en solitario, son necesarios guías que te indiquen el camino y compañeros que te ayuden a recorrerlo. Sirvan estas líneas para agradecer profundamente a todos y cada uno de los que, directa o indirectamente, me ayudaron a realizarlo.

En primer lugar doy mi más sincero agradecimiento a mi profesor y director José Miguel Nieto, quien confió en mí como investigador y siempre ha estado cercano y dispuesto para ayudarme con todas mis inquietudes. Gracias a Tobías Rötting por sus comentarios, revisiones y aportaciones durante las investigaciones y dirección de este trabajo.

Esta Tesis tiene otros directores "no oficiales" a quienes tengo mucho que agradecer: Carlos Ayora siempre dispuesto a solventar mis dudas y siempre sincero; y por supuesto mi compañero y amigo Manu Caraballo, con quien he pasado horas y horas de calor y frío extremo muestreando, hemos trabajado con pico y pala, hemos discutido hasta la saciedad...sin él esta Tesis no hubiera llegado a su fin.

Sin duda también quiero agradecer el compañerismo de los integrantes del Grupo Tharsis, y de los Departamentos de Geología, y Geodinámica y Paleontología, y a los trabajadores de los Servicios Centrales de Investigación. Especialmente a Lola, Dino, Julito, Marco, Hans, Awi, Rafa, Carlos Ruiz, Manu (Utrera), Manu Abad, Antonio Grande, Laura, Sergio, Pablo... muchos siguen por aquí, otros no, y algunos acaban de llegar, pero a todos y a los que no mencioné, gracias.

Finalmente agradezco "por todo" a las personas más cercanas a mí. Mi madre, y mi maestra; mi padre y mi abuela a quienes ya no tengo, han hecho que sea quien soy, por eso, Francisca, Sebastián y Brígida infinitas gracias, nada hubiera sido posible sin vosotros. Mi soporte vital es Diana y con nuestro pequeño Manuel hemos recibido *lo más grande* e importante del Universo, ellos son mi vida y mi felicidad.

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1 CONTEXTO Y MOTIVACIÓN

La Faja Pirítica Ibérica (FPI), situada en el Suroeste de la Península Ibérica, es un clásico ejemplo a escala mundial de provincia minera asociada a sulfuros metálicos, y está considerada como una de las más grandes provincias de sulfuros masivos del mundo con unas reservas originales estimadas en 1700 millones de toneladas (Sáez et al., 1999). También es mundialmente conocida por ser un distrito minero con una antiquísima historia de explotación, la cual comenzó hace aproximadamente 5000 años (Leblanc et al., 2000; Nocete et al., 2005). Durante la segunda mitad del siglo XIX y parte del XX esta minería se realizó a gran escala superándose el centenar de minas, solo en el siglo pasado al menos 20 minas estuvieron operativas en la región (Pinedo Vara, 1963). En la actualidad Cobre-Las Cruces, Aguas Teñidas y Neves Corvo son las únicas minas en explotación, aunque existen varios proyectos más en diferente grado de ejecución.

Esta milenaria explotación minera junto con la ausencia de los controles ambientales y buenas practicas de explotación empleadas actualmente en minería, dio lugar a una ingente acumulación de residuos mineros en las áreas circundantes y al abandono de las instalaciones una vez dejaba de ser rentable su explotación, sin tomar ninguna medida de cara a posibles futuros problemas de contaminación. Como consecuencia pozos, túneles, galerías, cortas, escombreras, balsas de lodos, residuos de fundición y un largo etcétera se encuentran aún hoy en día en estado de abandono. Esta situación expone enormes cantidades de sulfuros a condiciones atmosféricas, bajo las cuales se oxidan liberando al medio grandes cantidades de metales y generando acidez. Este fenómeno se conoce como drenaje ácido de mina (AMD, siglas de la nomenclatura inglesa *acid mine drainage*) y es considerado uno de los principales problemas medioambientales de contaminación inorgánica acuática (Bigham y Nordstrom, 2000; Younger et al., 2002; Akcil y Koldas, 2006).

La provincia de Huelva sufre especialmente esta problemática pues se encuentra atravesada en su parte centro-norte por la FPI donde se sitúan más de 60 complejos mineros en situación de abandono (Pinedo Vara, 1963). Como consecuencia, dos de los principales ríos que atraviesan la provincia (Tinto y Odiel) se encuentran gravemente afectados por AMD (Sáinz et al., 2002; Cánovas et al., 2007; Sarmiento et al., 2009a). El río Tinto es un caso extremo de contaminación por AMD a nivel mundial (Fernández-Remolar et al., 2004) y tiene una figura de protección ambiental debido a sus características ácidas y por presentar una insólita ecología microbiana (BOJA 2004), su contaminación procede exclusivamente del distrito minero de Ríotinto. Por su parte

el río Odiel, aunque esté libre de contaminación en su parte alta, se ve afectado por los lixiviados ácidos de al menos 28 minas distribuidas a lo largo de su cuenca (Fig. 1.1), con lo que la mayor parte de su red fluvial está afectada por AMD (Sánchez España et al., 2005a; Sarmiento et al., 2009a).

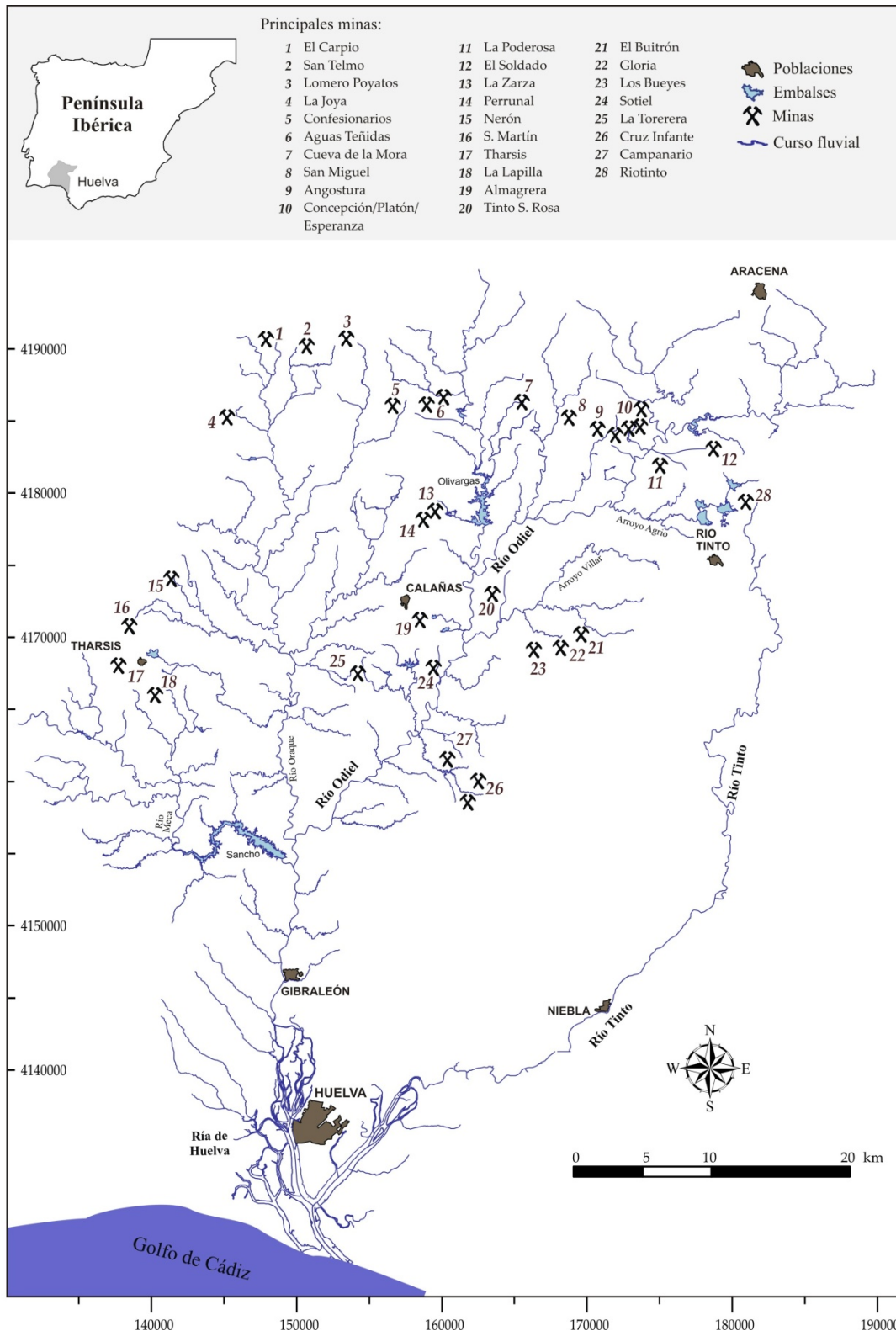


Figura 1.1. Cuenca del Odiel y situación de las principales minas situadas en ella. Modificado de Sarmiento et al. (2009a), con permiso de la autora.

1.2 ANTECEDENTES

1.2.1 Sistemas de tratamiento pasivo convencionales

Las tecnologías utilizadas en la descontaminación de AMD pueden dividirse en dos enfoques genéricos, sistemas de tratamiento activos o pasivos (Younger et al., 2002). Mientras que los sistemas activos requieren del uso de energía eléctrica y de una continua adición de reactivos químicos, los pasivos se basan en el uso de fuentes naturales de energía, como el flujo del agua por gravedad y reacciones biogeoquímicas. Generalmente, en distritos mineros abandonados son las tecnologías pasivas las más ampliamente empleadas para la descontaminación de sus aguas (Younger et al., 2002). Este hecho se debe a que el gran número de focos de contaminación, el difícil acceso a la mayoría de ellos y la ausencia en la actualidad de los responsables legales de tal situación (la mayoría de las compañías mineras no existen actualmente) hace que los sistemas de tratamiento pasivos se presenten como la única opción de restauración viable tanto desde un punto de vista económico como ambiental. Otra importante ventaja de los sistemas pasivos en relación a los activos es que una vez instalados su mantenimiento es poco frecuente, lo cual rentabiliza el coste original de construcción (Pyramid-Consortium, 2003).

Durante las últimas dos décadas una serie de sistemas pasivos han sido desarrollados para el tratamiento de AMD, de entre ellos los más comunes son los drenajes anóxicos de caliza (ALD, siglas de *anoxic limestone drains*; Turner y McCoy, 1990), los sistemas reductores y productores de alcalinidad (RAPS, siglas de *reducing and alkalinity producing systems*; Kepler y McCleary, 1994) y los bioreactores sulfatoredutores (Gusek, 2002).

Varios experimentos con algunos de estos sistemas de tratamiento han sido realizados para tratar los AMD de la FPI (López Fernández et al., 2003; Rötting et al., 2005). Concretamente, López Fernández et al. (2003) realizaron ensayos con un sistema RAPS para tratar aguas con una acidez neta de 2000 mg/L como CaCO₃ equivalentes, 660 mg/L de Fe y 125 mg/L de Al. El sistema ocupaba una superficie de 120 m² y su material reactivo estaba compuesto por calcarenita tamaño grava y estiércol de caballo. El sistema comenzó a funcionar para tratar un caudal de 200 mL/s y a los dos meses de iniciar las operaciones se atascó. Rötting et al. (2005) realizó experimentos a escala de campo, utilizando bidones de 220 L de capacidad, para comprobar la aplicabilidad tanto del sistema ALD como del RAPS en aguas con altas concentraciones metálicas típicas de la FPI. En ambos bidones el material reactivo fue grava caliza, aunque el sistema RAPS además tenía estiércol de oveja. El AMD a tratar tenía una acidez neta de

2300 mg/L como CaCO_3 equivalentes, 400 mg/L de Zn, 350 mg/L de Fe y 130 mg/L de Al. En el efluente del sistema ALD no se superaron valores de pH de 5 y presentó un funcionamiento irregular atascándose a los pocos meses, en el efluente del RAPS tampoco se superaron estos valores de pH y en ningún momento se observaron indicios de actividad bacteriana. Los Bioreactores Sulfatoredutores tienen cierta similitud con los sistemas RAPS ya que en ambos se utiliza un sustrato orgánico, pero a diferencia de los RAPS en ellos la retirada metálica se debe exclusivamente a la sulfatoreducción llevada a cabo por las bacterias y no a la disolución de la caliza (Gusek, 2002). Sin embargo para la mayoría de las bacterias sulfatoredutoras, elevadas concentraciones de Zn, Cu, Ni y otros metales son tóxicas (Utgikar et al., 2003; Cabrera et al., 2006), y como los AMD de la FPI se caracterizan por presentar estas altas concentraciones (Utgikar et al., 2003; Cabrera et al., 2006), estos sistemas pasivos no son recomendables para el tratamiento de AMD en esta región.

Estos experimentos en la FPI demuestran que los sistemas de tratamiento pasivo convencionales no pueden ser utilizados satisfactoriamente para el tratamiento de los AMD típicos de la zona, pues están desarrollados para tratar drenajes con una acidez no demasiado alta y concentración de metales bajas o intermedias, drenajes típicos de la minería del carbón. Para la correcta implementación de sistemas pasivos para tratar AMD en la FPI se deben cumplir al menos dos requisitos fundamentales, uno es que se adecúen a la escarpada topografía de la región, con lo que la superficie que estos sistemas ocupen es un factor muy importante, y el otro es que soporten la elevada acidez y carga metálica que la mayoría de los AMD de la región presentan. Ambos requisitos son limitantes y hacen que la mayoría de estos sistemas pasivos convencionales no tengan aplicabilidad directa para el tratamiento de los drenajes que contaminan los cursos fluviales de la provincia.

1.2.2 Mejoras en el tratamiento de AMD con alta concentración metálica.

Gracias a los trabajos realizados por Watzlaf (1997) y Cravotta y Traham (1999) se desarrolló el sistema pasivo conocido como drenaje óxico calizo (OLD, siglas de *oxic limenstone drain*), donde se demostró que la alcalinidad puede ser el producto final de la oxidación del hierro ferroso en presencia de calcita. Con este trabajo concluyeron que la eficiencia del sistema de tratamiento puede verse incrementada al combinar las reacciones de neutralización e hidrólisis dentro de los tanques reactivos OLD, pues los protones liberados por la hidrólisis y precipitación de los hidróxidos de Fe y Al disuelven la calcita, lo cual neutraliza la acidez generando una alcalinidad adicional. Sin embargo, los AMD tratados en estos estudios nunca presentaban la elevada acidez ni las

altas concentraciones metálicas típicas de la FPI, con lo que quedaría muy limitada su utilización en la región.

Posteriormente, Thomas y Romanek (2002) desarrollaron un sustrato orgánico tamponado con caliza (LBOS, siglas de *limestone buffered organic substrate*) como nuevo sistema de tratamiento pasivo. El sistema LBOS es un tipo de RAPS compuesto por una parte orgánica con virutas de madera y estiércol de caballo, mezclada con un 25% en volumen de arena caliza. En los ensayos a escala de laboratorio y de campo observaron que la precipitación de fases de Fe y Al en el interior del sistema no afectaba significativamente a la reactividad o permeabilidad del sistema. La conclusión más importante del trabajo es que el buen funcionamiento del sistema se debía a la disolución de la calcita en mayor medida que la reducción bacteriana. A pesar de los buenos resultados, el sistema trataba caudales muy bajos y aún no ha sido comprobada su funcionalidad en el tratamiento de AMD dominado por Fe en su estado ferroso, los cuales son muy habituales en las minas abandonadas de la FPI.

Todos estos avances han mejorado el funcionamiento de los sistemas de tratamiento pasivo, basándose todos ellos en la utilización de caliza como principal agente reactivo. La disolución de este material provoca un aumento del pH del AMD a valores en torno a 5-6, en estas condiciones de pH se produce la precipitación del Fe (III) y Al. Sin embargo para estas mismas condiciones la mayoría de elementos divalentes (Zn, Cu, Mn, Cd, Co...) siguen siendo solubles, con lo que ninguno de estos sistemas de tratamiento son eficaces para tratar tales elementos, los cuales pueden llegar a ser muy abundantes (decenas a centenas de mg/L) en los AMD de la FPI.

Una buena alternativa a la caliza para el tratamiento de metales divalentes sería el óxido de magnesio (MgO), ya que al ponerse en contacto con el agua tampona la solución a pH entre 8.5 y 10, y bajo estas condiciones la solubilidad de la mayoría de elementos divalentes es muy baja (Cortina et al., 2003).

1.2.3 Situación actual: DAS (dispersed alkaline substrate)

Para mejorar la operatividad química e hidráulica de los tratamientos pasivos clásicos al enfrentarse a los lixiviados ácidos de la FPI, se desarrolló una novedosa mezcla reactiva conocida como sustrato alcalino disperso (DAS, siglas de *dispersed alkaline substrate*) (Rötting et al., 2008a), el cual consiste en una mezcla de un material grueso e inerte (virutas de madera) con un material reactivo alcalino de tamaño de grano fino. Las virutas de madera proporcionan a la mezcla reactiva una alta permeabilidad debido al gran tamaño de poro generado, gracias a esto la vida útil del sistema se ve incrementada

con respecto a otros sistemas, ya que los problemas de atasco se reducen considerablemente. Por otro lado el pequeño tamaño de grano del reactivo alcalino proporciona una gran superficie específica lo cual provoca un incremento en la reactividad del sustrato, además de reducir los típicos problemas de inactivación o pasivación.

Para el tratamiento de drenajes con altas concentraciones de metales di- y trivalentes a la vez, el sistema de tratamiento DAS estaría formado por al menos dos subsistemas conectados en serie (aunque la utilización de ambos dependerá de las características químicas del drenaje a tratar). En primer lugar se dispondría de un tratamiento con arena caliza como material reactivo, definiendo así el DAS-calizo, el cual está creado para la eliminación de metales trivalentes, retirando por tanto la mayoría de Fe y Al presentes en el AMD. En segundo lugar tendríamos el DAS-magnésico, cuyo material reactivo sería óxido de magnesio (MgO) de tamaño de grano polvo, ya que bajo la disolución de éste la mayor parte de los metales divalentes (Zn, Mn, Cd, Co, Ni) precipitarían, pues son insolubles bajo las condiciones de pH que se alcanzarían.

Tanto el DAS-calizo (Rötting et al., 2008a) como el DAS-magnésico (Rötting et al., 2006, 2008b) han sido testados satisfactoriamente en experimentos con columnas de laboratorio demostrando su viabilidad en el tratamiento de AMD con alta concentración metálica y elevada acidez. Otros trabajos confirman la aplicabilidad del óxido de magnesio como reactivo en sistemas de tratamiento pasivo (Cortina et al., 2003) para eliminar metales divalentes.

El funcionamiento del tratamiento DAS-calizo también ha sido estudiado a escala de campo en diferentes experimentos tratando el AMD de la mina Monte Romero (Rötting et al., 2008c; Caraballo et al., 2009a) mostrando un buen comportamiento hidráulico y unos aceptables resultados en cuanto a retención metálica. De igual modo fue evaluado en un experimento a escala real para tratar el lixiviado ácido de Mina Esperanza (Caraballo et al., 2011a), la planta estuvo en funcionamiento durante 20 meses y confirmó los buenos resultados obtenidos en los ensayos a escala de laboratorio y campo previamente desarrollados. Sin embargo en ninguno de los experimentos mencionados se obtuvo una total descontaminación metálica de las aguas tratadas, encontrándose deficiencias principalmente en la retención de Fe, Zn, Mn, Cd, Co y Ni. En el experimento de Caraballo et al. (2009a) se utilizó conjuntamente la tecnología DAS basada en la disolución de caliza y la basada en MgO. Una de las conclusiones más relevantes de este experimento fue que para lograr un óptimo funcionamiento tanto hidráulico como químico del tratamiento DAS-magnésico es fundamental una total

retención de Fe y Al en los pasos previos basados en el DAS-calizo, ya que se observó un funcionamiento deficiente de la mezcla reactiva magnésica en presencia de estos dos metales debido al rápido desarrollo de precipitados de Fe-Al sobre la superficie del material reactivo. Otro efecto observado en ensayos de laboratorio fue un importante descenso en la conductividad hidráulica del DAS-magnésico como respuesta a la precipitación de Al (Caraballo et al., 2010).

1.3 PERSPECTIVAS FUTURAS EN LA CUENCA DEL ODIEL

Actualmente la cuenca del río Odiel está sometida a las presiones que ejercen la Directiva Marco del Agua Europea y la futura construcción de los embalses de Alcolea y Coronada.

Por un lado la Directiva 2000/60/EC del Parlamento Europeo, también conocida como Directiva Marco del Agua (*Water Framework Directive*, WFD), establece un marco de acción comunitaria en política de aguas. El principal objetivo de la directiva es alcanzar una buena calidad química y ecológica en todas las aguas de la Comunidad Europea en 2015. En el contexto de la cuenca del Odiel la aplicación de la WFD presenta serios problemas, ya que existe una generalizada y extrema contaminación metálica ubicuamente distribuida a lo largo de la cuenca. Las autoridades regionales publicaron el "Plan Hidrológico de la Demarcación Hidrográfica del Tinto-Odiel-Piedras" (BOJA 216, 2011), en el cual se proponen 2021 y 2027 como nuevas fechas límite para cumplir con la WFD, en función de la severidad de la contaminación. En este Plan Hidrológico, y basándose en criterios ecológicos y medioambientales, se propone el uso de sistemas de tratamiento pasivo (en lugar de tecnologías activas) como la opción más factible y sostenible en las futuras estrategias de restauración.

En el caso de la construcción de embalses en la cuenca, es la construcción del Embalse de Alcolea el proyecto más avanzado, aunque existan serias dudas sobre la calidad de las futuras aguas almacenadas por dicho embalse (Olías et al., 2011). El informe de Declaración de Impacto Ambiental de la presa de Alcolea (BOE 33, 2000) compara la futura calidad de las aguas de este embalse con la de los embalses del Chanza y del Olivargas, esta comparación es completamente inapropiada ya que hay importantes diferencias en el grado de contaminación por AMD de las aguas que reciben estos dos embalses y las que inundarían la presa de Alcolea (Olías et al., 2011). Y sin embargo la Declaración de Impacto Ambiental no menciona el embalse del Sancho, el cual se encuentra afectado por el río ácido Meca (Sarmiento et al., 2009b), las aguas de este embalse tienen un bajo pH (próximo a 4) y altas concentraciones de metales, de modo que sus aguas son inapropiadas incluso para regadío. El embalse de Alcolea se llenará

con las aguas ácidas de los ríos Odiel y Oraque, la contaminación por AMD que presentan ambos ríos sugiere claramente que la calidad del agua en el futuro Embalse de Alcolea podría ser similar o incluso peor que la calidad actual del embalse del Sancho (Olías et al., 2011).

Tanto para el cumplimiento de la Directiva Marco como para posibilitar una aceptable calidad de las aguas almacenadas en estos embalses, es fundamental el uso generalizado de tecnologías pasivas en un gran número de focos de generación de AMD, por lo tanto es previsible la generación de enormes cantidades de residuos generados por estas tecnologías pasivas. Esta situación de la cuenca del Odiel podría darse también en otros muchos distritos mineros abandonados repartidos por el mundo. Por lo tanto una apropiada gestión de estos residuos será fundamental, ya que una posible liberación de metales desde el residuo crearía una nueva fuente de contaminación metálica, con el consecuente riesgo ambiental añadido.

1.4 OBJETIVOS

A partir de los antecedentes descritos anteriormente podemos desglosar los principales objetivos de la presente tesis en los siguientes:

- ✓ Optimizar el tratamiento DAS-calizo para lograr la total retención de metales trivalentes.
- ✓ Comprobar la viabilidad del tratamiento DAS-magnésico para la total retención de metales divalentes.
- ✓ Caracterizar desde los puntos de vista medioambiental y de gestión los residuos generados por el tratamiento DAS.
- ✓ Generar las bases de partida conceptuales para un plan de restauración de la cuenca del Odiel basada en la tecnología DAS.

1.5 ESTRUCTURA DE LA TESIS

La tesis está compuesta por esta introducción, cuatro capítulos principales y un capítulo último de conclusiones generales. A su vez cada capítulo principal está estructurado en introducción, metodología, resultados y discusión, y conclusiones; de tal forma que pueden ser leídos de forma independiente. Esta estructuración tiene el inconveniente de que cierta información puede resultar redundante, sin embargo debido a la variedad de temas tratados y enfoques empleados en los cuatro capítulos principales, se hace deseable dotar a cada capítulo de la independencia necesaria para su óptima comprensión. Así pues la estructura de la tesis es la siguiente:

Capítulo 1: Introducción.

En él se abordan el contexto y la problemática ambiental del AMD en la provincia de Huelva, se analiza el desarrollo actual de las medidas desarrolladas con anterioridad a la presente tesis y se proponen los principales objetivos a desarrollar.

Capítulo 2: Pretratamiento natural y sistema pasivo para tratar drenaje ácido de mina.

En el segundo capítulo de la tesis se estudiará la utilización de un pretratamiento basado en la atenuación natural del AMD para evaluar el comportamiento del sistema DAS-calizo ante las nuevas características hidroquímicas conferidas al AMD por el pretratamiento.

Capítulo 3: Total descontaminación de un drenaje ácido de mina mediante un sistema de tratamiento pasivo.

El tercer capítulo aglutina la información hidroquímica y geoquímica del sistema DAS calizo y magnésico implementado en Monte Romero. Se evaluará adicionalmente la utilización de técnicas de identificación mineral convencionales y nuevas basadas en radiación sincrotrón para el estudio de los precipitados formados.

Capítulo 4: Gestión y caracterización ambiental de los residuos generados en el tratamiento pasivo DAS.

En el cuarto capítulo se caracterizarán desde puntos de vista medioambiental y de gestión los residuos sólidos generados por el sistema pasivo DAS. Para ello se utilizarán diversas técnicas de lixiviación de acuerdo a las legislaciones vigentes en esta materia tanto en Europea como en Estados Unidos. De manera complementaria se hará uso de técnicas de extracción secuencial con el fin de profundizar en la evaluación del riesgo potencial de estos residuos.

Capítulo 5: Directiva Marco del Agua Europea y construcción del embalse de Alcolea en la cuenca del Odiel: estrategias de restauración para una eficiente gestión de los recursos hídricos y económicos.

El quinto capítulo propondrá, basándose en una modelización geoquímica, las bases de partida para el futuro desarrollo de un plan de restauración global para la cuenca del Odiel. A lo largo de este capítulo se intentará aportar algo de luz así como soluciones a la incierta calidad que se espera tengan las aguas de futuros embalses a construir en su

cuenca así como servir de primer paso para poder lograr el cumplimiento de la Directiva Marco del Agua Europea en la cuenca.

Capítulo 6: Conclusiones generales.

En el último capítulo se resumirán los resultados más relevantes obtenidos en la realización de la tesis.

CAPÍTULO 2. PRETRATAMIENTO NATURAL Y SISTEMA PASIVO PARA TRATAR DRENAJE ÁCIDO DE MINA

Este capítulo está basado en el artículo:

Francisco Macías, Manuel A. Caraballo, José M. Nieto, Tobias S. Rötting and Carlos Ayora, 2012. Natural pretreatment and passive remediation of highly polluted acid mine drainage. Journal of Environmental Management, 104, 93-100.

ABSTRACT

Acid mine drainage (AMD) from the Iberian Pyrite Belt has high acidity and metal concentrations. Earlier pilot experiments with dispersed alkaline substrate (DAS), based on sand limestone dispersed in wood shavings, have shown that DAS can be an efficient treatment for AMD with high metal concentrations. However, complete metal removal was not achieved, principally due to the high ferrous iron concentration in the inflow AMD. In order to oxidize and remove iron, a natural Fe-oxidizing lagoon (NFOL) was added prior to treatment with limestone-DAS. The NFOL comprises several preexisting Fe-stromatolite terraces and cascades, and a lagoon with a capacity of 100 m³ built near the mine shaft. Downstream of the NFOL, the limestone-DAS treatment consists of two reactive tanks of 3 m³ filled with limestone-DAS reactive substrate connected in series with two decantation ponds of 6 m³ and several oxidation cascades. The AMD emerging from the mine shaft displayed a pH near 3, a net acidity over 1,800 mg/L as CaCO₃ equivalents, and mean concentrations of 440 mg/L Zn; 275 mg/L Fe (99% Fe(II)); 3,600 mg/L SO₄; 250 mg/L Ca; 100 mg/L Al; 15 mg/L Mn; 5 mg/L Cu; and 0.1–1 mg/L As, Pb, Cr, Cd, Co, and Ni. The oxidation induced in the NFOL enhanced ferric iron concentration, showing an average of 65% oxidation and 38% retention during the monitoring period. The whole system removed a mean of 1,350 mg/L net acidity as CaCO₃ equivalents (71% of inflow); translating to 100% of Fe, Al, Cu, Pb and As and 6% of Zn.

2.1 INTRODUCCIÓN

El drenaje ácido de mina (AMD, siglas de *acid mine drainage*) es uno de los principales problemas medioambientales causados por la actividad minera, y presenta un alto potencial para contaminar aguas superficiales y subterráneas (Nyquist y Greger, 2009). En la Faja Pirítica Ibérica (FPI) esta contaminación está generalizada, siendo especialmente severa en la provincia de Huelva (SO, España) donde más de 20 minas estuvieron bajo explotación durante el siglo pasado (Pinedo Vara, 1963). Esta actividad minera ha legado una enorme cantidad de fuentes de contaminación abandonadas que actualmente descargan AMD en las cuencas fluviales del Tinto y del Odiel (Sáinz et al., 2002; Sarmiento et al., 2009a). Justo en su desembocadura al Océano Atlántico, los ríos Tinto y Odiel se unen en el estuario de Huelva, conocido como Ría de Huelva, transportando hacia el océano una contaminación media estimada en 7900 T/año de Fe, 5800 T/año de Al, 3500 T/año de Zn, 1700 T/año de Cu y 1600 T/año de Mn; además de menores cantidades de otros metales (Co, As, Ni, Pb, Cd) (Olías et al., 2006).

El gran número de fuentes de contaminación, la dificultad para acceder a ellas, y la falta de responsabilidad legal por parte de las antiguas compañías mineras, la mayoría desaparecidas hoy en día, sitúan a los sistemas de tratamiento pasivo como la única opción factible de remediación, tanto desde el punto de vista económico como medioambiental. El uso generalizado de tecnologías pasivas tiene que ser considerado como un componente esencial de cualquier restauración ecológica a ser desarrollada en estos distritos mineros altamente contaminados (Kalin, 2004).

Se han realizado pruebas con sistemas de tratamiento pasivo convencionales, como el drenaje anóxico calizo (ALD, siglas de *anoxic limestone drains*), o el sistema reductor y productor de alcalinidad (RAPS, siglas de *reducing and alkalinity producing systems*) para tratar aguas ácidas en la FPI (López Fernández et al., 2003; Rötting et al., 2005). Sin embargo, mostraron serios problemas de atasco y pérdida de reactividad debido a las altas concentraciones metálicas de las aguas tratadas, característica típica del AMD en la FPI.

Para tratar de solucionar estos problemas Rötting et al. (2008a) desarrollaron el sustrato alcalino disperso (DAS, siglas de *dispersed alkaline substrate*), esta novedosa mezcla reactiva está compuesta por un reactivo alcalino de tamaño de grano fino (arena caliza o polvo de óxido de magnesio) mezclado con una matriz gruesa e inerte (virutas de madera). El material alcalino de grano fino incrementa la reactividad del sustrato y reduce los problemas de inactivación, mientras que las virutas de madera proporcionan una gran porosidad y por lo tanto reducen los problemas de atasco.

Varios experimentos de campo han utilizado el sistema DAS-calizo (Rötting et al., 2008c) o una combinación de diferentes pasos con DAS-calizo y DAS-magnésico (Caraballo et al., 2009a) mostrando buenos resultados en cuanto a retención de Fe y Al, aunque no se alcanzó una completa eliminación de Fe en los pasos calizos en ninguno de estos experimentos previos. En el experimento de campo de Rötting et al. (2008c) en la mina abandonada de Monte Romero se utilizó un tanque reactivo DAS-calizo seguido de dos piscinas decantadoras, este diseño trató un AMD con 280-380 mg/L de Fe (95% Fe(II)) alcanzando un 48% de retirada de Fe y un 93% para Al. Caraballo et al. (2009a) añadieron un segundo tanque DAS-calizo después de los dos decantadores previamente instalados en Monte Romero, dos nuevos decantadores y un último tanque reactivo DAS-magnésico como paso final. La retención metálica fue incrementada a un 58% para Fe y 93% para Al en los pasos calizos del tratamiento. Este estudio también mostró que para un óptimo funcionamiento del tanque magnésico debe ser alcanzada una completa retención de Fe y Al en los pasos previos calizos. La principal razón del mal funcionamiento de la mezcla reactiva magnésica en presencia de Fe y/o Al es debido al rápido desarrollo de precipitados de Fe-Al sobre la superficie de los granos de MgO (Cortina et al., 2003), otra razón es un importante descenso en la conductividad hidráulica del material reactivo como respuesta a la precipitación de Al (Caraballo et al., 2010).

Esta incompleta retirada de Fe en los tanques calizos del tratamiento está asociada a la alta concentración de Fe(II) del AMD tratado; con estos valores de Fe(II) serían necesarios varios pasos sucesivos de tanques calizos y decantadores para alcanzar una completa eliminación de Fe.

Los sistemas de AMD ricos en Fe(II) están colonizados por un amplio grupo de bacterias ferro-oxidantes, que esencialmente contribuyen a acelerar la oxidación biogeoquímica de Fe(II) a Fe(III) (Kirby et al., 1999); y por lo tanto tienen un importante papel en la atenuación natural del AMD (Casiot et al., 2004; Johnson y Hallberg, 2003). Esta capacidad para oxidar Fe ha sido utilizada en bioreactores ferro-oxidantes (Johnson y Hallberg, 2005). Estos sistemas pasivos biológicos han alcanzado significativas tasas de oxidación de Fe a pequeña escala, pero su aplicabilidad para el tratamiento a escala de campo o industrial es limitada debido a problemas relacionados con la inmovilización de las bacterias en el interior de los reactores (Long et al., 2003).

La oxidación de Fe(II) en sistemas acuosos también puede ser incrementada por procesos abióticos; por ejemplo la oxidación de Fe(II) catalizada en superficie (SCOOFI, siglas de *surface-catalyzed oxidation of ferrous iron*) fue descrita por

primera vez por Best y Aikman (1983). En este proceso el Fe(II) es absorbido sobre la superficie de hidróxidos de Fe(III) y es oxidado en una reacción que es más rápida que la oxidación abiótica en agua libre (tal como ocurre en los humedales aeróbicos). Este proceso ha sido aplicado en medios saturados (Younger et al., 2002; Sapsford y Williams, 2009) e insaturados (Younger, 2000) en aguas de mina con pH próximos a neutro, sin embargo su aplicación en ambientes de AMD parece estar limitada y no ha mostrado importantes resultados.

Las lagunas de decantación y los humedales aeróbicos se usan frecuentemente en tratamientos pasivos para oxidar y retirar Fe de aguas ferruginosas alcalinas (Sapsford y Watson, 2011; Younger et al., 2002), alcanzando tasas de eliminación de Fe de unos 10 a 20 g/m²/día. Actualmente se desaconseja el uso de estas lagunas y humedales para aguas de mina netamente ácidas (Mayes et al., 2009; Younger et al., 2002), cuando han sido utilizados para tratar estos AMD (Whitehead et al., 2005) la retirada de Fe ha sido menor (6 g/m²/día).

La oxidación y precipitación de Fe en terrazas y piscinas formadas de forma natural en arroyos afectados por AMD ha sido ampliamente observada en la FPI (Asta et al., 2010; Caraballo et al., 2011b). Esta atenuación natural se basa en varios procesos: actividad de bacterias ferro-oxidantes, oxidación de Fe(II) catalizada en superficie de precipitados de Fe(III), saturación del medio en schwertmanita y oxidación abiótica. Todos estos procesos naturales deben ser considerados a la hora de planear actuaciones de remediación (Hashim et al., 2011).

Un nuevo concepto denominado laguna natural oxidante de Fe (NFOL, siglas de *natural Fe-oxidizing lagoon*) ha sido testado en el presente estudio. El pretratamiento NFOL se basa en la premisa de que el desarrollo de estrategias de remediación requiere de la integración de un enfoque geomicrobiológico en los tratamientos a desarrollar (Kalin, 2004). La filosofía de este pretratamiento es utilizar y mejorar los procesos de oxidación de Fe envueltos en la atenuación natural de la contaminación por AMD, mediante la recreación a mayor escala de las terrazas y piscinas de Fe que se forman por procesos naturales en los arroyos ácidos de la FPI. Se espera que la aplicación de este pretratamiento natural previo al tratamiento pasivo alcalino mejore significativamente la calidad del agua en la salida del sistema. El NFOL está diseñado para retirar una importante cantidad de Fe mediante precipitación de schwertmanita así como para aumentar la concentración de Fe(III) en el agua de entrada al tanque DAS-calizo buscando la completa retirada de metales trivalentes del AMD.

