

Meteorización de los lodos piríticos de Aznalcóllar

Coordinador: Carlos Ayora⁽¹⁾

Autores: C. Ayora⁽¹⁾, D. Baretino⁽²⁾, C. Domènech⁽¹⁾, M. Fernández⁽³⁾, E. López-Pamo⁽²⁾, S. Olivella⁽⁵⁾, J. de Pablo⁽⁴⁾ y M. W. Saaltink^{(1) (5)}

(1) Institut de Ciències de la Terra Jaume Almera, CSIC, Barcelona

(2) Instituto Geológico y Minero de España, Madrid

(3) Instituto de Recursos Naturales y Agrarios, CSIC, Sevilla

(4) Departament d'Enginyeria Química, UPC, Barcelona

(5) Departament d'Enginyeria del Terreny, UPC, Barcelona

RESUMEN

Los minerales más abundantes formados a partir de la meteorización de los lodos piríticos residuales en el suelo tras el vertido de Aznalcóllar son la natrojarosita y el yeso. La natrojarosita forma costras y cementos de minerales detríticos, y el yeso precipita en el fondo de pequeñas balsas. Además, se han observado eflorescencias de sulfatos de magnesio, halotriquita, apjohnita, coquimbita y copiapita. Varios de estos minerales son sulfatos de Fe^{3+} y Al y son una fuente potencial de acidez para las aguas.

La velocidad de disolución oxidativa del lodo se ha determinado mediante experimentos de flujo continuo. La velocidad aumenta con la concentración de oxígeno disuelto. El comportamiento de los metales traza es muy variable: As, Co y Cd aumentan su concentración en la fase líquida a pH ácido, mientras que Zn y Cu son independientes del pH. La concentración de todos los metales aumenta con la concentración de oxígeno disuelto.

Se han realizado experimentos de oxidación de lodos en columnas. Se han rellenado dos columnas con arena y arcilla, representativas de los suelos de la zona afectada por el vertido. Se ha añadido un 10% en peso de lodo en ambos casos. Las columnas se han situado a la intemperie y se han lixiviado con agua destilada a intervalos de tiempo durante 300 días. En la columna de arcilla la presencia de calcita y la lenta oxidación del lodo (debido a la baja difusión de oxígeno) mantienen el pH del lixiviado elevado favoreciendo la retención de metales en el suelo. En la columna de arena la disolución de lodo provoca una gran acidez ($\text{pH} < 2$), que la disolución de silicatos no es capaz de neutralizar. Los elementos Zn, Co y Cd no sufren ningún proceso de retención y se liberan al medio cuando el lodo se disuelve. El Fe y el Al precipitan como $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y $\text{Al}(\text{OH})_3$ amorfos cuando el pH es superior a 4-4,5. Durante este tiempo el Cu coprecipita con el $\text{Fe}(\text{OH})_3$. A medida que el pH disminuye, estos minerales se disuelven y las concentraciones de Fe, Al y Cu aumentan en el lixiviado. La solución se encuentra en equilibrio con la jarosita, $(\text{AlOHSO}_4)_2$, pero este mineral no se ha identificado en los ensayos de laboratorio ni en el campo. En cambio, todo indica que el mineral que controla la concentración de As y Pb en el medio es la jarosita $(\text{Na, K, Pb})\text{Fe}_2(\text{S,As})\text{O}_4(\text{OH})_6$, la cual los incorpora en su composición. La precipitación de jarosita explica también la disminución de Na y K cuando el pH disminuye.

Se han instalado en el campo tres parcelas experimentales de 1 m² con sendas mezclas de arena, grava y arcilla con lodo (aprox. 10% en peso de lodo en cada una). Se ha recogido y analizado los lixiviados obtenidos después de las lluvias durante el año hidrológico 1998-99. A partir de los resultados obtenidos se puede considerar que las parcelas de arena y de grava se comportan de manera muy semejante a la descrita para la columna de arena. Por otra parte, la única muestra recogida en la parcela de arcilla, indica un comportamiento paralelo al de la columna de arcilla.

Se han llevado a cabo una modelación numérica de la oxidación de pirita que tiene en cuenta procesos de flujo y transporte multifase de agua, calor y solutos y reacciones químicas. Se han desarrollado dos modelos: un modelo estacionario con todos los procesos y un modelo transitorio con sólo flujo y transporte de calor. El modelo estacionario sólo da resultados razonables con superficies reactivas de pirita muy bajas. Posibles explicaciones son leyes cinéticas erróneas o una disminución progresiva de la reactividad de la pirita por recubrimiento de su superficie. El modelo transitorio simula bien la influencia de chubascos y las variaciones diarias y estacionales que disminuyen con profundidad. Queda por hacer un modelo transitorio que también incorpore reacciones químicas.

Palabras clave: Meteorización, Sulfuros, Jarosita, Agua ácida, Residuo minero, Transporte reactivo, Aznalcóllar.

Weathering of the Aznalcóllar pyrite sludge

ABSTRACT

Na-jarosite and gypsum are the most abundant minerals formed from the weathering of the sludge after the Aznalcóllar spill. Na-jarosite is found forming surficial crusts and cement of detrital grains. Gypsum precipitates as thin layers on the floor of small depressions. Finally, more soluble minerals such as magnesium sulphates, hallotrichite, apjohnite, coquimbite and copiapite, form efflorescences. Several of the determined minerals are Fe²⁺ and Al-bearing sulphates, and they represent a strong acidity source for water.

Due to its high content in toxic metals the pyritic sludge from Aznalcóllar mine is a dangerous potential source of contamination. The oxidative dissolution of the sludge has been investigated by means of flow-through experiments. The dissolution rate increases at high oxygen concentrations. In general, the trace elements (Zn, Cu, As, Co, Cd) behave congruently with respect to pyrite dissolution.

