



TÍTULO

**EFFECTOS SOBRE LA PRECIPITACIÓN DE JAROSITA POR
ADICIÓN DE POTASIO EN DRENAJES ÁCIDOS DE MINA**

AUTORA

María Paz González

Directores

Curso



Esta edición electrónica ha sido realizada en 2012

Manuel Olías y Aguasanta M. Sarmiento

Máster en Geología y Gestión Ambiental de los Recursos Minerales

María Paz González

Para esta edición, la Universidad Internacional de Andalucía



Reconocimiento-No comercial-Sin obras derivadas

Usted es libre de:

- Copiar, distribuir y comunicar públicamente la obra.

Bajo las condiciones siguientes:

- **Reconocimiento.** Debe reconocer los créditos de la obra de la manera especificada por el autor o el licenciadore (pero no de una manera que sugiera que tiene su apoyo o apoyan el uso que hace de su obra).
- **No comercial.** No puede utilizar esta obra para fines comerciales.
- **Sin obras derivadas.** No se puede alterar, transformar o generar una obra derivada a partir de esta obra.

- *Al reutilizar o distribuir la obra, tiene que dejar bien claro los términos de la licencia de esta obra.*
- *Alguna de estas condiciones puede no aplicarse si se obtiene el permiso del titular de los derechos de autor.*
- *Nada en esta licencia menoscaba o restringe los derechos morales del autor.*

EFECTOS SOBRE LA PRECIPITACIÓN DE JAROSITA POR ADICIÓN DE POTASIO EN DRENAJES ÁCIDOS DE MINA

Trabajo de Fin de Master

María Paz González

Directores: Manuel Olías y Aguasanta M. Sarmiento

INTRODUCCIÓN	4
PROBLEMÁTICA DE LA CONTAMINACIÓN POR AMD	4
CONTAMINACIÓN POR AMD EN LAS CUENCAS DE LOS RÍOS TINTO Y ODIEL	8
OBJETIVOS	9
LOCALIZACIÓN	11
GEOLOGÍA	13
HIDROGEOLOGÍA E HIDROLOGÍA	14
METODOLOGÍA	16
TOMA DE MUESTRAS	16
PARÁMETROS FÍSICO-QUÍMICOS	16
ENSAYOS DE ADICIÓN DE POTASIO	16
ENSAYOS DE NEUTRALIZACIÓN	19
ANÁLISIS POR ICP-OES	20
MODELIZACIÓN GEOQUÍMICA	21
RESULTADOS Y DISCUSIONES	22
PARÁMETROS FÍSICO-QUÍMICOS	22
ELEMENTOS DISUELTOS	24
ETAPA DE ADICIÓN DE K	26
ETAPA DE NEUTRALIZACIÓN	28
MODELIZACIÓN GEOQUÍMICA	33
CONCLUSIONES	40
BIBLIOGRAFÍA	42
AGRADECIMIENTOS	45
<i>Tabla 1. Ubicación de las muestras</i>	<i>12</i>
<i>Tabla 2. Características principales de las unidades que integran la FPI</i>	<i>14</i>
<i>Tabla 3. Reactivos añadidos en cada etapa del ensayo de adición de K</i>	<i>19</i>
<i>Tabla 4. Reactivos añadidos durante la neutralización</i>	<i>20</i>
<i>Tabla 5. Elementos analizados mediante ICP-OES</i>	<i>20</i>
<i>Tabla 6. Detalle de las muestras extraídas para ICP-OES y sus parámetros físico-químicos. En verde claro se muestran los datos de adiciones de K y en amarillo claro los de neutralización.</i>	<i>22</i>
<i>Tabla 7. Resultados de análisis ICP-OES</i>	<i>25</i>
<i>Tabla 8. Concentraciones de SO_4^{2-} y K^+ añadidas, analizadas por ICP-OES y teóricas.</i>	<i>27</i>
<i>Tabla 9. Concentraciones de las diferentes especies de Fe presentes en las muestras utilizadas para la neutralización.</i>	<i>33</i>
<i>Tabla 10. Índices de saturación para la Jarosita en las submuestras utilizadas para la neutralización.</i>	<i>37</i>

<i>Figura 1. Campos de estabilidad de compuestos de Fe en función del pH y del potencial redox (pe). (Modificado de Bigham et al., 1996b. Valores de actividad: $\log SO_4 = -2,32$; $\log K = -3,78$; $\log Fe^{2+} = -3,47$ y $\log e^{3+} = -3,36$ o $-2,27$).</i>	7
<i>Figura 2. Mapa de ubicación (modificado de http://mapas.owje.com/16658/mapa-de-huelva.html).</i>	11
<i>Figura 3. Esquema del tratamiento de adición de K de las muestras de agua.</i>	17
<i>Figura 4. Submuestras T y L al final de la experiencia.</i>	18
<i>Figura 5. Submuestras en agitación.</i>	18
<i>Figura 6. Variaciones de pH de las submuestras T durante la neutralización.</i>	23
<i>Figura 7. Variaciones de pH de las submuestras L, durante la neutralización.</i>	24
<i>Figura 8. Concentraciones iniciales de elementos mayoritarios de las muestras T y L.</i>	26
<i>Figura 9. Concentraciones iniciales de elementos minoritarios de las muestras T y L.</i>	26
<i>Figura 10. Comportamiento de los diferentes elementos durante la neutralización de las muestras de mina cantareras (T) en función del pH.</i>	28
<i>Figura 11. Comportamiento de los diferentes elementos durante la neutralización de las muestras del río Tinto (L) en función del pH.</i>	29
<i>Figura 12. Comportamiento de metales durante la neutralización de las muestras T en relación al reactivo.</i>	31
<i>Figura 13. Comportamiento de metales durante la neutralización de las muestras L en relación al reactivo.</i>	32
<i>Figura 14. Comparación del comportamiento de los metales en función del aumento del pH entre los modelos y los datos analíticos para la submuestras T1.</i>	34
<i>Figura 15. Comparación del comportamiento de los metales en función del aumento del pH entre los modelos y los datos analíticos para la submuestras T2.</i>	34
<i>Figura 16. Comparación del comportamiento de los metales en función del aumento del pH entre los modelos y los datos analíticos para la submuestras T3B.</i>	35
<i>Figura 17. Comparación del comportamiento de los metales en función del aumento del pH entre los modelos y los datos analíticos para la submuestras L1.</i>	35
<i>Figura 18. Comparación del comportamiento de los metales en función del aumento del pH entre los modelos y los datos analíticos para la submuestras L2.</i>	36
<i>Figura 19. Comparación del comportamiento de los metales en función del aumento del pH entre los modelos y los datos analíticos para la submuestras L3B.</i>	36
<i>Figura 20. Disolución-precipitación de jarosita según el modelo en equilibrio con este mineral para las submuestras T.</i>	38
<i>Figura 21. Disolución-precipitación de jarosita según el modelo en equilibrio con este mineral en las submuestras L.</i>	38

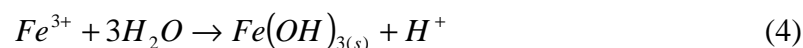
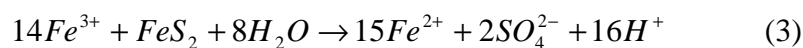
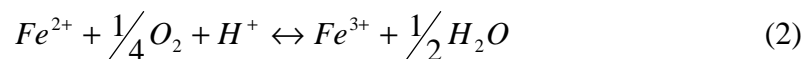
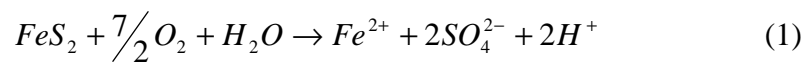
Introducción

Problemática de la contaminación por AMD

La denominación Drenaje Ácido hace referencia a aguas con valores de pH inferiores a 7 y que se asocian al lavado de sulfuros que han quedado expuestos en superficie. Estos minerales que se han formado en ambientes reductores, al quedar en contacto con el oxígeno atmosférico y con aguas meteóricas, comienzan a oxidarse liberando protones (H^+) a las aguas que circulan por ellos. Cuando dichas aguas no tienen capacidad suficiente para neutralizar la producción de H^+ , se acidifican, generando condiciones bajo las cuales gran parte de los metales pesados contenidos en los minerales adquieren un comportamiento móvil, quedando así disponibles para entrar en solución.

Cuando la exposición de sulfuros es consecuencia de la actividad antrópica relacionada con la minería este proceso recibe el nombre de Drenaje Ácido de Mina (AMD por sus siglas en inglés, Acid Mine Drainage). El AMD se encuentra principalmente asociado a la minería de sulfuros aunque también puede producirse en algunos yacimientos de carbón debido a que contienen una cierta cantidad de piritita (FeS_2).

A continuación se presentan las principales reacciones que ocurren durante la interacción en condiciones atmosféricas entre el agua y los sulfuros, estos últimos representados por la piritita.

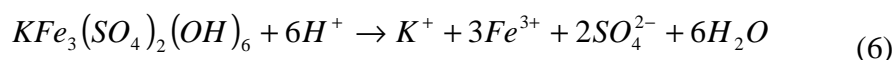
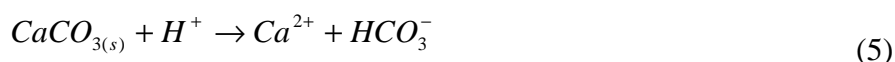


La ecuación 1 representa la oxidación de la piritita en contacto con oxígeno y agua, que libera Fe^{2+} , sulfatos y protones (Singer y Stumm, 1970). El Fe^{2+} liberado en

contacto con el oxígeno atmosférico se oxida a Fe^{3+} consumiendo en esta reacción un H^+ (ecuación 2). En condiciones ácidas, el Fe^{3+} comienza a actuar como agente oxidante, favoreciendo la oxidación de los sulfuros (ecuación 3). Esta reacción es más efectiva en la acidificación ya que libera 16 moles de H^+ por cada mol de pirita. Por último, cuando las concentraciones de Fe^{3+} son elevadas, y con valores de pH entre 2.3-3.6 (Bigham et al., 1996a) puede producirse la precipitación del mismo como óxidos, hidróxidos o hidroxisulfatos de hierro (ecuación 4). Cuando se alcanzan valores de pH inferiores a 4, estas reacciones pueden ser fuertemente catalizadas por actividad microbiana.

Existen algunos mecanismos naturales que permiten atenuar la contaminación de estos lixiviados ácidos y que pueden ser estimulados artificialmente para su tratamiento. Entre estos mecanismo acabe mencionar la neutralización, la precipitación de minerales secundarios y la coprecipitación/adsorción de metales pesados.

La neutralización está relacionada con la disolución de minerales (carbonatos, silicatos, etc.) que consumen acidez, con lo cual inicialmente tamponan el pH al consumir los protones liberados durante la oxidación de sulfuros, constituyéndose como un mecanismo de atenuación natural de la contaminación por AMD (ejm: ecuaciones 5 y 6). La abundancia de estos minerales en las proximidades de los sulfuros sujetos a oxidación, y su capacidad de neutralización determinará si el lixiviado resultante presenta acidez. De igual modo, la disolución de cada mineral se produce a un determinado rango de pH (Dold, 2010).



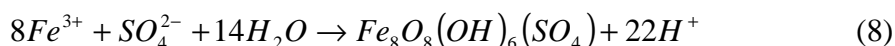
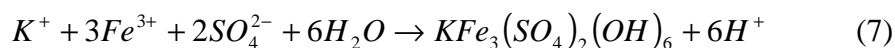
La precipitación de minerales secundarios a partir de los drenajes ácidos se ve favorecida por la elevada salinidad que poseen estas soluciones y tiene lugar cuando la actividad de sulfatos y metales disueltos supera el producto de solubilidad. Entre los minerales secundarios que se forman en drenajes ácidos asociados a actividad minera se reconocen dos grupos principales: sales evaporíticas solubles por un lado; y óxidos, hidróxidos o hidroxisulfatos poco solubles por otro (Olías *et al.*, 2004).

Las sales evaporíticas, en general sulfatadas, se forman en época estival como producto de la evaporación que conlleva un aumento en las concentraciones de los

elementos alcanzado así su punto de saturación y precipitando. Este mecanismo genera una atenuación temporal ya que con las primeras lluvias de otoño, las sales se redisuelven y los elementos vuelven a entrar en solución (Olías *et al.*, 2004).

Los óxidos, hidróxidos e hidroxisulfatos son compuestos poco solubles que se forman a pH bajos. Dentro de este grupo se pueden distinguir los compuestos de Fe^{3+} y los compuestos de Al.

Los precipitados de Fe^{3+} se producen con valores de pH próximos a 3. En la ecuación 4 se muestra la reacción que tiene lugar durante este proceso, representada por la precipitación de hidróxido férrico ($Fe(OH)_3$). La liberación de H^+ durante la precipitación tiene como consecuencia el tamponamiento del pH en valores que oscilan entre 2,5 y 3 dependiendo del mineral de Fe que precipite. Por lo tanto, este proceso si bien conlleva la disminución del Fe en solución, no produce variaciones en cuanto al pH que se mantiene en valores bajos. Los minerales que más comúnmente se forman a partir de los AMD son ferrihidrita, jarosita y schwermanita (ecuaciones 4, 7 y 8, respectivamente) (Bigham *et al.*, 1996b). La precipitación de uno u otro compuesto depende de la disponibilidad de iones, pero también de los valores de pH. En la Figura 1 se muestran los campos de estabilidad de los diferentes compuestos en función del pH y del potencial redox (pe). Sin embargo, estos compuestos son metaestables y con el tiempo suelen adquirir las estructuras de goethita o hematite, liberando parte del Fe, el sulfato y el As retenidos en los otros compuestos de Fe.



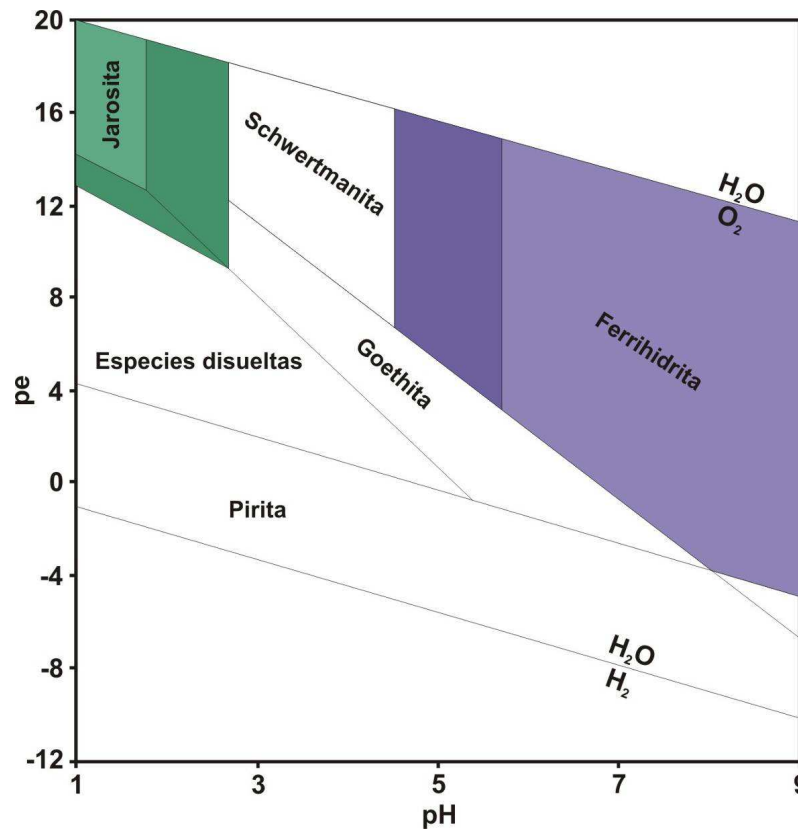


Figura 1. Campos de estabilidad de compuestos de Fe en función del pH y del potencial redox (pe). (Modificado de Bigham et al., 1996b. Valores de actividad: $\log SO_4 = -2,32$; $\log K = -3,78$; $\log Fe^{2+} = -3,47$ y $\log e^{3+} = -3,36$ o $-2,27$).

Cuando el Fe en disolución es escaso el pH de la solución aumenta, permitiendo la precipitación de compuestos de Al, como alunita, basalunita y gibsita microcristalina o hidroxisulfato de Al amorfo. La precipitación de estos minerales secundarios también genera un tamponamiento del pH a valores entre 4 y 5.