2.2 MATERIALES Y MÉTODOS

2.2.1 Zona de estudio

El sistema piloto de tratamiento pasivo fue construido en el complejo minero abandonado de Monte Romero, localizado en Almonaster la Real, en el SO de España (Fig. 2.1A). El complejo minero estuvo en funcionamiento entre 1876 y 1962 por diferentes compañías mineras para obtener Zn y Pb (Pinedo Vara, 1963). La explotación se desarrolló por minería de interior para aprovechar un depósito masivo de pirita con cantidades menores de sulfuros de Zn, Pb y Cu, perteneciente a la parte norte de la FPI (Pinedo Vara, 1963). Las rocas encajantes son pizarras y filitas, y hay ausencia de rocas carbonatadas en la región.

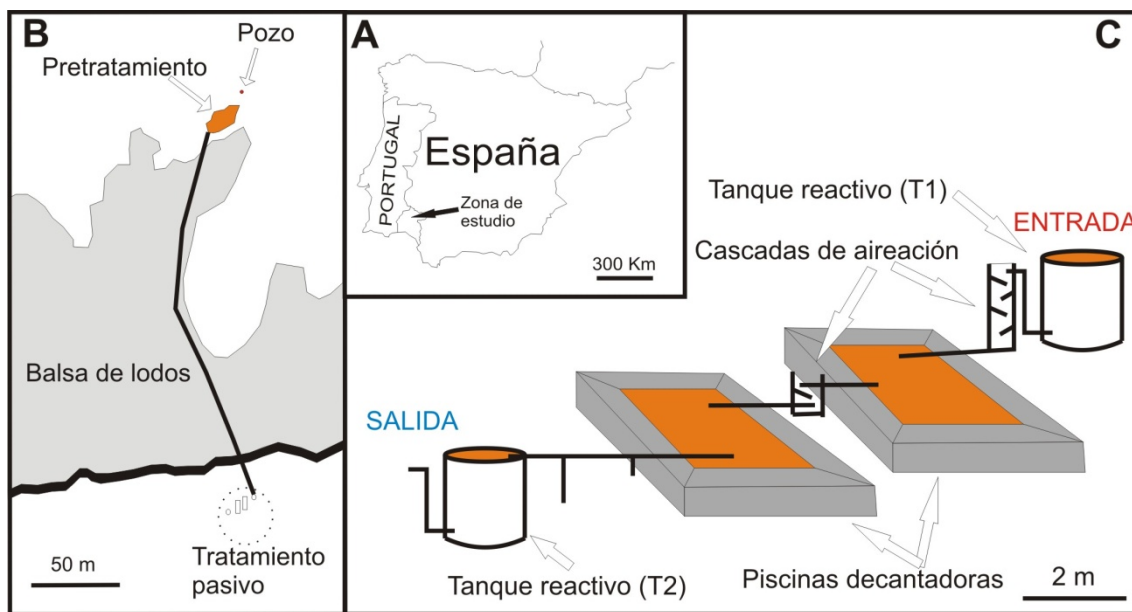


Figura 2.1. Localización general (A) y detallada (B) de la zona de estudio, y esquema del sistema de tratamiento pasivo (C).

Tras el cierre de la mina y el cese de los trabajos de bombeo de agua, las galerías, túneles y pozos se inundaron dando como resultado la generación de AMD. Durante el estudio, el AMD del pozo principal de la mina mostró un pH cercano a 3, una acidez neta de 1800 mg/L como CaCO_3 equivalentes y unas concentraciones medias de 440 mg/L de Zn, 275 mg/L de Fe (99% Fe(II)), 3400 mg/L de SO_4 , 250 mg/L de Ca, 100 mg/L de Al, 18 mg/L de Mn, 5 mg/L de Cu y 0.1-1 mg/L de As, Pb, Cr, Cd, Co y Ni. Estas concentraciones son uno o dos órdenes de magnitud mayores que las presentadas por Ziemkiewicz et al. (2003) para distintos sistemas de tratamiento pasivo en Norteamérica.

El sistema fue monitorizado entre Abril y Septiembre de 2008, fue en este mes cuando el caudal del pozo se secó debido a la típica estación seca del Sur de España. Durante

los primeros meses de operaciones el caudal del pozo rondó los 1.5 L/s, en Septiembre comenzó a descender hasta secarse.

2.2.2 Descripción del pretratamiento y del sistema pasivo

Los estromatolitos de Fe generalmente crecen formando secuencias de cascadas y piscinas (Fig. 2.2A), donde diferentes procesos intervienen en la especiación y precipitación de Fe. Las bacterias ferro-oxidantes juegan un papel fundamental en el ciclo del Fe en sistemas de AMD (Bigham y Nordstrom, 2000; Johnson y Hallberg, 2003). Estas bacterias no solo inducen la formación de precipitados de Fe (principalmente en forma de schwertmanita) en la superficie de los estromatolitos, pues también favorecen la precipitación en el curso de agua y en las piscinas (Asta et al., 2010). Como se mencionó previamente, la oxidación catalizada en superficie de precipitados de Fe es otro importante proceso envuelto en la retención de este metal (Younger, 2000). Estudios previos exponen la necesidad de una gran área de superficie específica en los precipitados de Fe para obtener una aplicación eficiente del proceso SCOOFI en sistemas de tratamiento pasivo (Younger et al., 2002).

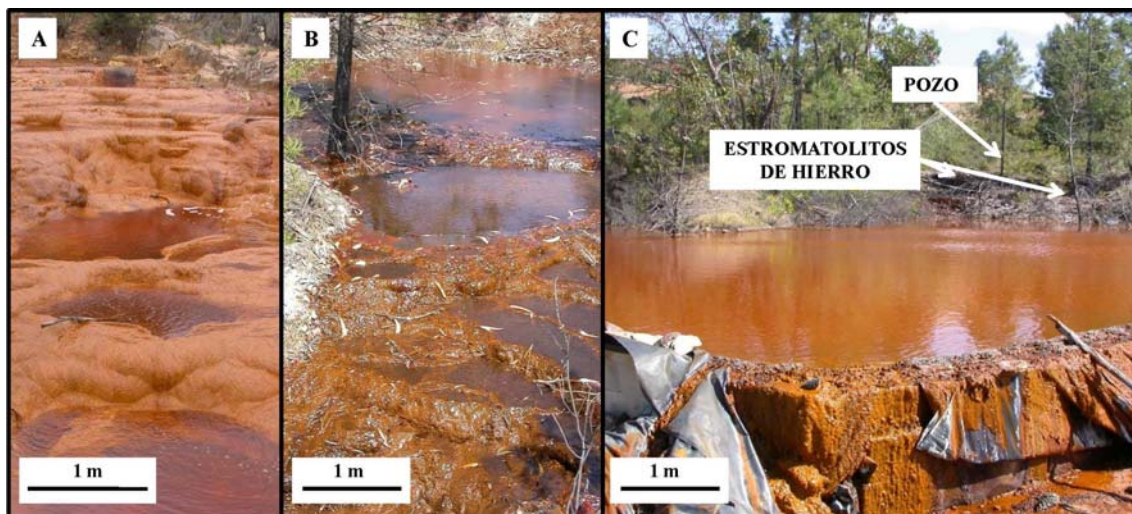


Figura 2.2. Ejemplo de los típicos estromatolitos de Fe formando cascadas y piscinas (A). Detalle de los estromatolitos de Fe desarrollados después del pozo de Monte Romero (B) y visión general del pretratamiento NFOF (C).

Para recrear a gran escala y utilizar en un sistema de tratamiento pasivo los procesos de atenuación natural de Fe observados en la naturaleza, un pretratamiento NFOF fue implementado en el sistema pasivo piloto de Monte Romero. El cual, está formado por una primera parte cercana al pozo constituida por varios metros de estromatolitos de Fe preexistentes (Fig. 2.2B), seguida por una laguna con una capacidad aproximada de 100 m³ (Fig. 2.2C). Un dique de 1 m de altura fue construido con bloques de hormigón y sellado con plásticos impermeables, con la idea de cerrar un pequeño valle en las cercanías del pozo (Fig. 2.2C). El fondo y los laterales del valle no fueron modificados

para mantener las irregularidades del terreno (suelo, rocas, arbustos, etc.), ya que estas irregularidades ofrecen una gran área de superficie específica que podría incrementar la eficiencia de los procesos de oxidación y retención de Fe.

Una tubería sobre la balsa de lodos de Monte Romero llevaba el AMD desde el NFOL hasta la entrada del tratamiento DAS-calizo (Fig. 2.1B). En la figura 2.1C se muestra una visión esquemática del sistema de tratamiento pasivo. El sistema está constituido por dos tanques de fibra de vidrio (T1 y T2) con un volumen de 3 m³ cada uno conectados en serie con dos decantadores (D1 y D2) de 6 m³. Los tanques se rellenaron con la mezcla reactiva DAS-caliza, formada por un 80% en volumen de virutas de madera de pino y un 20% de arena caliza (1-5 mm de tamaño de grano), los tanques se equiparon con tubos drenantes y una capa de grava de cuarzo de 15 cm de espesor en el fondo como dren. Asumiendo una porosidad de al menos el 50% se reguló el caudal a 1 L/min para obtener un tiempo de residencia de 36 h para T1 y T2, y 4 días para cada piscina decantadora.

2.2.3 Muestreo y análisis de aguas

Las muestras de agua fueron tomadas al menos dos veces al mes en los siguientes puntos de control representativos: pozo, salida de la laguna, entrada y salida de los tanques reactivos, y salida de las piscinas decantadoras. Se tomaron muestras adicionales para analizar la especiación de Fe, para así evaluar la oxidación en el NFOL. Los parámetros físico-químicos se midieron en el campo usando medidores portátiles específicos. El pH y el potencial redox fueron determinados usando un medidor PH25 de Crison[®] con electrodos Crison[®], las medidas se controlaron usando dos puntos para el potencial redox (240 y 470 mV), mientras que el medidor fue calibrado para el pH empleando tres puntos de medida (4.01, 7.00 y 9.21) con soluciones estándar Crison[®]. Las medidas de potencial redox fueron corregidas según el electrodo estándar de hidrógeno. La conductividad eléctrica y la temperatura fueron medidas usando un medidor CM35 de Crison[®] con tres puntos de calibración (147 y 1413 μ S/cm, y 12.88 mS/cm). El oxígeno disuelto fue medido usando un medidor Hanna[®] con autocalibración. La alcalinidad fue determinada usando kits CHEMetrics[®] Total Titrets[®], con rangos de 10-100 ó 100-1000 mg/L como CaCO₃ equivalentes.

Las muestras de agua fueron filtradas inmediatamente después de recogerlas mediante filtros Millipore[®] de 0.1 μ m de tamaño de poro en portafiltros Millipore[®] para jeringas, se acidularon en el campo para mantener un pH inferior a 1 con ácido nítrico calidad suprapur y fueron almacenadas a 4°C en botes estériles de polipropileno hasta su análisis. Los análisis se realizaron en los Servicios Centrales de Investigación de la

Universidad de Huelva mediante espectroscopía óptica de emisión con fuente de plasma acoplado por inducción (ICP-OES, Jobin Ybon Ultima 2). El método usado fue diseñado para medir elementos mayores, menores y trazas en aguas afectadas por AMD (Tyler et al., 2004). Los límites de detección fueron: 500 µg/L para Ca; 200 µg/L para Al, Fe, Mn, Mg, K, Si y S; 50 µg/L para Zn; 5 µg/L para Cu; 2 µg/L para As; y 1 µg/L para Cd, Co, Cr, Ni, Pb, Ti y V; el error analítico fue inferior al 5%.

La medición de especies de Fe se realizó mediante espectrofotometría en campo, usando un espectrofotómetro portátil DR/890 de HACH®. El método de análisis empleado se basa en una determinación colorimétrica a 510 nm, después de formar un complejo de Fe(II) con la muestra filtrada por la adición de una solución al 0.5% (w/w) de 1.10-cloruro de fenantrolina monohidratado (Rodier et al., 1996). El límite de detección fue 0.3 mg/L y la precisión menor del 5%.

La acidez neta (Ac; mg/L como CaCO₃ equivalentes) fue calculada de acuerdo a la siguiente ecuación (Kirby y Cravotta, 2005a, 2005b):

$$Ac = 50045 \cdot (3 \cdot C_{Al} + 2 \cdot C_{Fe} + 2 \cdot C_{Mn} + 2 \cdot C_{Zn} + 10^{-pH}) - alc$$

donde C_x es la concentración molar de Al, Fe, Mn y Zn (mol/L), y *alc* es la medida de la alcalinidad (mg/L como CaCO₃ equivalentes).

La retirada metálica relativa (r) (%) fue calculada como:

$$r = ((c_{ent} - c_{sal}) / c_{sal}) \cdot 100$$

donde c_{ent} es la concentración de entrada y c_{sal} la concentración de salida en mg/L.

Los índices de saturación (SI = log IAP – log K; siendo IAP el producto de la actividad iónica) de los posibles minerales con respecto a la concentración de los elementos analizados fue calculada usando el código PHREEQC 2.15.0 (Parkhurst y Appelo, 1999), con la base de datos WATEQ4F (Ball y Nordstrom, 1991). El producto de solubilidad de schwertmanita publicado por Bigham et al. (1996) fue añadido a la base de datos.

2.2.4 Muestreo y análisis de sólidos

Después de concluir con los experimentos se excavaron sendos perfiles en profundidad en los tanques reactivos, para así analizar los precipitados desarrollados en su interior. En función de los diferentes horizontes observados en el interior de los tanques se tomaron las siguientes muestras: 0-1, 1-6, 6-11, 11-16, 16-21, 21-26, 26-31, 31-36, 36-

45 y 45-100 cm de profundidad para T1 y 0-2, 2-10, 10-20, 20-30, 30-40 y 40-100 cm de profundidad en T2. En el NFOL se obtuvieron muestras adicionales de precipitado fresco.

La composición química de los precipitados formados en el interior de los tanques y en la laguna se obtuvo mediante la digestión de las muestras obtenidas usando ácido nítrico. La concentración metálica de estas digestiones fue analizada mediante ICP-OES en los Servicios Centrales de Investigación de la Universidad de Huelva.

Las muestras fueron igualmente analizadas mediante difracción de rayos-X (DRX) utilizando un equipo Bruker D5005 con radiación $K\alpha$ de Cu. Las condiciones operacionales del equipo fueron 40 kV, 30 mA, un rango de escaneo entre 3 y 65 $^{\circ}2\theta$ con un intervalo de análisis de 0.02 $^{\circ}2\theta$ y una velocidad de escaneo de 2.4 s por intervalo.

2.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

2.3.1 Funcionamiento del pretratamiento NFOL

Durante el periodo de estudio el AMD contenido en la laguna presentó un aspecto altamente turbio con un color anaranjado (Fig. 2.2C), lo cual es indicativo de la presencia de partículas de Fe(III) en suspensión en todo el volumen de AMD almacenado. Los parámetros físico-químicos, la composición química y la especiación de Fe fueron constantes en el perfil en profundidad de la laguna, lo cual sugiere que la oxidación de Fe tuvo lugar en todo el volumen de AMD. Durante el experimento los valores de pH oscilaron entre 2.6 y 2.8, encontrándose las condiciones óptimas para el crecimiento de bacterias ferro-oxidantes a pH cercano a 3 (Amaro et al., 1991). La concentración de oxígeno disuelto se incrementó de 7-10% en el agua del pozo a 40-50% en la laguna; a pesar de este incremento, la oxidación de Fe puede considerarse principalmente debida a la actividad de las bacterias, ya que la oxidación abiótica a estos valores tan bajos de pH es mínima y muy lenta (Bigham y Nordstrom, 2000). Sin embargo otros procesos de oxidación de Fe no pueden ser desestimados, por ejemplo mediante oxidación SCOOFI. El incremento de oxígeno disuelto promoverá la oxidación y precipitación de Fe en los siguientes pasos del tratamiento.

La evolución temporal de la especiación de Fe en el pozo y la laguna durante los primeros cuatro meses de operaciones puede ser observada en la figura 2.3. La cantidad de Fe retirado por el NFOL fue calculada mediante la sustracción de la concentración total de Fe en el pozo a la concentración total de la laguna. Los valores obtenidos son

referidos en la figura 2.3 como "Fe(III) eliminado" basándonos en la caracterización mineralógica, la cual muestra schwertmanita y goethita (ambas fases minerales de Fe(III)) como los únicos minerales precipitados.

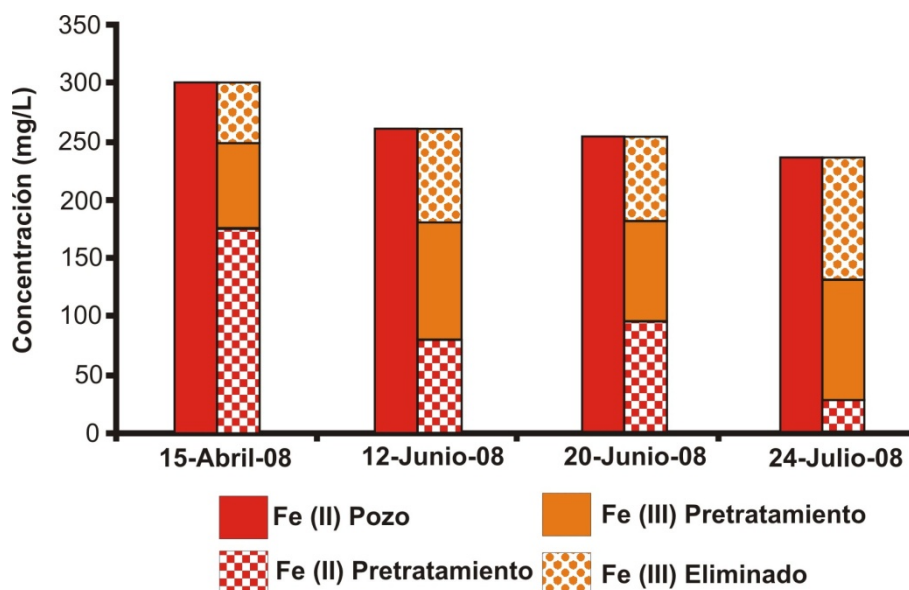


Figura 2.3. Evolución temporal de la especiación de Fe en el pozo y en la laguna.

Como se puede observar en la figura 2.3 la concentración de Fe total varió de 300 a 240 mg/L en el pozo, siendo claramente el Fe(II) la especie dominante. La oxidación inducida en las cascadas y en la laguna incrementó significativamente la concentración de Fe(III), con un valor medio de 92 mg/L de Fe(III) generado. Hay un importante aumento con el tiempo en el porcentaje de Fe(III) generado (sumatorio del Fe(III) presente en el agua del pretratamiento más el Fe(III) retirado) en la laguna, variando del 42% en Abril al 89% en Julio. Durante este mismo periodo también se observó un incremento en la cantidad de Fe eliminado, aumentando del 18% al 45% respecto a la concentración total en el pozo. Estos efectos podrían ser explicados por un aumento en la superficie específica en el interior del pretratamiento, con el consecuente incremento de superficies de nucleación para el crecimiento de nuevos precipitados de Fe. El aumento de la oxidación de Fe también puede estar relacionado con una mayor actividad de las bacterias ferro-oxidantes durante el verano.

Los índices de saturación muestran que el agua en la laguna está sobresaturada en schwertmanita y goethita (Tabla 2.1), sin embargo la única fase mineral detectada mediante DRX en los precipitados frescos formados en la laguna fue schwertmanita. La mineralogía de los estromatolitos de Fe desarrollados en Monte Romero ha sido previamente estudiado por Acero et al., (2006); en este estudio se comprueba que schwertmanita es el principal mineral neo-formado mientras que goethita es un producto de su envejecimiento.

La composición química de los precipitados frescos formados en la laguna muestra, como es de esperar para schwertmanita pura, altas concentraciones de Fe y S (Tabla 2.2). A partir de estos análisis la fórmula estequiométrica de la schwertmanita formada en el NFOL puede deducirse, siendo $Fe_8O_8(OH)_{4.6}(SO_4)_{1.7} \cdot nH_2O$. El valor de sulfato es ligeramente inferior al propuesto por Acero et al. (2006) para schwertmanita en las terrazas de Fe de Monte Romero y ligeramente superior al publicado por Bigham et al. (1996).

Tabla 2.1
Concentración media, pH e índices de saturación (SI) del AMD tratado en algunos puntos representativos del sistema. Los SI se calcularon usando PHREEQC y la base de datos Wateq4f, solo se muestran los minerales típicos en ambientes de AMD.

	pH	mg/L													SI				
		Fe	Al	SO ₄	Ca	Cu	Zn	Mg	Mn	Si	Al(OH) ₃	Basal	Gib	Fe(OH) ₃	Schw	Gth	Gyp		
Pozo	3	275	100	3430	250	5	440	255	18	37	-5.0	-8.2	-2.3	-2.2	-5.0	3.6	-0.3		
NFOL	2.7	171	100	3440	252	5	443	263	18	38	-6.4	-13.1	-3.7	-1.3	3.9	4.5	-0.3		
T1 out	6.1	15	10	3590	810	n.d.	436	279	19	19	1.1	10.8	3.8	1.9	18.4	7.8	0.2		
D2 out	6	5	10	3870	790	n.d.	430	316	18	18	0.7	9.7	3.4	0.2	5.9	6.1	0.1		
T2 out	6.6	n.d.	n.d.	3770	850	n.d.	414	386	19	11	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c	0.2		

La concentración de los elementos mayores corresponde al 99% de la concentración total en las muestras. Al(OH)₃: Al(OH)₃ amorfo, Basal: Basaluminita, Gib: Gibbsite, Fe(OH)₃: Fe(OH)₃ amorfo, Schw: Schwertmanita, Gth: Goethita, Gyp: Yeso. n.c (no calculado), n.d. (no detectado)

La altísima concentración de As presente en las muestras de schwertmanita (Tabla 2.2) confirma la retirada de As del AMD observada, y sitúa al pretratamiento NFOL como un importante sumidero de As.

Tabla 2.2

Composición química expresada en mg/g de los precipitados desarrollados en el NFOL y en los perfiles en profundidad de ambos tanques reactivos.

	Fe	S	Al	Ca	Zn	Cu	As	Pb
NFOL	360.07	44.03	0.45	0.10	0.24	-	0.84	-
Profundidad T1								
(cm)								
0-1	339.72	42.79	0.97	51.44	1.24	0.31	0.40	-
1-6	67.56	22.17	25.33	118.14	3.06	0.32	0.02	0.04
6-11	2.15	10.68	24.82	224.41	5.8	0.82	-	-
11-16	-	7.82	18.77	245.07	2.6	0.86	-	-
16-21	-	0.59	4.25	304.92	1.01	0.41	-	-
21-26	-	0.37	1.32	323.61	0.86	0.44	-	-
26-31	-	-	1.32	271.53	1.32	0.53	-	-
31-36	-	-	0.68	294.45	0.91	0.19	-	-
36-45	-	-	0.47	262.28	1.08	0.13	-	-
Profundidad T2								
(cm)								
0-2	28.53	147.78	8.45	198.34	18.32	-	-	-
2-10	12.95	6.42	3.69	285.05	33.71	-	-	-
10-20	2.36	1.87	0.41	338.13	7.38	-	-	-
20-30	0.91	0.83	0.30	331.22	3.85	-	-	-
30-40	0.45	0.38	-	341.63	1.55	-	-	-

Para alcanzar un mejor entendimiento de la eficacia del NFOL en cuanto a la retención de Fe, se muestran en la tabla 2.3 algunos parámetros de diseño así como tasas de eliminación en lagunas y humedales aeróbicos en diferentes tratamientos pasivos repartidos por el mundo. El NFOL fue construido siguiendo las recomendaciones ofrecidas por Pyramid-Consortium (2003) en cuanto a superficie (m^2) y caudal (L/s) para lagunas de decantación, pero enfrentándose a una concentración de Fe cinco veces superior a las especificaciones originales. Un trabajo reciente realizado en drenaje de mina alcalino recomienda el abandono de la notación en $g/m^2/día$ como criterio de diseño de lagunas y como parámetro de eficacia de retención de Fe (Sapsford y Watson, 2011), sin embargo el uso de esta tasa en AMD, aunque necesite una revisión, está comúnmente aceptada (Younger, 2002; Pyramid-Consortium, 2003).

Los humedales aeróbicos y las lagunas se utilizan habitualmente en sistemas de tratamiento pasivo para aguas alcalinas contaminadas con metales, ya que se muestran altamente eficaces en estos ambientes. Por otra parte los procesos envueltos en la descontaminación de aguas ricas en metales tanto alcalinas como ácidas son muy similares, por esto se decidió usar los parámetros y las características de los humedales aeróbicos y de las lagunas para comparar con los resultados obtenidos por el NFOL de

Monte Romero (Tabla 2.3). Como se puede observar la mayor tasa de eliminación de Fe alcanzada en lagunas tratando aguas alcalinas es 26 g/m²/día (Hedin, 2008; Kruse et al., 2009), mientras que en humedales aeróbicos tratando aguas ácidas solo se alcanza una retención de 6 g/m²/día (Whitehead et al., 2005). El pretratamiento NFOL mostró una media de retención de Fe de 100 g/m²/día durante el periodo de estudio, es decir, entre 4 y 16 veces más que la eliminación observada en otros tratamientos convencionales. Este valor es un orden de magnitud superior a los estándares usados como criterio de eficacia operacional para lagunas y humedales aeróbicos en ambientes de AMD.

Tabla 2.3

Parámetros de diseño y tasas de eliminación de Fe para diferentes tratamientos pasivos y diferentes composiciones de agua.

	Caudal (L/s)	Área (m ²)	Fe tratado (mg/L)	Eliminación (g/m ² /día)	Referencias
Lagunas de decantación (recomendaciones)	100 m ² de laguna por 1L/s de caudal		< 50	10	Piramid- Consortium (2003)
Humedales aeróbicos (recomendaciones)	Área dependiente del caudal y de la entrada/salida de Fe		5-50	10-20	Piramid- Consortium (2003)
Lagunas/piscinas (aguas alcalinas)	5-6000	375-21000	28-74	16-26	Kruse et al. (2009), Hedin (2008)
Humedal aeróbico (aguas ácidas)	0.3	8175	143	6	Whitehead et al. (2005)
NFOL	1.5	100	265	100	Este estudio

2.3.2 Funcionamiento del tratamiento DAS-calizo

Durante el periodo de monitorización no se observaron cambios significativos en los parámetros físico-químicos ni en los valores hidroquímicos a lo largo del sistema DAS-calizo. En la salida de T1 los valores de pH y alcalinidad oscilaron entre 5.9-6.2 y 210-260 mg/L respectivamente, probablemente estas oscilaciones estuvieron relacionadas con variaciones en el caudal de entrada debidas a atascos parciales en la tubería que conectaba el NFOL con T1 (Fig. 2.1B). En la salida de T2 estos parámetros fueron aún más estables, con valores de pH en torno a 6.6 y unos 150 mg/L de alcalinidad. Solo durante los dos primeros meses de funcionamiento, algo de Fe (35 mg/L) fue detectado en la salida de T1, lo cual puede atribuirse a la alta concentración de Fe en el pozo (Fig. 2.3). Durante este periodo el Fe residual de T1 fue eliminado en los decantadores y T2, durante el resto del tiempo fue totalmente retenido en T1.

Como se puede observar en la figura 2.4 los principales cambios en la hidroquímica del AMD ocurren en el interior de T1, donde el pH se incrementa de 2.6 a 6.1 y son añadidos más de 200 mg/L de alcalinidad. En este tanque también descienden las concentraciones de Fe y Al de 150 mg/L a 30 mg/L, y de 100 mg/L a 10 mg/L, respectivamente. El Fe detectado en la salida de T1 fue predominantemente Fe(II), el cual es oxidado en las posteriores cascadas de aireación y decantadores (favorecido por el incremento en el pH del agua después de la disolución de la caliza) y finalmente precipitado. La hidrólisis y precipitación de Fe es responsable del consumo de alcalinidad observado en las piscinas decantadoras (Fig. 2.4). En ningún momento del periodo experimental fue detectado Fe o Al en la salida de T2.

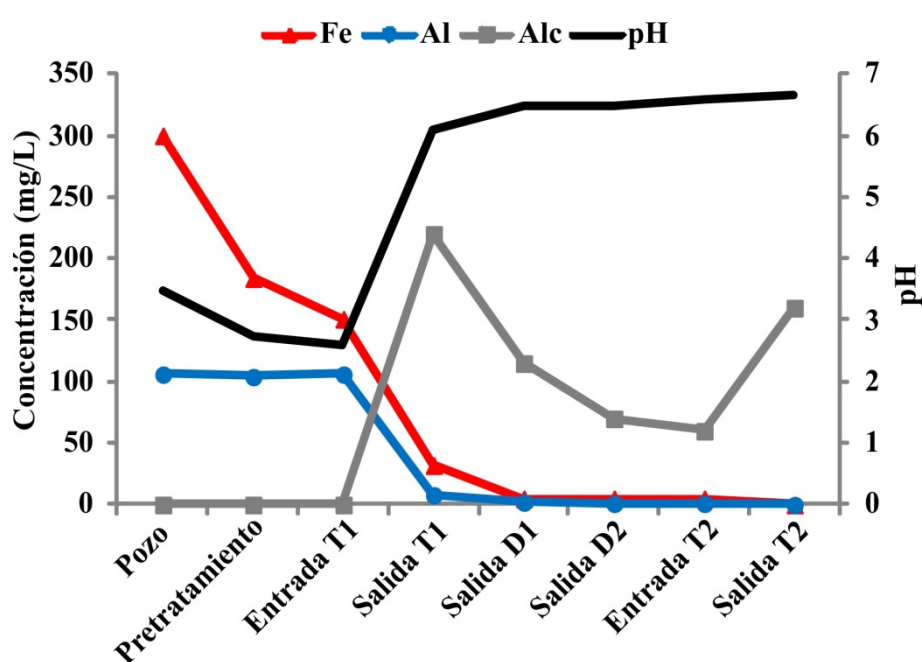


Figura 2.4. Distribución de Fe, Al, pH y alcalinidad a lo largo de los principales puntos representativos del tratamiento (Mayo de 2008).

Después de la finalización de los experimentos, se muestrearon dos horizontes ricos en Fe y Al respectivamente en el perfil en profundidad del material reactivo. La composición química de las muestras sólidas obtenidas en cada tanque reactivo se muestra en la tabla 2.2. El horizonte rico en Fe estaba restringido a los 6 primeros centímetros del material reactivo, con una fuerte acumulación entre 0 y 1 cm de profundidad. El estudio de DRX realizado a estas muestras solo reveló la presencia de goethita, sin embargo, trabajos mineralógicos de detalle en experimentos previos en este tipo de perfiles de Fe (Caraballo et al., 2009b), han demostrado cómo la goethita puede considerarse un producto de envejecimiento de schwertmanita. Entre 1 cm y 16 cm de profundidad (Tabla 2.2) fue detectado un horizonte rico en Al. Aún cuando basaluminita y gibbsita se mostraban sobresaturadas a la salida del T1 (Tabla 2.1), los difractogramas solo revelaron la presencia de yeso como fase neoformada y calcita heredada del

substrato reactivo inicial. Probablemente el Al estaba presente como una fase amorfa o pobremente cristalina que no pudo ser detectada mediante DRX. Calcita es el único mineral encontrado desde 16 cm hasta el fondo del tanque, por lo tanto esta parte del tanque puede ser considerado material sin reaccionar, indicando que el tanque podría haber estado funcionando durante un periodo de tiempo mucho más largo.

Debido a la pequeña cantidad de Fe y Al tratado y retenido por T2 solo yeso fue detectado por DRX como fase neoformada en la parte superior del sustrato reactivo. La composición química de las muestras sólidas obtenidas en T2 sitúa la zona de acumulación de Fe en los 10 cm superiores del tanque (Tabla 2.2). Calcita es la única fase encontrada por DRX desde 10 cm hasta el fondo del tanque, así pues, desde esta profundidad hasta el fondo del tanque puede considerarse el sustrato como material reactivo no consumido. Una importante diferencia observada entre T2 y T1 es la mayor cantidad de Zn retenida en T2 (Tabla 2.2), esta eliminación está relacionada con los mayores valores de pH alcanzados en T2 (Fig. 2.4), lo que podría incrementar la eficacia de los procesos de adsorción envueltos en la eliminación de este metal (Bigam y Nordstrom, 2000).

2.3.3 Eficacia en la eliminación metálica

Para evaluar la eficacia en la retención metálica alcanzada, y cómo el pretratamiento NFOL mejora el funcionamiento del DAS-calizo en este trabajo, los datos de eliminación de metales de experimentos de campo similares desarrollados en Monte Romero por Rötting et al. (2008c) y Caraballo et al. (2009a) serán comparados con el presente estudio (Fig. 2.5). Los datos se muestran en tres barras para cada metal, en el interior de cada barra se indican los porcentajes de eliminación para cada sección relacionado con el contenido metálico en el pozo. La suma de estos porcentajes nos informa de la eliminación total alcanzada para cada metal y experimento.

Durante todo el periodo de operaciones del presente estudio se alcanzó una completa eliminación de Fe y Al, adicionalmente Cu, As y Pb fueron también completamente eliminados. Fe y As fueron los únicos elementos parcialmente eliminados en la sección 1 (Fig. 2.5), logrando una retención del 38% para Fe y 80% para As. Esta alta retención de Fe en el NFOL es un importante logro por sí mismo, además otro importante efecto del NFOL sobre el funcionamiento del DAS-calizo es la significativa capacidad de éste para oxidar Fe(II) (Fig. 2.3). La gran concentración de Fe(III) a la entrada del primer tanque calizo (sección 2) promueve una importante eliminación de Fe en el interior del tanque, alcanzando 180 mg/L (59%), mientras que los experimentos A y B solo alcanzaron 150 mg/L (48%) y 120 mg/L (34%) respectivamente (Fig. 2.5). Esto se debe

a que una mayor presencia de Fe(III) causa más precipitación de schwertmanita en el interior del tanque, proceso que consume OH^- y produce protones, lo cual aumenta la disolución de la caliza y por lo tanto la eficacia del tratamiento.

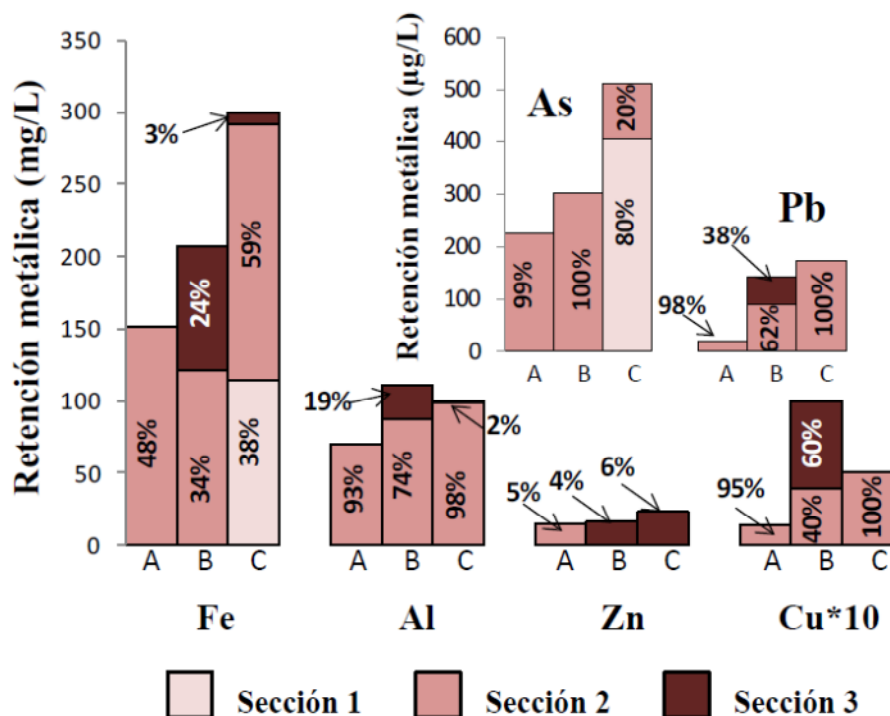


Figura 2.5. Retención metálica de Fe, Al, Zn, Cu, As y Pb obtenida por Rötting et al. (2008c) (A), Caraballo et al. (2009a) (B) y este estudio (C). Los porcentajes corresponden a la eliminación para cada metal y sección. Sección 1: pretratamiento NFOL, Sección 2: primer tanque DAS-calizo y dos decantadores, y Sección 3: segundo tanque DAS-calizo.

Es importante indicar que en este estudio la sección 2 alcanza un mayor porcentaje de retención de Fe comparado con las secciones 2 y 3 juntas en el experimento B, y una eliminación muy similar en términos absolutos. Esto indica como el pretratamiento NFOL (sección 1) mejora claramente el funcionamiento del DAS-calizo para la retención de Fe.

La mayoría del Al (98%) y todo el Cu y Pb fueron eliminados en la sección 2 de este trabajo, mientras que el experimento A no alcanzó la total eliminación de estos metales y el experimento B consiguió valores similares después de la retención de estos en la sección 3 (Fig. 2.5). El segundo tanque DAS-calizo (sección 3), eliminó en el presente experimento el Fe y Al residual no retenido por la sección 2 (Fig. 2.5). Estas observaciones respecto al experimento B sugieren que el pretratamiento NFOL no solo mejora la retención de Fe en el primer tanque calizo, sino que además de forma indirecta mejora la eliminación de Al, Cu y Pb.