Two columns have been filled with a sandy and a clayey soil, respectively, representative of the flooded area. A fraction of sludge (10 wt %) has been added to each column. The columns have been located outdoors and leached with distilled water several times during 300 days. The pH of the clay column had a constant value around 7.5 due to calcite dissolution and slow oxidation of the sulphides (due to the low O₂ diffusion). The metal retention in the soil is enhanced at such a neutral pH. At present, the silicate dissolution is not able to buffer the acidity produced by the oxidation of the sludge (pH<2). Zn, Co and Cd are not retained by the solid and are entirely leached. Fe and Al precipitate as amorphous Fe(OH)₃ and Al(OH)₃ for pH values higher than 4. Initially, Cu co-precipitates with amorphous Fe(OH)₃. When the pH decreases, the hydroxides dissolve and the concentration of Fe, Al and Cu increase. The results evidence that jarosite ((Na, K, Pb)Fe₃((S,As)O₄)₂(OH)₆) is the mineral which controls the As and Pb aqueous concentration for most of the pH range. The precipitation of jarosite also explains the decrease of Na and K in solution.

A field experiment consisting on three boxes of 1 m² surface x 0.3 m high has been installed in the field area. The boxes have been filled with three mixtures of sand, gravel and clay with sludge (10 wt %), respectively. The water percolated after each period of rain during the meteorological year 1998-99 was collected and analysed. The results suggest that the sand and gravel boxes behave similarly to the sandy column, and that the clay box behaves as the clay column.

A modelling study of pyrite oxidation was carried out. It takes into account multiphase flow, heat and solute transport and chemical reactions. Two models were developed: a steady state model with all the mentioned processes and a transient model with only flow and heat transport. The steady state model can only give reasonable results with very low reactive surfaces for pyrite. Possible explanations are erroneous kinetic rate laws or a progressive decrease of the reactivity of the pyrite. The transient model simulates well the influence of rain showers and the daily and seasonal variations that decrease with depth. A transient model that also incorporates chemical reactions has yet to be done.

Key words: Weathering, Sulphide, Jarosite, Acid water, Mine waste, Reactive transport, Aznalcóllar.

INTRODUCCIÓN

C. Ayora

La mayor parte del lodo del vertido de Aznalcóllar fue retirado después del accidente. Sin embargo, como se describe en el capítulo 5 de este volumen, existe todavía un porcentaje de lodo (0.1-5% en peso) mezclado con la parte más superficial del suelo. En contacto con el oxígeno atmosférico los sulfuros de estos lodos pueden oxidarse, dando lugar a nuevos minerales más estables y liberando contaminantes al agua intersticial de la capa superficial del suelo. El agua de lluvia puede transportar estos contaminantes sea a los acuíferos a través del suelo, sea

a los cursos de agua a través de la escorrentía superficial. El objetivo de este capítulo es evaluar la tasa de liberación a las aguas de los contaminantes provenientes de los lodos residuales en el suelo.

Este objetivo se desdobra en una serie de objetivos parciales, orientados a obtener resultados en condiciones que varían desde más controladas en el laboratorio a más realistas en el campo. En primer lugar, en el subcapítulo 7.1 se describen las observaciones de este proceso de meteorización 'in situ'. Ello permitirá seleccionar las asociaciones de minerales más realistas de entre un amplio conjunto de posibilidades teóricas y descripciones en otros lugares. La coherencia con

estas observaciones deberá regir cualquier interpretación de los fenómenos experimentales y resultados de los cálculos prospectivos del resto de subcapítulos.

En el subcapítulo 7.2 se obtiene la tasa de disolución oxidativa de los diferentes sulfuros que integran el lodo pirítico, y la consiguiente liberación de los diferentes contaminantes a la solución. Así mismo se determina la dependencia de esta tasa con respecto a la concentración de oxígeno y al pH del agua. En este subcapítulo se supone que los sulfuros se hallan sumergidos permanentemente en un flujo permanente de agua.

Sin embargo, se espera que los lodos residuales en la superficie del suelo permanezcan por encima del nivel freático al menos una parte del año. En el subcapítulo 7.3 se evalúa la tasa de oxidación de los sulfuros en un medio no saturado mediante la lixiviación de columnas de lodo y suelo arcilloso y arenoso, que permanecen a la intemperie. Además del medio no saturado, las columnas contemplan la presencia de otros minerales que interactúan con el agua de los poros y la formación de nuevas fases sólidas que pueden retener los contaminantes. Los resultados de estos experimentos son, pues, más realistas que los del subcapítulo 7.2, aunque estos últimos son una referencia muy útil en la interpretación de los mismos.

El subcapítulo 7.4 supone un paso más hacia la experimentación en condiciones realistas. En él se describen los resultados de un experimento muy parecido al del subcapítulo 7.3, pero a escala de parcelas en el campo. Las dimensiones de las parcelas permiten ampliar los tipos de materiales a gravas. Además, la meteorización se lleva a cabo en una zona próxima al valle del Guadiamar y el proceso de lixiviación se limita a los episodios de lluvia.

Finalmente, el subcapítulo 7.5 describe un modelo conceptual y numérico preliminar que ha de permitir la interpretación de los resultados de los experimentos y la elaboración de previsiones sobre el comportamiento futuro de la meteorización. En este modelo, además de por los factores descritos (oxígeno disuelto, pH, minerales presentes), la oxidación de los lodos y liberación de contaminantes puede verse modificada por el

transporte de oxígeno y de agua a través de los poros, el grado de saturación de los mismos, la temperatura y la variabilidad diaria y estacional de las condiciones ambientales. La calibración del modelo frente a estos factores requiere de nuevas medidas en condiciones controladas en el laboratorio, actualmente en fase de preparación.

