

XII. ESTUDIO DE MODELIZACIÓN GEOQUÍMICA MEDIANTE PHREEQC

El programa PHREEQC (versión 2,7; Parkhurst y Appelo, 1999) utiliza como parámetros de entrada los valores de pH, Eh, T y OD determinados en campo y las concentraciones de los elementos mayoritarios y traza analizados en el laboratorio. En función de esta información y utilizando las reacciones y datos termodinámicos conocidos (como ΔG , ΔH , o K_s), incluidos en la base de datos del programa, PHREEQC proporciona la siguiente información geoquímica del sistema:

1. La **especiación química** de los metales en solución: Son las diferentes formas químicas en las que pueden estar presentes estos metales; el programa nos da su respectiva importancia expresada en proporciones molares.
2. Los **índices de saturación de fases minerales**: Estos índices dan información sobre el grado de sobresaturación, equilibrio o subsaturación de las diferentes fases minerales en la solución. Los índices de saturación que proporciona el programa indican sobresaturación (y por tanto tendencia a la precipitación) en caso de ser positivos ($SI > 0$) o subsaturación (y tendencia a la disolución) en caso de ser negativos ($SI < 0$). El programa no valora ni aspectos cinéticos ni cuantitativos de la posible precipitación.

Los cálculos proporcionados por PHREEQC, indican la distribución de los diferentes metales disueltos en forma de diversas especies químicas, que incluyen desde iones libres (p.ej. Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+}), complejos iónicos hidroxilados (p.ej. $Fe(OH)_2^+$, $FeOH^{2+}$, $AlOH_2^+$) a complejos sulfatados (p.ej. $FeSO_4^+$, $Fe(SO_4)_2^-$). Son precisamente éstas últimas las más abundantes en aguas ácidas de mina, debido principalmente a las condiciones de bajo pH y elevada actividad del anión sulfato. Por ello son las especies iónicas sulfatadas las que juegan un papel preponderante en la distribución de los metales en la fase acuosa.

XII.1. ESTUDIO DE LA EVOLUCIÓN Y ESTRATIFICACIÓN DEL LAGO MEDIANTE LOS INDICES DE SATURACIÓN Y ESPECIACIÓN QUÍMICA

Se han realizado cálculos por PHREEQC con los datos del lago de Aznalcóllar, en tres momentos diferentes: junio de 2005, mayo de 2006 y mayo de 2007. Se han elegido estas fechas por las diferentes características físico-químicas que presentaba el agua en cada una de ellas, al ser representativa la primera de las condiciones previas al vertido de la escombrera de pirita, la segunda, de un determinado momento de la evolución por la afección del vertido de la escombrera de pirita, y la tercera por reflejar el vertido de las balsas de lodos y suelos contaminados. Se pretende conocer las posibles diferencias, para cada uno de estos momentos, en cuanto a la especiación química de los metales disueltos y los índices de saturación de las diferentes fases minerales.

Desde junio de 2005 a mayo de 2007 (debido a los vertidos), la corta ha sufrido un incremento de su acidez mineral (de ~ 2.000 mg/l eq. de $CaCO_3$ a ~ 6.000 mg/l eq. de $CaCO_3$), un incremento de los sólidos disueltos (CE de 8,98 \rightarrow 11,2 mS/cm), y ha desarrollado simultáneamente una fuerte demanda de oxígeno por las altas concentraciones de Fe(II), que conducen a un estado de anoxia.

XII.1.1 Situación previa al vertido de la escombrera de pirita (junio 2005)

Dada la estratificación térmica y química que presentaba la corta en esta fecha (ver Capítulo XI), se han efectuado los cálculos con el PHREEQC con los datos de dos muestras, una representativa de la capa más cálida y superficial (epilimnion) y otra de la capa más densa y profunda (hipolimnion).