Solo una pequeña cantidad de Zn es retenida en la sección 3, la eficacia en la retención de Zn y otros metales divalentes de similares características (Mn, Cd, Co, Ni) requieren

el uso de un material reactivo que proporcione valores de pH más altos que los alcanzados por la disolución de la caliza (Rötting et al., 2008b). El tratamiento del agua de salida de T2 basado en la disolución de óxido de magnesio (DAS- magnésico) será estudiado en el siguiente capítulo de la tesis.

La acidez neta es un excelente parámetro para evaluar la eficacia del tratamiento con respecto a retención metálica, así como en cuanto a la mejora de la calidad del agua. En el presente trabajo el sistema completo alcanzó una eliminación de acidez neta de 1350 mg/L como equivalentes en CaCO_3 , 71% de la acidez de entrada; mientras que en los experimentos de Rötting et al. (2008c) y Caraballo et al. (2009a) la eliminación de acidez neta fue solo de 870 mg/L (56%) y 730 mg/L (30%), respectivamente. Por lo tanto, el uso del pretratamiento NFOL ha mejorado significativamente el funcionamiento general del sistema de tratamiento pasivo, alcanzando una eliminación de acidez neta al menos dos veces superior a la obtenida en tratamientos previos basados únicamente en el DAS-calizo.

2.4 CONCLUSIONES

Por primera vez Fe y Al han sido eliminados completamente de un AMD con alta concentración metálica en la FPI usando un sistema de tratamiento pasivo. Estos resultados sitúan a la aplicación conjunta de pretratamientos tipo NFOL con tratamientos pasivos DAS-calizos como una prometedora y factible opción de remediación para aguas ácidas altamente contaminadas. La pequeña superficie requerida, la alta oxidación y retención de Fe alcanzadas, el simple diseño y el bajo coste de construcción, y un mantenimiento poco frecuente son algunas de las características principales del NFOL, que hacen de este pretratamiento una óptima opción para ser incorporada en sistemas de tratamiento pasivo más complejos en regiones afectadas por AMD.

Durante el periodo de estudio el pretratamiento NFOL oxidó una media del 65% del Fe(II) de entrada, precipitó aproximadamente el 38% del Fe total, y alcanzó una tasa de retención de unos $100 \text{ g/m}^2/\text{día}$, diez veces más que los estándares de eficacia operacional para lagunas decantadoras en ambientes ácidos. Además alrededor del 80% del As de entrada también fue eliminado. El sistema completo (NFOL+DAS) fue capaz de retener 1350 mg/L como CaCO_3 equivalentes de acidez a partir de una acidez total en el pozo de 1800 mg/L (71%), lo que se traduce en una eliminación relativa del 100% para Fe, Al, Cu, Pb y As, y 6% para Zn.

CAPÍTULO 3. TOTAL DESCONTAMINACIÓN DE UN DRENAJE ÁCIDO DE MINA MEDIANTE UN SISTEMA DE TRATAMIENTO PASIVO

Este capítulo está basado en los siguientes artículos:

Francisco Macías, Manuel A. Caraballo, Tobias S. Rötting, Rafael Pérez-López, José Miguel Nieto and Carlos Ayora. From highly polluted Zn-rich acid mine drainage to non-metallic waters: implementation of a multi-step alkaline passive treatment system to remediate metal pollution. Science of the Total Environment, 433, 323-330.

Rafael Pérez-López, Francisco Macías, Manuel A. Caraballo, José Miguel Nieto, Gabriela Román-Ross, Rémi Tucoulou and Carlos Ayora, 2011. Mineralogy and geochemistry of Zn-rich mine-drainage precipitates from an MgO passive treatment system by synchrotron-based X-ray analysis. Environmental Science and Technology, 45, 7826-7833.

ABSTRACT

Complete metal removal from highly-polluted acid mine drainage was attained by the use of a pilot multi-step passive remediation system. The remediation strategy employed can conceptually be subdivided into a first section where the complete trivalent metals removal was achieved by the employment of a previously tested limestone-based passive remediation technology followed by the use of a novel reactive substrate (caustic magnesia powder dispersed in a wood shavings matrix) obtaining a total divalent metal precipitation. This MgO-step was capable to abate high concentrations of Zn together with Mn, Cd, Co and Ni below the recommended limits for drinking waters. Synchrotron radiation-induced micro-X-ray analysis were applied to characterize the newly formed phases that precipitate in the MgO-step. Micro-X-ray fluorescence (μ -XRF) maps of polished samples were used to find spatial correlations among metals, pinpointing zones of interest where micro-X-ray diffraction (μ -XRD) data were exploited to identify the mineral phases responsible for metal retention. This coupled technique identified hydrozincite ($\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$) and minor loseyite ($(\text{Mn,Zn})_7(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_{10}$) as the mineral sinks for Zn and also other potentially toxic elements such as Co and Ni.

3.1 INTRODUCCIÓN

El drenaje ácido de mina (AMD) es la principal causa de contaminación de aguas derivada de una mala gestión de la actividad minera, y puede ser considerado como la principal fuente de contaminación inorgánica en distritos mineros (Younger et al., 2002). Las aguas contaminadas por AMD generalmente presentan bajos valores de pH, alta acidez y alta concentración de metales disueltos. La Faja Pirítica Ibérica (FPI) está considerada como uno de los distritos de sulfuros masivos más grandes del mundo, y aunque se explota desde el año 3000 a. C. (Nocete et al., 2005), no es hasta los siglos XIX y XX cuando experimenta su máximo esplendor con más de 100 minas activas (Sáez et al., 1999), las cuales se encuentran en estado de abandono hoy en día. Esta antigua e incontrolada actividad minera ha legado una enorme cantidad de fuentes de contaminación que descargan AMD en las cuencas fluviales circundantes (Cánovas et al., 2007), particularmente la cuenca del río Odiel tiene 427 km de sus cursos fluviales afectados por AMD (Sarmiento et al., 2009a).

Hierro y Al son dos de los principales metales que típicamente podemos encontrar en los AMD altamente contaminados por metales de la FPI, descargando al Océano Atlántico una carga media de 7900 T/año de Fe y 5800 T/año de Al (Olías et al., 2006). Además, estos dos metales representan fuertes sistemas tampón en estas aguas (Sánchez España y Trevor, 2007) y juegan un papel fundamental en los procesos de atenuación natural del AMD (Bigham y Nordstrom, 2000), por lo tanto deben ser tenidos en cuenta en las estrategias de remediación. Otro importante constituyente del AMD en la FPI es el Zn, el cual representa una descarga estimada hacia el Océano Atlántico de 3500 T/año (Olías et al., 2006; Sarmiento et al., 2009a). También otros metales divalentes como Mn, Cu, Cd, Co, Ni y Pb están presentes en estas aguas en concentraciones considerables, todos ellos permanecen en solución hasta valores de pH próximos a 8.5 (Cortina et al., 2003), lo cual es otro importante factor a considerar en los posibles planes de restauración.

Esta severa y generalizada contaminación metálica sitúa a la FPI como un ejemplo mundial de región contaminada por AMD y como un perfecto "laboratorio de campo" para desarrollar y testar estrategias de remediación aplicables para un amplio rango de concentraciones de metales y metaloides, los cuales pueden también ser encontrados ampliamente en las aguas contaminadas de otros distritos mineros del mundo.

Por otra parte, la Directiva Marco del Agua Europea 2000/60/EC exhorta a los países pertenecientes a la Comunidad Europea a alcanzar una buena calidad ecológica y química en todas sus aguas para 2015. Sin embargo, en el contexto de la cuenca del

Odiel, debido a sus específicas características relacionadas con la antigua e incontrolada contaminación por AMD, hace que las autoridades regionales retrasen el cumplimiento de la directiva para 2021 y 2027 en función de la severidad de la contaminación (BOJA 216, 2011).

Las fuentes de contaminación en la cuenca del Odiel y en otros muchos antiguos distritos mineros en Europa y en el mundo corresponden a zonas abandonadas, donde no hay un claro responsable legal de tal situación, ya que muchas de las antiguas compañías mineras, muy importantes en los siglos pasados, no existen actualmente. Además, el periodo de tiempo en el que la generación de AMD se estima que esté activo es de decenas a cientos de años para minería del carbón y de cientos a miles de años en minería de sulfuros (Younger et al., 1997). Teniendo en cuenta estas consideraciones, los sistemas de tratamiento pasivo son propuestos como la única opción de restauración factible y sostenible desde los puntos de vista económico y medioambiental (Pyramid Consortium, 2003).

Los sistemas de tratamiento pasivo convencionales (por ejemplo drenaje anóxico calizo "ALD" o el sistema reductor y productor de alcalinidad "RAPS") se basan en la disolución de caliza o en la combinación de esta disolución y la actividad de bacterias sulfatoreductoras (Hedin et al., 1994; Jage et al., 2001). Su aplicación, aunque exitosa para aguas de baja a intermedia concentración metálica (AMD en minería de carbón), no es aconsejable para tratar AMD con altas concentraciones metálicas, pues la presencia de altos contenidos en Fe y/o Al promueve serios problemas de atasco y pérdida de reactividad (Rötting et al., 2005). Además, los valores de pH alcanzados por la disolución de la caliza son insuficientes para precipitar metales divalentes (Cortina et al., 2003) y las altas concentraciones de Zn y Cu de estas aguas resultan letales para las bacterias sulfatoreductoras (Cabrera et al., 2006).

Durante los últimos siete años, las investigaciones centradas en la remediación del AMD altamente contaminado con metales de la FPI se han basado en el uso del sistema sustrato alcalino disperso (DAS). Este se basa en una mezcla de un reactivo alcalino de tamaño de grano fino (arena caliza o polvo de óxido magnésico) con una matriz gruesa e inerte (virutas de madera). El sistema DAS-calizo es adecuado para la eliminación de metales trivalentes como Fe o Al (Caraballo et al., 2009b, 2011a, c), mientras que el DAS-magnésico elimina eficazmente metales divalentes como Zn, Mn, Cd, Co o Ni (Rötting et al., 2006, 2008b; Caraballo et al., 2009a). Además, una laguna natural oxidante de Fe (NFOL) fue diseñada y testada en campo para oxidar y eliminar parte del Fe previo al tratamiento DAS-calizo (Macías et al., 2012). Sin embargo en ninguno de

los experimentos mencionados se obtuvo una total descontaminación metálica del drenaje tratado.

El objetivo del presente capítulo es obtener por primera vez en la FPI una completa descontaminación metálica de un drenaje ácido con alto contenido en metales divalentes y trivalentes. Se estudiará la hidroquímica y la mineralogía del sistema de tratamiento, prestando una especial atención a los procesos envueltos en la retención de metales divalentes.

3.2 MATERIALES Y MÉTODOS

3.2.1 Zona de estudio

La planta piloto de tratamiento pasivo se localiza en el complejo minero abandonado de Monte Romero, en la parte Norte de la FPI (SO de la Península Ibérica) (Fig. 3.1A). El primer paso del sistema es un pretratamiento natural (NFOL) construido cerca del pozo por donde emerge el AMD.

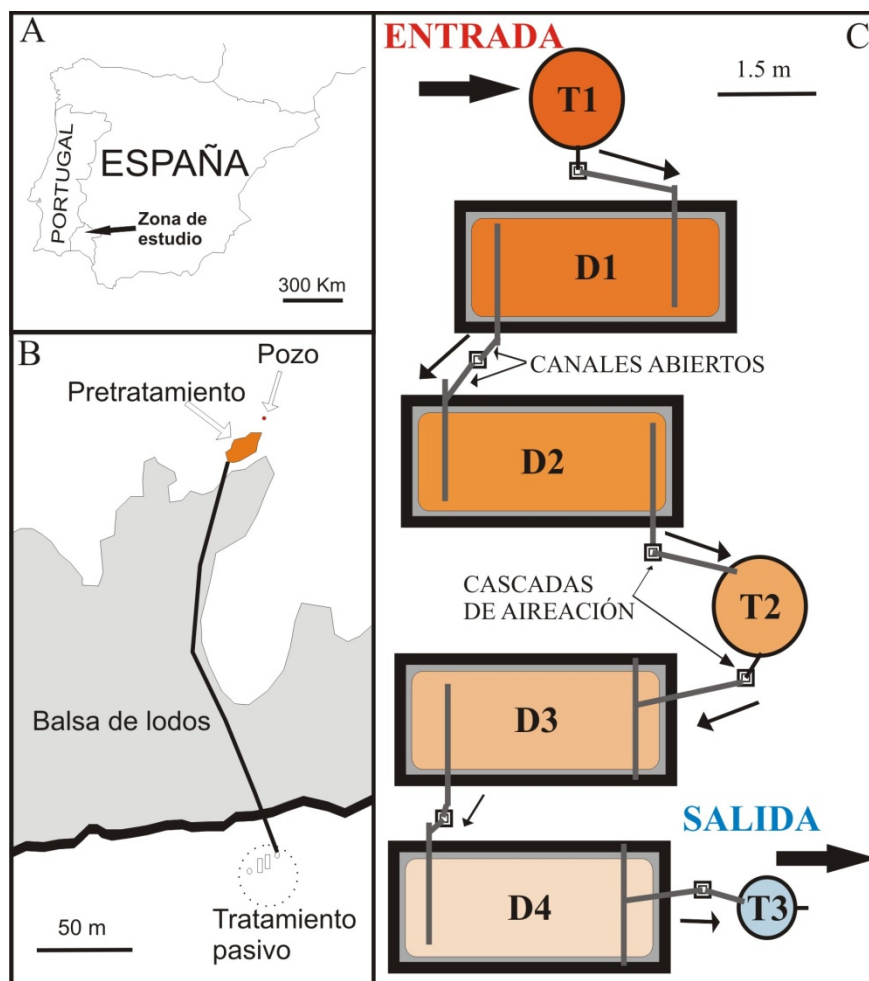


Figura 3.1. Localización general (A) y detallada (B) de la zona de estudio, y esquema del sistema de tratamiento pasivo (C). Tx (tanques reactivos), Dx (piscinas decantadoras).

La salida del NFOL está conectada mediante una tubería con el primer tanque DAS-calizo (Fig. 3.1B). Una visión esquemática del sistema DAS se muestra en la figura 3.1C; el AMD circula por gravedad a través de un tanque de 3 m³ de volumen (T1) relleno con la mezcla reactiva DAS-caliza, la cual está constituida por un 80% (v/v) en virutas de madera de pino y un 20% (v/v) en arena caliza. El drenaje de salida de T1 está conectado en serie con dos piscinas decantadoras (D1 y D2) de 6 m³ de capacidad cada una mediante cascadas de aireación, posteriormente el AMD fluye a un segundo tanque DAS-calizo (T2) con las mismas características que el primero y nuevamente a otras dos piscinas decantadoras (D3 y D4). Finalmente el drenaje fluye a través de un tanque reactivo DAS-magnésico (T3) de 1 m³ de volumen; esta mezcla reactiva está formada por un 80% de virutas de madera de pino y un 20% de MgO de tamaño de grano polvo. Este tanque está equipado con puertos laterales para la toma de muestras y para la medición de parámetros físico-químicos situados a 1, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 60 y 80 cm de profundidad. El agua de salida de T3 fluye hacia el barranco Monte Romero, el cual finalmente descargará en el embalse de Olivargas. La arena caliza de alta pureza con tamaño de grano de 3-6 mm se obtuvo en la cantera "Áridos Mauri S.L." de Morón de la Frontera (Sevilla). Las virutas de madera de pino con longitud máxima de 1.5 cm procedían de "Aplicaciones y tratamientos de la madera S.L.", Valverde del Camino (Huelva). El óxido de magnesio fue suministrado por "Magnesitas de Navarra S.A." Zubiri (Navarra), la composición química de la variedad "Liximag" usada en este estudio se muestra en la tabla 3.1, donde podemos observar como el tamaño medio del grano es inferior a 0.1 mm.

Tabla 3.1. Análisis químico y granulometría típica del óxido de magnesio utilizado en el relleno reactivo de T3. (Fuente: Magnesitas de Navarra S.A., producto LIXIMAG).

	Componentes (%)		Granulometría (%)	L.O.I (%)
MgO	65.34	>0.5 mm	0.0	14.6
CaO	9.80	>0.2 mm	9.0	Densidad aparente (kg/L)
SiO ₂	3.09	0.2-0.1 mm	22.1	1.10
Fe ₂ O ₃	2.45	<0.1 mm	68.9	
Al ₂ O ₃	0.38			
SO ₃	4.14			

La composición química y los parámetros físico-químicos del AMD en el pozo se muestran en la tabla 3.2 (ver "entrada"). El caudal medio en el pozo que circuló hacia el NFOL fue de 1.5 L/s. Para ajustar este caudal a la escala piloto del tratamiento, se reguló el flujo que sale del NFOL hacia el tanque T1 mediante una válvula a la entrada de T1 en 1 L/min. El caudal sobrante se desvió hacia el barranco Monte Romero. El tiempo de residencia (asumiendo una porosidad del 50% en los tanques reactivos) fue

de 1.5 días para T1 y T2, 3 días para cada piscina decantadora y 0.5 días para T3, lo cual implica 15.5 días de residencia para el tratamiento DAS al completo.

Tabla 3.2. Composición química y parámetros fisico-químicos en la entrada y salida (pozo y salida T3) del sistema de tratamiento pasivo de Monte Romero. Datos obtenidos en cinco campañas de muestreo.

Elementos mayores (mg/L)												
	Al	Ca	Cu	Fe	Mg	Mn	Zn					
Entrada	70-91	193-213	2.1-3.4	237-281	219-231	13-14	342-364					
Salida	< 0.2	199-767	< 0.005	< 0.2	200-488	< 0.2	< 0.05					
FAO	5	n.r.	0.2	5	n.r.	0.2	2					
OMS	0.2	n.r.	2	0.3	n.r.	0.4	3					
Elementos menores (µg/L)												
	As	Cd	Co	Cr	Ni	Pb	Sr	Ti				
Entrada	395-718	447-516	591-654	3.1-6.7	581-603	123-162	187-224	7-11				
Salida	< 2	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	182-445	< 1				
FAO	100	10	50	100	200	5000	n.r.	n.r.				
OMS	10	3	n.r.	50	70	10	n.r.	n.r.				
Parámetros fisico-químicos												
	pH	Eh (mV)	Conductividad (mS/cm)	Oxígeno disuelto (mg/L)	Acidez neta (mg/L)	Tª (°C)						
Entrada	3.55-3.61	471-503	1.63-3.76	0.88-1.55	1404-1609	18.8-20.7						
Salida	9.33-10.35	276-335	1.45-5.26	0.81-1.86	0	21.6-26.9						

n.r. = no hay referencias; FAO = recomendaciones para agua de riego de la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura, y OMS = límites para agua potable de acuerdo con la Organización Mundial de la Salud. El símbolo < seguido de un número corresponde a muestras en las que los valores analizados fueron inferiores al límite de detección del método analítico.

3.2.2 Muestreo de agua y sólidos

Las muestras de agua se obtuvieron aproximadamente cada 15 días en los puntos más representativos del sistema: pozo, salida del NFOL, entrada y salida de los 3 tanques

reactivos y a la salida de las piscinas decantadoras D1 y D3. Adicionalmente, aunque con menor frecuencia, se muestreó el perfil en profundidad del tanque reactivo T3. En todas las campañas de muestreo se filtraron las muestras inmediatamente después de obtenerlas a través de filtros Millipore[®] de 0.1 μm de tamaño de poro en portafiltros Millipore[®] para jeringas, se acidularon en el campo para mantener un pH inferior a 1 con ácido nítrico calidad suprapur y fueron almacenadas a 4°C en botes estériles de polipropileno hasta su análisis.

Los parámetros físico-químicos se midieron en el campo usando medidores portátiles específicos. El pH y el potencial redox fueron determinados usando un medidor PH25 de Crison[®] con electrodos Crison[®], las medidas se controlaron usando dos puntos para el potencial redox (240 y 470 mV), mientras que el medidor fue calibrado para el pH en tres puntos de medida (4.01, 7.00 y 9.21) con soluciones estándar Crison[®]. Las medidas de potencial redox fueron corregidas según el electrodo estándar de hidrógeno. La conductividad eléctrica y la temperatura fueron medidas usando un medidor CM35 de Crison[®] con tres puntos de calibración (147 y 1413 $\mu\text{S}/\text{cm}$, y 12.88 mS/cm). El oxígeno disuelto fue medido usando un medidor Hanna[®] con autocalibración. La alcalinidad fue determinada usando kits CHEMetrics[®] Total Titrets[®], con rangos de 10-100 ó 100-1000 mg/L como CaCO_3 equivalentes.

Tras la finalización del experimento se excavó un perfil en profundidad en T3 para estudiar los precipitados formados en el interior del tanque. Se recogieron muestras sólidas a 0-6, 6-12, 12-20, 20-30, 30-40, 40-50, 50-60, 60-70 y 70-80 cm de profundidad, las muestras se preservaron en bolsas de plástico a temperatura ambiente y en oscuridad durante su transporte al laboratorio, donde fueron secadas a temperatura ambiente para prevenir transformaciones minerales.

3.2.3 Análisis de aguas

Los análisis se realizaron en los Servicios Centrales de Investigación de la Universidad de Huelva mediante espectroscopía óptica de emisión con fuente de plasma acoplado por inducción (ICP-OES, Jobin Yvon Ultima 2). El método usado fue diseñado para medir elementos mayores, menores y traza en aguas afectadas por AMD (Tyler et al., 2004). Los límites de detección fueron: 500 $\mu\text{g}/\text{L}$ para Ca; 200 $\mu\text{g}/\text{L}$ para Al, Fe, Mn, Mg, K, y Si; 50 $\mu\text{g}/\text{L}$ para Zn; 5 $\mu\text{g}/\text{L}$ para Cu; 2 $\mu\text{g}/\text{L}$ para As; y 1 $\mu\text{g}/\text{L}$ para Cd, Co, Cr, Ni, Pb, Ti y V; el error analítico fue inferior al 5%.

3.2.4 Análisis químicos de sólidos y técnicas convencionales de caracterización mineralógica

Para el análisis de la composición química de las muestras obtenidas en T3 se usaron diferentes técnicas. Se utilizaron sub-muestras molidas a tamaño de grano inferior a 0.1 mm mediante un mortero de ágata automático, para obtener la composición química mediante digestión ácida en reactores de Teflón con HNO₃ calidad suprapur y a temperatura ambiente. El producto de la digestión se analizó por ICP-OES (Jobin Yvon Ultima 2), se estimaron errores analíticos en las concentraciones por debajo del 3%. Los límites de detección fueron calculados por las medias y desviaciones estándar de 10 blancos, estos fueron: 200 µg/L para Fe, Mn, Mg, Si y S; 500 µg/L para Ca; 50 µg/L para Zn y 1 µg/L para el resto de elementos traza.

Algunos fragmentos sólidos de las muestras de T3 fueron embebidos en epoxi, para obtener probetas, las cuales se pulieron y recubrieron con carbono para su estudio mediante microscopía electrónica. Se obtuvieron análisis semi-cuantitativos e imágenes de ciertas áreas de los precipitados mediante el uso de un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM 5410 con detector de energía dispersiva (SEM-EDS). Para obtener una composición más precisa de los precipitados, las muestras se analizaron mediante una microsonda de electrones (EPMA) JEOL JXA-8200 SuperProbe, equipada con un sistema de espectroscopía de longitud de onda dispersiva (WDS). Como estándares se utilizaron las siguientes fases: Al₂O₃ (Al), CaSiO₃ (Ca, Si), CoO (Co), Fe₂O₃ (Fe), MgO (Mg), MnO (Mn), NiO (Ni), BaSO₄ (S) y ZnO (Zn). Los límites de detección fueron: 0.07 wt % para Zn, 0.03-0.04 wt % para Co, Fe, Mn, Ni y S, y 0.01-0.02 wt % para Al, Ca, Mg y Si. Las condiciones de trabajo fueron 15 kV de voltaje de aceleración y 5 nA de corriente de sonda, el diámetro del haz para los análisis estuvo generalmente centrado en aproximadamente 1 µm.

Para la caracterización mineralógica convencional se utilizó un difractómetro de rayos X (DRX) Bruker D8 Advance para muestras de polvo, con radiación monocromática K α de Cu. Las condiciones de trabajo fueron 40 kV y 30 mA, con un rango de escaneo de 3-65 °2 θ , y un intervalo y periodo de análisis de 0.02 °2 θ y 2.4 s para cada paso.

3.2.5 Técnicas de μ -DRX y μ -FRX basadas en energía Sincrotrón

Los análisis de μ -DRX y μ -FRX se realizaron en la línea ID18F del European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) de Grenoble, Francia. Esta línea es un microscopio de rayos X de alta energía, su monocromador de doble cristal de Si permite sintonizar la energía en un rango de 6 a 28 keV, para así crear las condiciones óptimas de excitación para un amplio rango de elementos (Somogyi et al., 2001). En este experimento se fijó la energía de excitación a 28 keV, se seleccionó una longitud de onda de 0.44279 Å y el haz se enfocó a 8 µm en la horizontal y 1.8 µm en la vertical.

Los patrones de DRX en modo transmisión fueron recogidos mediante una cámara de difracción bidimensional (CCD), la distancia entre la muestra y la cámara fue de 112.1131 mm; mientras que los espectros de FRX se obtuvieron mediante un detector de Si(Li). La muestra se montó verticalmente ocupando un espacio bidimensional, los mapas se adquirieron por el escaneo de una sección de la muestra de 3 mm en la horizontal por 1.5 mm en la vertical, la distancia entre cada análisis fue de 80 μm , obteniéndose de esta forma 703 análisis puntuales. El periodo de análisis fue de 10 s para la DRX y 45 s para la FRX. Los anillos de DRX Debye-Scherrer obtenidos en la cámara CCD fueron integrados mediante el programa Fit2D (Hammersley et al., 1996) para generar patrones de DRX unidimensionales; por otra parte los espectros de FRX de cada punto de análisis se compilaron mediante el programa PymCA para obtener mapas elementales (Solé et al., 2007).

3.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.3.1 Hidroquímica del sistema de tratamiento

En la figura 3.2A se muestra el comportamiento hidroquímico general del sistema de tratamiento con respecto a los principales elementos mayores (Fe, Al, Ca y Mg), así como la alcalinidad y el pH.

Como puede observarse entre el pozo y la entrada a T1 ocurre una importante retención de Fe (aproximadamente 165 mg/L) debido al pretratamiento natural en el NFOL. Esta alta eliminación de Fe puede atribuirse a diferentes procesos de oxidación (SCOOFI, oxidación biótica y abiótica) y la consecuente precipitación de schwertmanita (Macías et al., 2012). Adicionalmente y en concordancia con estudios previos (Macías et al., 2009; 2011), el 75% del As que fluye a través del pozo es co-precipitado con schwertmanita en el NFOL. Podemos observar un descenso en el pH del AMD en su tránsito a través del NFOL (Fig. 3.2), pasando de 3.6 en el pozo a 2.4 en la entrada a T1, esta tendencia del pH puede ser explicada por la liberación de protones debido a la hidrólisis de Fe y precipitación de schwertmanita, y aunque pudiera entenderse como un empeoramiento de la calidad del agua es un hecho beneficioso pues aumentará la disolución de caliza en el primer tanque DAS-calizo (T1).

En el interior de T1, debido a la disolución de la caliza, tiene lugar un incremento en el pH (de 2.4 a 6), en la alcalinidad (de 0 a 190 mg/L como CaCO_3 equivalentes) y en la concentración de Ca (de 221 a 608 mg/L) (Fig. 3.2A). Estos cambios en la química del agua inducen una fuerte retención de metales trivalentes en el interior del tanque, como se refleja en el descenso de las concentraciones de Fe de 100 a 20 mg/L y de Al de 90 a 6

mg/L (Fig. 3.2A). La cantidad de As residual no retenido en el NFOL, así como la totalidad de Cu, Pb y Cr son completamente eliminados en el interior de este tanque debido a procesos de adsorción y/o co-precipitación con los precipitados de Fe y Al. Una explicación detallada de los procesos citados y de las fases minerales de Fe y Al que se han identificado en este paso del sistema de tratamiento puede ser consultada en Caraballo et al. (2009b y 2011c).

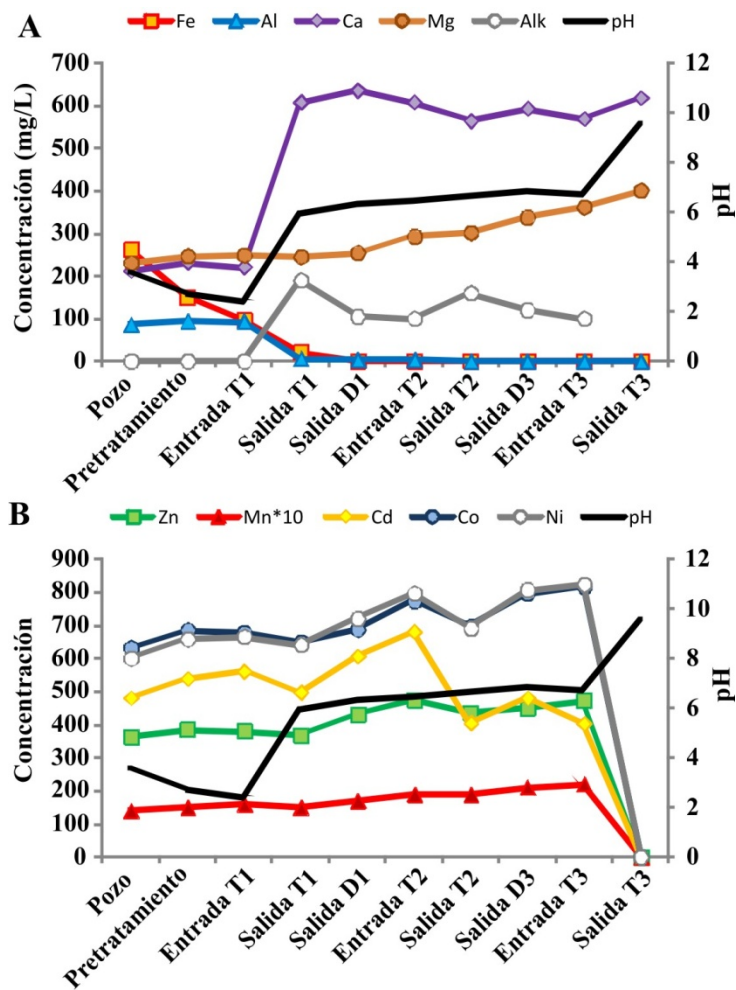


Figura 3.2. Distribución de Fe, Al, Ca, Mg, alcalinidad y pH (A); Zn y Mn (en mg/L), Cd, Co y Ni (en µg/L) y pH (B) a lo largo de los principales puntos representativos del tratamiento (Julio de 2009).

En las siguientes piscinas decantadoras (D1 y D2) prácticamente todo el Fe restante es oxidado y precipitado debido al consumo de alcalinidad (Fig. 3.2A). También puede observarse un leve aumento del pH como respuesta a la desgasificación de CO₂ cuando el agua tratada entra en contacto con la atmósfera. En el segundo tanque DAS-calizo y en el tercer y cuarto decantador, el Fe y Al residuales que aún no han sido retenidos precipitarán por los mismos procesos mencionados en la primera sección caliza (T1, D1 y D2). Gracias a este pre-acondicionamiento, el tanque DAS-magnésico trató un drenaje con alcalinidad, sin metales trivalentes y con altas concentraciones de divalentes (Zn,

Mn, Cd, Co y Ni). Esta ausencia de metales trivalentes es el prerrequisito para asegurar un óptimo funcionamiento del DAS-magnésico.

Como se espera para las condiciones de pH neutro observadas antes de T3, las concentraciones de metales divalentes permanecen bastante estables en el agua, sin embargo, podemos destacar el leve aumento en la concentración de Zn a lo largo del sistema y un descenso local de Cd en el interior de T2 (Fig. 3.2B). Este aumento en la concentración de Zn puede ser atribuido a varios factores, como un incremento relativo en su concentración debido a la fuerte evaporación de agua en las piscinas decantadoras, o también al alto tiempo de residencia del agua en el sistema (pues el agua de entrada al sistema en un momento puntual no tiene por qué ser exactamente igual a la que se encuentre en las diferentes secciones del sistema). Otra explicación podría ser la redisolución de material particulado rico en Zn transportado por el viento desde las cercanas balsas de lodos de Monte Romero. Los procesos que controlan la eliminación de Cd en el interior de tanques calizos han sido descritos como adsorción dependiente del pH en estudios previos (Caraballo et al., 2009a). La similitud encontrada entre la evolución del Cd, Co y Ni a lo largo del sistema (Fig. 3.2B) indicaría que los mismos procesos que controlan tal evolución para el Cd pueden darse también para Co y Ni.

Como se muestra en la figura 3.2B y la tabla 3.2 (ver "salida") se alcanzó una completa eliminación de Zn, Mn, Cd, Co y Ni después de T3. El comportamiento hidroquímico y la mineralogía desarrollada en su interior serán discutidos en los siguientes apartados de este capítulo.

Para poder sintetizar la gran mejora de la calidad del agua alcanzada en las diferentes secciones del sistema de tratamiento pasivo, se ha utilizado un diagrama de Ficklin modificado. En este diagrama se puede clasificar el AMD y el drenaje resultante del tratamiento en función de la concentración de metales y del pH de la solución (Ficklin et al., 1992; Ríos et al., 2008). La agrupación de clases de drenaje en el diagrama varía de altamente ácido (AA) a moderadamente alcalino (MAIc) en función del pH y de extremadamente metálico (EM) a levemente metálico (LM) dependiendo de la concentración metálica total del drenaje (Fig. 3.3). A diferencia del diagrama original y para representar correctamente la evolución del AMD de Monte Romero se le añadieron a éste los valores de Fe, Al, Mn, Cd y Co; ya que, bien por su alta concentración o por su toxicidad son elementos de gran importancia en el AMD estudiado. Como podemos observar en la figura 3.3 el AMD del pozo pertenece al campo moderadamente ácido y extremadamente metálico y después del descenso del pH en el pretratamiento evoluciona a altamente ácido y extremadamente metálico. En las secciones del

tratamiento basadas en la disolución de la caliza el drenaje cambia a cercano a neutro y extremadamente metálico, y no es hasta después del tratamiento con el DAS-magnésico cuando el drenaje evoluciona a moderadamente alcalino y levemente metálico.

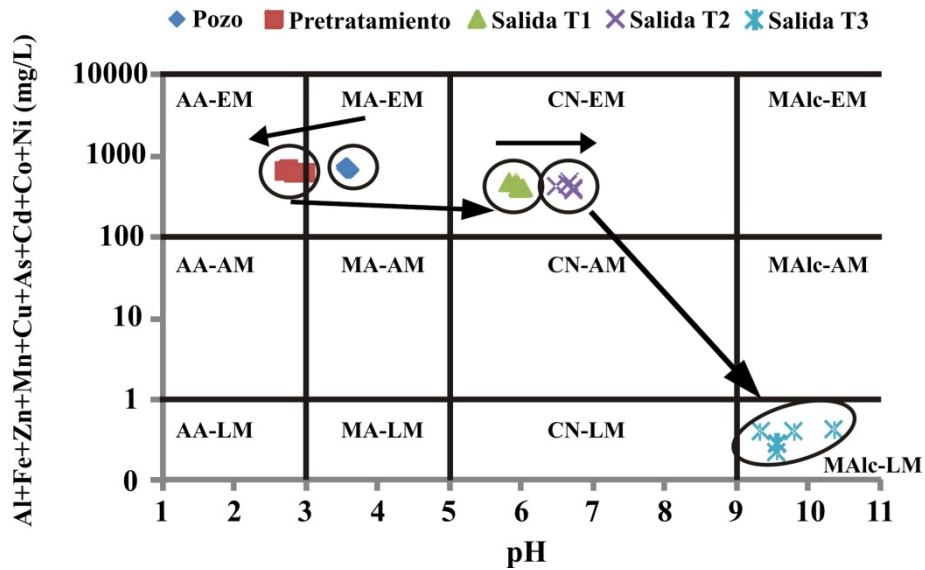


Figura 3.3. Diagrama modificado de Ficklin para las distintas partes del tratamiento. AA: altamente ácido. MA: moderadamente ácido. CN: cercano a neutralidad. MAlc: moderadamente alcalino. EM: extremadamente metálico. AM: altamente metálico. LM: levemente metálico. Datos obtenidos en cinco campañas de muestreo.

La buena calidad química alcanzada en las aguas de la salida del sistema también puede ser interpretada por los datos ofrecidos en la tabla 3.2, donde podemos comparar la concentración metálica y de elementos tóxicos de la salida del tratamiento pasivo con los valores límite recomendados por la Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación (FAO) para aguas de regadío (Ayers y Westcot, 1994), de igual modo se presentan los valores límite de agua potable recomendados por la Organización Mundial de la Salud (OMS), ninguno de los elementos analizados supera tales límites.

Sin embargo, encontramos valores de pH muy altos a la salida del sistema (9.33-10.35), estando los límites recomendados por la FAO y la OMS entre 6.5 y 8.5. Aunque, como se ha comprobado en estudios previos (Rötting, 2007), el efluente de salida del sistema DAS-magnésico sufre una disminución del pH hasta valores próximos a 8 como consecuencia de la absorción de CO₂ atmosférico, acercándose por lo tanto a los rangos de pH recomendados.

3.3.2 Química y mineralogía del tanque reactivo DAS-magnésico

El drenaje de entrada al tanque reactivo T3 presentó un pH próximo a 6.5 (Fig. 3.2 y 3.4), y después de la disolución del MgO se incrementó a pH 10 en los primeros 10 cm

de profundidad del perfil del tanque, manteniendo este valor hasta el fondo del sustrato reactivo (Fig.3.4).