7.1. Mineralogía de los productos de la meteorización de los lodos piríticos de Aznalcóllar

C. Domenech y C. Ayora

Introducción

Las leyes termodinámicas predicen la disolución oxidativa de los sulfuros residuales en el suelo y la formación de un amplio conjunto de minerales estables en condiciones atmosféricas. A ellos habría que añadir minerales metastables cuya permanencia está basada en la cinética lenta de algunas reacciones. Como consecuencia, numerosos estudios han descrito la existencia de más de sesenta especies minerales formadas a partir de la meteorización de sulfuros metálicos (Nordstrom y Alpers, 1999). El objetivo de este estudio es seleccionar, de entre el amplio conjunto citado, los minerales concretos presentes y su abundancia en el valle del Guadiamar. Esta información puede ser muy útil en la interpretación de los experimentos de disolución oxidativa y en la modelación de los mismos.

Descripción de las muestras

Se ha realizado un muestreo transversal en una balsa seca de aproximadamente 20 m de diámetro, ubicada en una gravera situada en la confluencia de los ríos Agrio y Guadiamar (coordenadas UTM X=747000, Y=4157000). Los lodos piríticos fueron retirados en septiembre de 1998 y las muestras de este estudio se recogieron el 27 de julio de 1999. En algún momento entre estas dos fechas se extendió una enmienda de calcita en la superficie de la balsa. En el momento de la toma de muestras el nivel freático se hallaba a unos 30 cm de profundidad en el contorno de la balsa y afloraba en el centro. La balsa presentaba

una zonación de colores oscuros y rojos a colores blancos y amarillos del borde exterior hacia el interior, que ha permitido observar la variación espacial de los minerales de alteración.

La mineralogía de las muestras se determinó mediante difracción de Rayos-X (DRX) y microscopía electrónica de barrido con microanálisis (MEB). Las especies minerales identificadas se muestran en la Tabla 7.1. En la parte más exterior de la balsa seca abundaba una costra milimétrica encima de arenas y lodo. Estaba formada por natrojarosita que cementaba los granos detríticos de cuarzo y otros silicatos (feldespato potásico, albita, clorita y hornblenda).

Minerales	Fórmulas
Yeso	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Natrojarosita	$\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$
Pentahidrita	$\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Hexahidrita	$\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Epsomita	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Melanterita	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Szomolnokita	$\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Coquimbita	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
Roemerita	$\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_4 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$
Bianquita	$(\text{Zn, Fe})\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Butlerita	$\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Goethita	$\text{FeO}(\text{OH})$
Halotriquita	$\text{FeAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$
Apjohnita	$\text{MnAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$
Polihalita	$\text{K}_2\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Magnesiocopiapita	$\text{MgFe}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$
Aluminocopiapita	$(\text{Mg, Al})_4(\text{Fe, Al})_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$

Tabla 7.1. Minerales identificados en las muestras.

En la superficie de la costra también se encontró yeso y calcita, junto con pequeñas cantidades de hexahidrita, polihalita, roemerita y goethita. Localmente las costras presentan algunas grietas en las cuales aparecen unos cristales de goethita de color granate, agrupados en conjuntos de unos dos centímetros de tamaño (Fig. 7.1, A). Estos cristales se encuentran en una matriz de cristales fibrosos identificados como halotriquita. Los resultados de la DRX también indican la presencia de epsomita y szomolnokita.

Hacia el centro de la balsa la superficie presentaba colores naranja y amarillo muy distintos a los ya descritos. Con el MEB se observó unos cristales redondeados ricos en Mg y S, identifica-

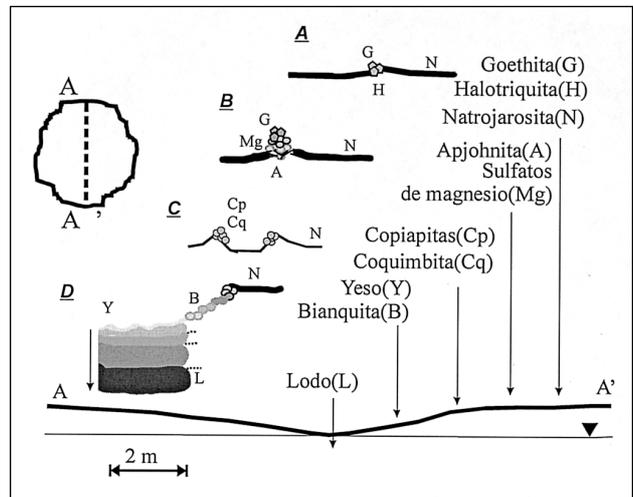


Figura 7.1. Distribución esquemática de los minerales encontrados en la balsa y posición del nivel freático. Los subesquemas A, B, C y D representan detalles de la disposición de los minerales descritos en el texto.

dos como sulfatos de magnesio (hexahidrita y pentahidrita), y otros más delgados y fibrosos ricos en S, Al, Mn y Mg, con pequeñas cantidades de Fe y Zn, identificados como apjohnita y halotriquita (Fig. 7.1, B). También se observó la presencia de yeso, calcita y cuarzo.

A la altura de las muestras anteriores, pero en zonas ligeramente elevadas, aparecen eflorescencias verdes bien desarrolladas que rompen las costras de jarosita. Las observaciones de microscopio indican que son agrupaciones de cristales planos rómbicos no distribuidas uniformemente (Fig. 7.1, C). Son ricos en Fe y S y contienen pequeñas cantidades de Al y Mg. Los análisis de DRX sugieren que se trata de magnesiocopiapita, que es de color verde y precipita formando cristales planos. La muestra está formada también por aluminocopiapita, apjohnita y coquimbita.