La observación más relevante que se puede hacer de los cálculos efectuados con PHREEQC (Anexo III) es la diferente naturaleza de las fases mineralógicas en equilibrio con el agua en cada una de las capas estudiadas (epilimnion e hipolimnion). Dado que las condiciones hidrogeoquímicas a uno y otro lado de la termoclina son significativamente diferentes, PHREEQC indica saturación con respecto a minerales de Fe(III) como schwertmanita, jarosita o goethita en toda la columna de agua (epilimnion+hipolimnion) (Tabla 12.1 y Figura 12.1 A), y saturación en fases alumínicas como alunita, basaluminita o jurbanita exclusivamente en el hipolimnion (pH 4,5) (Tabla 12.1 y Figura 12.1 B).

Aunque los cálculos efectuados para el epilimnion, indican saturación del agua con respecto a fases férricas como jarosita, goethita, hematites y magnetita (Figura 12.1 A), e incluso algunas alumínicas como alunita o jurbanita, la precipitación de éstas últimas es altamente improbable, siendo la schwertmanita el principal candidato para controlar la solubilidad del Fe(III) en el epilimnion del lago. Esta afirmación se fundamenta tanto en criterios cinéticos (velocidad de cristalización de estos minerales) como en la experiencia acumulada durante los últimos años en aguas ácidas de la zona de estudio, donde la schwertmanita es con diferencia, el mineral predominante en la inmensa mayoría de los casos comprendidos en el intervalo de pH de 2 a 4 (Sánchez *et al.*, 2005; Sánchez *et al.*, 2006).

Mineral	Formula	epilimnion	hipolimnion
Minerales de hierro			
Schwertmanita	Fe ₈ O ₈ (SO ₄)(OH) ₆	16	20,9
Hematites	Fe ₂ O ₃	11,81	12,75
Jarosita potásica	KFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	8,32	7,39
Goethita	FeOOH	3,41	3,9
Magnetita	Fe ₃ O ₄	5,53	3,3
Ferrihidrita	Fe ₅ HO ₈ 4H ₂ O	-0,98	-0,16
Minerales de Al			
Alunita	KAl ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	2,42	7,96
Basaluminita	Al ₄ SO ₄ (OH) ₁₀	-5,96	3,1
Jurbanita	AlOHSO ₄	0,59	1,51
Gibsita	Al(OH) ₃	-4,12	-0,3

Tabla 12.1. Índices de saturación de diferentes minerales de Fe y Al en el epilimnion e hipolimnion del lago de Aznalcóllar (junio de 2005).

El pH de 4,5 del hipolimnion y su baja concentración de Fe(III) respecto a la del Al (~85 mg/l), hace que sean las fases alumínicas, en concreto hidroxisulfatos de estequiometría similar a la de la basaluminita (o su precursor la hidrobasaluminita), las que adquieren protagonismo en el sistema tampón, controlando la solubilidad del Al a profundidades por debajo de la termoclina.

Los cálculos efectuados por PHREEQC indican; 1) un epilimnion tamponado por la hidrólisis del Fe(III) a pH 3,6, y la consiguiente precipitación de schwertmanita, y 2) un hipolimnion caracterizado por la hidrólisis del Al (que tamponaría el agua a un pH aproximado de 4,5) y la precipitación de hidroxisulfatos de Al del tipo de la basaluminita o alunita.

Es excepcional encontrar lagos mineros estratificados térmicamente, que presenten un epilimnion tamponado por especies de Fe y un hipolimnion por especies de Al. Se ha podido observar en los estudios realizados en diversos lagos mineros de la Faja Pirítica (datos no mostrados), que la mayoría de lagos suelen estar tamponados por especies de hierro en toda la columna de agua (p.ej. San Telmo), siendo muy excepcionales los lagos tamponados por especies de Al, como ocurre en la corta Guadiana (Herrerías Oeste) y todavía más exclusivos son los lagos tamponados por el sistema $\text{H}_2\text{CO}_3\text{-HCO}_3^- \text{-CO}_3^{=}$, como el lago minero de Los Frailes (ver Capítulo XVI).