Asociados a los procesos de precipitación descritos en los párrafos anteriores, pueden ocurrir otros mecanismos de atenuación como la coprecipitación y la adsorción. La coprecipitación se produce cuando los compuestos precipitados incorporan metales en sus estructuras cristalinas a modo de impurezas. En general, los distintos elementos son retenidos de manera diferencial en distintos compuestos. De este modo, el Pb suele incorporarse en la estructura de la jarosita (Hudson-Edwards et al., 1999), mientras que el As suele coprecipitar con la schwermanita (Acero *et al.*, 2006). Otros metales que son comúnmente retenidos por minerales secundarios son el Cu, el Zn y el Co. En la adsorción, por el contrario, los metales no son incorporados en la estructura si no que quedan adheridos a las superficies de los minerales que se encuentran eléctricamente cargadas (Zanker et al., 2002). Este proceso depende fuertemente del pH del medio ya

que de eso dependerá que la carga de la superficie sea positiva o negativa. Una superficie cargada positivamente atraerá aniones, mientras que una negativa adsorberá cationes. Para cada ión existe un rango de pH en el que puede ser adsorbido. Cuando las condiciones de pH se modifican, los iones retenidos pueden ser desadsorbidos incorporándose nuevamente a la solución.

Los metales que contienen los drenajes ácidos pueden ser biodisponibles bajo ciertas condiciones de pH, salinidad, potencial redox, etc., pudiendo entrar en la cadena trófica (e.g. Usero et al., 2004; Morillo et al., 2005; Nieto et al., 2007; Vicente-Martorell et al., 2009; Madejón et al., 2009) y por tanto suponer un riesgo ambiental en cuanto a su toxicidad para la biota (Sarmiento et al., 2011).

Contaminación por AMD en las cuencas de los ríos Tinto y Odiel

Las cuencas de los ríos Tinto y Odiel drenan a través de una gran cantidad de distritos mineros pertenecientes a la Faja Pirítica Ibérica. La explotación de estos yacimientos se lleva a cabo desde épocas romanas, si bien fue durante el siglo XIX que se realizó en forma intensiva. Como resultado de esta actividad, grandes cantidades de residuos con alto contenido de sulfuro fueron expuestas en superficie, impulsando su proceso de oxidación, al entrar en contacto con la atmósfera y con aguas meteóricas.

La oxidación puesta en marcha bajo condiciones atmosféricas acidifica las aguas que drenan los residuos mineros y pone en solución altas concentraciones de metales tóxicos. Esos drenajes, pasan a formar parte de los cursos que conforman las cuencas de los ríos Tinto y Odiel, constituyendo focos de contaminación que afectan a los cauces principales de dichas cuencas.

La acidez que presentan estos ríos se mantiene en valores bajos debido al pobre poder neutralizante de las rocas que estos cursos atraviesan y por el tamponamiento causado por la hidrólisis y precipitación de hierro férrico. Sin embargo, las concentraciones de elementos tóxicos disminuyen hacia los sectores más bajos de las cuencas debido a la precipitación de hierro y a la consecuente coprecipitación o adsorción de otros elementos como el As. La mayor precipitación de metales se produce en el estuario de la Ría de Huelva, donde el agua de los ríos se mezcla con agua de mar (Olías *et al.*, 2010). Sin embargo, algunos elementos más móviles como el Cu, Mn y Zn continúan en solución hasta el Golfo de Cádiz, e incluso pueden alcanzar el mar Mediterráneo (Olías et al., 2006).

En el río Tinto, las concentraciones de contaminantes tales como sulfatos, Al, Cd, Co, Li y Zn superan en un 100% a las concentraciones de esos elementos en el río Odiel (Olías et al., 2006), ya que en este último la dilución generada por la confluencia de cursos contaminados y cursos no contaminados es más efectiva. Sin embargo, la mayor diferencia se registra en las concentraciones de Fe, que en el río Tinto son 20 veces superiores a las del Odiel, como consecuencia de la precipitación de oxihidroxisulfatos de Fe. La coprecipitación o adsorción de As, Cr, Cu y Pb, asociada a los precipitados de Fe, determina que estos elementos también se encuentren en menores proporciones en el río Odiel. Otros elementos como Be, Mn y Ni se presentan en concentraciones similares en ambos ríos. (Cánovas *et al.*, 2007)

La contaminación en estas cuencas muestra un régimen estacional, registrándose las mayores concentraciones de contaminantes durante el otoño, como consecuencia de la disolución de los precipitados evaporíticos formados durante el verano (Olías et al., 2004; Sarmiento et al., 2009).

En relación al Fe, la especie más abundante en el río Tinto es el Fe^{3+} que conforma complejos con sulfatos. Por el contrario, en el río Odiel, debido a su menor potencial redox, se encuentra mayormente Fe reducido (Cánovas et al., 2007)

Los altos niveles de contaminación que presentan las cuencas de estos ríos, imposibilita el desarrollo de un ecosistema propio de los sistemas fluviales normales. Sin embargo, se desarrollan en estos ambientes especies extremófilos que son capaces de subsistir en condiciones extremas (e.g. López-Archilla et al., 1993; López-Archilla y Amils, 1999; López-Archilla et al., 2001; García-Moyano et al., 2007).

Objetivos

La precipitación de jarosita a partir de una solución produce dos moles de H^+ , por cada mol de hierro precipitado (ver reacción 7), produciendo menos acidez que la precipitación de schwermanita (reacción 8) y ferrihidrita (reacción 4) que producen 2,6 y 3 moles de H^+ , respectivamente. Por lo tanto, la precipitación de jarosita, en lugar de otros minerales de Fe, permite disminuir la cantidad de neutralizante a utilizar para el tratamiento de aguas ácidas.

Los drenajes ácidos de las minas asociadas a la Faja Pirítica Ibérica presentan concentraciones de K muy bajas, lo que constituye una limitación para la precipitación de jarosita-K a partir de dichas aguas.

Algunos estudios previos evidencian, además, que elementos traza como el Pb son retirados más efectivamente de las soluciones mediante la coprecipitación/adsorción con jarosita (Hudson-Edwards et al., 1999). El As muestra un comportamiento diferente, siendo eliminado de las soluciones mayormente durante la precipitación de schwermanita.

Teniendo en cuenta lo anterior, se plantean como principales objetivos del presente trabajo por un lado evaluar la posibilidad de reducir los agentes neutralizantes en los tratamientos de drenajes ácidos, adicionando previamente a las soluciones compuestos de K que favorezcan la precipitación de jarosita-K en lugar de schwermanita, ferrhidrita o cualquier otro oxihidroxido de Fe; y por otro lado analizar el comportamiento de los elementos traza durante los ensayos.

Para ello se tomaron dos muestras reales con diferente grado de contaminación por AMD y se sometieron a ensayos de adición de K y posterior neutralización. A partir de los resultados y de los análisis químicos obtenidos se realizó una modelización hidroquímica del comportamiento de las soluciones en las distintas etapas de los ensayos.

Localización

La zona de estudio se localiza en la provincia de Huelva, en las cuencas correspondientes a los ríos Tinto y Odiel (Figura 2).

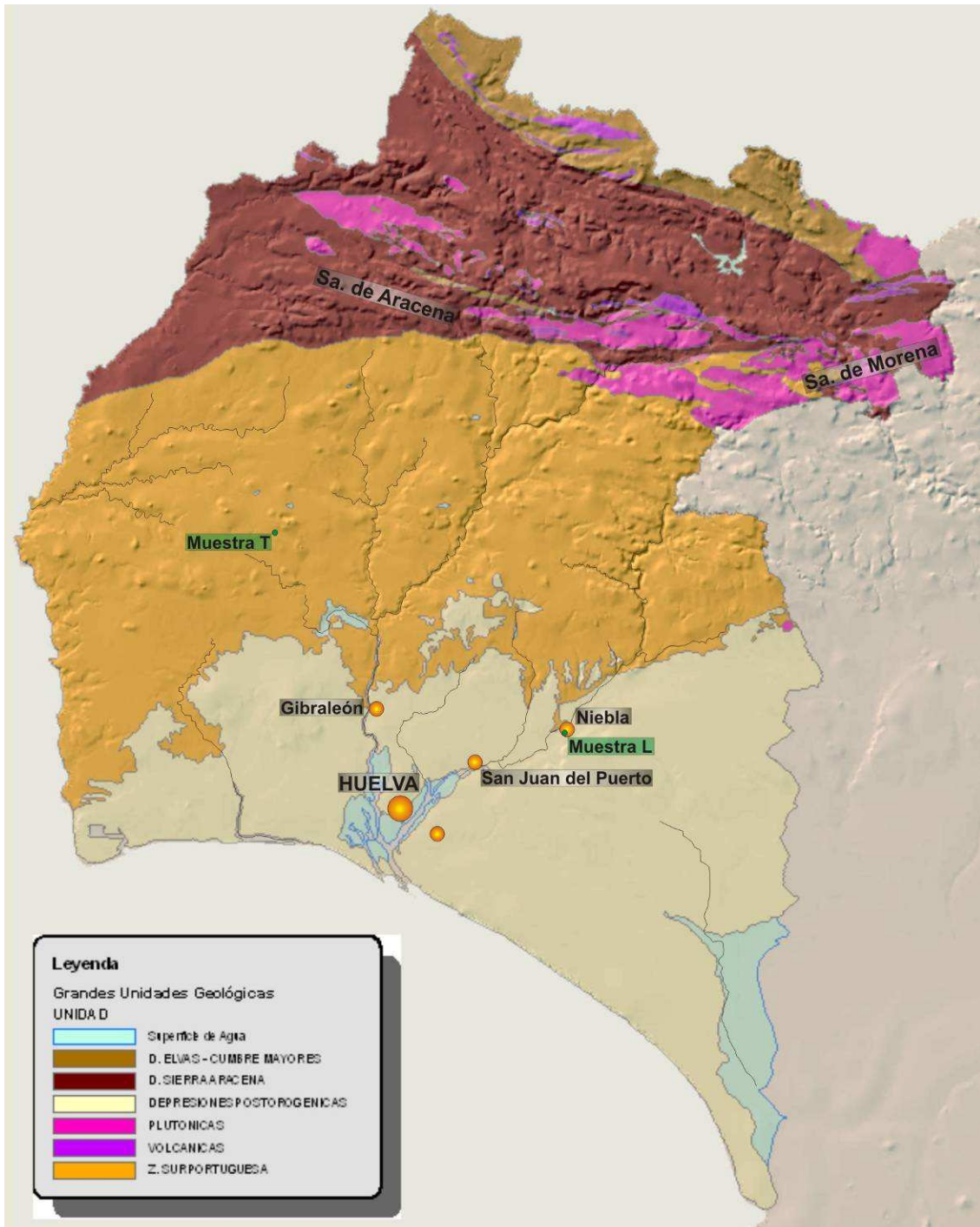




Figura 2. Mapa de ubicación (modificado de <http://mapas.owje.com/16658/mapa-de-huelva.html>)

Las muestras de aguas analizadas en este trabajo fueron tomadas en las dos cuencas y sus ubicaciones se muestran en la Figura 2 y en la Tabla 1.

Las cuencas de los Ríos Odiel y Tinto, en conjunto, representan el 40% de la superficie total de la provincia de Huelva (Olías *et al.*, 2010), abarcando áreas de 1646 km² y 2333 km², respectivamente. El primero de ellos tiene sus cabeceras en la Sierra de Aracena, que geológicamente corresponde a la Zona Ossa Morena del Macizo Varisco Ibérico (Julivert *et al.*, 1974). El segundo nace en la Sierra del Padre Caro. Ambos recorren los cuatro ámbitos geográficos de la provincia (Sierras de Huelva, El Andévalo, El Condado y la Costa de Huelva), labrando sus cauces en las rocas asociadas a la Zona Subportuguesa del Macizo Varisco y la depresión del Guadalquivir. A la altura de la ciudad de Huelva pierden su carácter fluvial al desembocar en un estuario común denominado Ría de Huelva.

Tabla 1. Ubicación de las muestras

Mina	Muestra	Ubicación		Foto
		Latitud	Longitud	
Cantarerías	T	37°34' 55.74" N	07°07' 07.72" O	
Río Tinto	L	37°21' 53.65" N	06°40' 27.84" O	

Geología

Las cuencas de los ríos Tinto y Odiel, como ya fue mencionado anteriormente, se desarrollan en sus partes más altas sobre litologías correspondientes a las zonas más septentrionales del Macizo Varisco Ibérico (Julivert *et al.*, 1974), para luego introducirse, hacia sus tramos bajos, en el sector más occidental de la depresión del Guadalquivir.

Macizo Varisco Ibérico

Esta unidad morfoestructural ocupa la mitad occidental de la Península Ibérica y corresponde al afloramiento más occidental del Orógeno Varisco Europeo. Está compuesto por rocas proterozoicas a carboníferas, deformadas y parcialmente metamorfizadas. Teniendo en cuenta diferencias estratigráficas, estructurales, de metamorfismo y de magmatismo, Julivert *et al.* (1974) subdividió al Macizo Ibérico en seis zonas, de las cuales sólo dos se encuentran aflorando en los ámbitos de las cuencas involucradas en este estudio.

La Zona Ossa Morena aflora únicamente en los sectores más meridionales de la cuenca del Odiel. Muestra una notable variedad de materiales, cuyas edades abarcan desde el Precámbrico al Carbonífero, y una gran complejidad estructural evidenciada por numerosas fallas y zonas de cizalla. En la provincia de Huelva, esta zona está representada por el Cinturón Metamórfico de Aracena (Crespo-Branc, 2004), que puede dividirse a su vez en un dominio continental y otro oceánico (Fernández Rodríguez y Díaz Azpiroz, 2008). Este cinturón está constituido por rocas metamórficas de diferente grado y composición entre las que se pueden mencionar: gneises alumínicos, migmatitas, cuarcitas, mármoles, rocas calcosilicatadas, granulitos, anfibolitas (Olías *et al.*, 2010). Intuyendo a las anteriores se observan numerosos cuerpos plutónicos de composición granítica. La Zona Ossa Morena aloja pequeñas mineralizaciones de Pb y Ag, asociadas a calizas marmóreas, y depósitos volcanosedimentarios de Cu y Zn.

La Zona Subportuguesa incluye rocas de edades comprendidas entre el Devónico medio y el Pérmico. Esta zona se puede dividir en diferentes dominios, de los cuales sólo afloran en la provincia de Huelva el de Pulo do Lobo y la Faja Pirítica Ibérica (FPI) (Olías *et al.*, 2010). A ésta última se asocian los importantes yacimientos de sulfuros altamente explotados en la región, actividad a la cual se adocia la contaminación de las aguas de los Ríos Tinto y Odiel. La estratigrafía de la FPI puede agruparse en tres unidades: Grupo de pizarras y cuarcitas (Grupo PQ), de edad devónica media a superior;

Complejo volcano-sedimentario (CVS), de edad devónica superior a carbonífera inferior; y el Grupo Culm, de edad carbonífera media. En la Tabla 2 se muestran las características principales de cada una de estas unidades (Moreno y González, 2004).

Tabla 2. Características principales de las unidades que integran la FPI

EDAD		UNIDAD	LITOLOGÍA
Carbonífero	Sup.	Gr. Culm	Unidad Arenosa de plataforma somera: alternancia de pizarras y areniscas cuarzosas grano y estratocrecientes.
			Formación Turbidítica de facies Culm: secuencia turbidítica con pizarras, areniscas y escasos conglomerados.
	Inf.		Serie Pizarrosa Basal: secuencia mixta volcánicoclástica y pizarrosa.
Devónico	Sup.	CVS	Rocas sedimentarias, generalmente pizarras, intercaladas con rocas ígneas principalmente volcánicas y subvolcánicas de composición ácida (riolitas y dacitas) y básicas (basaltos). Hacia el techo se presentan niveles discontinuos de sílex, lentejones carbonatados y sulfuros masivos polimetálicos. Se corona con mineralizaciones de óxidos de Mn, pizarras moradas y jaspe.
	Medio	Gr. PQ	Alternancia de pizarras o filitas y cuarcitas con características turbidíticas y lentes carbonatadas hacia el techo.

Entre las unidades que conforman la FPI, es el CVS la que reviste mayor importancia para el presente estudio ya que en ella se alojan los depósitos de sulfuros masivos polimetálicos, intercalados en las pizarras negras. Estos yacimientos de sulfuros, cuyas reservas originales se estiman en más de 1700 M de toneladas (Sáez *et al.*, 1999), han sido explotados desde tiempos romanos, si bien es a partir de la segunda mitad del siglo XIX que comienza la minería a gran escala, responsable de los niveles de contaminación actual de los ríos Tinto y Odiel.