En las partes centrales de la balsa más próximas al nivel freático, especialmente en los fondos de pequeños surcos, aparece un precipitado rosado con una superficie de aspecto anastomosado. En algunas partes este precipitado toma un color verde claro. Son cristales columnares de yeso. Algunas veces presentan granos de clorita detrítica y pequeñas cantidades de bianquita (Figura 7.1, D)

Debajo de estas capas de yeso se encontró una zonación vertical de colores. Un lodo naranja pasa a amarillento pocos milímetros después para luego evolucionar a gris y finalmente encontrar el lodo original. Los análisis de DRX de cada una de estas partes mostraron cómo la cantidad de yeso disminuye en profundidad mientras que la pirita pasa de no aparecer en las capas superiores a ser mayoritaria en las inferiores. La parte de color naranja es rica en hierro y también tiene cantidades importantes de Si, Al, S y Ca. Está compuesta por yeso, cuarzo y coquimbita. La parte inferior, formada básicamente por lodo, tiene pirita, cuarzo, albita y yeso.

En los pequeños relieves alejados de los surcos aparece una eflorescencia amarilla asociada a las capas de yeso. Son cristales verde amarillentos, poligonales, ricos en Ca y S y en menor cantidad Si y Mg. Los análisis de DRX han demostrado la existencia de yeso y cuarzo y pequeñas cantidades de butlerita, hexahidrita y natrojarosita.

Conclusiones

De las observaciones realizadas se concluye que la natrojarosita es el mineral mayoritario entre los productos de meteorización. Otros minerales, como los hidróxidos de hierro amorfos, hidrosulfatos de hierro, comúnmente descritos en estos ambientes (Webster et al., 1994, McGregor R.G. et al., 1998, Nordstrom y Alpers, 1999), no han sido detectados en este estudio.

La zonación de los minerales que se ha descrito podría atribuirse a su diferente solubilidad en un proceso de evaporación intensa. Así, la mayoría del yeso precipita bajo una lámina de agua, que no requiere una evaporación extrema. El yeso debe su presencia a la abundancia de Ca en las aguas ácidas y a la calcita añadida durante los trabajos de emmienda. En cambio, minerales más solubles, como la natrojarosita, se encuentran como cemento de minerales detríticos en la periferia de la balsa. Esto sugiere una precipitación a partir del agua de los poros en un estadio más intenso de evaporación. Finalmente, los minerales más solubles, tales como sulfatos de magnesio, halotriquita, apjohnita, coquimbita y copiapita, forman eflorescencias en los pequeños relieves por encima del nivel freático.

Muchos de los minerales listados en la Tabla 7.1 son sulfatos de Fe^{3+} . Las costras que cubrieron los lodos durante las semanas posteriores al vertido estaban formadas mayoritariamente por sulfatos de Fe^{2+} (Alastuey et al., 1999). En el caso considerado aquí, los iones de Fe^{2+} han permanecido en solución el tiempo suficiente para oxidarse antes de ser incorporados a los nuevos minerales de meteorización. La adición de una enmienda de calcita puede haber contribuido a una elevación local del pH del agua que ha acelerado la oxidación del Fe. Desde el punto de vista ambiental, la mayoría de los minerales descritos en la Tabla 7.1 son muy solubles. La disolución de estos minerales libera iones de Fe^{3+} y de Al que forman complejos acuosos con iones OH^- , dando lugar a soluciones muy ácidas (Nordstrom et al., 2000). Así, las muestras de agua subterránea de un piezómetro a escasos metros de la balsa estudiada muestran un pH de 2.8, el más bajo de los medidos en la zona (ver subcapítulo 6.2 de este volumen).

7.2. Velocidad de disolución oxidativa de los lodos piríticos de Aznalcóllar: Experimentos de flujo continuo

C. Domènech, J. de Pablo y C. Ayora

Introducción

Los sulfuros polimetálicos pueden acoger muchos elementos (As, S, Zn, Cd, etc.) que durante procesos de oxidación pueden movilizarse en la superficie del mineral, representando una fuente potencial de contaminación (Wiese et al., 1987). Por lo tanto es importante conocer las leyes cinéticas de oxidación de los lodos y el comportamiento químico de los elementos para determinar su tasa de liberación al suelo y a las aguas subterráneas y superficiales.

Los estudios realizados hasta ahora sobre la disolución oxidativa de los sulfuros metálicos aportan fundamentalmente información sobre la oxidación de la pirita y, concretamente, de la pirita que forma parte de las escombreras de mina. Con relación a los otros sulfuros que forman parte del lodo, solamente existe información sobre su oxidación con Fe^{3+} (Rimstidt et al., 1994).

El objetivo de este trabajo es determinar la ecuación de la velocidad de disolución oxidativa del lodo de Aznalcóllar en función del pH y de la presión parcial de oxígeno en un medio saturado, que son las variables de control del proceso (Nicholson, 1994). También se pretende determinar de qué manera los elementos traza se liberan al medio, si tienen un comportamiento paralelo al de los elementos mayoritarios o si tienen un comportamiento claramente diferenciado.

Descripción experimental

Los experimentos han sido realizados bajo diferentes condiciones de pH y presión parcial de $O_2(g)$, para estudiar la dependencia de la velocidad de reacción en estos dos factores.