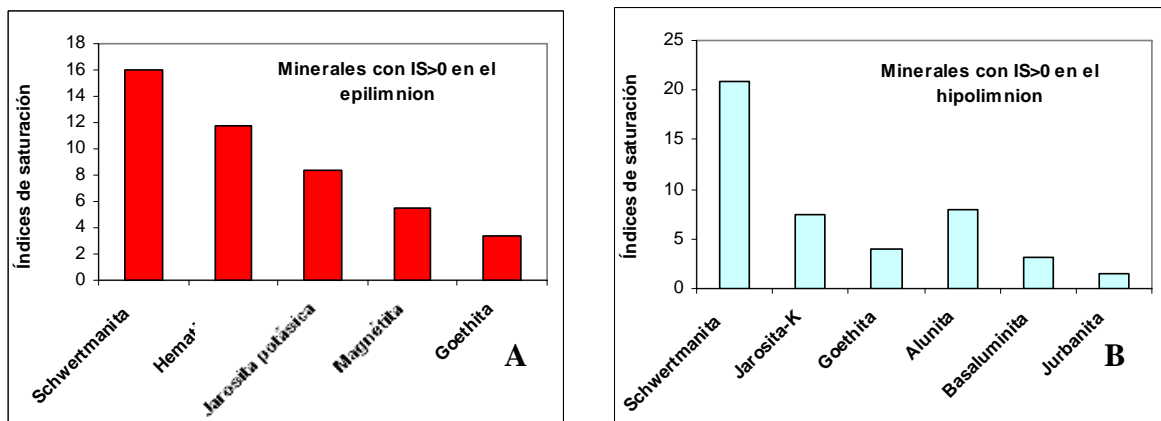


Figura 12.1. Minerales susceptibles de precipitar en la corta de Aznalcóllar (junio de 2005). A) Epilimnion, saturación en fases férricas. B) Hipolimnion, saturación en fases férricas y alumínicas.

Para el Fe, Al, Cd y Pb las especies químicas dominantes son la sulfatadas, y para el Cu, Ni y Zn es el propio catión. Para la mayoría de los elementos no hay diferencias significativas en su especiación química en las diferentes capas del lago. Solo el Fe muestra especiación química diferente: en el epilimnion domina el FeSO_4^+ , y en el hipolimnion el $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ (Anexo III).

XII.1.2 Situación durante el vertido de la escombrera de pirita (mayo 2006)

Los cálculos efectuados con PHREEQC, para el agua más superficial (0 m) y más profunda (30 m) del lago de Aznalcóllar, en mayo de 2006, no han mostrado diferencias significativas en cuanto a las fases minerales que pudieran estar precipitando en estos

dos puntos (Tabla 12.2 y Anexo III).

Las características hidroquímicas de las dos profundidades estudiadas difieren notablemente, principalmente en la concentración del hierro y en su estado de oxidación. En la parte más superficial todo el hierro (155 mg/l) está mayoritariamente como Fe(III), y en la más profunda (1.100 mg/l) como Fe(II). Esta diferencia no ha influido en los aspectos cualitativos de los índices de saturación de ambas zonas, presentando sobresaturación las mismas fases minerales, si bien si se ha dejado notar desde el punto de vista cuantitativo, incrementándose los índices de saturación de los minerales de hierro en la zona más profunda, probablemente por ser un agua más concentrada en sulfato y Fe(III) (Tabla 12.2 y Figura 12.2).

Mineral	Formula	Superficial (0m)	Profundidad (30m)
Minerales de hierro			
Schwertmanita	$\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$	12,44	19,51
Hematites	Fe_2O_3	10,43	11,9
Jarosita-K	$\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	8,95	10,66
Magnetita	FeOOH	3,74	7,44
Goethita	Fe_3O_4	2,72	3,47
Ferrihidrita	$\text{Fe}_5\text{HO}_84\text{H}_2\text{O}$	-1,64	-69
Minerales de Al			
Alunita	$\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	-1,52	0,68
Basaluminita	$\text{Al}_4\text{SO}_4(\text{OH})_{10}$	-13,14	-9,86
Gibbsite	AlOHSO_4	-4,74	-4,1
Jurbanita	$\text{Al}(\text{OH})_3$	0,02	0,45

Tabla 12.2. Índices de saturación de diferentes minerales de Fe y Al en la zona superficial (0 m) y profunda (30 m) del lago de Aznalcóllar (mayo de 2006).