Depresión del Guadalquivir

Esta unidad morfoestructural se corresponde con una cuenca alargada en sentido ENE-OSO, rellena por sedimentos marinos de composición siliciclástica y carbonatada de edad neógena (Baceta y Pendón, 1999). La estratigrafía de esta cuenta se subdivide en cuatro unidades litoestratigráficas que alcanzan en conjunto un espesor de 400 metros (Formación Calcarenitas de Niebla, Formación Arcillas de Gibraleón, Formación Arenas de Huelva y Formación Arenas de Bonares) y que son cubiertas en discordancia por conglomerados arenosos denominados Alto Nivel Aluvial (Pendón y Rodríguez Vidal, 1986)

Hidrogeología e Hidrología

Las cuencas de los ríos Tinto y Odiel atraviesan la provincia de Huelva en sentido predominantemente norte-sur labrando sus cauces sobre litologías de baja permeabilidad, que no permiten el desarrollo de acuíferos importantes (Olías *et al.*,

2010). Únicamente en la Sierra Morena, se desarrolla un acuífero asociado a procesos de karstificación que recibe el nombre de Acuífero Carbonatado de la Sierra.

La cuenca del río Tinto ocupa un área de 1646 km² y es alimentada por numerosos afluentes. Al llegar a la altura de San Juan del Puerto, el río Tinto pierde su carácter fluvial para conformar un estuario en el que se desarrollan las marismas del río Tinto.

La cuenca del río Odiel, como ya fue mencionado anteriormente, abarca una superficie de 2333 km² y está conformada por tres subcuencas principales: la del río Oraque, que ocupa un área de 612 km² con una red de drenaje de 178 km.; la del río Meca, con una superficie de 317 km² y una red de 178 km.; y la del Odiel propiamente dicha, cuya red de 614 km. se distribuye en un área de 1404 km² (Olías *et al.*, 2010). A la altura de Gibraleón, el río Odiel conforma un estuario denominado Paraje Natural Marismas del Odiel, declarado Reserva de la Biósfera por la UNESCO, en 1983.

Ambas cuencas reciben aporte únicamente de las precipitaciones de la zona, debido a la ausencia de acuíferos importantes, y sus caudales se encuentran regulados por embalses, represas y otras obras hidráulicas construidas con el fin de abastecer de agua a las poblaciones de la provincia y a las explotaciones mineras, cuando éstas se encontraban en actividad. Para el período comprendido entre los años 1980 y 2006, los caudales promedio de los ríos Tinto y Odiel fueron de 1,5 y 15 m³/s, respectivamente, mostrando grandes variaciones debido a la irregularidad de las precipitaciones (Olías *et al.*, 2010). Los mayores caudales se presentan entre los meses de octubre y abril, cuando las precipitaciones son mayores.

Metodología

Toma de muestras

A fin de lograr el objetivo planteado se tomaron muestras de aguas afectadas por drenaje ácido de minas, en dos sitios con diferente grado de contaminación. Una de ellas corresponde al drenaje ácido proveniente de la mina Cantareras (Muestra T), ubicada dentro de la cuenca hidrográfica del río Odiel. La otra fue recolectada en el río Tinto, en las proximidades de la localidad de Niebla (Muestra L).

En cada punto fueron medidos “in situ” los parámetros fisicoquímicos. Se tomaron 5 litros de agua y una muestra de 100 ml para análisis de cationes mediante ICP-OES (espectroscopía óptica de emisión con fuente de plasma acoplado por inducción). Esta última muestra fue filtrada en campo con filtros de acetato celulosa Sartorius de 0,20 μm de tamaño de poro y conservada a pH inferior a 2 con HNO_3 suprapur (Merk). Las muestras fueron conservadas en refrigeración hasta su análisis.

Parámetros físico-químicos

Los parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad eléctrica, temperatura, oxígeno disuelto y potencial redox) de las muestras originales y a lo largo de la experiencia fueron medidos mediante equipos portátiles Hanna Instruments Hi-9025 y Hi-9033, calibrados antes de cada medición. La calibración del pH-metro se realizó mediante soluciones buffer estándares de pH 4 y 7; mientras que el potencial redox (Eh) fue obtenido a través de un electrodo de platino, comprobado con soluciones buffer estándares de 220 y 468 mV, y corregido al electrodo de hidrógeno que se utiliza como estándar.

Ensayos de adición de potasio

En primer lugar, de cada muestra se tomaron tres alícuotas de 1 litro, obteniéndose así seis submuestras (T1, T2, T3B y L1, L2, L3B) (Figura 3 y Figura 4). La submuestra 3B de cada muestra fue dejada tal cual se obtuvo para utilizarla como blanco, mientras que a las otras se le añadieron diferentes reactivos que aportaran potasio a las soluciones. Los reactivos utilizados fueron sulfato de potasio *purísimo* (PANREAC), para las submuestras T1 y L1, e hidróxido de potasio 85% (PAREAC), para las submuestras T2 y L2. El K_2SO_4 se seleccionó por su capacidad de aportar iones

sulfato además de potasio y fue añadido en forma de sal sólida. El KOH permite a su vez compensar acidez generada por los precipitados y fue añadido en forma de disolución 3 molar.

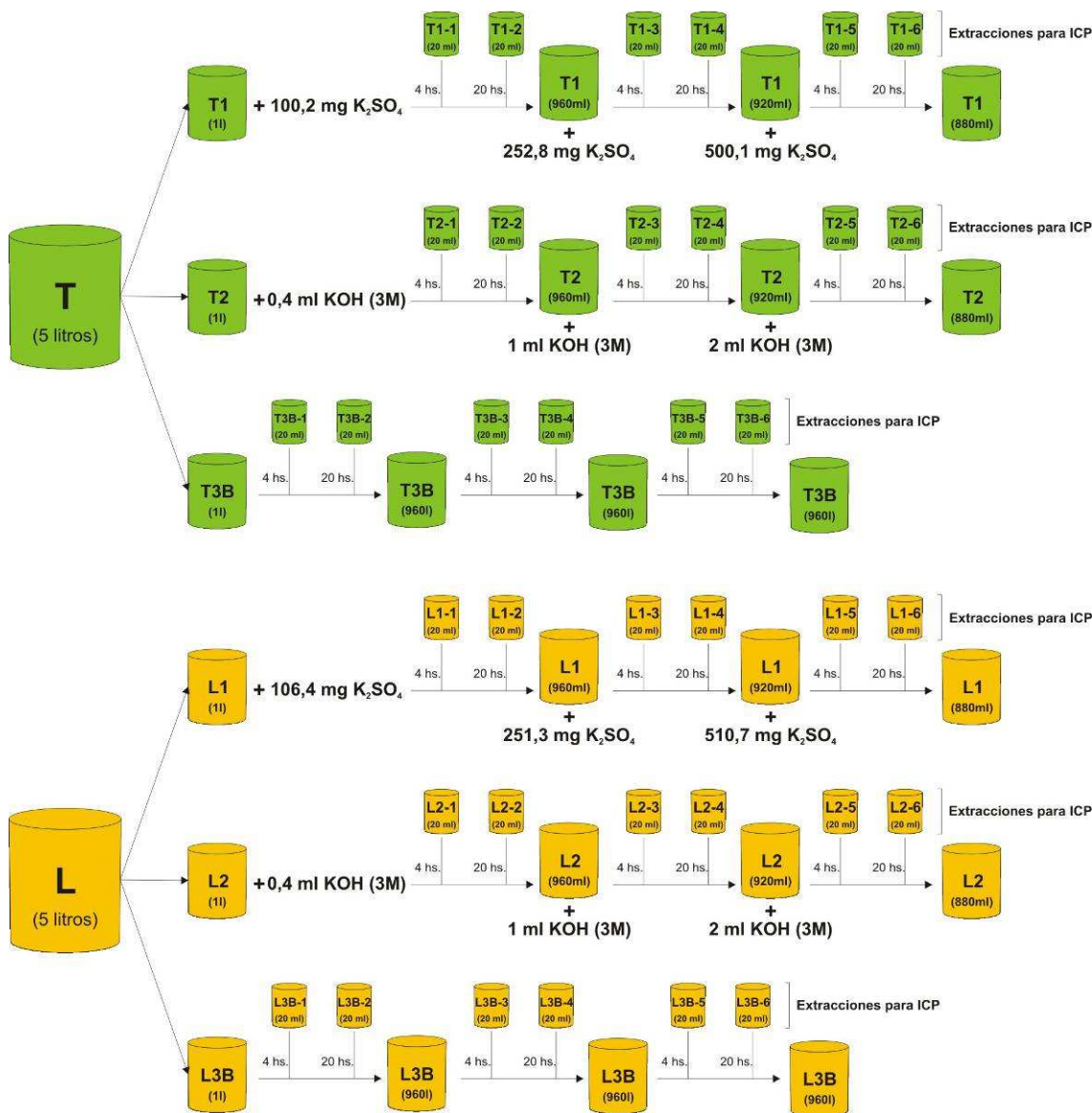


Figura 3. Esquema del tratamiento de adición de K de las muestras de agua

Los reactivos fueron agregados en tres etapas y en diferentes concentraciones (Figura 3). Una vez añadidos los reactivos en las submuestras T1, L1, T2 y L2 se pusieron en agitación junto con las submuestras blanco (T3B y L3B) durante aproximadamente cuatro horas (Figura 5). Al cabo de dicho tiempo se midieron los parámetros físico-químicos y se extrajeron 20 ml de cada submuestra para su análisis por ICP-OES. Posteriormente las muestras se dejaron reposar durante 20 horas y antes

de la nueva adición se midieron los parámetros físico-químicos y se tomaron otros 20 ml de cada submuestra.

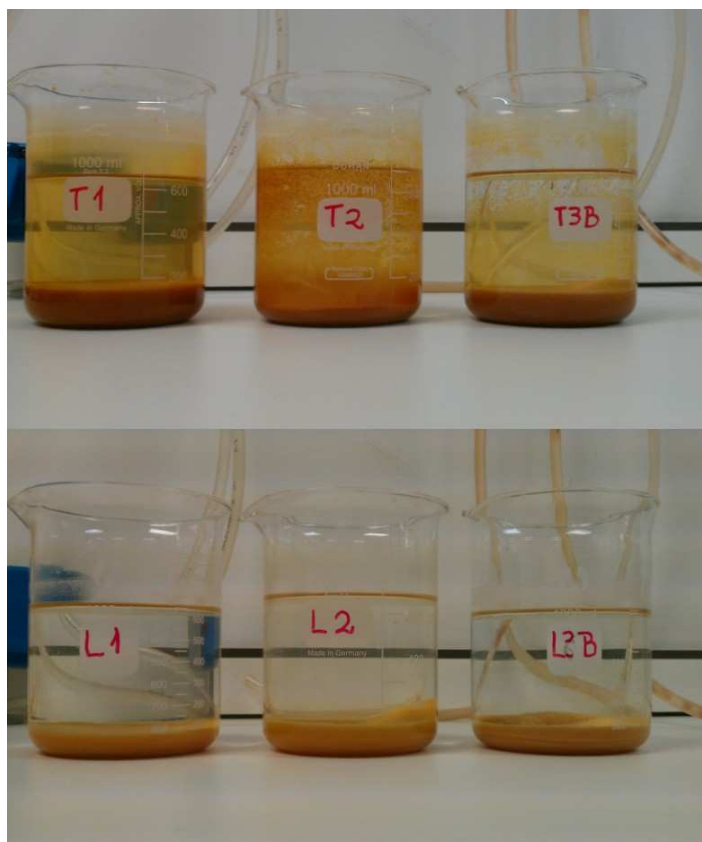


Figura 4. Submuestras T y L al final de la experiencia.



Figura 5. Submuestras en agitación

La Figura 3 y la Tabla 3 muestran los reactivos añadidos a las diferentes submuestras en las distintas etapas. Las muestras tomadas para el análisis por ICP fueron filtradas con filtro de 0.2 μm de tamaño de poro y aciduladas a $\text{pH} < 2$ con HNO_3 *suprapur* (MERK). Finalmente fueron conservadas en refrigeración (4 °C) hasta su análisis.

Tabla 3. Reactivos añadidos en cada etapa del ensayo de adición de K

Submuestra	Etapa	Fecha	Reactivos Añadidos		
			Cantidad	Reactivo	
T	T1	1	05/07/11	100.2 mg	K_2SO_4
	T2			0.4 ml	KOH (3M)
	T3B			-	-
L	L1			106.4 mg	K_2SO_4
	L2			0.4 ml	KOH (3M)
	L3B			-	-
T	T1	2	06/07/11	252.8 mg	K_2SO_4
	T2			1 ml	KOH (3M)
	T3B			-	-
L	L1			251.3 mg	K_2SO_4
	L2			1 ml	KOH (3M)
	L3B			-	-
T	T1	3	07/07/11	0.5107 mg	K_2SO_4
	T2			2 ml	KOH (3M)
	T3B			-	-
L	L1			0.5001 mg	K_2SO_4
	L2			2 ml	KOH (3M)
	L3B			-	-

Ensayos de neutralización

Tras finalizar las adiciones se procedió a realizar la neutralización de las seis submuestras mediante valoración. Par la muestra T1 se utilizó una solución 3 molar de hidróxido de sodio, mientras que para las muestras T3B, L1 y L3B se utilizó el mismo reactivo pero con una concentración 1,5 molar y para las muestras T2 y L2 se utilizó una solución 1,5 molar de hidróxido de potasio. Cada submuestras fue valorada por separado y de cada una se extrajeron 20 ml a diferentes valores de pH, para su análisis por ICP-OES. Cada muestra fue acidulada ($\text{pH} < 2$) y conservada en frío (4 °C) como anteriormente se ha descrito. En cada extracción se midieron los parámetros fisicoquímicos. En la Tabla 4 se presentan los reactivos añadidos a cada submuestras durante la neutralización.

Tabla 4. Reactivos añadidos durante la neutralización

Submuestra	pH	Reactivos (Mol/L)	
T1	T1-6	1.74	0.000
	T1-7	3.48	0.037
	T1-8	6.30	0.058
	T1-9	8.94	0.064
T2	T2-6	1.72	0.011
	T2-7	2.63	0.028
	T2-8	3.21	0.041
	T2-9	8.76	0.089
T3B	T3B-6	1.72	0.000
	T3B-7	3.33	0.037
	T3B-8	6.13	0.058
	T3B-9	8.23	0.063
L1	L1-6	1.92	0.000
	L1-7	3.30	0.008
	L1-8	6.52	0.020
	L1-9	8.84	0.022
L2	L2-6	3.52	0.011
	L2-7	7.80	0.020
	L2-8	9.03	0.023
L3B	L3B-6	1.81	0.000
	L3B-7	3.03	0.007
	L3B-8	7.73	0.021
	L3B-9	8.86	0.022

Análisis por ICP-OES

Las concentraciones de metales disueltos en las muestras de agua, extraídas en las diferentes etapas del ensayo, fueron determinadas mediante ICP-OES con un equipo marca Jobin Yvon ULTIMA 2. Dichos análisis fueron realizados en la unidad de análisis químico de los Servicios Centrales de Investigación de la Universidad de Huelva. Los elementos analizados por este método se presentan en la Tabla 5. Entre todas las muestras tomadas se seleccionaron 47 para su análisis en función de los cambios en los parámetros físico-químicos.

Tabla 5. Elementos analizados mediante ICP-OES

Al	Mg
As	Mn
Ca	Na
Cd	Ni
Co	Pb
Cu	S
Fe	Si
K	Zn

La concentración de sulfatos para las muestras afectadas fue determinada a partir de la relación entre los pesos moleculares del ión SO_4^{2-} y el S total medido mediante ICP-OES ya que todo el azufre de estas muestras afectadas por drenajes ácidos se encuentra en forma de sulfatos procedente de la oxidación de la pirita.

Los límites de detección fueron calculados a partir de la media de la desviación estándar de 10 blancos, y fueron menores de 0.1 mg/L para Al, Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, Na, S, Si, K y Zn; y menores de 3 $\mu\text{g/L}$ para Ni, Pb, As, Cd y Co.

Modelización geoquímica

A partir de los resultados obtenidos de los análisis químicos y los parámetros físico-químicos medidos en cada etapa de los ensayos, se procedió a realizar la modelización de las soluciones a partir del *software* PHREEQC. Para ello se utilizó la base de datos WATEQ4F (Ball y Nordstrom, 1991) que el programa tiene incorporada por defecto. Dado que dicha base de datos no incluye al mineral schwermanita, este fue incorporado en el *input* como una “*PHASE*” con la reacción que se muestra en la ecuación 8 y un $\log_k=10,5$ propuesto por Yu *et al.* (1999).

Al modelar las neutralizaciones, y con el objetivo de alcanzar valores de pH similares en todas las de las soluciones, se utilizaron diferentes cantidades de reactivos. Para las submuestras L1, L2 y L3B se consideró la incorporación de 0.025 moles de reactivo en 100 pasos, mientras que para las submuestras T1 y T3B se utilizaron 0.4 moles y para la T2 0.07.