Las soluciones de entrada han sido preparadas a partir de HCl concentrado de grado analítico para análisis (Merck, HCl 32%) y agua Millipore MQ. Se desestimó el uso de soluciones de HNO_3 para evitar la oxidación de las muestras mediante NO_3^- . Los experimentos se han llevado a cabo bajo diferentes valores de pH y presión parcial de oxígeno, los cuales se presentan en la Tabla 7.2 junto con el resto de los parámetros fijos. Los experimentos se han llevado a cabo a temperatura ambiente (22 °C). Una vez equilibrada con la presión de oxígeno, la solución de entrada se envía al reactor mediante una bomba peristáltica (GILSON Minipuls 3) que controla el flujo (2% error) y se recoge para su análisis al salir (Fig. 7.2).

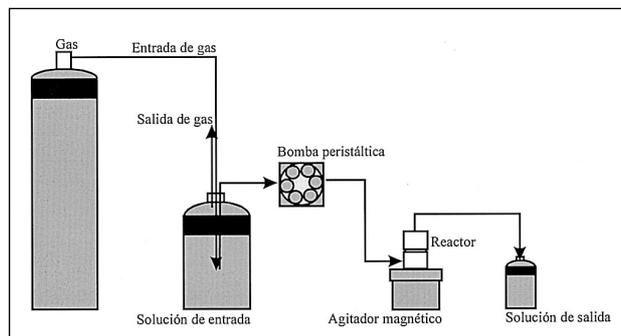


Figura 7.2. Esquema del dispositivo experimental utilizado en los experimentos de flujo continuo.

El reactor utilizado es una adaptación del modelo propuesto por Cama (1998). Al estar construido con metacrilato, es resistente a los pH utilizados y también transparente, facilitando el control del buen desarrollo de la reacción (Fig. 7.3). La característica más importante de este reactor es que el agitador se encuentra sobre la base de la pieza inferior y totalmente aislado de la muestra mediante un filtro de 1,2 μm Millipore White Rawp. Esto permite que el agitador no tenga problemas de movimiento de manera que se consigue una agitación completa y homogénea de la solución, y evita que la muestra sufra un deterioro físico o cambios en el área superficial (Cama, 1998). Antes de salir del reactor, la muestra pasa a través de un filtro de 0,45 μm (Millipore White Hawp) situado en la parte superior.

De las muestras recogidas cada dos o tres días se ha medido el pH y se ha extraído una alícuota de

Experimento	Masa sólido (g)	Caudal ($mL \min^{-1}$)	Presión parcial $O_{2(g)}$ (atm)	Soluciones de entrada	pH final
5	0,1991	0,029±0,002	0,20	HCl $10^{-3}M$	3,05±0,03
6	0,2109	0,0294±0,0004	0,20	HCl $10^{-5}M$	4,34±0,05
13	0,2009	0,028±0,002	0,20	HCl $10^{-4}M$	3,79±0,04
21	0,1996	0,030±0,008	0,20	HCl $10^{-4}M$	3,78±0,08
7	0,2186	0,030±0,002	0,044	HCl $10^{-3}M$	3,06±0,04
12	0,2031	0,028±0,003	0,044	HCl $10^{-5}M$	4,15±0,05
24*	0,1962	0,03	0,0044	HCl $10^{-3}M$	2,6±0,3
25*	0,1942	0,03	0,0044	HCl $10^{-5}M$	3,93±0,15
22*	0,2035	0,03	$7,4 \times 10^{-4}(N_2(g))$	HCl $10^{-3}M$	2,53±0,08
23*	0,1922	0,03	$7,4 \times 10^{-4}(N_2(g))$	HCl $10^{-5}M$	4,75±0,38

Tabla 7.2. Tabla resumen de las condiciones experimentales utilizadas en los ensayos de flujo continuo. * experimentos realizados en una cámara de atmósfera controlada e igual a la presión parcial de O_2 utilizada.

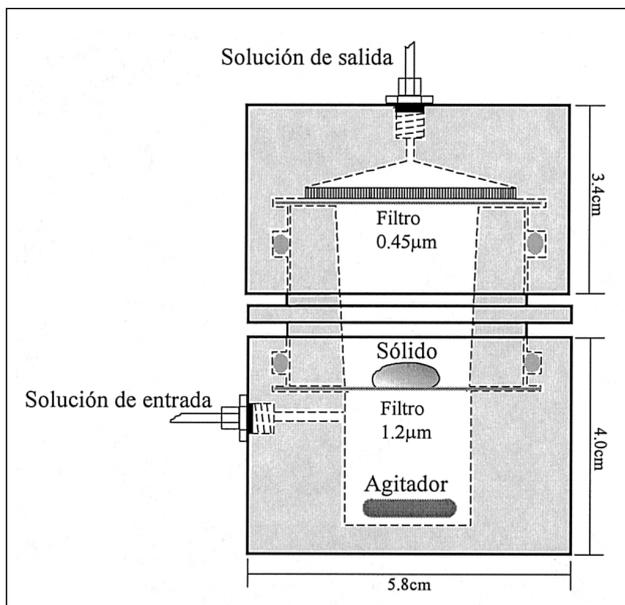


Figura 7.3. Esquema del reactor utilizado en los experimentos de flujo continuo.

25mL que se ha acidulado (1% HNO₃) para el análisis químico de los metales. Las concentraciones de Ca, Mg, Al, Sr, Ba, S y K han sido analizadas mediante espectrometría de ICP-OES (Thermo Jarrell Ash) y las de V, Cr, Cd, Co, Cu, Ni, Pb, As, Sb y Tl mediante ICP-MS (VG Plasma Quad PQ2) debido a su baja concentración. Las concentraciones de Fe, Mn y Zn han sido analizadas por ICP-OES o ICP-MS.

La concentración de un elemento en el estado estacionario depende linealmente del caudal con el que circula la solución de entrada, como se verá en el próximo apartado. Se ha llevado a cabo una serie de experimentos previos para comprobar la eficacia del dispositivo experimental. A partir de los resultados obtenidos se ha fijado un caudal de 0,03 mL min⁻¹ (5,0x10⁻⁴ cm³ s⁻¹) para que las concentraciones de los metales traza en el estado estacionario sean suficientemente elevadas para ser analizadas.