La modelización por PHREEQC indica saturación con respecto a minerales de Fe(III) como schwertmanita, hematites, jarosita, magnetita o goethita (Tabla 12.2 y Figura 12.2), tanto en la zona superficial como en la profunda, siendo la schwertmanita la principal fase mineral para controlar la solubilidad del Fe(III) en toda la columna de agua. También señalar que en la zona más profunda si bien existe cierto grado de saturación en fases aluminicas, como alunita o jurbanita (Tabla 12.2 y Figura 12.2), es poco probable su precipitación, ya que se necesita pHs más elevados para que se pueda producir su hidrólisis.

El PHREEQC, a pesar del alto contenido de Fe(II) en la capa más profunda del lago, no señala ningún mineral de Fe(II) con índice de saturación positivo. Por ejemplo el índice de saturación para la melanterita ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) es de -1,7 y el de la hercinita (FeAl_2O_4) de -14,8. Como se verá a continuación será necesario incrementar el pH para que la hercinita pueda precipitar.

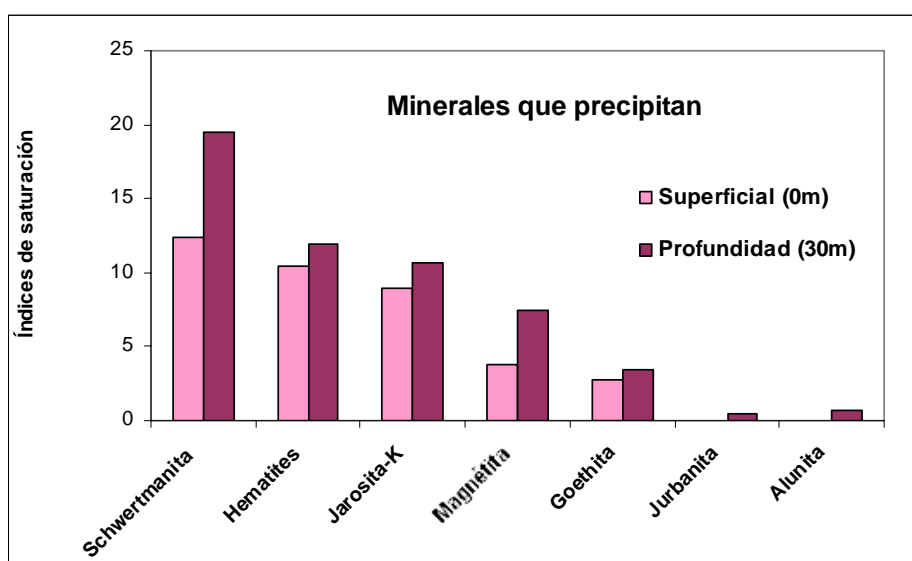


Figura 12.2. Minerales de hierro y aluminio susceptibles de precipitar (con $IS > 0$), en la zona superficial del lago y en la profunda (mayo de 2006).

A diferencia de la situación anterior, ni siquiera el Fe(III) presenta diferente especiación química en las dos profundidades estudiadas. Las especies químicas dominantes son las sulfatadas, salvo para el Fe(II) y Cu que es el catión sin combinar (Fe^{2+} , Cu^{2+}), (Anexo III).