Resultados y Discusiones

En este apartado se exponen los resultados obtenidos tanto de los parámetros físico-químicos medidos en laboratorio, como de los análisis de ICP-OES.

Parámetros físico-químicos

A continuación, en la Tabla 6 se listan las muestras que han sido extraídas en las diferentes etapas del ensayo para ser analizadas por ICP-OES. Así mismo, se detallan los valores de pH, conductividad eléctrica (CE), temperatura (T), Eh y contenido de oxígeno (únicamente se midieron durante la toma de muestras en el campo).

Tabla 6. Detalle de las muestras extraídas para ICP-OES y sus parámetros físico-químicos. En verde claro se muestran los datos de adiciones de K y en amarillo claro los de neutralización.

Mina	Muestra	pH	CE	T	Ec	Eh	pE	Ox	Mina	Muestra	pH	CE	T	Ec	Eh	pE	Ox		
Cantareras	T _{campo}	2.03	5.08	22.1	463	713	12	2,94	Tinto	L _{campo}	2.17	4.02	28.0	547	803	13.6	6,58		
	T _{lab}	2.34	4.64	25.5	502	756	12.8	-		L _{lab}	2.37	3.79	23.7	565	817	13.8	-		
	T1	T1-1	1.89	4.68	27.2	520	775	13.1		-	L1	L1-1	1.99	3.89	25.6	574	828	14	-
		T1-2	1.76	4.56	24.3	644	897	15.1		-		L1-2	1.84	3.98	24.1	582	834	14.1	-
		T1-3	1.86	5.13	26.4	645	900	15.2		-		L1-3	1.93	4.38	25.6	586	840	14.2	-
		T1-4	1.83	5.33	24.0	649	901	15.2		-		L1-4	1.92	4.58	23.4	589	841	14.2	-
		T1-5	1.84	6.25	26.9	654	909	15.4		-		L1-5	1.96	5.43	26.5	604	859	14.5	-
		T1-6	1.74	6.55	23.9	641	893	15.1		-		L1-6	1.92	5.60	23.9	617	869	14.7	-
		T1-7	3.48	8.03	-	-	-	-		-		L1-7	3.30	5.08	-	-	-	-	-
		T1-8	6.30	8.60	-	-	-	-		-		L1-8	6.52	5.79	-	-	-	-	-
		T1-9	8.94	9.38	-	-	-	-		-		L1-9	8.84	4.88	-	-	-	-	-
		T1-10	6.37	8.89	-	-	-	-		-		L1-10	6.08	5.27	-	-	-	-	-
	T2	T2-1	1.89	4.66	25.7	520	774	13.1		-	L2	L2-1	2.13	3.61	25.9	575	829	14	-
		T2-2	1.68	4.69	24.7	653	906	15.3		-		L2-2	1.94	3.81	23.9	582	834	14.1	-
		T2-3	1.82	4.96	25.9	653	907	15.3		-		L2-3	2.21	3.76	25.6	580	834	14.1	-
		T2-4	1.79	5.31	24.2	663	915	15.5		-		L2-4	2.14	3.88	23.5	578	830	14	-
		T2-5	1.81	5.61	25.8	666	920	15.5		-		L2-5	3.59	3.76	26.0	566	820	13.9	-
		T2-6	1.72	5.40	24.3	653	906	15.3		-		L2-6	3.52	3.87	29.8	570	828	14	-
		T2-7	2.63	6.68	-	-	-	-		-		L2-7	7.80	4.60	-	-	-	-	-
		T2-8	3.21	7.30	-	-	-	-		-		L2-8	9.03	4.82	-	-	-	-	-
		T2-9	8.76	9.90	-	-	-	-		-		L2-10	6.3	4.53	-	-	-	-	-
		T2-10	6.29	8.79	-	-	-	-		-		L3B	L3B-1	2.02	3.76	27.1	573	828	14
	T3B	T3B-1	1.98	4.54	25.6	523	777	13.1		-	L3B-2		1.82	3.97	23.9	580	832	14.1	-
		T3B-2	1.75	4.39	24.2	655	907	15.3		-	L3B-3		1.92	3.84	26.6	588	843	14.2	-
		T3B-3	1.80	4.40	25.7	660	914	15.4		-	L3B-4		1.92	4.03	23.5	589	841	14.2	-
		T3B-4	1.79	4.72	23.9	668	920	15.5		-	L3B-5		1.93	4.07	27.1	609	864	14.6	-
		T3B-5	1.75	4.81	26.1	677	931	15.7		-	L3B-6		1.81	4.25	23.7	616	868	14.7	-
		T3B-6	1.72	5.04	24.0	662	914	15.4		-	L3B-7		3.03	2.89	-	-	-	-	-
		T3B-7	3.33	6.53	-	-	-	-		-	L3B-8		7.73	3.56	-	-	-	-	-
		T3B-8	6.13	8.16	-	-	-	-		-	L3B-9		8.86	3.62	-	-	-	-	-
T3B-9		8.23	8.50	-	-	-	-	-	L3B-10	6.47	3.99		-	-	-	-	-		
T3B-10		5.95	7.76	-	-	-	-	-											

(CE: mS/cm; T: °C; Ec y Eh: mV; pE: V; Ox: ppm)

En dicha tabla, se observa que durante los ensayos de adición de K (muestras indicadas con verde claro en la tabla 6), los pH disminuyen desde 2.3 hasta un mínimo

de 1.7 excepto en el caso de la muestra del río Tinto (L2), tratada con KOH, donde el pH disminuye hasta 1.9 con la primera adición para después empezar a aumentar hasta 3.5. Esta disminución en el pH probablemente se debe a la liberación de protones en el proceso de precipitación de oxihidroxidos de Fe tal y como se encuentra reflejado en la ecuación (4) en el apartado de introducción. En este caso, y en función del rango de pH obtenido, lo más probable es que la disminución de pH se deba a la precipitación de jarosita potásica (Bigam et al., 1996b).

Con respecto a la variación de la conductividad eléctrica se observa un aumento en todos los casos debido a las adiciones de potasio (excepto en las muestras que se dejaron como blanco).

A fin de analizar las variaciones en el comportamiento del pH durante las neutralizaciones, en relación de los diferentes reactivos añadidos durante el ensayo de adiciones de K, se realizaron las gráficas que se muestran en la Figura 6 y en la Figura 7.

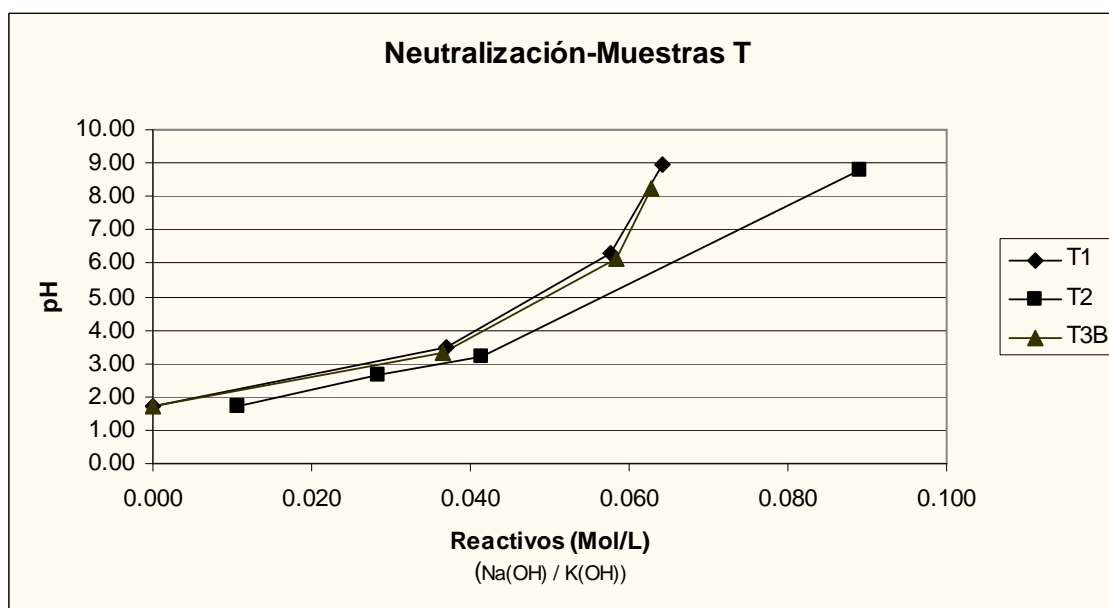


Figura 6. Variaciones de pH de las submuestras T durante la neutralización

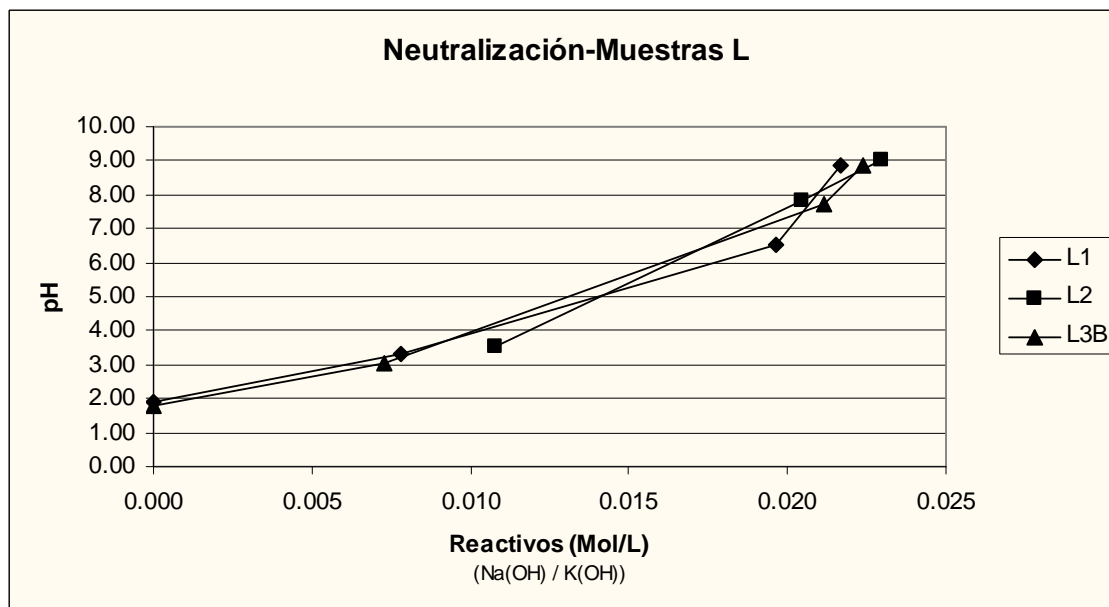


Figura 7. Variaciones de pH de las submuestras L, durante la neutralización

Como puede observarse en la Figura 6, los valores de pH de las muestras T presentan comportamientos marcadamente diferentes, de acuerdo al compuesto de K utilizado durante la primera parte del ensayo. Las submuestra T1, a la cual se le añadió K_2SO_4 , y T3B presenta una pendiente más elevada evidenciando que se alcanzan valores de pH alcalinos con menores cantidades de NaOH (3M), en comparación con la submuestra T2, tratada con KOH (1,5M).

La Figura 7 muestra el comportamiento para las muestras L. En este caso es la submuestra tratada con KOH la que alcanza valores de pH ligeramente más elevados con la menor cantidad de reactivo, mientras que las submuestras L1 y L3B precisan cantidades similares.

Elementos disueltos

De las muestras tomadas en las diferentes etapas del ensayo, se seleccionaron algunas para ser analizadas por ICP-OES. Para la selección se tuvieron en cuenta los parámetros físico-químicos.

Los resultados de los análisis se presentan en la Tabla 7, mientras que en la Figura 8 y en la Figura 9 pueden observarse una gráfica de las concentraciones iniciales de las dos muestras tomadas.

Tabla 7. Resultados de análisis ICP-OES

Mina	Muestra	Al	As	Ca	Cd	Co	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	Pb	SO ₄ ²⁻	Si	Zn		
		mg/L	µg/L	mg/L	µg/L	µg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	µg/L	mg/L	µg/L	µg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	
Cantareras	T _{lab}	197.0	2418	33	<15.0	2029	105	925	3	48	4000	16	501	90	3474	38.0	3.4		
	T1	T1-2	204.0	2435	34	14	2110	110	962	69	49	4203	18	503	90	3825	39.0	3.6	
		T1-6	216.0	1983	35	15	2215	111	903	497	52	4393	18	537	58	4680	41.0	3.8	
		T1-7	166.0	n.d	35	16	2082	98	3	491	50	3758	925	502	n.d.	3939	33.0	3.6	
		T1-8	0.1	n.d	33	<0.36	1186	0	n.d.	481	44	2614	1418	255	n.d.	4146	6.9	0.3	
		T1-9	2.6	n.d	20	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	488	24	36	1516	n.d.	n.d.	4278	0.3	n.d.	
		T1-10	0.4	n.d	21	n.d.	<0.37	n.d.	n.d.	545	31	10	1714	n.d.	n.d.	4824	0.3	n.d.	
	T2	T2-1	197.0	2173	34	14	2110	103	922	49	51	4174	17	504	95	3633	38.0	3.5	
		T2-2	203.0	1640	33	15	2133	105	865	49	51	4206	17	500	89	3807	39.0	3.6	
		T2-3	200.0	1149	34	16	2115	107	778	164	51	4104	17	503	78	3597	39.0	3.6	
		T2-4	211.0	974	35	16	2182	114	795	166	51	4330	17	525	82	3840	40.0	3.6	
		T2-5	208.0	467	34	16	2179	110	620	419	50	4182	18	517	75	3837	40.0	3.7	
		T2-6	214.0	424	35	16	2187	111	607	415	51	4428	18	535	92	3825	41.0	3.7	
		T2-7	203.0	123	34	17	2122	105	291	1153	50	4180	23	512	75	3519	39.0	3.6	
		T2-8	193.0	n.d	33	15	2113	102	12	1487	46	3909	25	498	56	3486	38.0	3.5	
		T2-9	1.9	n.d	22	n.d.	7	n.d.	n.d.	2594	25	78	41	n.d.	<15	3462	0.4	n.d.	
		T2-10	0.2	n.d	25	n.d.	6	n.d.	n.d.	2776	34	63	53	n.d.	n.d.	3918	0.5	n.d.	
	T3B	T3B-1	202.0	2599	33	16	2076	105	943	5	49	3973	17	491	93	3603	37.0	3.4	
		T3B-2	202.0	2500	35	12	2093	105	929	4	51	4226	17	507	86	3714	39.0	3.6	
		T3B-6	222.0	1998	35	15	2265	113	952	4	53	4417	17	531	111	3933	42.0	3.8	
		T3B-7	173.0	n.d	35	16	2124	101	4	11	50	3750	913	502	n.d.	3417	35.0	3.6	
		T3B-8	<0,05	n.d	31	n.d.	1020	0	n.d.	17	41	2341	1381	221	n.d.	3507	6.5	0.3	
		T3B-9	0.6	n.d	25	n.d.	15	n.d.	n.d.	36	32	163	1504	11	n.d.	3678	0.5	n.d.	
		T3B-10	0.1	n.d	27	n.d.	13	n.d.	n.d.	52	41	105	1653	n.d.	n.d.	4086	0.5	n.d.	
	Tinto	L _{lab}	104.0	n.d	81	118	654	27	104	5	103	8534	48	168	145	1773	15.0	27.0	
		L1	L1-2	104.0	n.d	86	124	661	27	100	58	107	8694	49	169	144	1830	16.0	27.0
			L1-6	106.0	n.d	88	123	657	27	105	473	108	8742	48	168	134	2499	16.0	29.0
			L1-7	102.0	n.d	88	122	638	26	2	453	101	8080	243	164	106	2373	15.0	28.0
			L1-8	0.1	n.d	81	61	317	n.d.	n.d.	456	100	6860	501	79	n.d.	2355	3.5	2.3
			L1-9	2.7	n.d	80	<2.40	<0.34	n.d.	n.d.	462	85	1653	564	n.d.	n.d.	2439	0.4	n.d.
L1-10			0.2	n.d	90	3	3	n.d.	n.d.	514	99	2003	636	n.d.	n.d.	2709	0.8	0.0	
L2		L2-1	100.0	n.d	87	122	638	26	98	49	104	8324	46	161	131	1743	15.0	27.0	
		L2-2	106.0	n.d	85	125	670	28	97	48	105	8524	49	169	150	1836	15.0	28.0	
		L2-3	103.0	n.d	85	124	651	27	49	167	109	8681	49	163	139	1908	16.0	29.0	
		L2-4	107.0	n.d	86	126	653	28	42	167	110	8977	51	168	151	1806	16.0	28.0	
		L2-5	89.0	n.d	85	124	647	26	0	403	106	8612	49	163	104	1812	15.0	28.0	
		L2-6	88.0	n.d	85	132	645	26	0	403	102	8592	50	167	98	1845	15.0	29.0	
		L2-7	0.9	n.d	81	4	12	n.d.	n.d.	923	72	1827	56	7	<15	1839	0.8	0.0	
		L2-8	4.8	n.d	79	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1016	54	340	61	n.d.	n.d.	1785	0.4	n.d.	
		L2-10	0.4	n.d	87	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1118	60	417	70	n.d.	n.d.	1992	0.6	n.d.	
		L3B	L3B-1	100.0	n.d	84	122	646	27	96	5	105	8620	48	163	155	1722	15.0	27.0
L3B-2			102.0	n.d	88	124	652	28	100	5	111	8740	51	164	137	1773	16.0	28.0	
L3B-6			115.0	n.d	91	132	683	29	107	7	113	9450	53	175	152	1992	16.0	30.0	
L3B-7			107.0	n.d	88	125	669	27	6	n.d.	109	8691	238	172	126	1902	16.0	30.0	
L3B-8	50.0		n.d	83	59	321	12	44	17	96	5682	564	85	68	1848	7.6	12.0		
L3B-9	3.1		n.d	77	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	20	83	1027	584	n.d.	n.d.	1845	0.4	n.d.		
L3B-10	0.3	n.d	91	<2	n.d.	n.d.	n.d.	31	89	1108	656	n.d.	n.d.	2025	0.8	0.0			