Caracterización físico-química de la muestra

El sulfuro utilizado en los experimentos fue recogido pocos días después del accidente de la mina

de Aznalcóllar, en el río Agrio y a 0,3 km de la pared colapsada (muestra P1 de Alastuey et al., 1999).

El lodo está básicamente compuesto por pirita (76% en peso) con menores proporciones de arcillas, mayoritariamente clorita (10% en peso), cuarzo (8,0%), calcita (<0,5%) y yeso (6,0%) (Alastuey et al., 1999). Además de pirita, se ha determinado la presencia de calcopirita (CuFeS₂), esfalerita (ZnS), galena (PbS) y arsenopirita (FeAs) mediante observaciones de SEM. El lodo contiene niveles elevados de metales potencialmente tóxicos como Zn, Pb, As, Cu, Sb, Co, Tl, Bi, Cd, Ag, Hg y Se.

El área superficial reactiva del lodo ha sido determinada mediante el método de adsorción de gases B.E.T. descrito por (Brunover et al., 1938) en un FLOWSORB II (Micromeritics) con una mezcla de He-N₂ (30% N₂) y su valor es 1,4±0,2 m²g⁻¹ lodo. Las observaciones microscópicas de 825 partículas señalan el diámetro medio en 3,9±2,9μm y los resultados de dispersión láser permiten determinar una área teórica de la pirita de 0,20±0,02 m² g⁻¹.

Resultados y conclusiones

El estado estacionario se ha conseguido para la mayoría de los elementos después de aproximadamente 300 horas (Fig. 7.4). Los elementos más

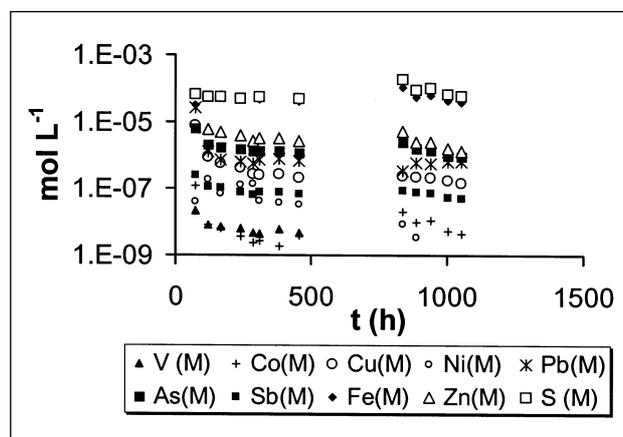


Figura 7.4. Resultados del experimento 5 de flujo continuo: pH 3 y presión de O₂ 0,21 atm, con una duración de 1050 horas. Los valores de concentración tienen un error del 10%.

abundantes en solución son el Fe y el S, con concentraciones del orden de $10^{-5}M$.

En el estado estacionario, la velocidad r ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$) se calcula según:

$$r = \frac{q(c_i - c_i^o)}{v_i A} \quad \text{Ec. 7.1}$$

donde q es el caudal ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$), A el área superficial reactiva (m^2), c_i^o la concentración de entrada (mol m^{-3}), c_i la de salida (mol m^{-3}), y v_i el coeficiente estequiométrico del soluto i en el mineral. Esta ecuación se obtiene aplicando condiciones de estado estacionario a la ecuación de balance de masa para la concentración de un soluto i en la celda de reacción.

En una primera aproximación, se considera el área de la pirita calculada a partir de las observaciones microscópicas. La medida del área por B.E.T da un valor para el área del lodo ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ lodo). Al desconocer la estequiometría y el peso molecular del lodo, la velocidad sólo puede obtenerse en unidades de $\text{g lodo m}^{-2} \text{s}^{-1}$ (Tabla 7.3).

Exp.	Velocidad ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$)	Velocidad ($\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$)
5	$(5 \pm 2) \cdot 10^{-10}$	$(9 \pm 3) \cdot 10^{-9}$
6	$(5,2 \pm 0,6) \cdot 10^{-10}$	$(9 \pm 1) \cdot 10^{-9}$
13	$(4,8 \pm 0,8) \cdot 10^{-10}$	$(9 \pm 2) \cdot 10^{-9}$
21	$(6 \pm 2) \cdot 10^{-10}$	$(1,1 \pm 0,4) \cdot 10^{-8}$
7	$(5,5 \pm 0,8) \cdot 10^{-10}$	$(1,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-8}$
12	$(5,0 \pm 0,8) \cdot 10^{-10}$	$(9 \pm 2) \cdot 10^{-9}$
24	$(8 \pm 4) \cdot 10^{-11}$	$(1,8 \pm 0,7) \cdot 10^{-9}$
25	$(9 \pm 4) \cdot 10^{-11}$	$(1,9 \pm 0,7) \cdot 10^{-9}$
22	$(7 \pm 5) \cdot 10^{-11}$	$(2,0 \pm 0,9) \cdot 10^{-9}$
23	$(2,3 \pm 0,8) \cdot 10^{-11}$	$(7 \pm 2) \cdot 10^{-10}$

Tabla 7.3. Velocidades obtenidas en los experimentos de flujo continuo. La velocidad en $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ha sido obtenida a partir de la concentración de sulfato en el estado estacionario y el área de la pirita calculada, mientras que la velocidad en $\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ha sido calculada a partir del área obtenida por B.E.T.