Mineral	Formula	epilimnion (1 m)	hipolimnion (30 m)
Minerales de hierro			
Schwertmanita	$Fe_8O_8(SO_4)(OH)_6$	13,21	22,07
Hematites	Fe_2O_3	10,78	13,23
Jarosita-K	$KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$	9,26	9
Magnetita	Fe_3O_4	6,11	11,26
Goethita	$FeOOH$	2,89	4,13
Ferrihidrita	$Fe_5HO_84H_2O$	-1,54	-0,06
Minerales de Al			
Alunita	$KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$	-0,8	7,48
Basaluminita	$Al_4SO_4(OH)_{10}$	-12	1,72
Gibsita	$Al(OH)_3$	-4,33	-0,55
Jurbanita	$AlOHSO_4$	0,28	1,61

Tabla 12.3. Índices de saturación de diferentes minerales de Fe y Al en el epilimnion e hipolimnion del lago de Aznalcóllar (mayo de 2007).

XII.1.3 Situación al final del vertido de las balsas de lodos y suelos contaminados (mayo 2007)

En mayo de 2007, cuando se estaba finalizando el último vertido, el lago presentaba estratificación térmica, la cual estaba acompañada también por una cierta estratificación química. Esta diferenciación química entre ambas capas se debía al diferente estado de oxidación del hierro y al pH, más que a la cantidad de sólidos disueltos en ambas capas. En la parte superficial había algo de oxígeno (15% sat.), parte del hierro estaba como Fe(III) y tenía un pH de 2,8, mientras que la capa inferior era anóxica, el hierro estaba presente como Fe(II) y su pH era de 4,3.

Debido a esta estratificación, se vuelven a efectuar los cálculos con el PHREEQC con los datos obtenidos en el epilimnion e hipolimnion.

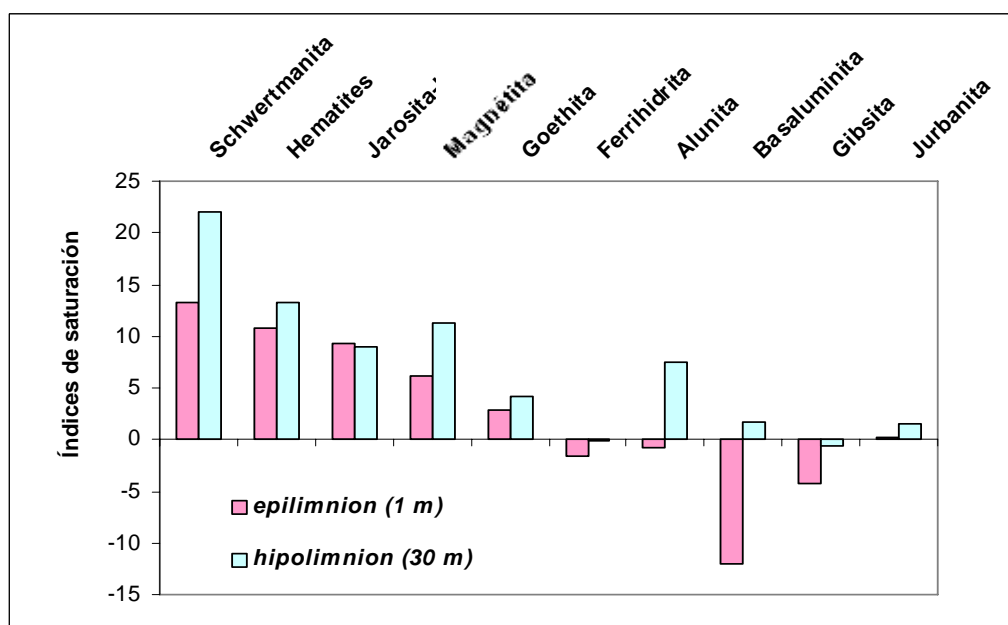


Figura 12.3; Índices de saturación para las fases férricas y aluminicas en el epilimnion e hipolimnion, en mayo de 2007.

Los datos obtenidos por PHREEQC indican saturación con respecto a minerales de Fe(III) como schwertmanita, jarosita, goethita o magnetita en toda la columna de agua, y saturación en fases aluminicas como alunita, basaluminita o jurbanita solo en el hipolimnion (Tabla 12.3 y Figura 12.3).