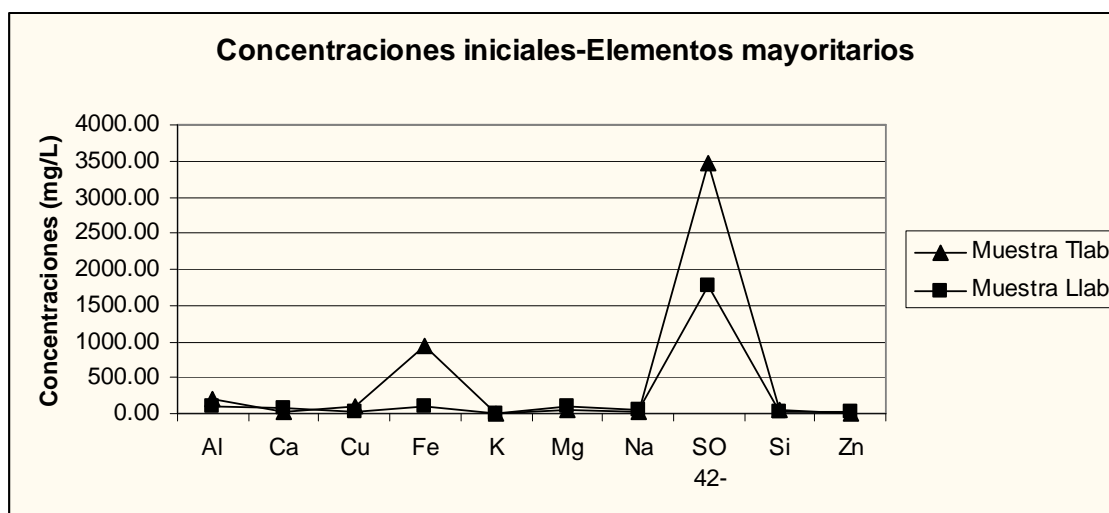


Figura 8. Concentraciones iniciales de elementos mayoritarios de las muestras T y L.

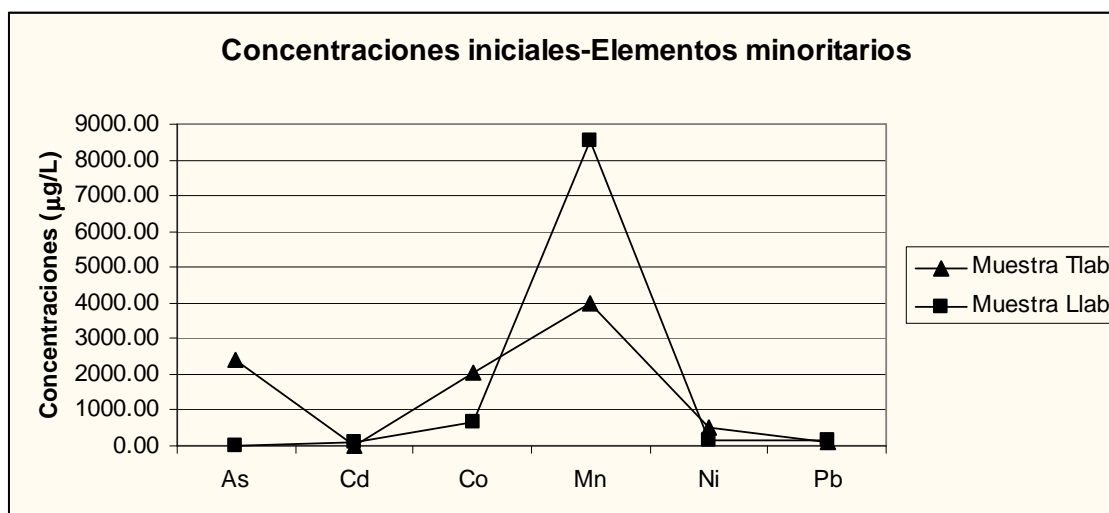


Figura 9. Concentraciones iniciales de elementos minoritarios de las muestras T y L.

Tanto la Tabla 7 como la Figura 8 y la Figura 9 dejan en evidencia que la muestra T, presenta mayores niveles de contaminación, con concentraciones más elevadas de Fe, SO₄²⁻ y As. Únicamente el Mn se encuentra en mayor proporción en la muestra L.

Etapa de adición de K

A fin de verificar si se produjo la precipitación de jarosita durante los ensayos de adición de K, se han calculado las concentraciones teóricas que deberían poseer las muestras al concluir dichas adiciones. Estos cálculos se realizaron considerando las cantidades de SO₄²⁻ y K⁺ añadidas y sumando a esos valores las concentraciones iniciales de las muestras (teniendo en cuenta el volumen de muestra que quedaba tras

cada extracción). En la Tabla 8 se muestran las cantidades de reactivo añadidas, las concentraciones de las muestras iniciales y finales obtenidas por ICP y las concentraciones teóricas calculadas. Para las muestras L se han considerado como concentraciones iniciales los valores correspondientes a la muestra L_{lab}, mientras que para las muestras T se ha tomado como concentración inicial de SO₄²⁻ el valor correspondiente a la muestra T3B-1 y para el K⁺ un valor promedio entre T_{lab} y T3B-1, ya que el valor de sulfatos de la muestra T_{lab} parece estar subestimado (Tabla 7).

Tabla 8. Concentraciones de SO₄²⁻ y K⁺ añadidas, analizadas por ICP-OES y teóricas.

Submuestra	Reactivo añadido				Concent. Analizada		Concent. Teórica	
	(mMol/L)				mMol/L		mMol/L	
	K ₂ SO ₄	KOH	SO ₄ ²⁻	K ⁺	SO ₄ ²⁻	K ⁺	SO ₄ ²⁻	K ⁺
T _i	-	-	-	-	37.5	0.11	-	-
T1-6	5.271	-	5.271	10.543	48.719	12.710	42.771	10.653
T2-6	-	11.070	-	11.070	39.818	10.613	-	11.180
L _i	-	-	-	-	18.457	0.123	-	-
L1-6	5.205	-	5.205	10.411	26.015	12.097	23.662	10.533
L2-6	-	11.070	-	11.070	19.206	10.306	-	11.193

Si se produce la precipitación de jarosita los valores teóricos deberían ser mayores a los obtenidos por ICP-OES, indicando que durante el ensayo se han eliminado SO₄²⁻ y K⁺ de la solución, para pasar a formar parte de esta nueva fase sólida. En caso de no producirse precipitación los valores debería ser iguales, ya que todo el SO₄²⁻ y el K⁺ añadidos permanecerían en solución.

Sin embargo, como puede observarse en la Tabla 8, los valores teóricos para las muestras T1-6 y L1-6, son mayores que los analizados, lo cual estaría evidenciando posibles imprecisiones analíticas en los resultados de laboratorio. Otra explicación a este hecho podría ser la disolución de partículas coloidales de oxihidroxisulfatos que han pasado a través del filtro de 0,20 μm de tamaño de poro. En cualquier caso, lo que parece evidente es que no es posible evidenciar estequiométricamente la precipitación de jarosita durante el proceso de adición de potasio aunque así lo indica la disminución de pH descrita en el apartado anterior. En adición, las muestras T2-6 y L2-6 muestran concentraciones analizadas de K menores a las teóricas lo que permite inferir una posible precipitación de jarosita.

En relación al comportamiento del resto de los elementos durante esta primera etapa de adición de K, los únicos elementos que disminuyen en concentración son Fe y As en la muestra T2 y Fe en la muestra L2. Teniendo en cuenta que las concentraciones

de sulfato y potasio no disminuyen, se podría pensar en precipitación de ferrihidrita, aunque a valores próximos a pH 2, esto no parece posible (ver figura 1).

Etapas de neutralización

Para un análisis del comportamiento de los metales en solución a lo largo de la neutralización, se realizaron diferentes gráficos que permitieran observar variaciones en las concentraciones conforme aumentan los valores de pH de las soluciones (Figura 10 y Figura 11).

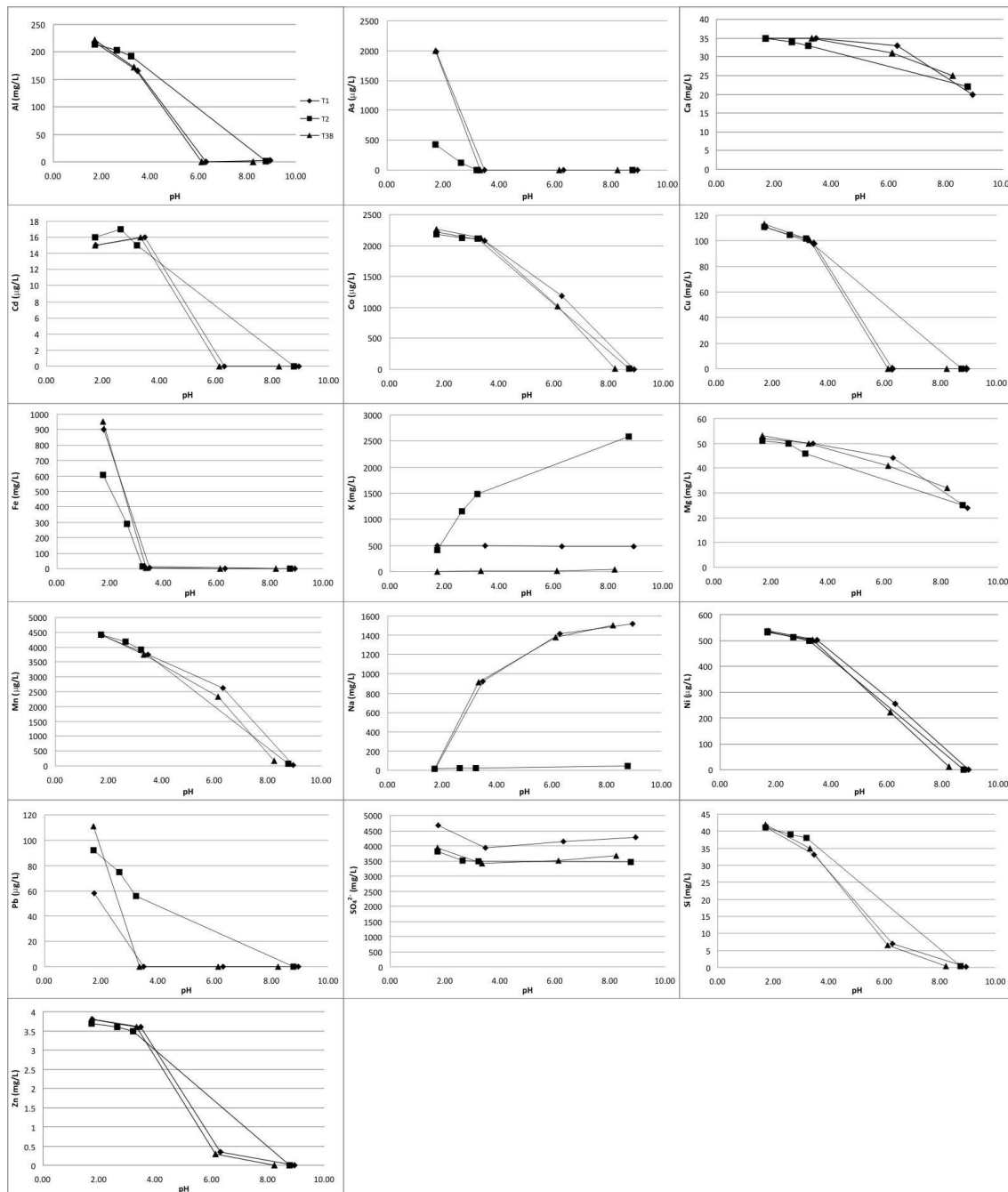


Figura 10. Comportamiento de los diferentes elementos durante la neutralización de las muestras de mina cantareras (T) en función del pH.

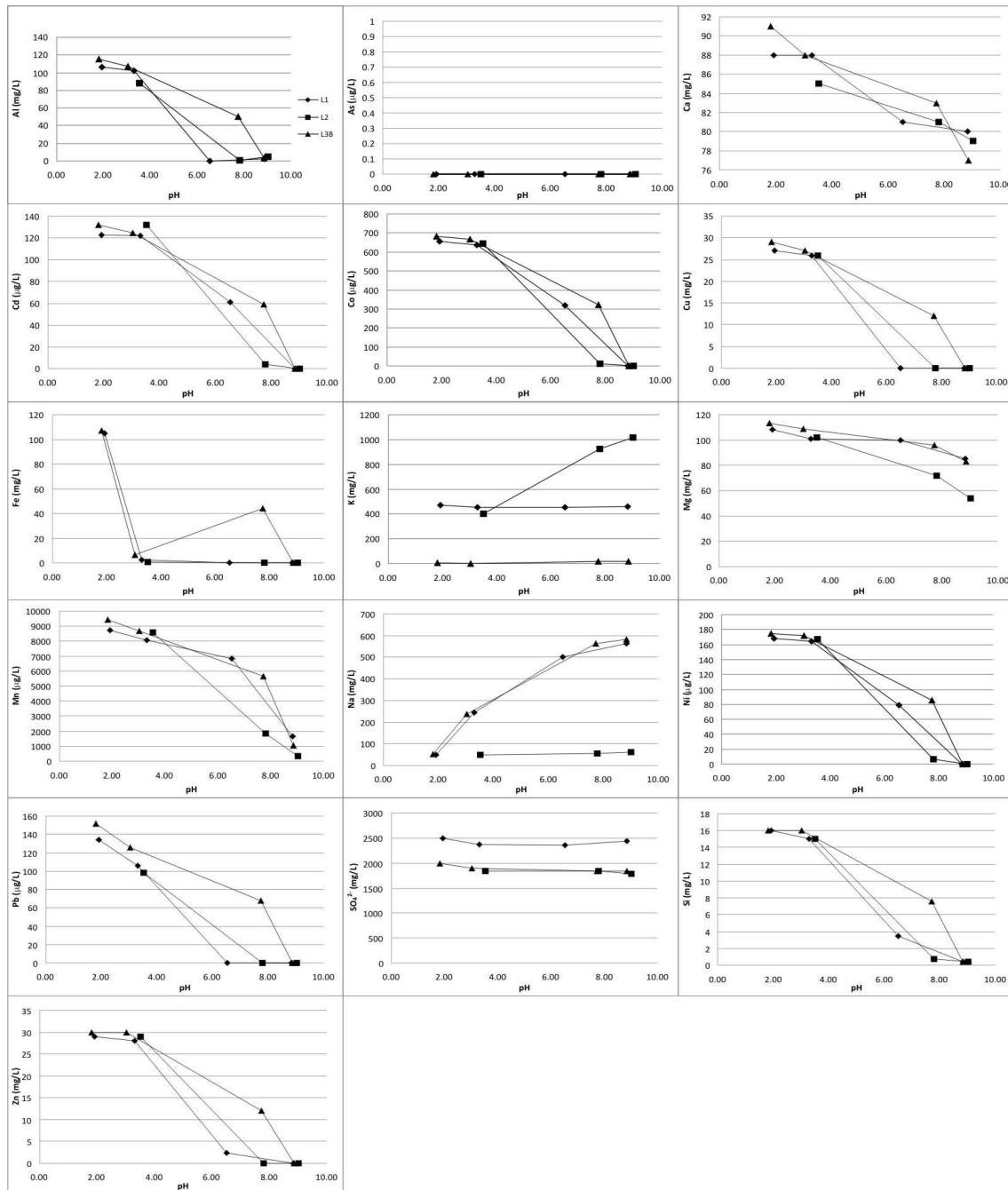


Figura 11. Comportamiento de los diferentes elementos durante la neutralización de las muestras del río Tinto (L) en función del pH.