Como podemos ver en la figura 3.4, justo bajo la superficie del material reactivo (1 cm de profundidad) el valor de pH es de 8.6, bajo estas nuevas condiciones se produce un descenso en las concentraciones de Zn, Co y Ni de 200 mg/L, 100 µg/L y 180 µg/L respectivamente, sin embargo Mn y Cd aún no han sido retirados del drenaje en este punto. A 5 cm de profundidad el pH ha alcanzado un valor de 9.7, promoviendo el descenso de la concentración de Zn hasta 40 mg/L de los 430 mg/L del drenaje de entrada al tanque, también se produce un fuerte descenso en las concentraciones de Co y Ni que pasan de 850 y 800 µg/L a 330 y 220 µg/L respectivamente. De nuevo ni Mn ni Cd muestran un importante descenso en su concentración. Finalmente a 10 cm de profundidad el pH se estabiliza en 10, lo cual provoca un descenso en las concentraciones de Zn, Mn, Cd, Co y Ni por debajo de sus límites de detección (Fig. 3.4). Esta evolución en la concentración de los metales divalentes en el perfil en profundidad del tanque es consecuente con las variaciones dependientes del pH en las concentraciones de estos metales propuestas por Cortina et al. (2003).

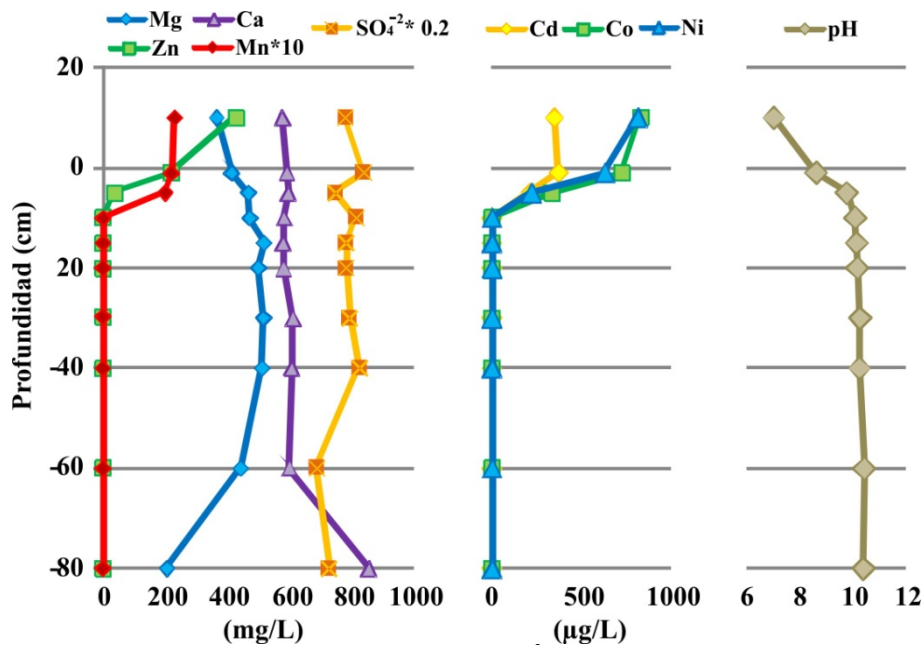


Figura 3.4. Perfil hidroquímico para Zn, Mg, Ca, Mn, SO₄²⁻, Cd, Co, Ni y pH en el tanque reactivo DAS-magnésico (Junio de 2009).

El estudio por DRX convencional realizado sobre la mezcla reactiva original detecta como principales fases minerales a magnesita, magnesita férrica, periclasa, dolomita y portlandita. Con respecto a las fases minerales formadas en el interior de T3, y como se muestra en la figura 3.5, los precipitados ricos en Zn se distribuyen en forma de agregados masivos alrededor de las virutas de madera y de los granos sin reaccionar

heredados del sustrato original; también rellenan los huecos de las células vegetales de las virutas. Estas imágenes obtenidas mediante SEM corresponden a los primeros 6 cm del relleno de T3, donde se produce una acumulación masiva de metales divalentes. Desde estos 6 cm hasta el fondo, el tanque DAS-magnésico contiene esencialmente relleno sin reaccionar, como puede ser deducido al comparar la composición química del perfil con la composición del relleno reactivo original (Tabla 3.3). Según estas observaciones el eficiente funcionamiento del tanque T3 podría haber sido mantenido durante un periodo de tiempo más largo que el experimental.

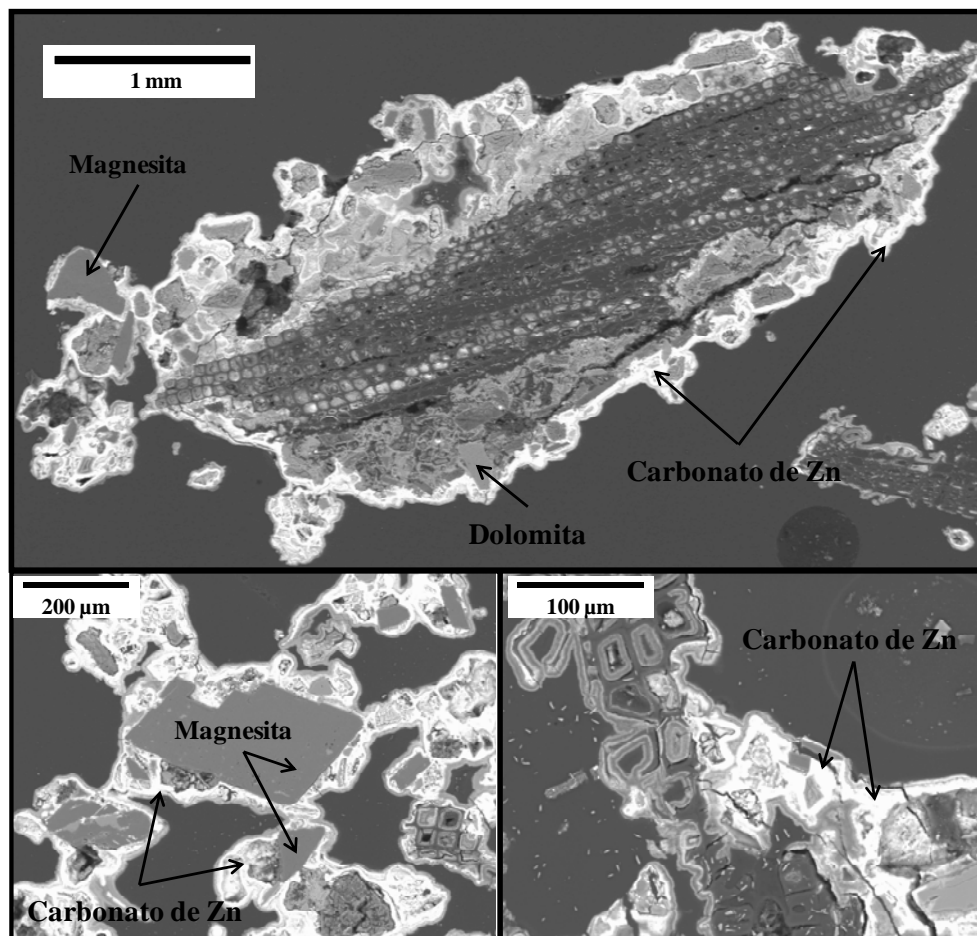


Figura 3.5. Imágenes de detalle de los precipitados de Zn a diferentes escalas obtenidas mediante microscopía electrónica (SEM).

Aunque Zn y Mn son los principales componentes de los precipitados en los primeros 6 cm del interior de T3 (Tabla 3.3), la única nueva fase mineral cristalina detectada en este nivel por DRX convencional fue yeso. La razón por la que no han sido detectados minerales de Zn y/o Mn se debe a la baja cristalinidad y/o al pequeño tamaño de grano de los cristales, ya que estas dos características limitan el uso de esta técnica para la identificación mineral. Desde aproximadamente 10 cm hasta el fondo del tanque la única nueva fase mineral detectada fue brucita, la cual se forma por la hidratación de periclasa.

Los precipitados ricos en Zn observados mediante microscopio electrónico (SEM) (Fig. 3.5), se analizaron con microsonda electrónica (EPMA) para así obtener información cuantitativa de su composición química. Los análisis puntuales de más de 40 zonas ricas en este precipitado presentan valores medios cercanos al 76% en Zn con menores cantidades de Si, Mg, S, Mn, Ca, Ni, Fe y Co, medidos todos como óxidos (Tabla 3.4). Probablemente la pequeña cantidad de Fe detectada sea heredada de la magnesita férrica encontrada en el sustrato original, ya que en el drenaje de entrada nunca fue detectado este elemento. La suma de los principales constituyentes (ver total en tabla 3.4) cuantificados en la microsonda presenta una media cercana al 85%, esta composición química de los precipitados ricos en Zn es muy similar a la composición teórica de hidrox-carbonatos de Zn tipo hidrozincita.

Tabla 3.3. Composición química de los precipitados sólidos formados en el interior del tanque reactivo T3. Valores expresados en mg/g.

Profundidad (cm)	Zn	Mg	Ca	Mn	Fe	S	Ni	Co	Cd
0-6	212.51	61.90	38.97	11.01	6.49	4.02	0.49	0.50	0.21
6-12	0.98	275.11	24.61	1.12	11.42	3.25	0.14	0.01	n.d.
20-30	0.14	263.10	26.59	0.67	10.44	3.41	0.11	0.01	n.d.
30-40	0.11	270.36	26.82	0.69	10.62	3.11	0.10	0.02	n.d.
40-50	0.13	251.98	24.35	0.67	9.23	3.19	0.10	0.01	n.d.
50-60	0.17	259.20	26.34	0.64	10.32	3.68	0.11	0.02	n.d.
60-70	0.27	230.57	21.91	0.61	9.18	3.44	0.10	0.02	n.d.
70-80	0.26	244.12	24.62	0.62	9.10	3.64	0.11	0.01	n.d.
Original	n.d.	276.41	45.81	0.74	11.18	10.97	0.12	0.02	n.d.

n.d.: no detectado

Tabla 3.4. Análisis con microsonda electrónica (EPMA) obtenidos en dos muestras de los 6 cm superiores del tanque reactivo T3. Los valores se presentan en porcentaje en peso y corresponden a 46 análisis en las dos muestras.

	ZnO (0.08)	SiO ₂ (0.03)	MgO (0.02)	SO ₃ (0.03)	MnO (0.08)	CaO (0.02)	NiO (0.08)	FeO (0.05)	CoO (0.08)	Total
Promedio	76.22	3.72	2.51	0.92	0.60	0.48	0.17	0.16	0.14	84.88
Max	80.48	5.46	4.66	1,75	1.68	0.86	0.28	0.28	0.24	88.32
Min	68.82	1.51	1.43	0.60	0.26	0.36	0.13	0.10	0.10	79.48
Desv. Estd.	2.35	0.82	0.78	0.19	0.28	0.08	0.03	0.05	0.03	1.98

Los límites de detección se presentan bajo cada elemento.

Mediante ninguna de las técnicas utilizadas es posible identificar con precisión las fases minerales responsables de la retirada de Zn, Mn y demás metales divalentes. Sin embargo, durante los últimos años los avances en las técnicas de rayos X basadas en fuentes de luz sincrotrón han permitido determinar con precisión y exactitud la mineralogía de muestras ambientales, siendo estas técnicas especialmente adecuadas en el estudio de fases minerales pobremente cristalinas y de tamaño de grano muy fino (Fernández Martínez et al., 2010; Pérez-López et al., 2011a). Con esta motivación se

analizaron mediante μ -FRX y μ -DRX los precipitados de la zona superficial del tanque reactivo T3.

En la figura 3.6 se muestra el área estudiada por μ -FRX, un típico espectro de fluorescencia de rayos X también se representa en la sección (a) de esta misma figura. Como previamente se ha presentado, a partir de los análisis de digestión ácida y de microsonda, el nivel rico en metales divalentes formado en el interior de T3 está constituido fundamentalmente por Zn con un menor contenido en Mn, Co y Ni, además el espectro de FRX muestra también contenidos traza de Fe y Pb, este último no había sido detectado ni en los análisis químicos ni por microsonda. Cadmio, al igual que en los análisis EPMA no es detectado en la μ -FRX, en los análisis por microsonda la cantidad de Cd se encontraba bajo el límite de detección, y para los análisis de rayos-X por sincrotrón la energía de emisión de este se encuentra fuera del rango de energías analizadas. Los mapas de μ -FRX revelan la existencia de zonas de baja intensidad de conteo sin precipitados metálicos, estas zonas corresponden a trozos de virutas de madera del relleno reactivo DAS (Fig. 3.6B).

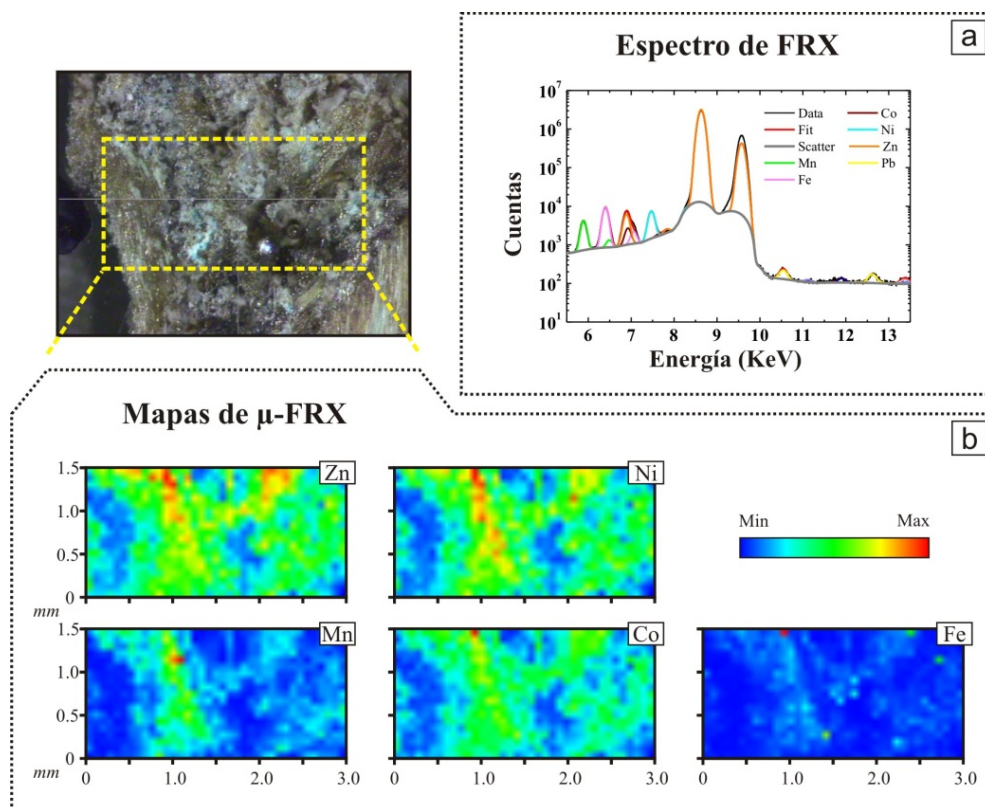


Figura 3.6. Micro-sección de la zona superior de T3 analizada por μ -FRX basada en luz sincrotrón. (a) espectro de FRX calibrado y ajustado mediante el programa PyMCA y (b) mapas de micro-distribución para Zn, Mn, Ni, Co y Fe.

La distribución espacial de Zn en los mapas de μ -FRX se correlaciona alta- y positivamente con Co ($R^2 = 0.94$) y Ni ($R^2 = 0.93$), tal y como se muestra en los diagramas de dispersión de la figura 3.7 A y B. Este acoplamiento entre Co y Ni con Zn

sugiere que las fases minerales responsables de la retirada de Zn son también responsables de la eliminación de Co y Ni. Por otra parte, y aunque la distribución espacial de Zn también se relaciona positivamente con Mn, la correlación de los 703 espectros es débil ($R^2 = 0.52$; Fig. 3.7C).

Las trazas de Fe y Pb detectadas por μ -FRX no proceden del agua de entrada al tanque reactivo T3, ya que previamente fueron retenidos en el pretratamiento y en los tanques calizos del sistema. Además las distribuciones espaciales de Fe y Pb no se correlacionan con los precipitados de Zn ($R^2 = 0.32$ y 0.38 respectivamente). Así que tanto el contenido de Fe como el de Pb pertenecen al sustrato magnésico original, los análisis químicos proporcionados por Magnesitas Navarra y los realizados mediante digestión ácida (Tablas 3.1 y 3.3) confirman la presencia de Fe en el reactivo original, mientras que trazas de Pb han sido detectadas en este reactivo por otros autores (Fernández et al., 1999).

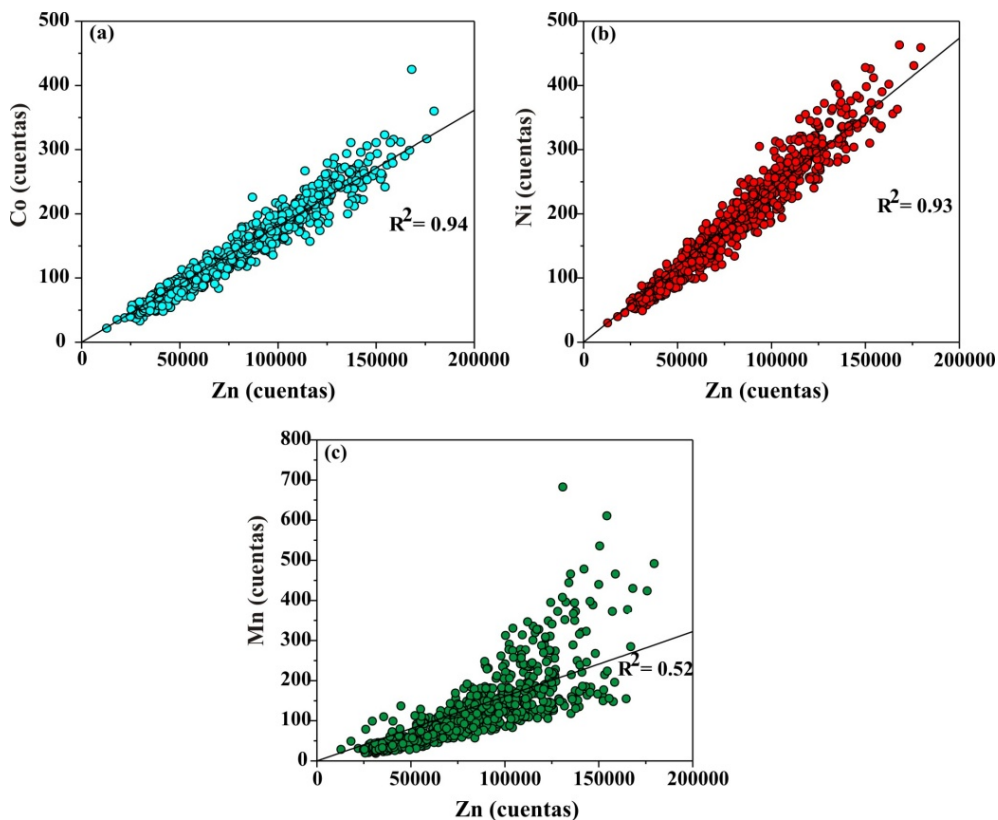


Figura 3.7. Diagramas de dispersión que representan la correlación entre la intensidad de conteo de los análisis de μ -FRX para Co (a), Ni (b) y Mn (c) frente a Zn.

Como se mencionó anteriormente, la correlación entre Zn y Mn es débil (Fig. 3.7C), sin embargo su distribución espacial muestra dos grupos claramente definidos que presentan mejores coeficientes de correlación de forma separada (Fig. 3.8A), un grupo serían aquellos espectros con relativa baja intensidad, y por lo tanto baja concentración, de Mn (marcadores verdes, $R^2 = 0.75$); y otro grupo para espectros con una relativa

mayor concentración de Mn (marcadores blancos; $R^2 = 0.63$). Así pues la distribución espacial de Mn está parcialmente correlacionada con Zn.

La figura 3.8 B y C muestra en mapas de μ -FRX por separado, los dos grupos previamente definidos según la relación espacial entre Zn y Mn. Los espectros con menor concentración de Mn se distribuyen exactamente en las mismas zonas que el resto de precipitados de Zn de la muestra, mostrando una gran correlación espacial no solo con Zn si no también con Co y Ni, ya que la intensidad de la fluorescencia varía igual para los cuatro elementos (Fig. 3.8B y 3.6B). Por el contrario los espectros con una mayor concentración de Mn se distribuyen en zonas específicas de la muestra estudiada (marcadas en la figura 3.8C), esto sugiere la existencia de varias fases minerales de Zn que retiran selectivamente Mn del drenaje tratado.

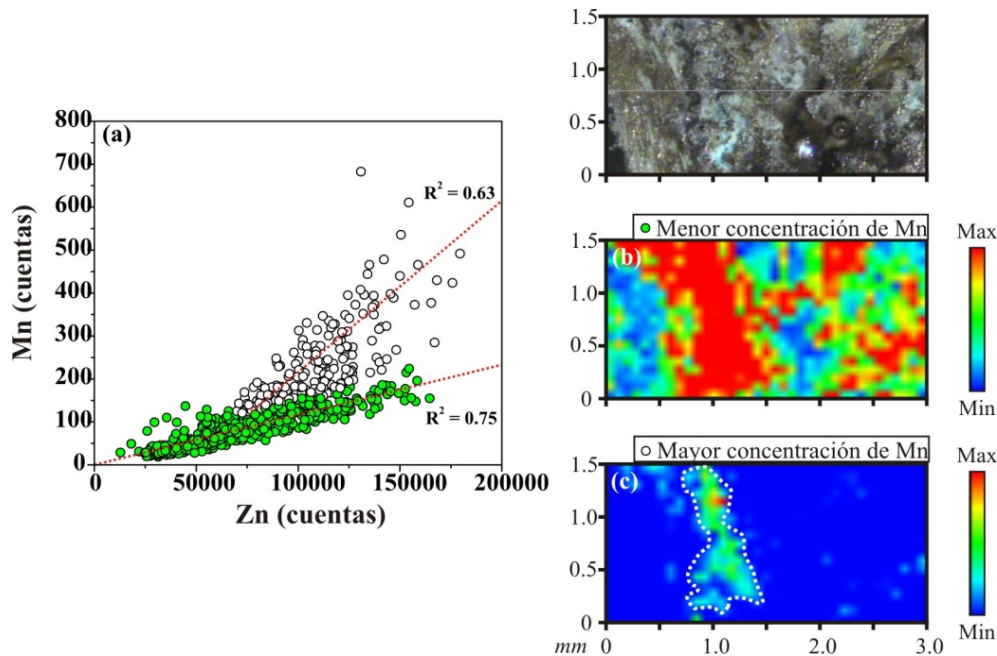


Figura 3.8. Diagrama de dispersión de Mn con alta y baja intensidad de cuentas frente a Zn (a). Mapas de micro-distribución elemental para los dos grupos de intensidades de Mn definidos en la sección (a) de la figura: baja concentración de Mn (marcadores verdes) (b) y alta concentración de Mn (marcadores blancos) (c). La variación de la intensidad es relativa e independiente para cada mapa, las intensidades absolutas son menores en el mapa (b) y mayores en el (c).

Las técnicas de rayos X basadas en luz sincrotrón nos han permitido determinar la abundancia relativa elemental mediante μ -FRX, así como las correlaciones entre los diferentes elementos. Esta correlación espacial entre los metales nos ayuda a seleccionar de entre algunos de los 703 análisis puntuales de las áreas previamente definidas por μ -FRX aquellos patrones de μ -DRX que nos interesen. Los minerales de Zn identificados en las zonas con alta concentración de Mn son hidrozincita ($Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$) y loseyita ($((Mn,Zn)_7(CO_3)_2(OH)_{10})$) (Fig. 3.9), mientras que solo hidrozincita aparece como nuevo mineral en el resto de zonas de la muestra.

Las trazas de Co y Ni deben ser retenidas por procesos de co-precipitación y/o adsorción tanto en hidrozincita como en loseyita. Aunque hidrozincita también retiene trazas de Mn, la mayoría del Mn es retenido vía precipitación de loseyita. La concentración de Mn en el drenaje de entrada a T3 así como en los precipitados sólidos formados en su interior es al menos 15 veces inferior a la de Zn, así que loseyita tiene que ser una fase mineral residual en comparación con hidrozincita.

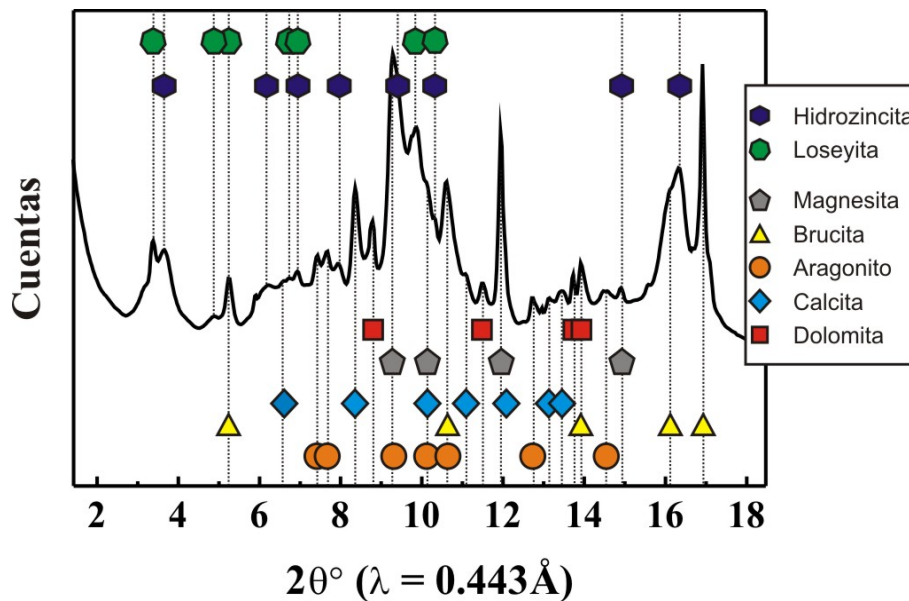


Figura 3.9. Patrón de μ -DRX basado en luz sincrotrón después de la integración de los datos con el programa Fit2D en la zona con alta concentración de Mn.

3.4 CONCLUSIONES

La utilización de un pretratamiento natural (NFOL) para oxidar y retirar Fe, junto con el primer paso del tratamiento pasivo DAS, denominado DAS-calizo, el cual se centra en la retención de metales trivalentes (Fe y Al principalmente). Y finalmente mediante el último paso del sistema, llamado DAS-magnésico y enfocado en la descontaminación de Zn, Mn, Cd, Co y Ni, ha demostrado por primera vez en la FPI, la posibilidad de eliminar completamente los metales contenidos en un AMD altamente contaminado por estos.

La caracterización mineralógica de los precipitados formados en el tratamiento DAS-magnésico no puede realizarse mediante técnicas convencionales de identificación mineral, ya que debido a su carácter poco cristalino y a su reducido tamaño de grano la utilización de tales técnicas es muy limitada. Sin embargo gracias a la aplicación conjunta de técnicas de FRX y de DRX basadas en energía sincrotrón si se puede realizar con precisión la identificación de este tipo de minerales, demostrándose como

los minerales responsables de la retención de metales divalentes en el tratamiento DAS-magnésico de Monte Romero son hidrozincita y en menor medida loseyita.

La utilización conjunta del pretratamiento NFOL y el sistema pasivo DAS está siendo evaluada actualmente por la Agencia Andaluza de Medioambiente y Agua de la Junta de Andalucía para su implementación a escala real en los drenajes ácidos de Mina Esperanza y Monte Romero; del mismo modo está bajo evaluación un proyecto de colaboración entre Sacyr Vallehermoso, Ormonde España, y la Universidad de Huelva para el estudio de la aplicación del sistema pasivo DAS para el tratamiento del AMD de Mina Perrunal. Las tres zonas mineras se sitúan en la provincia de Huelva y sus descargas ácidas finalmente confluyen en el río Odiel.

CAPÍTULO 4. GESTIÓN Y CARACTERIZACIÓN AMBIENTAL DE LOS RESIDUOS GENERADOS EN EL TRATAMIENTO PASIVO DAS.

Este capítulo está basado en el artículo:

Francisco Macías, Manuel A. Caraballo and José M. Nieto. Environmental assessment and management of metal-rich wastes generated in acid mine drainage passive remediation systems. Journal of Hazardous Materials, 229-230, 107-114.

ABSTRACT

As acid mine drainage (AMD) remediation is increasingly faced by governments and mining industries worldwide, the generation of metal-rich solid residues from the treatments plants is concomitantly raising. A proper environmental management of these metal-rich wastes requires a detailed characterization of the metal mobility as well as an assessment of this new residues stability. The European standard leaching test EN 12457-2, the US EPA TCLP test and the BCR sequential extraction procedure were selected to address the environmental assessment of a Dispersed Alkaline Substrate (DAS) residue generated in AMD passive treatment systems. Significant discrepancies were observed in the hazardousness classification of the residues according to the TCLP or EN 12457-2 test. Furthermore, the absence of some important metals (like Fe or Al) in the regulatory limits employed in both leaching tests severely restricts their applicability for metal-rich wastes. The results obtained in the BCR sequential extraction suggest an important influence of the landfill environmental conditions on the metals released from the wastes. To ensure a complete stability of the pollutants in the studied DAS-wastes the contact with water or any other leaching solutions must be avoided and a dry environment needs to be provided in the landfill disposal selected.

4.1 INTRODUCCIÓN

El fenómeno del drenaje ácido de mina (AMD) conlleva la formación y el movimiento de aguas altamente acidificadas y ricas en metales pesados. Estas aguas ácidas pueden ser muy tóxicas y al mezclarse con aguas subterráneas o superficiales, o interaccionar con el suelo, pueden generar efectos perjudiciales en los humanos, animales y plantas (US EPA, 2011).

La Faja Pirítica Ibérica (FPI) es una de las provincias de sulfuros masivos más conocidas en el mundo, con unas reservas originales estimadas en 1700 Mt (Sáez et al., 1999), lo cual la convierte en una de las más grandes acumulaciones de sulfuros en la corteza terrestre. La FPI es también mundialmente conocida por ser un ejemplo clásico de histórica contaminación por AMD, lo cual ha generado un ambiente extremo y único en el planeta Tierra (Rio Tinto). El río Odiel también atraviesa la FPI y se encuentra contaminado por AMD, de los 1149 km examinados por Sarmiento et al. (2009a) 427 km presentaron altos niveles de contaminación por AMD.

Generalmente esta severa contaminación por AMD se da en distritos mineros abandonados, en los cuales la única opción factible de remediación desde los puntos de vista económico y ambiental es mediante el uso de tecnologías pasivas (Younger et al., 2002; Pyramid-Consortium, 2003). Existen diferentes tipos de tratamientos pasivos que han sido usados satisfactoriamente en la remediación de AMD en distritos mineros de carbón (Johnson y Hallberg, 2005), sin embargo en los drenajes de mina metálicos que comúnmente encontramos en zonas de sulfuros estos sistemas de tratamiento no son efectivos, debido principalmente a la alta concentración de metales que estos drenajes presentan.

Hasta el momento uno de los pocos tratamientos pasivos que han mostrado buenos resultados al enfrentarse a drenajes ácidos con altos contenidos metálicos es el sustrato alcalino disperso (DAS). El sistema pasivo DAS se basa en el uso de un reactivo alcalino de tamaño de grano fino (arena caliza o polvo de MgO) para proporcionar una alta reactividad, mezclado con una matriz inerte gruesa (virutas de madera) que genera una alta porosidad. El sistema DAS-calizo ha sido testado en laboratorio y en experimentos a escala piloto y real en la FPI, mostrando excelentes resultados en la retención de Fe, Al, As, Cu y Pb (Rötting et al., 2008a,c; Caraballo et al., 2009a, 2011a; Macías et al., 2012). Se ha comprobado el buen funcionamiento del tratamiento DAS-magnésico en experimentos de laboratorio y en plantas a escala piloto, también en la FPI, con muy buenos resultados en la eliminación de Zn, Mn, Cd, Co y Ni (Rötting et al., 2006, 2008b; Caraballo et al., 2009a). La mineralogía y geoquímica de los

precipitados generados en el tratamiento DAS, tanto en el calizo como en el magnésico, han sido ampliamente caracterizadas mediante diferentes técnicas (Carballo et al., 2009b, 2011c; Pérez-López et al., 2011b).

En el sistema de tratamiento DAS los metales se acumulan intencionadamente en el interior del sustrato reactivo, lo cual implica que este deberá ser retirado y reemplazado por nuevo material reactivo una vez los primeros síntomas de agotamiento químico aparezcan. El paso de los metales desde un estado soluble en el AMD hasta un precipitado sólido implica la creación de un residuo con alto contenido metálico que debe ser recuperado cada cierto tiempo, del orden de 2 a 5 años aproximadamente dependiendo de las características químicas y del caudal del drenaje tratado.

Actualmente la cuenca del río Odiel está sometida a las presiones que ejercen la Directiva Marco del Agua Europea y la futura construcción de los embalses de Alcolea y Coronada, tema que será discutido en el siguiente capítulo de esta tesis. Tanto para el cumplimiento de la Directiva Marco como para posibilitar una aceptable calidad de las aguas almacenadas en estos embalses, es fundamental el uso generalizado de tecnologías pasivas en un gran número de focos de generación de AMD. Como hasta ahora el único tratamiento pasivo que se ha mostrado eficaz en la retención de metales en este tipo de drenajes es el DAS, se prevé la creación de enormes cantidades de residuos generados por esta tecnología pasiva. Esta situación de la cuenca del Odiel podría darse también en otros muchos distritos mineros abandonados repartidos por el mundo. Por lo tanto una apropiada gestión de estos residuos será fundamental, ya que una posible liberación de metales desde el residuo crearía una nueva fuente de contaminación metálica, con el consecuente riesgo ambiental añadido.

Teniendo en cuenta estas consideraciones, se decidió estudiar la estabilidad y el posible riesgo ambiental de los residuos sólidos generados por diferentes tratamientos DAS en la FPI. Con esta finalidad, se han aplicado los ensayos de lixiviación propuestos por las actuales legislaciones medioambientales de Europa y EEUU para este tipo de residuos mineros, denominados EN 12457-2 y TCLP (US EPA, 1998), respectivamente. Estos tests, no solo clasifican los residuos como peligrosos o no para el medioambiente en base a las concentraciones lixiviadas de varios metales, pues también se usan para identificar si es necesario un tratamiento del residuo previo a su depósito en un vertedero (TCLP), y para discernir qué tipo de vertedero es el más adecuado para cada residuo (EN 12457-2). Adicionalmente, una estimación de la movilidad y disponibilidad de los metales para el medioambiente puede también inferirse comparando las concentraciones lixiviadas en los tests con valores límite regulados para aguas naturales.

Por otra parte los procedimientos de extracción secuencial son técnicas comúnmente utilizadas para calcular la movilidad potencial de contaminantes bajo diferentes condiciones ambientales. De los muchos esquemas de extracción existentes, el más generalmente usado es el propuesto por el European Community Bureau of References, el procedimiento de extracción secuencial BCR (Ure et al., 1993), este método fue mejorado en trabajos posteriores (Rauret et al., 1999; Sahuquillo et al., 1999). Esta técnica ha sido utilizada para evaluar la movilidad metálica en sedimentos, suelos, lodos y residuos de diferentes orígenes (Rao et al., 2008), incluyendo residuos mineros (Margui et al., 2006; Pérez-López et al., 2008).

El principal objetivo de este capítulo es evaluar el potencial riesgo ambiental de los residuos metálicos generados en sistemas de tratamiento pasivo DAS, así como proponer estrategias de gestión para su almacenamiento. Los resultados obtenidos, debido a la variedad de técnicas empleadas y a las normativas medioambientales internacionales utilizadas, podrían ser tenidos en cuenta en la gestión de residuos mineros procedentes del tratamiento de aguas afectadas por AMD en otras zonas del mundo.

4.2 MATERIALES Y MÉTODOS

4.2.1 Origen y muestreo de residuos DAS

Como se ha explicado en capítulos anteriores, el tratamiento DAS puede estar dividido en dos sub-sistemas, DAS-calizo y DAS-magnésico. El calizo se centra fundamentalmente en la retención de Fe y Al, ambos metales son los componentes mayoritarios de la inmensa mayoría de los AMD de la FPI (y de otras muchas zonas mineras del mundo), por esto se decidió usar en esta caracterización los residuos generados en el sistema DAS-calizo a escala real instalado en Mina Esperanza (Caraballo et al., 2011a), pues este AMD presenta bajas concentraciones de metales divalentes y por lo tanto no fue necesaria la implementación de un DAS-magnésico. Para caracterizar un residuo rico en metales divalentes se utilizó el generado en el último paso, tanque DAS-magnésico, de la planta piloto de Monte Romero, pues como se ha discutido en el capítulo 3 de esta tesis, este tratamiento se centró en la retención de metales divalentes, principalmente Zn, componente mayoritario del AMD de Monte Romero. En la figura 4.1A encontramos esquemas sintéticos de ambas plantas DAS.