A partir de los resultados experimentales (Fig. 7.5 y 7.6) se deduce que la velocidad de disolución del lodo disminuye considerablemente cuando la disponibilidad de oxígeno disuelto es muy pequeña, mientras que la dependencia del pH no

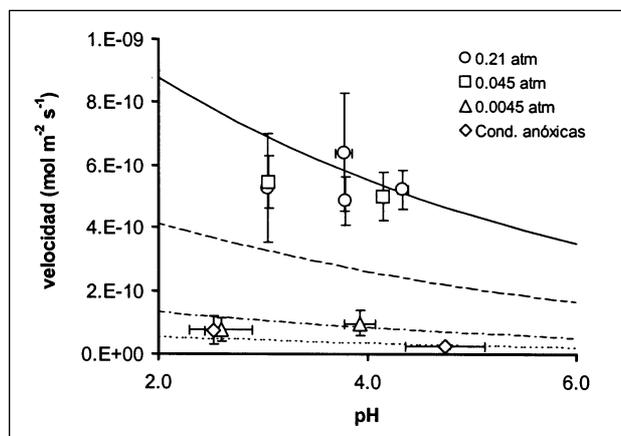


Figura 7.5. Representación de los valores de velocidad obtenidos en función del pH. Las líneas representan los valores esperados según la función obtenida para cada concentración de O_2 .

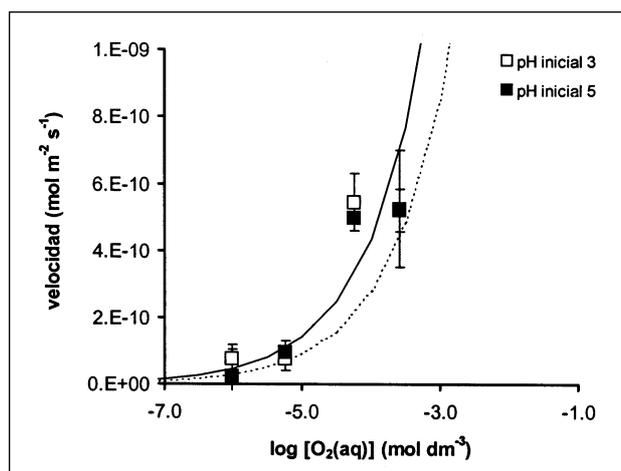


Figura 7.6. Representación de los valores de velocidad obtenidos en función de la concentración de $O_2(aq)$. Las líneas representan los valores esperados según la función obtenida para cada pH.

es significativa. Así, la ecuación de velocidad para la disolución oxidativa del lodo (en $\text{mol FeS}_2 \text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$) viene dada por:

$$r = 10^{-(7.1 \pm 0.4)} [O_{2(aq)}]^{(0.49 \pm 0.06)} a_{H^+}^{(0.10 \pm 0.08)} \quad \text{Ec.7.2}$$

donde $[O_{2(aq)}]$ es la concentración del oxígeno disuelto en equilibrio con la presión de oxígeno

de trabajo (mol dm^{-3}) y a_{H^+} la actividad de los protones. Así en zonas poco permeables, donde la difusión de oxígeno sea lenta o nula, la oxidación estará controlada por la velocidad de transporte de oxígeno.

Los elementos restantes presentan comportamientos diversos. La disolución de galena, calcopirita y esfalerita controla la cantidad de Pb, Cu y Zn que entra en solución. El Tl evoluciona paralelamente al Pb mientras que el Cd cuando puede ser detectado, evoluciona como el Zn. El Mn y el Co coinciden con el Fe y el sulfato, mientras que el As y el Sb aumentan sus concentraciones relativas al hierro y al sulfato al disminuir el pH. Esto puede deberse a procesos de adsorción selectiva en los diferentes silicatos componentes del lodo. Aunque los experimentos se han hecho a una velocidad extremadamente lenta, algunos elementos, como el Na, Ba y V, no han podido ser determinados por no alcanzar el límite de detección del método utilizado. En estos casos no se ha podido determinar ninguna relación con la presión parcial de oxígeno o el pH.

7.3. Meteorización de los lodos piríticos de Aznalcóllar: Experimentos en columnas

C. Domènech, C. Ayora y J. de Pablo

Introducción

La velocidad obtenida en los experimentos de laboratorio (capítulo 7.2) es la máxima a la que se puede disolver el lodo porque el diseño experimental reproduce un medio saturado donde la disponibilidad de agua saturada en oxígeno atmosférico es total. Sin embargo el lodo se encuentra en los 20 ó 25 cm primeros del suelo, zona caracterizada por propiedades físicas variables a lo largo del día y del año. Aquí la oxidación de la pirita puede verse modificada por un conjunto de procesos tales como el transporte de oxígeno y de agua a través de los poros, el grado de saturación de los mismos y los cambios de temperatura; o bien pueden existir otros fenómenos tales como la precipitación de minerales secundarios en los poros y la adsorción e intercambio iónico, que controlen la concentración de los metales una vez en solución.

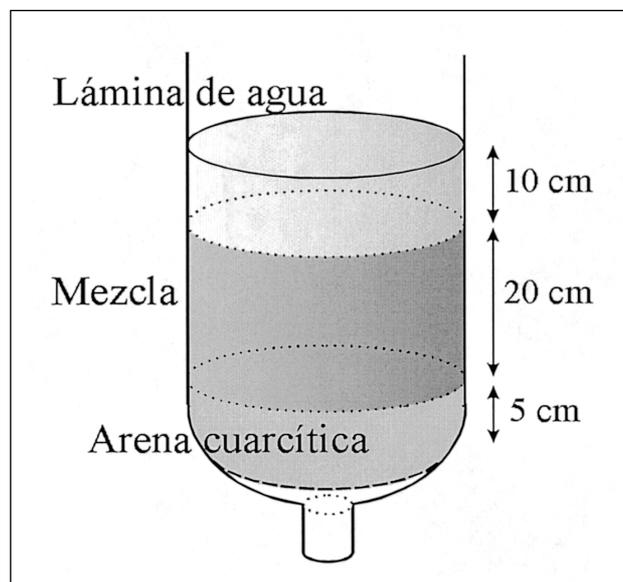


Figura 7.7. Esquema del dispositivo experimental utilizado en los ensayos en columnas.