Como puede observarse, en general la presencia de metales en las soluciones disminuye durante la neutralización alcanzando valores muy bajos e incluso indetectables. Son excepción a este comportamiento el Na, el K y el SO₄²⁻. El Na aumenta durante la neutralización en las muestras T1, T3B, L1 y L3B, debido a que estas muestras se valoraron con NaOH, mientras que en las muestras T2 y L2, que han sido valoradas con KOH, se mantiene constante. Por la misma razón, el K permanece constante en las muestras T1, T3B, L1 y L3B, mientras que en las T2 y L2 se produce

un aumento. El SO_4^{2-} permanece relativamente constante en todas las muestras durante la neutralización, aunque se observa mayores valores para las muestras T1 y L1, pues en las primeras etapas del ensayo a estas muestras se les añadió K_2SO_4 .

En las Figura 10 y Figura 11 se observa también que el comportamiento de los metales en función de las variaciones de pH, no presenta diferencias muy marcadas entre las diferentes submuestras, siendo los metales eliminados a valores de pH similares. Se puede interpretar a partir de esto que las adiciones de diferentes compuestos de K no modifican la movilidad de los metales en relación al pH.

Otro análisis posible del comportamiento de los metales es considerar sus variaciones en relación a la cantidad de agente neutralizante añadido como se muestra en la Figura 12 y en la Figura 13.

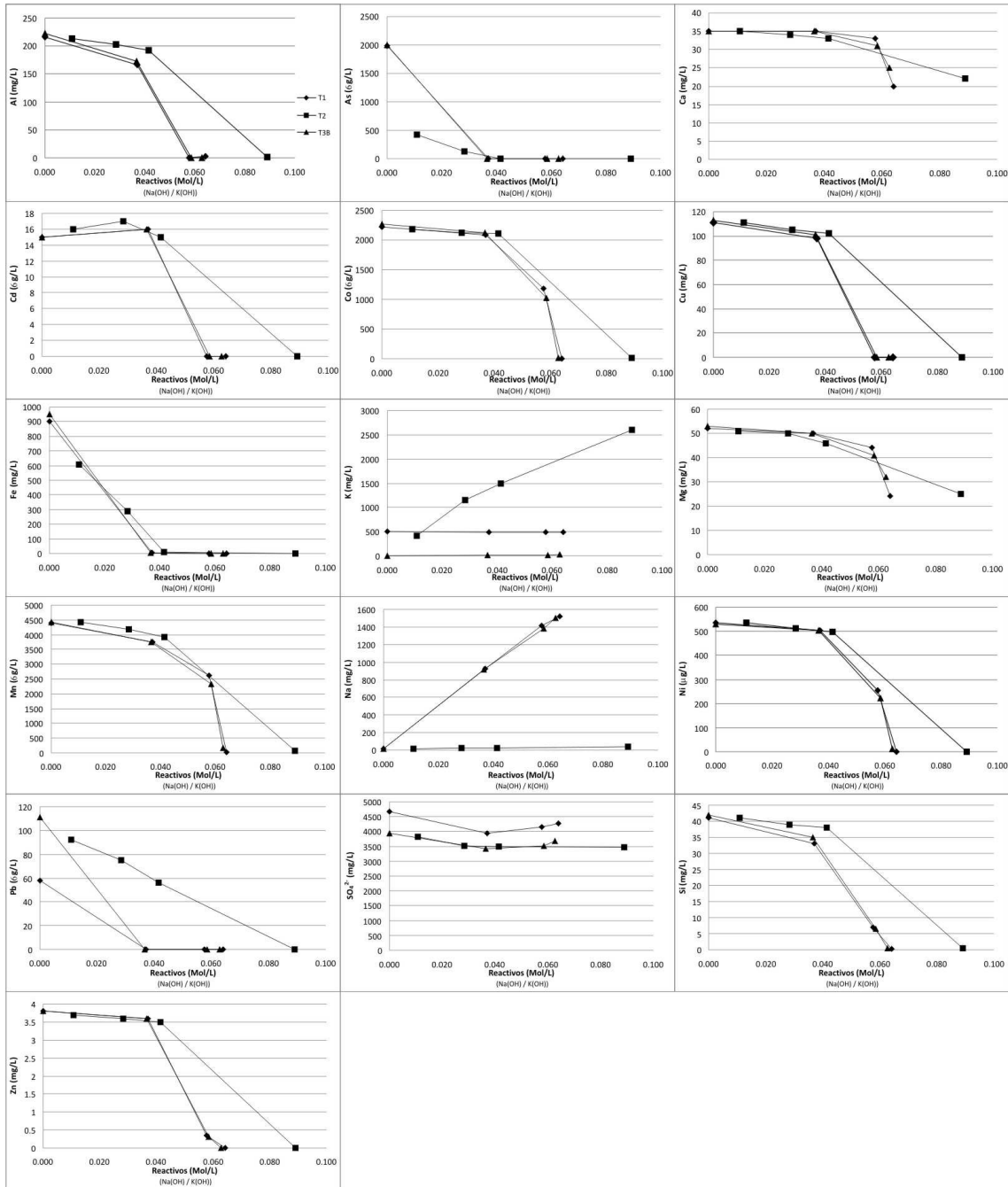


Figura 12. Comportamiento de metales durante la neutralización de las muestras T en relación al reactivo

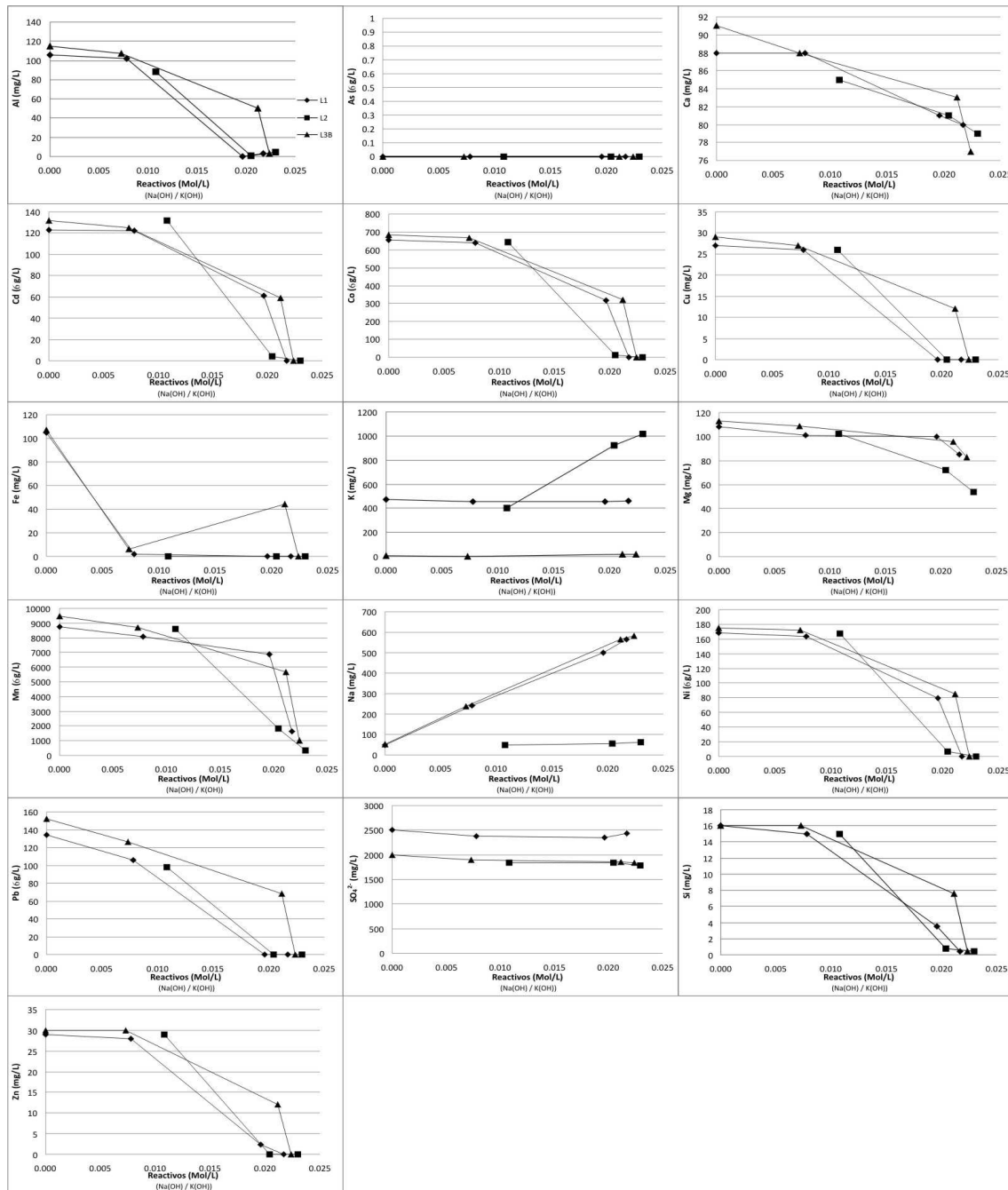


Figura 13. Comportamiento de metales durante la neutralización de las muestras L en relación al reactivo

La Figura 12 muestra que los metales de las submuestras T1 y T3B son eliminados con menores cantidades de NaOH añadido, mientras que en la submuestras T2 es necesario agregar más cantidades de KOH.

Para las muestras L (Figura 13), puede decirse a modo general que en las tres submuestra los metales son eliminados con cantidades similares de reactivo.

Modelización geoquímica

Mediante el *software* PHREEQC se realizó la modelización de las soluciones durante los ensayos de neutralización.

En primer lugar se llevó a cabo una especiación a fin de analizar las especies de Fe presentes en las soluciones utilizadas para la valoración (T1-6, T2-6, T3B-6, L1-6, L2-6, L3B-6). Los resultados se presentan en la Tabla 9 donde pueden observarse las concentraciones de las diferentes especies de Fe.

Tabla 9. Concentraciones de las diferentes especies de Fe presentes en las muestras utilizadas para la neutralización.

Especie	Concentraciones en Submuestra (mMol/L)					
	T1-6	T2-6	T3B-6	L1-6	L2-6	L3B-6
Fe(2)	3.38E-06	2.18E-06	4.03E-06	1.79E-07	8.71E-09	4.92E-07
Fe ⁺²	3.21E-06	2.07E-06	3.88E-06	1.36E-07	6.39E-09	4.68E-07
FeSO ₄	1.44E-07	9.59E-08	1.23E-07	3.87E-08	2.32E-09	2.12E-08
FeHSO ₄ ⁴⁺	2.27E-08	1.56E-08	2.04E-08	3.92E-09	5.8E-12	2.76E-09
FeHCO ₃ ³⁺	4.28E-14	2.71E-14	2.04E-08	2.91E-15	5.66E-15	7.78E-15
FeOH ⁺	2.83E-14	1.79E-14	3.24E-14	1.92E-15	3.74E-15	5.14E-15
FeCO ₃	2.01E-20	1.23E-20	2.19E-20	2.13E-21	1.67E-19	4.41E-21
Fe(3)	1.62E+01	1.09E+01	1.71E+01	1.89E+00	5.39E-03	1.92E+00
FeSO ₄ ⁺	8.60E+00	5.93E+00	7.74E+00	1.49E+00	2.20E-03	1.05E+00
Fe ⁺³	5.38E+00	3.55E+00	6.84E+00	1.43E-01	1.78E-03	6.34E-01
Fe(SO ₄) ₂ ⁻²	9.02E-01	6.25E-01	1.09E+00	1.24E-01	1.02E-03	1.31E-01
FeHSO ₄ ⁺²	8.89E-01	5.81E-01	8.45E-01	9.53E-02	2.21E-04	8.65E-02
FeOH ⁺²	1.63E-01	8.44E-02	2.42E-01	3.80E-02	1.64E-04	1.39E-02
Fe(OH) ²⁺	1.23E-01	6.27E-02	7.94E-02	5.25E-04	3.4E-06	2.89E-03
Fe ₂ (OH) ₂ ⁺⁴	7.72E-03	4.88E-03	8.85E-03	2.44E-04	4.79E-07	1.40E-03
Fe ₃ (OH) ₄ ⁺⁵	1.95E-03	4.42E-04	3.40E-03	1.68E-07	4.79E-07	5.31E-06
Fe(OH) ₃	4.15E-08	2.54E-08	4.52E-08	4.39E-09	5.74E-10	9.11E-09
Fe(OH) ⁴⁻	2.73E-15	1.58E-15	2.86E-15	4.26E-16	1.31E-12	6.86E-16

En la tabla anterior se observa que el Fe se encuentra presente mayormente con estado de oxidación +3 en todas las muestras y que las especies predominantes son FeSO₄⁺ y el Fe³⁺.

Asimismo, se modeló la neutralización de las soluciones a fin de analizar la posible precipitación de minerales conforme se añadía NaOH o KOH, según la solución. Para ello se realizaron dos modelos: en uno se consideró a la solución en equilibrio tanto con jarosita como con shwermanita (modelo JyS), mientras que en el otro sólo se consideró el equilibrio con jarosita (modelo J).

En las Figura 14 a Figura 19 se observan la evolución de las concentraciones de algunos elementos en función del pH según los valores obtenidos de ambos modelos así como los resultados analíticos obtenidos mediante ICP-OES.

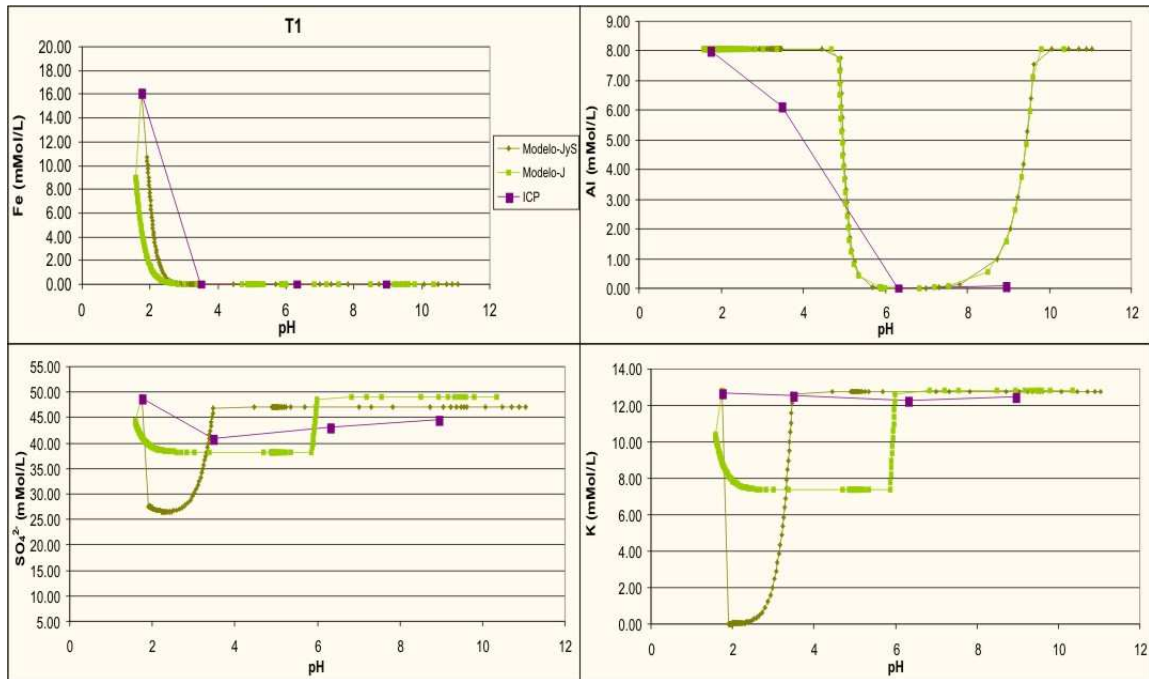


Figura 14. Comparación del comportamiento de los metales en función del aumento del pH entre los modelos y los datos analíticos para la submuestras T1.