Así pues de la planta de tratamiento de Mina Esperanza se obtuvieron dos residuos diferentes, uno de ellos, denominado residuo DAS rico en Fe (Fig. 4.1B), se caracteriza por la presencia de Fe, S y As como sus principales constituyentes, los cuales se

encuentran albergados en schwertmanita y goethita (Caraballo et al., 2011a,c). Residuo DAS rico en Al (Fig. 4.1B) es el segundo, y está compuesto por Al, S, Ca y Cu principalmente; hidrobasaluminita, yeso y calcita son los minerales detectados en este residuo (Caraballo et al., 2011a,c), aunque calcita es heredada del sustrato reactivo original.

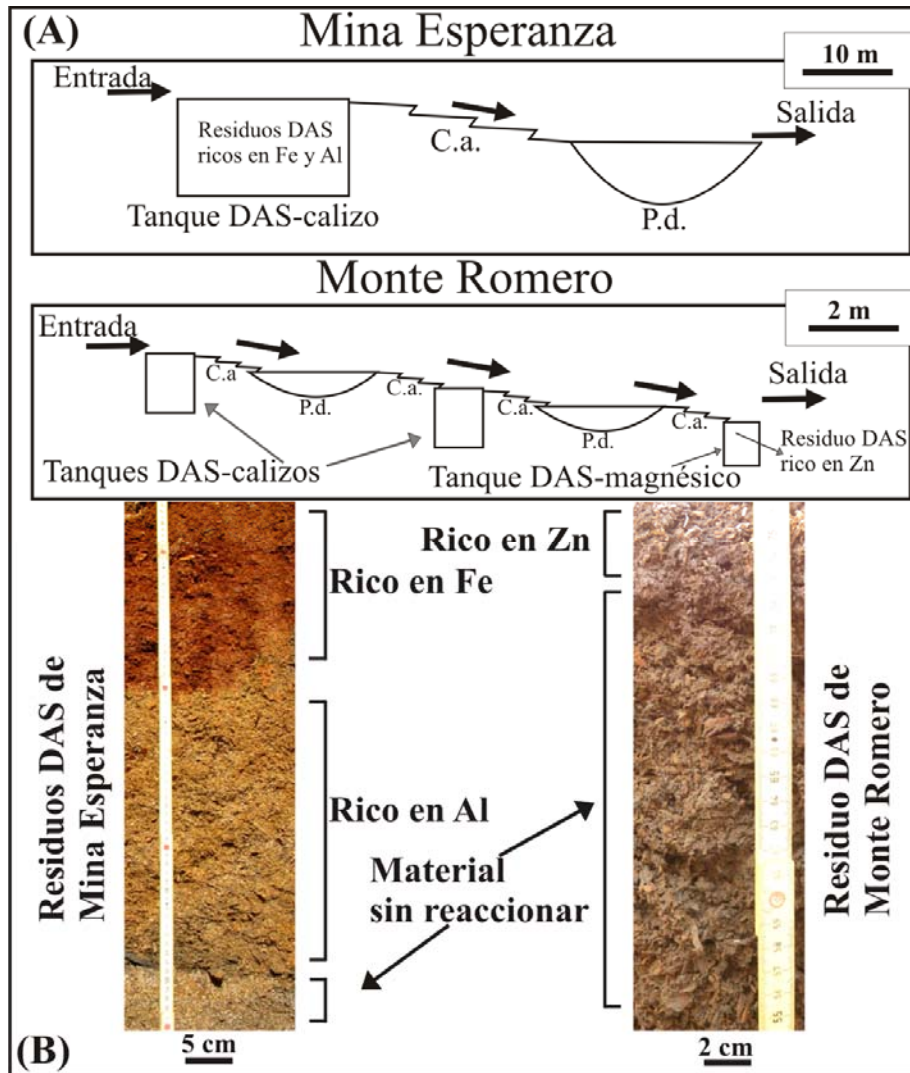


Figura 4.1. Esquemas de las plantas DAS de Mina Esperanza y Monte Romero (A), e imágenes de los residuos desarrollados en el interior de ambas plantas (B). C.a. (cascadas de aireación), P.d. (piscinas decantadoras).

De la planta piloto de Monte Romero, concretamente del último paso del sistema de tratamiento, el DAS-magnésico (Macías et al., 2010), se obtuvo el denominado residuo DAS rico en Zn (Fig. 4.1B), el cual está compuesto por Zn, Mg, Ca y Mn como principales constituyentes y con menores cantidades de Cd, Co y Ni. Magnesio y Ca son elementos residuales de la mezcla reactiva original. Los minerales responsables de la retirada de estos metales divalentes son hidrozincoita y loseyita (Pérez-López et al., 2011b).

Una vez concluido el periodo de funcionamiento de las plantas DAS de Mina Esperanza y Monte Romero se excavaron secciones en el interior de los rellenos reactivos para acceder a los precipitados generados (Fig. 4.1B). Se siguió el mismo procedimiento de muestreo y de laboratorio en la recolección y preparación de las muestras de ambos sistemas de tratamiento. Se recogieron muestras de aproximadamente 1-2 kg mediante una pala de polipropileno, esta fue lavada con abundante agua destilada entre los diferentes tipos de muestras recogidas en el perfil en profundidad, para luego transferir las muestras a bolsas limpias de polipropileno. Una vez en el laboratorio se secaron en una estufa a 40°, se molieron y tamizaron (< 2 mm), y finalmente fueron almacenadas en botes esterilizados de polipropileno hasta su análisis.

4.2.2 Test de lixiviación TCLP

El ensayo se realizó tal como especifica el método 1311 de la Agencia de Protección Ambiental de EE.UU (US EPA, 1990). La lixiviación de los residuos se realizó en tubos de centrifuga durante 18 horas en agitación continua mediante un agitador orbital, con una relación líquido extractante a muestra sólida de 20:1. La elección del líquido extractante se realiza en base a la alcalinidad del residuo, de tal forma que si el residuo tiene un $\text{pH} < 5$ se utiliza el fluido n°1 y si el $\text{pH} > 5$ se usa el fluido n°2. Fluido lixivante n°1: 5.7 ml de ácido acético glacial (CH_3COOH) diluido en 500 ml de agua destilada, a lo que se le añade 64.3 ml de NaOH 1N y se diluye hasta 1L, el pH final de la solución lixivante será de 4.93 ± 0.05 . Fluido lixivante n°2: dilución de 5.7 ml de CH_3COOH en 1L de agua destilada con un pH final de 2.88 ± 0.05 .

Los residuos DAS ricos en Al y Zn fueron lixiviados mediante el fluido n°2, mientras que para el residuo rico en Fe se utilizó el n°1. Tras la finalización del procedimiento de extracción las muestras fueron centrifugadas y los sobrenadantes filtrados a través de filtros de 0.45 μm de tamaño de poro, finalmente las muestras se acidificaron con HNO_3 y se conservaron a 4°C hasta su análisis.

4.2.3 Test de lixiviación EN 12457-2

El test de lixiviación EN 12457-2 es el procedimiento de extracción de un solo paso propuesto por el Comité Europeo de Estandarización (CEN/TC 292) para la caracterización de materiales residuales granulares y lodos, con tamaño de partícula inferior a 4 mm (con o sin reducción del tamaño de partícula). El test se aplica para evaluar si un residuo puede ser aceptado para su depósito en vertederos, las concentraciones de contaminantes obtenidas mediante él son comparadas con los valores límites propuestos por la Unión Europea (Decisión Comunitaria 2003/33/CE).

El test se realiza mediante la mezcla del residuo con agua desionizada con una relación líquido-sólido de 10:1, en un agitador orbital la mezcla se agita de forma continua durante 24 horas, transcurrido este tiempo se filtra, se acidula y se conserva a 4°C hasta su análisis. Puede ser útil la repetición del ensayo varias veces para simular el contacto del residuo con agua superficial o agua de lluvia, de esta forma podemos estimar la evolución de los lixiviados del residuo ante esta posible situación, en el presente trabajo el test se realizó 3 veces consecutivas.

4.2.4 Extracción secuencial BCR

El procedimiento se resume a continuación, una información más detallada sobre el método BCR puede ser consultado en Rauret et al. (1999) y Sahuquillo et al. (1999).

Paso 1 (F1) (fracción intercambiable y soluble en medio débilmente ácido): se añadieron 40 ml de 0.11 mol/L de ácido acético (CH_3COOH) en tubos de centrifuga de 60 ml conteniendo 1 g de muestra y se agitaron durante 16 h a temperatura ambiente. El extracto fue separado mediante centrifugación y almacenado a 4°C hasta su análisis. Los residuos se lavaron con agua desionizada descartando este agua de lavado.

Paso 2 (F2) (fracción reducible): al residuo del paso 1 se le añadieron 40 ml de 0.1 mol/L cloruro de hidroxilamina ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCL}$) con el pH ajustado a 2 mediante la adición de HNO_3 . La solución fue separada y el residuo lavado igual que en el paso 1.

Paso 3 (F3) (fracción oxidable): al residuo del paso 2 se le añadieron en pequeñas alícuotas 10 ml de 8.8 mol/L H_2O_2 (pH 2-3). Los tubos de centrifuga se taparon levemente con su tapadera para permitir la liberación de vapor durante 1 h a temperatura ambiente y otra hora a 85°C en baño de agua; después se calentaron con más intensidad para obtener una reducción del volumen inicial hasta aproximadamente 1.5 ml, todo este procedimiento se realizó dos veces. Una vez enfriados se añadieron 50 ml de 1.0 mol/L acetato de amonio ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) con el pH ajustado a 2 mediante HNO_3 , el proceso de extracción de este paso continua tal como se describe en el paso 1.

Paso 4 (R) (fracción residual): al residuo del paso 3 se le añadieron 10 ml de agua regia (12 mol/L HCl y 15.8 mol/L de HNO_3 con un ratio 3:1) y se trasvasaron a reactores de digestión Teflon durante 24 horas dejándolos en reposo, posteriormente se calentaron a 100°C durante una hora, una vez enfriados se filtraron y almacenaron a 4°C hasta su análisis.

Se realizó un control interno de los resultados de los elementos analizados en la extracción BCR, mediante la comparación de la suma de los cuatro pasos del

procedimiento con análisis pseudo-totales independientes de las mismas muestras mediante digestiones en agua regia. El porcentaje de recuperación de la extracción secuencial se calculó según la siguiente ecuación:

$$\text{Recuperación}(\%) = \frac{\text{Paso 1} + \text{Paso 2} + \text{Paso 3} + \text{Paso 4}}{\text{Digestión pseudo-total}} \times 100$$

4.2.5 Determinaciones analíticas

Tanto para los tests de lixiviación como para la extracción secuencial se utilizaron muestras duplicadas e incluso triplicadas para así confirmar la reproducibilidad de los resultados. Además varias muestras blanco también se usaron durante todos los experimentos, no se encontraron niveles detectables de contaminación en ellos.

Los análisis se realizaron en los Servicios Centrales de Investigación de la Universidad de Huelva. Las concentraciones de Al, As, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Ni, Pb, S, Si, Sr, V y Zn se determinaron mediante espectroscopía óptica de emisión con fuente de plasma acoplado por inducción (ICP-OES, Jobin Yvon Ultima 2). Para la calibración se usaron soluciones estándar multielementales preparadas a partir de estándar certificados elementales proporcionados por SCP SCIENCE, los cuales se utilizaron al inicio y al final de cada serie analítica. También fueron analizadas dos soluciones certificadas por el Instituto para Materiales y Medidas de Referencia de la Comunidad Europea, los estándar SRM-1640 NIST (tipo agua natural) y IRMM-N3 (tipo agua residual). Los límites de detección se calcularon por las medias y desviaciones estándar de 10 blancos para cada procedimiento experimental.

Para el test EN 12457-2 los límites de detección fueron: 0.276 mg/L para Al, 0.09 mg/L para As, 0.03 mg/L para Ba, 0.0003 mg/L para Be, 0.0006 mg/L para Ca y Mg, 0.0003 mg/L para Cd, 0.008 mg/L para Co, 0.01 mg/L para Cr, 0.02 mg/L para Cu, 0.249 mg/L para Fe, 1 mg/L para K, 0.05 mg/L para Li y Si, 0.0007 mg/L para Mn, 0.005 mg/L para Ni y Pb, 0.96 mg/L para S, 0.0004 mg/L para Sr, 0.004 mg/L para V y 0.007 mg/L para Zn.

Los límites de detección para el ensayo TCLP fueron: 0.06 mg/L para Al, 0.045 mg/L para As, 0.001 mg/L para Ba, Ni y V, 0.0001 mg/L para Be y Sr, 0.0003 mg/L para Cd, 0.003 mg/L para Co y Ca, 0.005 mg/L para Cr, 0.006 mg/L para Cu, 0.11 mg/L para Fe, 0.5 mg/L para K, 0.03 mg/L para Li, 0.007 mg/L para Mg y Zn, 0.0004 mg/L para Mn, 0.002 mg/L para Pb, 0.08 mg/L para S y 2 mg/L para Si.

Finalmente los límites de detección de la extracción secuencial BCR fueron: 200 µg/ L para Al, Fe, Mn, Mg y S, 500 µg/ L para Ca, 50 µg/ L para Zn, 5 µg/ L para Cu, 2 µg/ L para As y 1 µg/ L para Ba, Cd, Cr, Co, Ni, Pb y V.

4.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.3.1 Calidad de los resultados analíticos

Para todas las muestras replicadas se han calculado los coeficientes relativos de variación (CV(%)), según la siguiente ecuación:

$$CV(\%) = \frac{\text{Desviación estándar}}{\text{Promedio}} \times 100$$

Los coeficientes de variación obtenidos para los ensayos de lixiviación TCLP y EN 12457-2 se muestran en la tabla 4.1. Como podemos observar, y a pesar de la heterogeneidad existente en la distribución de los precipitados ricos en metales en las muestras originales, para la gran mayoría de los elementos la variabilidad entre las muestras replicadas es inferior al 15%. Sin embargo, hay algunos altos valores de variabilidad, que pueden ser atribuidos a varios factores como: 1) la estructura de la ecuación utilizada y la sensibilidad del método analítico que inducen altos valores de variación para los elementos menores; y 2) la gran heterogeneidad que ciertos metales presentan en los residuos (por ejemplo, la distribución de Cu en el residuo rico en Al debido a las diferentes tasas de adsorción/co-precipitación en el material reactivo).

Para la extracción secuencial BCR también fueron calculados los coeficientes de variación. En la tabla 4.2 se presentan todos los datos de los resultados obtenidos para cada paso de la extracción, los valores CV(%) para las muestras replicadas y los pseudototales obtenidos mediante digestión en agua regia. Los coeficientes de variación fueron inferiores al 15% para más del 90% de las muestras replicadas.

Adicionalmente, para la validación de los resultados de la extracción secuencial BCR se calcularon los porcentajes de recuperación de cada elemento analizado en los tres tipos de residuos, estos valores se presentan en la tabla 4.3. Los resultados obtenidos se encuentran dentro del rango $100\% \pm 20\%$ para más del 90% de los elementos analizados en los tres tipos de residuos (siendo este rango el comúnmente aceptado como una buena recuperación). A pesar de la heterogeneidad de las muestras, y de la acumulación de variaciones como resultado de la suma de los cuatro pasos de la extracción secuencial, los valores de recuperación son similares a los presentados por otros autores en la caracterización mediante extracción secuencial BCR de residuos mineros

(Winderlund et al., 2005; Pérez-López et al., 2008), demostrando la alta reproducibilidad de los resultados obtenidos en el presente estudio.

Tabla 4.1. Concentraciones lixiviadas en los tests EN 12457-2 (mg/kg) y TCLP (mg/L) para todos los elementos analizados

EN 12457-2	Fe	Al	Zn	S	Ca	Mg	Cu	Mn	As	Cd
Rico en Fe	2176.073	377.583	19.523	4829.093	745.230	924.085	75.814	26.758	0	0.506
(n=2)	2194.294	388.988	19.971	4867.344	768.003	897.666	75.812	27.199	0	0.478
CV%	0.589	2.104	1.604	0.557	2.128	2.050	0.001	1.154	-	4.018
Rico en Al	0	0	0.577	4027.991	5604.220	248.855	0.199	1.722	0	0.046
(n=3)	0	0	0.501	4083.777	5561.122	250.501	0.420	1.683	0	0.040
	0	0	0.607	4144.076	5495.818	248.904	0.338	1.672	0	0.025
CV%	-	-	9.756	1.421	0.982	0.375	35.087	1.536	-	28.391
Rico en Zn	0	0	0.863	1300.615	128.968	1577.381	0	0.027	0	0.051
(n=3)	0	0	1.045	1302.396	128.205	1538.461	0	0.023	0	0
	0	0	1.094	1303.560	128.205	1518.737	0	0.033	0	0
CV%	-	-	12.185	0.113	0.342	1.931	-	17.488	-	-
TCLP	Fe	Al	Zn	S	Ca	Mg	Cu	Mn	As	Cd
Rico en Fe	7.119	2.151	3.441	783.964	34.000	31.000	0.588	0.823	0	0.012
(n=2)	7.058	2.026	3.489	771.643	34.000	30.000	0.613	0.797	0	0.013
CV%	0.608	4.232	0.979	1.120	0	2.318	2.943	2.269	-	5.656
Rico en Al	0	0.344	0.246	333.916	2429.000	21.000	8.983	0.168	0	0.012
(n=3)	0	0.410	0.267	351.129	2420.000	21.000	9.680	0.164	0	0.013
	0	0.493	0.312	345.460	2519.000	22.000	11.606	0.162	0	0.013
CV%	-	17.961	12.261	2.553	2.229	2.706	13.465	1.855	-	4.558
Rico en Zn	0	0	1.655	127.325	384.000	1398.000	0	1.001	0	0.025
(n=3)	0	0	1.711	125.158	373.000	1396.000	0	0.915	0	0.023
	0	0	1.542	127.023	406.000	1358.000	0	0.865	0	0.024
CV%	-	-	5.262	0.927	4.334	1.628	-	7.420	-	4.166

CV% (coeficiente relativo de variación). n (número de replicados)

Tabla 4.1. Continuación

EN 12457-2	Co	Ni	Ba	Be	Cr	K	Li	Pb	Sr	Si	V
Rico en Fe	2.712	1.112	0	0	0	0	0	0	0	44.733	0
(n=2)	2.742	1.147	0	0	0	0	0	0	0	42.649	0
CV%	0.783	2.136	-	-	-	-	-	-	-	3.373	-
Rico en Al	0	0.139	0.209	0.021	0	27.413	0	0	4.091	5.644	0
(n=3)	0	0	0.210	0.028	0	28.617	0	0	4.639	6.102	0.130
	0	0.119	0.268	0.020	0	28.355	0	0.358	4.549	5.386	0
CV%	-	87.365	14.872	16.394	-	2.249	-	-	6.643	6.349	-
Rico en Zn	0	0	0.109	0.017	0	0	0	0	0.077	5.208	0.110
(n=3)	0	0	0.108	0.019	0	0	0	0.502	0.072	4.960	0.060
	0	0	0.187	0.017	0	0	0	0.157	0.075	5.098	0.070
CV%	-	-	33.604	6.015	-	-	-	116.790	2.975	2.439	33.036
TCLP	Co	Ni	Ba	Be	Cr	K	Li	Pb	Sr	Si	V
Rico en Fe	0.077	0.030	0	0	0	0	0	0	0	15.672	0
(n=2)	0.079	0.032	0	0	0	0	0	0	0	15.023	0
CV%	1.813	4.561	-	-	-	-	-	-	-	2.990	-
Rico en Al	0.004	0	0.039	0	0	1.190	0	0	0.754	5.597	0
(n=3)	0.006	0.004	0.041	0	0	1.659	0	0	0.745	7.024	0
	0.004	0.006	0.037	0	0	1.475	0	0	0.703	2.354	0
CV%	24.743	89.028	5.128	-	-	16.394	-	-	3.708	47.942	-
Rico en Zn	0.041	0.031	0.019	0	0	0	0	0	0.278	3.605	0
(n=3)	0.041	0.031	0.025	0	0	1.000	0	0	0.287	3.034	0
	0.038	0.027	0.021	0	0	0.724	0	0	0.296	2.877	0
CV%	4.330	7.784	14.100	-	-	89.870	-	-	3.135	12.078	-

CV% (coeficiente relativo de variación). n (número de replicados)

Tabla 4.2. Resultados obtenidos en la extracción secuencial BCR aplicada a los residuos DAS: F1 (fracción soluble), F2 (fracción reducible), F3 (fracción oxidable), R (fracción residual). También se muestran las concentraciones pseudototales obtenidas mediante digestión en agua regia

Residuo/ Fracción	Elementos (g/Kg)										Elementos (mg/Kg)									
	Al	As	Ca	Cu	Fe	Mg	Mn	S	Zn		Ba	Cd	Cr	Co	Ni	Pb	V			
Rico en Fe																				
(n=1)																				
F1	0.413	0	0.843	0.096	4.778	1.103	0.032	8.150	0.241		0	0	0	3.252	0	0	0			
F2	0.116	0	0	0.004	110.288	0.047	0.003	14.959	0.007		0	0	0	0	0	0	70.781			
F3	0.315	0.008	0.015	0.014	61.268	0.026	0.001	9.384	0.008		0	0	2.760	0	0	0	19.522			
R	0.337	2.465	0	0.047	246.307	0.020	0.009	14.459	0.036		4.143	0	5.004	0	0	0	131.580			
Pseudototal	1.349	2.624	0.751	0.181	467.314	1.148	0.044	57.282	0.26		4.595	0	9.212	4.158	0	7.182	265.164			
Rico en Al																				
(n=2)																				
F1(a)	22.177	0	17.556	2.886	0.481	0.315	0.006	14.149	0.048		1.010	0	3.567	0.641	0.280	5.090	0			
F1(b)	21.173	0	18.116	2.845	0.440	0.311	0.006	14.108	0.052		0.929	0	3.366	0.681	0.252	5.010	0			
Promedio	21.675	0	17.836	2.865	0.460	0.313	0.006	14.128	0.050		0.969	0	3.466	0.661	0.266	5.050	0			
CV%	3.276	-	2.217	0.996	6.155	0.911	0	0.207	5.649		5.907	-	4.100	4.279	7.443	1.120	-			
F2(a)	11.034	0	2.284	1.121	0.801	0.038	0.001	5.796	0.018		13.279	0	1.254	0	0	8.337	1.082			
F2(b)	10.632	0	2.244	1.121	0.801	0.038	0.001	5.675	0.020		13.238	0	1.054	0	0	7.815	1.362			
Promedio	10.833	0	2.264	1.121	0.801	0.038	0.001	5.735	0.019		13.258	0	1.154	0	0	8.076	1.222			
CV%	2.623	-	1.258	0	0	0	0	1.489	8.651		0.218	-	12.25	-	-	4.570	16.202			
F3(a)	49.066	0	0.430	0.599	1.795	0.061	0.001	13.428	0.020		17.637	0	8.267	0	1.052	0	2.655			
F3(b)	49.061	0	0.405	0.549	1.594	0.061	0.001	14.278	0.018		17.935	0	7.865	0	1.202	0	2.755			
Promedio	49.064	0	0.418	0.574	1.694	0.061	0.001	13.853	0.019		17.786	0	8.066	0	1.127	0	2.705			
CV%	0.007	-	4.241	6.177	8.367	0	0	4.340	7.450		1.184	-	3.524	-	9.411	-	2.614			
R(a)	10.359	0	0	0.108	4.264	0.111	0.003	1.689	0		376.739	0	1.569	0	1.322	0	1.196			
R(b)	9.877	0	0	0.102	4.083	0.105	0.003	1.569	0		365.548	0	1.569	0	1.382	4.689	1.076			
Promedio	10.118	0	0	0.105	4.174	0.108	0.003	1.629	0		371.143	0	1.569	0	1.352	2.344	1.136			
CV%	3.368	-	-	4.047	3.062	3.913	0	5.225	-		2.132	-	0	-	3.138	141.42	7.469			

CV% (coeficiente relativo de variación). n (numero de replicados)

Tabla 4.2. Continuación

Residuo/ Fracción	Elementos (g/Kg)										Elementos (mg/Kg)									
	Al	As	Ca	Cu	Fe	Mg	Mn	S	Zn	Ba	Cd	Cr	Co	Ni	Pb	V				
Rico en Al (n=2)																				
Pseudototal	115.975	0	21.719	5.294	8.320	0.645	0.014	38.549	0.110	502.340	0	17.504	1.015	2.636	12.966	7.455				
(a)																				
Pseudototal	111.992	0	21.687	5.394	8.146	0.646	0.014	38.724	0.101	283.910	0	18.054	1.255	2.466	10.678	6.825				
(b)																				
Promedio	113.984	0	21.703	5.344	8.233	0.645	0.014	38.637	0.105	393.125	0	17.779	1.135	2.551	11.822	7.140				
CV%	2.470	-	0.103	1.318	1.49	0.123	0	0.320	5.974	39.288	-	2.187	14.952	4.712	13.685	6.239				
Rico en Zn (n=2)																				
F1(a)	0	0	20.841	0	0	39.778	1.162	3.126	27.334	2.774	45.066	3.527	163.086	165.972	0	0				
F1(b)	0	0	20.521	0	0	41.100	1.237	2.994	26.509	2.683	49.761	4.072	166.803	159.976	0	0				
Promedio	0	0	20.681	0	0	40.439	1.199	3.060	26.922	2.728	47.413	3.799	164.944	162.974	0	0				
CV%	-	-	1.096	-	-	2.312	4.438	3.048	2.166	2.358	7.001	10.142	1.593	2.601	-	-				
F2(a)	0.430	0	5.931	0.014	2.404	7.473	10.020	0.424	163.166	3.739	127.555	20.012	276.673	321.406	0	371.903				
F2(b)	0.430	0	6.108	0.014	2.355	7.723	10.739	0.423	171.873	3.685	132.927	21.171	280.267	326.064	0	394.410				
Promedio	0.430	0	6.020	0.014	2.380	7.598	10.379	0.424	167.519	3.712	130.241	20.591	278.470	323.735	0	383.156				
CV%	0	-	2.073	0	1.46	2.329	4.901	0.275	3.675	1.028	2.916	3.979	0.912	1.017	-	4.153				
F3(a)	0.294	0.005	4.158	0.003	2.446	6.684	0.325	0.155	6.312	0.400	36.307	2.655	30.982	20.440	0	96.593				
F3(b)	0.282	0.005	4.092	0.003	2.486	6.957	0.329	0.164	6.387	0.798	30.626	2.395	36.301	23.655	0	94.470				
Promedio	0.288	0.005	4.125	0.003	2.466	6.821	0.327	0.159	6.350	0.599	33.466	2.525	33.641	22.047	0	95.531				
CV%	2.726	0	1.132	0	1.157	2.834	0.803	4.143	0.837	46.983	12.003	7.281	11.179	10.311	-	1.571				
R(a)	0.209	0.003	0.039	0.010	2.520	18.965	0.138	0	19.226	0.468	5.723	4.214	71.663	41.843	0	4.623				
R(b)	0.209	0.002	0.065	0.010	2.690	22.125	0.137	0	14.959	4.000	4.024	3.599	66.353	38.566	0	4.665				
Promedio	0.209	0.003	0.052	0.010	2.605	20.545	0.138	0	17.093	2.234	4.873	3.906	69.008	40.204	0	4.664				
CV%	0	15.644	35.096	0	4.608	10.875	0.275	-	17.651	111.795	24.651	11.131	5.441	5.763	-	0.639				
Pseudototal	1.026	0.009	35.996	0.034	8.281	100.092	13.471	4.279	227.676	12.245	264.631	36.769	609.008	606.579	0	588.315				
(a)																				
Pseudototal	1.022	0.009	35.075	0.032	8.136	93.074	13.304	4.151	221.772	10.654	260.331	35.515	599.524	615.797	0	574.960				
(b)																				
Promedio	1.024	0.009	35.536	0.033	8.209	96.583	13.387	4.215	224.724	11.449	262.481	36.142	604.266	611.188	0	581.637				
CV%	0.927	0	1.832	2.615	1.24	5.137	0.879	2.145	1.857	9.825	1.158	2.453	1.109	1.066	-	1.623				
CV% (coeficiente relativo de variación). n (numero de replicados)																				

Tabla 4.3. Resultados comparativos de la suma de los pasos de la extracción secuencial BCR con los valores pseudototales para los residuos DAS, usando el porcentaje de recuperación

Residuos	Recuperación (%)															
	Al	As	Ca	Cu	Fe	Mg	Mn	S	Zn	Ba	Cd	Cr	Co	Ni	Pb	V
DAS	87	94	114	89	90	104	102	82	112	96	-	87	105	-	114	84
Rico en Fe	80±1	-	94±2	87±1	87±4	81±1	87±0	91±1	84±3	102±2	-	80±3	58±2	107±5	129±23	71±3
Rico en Al	90±1	83±8	87±0	82±0	91±1	78±4	90±4	86±2	97±1	81±23	82±1	85±2	90±1	90±0	-	83±2

Para las muestras con replicados la recuperación se presenta como el valor medio seguido de la desviación estándar

4.3.2 Caracterización de residuos DAS basada en la legislación vigente

Como se ha mencionado previamente la generación de residuos tipo DAS se deriva del uso del sistema de tratamiento pasivo DAS, esta tecnología pasiva es a día de hoy la única capaz de descontaminar con éxito drenajes ácidos con grandes concentraciones de metales, con lo que su utilización podría verse generalizada no solo en la FPI si no también en otras muchas regiones contaminadas por AMD del mundo. Teniendo en cuenta este hecho se decidió estudiar los residuos DAS de acuerdo a dos ensayos de lixiviación bien definidos y aceptados internacionalmente para la gestión y caracterización de residuos, los tests de lixiviación TCLP y EN 12457-2.

Uno de los ensayos de lixiviación más comúnmente utilizado es el TCLP (US EPA, 1990), fue diseñado para simular el comportamiento de los residuos urbanos susceptibles de sufrir descomposición en vertederos municipales, por esto es un ácido orgánico (ácido acético) el utilizado como agente extractante. La propia EPA regula su utilización para residuos minerales de características similares a las de los residuos DAS (US EPA, 1998), y concretamente ha sido utilizado en la caracterización de residuos generados en la neutralización de AMD (Swash y Monhemius, 2005; McDonald y Webb, 2006). Principalmente este procedimiento de lixiviación se utiliza para discernir si un residuo es peligroso o no en función de unos límites regulados por las normativas de EEUU para ciertos contaminantes orgánicos e inorgánicos (US EPA, 1990); de entre estos los inorgánicos son los únicos presentes en los residuos DAS, y de entre ellos la normativa solo regula la presencia de As, Ba, Cd, Cr, Ni y Pb. De acuerdo a las concentraciones obtenidas para estos metales después del test de lixiviación (Fig. 4.2), los tres tipos de residuos DAS testados en este estudio pueden ser considerados no peligrosos.

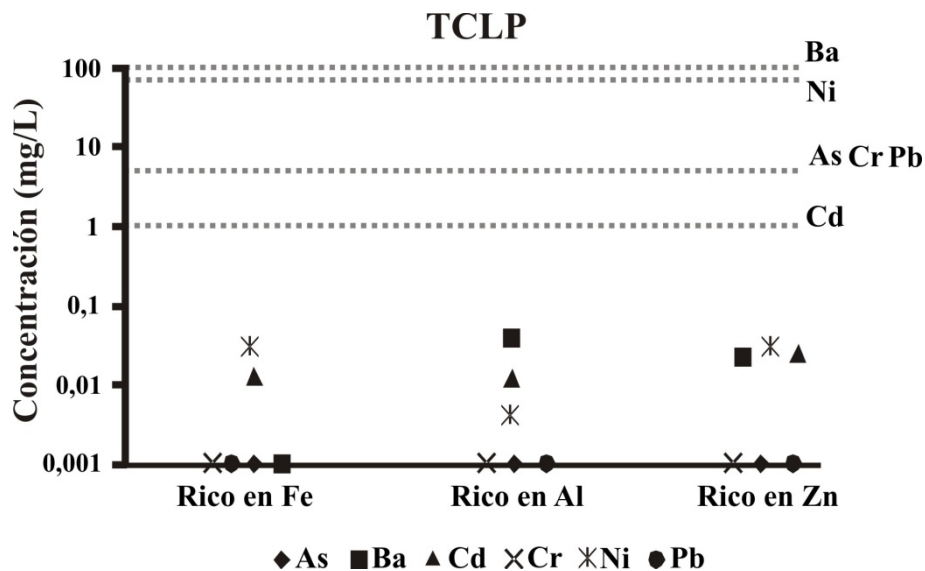


Figura 4.2. Concentración de As, Ba, Cd, Cr, Ni y Pb tras la lixiviación TCLP para los residuos DAS ricos en Fe, Al y Zn; y límites de peligrosidad para el lixiviado de estos elementos según normativas de EE.UU, valores por encima de estos límites calificarían al residuo como peligroso.

La concentración de los anteriores contaminantes inorgánicos más la concentración de Zn extraídos mediante el test TCLP, se utilizan también como límites estandarizados para determinar si un residuo específico necesita pasar por un tratamiento estándar previo (*Universal Treatment Standard, UTS*) para que cumpla con las restricciones de depósito en vertederos (*Land Disposal Restrictions, LDR, US EPA 530-R-01-007*). Mediante esta normativa un vertedero se define como cualquier ubicación en la tierra incluyendo, pero no limitándose a, el uso de vertederos reconocidos o de emplazamientos para residuos peligrosos en las siguientes unidades de gestión de

residuos: vertederos de basuras, balsas superficiales para residuos, zonas de acumulación de residuos en pilas, pozos de inyección, instalaciones de tratamiento de residuos, domos de sal, minas de interior o cuevas, y silos de hormigón o búnker. Como se muestra en la figura 4.3 las concentraciones lixiviadas se encuentran por debajo de estos límites, y por lo tanto en función de esta normativa ningún residuo DAS requiere de un tratamiento previo a su depósito en un vertedero.

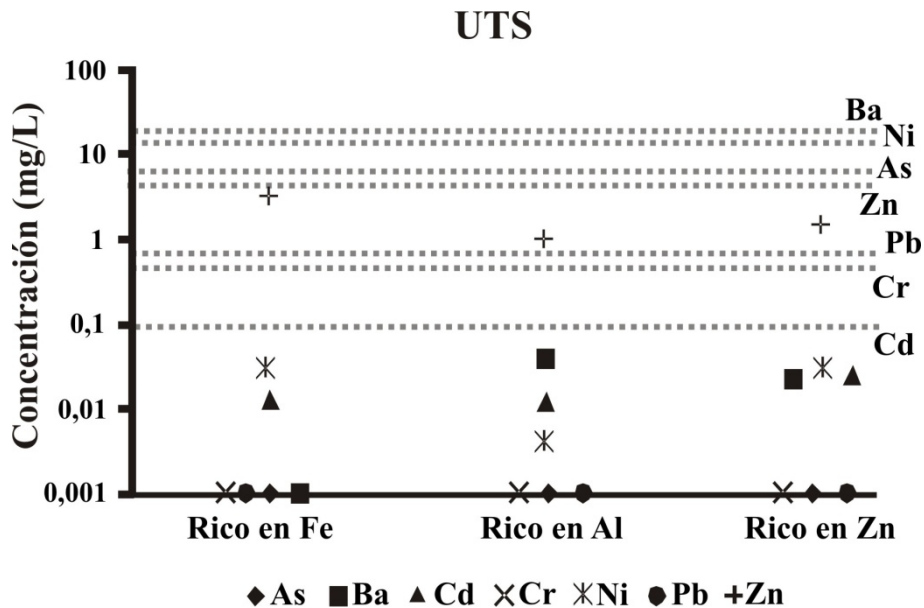


Figura 4.3. Concentración de As, Ba, Cd, Cr, Ni, Pb y Zn tras la lixiviación TCLP para los residuos DAS ricos en Fe, Al y Zn; y límites para el tratamiento previo al depósito en vertederos según normativas de EE.UU., valores por encima de estos límites implicarían el tratamiento del residuo antes de ser depositado.

En la tabla 4.4 se muestran los valores límite para la aceptación de un residuo en diferentes tipos de vertedero según las normativas de la Comunidad Europea (2003/33/CE). Los contaminantes inorgánicos asimilados por esta normativa son As, Ba, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn y SO₄, y sus concentraciones se interpretarán a partir del test de lixiviación EN 12457-2, ya que es el ensayo normalizado más adecuado para residuos similares al DAS. En función de los resultados del ensayo los residuos serían almacenados en vertederos para residuos inertes, para residuos no peligrosos o para residuos peligrosos. Tal como se muestra en la tabla 4.4 el residuo DAS rico en Fe debe ser almacenado en vertederos para residuos peligrosos, ya que presenta una alta lixiviación de Cu (75.8 mg/kg) y Zn (197.47 mg/kg), estos valores exceden claramente el límite de 50 mg/kg para ambos metales establecido para el depósito en vertederos de residuos no peligrosos. Los contaminantes del residuo DAS rico en Al tienen una baja movilidad, casi ninguno de ellos excede el límite para su depósito en vertederos de residuos inertes, sin embargo sufre una moderada lixiviación de SO₄ (12256 mg/kg), lo cual lo sitúa en vertederos para residuos no peligrosos. Los contaminantes inorgánicos albergados en el residuo DAS rico en Zn son los menos móviles y por lo tanto

disponibles de los tres residuos DAS, así pues este residuo puede ser depositado en un vertedero para residuos inertes.