Para efectuar la valoración de las fases minerales de Fe(II) se ha utilizado la base de datos minteq.v4. Para el hipolimnion se ha encontrado un mineral de Fe(II) y Al (hercinita $FeAl_2O_4$), con índice de saturación positivo (1,4) lo que señala posible sobresaturación.

Elemento	Especie	1m (epilimnion)		30m (hipolimnion)	
		moles	%	moles	%
Fe(II)	total	0,01491	100	0,02278	100
	Fe ⁺²	0,007369	49	0,01182	52
	FeSO ₄	0,007545	51	0,01096	48
Fe(III)	total	0,002183	100	0,0000182	100
	FeSO ₄ ⁺	0,001242	57	0,0000020	11
	Fe(SO ₄) ₂ ⁻	0,0007548	35	0,0000012	7
	Fe ⁺³	0,00008367	4	0,0000002	1
	FeOH ²⁺	0,00008659	4	0,0000027	15
	Fe(OH) ₂ ⁺	0,00001056	0,0	0,0000121	66
Al	total	0,009449	100	0,007645	100
	AlSO ₄ ⁺	0,005814	62	0,004657	62
	Al(SO ₄) ₂ ⁻	0,003068	32	0,00248	30
	Al ⁺³	0,0005654	6	0,0004826	7
Cd	total	0,00004365	100	0,00004294	100
	CdSO ₄	0,00001847	42	0,00001772	41
	Cd ⁺²	0,00001134	25	0,00001105	26
	Cd(SO ₄) ₂ ⁻²	0,00001383	31	0,00001418	33
Cu(II)	total	0,0007097	100	0,001021	100
	Cu ⁺²	0,0004004	56	0,0005916	58
	CuSO ₄	0,0003093	44	0,0004293	42
Pb	total	0,000006525	100	0,000006484	100
	PbSO ₄	0,000003919	60	0,000003886	60
	Pb ⁺²	0,000001219	19	0,000001182	18
	Pb(SO ₄) ₂ ⁻²	0,000001387	21	0,000001415	21
Zn	total	0,01823	100	0,01453	100
	ZnSO ₄	0,007987	44	0,006268	43
	Zn ⁺²	0,005792	32	0,005049	35
	Zn(SO ₄) ₂ ⁻²	0,004448	24	0,003213	22

Tabla 12.4; Especies químicas disueltas de algunos metales (en el epilimnion e hipolimnion), datos en moles y en porcentaje. Datos obtenidos por PHREEQC (mayo de 2007).

Aunque los cálculos efectuados para el epilimnion, indican saturación del agua con respecto a diferentes fases férricas, la schwertmanita es el principal candidato para controlar la solubilidad del Fe(III), por lo que además se puede afirmar que el epilimnion está tamponado por la hidrólisis del Fe(III) a pH 2,8, y la consiguiente precipitación de este mineral. El hipolimnion es completamente anóxico y el hierro está en su forma reducida, por lo que a pesar de sus índices de saturación positivos, no precipitará ningún mineral de Fe(III), siendo exclusivamente las fases aluminicas las que tamponan el sistema y de ahí su pH de 4,4.

Aunque existen unas diferencias importantes desde el punto de vista hidroquímico en el lago desde junio de 2005 hasta mayo de 2007, hay una similitud y es que en ambas fechas, hay dos capas tamponadas por dos especies diferentes: la capa superior tamponada por el Fe y la inferior por el Al. La diferencia entre esas dos fechas, es que en la primera no hay prácticamente hierro en la capa inferior, y en la segunda el hierro es muy abundante (~1.200 mg/l), pero por la anoxia dominante está presente exclusivamente como Fe(II).

La distribución de la especiación química de los elementos entre ambas capas es bastante similar, salvo para el Fe(III), donde se ha observado que en el epilimnion, las

especies iónicas dominantes son las sulfatadas (FeSO_4^+ , $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$), mientras que en el hipolimnion son las fases hidroxiladas (FeOH^{2+} , $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$). Excepto para el Cu las especies químicas más abundantes son las sulfatadas (Tabla 12.4).