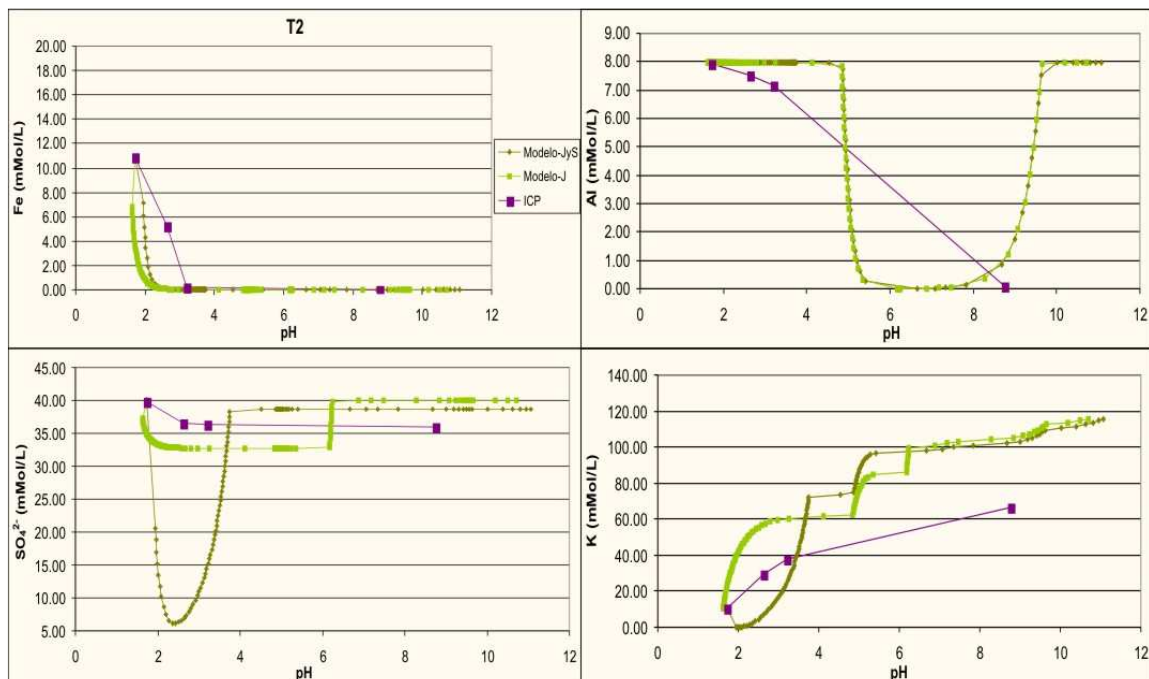


Figura 15. Comparación del comportamiento de los metales en función del aumento del pH entre los modelos y los datos analíticos para la submuestras T2.

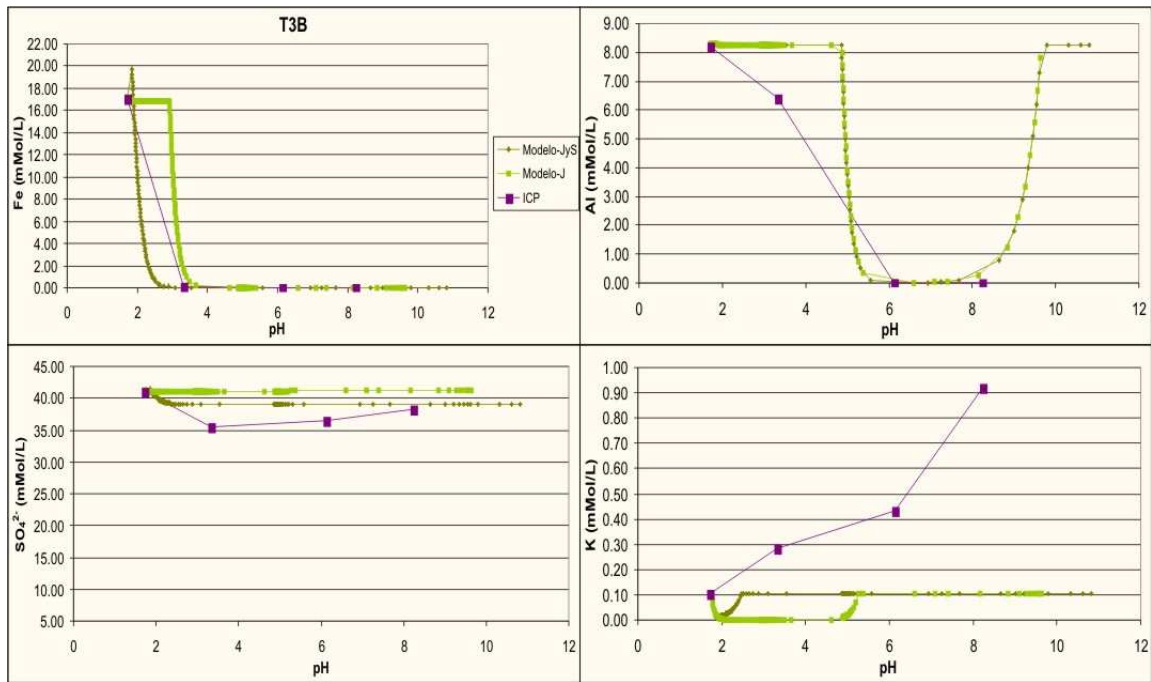


Figura 16. Comparación del comportamiento de los metales en función del aumento del pH entre los modelos y los datos analíticos para la submuestras T3B.

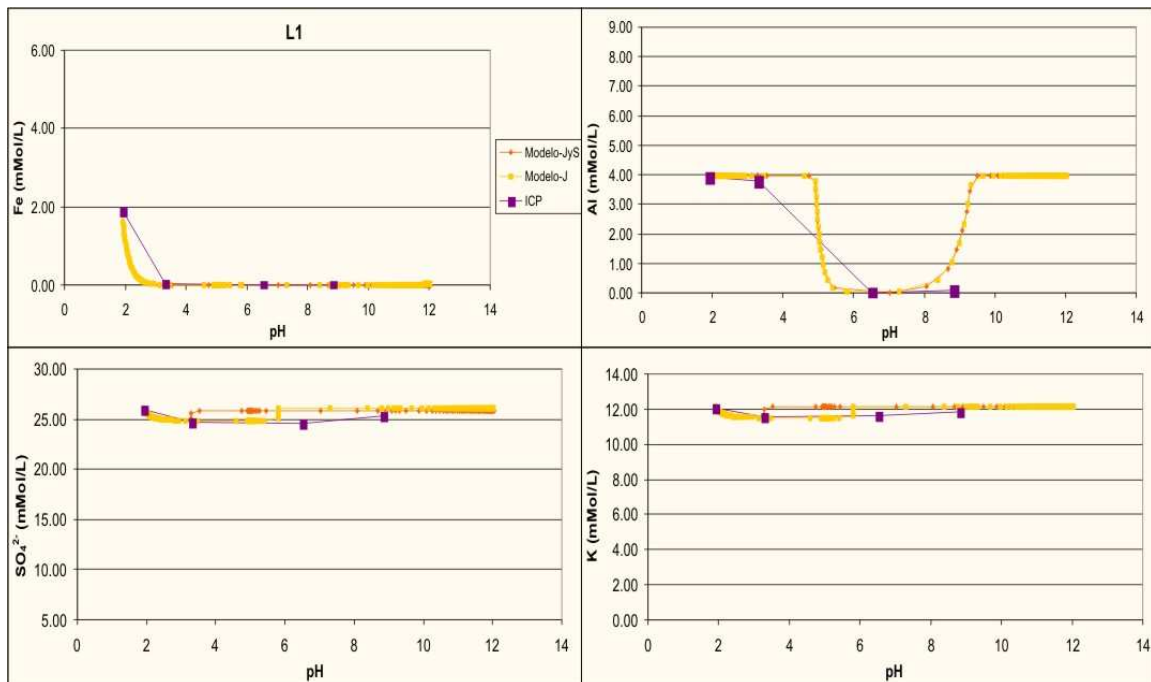


Figura 17. Comparación del comportamiento de los metales en función del aumento del pH entre los modelos y los datos analíticos para la submuestras L1.

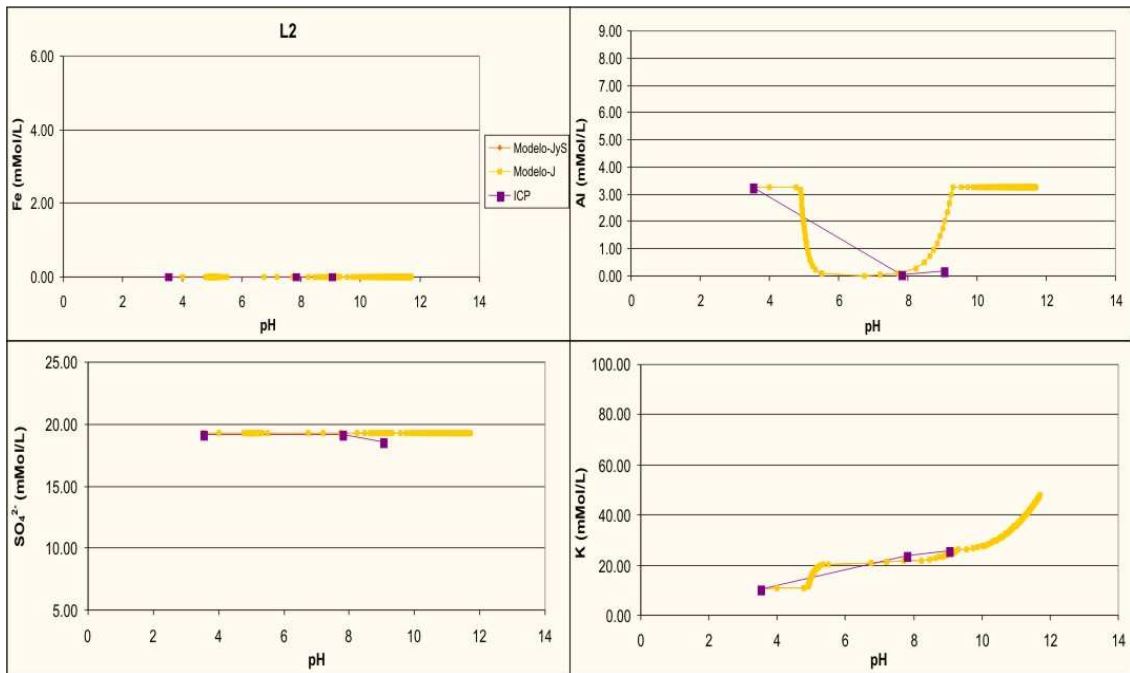


Figura 18. Comparación del comportamiento de los metales en función del aumento del pH entre los modelos y los datos analíticos para la submuestras L2.

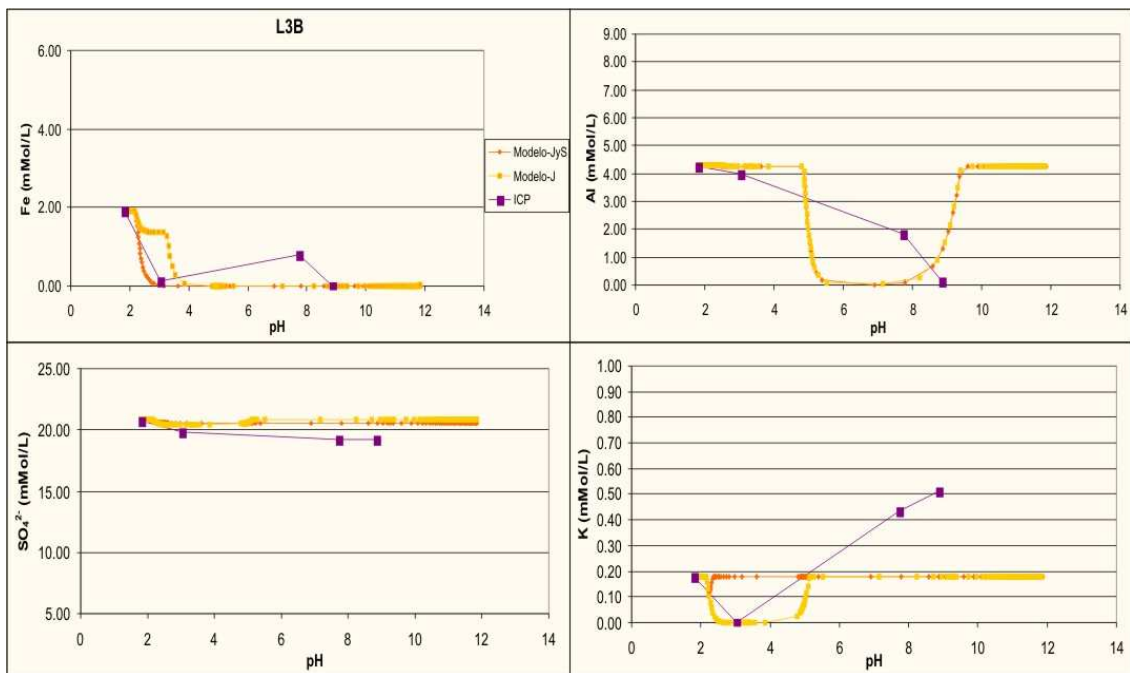


Figura 19. Comparación del comportamiento de los metales en función del aumento del pH entre los modelos y los datos analíticos para la submuestras L3B.

La concentración analizada de Fe y Al concuerda de forma aproximada con los valores simulados, aunque para definir si la concentración de Fe se ajusta mejor a uno u otro modelo habrían sido necesarias un mayor número de muestras durante la

neutralización. En la muestra L3B se tiene concentraciones anómalas de Fe y Al, con valores elevados a un pH próximo a 8 (Figura 19).

En cuanto a sulfatos y K, en general, parece que el modelo que más se ajusta a los resultados analíticos es aquel que considera únicamente el equilibrio con la jarosita. En la mayoría de los casos se observa una ligera disminución inicial de las concentraciones analizadas de sulfatos. El K tiene un comportamiento similar en las muestras T1, L1 y L3B, mientras que para en las muestras T2, T3B y L2 no muestra una disminución inicial en la concentración. El modelo conjunto de schwertmanita y jarosita produce una gran disminución de sulfatos y K para las muestras T1 y T2.

A fin de verificar el estado de saturación en cuanto a jarosita antes de iniciarse los experimentos de neutralización, se analizaron los índices de saturación para dicho mineral (Tabla 10).

Tabla 10. Índices de saturación para la Jarosita en las submuestras utilizadas para la neutralización.

Submuestra	IS Jarosita
T1-6	1.8348
T2-6	1.1914
T3B-6	-0.1583
L1-6	0.2103
L2-6	1.175
L3B-6	-2.1227

Las submuestras T1-6, T2-6, L1-6 y L2-6, a las que les fue añadido K, tienen índices de saturación positivos, lo cual indica que las soluciones a partir de las que se realiza la neutralización, estaban sobresaturadas en jarosita. En el modelo en equilibrio con la jarosita, conforme aumenta el pH, los índices de saturación permanecen en cero para luego, a valores de pH en torno a 6, alcanzar valores negativos debido a que empieza a precipitar $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Por el contrario, las submuestras T3B-6 y L3B-6 presentan índices de saturación iniciales negativos, indicando que las soluciones de las que se parte para la neutralización se encontraban subsaturadas en dicho mineral. Los índices para estas submuestras se mantienen siempre en valores inferiores a cero indicando que dicho mineral no precipita a partir de estas soluciones.

En las Figura 20 y Figura 21 se presentan, para diferentes valores de pH, las concentraciones obtenidas en el modelo de jarosita, que precipita o se disuelve durante la experiencia de neutralización.