Tabla 4.4. Niveles límite para la aceptación de residuos en diferentes tipos de vertederos (decisión comunitaria 2003/33/EC), y lixiviación de contaminantes inorgánicos en residuos DAS de acuerdo al ensayo EN 12457-2. Datos en mg/kg.

Vertederos para:	As	Ba	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	SO₄
Residuos inertes	0.5	20	0.04	0.5	2	0.4	0.5	4	6000
Residuos no peligrosos	2	100	1	10	50	10	10	50	20000
Residuos peligroso	25	300	5	70	100	40	50	200	50000
Residuos DAS:									
Rico en Fe	0	1.13	0.49	0	75.8	2.73	0	197.47	14544
Rico en Al	0	0.23	0.04	0	0.32	0.09	0.12	0.56	12256
Rico en Zn	0	0.13	0.017	0	0	0	0.22	1	3906

4.3.3 Disponibilidad ambiental de los contaminantes en los residuos DAS

Las concentraciones extraídas mediante cada uno de los pasos de la extracción secuencial BCR para Al, As, Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, S y Zn expresados en g/kg, y para Ba, Cd, Cr, Co, Ni, Pb, Ti y V en mg/kg se detallan en la tabla 4.2. Toda esta información se muestra resumida en la figura 4.4; donde se representan las concentraciones totales y la distribución de los elementos mayores, menores y trazas lixiviados en cada uno de los pasos de la extracción secuencial.

Para una buena interpretación de los datos presentados en esta sección es importante puntualizar la información que obtendremos de cada uno de los pasos de la extracción BCR, de modo que el primer paso (F1) está diseñado para liberar los cationes intercambiables y aquellos solubles en agua o en condiciones levemente ácidas, por lo tanto los elementos recuperados en este paso de la extracción se consideran la fracción más lábil del residuo, así que es la más peligrosa y bio-disponible para el medio ambiente. El segundo y tercer paso de la extracción BCR están diseñados para disolver las fracciones reducible (F2) y oxidable (F3), los elementos liberados en estos dos pasos corresponden a contaminantes moderadamente inestables y subordinados a la existencia de un ambiente oxidante o reductor. Finalmente el cuarto paso de la extracción (R) corresponde a la fracción residual, así que los elementos liberados en este paso se pueden considerar no disponibles.

Como era esperable para el residuo DAS rico en Fe (Fig. 4.4A), Fe y S son sus principales constituyentes, aunque su disponibilidad está restringida a un 41% para Fe y 69% para S de la concentración total albergada en el residuo, y casi completamente este comportamiento estaría condicionado por la aparición de ambientes oxidantes o

reductores. La liberación de contaminantes en la fracción más lábil (F1) es destacable para Mg (92%), Al (35%), Ca (98%), Zn (83%), Cu (60%), Mn (71%) y Co (74%); aunque las concentraciones de estos metales en el residuo son dos, tres o incluso cuatro órdenes de magnitud inferiores a sus constituyentes mayoritarios.

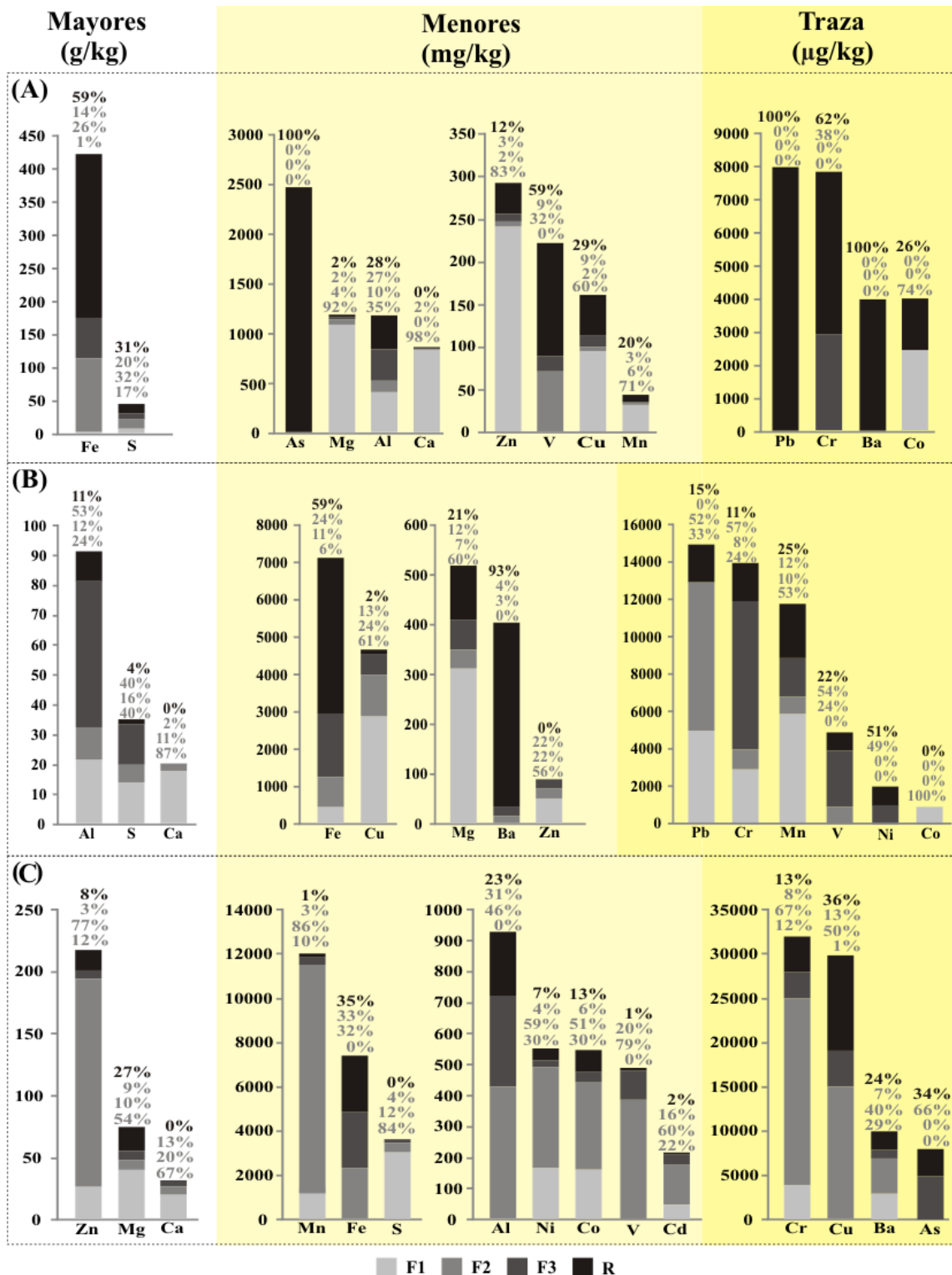


Figura 4.4. Concentraciones lixiviadas en cada uno de los pasos de la extracción secuencial BCR para los residuos DAS ricos en Fe (A), Al (B) y Zn (C). Sobre cada elemento se indica el porcentaje de extracción en cada paso, en orden ascendente: F1, F2, F3 y R.

Aluminio, S y Ca son los principales constituyentes del residuo DAS rico en Al (Figura 4.4B). Al y S presentan su máxima redisolución después del paso F3 de la extracción secuencial, además la mayoría del resto de contaminantes también sufren una gran liberación en esta misma fracción. Junto con esta extracción en el paso F3 se produce una importante liberación de Al (24%), S (40%), Ca (87%), Cu (61%), Mg (60%), Zn (56%), Mn (53%), Pb (33%) y Cr (24%) en la fracción más disponible del procedimiento (F1). A la vista de estos resultados el residuo DAS rico en Al podría considerarse altamente peligroso para el medio ambiente, siendo especialmente proclive a liberar grandes concentraciones de contaminantes bajo condiciones oxidantes.

Los elementos mayoritarios en el residuo DAS rico en Zn son Zn, Mg y Ca (Figura 4.4C). Con la excepción de Fe, S y As, el resto de metales contaminantes albergados en este residuo son liberados principalmente en la fracción F2 de la extracción (Fig. 4.4C) con valores que generalmente superan el 50% de la cantidad lixiviada, cabe destacar el Zn con un 77% y el Mn con un 86% de sus contenidos liberados en este paso F2. Estas observaciones implican que el residuo rico en Zn tiene un alto potencial de liberación de contaminantes si este fuera sometido a condiciones reductoras.

La suma de las concentraciones de los principales contaminantes (excluyendo los menos tóxicos Ca y Mg) lixiviada en la fracción más lábil (F1) permite organizar los residuos DAS en función de su peligrosidad ambiental, de tal forma que el más peligroso sería el rico en Al, seguido por el de Zn y finalmente el rico en Fe. Además si las fracciones móviles obtenidas en los pasos F2 y F3 son tenidas en cuenta, la liberación de contaminantes se incrementaría fuertemente en todos los residuos DAS, con lo que también se incrementaría su peligrosidad ambiental. Así que el riesgo potencial para el medio ambiente de los residuos DAS dependerá en gran medida de las condiciones ambientales en las que se encuentren.

4.3.4 Evaluación del impacto ambiental de los residuos DAS

Con el fin de evaluar un posible efecto negativo sobre la vida acuática, provocado por un lixiviado incontrolado que se derivara de un inapropiado depósito de los residuos DAS, se decidió comparar los valores obtenidos en los diferentes tests de lixiviación y en las fracciones móviles de la extracción BCR con los valores límite para contaminantes inorgánicos de acuerdo al Criterio de Continua Concentración (*Criterion Continuous Concentration*, CCC) del NRWQC (*National Recommended Water Quality Criteria*) de la EPA de EE.UU. Estos valores CCC se definen como: “una estimación de la máxima concentración de un material en aguas superficiales bajo la cual una

comunidad acuática puede estar indefinidamente expuesta sin que resulte en un efecto inaceptable”.

Las diferentes hipótesis de condiciones ambientales en diferentes tipos de vertederos tenidas en cuenta en este estudio serían: contacto del residuo con agua de lluvia, simulado mediante el test de lixiviación EN 12457-2, esta situación se podría encontrar en balsas superficiales, en zonas de acumulación de residuos en pilas o cualquier otro tipo de instalación de depósito sin cubrir, en las cuales no se genere un ambiente excesivamente oxidante. Contacto del residuo con ácidos orgánicos débiles, como podría ocurrir al depositar conjuntamente el residuo DAS con basuras de origen urbano en vertederos municipales, siendo simulado mediante el ensayo TCLP. Interacción entre el residuo y lixiviados ácidos en ambientes reductores, como puede definirse por las fracciones F1+F2, esta situación podría encontrarse al depositar el residuo en minas subterráneas o cuevas, o bien en silos de hormigón inundados. Y finalmente el efecto de lixiviados ácidos al contactar con el residuo en condiciones oxidantes, según las fracciones F1+F3, para simular un posible depósito en balsas superficiales o acumulación de residuos en pilas.

Los resultados de la simulación del contacto entre los residuos DAS y el agua de lluvia, realizado mediante el ensayo EN 12457-2 al utilizar agua desionizada, se muestran en las tablas 4.1 y 4.5, y en la figura 4.5. Mediante la repetición de este test de lixiviación (tabla 4.5, lixiviados A, B y C) podemos estimar la evolución de la contaminación generada por los residuos. Como se puede ver y a excepción de S y Ca en el residuo rico en Al, para todos los demás elementos en los tres tipos de residuo se produce una disminución paulatina de las concentraciones extraídas desde el primer test (A) hasta el tercero y último (C), siendo generalmente la disminución de estas concentraciones entre el primer y el segundo test de un orden de magnitud o incluso dos, así que es el primer

Tabla 4.5. Concentraciones lixiviadas en la repetición del ensayo EN 12457-2 (mg/kg) (primera (A), segunda (B) y tercera (C) lixiviación). (Valores medios de muestras duplicadas para el residuo Rico en Fe, y triplicadas para los residuos Rico en Al y Rico en Zn)

EN 12457-2 (mg/kg)	Fe	Al	Zn	S	Ca	Mg	Cu	Mn	As	Cd
Rico en Fe (A)	2185.184	383.286	197.470	4848.219	756.616	910.875	75.813	26.979	0	0.492
Rico en Fe (B)	582.720	66.246	17.796	1227.830	109.300	109.300	10.224	2.712	0	0.071
Rico en Fe (C)	283.227	21.730	3.875	733.455	32.790	37.758	3.328	0.695	0	0
Rico en Al (A)	0	0	0.561	4085.281	5553.720	249.420	0.319	1.692	0	0.037
Rico en Al (B)	0	0	0.065	4333.373	6212.095	69.848	0.212	0.738	0	0.012
Rico en Al (C)	0	0	0.135	4688.115	6065.886	28.271	0.116	0.465	0	0
Rico en Zn (A)	0	0	1.001	1302.190	128.459	1544.860	0	0.028	0	0.017
Rico en Zn (B)	0	0	0.052	46.213	6.600	62.000	0	0	0	0
Rico en Zn (C)	0	0	0.046	22.350	5.166	39.666	0	0	0	0

contacto del residuo con agua el que más lixiviación provoca y por lo tanto es el más potencialmente peligroso para el medio ambiente.

Tabla 4.5 Continuación

EN 12457-2 (mg/kg)	Co	Ni	Ba	Be	Cr	K	Li	Pb	Sr	Si	V
Rico en Fe (A)	2.727	1.129	0	0	0	0	0	0	0	46.691	0
Rico en Fe (B)	0.377	0	0	0	0	0	0	0	0	14.368	0
Rico en Fe (C)	0.098	0	0	0	0	0	0	0	0	12.539	0
Rico en Al (A)	0	0.086	0.229	0.023	0	28.128	0	0.119	4.426	5.710	0
Rico en Al (B)	0	0	0.100	0.014	0	0	0	0.143	1.667	3.109	0
Rico en Al (C)	0	0	0.126	0.027	0	0	0	0	1.569	2.394	0
Rico en Zn (A)	0	0	0.134	0.018	0	0	0	0.220	0.075	5.089	0.080
Rico en Zn (B)	0	0	0.012	0	0	0	0	0	0	0.249	0
Rico en Zn (C)	0	0	0.004	0	0	0	0	0	0	0.205	0

Como puede observarse en la figura 4.5 tanto para el residuo rico en Al como para el rico en Zn solo Cd excede ligeramente el valor límite regulado para este metal por el CCC, mientras que para el residuo rico en Fe las concentraciones extraídas de Fe, Al, Zn, Ni y Cd son significativamente superiores a los valores límite. Las importantes diferencias encontradas en la liberación de contaminantes por los tres residuos puede atribuirse a la gran capacidad de tamponar el pH de los residuos ricos en Al y Zn debido a la presencia de caliza en el rico en Al y de óxido de magnesio en el residuo de Zn. Estos componentes son heredados del material reactivo original utilizado en el sistema de tratamiento pasivo DAS, mientras que en el residuo rico en Fe no quedan restos de la caliza original que pueda tamponar el pH y por lo tanto presenta una mayor liberación de metales.

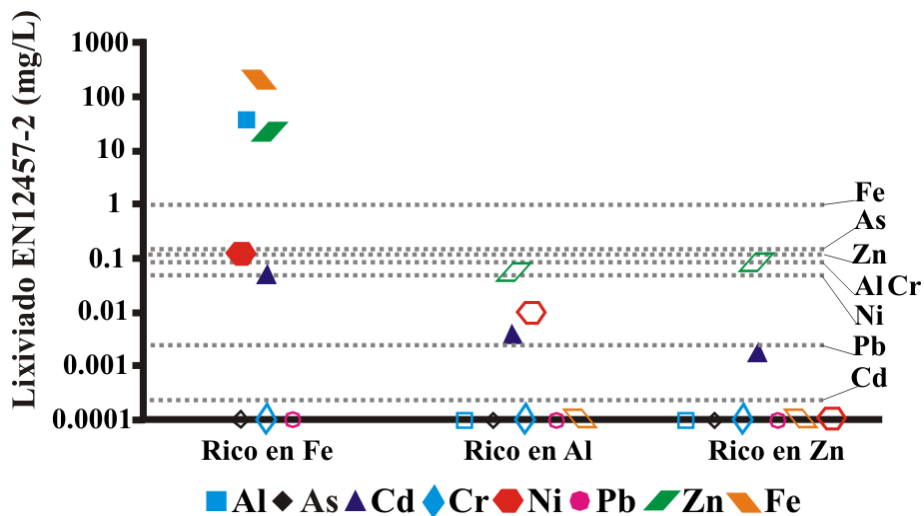


Figura 4.5. Concentración de Al, As, Cd, Cr, Ni, Pb, Zn y Fe tras la lixiviación EN-12457-2 para los residuos DAS ricos en Fe, Al y Zn; y límites del Criterio de Continua Concentración (CCC) de la EPA de EE.UU. Valores superiores a estos límites implicarían efectos adversos sobre la vida acuática. Marcadores sólidos indican que el límite CCC ha sido superado, marcadores huecos lo contrario.

La limitada capacidad para tamponar el pH de los residuos queda expuesta por una importante liberación de metales tras la lixiviación de ellos mediante el uso de un ácido orgánico débil en el test TCLP (Fig. 4.6). En este caso el residuo rico en Al presenta redisolución de Al, Zn y Cd; y el rico en Zn libera importantes cantidades de Zn y Cd, superando en ambos casos los límites CCC para estos metales. Sin embargo el residuo de Fe experimentó una menor concentración en los contaminantes liberados comparado con los resultados tras el test de lixiviación EN 12457-2. Esta diferencia puede ser atribuida al agente extractante utilizado en el ensayo TCLP para el residuo rico en Fe, pues la solución de ácido acético está tamponada a un pH de 4.93 ± 0.05 , esta situación disminuye la capacidad de redisolución del residuo de Fe ya que las fases minerales que constituyen este residuo (schwertmanita y goethita mayoritariamente) fueron generadas bajo similares condiciones de pH en el tratamiento DAS-calizo.

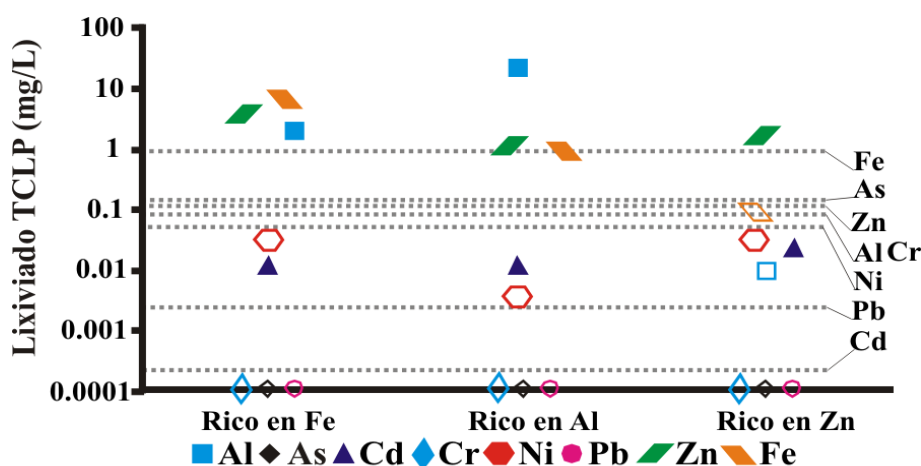


Figura 4.6. Concentración de Al, As, Cd, Cr, Ni, Pb, Zn y Fe tras la lixiviación TCLP para los residuos DAS ricos en Fe, Al y Zn; y límites del Criterio de Continua Concentración (CCC) de la EPA de EE.UU. Valores superiores a estos límites implicarían efectos adversos sobre la vida acuática. Marcadores sólidos indican que el límite CCC ha sido superado, marcadores huecos lo contrario.

Si al efecto que un lixiviado ácido débil (F1) puede provocar sobre los residuos DAS le añadimos los pasos de la extracción que simulan condiciones reductoras (F2) u oxidantes (F3), las concentraciones y el número de contaminantes inorgánicos liberados se incrementa notablemente. La figura 4.7 representa la liberación de metales en un ambiente reductor (F1+F2) y en la figura 4.8 se muestra la posible extracción en ambiente oxidante (F1+F3). Como podemos observar en ambas condiciones ambientales y para los tres tipos de residuo se produce una enorme liberación de la gran mayoría de los contaminantes tenidos en cuenta, incluso superando varios órdenes de magnitud los límites CCC.

Aunque a la luz de estos resultados la liberación de metales de los residuos DAS es similar en ambientes reductor y oxidante, los valores obtenidos en el paso F3 probablemente puedan estar sobreestimados, ya que en el procedimiento de la

extracción secuencial para esta fracción se realiza un calentamiento de la muestra a 85°C, situación muy poco probable en las condiciones ambientales en cualquier tipo de vertedero. Un buen ejemplo de esta sobreestimación lo encontramos en los resultados obtenidos para el residuo rico en Fe, este presenta una muy alta liberación de Fe la cual no puede ser justificada por la disolución de los minerales que forman el residuo (hidróxidos e hidrosulfatos de Fe), ya que estos se han formado en un ambiente oxidante similar.

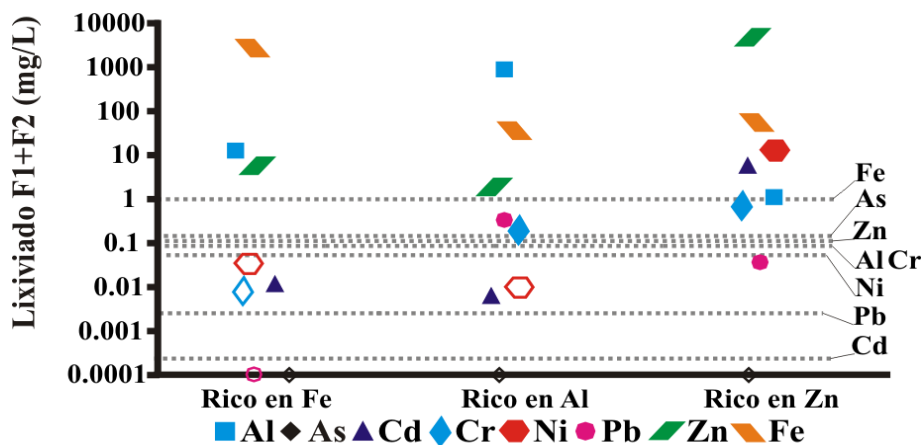


Figura 4.7. Concentración de Al, As, Cd, Cr, Ni, Pb, Zn y Fe tras las lixiviaciones F1+F2 de la extracción BCR para los residuos DAS ricos en Fe, Al y Zn; y límites del Criterio de Continua Concentración (CCC) de la EPA de EE.UU. Valores superiores a estos límites implicarían efectos adversos sobre la vida acuática. Marcadores sólidos indican que el límite CCC ha sido superado, marcadores huecos lo contrario.

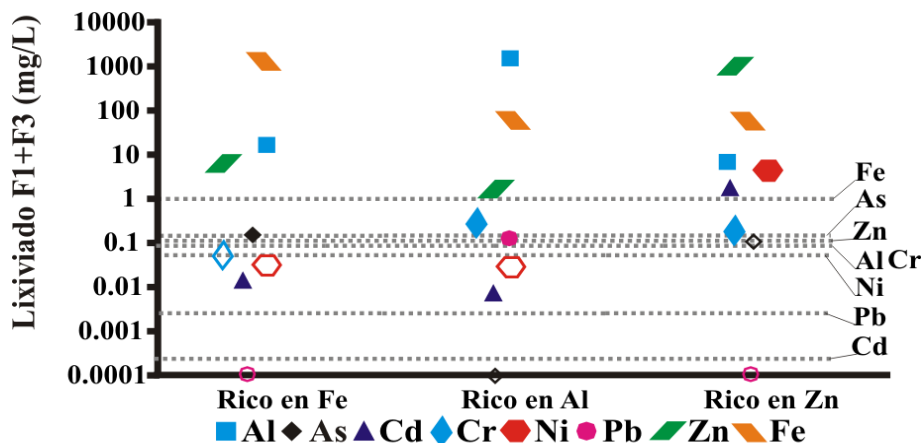


Figura 4.8. Concentración de Al, As, Cd, Cr, Ni, Pb, Zn y Fe tras las lixiviaciones F1+F3 de la extracción BCR para los residuos DAS ricos en Fe, Al y Zn; y límites del Criterio de Continua Concentración (CCC) de la EPA de EE.UU. Valores superiores a estos límites implicarían efectos adversos sobre la vida acuática. Marcadores sólidos indican que el límite CCC ha sido superado, marcadores huecos lo contrario.

A pesar de esta sobreestimación en la simulación de un ambiente de depósito en condiciones oxidantes, y a la vista de los resultados presentados en este apartado podría deducirse que en cualquier tipo de vertedero y bajo diferentes condiciones ambientales,

un hipotético lixiviado de cualquiera de los residuos DAS tendría un alto riesgo para el medio ambiente con efectos perjudiciales para la vida acuática.

4.4 CONCLUSIONES

En este estudio se han aplicado tests de lixiviación de un solo paso y un procedimiento de extracción secuencial para evaluar la gestión y caracterizar ambientalmente los residuos generados en el sistema de tratamiento pasivo DAS, las metodologías utilizadas están reguladas por las normativas ambientales de Europa y EE.UU.

Mediante el test de lixiviación EN 12457-2 y según las normativas Europeas se ha podido discernir en qué tipo de vertedero deben almacenarse los residuos DAS, los resultados indican que el residuo rico en Fe debe depositarse en un vertedero para residuos peligrosos, el rico en Al en vertederos para residuos no peligrosos y el residuo de Zn en vertederos para residuos inertes. Sin embargo los resultados del test TCLP en función de las normativas de EE.UU indican que ninguno de los residuos estudiados es peligroso y que no deben tomarse medidas adicionales para su depósito en vertederos. Estas discrepancias entre las regulaciones sugieren que los tests de lixiviación propuestos no son apropiados para la caracterización de estos residuos. Además varios elementos potencialmente contaminantes (Fe y Al por ejemplo) se encuentran en gran proporción en algunos de los residuos analizados y no son tenidos en cuenta por ninguna de las normativas, por lo tanto ninguno de estos tests de lixiviación permite realizar una clasificación adecuada de los residuos DAS.

El procedimiento de extracción secuencial BCR fue aplicado para evaluar la disponibilidad ambiental de los contaminantes inorgánicos en los residuos DAS. En función de la concentración de los metales liberados durante el primer paso de la extracción (correspondiente a la fracción más disponible), los residuos podrían clasificarse de acuerdo a su peligrosidad ambiental como sigue: rico en Al > rico en Zn > rico en Fe. Además, la importante recuperación de metales observada en los pasos F2 y F3 de la extracción, refleja el control que un ambiente reductor u oxidante puede tener sobre la liberación de contaminantes de los residuos DAS. Según esto y para asegurar un óptimo almacenamiento de estos residuos, las condiciones ambientales de depósito tienen que ser controladas.

A la luz de estos resultados, la mejor opción de depósito para los residuos DAS rico en Al y rico en Zn podrían ser balsas superficiales o pilas de residuo (recubiertas si es posible), mientras que el depósito conjunto con residuos urbanos en vertederos

municipales podría ser la mejor opción para el residuo DAS rico en Fe, ya que implica una menor liberación de metales.

Para asegurar una completa estabilidad de los metales y metaloides albergados en los residuos DAS caracterizados en este estudio, debe prevenirse el contacto del residuo con agua o cualquier otra solución lixivante. Así pues, la opción de depósito seleccionada debe proporcionar un ambiente seco donde no se generen lixiviados para prevenir la formación de una nueva fuente de contaminación metálica.

La alta concentración de metales y su distribución selectiva en los residuos DAS (Fe y As en el residuo rico en Fe, Al y Cu en el rico en Al, y Zn, Mn, Ni y Co en el rico en Zn), anima a considerar estos residuos como potenciales menas metálicas, así que deben realizarse futuros estudios centrados en el desarrollo de técnicas de recuperación selectivas que transformen estos residuos en recursos metálicos.

CAPÍTULO 5. DIRECTIVA MARCO DEL AGUA EUROPEA Y CONSTRUCCIÓN DEL EMBALSE DE ALCOLEA EN LA CUENCA DEL ODIEL: ESTRATEGIAS DE RESTAURACIÓN PARA UNA EFICIENTE GESTIÓN DE LOS RECURSOS HÍDRICOS Y ECONÓMICOS.

Este capítulo está basado en el artículo:

Francisco Macías, Rafael Pérez-López, Manuel A. Caraballo, Laura Galván, Aguasanta M. Sarmiento, José Miguel Nieto, Carlos Ayora. European Water Framework Directive and Alcolea Reservoir future prospects in the Odiel River basin: restoration strategies for an efficient water and economic resources management. Submitted to Water Resources Management.

ABSTRACT

The Odiel River Basin (SW Spain) drains the materials from the Iberian Pyrite Belt (IPB), a world-class example of sulfide mining district and concomitantly of acid mine drainage (AMD) pollution. The severe AMD pollution and the incipient state of the remediation strategies tested in this region coupled to the proximity of the deadline to compliance with the European Water Framework Directive (WFD) urge to develop a restoration and water resources management strategy. Furthermore, despite the absence of a rigorous Environmental Impact Declaration and the presence of some reservoirs with acid waters in the Odiel basin, the construction of the Alcolea water reservoir is planned. On the basis of the good results obtained after more than seven years developing a specific passive remediation technology (Dispersed Alkaline Substrate, DAS) for the highly polluted AMD of this region, a restoration strategy is proposed. The implementation of 13 DAS treatment plants in strategic AMD sources along the Odiel and Oraque sub-basins and the deviation and/or active treatments of 2 acid creeks are proposed as essential to obtain a good water quality in the future Alcolea reservoir. This restoration strategy is also suggested as an economically and environmentally sustainable approach to remediate the extreme metal pollution affecting the waters of the region and could be considered the starting point for the future compliance with the WFD in the Odiel River Basin.

5.1 INTRODUCCIÓN

5.1.1 Cuenca del Río Odiel

La cuenca del río Odiel es la mayor cuenca de drenaje de la provincia de Huelva (SO de España), tiene un área de 2330 km² y una red fluvial de 1149 km de extensión (Sarmiento et al., 2009a). Las variaciones estacionales extremas de la provincia corresponden a un clima tipo Mediterráneo, caracterizado por largos periodos de sequía seguidos por cortos pero intensos eventos lluviosos. La cuenca del Odiel puede dividirse en tres sub-cuencas principales: Odiel, Oraque y Meca (Fig. 5.1), con áreas de drenaje de 1401, 612 y 317 km² respectivamente. Los embalses más grandes en la cuenca son el Olivargas (29 hm³) que regula la riera Olivargas, y el Sancho (58 hm³) regulando la riera Meca (Fig. 5.1).

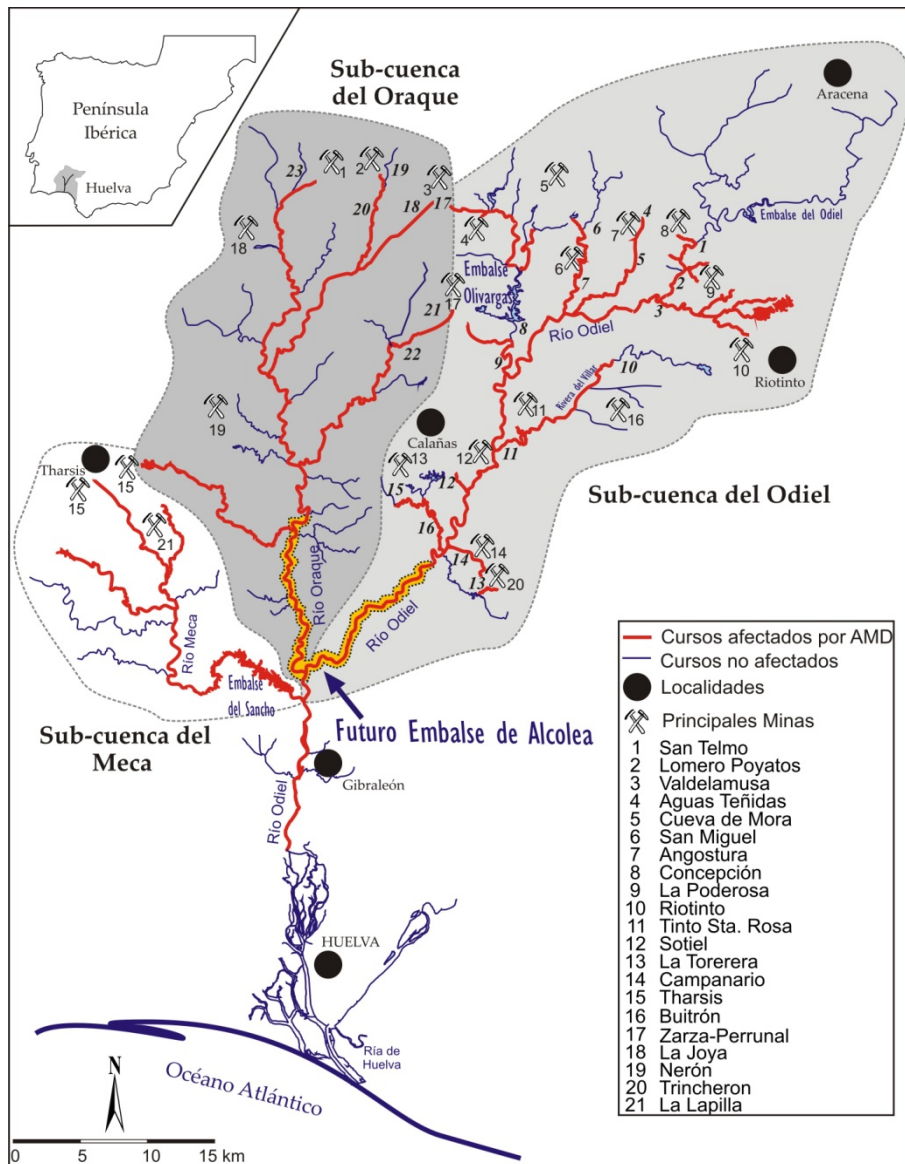


Figura 5.1. Visión general de la Cuenca del Odiel, con sus tres sub-cuencas, las principales minas y la situación del futuro embalse de Alcolea. Números en cursiva indican puntos de muestreo.

Los cursos fluviales de la cuenca del Odiel drenan materiales de la Faja Pirítica Ibérica (FPI), una de las provincias de sulfuros más grandes del mundo (Sáez et al., 1999). La historia minera de esta región se remonta al Tercer Milenio A.C (Nocete et al., 2005) y continua en la actualidad. Esta antigua minería ha creado un enorme número de zonas mineras abandonadas que generan una severa contaminación metálica en las aguas circundantes, proceso que se conoce como drenaje ácido de mina (AMD). Las características específicas del AMD (alto contenido metálico y alta acidez) destruyen la calidad ecológica y química de las aguas de la cuenca del Odiel (Sarmiento et al., 2009a).

Los embalses Olivargas y Sancho están afectados por AMD (Sarmiento et al., 2009b). Las aguas del Olivargas presentan valores de pH cercanos a neutro y bajas concentraciones metálicas, se usan ocasionalmente para el abastecimiento humano después de ser tratadas (Sarmiento et al., 2009b). El Sancho tiene un pH cercano a 4 y altas concentraciones de elementos tóxicos (Sarmiento et al., 2009b), sus aguas se usan exclusivamente en la refrigeración de las instalaciones de ENCE (Compañía Nacional de Celulosa).

El río Odiel junto con el Tinto se unen en su desembocadura hacia el Océano Atlántico formando un estuario conocido como Ría de Huelva, este estuario tiene una gran importancia ecológica y social en la región que quedó reflejada mediante la figura de protección legal "Reserva de la Biosfera" otorgada por la UNESCO en 1983. Sin embargo las aguas de la sección alta del estuario, con un pH cercano a 3.6 durante todo el año y altas concentraciones de metales disueltos (Cánovas et al., 2007) infligen un alto impacto ambiental sobre el sistema estuarino (Nieto et al., 2007).

5.1.2 Directiva Marco del Agua Europea

El 23 de Octubre de 2000 la Directiva 2000/60/EC del Parlamento Europeo, también conocida como Directiva Marco del Agua (*Water Framework Directive*, WFD), establece un marco de acción comunitaria en política de aguas. Se aprobó con el objetivo de unificar en un único texto legal las múltiples normas establecidas por los diferentes países comunitarios en cuanto al medioambiente acuático y el control y prevención de la contaminación. El principal objetivo de la directiva es alcanzar una buena calidad química y ecológica en todas las aguas de la Comunidad Europea en 2015.

En el contexto de la cuenca del Odiel la aplicación de la WFD presenta serios problemas, uno de ellos es la ausencia de regulaciones específicas para muchos de los

metales presentes en el AMD, y otro, quizás el más importante, es la generalizada y extrema contaminación metálica ubicuamente distribuida a lo largo de la cuenca. Después de una primera aproximación para conocer las singularidades de la contaminación en la región, las autoridades regionales publicaron el "Plan Hidrológico de la Demarcación Hidrográfica del Tinto-Odiel-Piedras" (BOJA 216, 2011), en el cual se proponen 2021 y 2027 como nuevas fechas límite para cumplir con la WFD, en función de la severidad de la contaminación. En este Plan Hidrológico, y basándose en criterios ecológicos y medioambientales, se propone el uso de sistemas de tratamiento pasivo (en lugar de tecnologías activas) como la opción más factible y sostenible en las futuras estrategias de restauración.