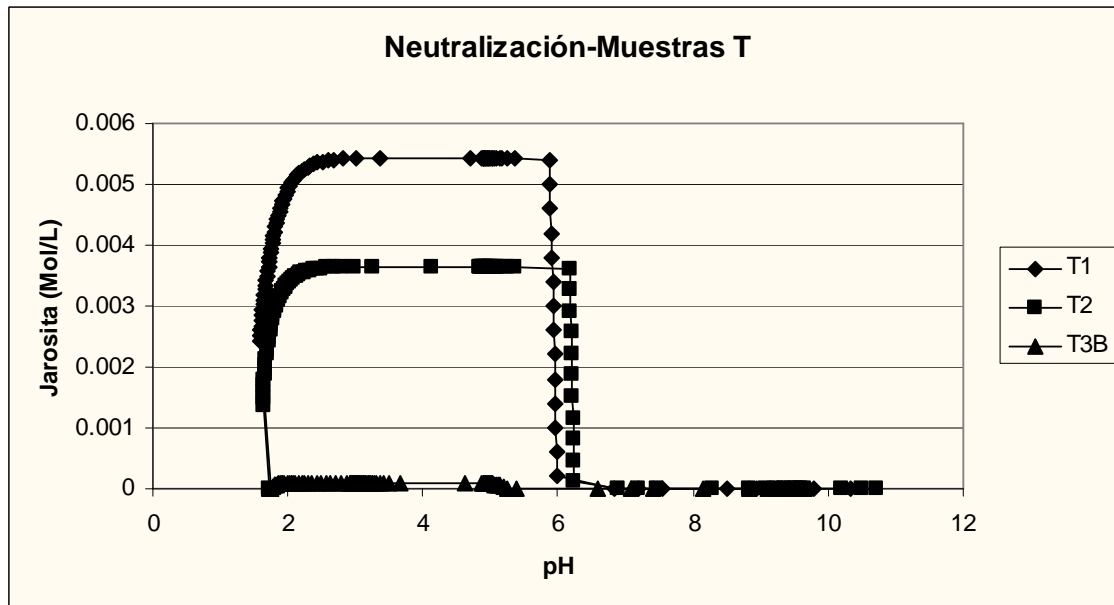


Figura 20. Disolución-precipitación de jarosita según el modelo en equilibrio con este mineral para las submuestras T.

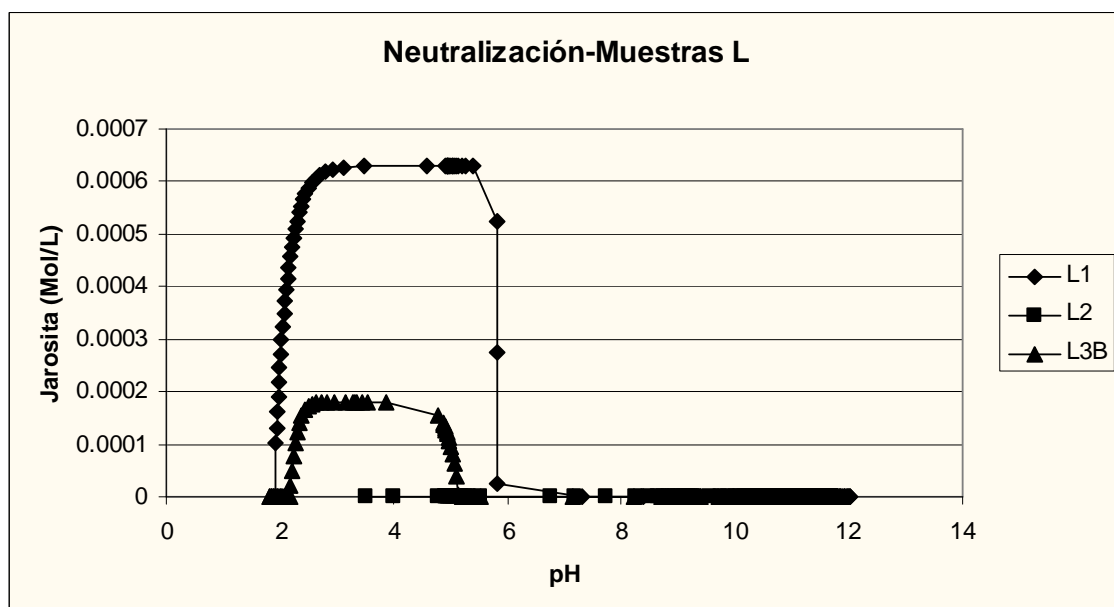


Figura 21. Disolución-precipitación de jarosita según el modelo en equilibrio con este mineral en las submuestras L.

Las submuestras T1, T2, L1 y L3B responden en primera instancia precipitando jarosita, que luego se va disolviendo cuando comienza la precipitación de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ amorfo a valores de pH próximos a 6 (Figura 20 y Figura 21). Para las submuestras T3B y L2 las concentraciones de jarosita permanecen siempre en cero pues no se alcanza la sobresaturación. En las mismas figuras se reconoce que la jarosita precipita en mayores cantidades en las muestras T1 y L1, lo cual posiblemente esté asociado a la adición de K_2SO_4 en las primeras instancias del ensayo.

Conclusiones

A continuación se presentan las conclusiones alcanzadas a partir del análisis de los resultados en función a los objetivos planteados para el presente trabajo.

La muestra tomada en la cuenca del río Odiel (muestra T) presenta un mayor nivel de contaminación que la del río Tinto (muestra L), ya que la primera contiene mayores concentraciones de Fe, SO_4^{2-} y As. Esto se debe a que la muestra T se extrajo de un curso muy cerca del foco de contaminación de la mina Cantareras, mientras que la L se tomó del río Tinto en un punto alejado del aporte directo de la mina.

Los valores de pH medidos durante el ensayo de adición de K, a excepción de la muestra L2, disminuyen indicando probablemente una liberación de protones, que por el rango de valores podría atribuirse a una precipitación de jarosita potásica.

Teniendo en cuenta los datos analíticos obtenidos mediante ICP-OES para las submuestras extraídas durante el ensayo de adición se observa que en aquellas muestras a las que se les añadió KOH la concentración de K es inferior al calculado teóricamente, sustentando lo inferido a partir de la disminución de pH. Sin embargo, no es posible evidenciar estequiométricamente la precipitación de jarosita para aquellas muestras a las que se les añadió K_2SO_4 , ya que al comparar las concentraciones obtenidas por ICP-OES con las concentraciones teóricas calculadas se advierte que las primeras se encuentran sobreestimados. Esto podría ser consecuencia de una incertidumbre analítica en los resultados de laboratorio, o bien debrese a la redisolución de partículas coloidales que pasaron a través del filtro de $0,22 \mu\text{m}$.

Durante los ensayos de adición de K, los únicos elementos que disminuyen su concentración son el Fe y As en la muestra T2 y el Fe en la muestra L2. Sin embargo, debido a las imprecisiones analíticas no es posible determinar la fase de Fe que precipita. Sí se puede concluir que la adición de K_2SO_4 en las muestras T1 y L1 no produjo una apreciable precipitación de jarosita como se planteaba en los objetivos.

En cuanto a los ensayos de neutralización, los parámetros físico-químicos medidos durante los mismos, ponen en evidencia que todas las submuestras, a las que se les añadió diferentes reactivos de K, poseen comportamientos de pH similares. Para las muestras T la neutralización es más efectiva en aquellas a las que se les añadió K_2SO_4

(T1), aunque no presentan demasiadas diferencias con respecto a las que no se les añadió K (T3B). Para la submuestra con adición de KOH (T2) la neutralización fue menos efectiva. Para las muestras L, el pH alcanza valores alcalinos con cantidades similares de reactivo en las tres submuestras.

Durante los ensayos de neutralización, los metales tóxicos (As, Cd, Co, Pb, etc.) son eliminados casi en su totalidad de las soluciones, posiblemente debido a la coprecipitación con fases de Fe y/o Al. Cabe mencionar que los diferentes compuestos de K añadidos no modifican la movilidad de los elementos en solución, por lo cual para las diferentes submuestras estos elementos son retirados de la solución a valores de pH similares. Esto se refleja también en relación con las cantidades de agente neutralizante utilizadas, ya que en general los metales son retirados de la solución a concentraciones semejantes de reactivo añadido en todas las submuestras.

La modelización con del software PHREEQC, permite inferir que en las soluciones a partir de las cuales se realizó la neutralización, el Fe se encuentra predominantemente en estado de oxidación +3, siendo las especies FeSO_4^+ y Fe^{3+} las más abundantes.

Comparando los datos analíticos con los dos modelos de neutralización realizados se concluye que el que más se ajusta a los resultados de laboratorio es aquel en el que se considera únicamente equilibrio con jarosita, sin contemplar equilibrio con shwertmannita. Los índices de saturación de jarosita para las soluciones a partir de las cuales se realizó la neutralización, obtienen valores positivos para las muestras a las que se les añadió K (T1, T2, L1 y L2) y valores negativos para aquellas a las que no se añadió (T3B y L3B). La mayor precipitación de jarosita, según el modelo, se asocia a las muestras a las que se les añadió K_2SO_4 . Aquellas muestras a las que se les añadió KOH y, sobre todo las que se utilizaron como blanco, muestran una menor precipitación de jarosita. De acuerdo a este modelo, en todos los casos la jarosita se redissuelve a pH alrededor de 6, cuando comienza a precipitar $\text{Fe}(\text{OH})_3$ amorfo.

En términos generales, puede decirse que la adición K no facilitó la eliminación de metales tóxicos ni permitió alcanzar los valores de pH alcalinos con menores cantidades de agentes neutralizantes.

Bibliografía

Acero, P., Ayora C., Torrento C. y Nieto J. M., 2006. *The behavior of trace elements during schwertmannite precipitation and subsequent transformation into goethite and jarosite*. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70: 4130-4139 p.

Baceta, J. I. y Pendón, J. G., 1999. *Estratigrafía y arquitectura de facies de la Formación Niebla. Neógeno Superior, sector occidental de la Cuenca del Guadalquivir*. *Revista de la Sociedad Geológica de España* 12: 419-438 p.

Ball, J. W. y Nordstrom, D. K., 1991. *WATEQ4F—User's manual with revised thermodynamic data base and test cases for calculating speciation of major, trace and redox elements in natural waters*. U.S. Geological Survey Open-File Report 90: 129-185 p.

Bigham, J. M., Schwertmann, U. y Phab G., 1996a. *Influence of pH on mineral speciation in a bioreactor simulating acid mine drainage*. *Applied Geochemistry* 11: 845-849 p.

Bigham, J. M., Schwertmann, U, Traina, S. J., Winland, R. L. y Wolf, M., 1996b. *Schwertmannite and the chemical modeling of iron in acid sulfate waters*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60: 2111-2121.

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

Cánovas, C. R., Olias, M., Nieto, J. M. y Galvan, L., 2010. *Wash out processes of evaporitic sulfate salts in the Tinto river: Hydrochemical evolution and environmental impact*. *Applied Geochemistry* 25: 288-301 p.

Crespo-Blanc, A., 2004. *La banda metamórfica de Aracena*. En: J.A. Vera. *Geología de España*. SGEIGME, Madrid, 890 p.

Dold, B., 2010. *Basic concepts in environmental geochemistry of sulfide mine-waste management*. In: Sunil Kumar (Ed.) "Waste Management", ISBN 978-953-7619-84-8. SCIYO.com open access publications. 173-198, <http://sciyo.com/books/show/title/waste-management>.

Fernández Rodríguez, C. y Diaz Azpiroz, M., 2008. *Geología de la zona de Ossa Morena (Sierra de Aracena)*. En: *Geología de Huelva. Lugares de interés geológico*. Servicio de Publicaciones de la Universidad de Huelva, 8-13 p.

García-Moyano, A., González-Toril, E., Aguilera, A. y Amils, R., 2007. *Prokaryotic community composition and ecology of floating macroscopic filaments from an extreme acidic environment, Rio Tinto (SW, Spain)*. *Systematic and Applied Microbiology* 30: 601-614 p.

Hudson-Edwards, K. A., Schell, C. y Macklin, M.G., 1999. *Mineralogy and geochemistry of alluvium contaminated by metal mining in the Rio Tinto area, southwest Spain*. *Applied Geochemistry* 14:1015–30.

Julivert, M., Fontboté, J. M., Ribeiro, A. y Conde, L., 1974. *Mapa tectónico de la Península Ibérica y Baleares*. Servicio de Publicaciones. Ministerio de Industria. IGME. 113 p.

López-Archilla, A. I., Marín, I. y Amils, R., 1993. *Bioleaching and interrelated acidophilic microorganisms from Río Tinto, Spain*. Geomicrobiology Journal 11: 223-233 p.

López-Archilla, A. I. y Amils, R., 1999. *A comparative ecological study of two acidic rivers in southwestern Spain*. Microbial Ecology 38: 146-156 p.

López-Archilla, A. I., Marín I. y Amils R., 2001. *Microbial community composition and ecology of an acidic aquatic environment: The Tinto River, Spain*. Microbial Ecology 41: 20-35 p.

Madejon, P., Burgos, P., Murillo, J.M., Cabrera, F. y Madejón, E., 2009. *Bioavailability and accumulation of trace elements in soils and plants of a highly contaminated estuary (Domingo Rubio tidal channel, SW Spain)*. Environmental Geochemistry and Health 31: 629:642 p.

Moreno, C. y González F., 2004. *Estratigrafía, capítulo: Zona Sudportuguesa*. En: Vera, J. A. (Ed.). Geología de España. SGE-IGME, Madrid. 199-222.

Morillo, J., Usero, J., y Gracia, I., 2005. *Biomonitoring of trace metals in a mine polluted estuarine system (Spain)*. Chemosphere 58: 1421-1430 p.

Nieto, J. M., Sarmiento, A. M., Olías, M., Cánovas, C. R., Riba, I., Kalman, J. y 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: 445-455 p.

Olías, M., Nieto, J. M., Sarmiento, A. M., Cerón, J. C. y Cánovas, C. R., 2004. *Seasonal water quality variations in a river affected by acid mine drainage: The Odiel river (South west Spain)*. Science of the Total Environment 333: 267-281.

Olías, M., Cánovas, C., Nieto, J. M. y 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., 2010. *La Contaminación Minera de los Ríos Tinto y Odiel*. Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Huelva.

Sarmiento, A. M., Nieto, J. M., Olías, M. y Cánovas, C. R., 2009. *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., DelValls, A., Nieto, J. M., Salamanca, M. J. y Caraballo, M. A., 2011. *Toxicity and potential risk assessment of a river polluted by acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt (SW Spain)*. Science of the Total Environment 409: 4763-4771.

Pendón, J. G y Rodríguez Vidal, J. R., 1986. *Caracteres sedimentológicos y geomorfológicos del Alto Nivel Aluvial cuaternario en el litoral de Huelva*. Acta Geológica Hispánica 21-22: 107-111 p.

Sáez, R., Pascual, E., Toscano, M., Almodóvar, G. R., 1999. *The Iberian type of volcano-sedimentary massive sulphide deposits*. Miner Depos 34: 549-70 p.

Singer P. C. y Stumm W. (1970). *Acidic mine drainage: the rate determining step*. Science 167: 1121-1123 p.

Usero, J., Izquierdo, C., Morillo, J. y Gracia, I., 2004. *Heavy metals in fish (Solea vulgaris, Anguilla anguilla and Liza aurata) from salt marshes on the southern Atlantic coast of Spain*. Environment International 29: 949-956 p.

Vicente-Martorell, J. J., Galindo-Riaño, M. D., Garcia-Vargas, M., Granado Castro, M. D., 2009. *Bioavailability of heavy metals monitoring water, sediments and fish species from a polluted estuary*. Journal of Hazardous Materials 162: 823-836 p.

Yu, J. Y., Heo, B., Choi, I. K., Cho, J. P. y Chang, H. W., 1999. *Apparent solubilities of schwertmannite and ferrihydrite in natural stream waters polluted by mine drainage*. Geochimica et Cosmochimica Acta 63: 3407-3416 p.

Zanker, H., Moll, H., Richter, W., Brendler, V., Hennih, C., Reich, T., Kluge, A. y Huttin, G., 2002. *The colloid chemistry of acid rock drainage solution from and abandoned Zn-Pb-Ag mine*. Applied Geochemistry 17:633-648.

Agradecimientos

Mi especial agradecimiento a la Universidad Internacional de Andalucía, por haberme otorgado la beca, sin la cual no hubiera podido realizar esta maestría.

A la Universidad de Huelva, por abrirme las puertas y ofrecerme la posibilidad de formarme y especializarme.

A Manuel Olías y Aguasanta Sarmiento, por aceptar dirigirme en este trabajo y por guiarme en la realización del mismo con aportes que me permitieron aprender haciendo.

A Gabriel Almodovar y José Miguel Nieto, por sus labores de dirección y coordinación de la maestría.

A los docentes de la maestría, que generosamente compartieron sus conocimientos durante las clases.

A Raquel Vega Manito, por acompañarme a tomar las muestras.

A mis compañeros, por los momentos compartidos dentro y fuera del aula y por enriquecerme tanto en lo profesional como en lo personal.

Al personal de la residencia Santa María de La Rábida, por su amabilidad y por hacerme sentir siempre como en casa.

A mis compañeros de residencia, en especial al equipo A, por permitirme conocer otras culturas, por apoyarme y acompañarme durante toda mi estancia y por brindarme su amistad.