5.1.3 Embalse de Alcolea

La principal razón de la poca regulación en la cuenca del Odiel se debe a la fuerte contaminación de AMD que esta presenta (Olías et al., 2011), aunque a pesar de esta contaminación se planea la construcción de dos grandes embalses: La Coronada de 800 hm³ de capacidad y Alcolea con 274 hm³. La construcción del embalse de Alcolea es el proyecto más avanzado, en él se prevé la construcción de una presa de hormigón de arco-gravedad de 65 m de altura y 520 m de longitud, así como canales para la distribución del agua; el coste final de la construcción está presupuestado en 164 millones de euros.

El informe de Declaración de Impacto Ambiental de la presa de Alcolea (BOE 33, 2000) realiza una extrapolación sobre la futura calidad de las aguas del embalse basada en las actuales características hidroquímicas que encontramos en los embalses del Chanza y Olivargas, sin embargo esta comparación es completamente inapropiada, ya que hay importantes diferencias en el grado de contaminación por AMD de las aguas que reciben estos dos embalses y las que inundarían la presa de Alcolea (Olías et al., 2011). El embalse del Chanza pertenece a la cuenca del Guadiana y está afectado únicamente por un arroyo contaminado por AMD (Delgado et al., 2009), mientras que el embalse de Olivargas solo está afectado por dos arroyos ácidos (Sarmiento, 2007). En ambos embalses la atenuación natural y los procesos de dilución son suficientes para eliminar el contenido metálico y la acidez (Sarmiento, 2007).

Sin embargo, la Declaración de Impacto Ambiental de la presa de Alcolea no menciona en ningún momento el embalse del Sancho (Fig. 5.1) el cual se encuentra afectado por el río Meca, este río aunque solo recibe los efluentes ácidos de dos zonas mineras es uno de los más contaminados de la cuenca del Odiel (Sarmiento et al., 2009b).

Consecuentemente las aguas del embalse del Sancho tienen un bajo pH y altas concentraciones metálica, de modo que sus aguas son inapropiadas incluso para regadío.

Las bases conceptuales de la Declaración de Impacto Ambiental de la presa de Alcolea tiene deficiencias fundamentales e inconsistencias, ya que el embalse se llenará con las aguas ácidas de los ríos Odiel y Oraque (Fig. 5.1), los cuales se encuentran afectados por al menos 30 descargas de AMD. La contaminación por AMD que presentan ambos ríos sugiere claramente que la calidad del agua en el futuro embalse de Alcolea podría ser similar o incluso peor que la calidad actual del embalse del Sancho (Olías et al., 2011).

5.1.4 Estrategias de remediación

La contaminación por AMD puede ser tratada mediante tecnologías activas o pasivas (Johnson y Hallberg, 2005), un tratamiento activo implica el uso de energía y una continua adición de reactivos químicos, mientras que los sistemas pasivos se basan en el flujo de agua por gravedad y en reacciones biogeoquímicas. Generalmente en zonas mineras abandonadas son las tecnologías pasivas las empleadas para el tratamiento del AMD (Younger et al., 2002).

Los sistemas pasivos convencionales (drenajes anóxicos calizos, sistemas reductores y productores de alcalinidad, etc.) han sido utilizados satisfactoriamente en distritos mineros de carbón afectados por AMD (Younger et al., 2002). Sin embargo su uso para tratar aguas ácidas de la FPI o zonas similares en el mundo se desaconseja, ya que la alta acidez y el alto contenido metálico de estas aguas rápidamente promueve el atasco y la pérdida de reactividad de los materiales reactivos empleados (Rötting, 2007).

Después de más de siete años de investigaciones y comprobaciones con tecnologías pasivas para el tratamiento de los AMD ricos en metales de la FPI, un nuevo diseño pasivo ha sido optimizado para las singulares características de los lixiviados ácidos de esta región. Esta novedosa mezcla reactiva, conocida como sustrato alcalino disperso (DAS), está formada por una matriz inerte gruesa (virutas de madera) que proporciona una alta porosidad y reduce los problemas de atasco, mezclada con un reactivo alcalino de tamaño de grano fino para incrementar la reactividad del sustrato e inducir un aumento del pH después de su disolución. Se usa arena caliza para eliminar metales trivalentes como Al y Fe, y polvo de magnesia (MgO) para eliminar metales divalentes (Zn, Mn, Cd, Ni, Co, etc.). Para una información más detallada de los diferentes experimentos de laboratorio y campo que han creado la configuración final del sistema de tratamiento DAS pueden consultarse los capítulos 2 y 3 de la presente tesis, así como

varios trabajos publicados en la literatura (Rötting et al., 2006, 2008a,b; Caraballo et al., 2009, 2011a,b; Pérez-López et al., 2011; Macías et al., 2012). Todos estos estudios han demostrado que el sistema DAS es capaz de tratar AMD con altas concentraciones de metales en la FPI. En la tabla 5.1 se ofrece un resumen de la contaminación y de la retención metálica obtenida por las diferentes secciones de la planta piloto de Monte Romero.

Tabla 5.1. Composición química y valores de pH a la salida de los diferentes pasos del sistema pasivo piloto instalado en Monte Romero. Datos medios de 5 campañas de muestreo, los valores reales son comparados con valores modelizados con PHREEQC

	pH	mg/L							
		Al	Ca	Cu	Fe	Mg	Mn	SO ₄	Zn
Pozo	3	100	250	5	275	255	18	3430	440
DAS-calizo	6.1	nd	608	nd	nd	279	15	3300	360
Modelo DAS-calizo	6.4	0	574	0	0	230	14	2703	364
DAS-magnésico	9.8	nd	483	nd	nd	344	nd	3250	nd
Modelo DAS-magnésico	9.5	0	574	0	0	490	0	2703	0

nd (no detectado)

5.1.5 Objetivos

El reto en la aplicación de la Directiva Marco del Agua impulsa el desarrollo de nuevos enfoques de tratamientos de aguas contaminadas, la directiva fomenta el uso de métodos de modelización para optimizar todas las etapas del proceso de tratamiento, desde la caracterización de las condiciones de referencia y la evaluación del impacto hasta la identificación de las principales tareas de restauración para la mejora de la calidad de las aguas. El presente capítulo se basa en estos principios.

Se ha combinado una revisión bibliográfica sobre el estado actual del agua en los principales cursos fluviales de la cuenca del Odiel junto con una modelización termodinámica de mezcla de aguas para simular cada confluencia de la red fluvial contaminada por AMD aguas arriba del futuro embalse de Alcolea. Una vez creado el modelo del sistema completo, se ha optimizado, también mediante la modelización termodinámica, el número de descargas ácidas que deben ser tratadas mediante la tecnología DAS. El objetivo principal es proporcionar las bases para un futuro plan de restauración de la cuenca del Odiel centrado principalmente en la calidad del agua del embalse de Alcolea.

5.2 METODOLOGÍA

Para la realización de este trabajo se ha realizado una revisión bibliográfica crítica de la química de las aguas de los principales focos de contaminación por AMD y de los cursos fluviales más importantes pertenecientes a las sub-cuencas del Odiel y del Oraque (Asta et al., 2010; Cánovas et al., 2007; Grande et al., 2010; Sánchez España et al., 2005a,b; Sarmiento, 2007; Sarmiento et al., 2009a,b).

La base de datos obtenida a partir de esta revisión de la literatura es la utilizada en este estudio y se presenta en la tabla 5.2, esta comprende las descargas puntuales de AMD más relevantes (pozos y galerías, salidas de lagos de cortas mineras y embalses ácidos, o lixiviados de escombreras de residuos mineros) obtenidos de Sánchez España et al. (2005a), Sarmiento (2007) y Asta et al. (2010), también se utilizaron valores representativos de los principales ríos y arroyos, afectados o no por AMD, de las dos sub-cuencas tributarias del futuro Embalse de Alcolea, los cuales se tomaron de Sarmiento, (2007). Finalmente para los cursos fluviales no afectados por AMD en los que no hay disponibles datos hidroquímicos reales, se utilizaron valores de fondo ("*background*") para áreas específicas de la zona de estudio, estos valores se obtuvieron de Sarmiento et al. (2009a).

Tabla 5.2. Base de datos utilizada en este estudio

Nombre	Tipo	Caudal (L/s)	pH	Pe	Alc	Al	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	SO ₄	Zn
1 Odiel*	Río natural	110	8.7	6.3	190	n.d.	30	n.d.	n.d.	1	11	n.d.	10	10	n.d.
1A Concepción*	Corta	2.8	3.14	11.9	n.d.	157	78	13	1089	1	177	46	9	5117	111
1B San Platón+	Galería	2	2.5	10.1	n.d.	247	108	69	1780	3	85	5	25	5850	227
1C Esperanza+	Galería	2.2	2.7	10.1	n.d.	152	103	39	965	4	100	3	25	3710	24
1D Soldado+	Galería	2	2.5	11.2	n.d.	33	31	5	147	2	30	1	19	800	8
1E Poderosa*	Galería	5	2.05	10.1	n.d.	232	53	122	1330	2	46	6	13	5690	550
2 Odiel *	Río contaminado	n.a.	2.9	12.5	n.d.	13	51	5	18	2	41	3	23	512	9
3 Agrio *	Arroyo contaminado	873	2.8	11.7	n.d.	429	236	58	264	3	684	84	42	7016	122
3A Corta Atalaya+	Corta	90	2.7	10.4	n.d.	1810	325	183	1290	n.d.	1800	251	11	23300	463
3B Embalse del Cu +	Embalse ácido	220	4.6	8.1	n.d.	30	382	18	4	10	87	7	94	1670	12
4 Seca•	Arroyo natural	n.a.	7.2	6.8	91	n.d.	17	n.d.	n.d.	1	11	n.d.	16	30	n.d.
4A Angostura+	Galería	0.4	2.7	11.5	n.d.	57	27	21	127	1	100	3	11	1250	6
5 Seca*	Arroyo contaminado	n.a.	5.6	n.a.	n.d.	3	5	3	1	1	42	1	9	69	n.d.
6 Escalada*	Arroyo natural	22.6	8.2	6.2	155	n.d.	28	n.d.	n.d.	1	12	n.d.	15	10	n.d.
6A San Miguel+	Pozo	1.5	2.3	9.5	n.d.	265	112	21	1426	n.d.	251	23	11	5890	13
7 Escalada*	Arroyo contaminado	18	3.7	9	n.d.	5	36	1	11	1	24	2	14	282	1
8 Olivargas*	Arroyo natural	n.a.	7.14	7.6	26	n.d.	8	n.d.	n.d.	1	4	n.d.	7	35	n.d.
8A Cueva Mora+	Galería	3.5	3.3	9.5	n.d.	125	288	3	511	2	181	22	22	n.a.	125
8B Aguas Teñidas	Pozo	2	3.1	10.2	n.d.	34	89	8	162	1	87	8	24	1370	51
8C Zarza+	Galería	1	3.6	10.3	n.d.	57	266	2	37	2	247	49	32	2160	4
9 Olivargas*	Arroyo contaminado	n.a.	4.9	7.9	n.d.	1	8	n.d.	2	1	5	1	7	32	n.d.
10 Villar*	Arroyo natural	n.a.	6.5	6.1	64	n.d.	25	n.d.	n.d.	1	16	n.d.	15	109	n.d.
10A Gloria+	Galería	1	2.8	11.4	n.d.	46	90	77	183	2	47	6	26	1310	3
10B T°S°Rosa‡	Galería	1.4	3.1	10.1	n.d.	79	173	20	796	2	143	45	26	2939	64
11 Villar*	Arroyo contaminado	n.a.	2.8	12.4	n.d.	32	122	4	15	2	77	23	32	1024	26
12 Sotiel*	Galería	n.a.	3.1	n.a.	n.d.	20	65	3	38	3	78	26	14	819	47

*Sarmiento (2008)

+Sanchez-España (2005a)

•Sarmiento et al (2009a)

‡Asta et al (2010)

Tabla 5.2. Continuación

Nombre	Tipo	Caudal (L/s)	pH	Pe	Alc	Al	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	SO ₄	Zn
13 Aguas Frías•	Arroyo natural	n.a.	7.2	6.8	91	n.d.	17	n.d.	n.d.	1	11	n.d.	16	30	n.d.
13A Trinchero+	Galería	0.3	3.2	11.7	n.d.	27	237	4	142	2	228	32	52	2050	5
13B Campanario+	Pozo	1	2.6	9.9	n.d.	54	123	10	771	3	88	16	27	2780	52
14 Aguas Frías*	Arroyo contaminado	30	3.2	12.7	n.d.	9	45	1	39	1	42	6	18	483	9
15 Galaparosa*	Arroyo natural	n.a.	7.4	6.5	51	n.d.	15	n.d.	n.d.	1	11	n.d.	13	63	n.d.
15A Torerera*	Galería	1	2.8	11.4	n.d.	62	263	15	88	1	218	68	50	2591	39
16 Galaparosa*	Arroyo contaminado	16	5.2	8.4	n.d.	4	34	1	6	1	25	4	20	252	5
17 Gonzalo•	Arroyo natural	n.a.	7.2	6.8	91	n.d.	17	n.d.	n.d.	1	11	n.d.	16	30	n.d.
17A Confesionarios+	Escombrera	2	2	12.4	n.d.	273	14	1	1115	n.d.	110	1	9	5230	n.d.
18 Gonzalo*	Arroyo contaminado	2	2.6	11.4	n.d.	756	110	4	3951	n.d.	385	22	26	13783	4
19 Pelada*	Río natural	n.a.	6.4	6.8	70	n.d.	5	n.d.	n.d.	1	8	n.d.	11	38	n.d.
19A Lomero Poyatos+	Galería	5	2.7	10.3	n.d.	57	529	1	408	12	483	11	74	4240	16
20 Pelada*	Río contaminado	18	3.3	11.4	n.d.	11	51	1	4	1	43	2	18	440	3
21 Tamujoso•	Arroyo natural	n.a.	7.2	6.8	91	n.d.	17	n.d.	n.d.	1	11	n.d.	16	30	n.d.
21A Perrunal+	Galería	2	2.9	8.2	n.d.	317	177	27	2369	4	145	44	39	9130	46
22 Tamujoso*	Arroyo contaminado	5	2.5	10.2	n.d.	39	39	7	213	2	30	4	23	1336	7
23 Panera•	Arroyo natural	n.a.	7.2	6.8	91	n.d.	17	n.d.	n.d.	1	11	n.d.	16	30	n.d.
23A El Carpio+	Galería	1.6	2.8	11.2	n.d.	70	75	5	300	1	100	4	13	2030	15
23B San Telmo+	Escombrera	2	2.5	10.7	n.d.	1192	215	132	2004	n.d.	567	82	31	21380	342

*Sarmiento (2008)

+Sanchez-España (2005a)

•Sarmiento et al (2009a)

‡Asta et al (2010)

Esta base de datos fue geoquímicamente modelizada mediante el código PHREEQC Interactive 2.15.0 (Parkhurst, 1999), usando la base de datos termodinámicos WATEQ4F (Ball y Nordstrom, 1991). Una explicación detallada del modelo conceptual, la validación del modelo y su aplicación con datos del tratamiento DAS para proponer una estrategia de restauración para las sub-cuencas del Odiel y Oraque se presentarán en la siguiente sección.

5.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.3.1 Diseño conceptual del modelo geoquímico

El modelo conceptual puede ser sintetizado en dos comandos del código PHREEQC, uno para modelizar la mezcla de dos aguas ("MIX") seguido por un segundo por el que se induce el equilibrio de ciertas fases minerales y/o gases en la mezcla de aguas resultante ("EQUILIBRIUM PHASES"). En función de los índices de saturación obtenidos después de cada mezcla y basándonos en los típicos precipitados que se generan en las zonas de mezcla en estos ambientes, fueron schwertmanita y basaluminita los minerales más comúnmente equilibrados con el agua. Las soluciones equilibradas resultantes serán nuevamente mezcladas con la siguiente descarga de AMD si esta existe, y así sucesivamente. Los resultados modelizados obtenidos después de cada punto de mezcla serán comparados con datos reales adquiridos de la literatura.

Esta información está sintetizada por sectores en la tabla 5.3 para así simplificar la interpretación de los resultados. A modo de ejemplo y para aclarar cómo se han obtenido los datos referidos en la tabla 5.3 como "final sector modelo" se ofrece una explicación detalla para el sector Odiel: el agua denominada "Odiel pre-AMD real" (1 en tablas 5.2 y 5.3) se mezcló con el AMD 1A de la tabla de 5.2 (perteneciente a Mina Concepción), el agua resultante se mezcla de nuevo con el AMD 1B (San Platón), así sucesivamente con los AMD 1C, 1D y 1E hasta obtener los valores modelizados del final del sector. Estos pueden ser comparados con valores reales correspondientes al mismo punto (2 en tablas 5.2 y 5.3).

Tabla 5.3. Valores reales antes y después de las confluencias con AMD, y valores modelizados sin aplicar tratamiento DAS al final de cada sector contaminado en las sub-cuencas del Odiel y Oraque

	Sub-cuenca Odiel	Caudal (L/s)	pH	Al	Ca	Cu	Fe	Mg	SO₄	Zn
1	Odiel pre-AMD real*	110	8.7	n.d.	30	n.d.	n.d.	11	10	n.d.
2	Odiel final sector real*	n.a.	2.95	13	51	5	18	41	512	9
	Odiel final sector modelo	124	2.95	21	36	7	60	20	558	10
4	Seca pre-AMD real•	n.a.	7.2	n.d.	17	n.d.	n.d.	11	30	n.d.
5	Seca post-AMD real*	n.a.	5.6	3	5	3	1	42	69	n.d.
	Seca final sector modelo	10.4	6.3	2	17	1	0	14	79	0
6	Escalada pre-AMD real*	22.6	8.2	n.d.	28	n.d.	n.d.	12	10	n.d.
7	Escalada post-AMD real*	18	3.7	5	36	1	11	24	282	1
	Escalada final sector modelo	24.1	4.7	1	33	2	90	28	380	1
8	Olivargas pre-AMD real*	n.a.	7	n.d.	8	n.d.	n.d.	4	35	n.d.
9	Olivargas post-AMD real*	n.a.	4.9	1	8	n.d.	2	5	32	n.d.
	Olivargas final sector modelo	11	4.5	3	33	0	1	29	245	0
10	Villar pre-AMD real*	n.a.	6.5	n.d.	25	n.d.	n.d.	16	109	n.d.
11	Villar post-AMD real*	n.a.	2.8	32	122	4	15	77	1024	26
	Villar final sector modelo	12.4	4.4	6	45	3	107	34	503	9
13	Aguas Frias pre-AMD real•	n.a.	7.2	n.d.	17	n.d.	n.d.	11	30	n.d.
14	Aguas Frias post-AMD real*	30	3.2	9	45	1	39	42	483	9
	Aguas Frias final sector modelo	11.3	3.3	5	33	1	38	24	345	6
15	Galaparosa pre-AMD real*	n.a.	7.4	n.d.	15	n.d.	n.d.	11	63	n.d.
16	Galaparosa post-AMD real*	16	5.2	4	34	1	6	25	252	5
	Galaparosa final sector modelo	11	4.5	4	40	2	6	32	314	4
Sub-cuenca Oraque										
17	Gonzalo pre-AMD real•	n.a.	7.2	n.d.	17	n.d.	n.d.	11	30	n.d.
18	Gonzalo post-AMD real*	2	2.6	756	110	4	3951	385	13783	4
	Gonzalo final sector modelo	12	2.6	55	16	0	218	30	1069	0
19	Pelada pre-AMD real*	n.a.	6.4	n.d.	5	n.d.	n.d.	8	38	n.d.
20	Pelada post-AMD real*	18	3.3	11	51	1	4	43	440	3
	Pelada final sector modelo	15	3.2	17	163	0	116	151	1303	5
21	Tamujoso pre-AMD real•	n.a.	7.2	n.d.	17	n.d.	n.d.	11	30	n.d.
22	Tamujoso post-AMD real*	5	2.5	39	39	7	213	53	1336	7
	Tamujoso final sector modelo	12	4.2	45	43	4	383	32	1498	8
23	Panera pre-AMD real•	n.a.	7.2	n.d.	17	n.d.	n.d.	11	30	n.d.
	Panera post-AMD real	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
	Panera final sector modelo	13.6	2.7	200	56	22	314	112	3729	58

*Sarmiento (2008)

•Sarmiento et al. (2009a)

Los caudales de los valores modelizados son la suma de los caudales de las aguas reales mezcladas para su obtención. En los casos en los que solo hay datos de caudal en los focos de AMD, se ha realizado la modelización para varios órdenes de caudal en los cursos fluviales principales (10, 100 y 1000 L/s), aunque con el fin de simplificar se muestran solo los datos de menor caudal.

Como podemos observar al comparar los valores hidroquímicos reales y modelizados del agua en los diferentes puntos de validación (Tabla 5.3), los valores de Fe son generalmente mayores en los datos modelizados (por ejemplo Río Odiel en tabla 5.3), estas diferencias pueden ser explicadas por algunas deficiencias conceptuales en el modelo de mezclas, ya que el transporte reactivo a lo largo de los cauces no es tenido en cuenta y, consecuentemente la precipitación y decantación de partículas de Fe no está adecuadamente reflejada en el modelo. También en algunos casos los valores de pH son inferiores en los datos reales (por ejemplo Rivera Villar en tabla 5.3), y/o el contenido de Fe y Al es mayor al comparar con los datos modelizados (por ejemplo Barranco Gonzalo en tabla 5.3), este comportamiento podría ser explicado por la presencia de otras descargas ácidas puntuales o difusas desconocidas, que contribuyen a la contaminación final de estos cursos fluviales. Por el contrario, cuando los datos reales muestran un menor grado de contaminación por AMD comparados con los modelizados (por ejemplo Arroyo Galaparosa en tabla 5.3) puede ser debido a procesos de dilución con aguas no contaminadas que no han sido tenidas en cuenta en el modelo.

5.3.2 Estrategia de restauración para las sub-cuencas Odiel y Oraque

Basándonos en los resultados obtenidos tras la configuración final del sistema de tratamiento pasivo DAS para el tratamiento de AMD con altas concentraciones metálicas en la FPI, se ha modelizado los efectos de remediación de varias supuestas plantas DAS estratégicamente localizadas en las sub-cuencas del Odiel y Oraque.

La interacción entre el AMD y los reactivos alcalinos del sistema DAS en la planta piloto de Monte Romero ha sido también evaluado mediante el código PHREEQC, usando el comando ("EQUILIBRIUM PHASES"), para simular la disolución de caliza y MgO, y la precipitación de las principales fases minerales formadas en el sistema. Los datos termodinámicos de hidrocincita fueron tomados de Schindler et al. (1969). Los valores modelizados son comparados y validados con valores reales del agua tratada (Tabla 5.1).

El principal factor limitante para la instalación de un sistema DAS es el caudal de AMD a tratar, de modo que no sería económicamente factible tratar caudales superiores a 5

L/s. Otro factor limitante utilizado para decidir si una planta DAS es necesaria o no en una zona concreta sería la hidroquímica de la mezcla donde el AMD confluya, a este respecto el parámetro utilizado para considerar que un agua tiene una calidad aceptable es un $\text{pH} > 6$. El modelo fue obtenido para escenarios de bajo y alto caudal, pero para simplificar la gran cantidad de datos solo escenarios de extrema contaminación serán discutidos en esta sección (Tabla 5.4), estos escenarios corresponden a los eventos de menor caudal pues bajo esta situación el agua que circula por los principales cauces de la cuenca del Odiel es casi exclusivamente AMD.

5.3.2.1 Sub-cuenca Odiel

Esta sub-cuenca es la red de drenaje más amplia de la cuenca del Odiel y supondrá el principal aporte de agua al embalse de Alcolea (Fig. 5.1). Al menos 20 minas abandonadas se localizan en esta sub-cuenca y en la literatura se han caracterizado unas 23 descargas puntuales de AMD (Fig. 5.2). Los resultados modelizados con las plantas DAS implementadas están sintetizadas por sectores en la tabla 5.4, donde podemos observar la calidad del agua al final de cada sector. Para las zonas donde no se presentan valores modelizados con DAS no se aconseja el tratamiento de esas descargas ácidas, ya que debido a la mezcla con un arroyo no contaminado (por ejemplo el AMD de Angostura en la Rivera Seca) o por la mezcla con aguas que previamente han sido tratadas (por ejemplo el lixiviado de la Zarza en el Río Odiel) se induciría la remediación natural de estos drenajes por procesos de precipitación y/o dilución.

Tabla 5.4. Valores reales y valores modelizados con plantas DAS para el final de cada sector contaminado en las sub-cuencas del Odiel y Oraque

	Sub-cuenca Odiel	Caudal (L/s)	pH	Al	Ca	Cu	Fe	Mg	SO ₄	Zn
2	Odiel final sector real*	n.a.	2.95	13	51	5	18	41	512	9
	Odiel modelo con DAS	124	8.1	0	50	0	0	47	305	0
7	Escalada post-AMD real*	18	3.7	5	36	1	11	24	282	1
	Escalada modelo con DAS	24.1	8.2	0	31	0	0	28	187	0
11	Villar post-AMD real*	n.a.	2.8	32	122	4	15	77	1024	26
	Villar modelo con DAS	11.4	6.3	0	147	0	0	41	445	0
14	Aguas Frías post-AMD real*	30	3.2	9	45	1	39	42	483	9
	Aguas Frías modelo con DAS	11.3	6.5	0	121	0	0	33	350	0
16	Galaparosa post-AMD real*	16	5.2	4	34	1	6	25	252	5
	Galaparosa modelo con DAS	11	6.6	0	72	0	0	39	266	0
Sub-cuenca Oraque										
18	Gonzalo post-AMD real*	2	2.6	756	110	4	3951	385	13783	4
	Gonzalo modelo con DAS	12	8.4	0	315	0	0	61	929	0
20	Pelada post-AMD real*	18	3.3	11	51	1	4	43	440	3
	Pelada modelo con DAS	15	6.2	0	260	0	0	141	1082	0
22	Tamujoso post-AMD real*	5	2.5	39	39	7	213	30	1336	7
	Tamujoso modelo con DAS	12	6.6	0	304	0	0	65	1074	0
	Panera post-AMD real	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
	Panera modelo con DAS	13.6	8.3	0	386	0	0	168	1687	0

*Sarmiento (2008)

Teniendo en cuenta estas consideraciones prácticas se sugiere la implantación de 8 plantas de tratamiento DAS estratégicamente localizadas en la sub-cuenca (Fig. 5.2). Esta situación debe ser considerada una actuación mínima para alcanzar una aceptable calidad de las aguas en el Embalse de Alcolea, ya que solo 8 de las 23 descargas ácidas caracterizadas en la literatura deberían ser tratadas para este propósito. Sin embargo debe ser aclarado que esta actuación no cumpliría con las regulaciones de la Directiva Marco del Agua ya que varios cursos ácidos en la sub-cuenca no serían descontaminados.

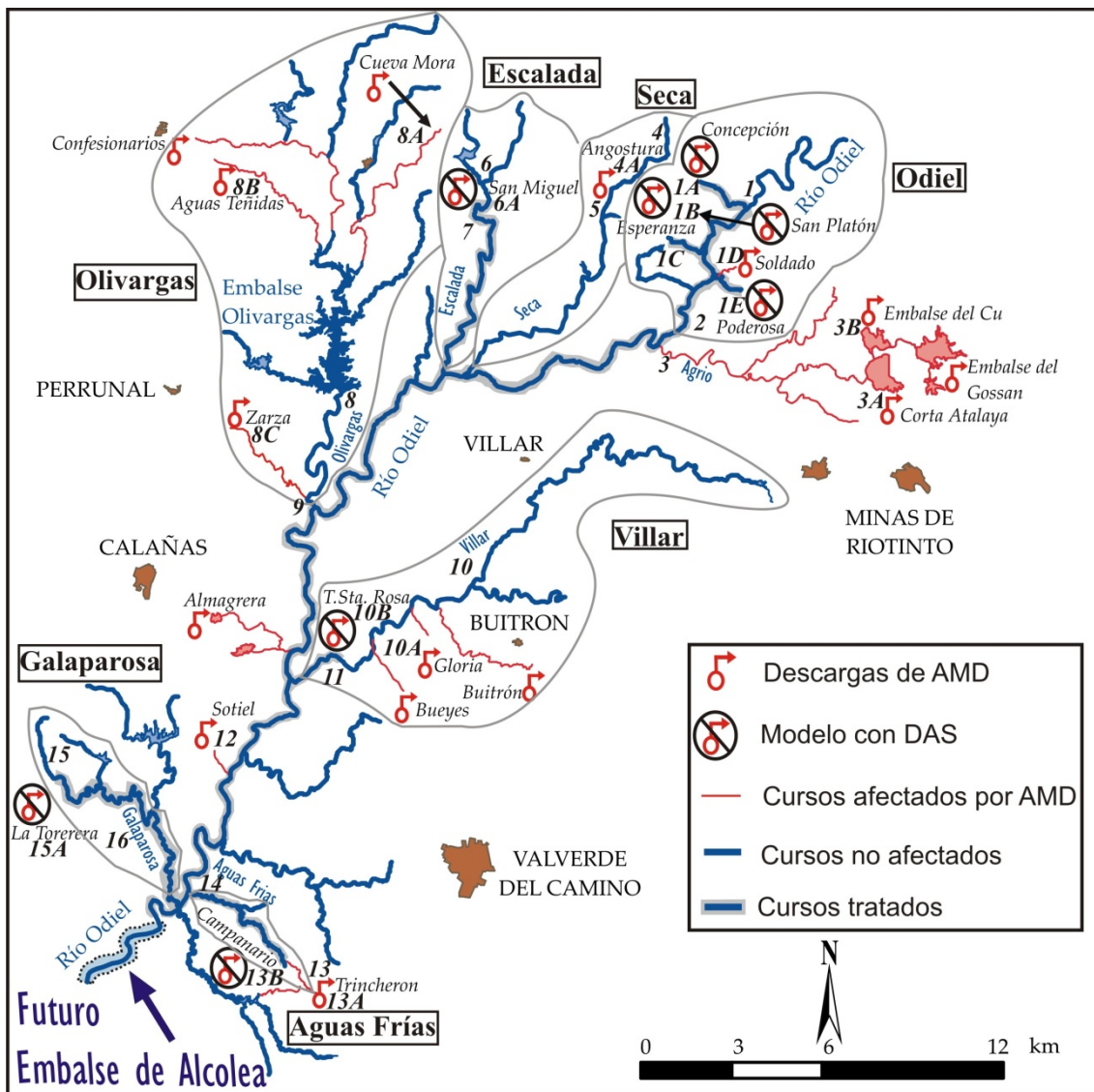


Figura 5.2. Sub-cuenca del Odiel con las principales descargas de AMD tratadas o no mediante el sistema DAS. Números en cursiva indican puntos de muestreo.

Aunque incluso con esta actuación, la estrategia de restauración para la sub-cuenca Odiel probablemente no tendría el efecto beneficioso propuesto en el futuro embalse si el aporte contaminante del arroyo Agrio no se elimina (Fig. 5.2). Este arroyo ácido presenta un pH medio de 2.8, concentraciones de 429 y 264 mg/L de Fe y Al

respectivamente y un caudal de 873 L/s justo antes de su confluencia con el río Odiel (Sarmiento, 2007). Las fuentes de contaminación que afectan a este arroyo proceden del distrito minero de Río Tinto, donde algunas de estas fuentes presentan caudales muy altos, como por ejemplo 90 L/s desde el lago de Corta Atalaya ó 220 L/s desde la balsa de lodos llamada Embalse del Cu (Sánchez España et al., 2005a). Estos altos caudales imposibilitan el uso del sistema DAS o cualquier otro tratamiento pasivo. Las únicas dos posibilidades para eliminar el efecto de estas fuentes de AMD en el embalse de Alcolea son el uso de tecnologías activas o la desviación de estos lixiviados ácidos hacia la cuenca del Río Tinto. A nuestro entender la mejor opción desde un punto de vista económico y también sostenible medioambientalmente (debido al enorme coste energético que implicaría el uso de tratamientos activos) es la desviación de estas aguas al río Tinto, lo cual no implicaría un cambio en las condiciones de este río, pues presenta una figura de protección ambiental precisamente por sus únicas características ácidas y su ecología microbiana asociada a este ambiente (BOJA 10, 2004).

5.3.2.2 Sub-cuenca Oraque

La sub-cuenca del Oraque está sujeta a menos lixiviados ácidos que la del Odiel, solo se han caracterizado 9 minas que generan aguas ácidas en su red de drenaje. Además algunos de estos focos de contaminación, como los procedentes de las minas La Joya, Nerón o San Martín, no causan ningún efecto relevante en las aguas donde vierten (Fig. 5.3); por el contrario otras minas, como San Telmo o Perrunal generan AMD extremadamente contaminados por metales (Tabla 5.2).

Para alcanzar una buena calidad química en las aguas del río Oraque se propone la instalación de 5 plantas DAS para tratar los drenajes ácidos más contaminantes (Fig. 5.3). Esta estrategia de remediación podría implicar también la descontaminación de prácticamente todas las descargas ácidas presentes en esta zona, regenerando por lo tanto la sub-cuenca.

Sin embargo, encontramos una situación similar a la anteriormente explicada para la sub-cuenca Odiel por el arroyo Agrio, en este caso se trata del arroyo Aguas Agrias, el cual se encuentra afectado por varias descargas ácidas procedentes del complejo minero de Tharsis, donde caudales demasiado altos para el tratamiento mediante sistemas pasivos han sido caracterizados. Sánchez España et al. (2005a) identificó una descarga desde una pila de residuos de mina con 15 L/s. Los tratamientos activos son la única opción de remediación factible para el tratamiento de las fuentes que contaminan este arroyo.

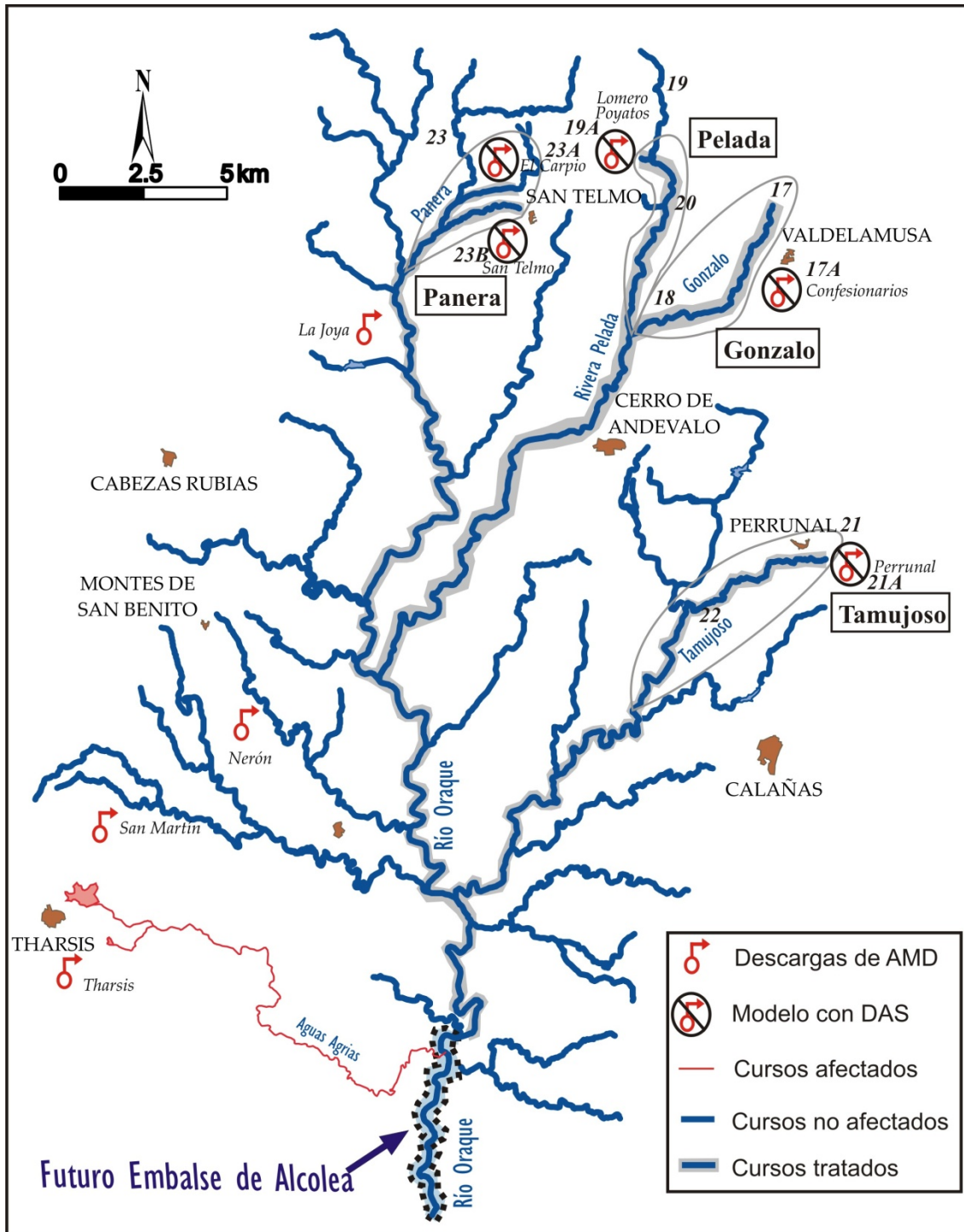


Figura 5.3. Sub-cuenca del Oraque con las principales descargas de AMD tratadas o no mediante el sistema DAS.

5.4 CONCLUSIONES PARA UNA EFICIENTE GESTIÓN DE LOS RECURSOS HÍDRICOS Y ECONÓMICOS EN LAS SUB-CUENCAS DEL ODIEL Y ORAQUE

El principal objetivo de la Directiva Marco del Agua es alcanzar una buena calidad química y ecológica para todas las aguas Europeas en 2015, el cumplimiento de estas regulaciones en la cuenca del Odiel parece imposible. La Junta de Andalucía propone

2021 y 2027 como fechas límite para el cumplimiento de esta directiva, pero incluso con estas nuevas fechas límite, la magnitud y la ubicuidad de la contaminación por AMD en esta región hacen que el cumplimiento de la directiva sea inalcanzable. Proponemos un uso racional de los recursos económicos, energéticos y naturales en la cuenca del Odiel, para al menos obtener una buena calidad en las aguas del futuro embalse de Alcolea aunque las regulaciones de la Directiva Marco no sean completamente asimiladas.

Se han modelizado 32 descargas de AMD de 30 minas diferentes localizadas en las sub-cuencas del Odiel y Oraque. De acuerdo con nuestra simulación podemos inferir la existencia de otras entradas ácidas al sistema que aún no han sido caracterizadas, así que el número real de focos de AMD que afectan a los arroyos de la cuenca probablemente sea mayor. Además la contaminación difusa no está bien definida en la región y presumiblemente represente una importante generación de AMD. Así pues un primer inevitable paso necesario para un futuro plan de restauración en la cuenca del Odiel es una exhaustiva catalogación de las fuentes de AMD presentes en la región.

La estrategia de restauración propuesta en este trabajo no solo se basa en el modelo obtenido mediante la tecnología DAS, pues también tiene en cuenta una detallada comprensión de la problemática del AMD en la región y en las diferentes tecnologías tanto activas como pasivas existentes. El alcanzar una buena calidad química en las aguas que almacenará el futuro embalse de Alcolea ha determinado la estrategia de descontaminación propuesta para cada sector contaminado. La instalación de 13 plantas de tratamiento DAS para descontaminar algunas descargas ácidas localizadas a lo largo de las dos sub-cuencas, la desviación de los focos contaminantes del arroyo Agrio hacia la cuenca del río Tinto y el tratamiento activo de la fuentes de AMD que contaminan el arroyo Aguas Agrias son actuaciones esenciales para obtener una buena calidad en las aguas del futuro embalse de Alcolea.

CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES GENERALES

Tras la evaluación de los resultados obtenidos en los diferentes capítulos de este estudio se pueden establecer las siguientes conclusiones generales:

- ✓ Gracias a la aplicación conjunta de un pretratamiento natural denominado NFOL y del tratamiento pasivo DAS-calizo se ha obtenido por primera vez en la FPI, mediante tecnologías pasivas, la total retirada de Fe y Al de un AMD con alta concentración metálica.
- ✓ La pequeña superficie requerida, la alta oxidación y retención de Fe alcanzadas, el simple diseño y el bajo coste de construcción, y un mantenimiento poco frecuente son algunas de las características principales del NFOL, que hacen de este pretratamiento una óptima opción para ser incorporada en sistemas de tratamiento pasivo más complejos en regiones afectadas por AMD.
- ✓ El NFOL alcanzó una tasa de retención de Fe de unos $100 \text{ g/m}^2/\text{día}$, diez veces más que los estándares de eficacia operacional para lagunas decantadoras en ambientes ácidos. Además alrededor del 80% del As de entrada también fue eliminado. El sistema completo (NFOL+DAS) fue capaz de retener 1350 mg/L como CaCO_3 equivalentes de acidez a partir de una acidez total en el pozo de 1800 mg/L (71%), lo que corresponde a una eliminación relativa del 100% para Fe, Al, Cu, Pb y As, y 6% de Zn.
- ✓ El último paso del sistema de tratamiento pasivo DAS, el DAS-magnésico, ha demostrado por primera vez en la FPI, ser capaz de eliminar completamente los metales divalentes (Zn, Mn, Cd, Co y Ni) contenidos en un AMD severamente contaminado por ellos.
- ✓ La caracterización mineralógica de los precipitados formados en el tratamiento DAS-magnésico no puede realizarse mediante técnicas convencionales de identificación mineral, ya que debido a su carácter poco cristalino y a su reducido tamaño de grano la utilización de tales técnicas es muy limitada. Sin embargo, gracias a la aplicación conjunta de técnicas de FRX y de DRX basadas en energía sincrotrón sí se puede realizar con precisión la identificación de este tipo de minerales, demostrándose que los minerales responsables de la retención de metales divalentes en el tratamiento DAS-magnésico son hidrozincita y en menor medida loseyita.

- ✓ La acumulación intencionada de metales en el interior de los materiales reactivos DAS genera tres tipos de residuos: el residuo DAS rico en Fe, el rico en Al y el rico en Zn.
- ✓ Según las normativas Europeas y mediante el uso del test de lixiviación EN 12457-2, el residuo rico en Fe debe depositarse en un vertedero para residuos peligrosos, el rico en Al en vertederos para residuos no peligrosos y el residuo de Zn en vertederos para residuos inertes. Sin embargo, los resultados del test de lixiviación TCLP en función de las normativas de EE.UU indican que ninguno de los residuos estudiados es peligroso y que no deben tomarse medidas adicionales para su depósito en vertederos.
- ✓ Las discrepancias entre los resultados de las regulaciones Europea y Estadounidense sugieren que los test de lixiviación propuestos no son apropiados para la caracterización de estos residuos. Además varios elementos potencialmente contaminantes (Fe y Al por ejemplo) se encuentran en gran proporción en algunos de los residuos analizados y no son tenidos en cuenta por ninguna de las normativas, por lo tanto ninguno de estos test de lixiviación permite realizar una clasificación adecuada de los residuos DAS.
- ✓ Los resultados de la extracción secuencial BCR, en función de la concentración de los metales liberados durante el primer paso de la extracción (fracción más disponible), clasifica los residuos de acuerdo a su peligrosidad ambiental como sigue: rico en Al > rico en Zn > rico en Fe. Además, la importante recuperación de metales observada en los pasos F2 y F3 de la extracción, refleja el control que un ambiente reductor u oxidante puede tener sobre la liberación de contaminantes de los residuos DAS.
- ✓ Para asegurar una completa estabilidad de los metales y metaloides albergados en los residuos DAS, debe prevenirse el contacto del residuo con agua o cualquier otra solución lixivante.
- ✓ La comparación de los resultados obtenidos en los test de lixiviación y en la extracción secuencial con criterios de calidad de agua sugieren que la mejor opción de depósito para los residuos DAS rico en Al y rico en Zn podrían ser balsas superficiales o pilas de residuo (recubiertas si es posible),

mientras que el depósito conjunto con residuos urbanos en vertederos municipales podría ser la mejor opción para el residuo DAS rico en Fe.

- ✓ El cumplimiento de los objetivos de calidad de aguas de la Directiva Marco del Agua en la cuenca del Odiel para 2015 es imposible, incluso las nuevas fechas límite propuestas por La Junta de Andalucía, 2021 y 2027, parecen inalcanzables debido a la magnitud y ubicuidad de la contaminación por AMD que esta región presenta. Proponemos un uso racional de los recursos en la cuenca del Odiel, para al menos obtener una buena calidad en las aguas del futuro embalse de Alcolea aunque las regulaciones de la Directiva Marco no sean completamente asimiladas.
- ✓ Se han modelizado 32 descargas de AMD de 30 minas diferentes localizadas en las sub-cuencas del Odiel y Oraque. Según este modelo podemos inferir la existencia de otras descargas ácidas que aún no han sido caracterizadas, así que el número real de focos de AMD probablemente sea mayor. Además la contaminación difusa no está bien definida en la región y presumiblemente represente una importante generación de AMD. Así pues un primer inevitable paso necesario para un futuro plan de restauración en la cuenca del Odiel es una exhaustiva catalogación de las fuentes de AMD presentes en la región.
- ✓ Como actuaciones esenciales para obtener una buena calidad en las aguas del futuro embalse de Alcolea proponemos la instalación de 13 plantas de tratamiento DAS para descontaminar algunas descargas ácidas localizadas a lo largo de las dos sub-cuencas, la desviación de los focos contaminantes del arroyo Agrio hacia la cuenca del río Tinto y el tratamiento activo de las fuentes de AMD que contaminan el arroyo Aguas Agrias.

BIBLIOGRAFÍA

- Acero, P., Ayora, C., Torrento, C., Nieto, J.M., 2006. The behavior of trace elements during schwertmannite precipitation and subsequent transformation into goethite and jarosite. *Geochimica and Cosmochimica Acta*. 70 (16), 4130-4139.
- Akcil, A., and Koldas, S., 2006. Acid Mine Drainage (AMD): causes, treatment and case studies. *Journal of Cleaner Production*. 14(12-13), 1139-1145.
- Amaro, A.M., Chamorro, D., Seeger, M., Arrendondo, R., Perrano, I., Jerez, C.A., 1991. Effect of external pH perturbations on in vivo protein synthesis by the acidophilic bacterium *Thiobacillus ferrooxidans*. *Journal of Bacteriology*. 173, 910-915.
- Asta, M.P., Ayora, C., Román-Ross, G., Cama, J., Acero, P., Gault, A.G., Charnock, J.M., Bardelli, F., 2010. Natural attenuation of arsenic in the Tinto Santa Rosa acid stream (Iberian Pyritic Belt, SW Spain): The role of iron precipitates. *Chemical Geology*. 271(1-2), 1-12.
- Ayers, R.S., Westcot, D.W., 1994. Water quality for agriculture. FAO irrigation and drainage paper 29. Rev. 1. Rome, Italy.
- Ball, J.W., Nordstrom, D.K., 1991. User's Manual for WATEQ4F with Revised Thermodynamic Database and Test Cases for calculating Speciation of Major, Trace and Redox Elements in Natural Waters, U.S. Geological Survey Water Resources Investigation. pp. 91-183,
- Best, G.A., Aikman, D.I., 1983. The treatment of ferruginous groundwater from an abandoned colliery. *Water Pollution Control*. 82 (4), 537-566.
- Bigham, J.M., Schwertmann, U., Traina, S.J., Winland, R.L., Wolf, M., 1996. Schwertmannite and the chemical modeling of iron in acid sulfate waters. *Geochimica and Cosmochimica Acta*. 60 (12), 2111-2121.
- Bigham, J.M., Nordstrom, D.K., 2000. Iron and aluminum hydroxysulfates from acid sulfate waters, in: C.N. Alpers, J.L. Jambor, D.K. Nordstrom (Eds.), *Sulfate minerals: Crystallography, Geochemistry, and Environmental Significance*, vol. 40, *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, Mineralogical society of America, Chantilly, Virginia. pp. 351-403.
- BOE, 2000. Resolución 2595 de 21 de enero de 2000, de la Secretaría General de Medio Ambiente, por la que se formula declaración de impacto ambiental sobre el proyecto de la presa de Alcolea (Huelva). *Boletín Oficial del Estado*. 33, 5922-5925.
- BOJA, 2004. Decreto 558 de 14 de diciembre de 2004, de la Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía, por el que se declara el Paisaje Protegido de Río Tinto. *Boletín Oficial Junta de Andalucía*. 10, 24-55.

BOJA, 2011. Acuerdo de 2 de noviembre de 2011, del Consejo de Gobierno, por el que se aprueba inicialmente el Plan Hidrológico de la Demarcación Hidrográfica del Tinto, Odiel y Piedras. Boletín Oficial Junta de Andalucía. 216, 9-11.

Cabrera, G., Pérez, R., Gómez, J.M., Ábalos, A., Cantero, D., 2006. Toxic effects of dissolved heavy metals on *Desulfovibrio vulgaris* and *Desulfovibrio* sp. strains. *Journal of Hazardous Materials*. 135(1-3), 40-46.

Cánovas, C.R., Olias, M., Nieto, J.M., Sarmiento, A.M., Ceron, J.C., 2007. Hydrogeochemical characteristics of the Tinto and Odiel Rivers (SW Spain). Factors controlling metal contents. *Science of the Total Environment*. 373(1), 363-382.

Caraballo, M.A., Rötting, T.S., Macías, F., Nieto, J.M., Ayora, C., 2009a. Field multi-step calcite and MgO passive system to treat acid mine drainage with high metal concentration. *Applied Geochemistry*. 24, 2301-2311.

Caraballo, M.A., Rötting, T.S., Nieto, J.M., Ayora, C. 2009b. Sequential extraction and DXRD applicability to poorly crystalline Fe- and Al-phase characterization from an acid mine water passive remediation system. *American Mineralogist*. 94, 1029-1038.

Caraballo, M.A., Rötting, T.S., Silva, V., 2010. Implementation of an MgO-based metal removal step in the passive treatment system of Shilbottle, UK: Column experiments. *Journal of Hazardous Materials*. 181, 923-930.

Caraballo, M.A., Macías, F., Rötting, T.S., Nieto, J.M., and Ayora, C., 2011a. Long term remediation of highly polluted acid mine drainage: A sustainable approach to restore the environmental quality of the Odiel river basin. *Environmental Pollution*. 159, 3613-3619.

Caraballo, M.A., Sarmiento, A.M., Sanchez-Rodas, D., Nieto, J.M., Parviainen, A. 2011b. Seasonal variations in the formation of Al and Si rich Fe-stromatolites in the highly polluted acid mine drainage of Agua Agria Creek (Tharsis, SW Spain). *Chemical Geology*. 284, 97-104.

Caraballo, M.A., Macías, F., Castillo, J., Quispe, D., Nieto, J.M., Ayora, C., 2011c. Hydrochemical performance and mineralogical evolution of a dispersed alkaline substrate (DAS) remediating the highly polluted acid mine drainage in the full scale passive treatment of Mina Esperanza (SW, Spain). *American Mineralogist*. 96, 1270-1277.

Casiot, C., Bruneel, O., Personné, J.C., Leblanc, M., Elbaz-Poulichet, F., 2004. Arsenic oxidation and bioaccumulation by the acidophilic protozoan, *Euglena mutabilis*, in acid mine drainage (Carnoulès, France). *Science of the Total Environment*. 320 (2-3): 259-267.

- Cortina, J.L., Lagreca, I., De Pablo, J., Cama, J., Ayora, C., 2003. Passive In Situ Remediation of Metal-Polluted Water with Caustic Magnesia: Evidence from Column Experiments. *Environmental Science and Technology*. 37 (9), 1971-1977.
- Cravotta, C.A., Trahan, M., 1999. Limestone drains to increase pH and remove dissolved metals from acidic mine drainage. *Applied Geochemistry*. 14, 581-606.
- Delgado, J., Sarmiento, A.M., Condesso de Melo, M.T., Nieto, J.M., 2009. Environmental impact of mining activities in the southern sector of the Guadiana basin (SW of the Iberian Peninsula). *Water, Air and Soil Pollution*. 199, 323-341.
- EC Decision 2000/60/EC. Council Decision of 23 October 2000 establishing a communitarian frame of action in the scope of water policy. *Official Journal L* 327, 22/12/2000, pp. 1-88.
- EC Decision 2003/33/CE, Council Decision of 19 December 2002 establishing criteria and procedures for the acceptance of waste at landfills pursuant to Article 16 of an Annex II to Directive 1999/31/EC, *Official Journal L* 011, 16/01/2003, pp. 0027-0049.
- EN 12457-2, Characterization of waste, Compliance test for leaching of granular wastes materials and sludges, Part 2: one stage batch test at a liquid to solid ratio of 10 l/kg for materials with particle size below 4mm (without or with size reduction), European Committee of Standardization, CEN/TC 292, 12/02/2002, 28 pp.
- Fernández, A.I., Chimenos, J.M., Segarra, M., Fernández, M.A., Espiell, F., 1999. Kinetic study of carbonation of MgO slurries. *Hydrometallurgy*. 53, 155-167.
- Fernández-Martínez, A., Timón, V., Román-Ross, G., Cuello, G.J., Daniels, J.E., Ayora, C., 2010. The structure of schwertmannite, a nanocrystalline iron oxyhydroxysulfate. *American Mineralogist*. 95, 1312-1322.
- Fernández-Remolar, D., Gómez-Elvira, J., Gómez, F., Sebastián, E., Martín, J., Manfredi, J.A., et al., 2004. The Tinto River, an extreme acidic environment under control of iron, as an analog of the Terra Meridiani hematite site of Mars. *Planetary and Space Science*. 52, 239-248.
- Ficklin, W.H., Plumlee, G.S., Smith, K.S., and McHugh, J.B., 1992. Geochemical classification of mine drainages and natural drainages in mineralized areas. *Proceedings of the 7th International Symposium on Water Rock Interaction*, p. 381-384, Park City, Utah.
- Grande, J.A., de la Torre, M.L., Cerón, J.C., Beltrán, R., Gómez, T., 2010. Overall hydrochemical characterization of the Iberian Pyrite Belt. Main acid mine drainage-generating sources (Huelva, SW Spain). *Journal of Hydrology*. 390, 123-130.
- Gusek, J.J., 2002. Sulfate-Reducing Bioreactor Design and Operating Issues: Is this the Passive Treatment Technology for your Mine Drainage? 2002 NAAML 24th Annual Conference Proceedings, Park City, Utah.

Hammersley, A. P., Svensson, S. O., Han, M., Fitch, A. N., Hausermann, D., 1996. Two-dimensional detector software: from real detector to idealised image or two-theta scan. *High Pressure Resources*. 14, 235–248.

Hashim, M.A., Mukhopadhyay S., Sahu J.N., Sengupta B., 2011. Remediation technologies for heavy metal contaminated groundwater. *Journal of Environmental Management*. 92 (10), 2355-2388.

Hedin, R.S., Watzlaf, G.R., Nairn, R.W., 1994. Passive treatment of acid-mine drainage with limestone. *Journal of Environmental Quality*. 23, 1338-1345.

Hedin, R.S., 2008. Iron Removal by a Passive System Treating Alkaline Coal Mine Drainage. *Mine Water and Environment*. 27, 200-209.

Jage, C.R., Zipper, C.E., Noble, R., 2001. Factors Affecting Alkalinity Generation by Successive Alkalinity-Producing Systems: Regression Analysis. *Journal of Environmental Quality*. 30, 1015-1022.

Johnson, D.B., Hallberg, K.B., 2003. The microbiology of acidic mine waters. *Resources Microbiology*. 154 (7), 466-473.

Johnson, D.B., Hallberg, K.B., 2005. Acid mine drainage remediation options: a review. *Science of the Total Environment*. 338 (1-2), 3-14.

Kalin, M., 2004. Passive mine water treatment: the correct approach? *Ecological Engineering*. 22, 299-304.

Kepler D.A., McCleary., 1994. Successive alkalinity-producing systems (SAPS) for the treatment of acidic mine drainage. *International Land Reclamation and Mine Drainage Conference*, p. 195-204, Pittsburgh, PA.

Kirby, C.S., Thomas, H.M., Southam, G., Donald, R., 1999. Relative contributions of abiotic and biological factors in Fe(II) oxidation in mine drainage. *Applied Geochemistry*. 14 (4), 511-530.

Kirby, C.S., Cravotta, C.A., 2005a. Net alkalinity and net acidity 1: Theoretical considerations. *Applied Geochemistry*. 20 (10), 1920-40.

Kirby, C.S., Cravotta, C.A., 2005b. Net alkalinity and net acidity 2: Practical considerations. *Applied Geochemistry*. 20 (10), 1941-1964.

Kruse, N.A.S., Gozzard, E., Jarvis, A.P., 2009. Determination of Hydraulic Residence Times in Several UK Mine Water Treatment Systems and their Relationship to Iron Removal. *Mine Water and Environment*. 28, 115-123.

Leblanc M., Borrego J., Elbaz-Poulichet F., 2000. 4.500 year old mining pollution in Southwestern Spain: long-term implications for modern mining pollution. *Economic Geology*. 95, 655–662.

- Long, Z., Huang, Y., Cai, Z., Cong, W., Ouyang, F., 2003. Biooxidation of ferrous iron by immobilized *Acidithiobacillus ferrooxidans* in poly (vinyl alcohol) cryogel carriers. *Biotechnology Letters*. 25, 245-249.
- López Fernández, A., López Montenegro, G., Romero Sousa, J., 2003. Tratamiento de aguas de Minería en el río Odiel, *Medio Ambiente*. 44, 52-55.
- Macías, F., Caraballo, M.A., Nieto, J.M., Ayora, C., Rotting, T.S., 2009. Iron removal enhancement of a two step calcite passive treatment system at the Iberian Pyrite Belt. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*. 73 (13), A811.
- Macías, F., Caraballo, M.A., Nieto, J.M., Ayora, C., 2010. Divalent metal removal from highly metal polluted acid mine drainage, Iberian Pyrite Belt, *Geochimica Et Cosmochimica Acta*. 74 (12), A653.
- Macías, F., Ayora, C., Caraballo, M.A., Nieto, J.M., Rötting, T.S., 2011. Natural Fe-Oxidizing Lagoon as a pretreatment in AMD remediation. *Mineralogical Magazine*. 1380.
- Macías, F., Caraballo, M.A., Nieto, J.M., Rötting, T.S., Ayora, C., 2012. Natural pretreatment and passive remediation of highly polluted acid mine drainage. *Journal of Environmental Management*. 104, 93-100.
- McDonald, D.M., Webb, J.A., 2006. Chemical Stability of Acid Rock Drainage Treatment Sludge and Implications for Sludge Management. *Environmental Science and Technology*. 40, 1984-1990.
- Margui, E., Queralt, I., Carvalho, M. L., Hidalgo, M., 2006. Assessment of metal availability to vegetation (*Betula pendula*) in Pb-Zn ore concentrate residues with different features, *Environmental Pollution*. 145, 179-184.
- Mayes, W.M., Batty, L.C., Younger, P.L., Jarvis, A.P., Koiv, M., Vohla, C., et al. 2009. Wetland treatment at extremes of pH: A review. *Science of the Total Environment*. 407 (13), 3944-3957.
- Nieto, J.M., Sarmiento, A.M., Olias, M., Canovas, C.R., Riba, I., Kalman, J., Delvalls, T.A., 2007. Acid mine drainage pollution in the Tinto and Odiel rivers (Iberian Pyrite Belt, SW Spain) and bioavailability of the transported metals to the Huelva Estuary. *Environment International*. 33(4), 445-455.
- Nocete, F., Alex, E., Nieto, J.M., Sáez, R., and Bayona, M.R. 2005. An archaeological approach to regional environmental pollution in the south-western Iberian Peninsula related to Third millennium BC mining and metallurgy. *Journal of Archaeological Science*. 32(10), 1566-1576.
- Nyquist, J., Greger, M., 2009. A field study of constructed wetlands for preventing and treating acid mine drainage. *Ecological Engineering*. 35, 630-642.

Olías, M., Cánovas, C.R., Nieto, J.M., Sarmiento, A.M., 2006. Evaluation of the dissolved contaminant load transported by the Tinto and Odiel rivers (South West Spain). *Applied Geochemistry* 21. 1733-1749.

Olías, M., Nieto, J.M., Sarmiento, A.M., Cánovas, C.R., Galván, L., 2011. Water quality in the future Alcolea reservoir (Odiel River, SW Spain): a clear example of the inappropriate management of water resources in Spain. *Water Resources Management*. 25(1), 201-215.

Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J., 1999. User's Guide to PHREEQC (Version 2) A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations, USGS Water- Resources Investigations, Denver, Colorado.

Pérez-López, R., Álvarez-Valero, A.M., Nieto, J.M., Sáez, R., Matos, J.X., 2008. Use of sequential extraction procedure for assessing the environmental impact at regional scale of the São Domingos Mine (Iberian Pyrite Belt), *Applied Geochemistry*. 23, 3452-3463.

Pérez-López, R., Asta, M.P., Román-Ross, G., Nieto, J.M., Ayora, C., Tucoulou, R., 2011a. Synchrotron-based X-ray study of iron oxide transformations in terraces from the Tinto-Odiel river system: Influence on arsenic mobility. *Chemical Geology*. 280, 336–343.

Pérez-López, R., Macías, F., Caraballo, M.A., Nieto, J.M., Román-Ross, G., Tucoulou, R., Ayora, C., 2011b. Mineralogy and Geochemistry of Zn-Rich Mine-Drainage Precipitates From an MgO Passive Treatment System by Synchrotron-Based X-ray Analysis, *Environmental Science and Technology*. 45, 7826-7833.

Pinedo Vara, I., 1963. Piritas de Huelva. Su Historia, Minería y Aprovechamiento, In: *Summa*, Madrid.

PIRAMID-Consortium., 2003. Engineering guidelines for the passive remediation of acidic and/or metalliferous mine drainage and similar wastewaters. European Commission 5th Framework RTD Project no. EVK1-CT-1999-000021 "Passive in-situ remediation of acidic mine / industrial drainage" (PIRAMID). University of Newcastle Upon Tyne, Newcastle Upon Tyne UK.

Rao, C.R.M., Sahuquillo, A., López-Sánchez, J.F., 2008. A review of the different methods applied in environmental geochemistry for single and sequential extraction of trace elements in soils and related materials, *Water Air and Soil Pollution*. 189, 291-333.

Rauret, G., Lopez-Sanchez, J.F., Sahuquillo, A., Rubio, R., Davidson, C., Ure, A.M., Quevauviller, Ph., 1999. Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials, *Journal Environmental Monitoring*. 1, 57–61.

- Ríos, C.A., Williams, C.D., Roberts, C.L., 2008. Removal of heavy metals from acid mine drainage (AMD) using coal fly ash, natural clinker and synthetic zeolites. *Journal of Hazardous Materials*. 156, 23-35.
- Rodier, J., Broutin, J.P., Chambon, P., Champsaur, H., Rodi, L., 1996. *L'analyse de l'eau*, Dunod, Paris.
- Rötting, T.S., Ayora, C., Carrera, J., 2005. Passive treatment of Acid Mine Drainage with high metal concentrations: Results from experimental treatment tanks in the Iberian Pyrite Belt (SW Spain). *Proceedings of the 9th International Mine Water Association Congress*, Oviedo, Spain. p. 641-647.
- Rötting, T.S., Cama, J., Ayora, C., Cortina, J.L., and De Pablo, J., 2006. Use of caustic magnesia to remove cadmium, nickel, and cobalt from water in passive treatment systems: Column experiments. *Environmental Science & Technology*. 40(20), 6438-6443.
- Rötting, T.S., 2007. Dispersed Alkaline Substrate (DAS): A novel option for the passive treatment of waters with high metal concentrations. Tesis Doctoral, Instituto de Ciencias de la Tierra "Jaume Almera", CSIC, pp. 136.
- Rötting, T.S., Thomas, R.C., Ayora, C., Carrera, J., 2008a. Passive Treatment of Acid Mine Drainage with High Metal Concentration Using Dispersed Alkaline Substrate. *Journal of Environmental Quality*. 37, 1741-1751.
- Rötting, T.S., Ayora, C., Carrera, J., 2008b. Improved passive treatment of high Zn and Mn concentrations using Caustic Magnesia (MgO): Particle size effects. *Environmental Science and Technology*. 24 (42), 9370-9377.
- Rötting, T.S., Caraballo, M.A., Serrano, J.A., Ayora, C., Carrera, J., 2008c. Field application of calcite Dispersed Alkaline Substrate (calcite-DAS) for passive treatment of acid mine drainage with high Al and metal concentrations. *Applied Geochemistry*. 23 (6), 1660-1674.
- Sáez, R., Pascual, E., Toscano, M., Almodóvar, G.R., 1999. The Iberian type of volcano-sedimentary massive sulphide deposits. *Mineralium Deposita*. 34, 549-570.
- Sahuquillo, A., López-Sánchez, J.F., Rubido, R., Rauret, G., Thomas, R.P., Davidson, C.M., Ure, A.M., 1999. Use of a certified reference material for extractable trace metals to assess sources of uncertainty in the BCR three-stage sequential extraction procedure, *Analytica Chimica Acta*. 382, 317-327.
- Sáinz, A., Grande, J.A., de la Torre, M.L., 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.
- Sánchez-España, J., Lopez Pamo, E., Santofimia, E., Aduvire, O., Reyes, J., Baretino, D., 2005a. Acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt (Odiel river watershed, Huelva,

SW Spain): Geochemistry, mineralogy and environmental implications. *Applied Geochemistry*. 20(7), 1320-1356.

Sánchez-España, J., Pamo, E., Pastor, E., Andrés, J., Rubí, J., 2005b. The natural attenuation of two acidic effluents in Tharsis and La Zarza-Perrunal mines (Iberian Pyrite Belt, Huelva, Spain). *Environmental Geology*. 49(2), 253-266.

Sánchez-España, J., Trevor, M.L., 2007. *The Behavior of Iron and Aluminum in Acid Mine Drainage: Speciation, Mineralogy, and Environmental Significance. Thermodynamics, Solubility and Environmental Issues*. Elsevier, Amsterdam, pp. 137-150.

Sapsford, D.J., Williams, K.P., 2009. Sizing criteria for a low footprint passive mine water treatment system. *Water Research*. 43(2), 423-432.

Sapsford, D.J., Watson, I., 2011. A process-orientated design and performance assessment methodology for passive mine water treatment systems. *Ecological Engineering*. 37 (6), 970-975.

Sarmiento, A.M., 2008. *Estudio de la contaminación por drenajes ácidos de minas de las aguas superficiales en la cuenca del río Odiel (SO España)*. Tesis Doctoral, Universidad de Huelva, 395 pp.

Sarmiento, A.M., Nieto, J.M., Olías, M., Cánovas, C.R., 2009a. Hydrochemical characteristics and seasonal influence on the pollution by acid mine drainage In the Odiel river Basin (SW Spain). *Applied Geochemistry*. 24, 697-714.

Sarmiento, A.M., Olías, M., Nieto, J.M., Cánovas, C.R., Delgado, J., 2009b. Natural attenuation processes in two water reservoirs receiving acid mine drainage. *Science of The Total Environment*. 407(6), 2051-2062.

Solé, V. A., Papillon, E., Cotte, M., Walter, P. H., Susini, J., 2007. PyMCA: a multiplatform code for the analysis of energy-dispersive X-ray spectra. *Spectrochimica Acta B*. 62, 63–68.

Somogyi, A., Drakopoulos, M., Vincze, L., Vekemans, B., Camerani, C., Janssens, K., Snigirev, A., Adams, F., 2001. ID18F: a new micro-x-ray fluorescence end-station at the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF): preliminary results. *X-Ray Spectrometry*. 30, 242–252.

Swash, P.M., Monhemius, A.J., 2005. Characteristics and stabilities of residues from the Wheal Jane constructed wetlands. *Science of the Total Environment*. 338, 95-105.

Thomas, R. C., and Romanek, C. S., 2002. Acid rock drainage in a vertical flow wetland I: Acidity neutralization and alkalinity generation. *Proceedings of the 2002 National Meeting of the American Society of Mining and Reclamation*, Lexington, KY, 723-751.

Turner D.R., McCoy., 1990. Anoxic alkaline drain treatment system, a low cost acid mine drainage treatment alternative. Proceedings of the 1990 National Symposium on Surface Mining Hydrology, Sedimentology and Reclamation, p. 73–75, Lexington, KY.

Tyler, G., Carrasco, R., Nieto, J.M., Pérez, R., Ruiz, M.J., Sarmiento, A.M. 2004. Optimization of major and trace element determination in acid mine drainage samples by ultrasonicnebulizer-ICP-OES (USN-ICP-OES). In: Pittcon conference, Chicago, USA.

Ure, A.M., Quevauviller, P., Muntau, H., Griepink, B., 1993. Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonisation of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of the European Communities. International Journal of Environmental Analytical Chemistry. 51, 135–151.

US EPA (US Environmental Protection Agency), 1990. Toxicity characteristics leaching procedure (TCLP), method 1311, vols. 51, 61, Fed. Regul., Washington, DC, pp. 11798-11877.

US EPA (US Environmental Protection Agency), 1998. Applicability of the Toxicity Characteristic Leaching Procedure to mineral processing wastes, Washington, DC, 28 pp.

US EPA (US Environmental Protection Agency), 2011. Water: pollution runoff, Acid Mine Drainage, http://water.epa.gov/polwaste/nps/acid_mne.cfm [Last accessed October 3, 2011].

US EPA (US Environmental Protection Agency), Land Disposal Restrictions, Rules and Regulations, LDR 530-R-01-007. <http://www.epa.gov/osw/hazard/tsd/ldr/regs.htm> [Last accessed October 6, 2011]

US EPA (US Environmental Protection Agency), National Recommended Water Quality Criteria, <http://water.epa.gov/scitech/swguidance/standards/current/index.cfm> [Last accessed October 6, 2011]

Utgikar, V.P., Tabak, H.H., Haines, J.R., and Govind, R., 2003. Quantification of toxic and inhibitory impact of copper and zinc on mixed cultures of sulfate-reducing bacteria. Biotechnoly Bioengineering. 82, 306-312.

Watzlaf, G. R., 1997. Passive treatment of acid mine drainage in down-flow limestone systems. Proceedings of the National Meeting of the American Society for Surface Mining and Reclamation (ASSMR), Austin, TX, 611–622.

Whitehead, P.G., Hall, G., Neal, C., Prior, H., 2005. Chemical behavior of the Wheal Jane bioremediation system. Science of the Total Environment. 338 (1-2), 41-51.

WHO. Guidelines for drinking-water quality, fourth edition. World Health Organization. http://www.who.int/water_sanitation_health/publications/2011/dwq_guide

[lines/en/index.html](#) [Last accessed January 17, 2011]

Winderlund, A., Shcherbakova, E., Carlsson, E., Homström, H., Öhlander, B., 2005. Laboratory study of calcite-gypsum sludge-water interactions in a flooded tailings impoundment at the Kristineberg Zn-Cu mine, northern Sweden, *Applied Geochemistry*. 20, 973-987.

Younger, P.L., 1997. The longevity of mine water pollution: a basis for decision-making. *Science of The Total Environment*. 194-195(0), 457-466.

Younger, P.L., 2000. The Adoption and Adaptation of Passive Treatment Technologies for Mine Waters in The United Kingdom. *Mine Water and Environment*. 19 (2), 84-97.

Younger, P.L., Banwart, S.A., Hedin, R.S., 2002. *Mine Water - Hydrology, Pollution, Remediation*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.

Ziemkiewicz, P.F., Skousen, J.G., Simmons, J., 2003. Long-term Performance of Passive Acid Mine Drainage Treatment Systems. *Mine Water and Environment*. 22 (3), 118-129.

PUBLICACIONES

Artículos publicados en revistas internacionales JCR-SCI derivados de esta tesis:

Francisco Macías, Manuel A. Caraballo, José M. Nieto, Tobias S. Rötting and Carlos Ayora, 2012. Natural pretreatment and passive remediation of highly polluted acid mine drainage. Journal of Environmental Management. 104, 93-100.

Francisco Macías, Manuel A. Caraballo, Tobias S. Rötting, Rafael Pérez-López, José Miguel Nieto and Carlos Ayora, 2012. From highly polluted Zn-rich acid mine drainage to non-metallic waters: implementation of a multi-step alkaline passive treatment system to remediate metal pollution. Science of the Total Environment. 433, 323-330.

Rafael Pérez-López, **Francisco Macías**, Manuel A. Caraballo, José Miguel Nieto, Gabriela Román-Ross, Rémi Tucoulou and Carlos Ayora, 2011. Mineralogy and geochemistry of Zn-rich mine-drainage precipitates from an MgO passive treatment system by synchrotron-based X-ray analysis. Environmental Science and Technology. 45, 7826-7833.

Francisco Macías, Manuel A. Caraballo and José Miguel Nieto, 2012. Environmental assessment and management of metal-rich wastes generated in acid mine drainage passive remediation systems. Journal of Hazardous Materials. 229-230, 107-114.

Otras publicaciones internacionales JCR-SCI:

Manuel A. Caraballo, Tobias S. Rötting, **Francisco Macías**, José M. Nieto and Carlos Ayora, 2009. Field multi-step limestone and MgO passive system to treat acid mine drainage with high metal concentrations. Applied Geochemistry. 24, 2301-2311.

Maria Alexandrino, **Francisco Macías**, Rodrigo Costa, Newton C.M. Gomes, Adelino V.M. Canário and Maria C. Costa, 2011. A bacterial consortium isolated from an Icelandic fumarole displays exceptionally high levels of sulfate reduction and metals resistance. Journal of Hazardous Materials. 187, 362-370.

Manuel A. Caraballo, **Francisco Macías**, José M. Nieto, Julio Castillo, Dino Quispe, and Carlos ayora, 2011. Hydrochemical performance and mineralogical evolution of a dispersed alkaline substrate (DAS) remediating the highly polluted acid mine drainage in the full-scale passive treatment of Mina Esperanza (SW Spain). American Mineralogist. 96, 1270-1277.

Manuel A. Caraballo, **Francisco Macías**, Tobias S. Rötting, José M. Nieto and Carlos Ayora, 2011. Long term remediation of highly polluted acid mine drainage: A sustainable approach to restore the environmental quality of the Odiel river basin. Environmental Pollution. 159, 3613-3619.