Aquí se describen los resultados de un experimento destinado a estimar las tasas de liberación de metales al agua superficial y de escorrentía, y a determinar los procesos más importantes de retención de metales.

Descripción experimental y resultados

El diseño experimental consiste en dos botellas de polietileno invertidas que constituyen la estructura de dos columnas de una mezcla de suelo y lodo (Fig. 7.7). En la base de cada columna se encuentra una capa de 5 cm de arena cuarcítica para facilitar el drenaje, sostenida mediante una membrana. Por encima se encuentran 20 cm de la mezcla lodo-suelo. Se ha escogido los dos tipos de suelo más representativos de la zona afectada: arenoso y arcilloso. El porcentaje de lodo mezclado es aproximadamente un 10%.

La composición química de la arena y la arcilla utilizadas, así como del lodo y la arena cuarcítica y de las mezclas de arena y arcilla con lodo, se puede observar en la Tabla 7.4 (muestras 1, 6, 9, 10, 12 y lodo). La muestra de arena está compuesta por cuarzo, feldespato potásico, albita,

	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 4	Muestra 5	Muestra 6	Muestra 7	Muestra 9	Muestra 10	Muestra 12	Lodo
Ca	11 306	11 846	12 137	15 004	18 084	48 300	58 653	12 040	439	76 794	3900
Mg	5052	5222	5173	4839	4919	7867	8372	5331	142	10 895	5000
Al	52 880	56 498	52 861	37 173	39 529	43 788	48 761	62 491	6087	66 675	14 900
Na	13 901	16 039	14 090	7005	6315	2570	3281	18 092	1016	3 447	400
S	42 186	24 826	53 719	22 548	29 941	133 649	90 554	304	101	630	397 500
Fe	65 455	50 320	73 286	50 056	54 966	144 080	108 891	29 040	3362	36 421	364 400
Zn	1235	719	1410	2199	2997	3392	2476	83	15	723	9448
Mn	792	693	637	1128	913	503	536	731	25	574	700
Pb	675	393	1053	487	443	1829	1647	37	5	52	7141
As	374	206	533	248	208	780	692	18	4	25	5223
Ba	295	272	288	178	221	390	382	270	71	277	320
Cu	222	127	274	277	256	388	333	30	5	116	1968
V	93	99	114	86	63	79	83	94	23	135	1
Sr	84	91	82	66	59	103	115	101	8	160	17
Sb	49	30	75	35	28	124	108	1			474
Cr	49	42	54	32	23	39	46	38	3	68	52
Ni	17	18	21	30	23	17	18	17	6	30	21
Co	10	8	13	16	12	14	12	6		9	98
Ti	5	1	6	1	0,4	9	7				53
Th	3	2	3	3	2	2	3	1		5	1
Cd	2	2	3	4	3	5	4				31
Sn	1	2	3	1		3	3	0,3		0,4	13

Tabla 7.4. Composición de las muestras de los materiales utilizados en los experimentos en columnas y parcelas de campo (ppm). Las muestras 1, 2 y 3 pertenecen a la mezcla arena-lodo, la 4 y 5 a la mezcla grava-lodo; y la 6 y 7 a la mezcla arcilla-lodo. La muestra 9 pertenece a la arena sin mezclar y la 12 a la arcilla sin mezclar. La muestra 10 es la arena cuarcítica y, finalmente, en la última columna se describe la composición del lodo mezclado.

hornblenda y pequeñas cantidades de illita, clo-rita y caolinita. La muestra de arcilla no contiene anfíboles pero sí calcita (hasta 5% en peso). La composición del lodo viene descrita en el Capítulo 7.2.

Las columnas se colocaron en la azotea del Instituto Jaume Almera en Barcelona. Durante un período de 260 días se lixiviaron 9 veces con 100 mm de altura de agua destilada. Se midió el pH y potencial redox y las soluciones fueron analizadas químicamente. Los valores de HCO_3^- fueron determinados para todas aquellas muestras con $\text{pH} > 4,0$ mediante una valoración con HCl.

En la Figura 7.8 se representan los valores del pH para cada columna. En la arena se observa una disminución importante del pH con el tiempo. En cambio para la arcilla el pH toma valores constantes alrededor de 7,5.

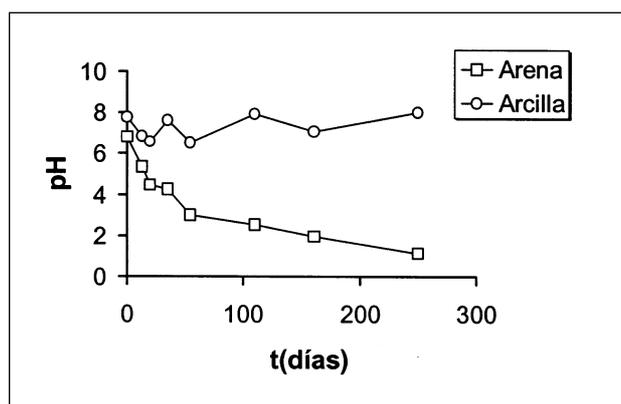


Figura 7.8. Evolución del pH con el tiempo para las columnas de arena y arcilla.

Interpretación de la columna de arena

Como la concentración de solutos en el lixiviado depende de la cantidad de agua recogida, se ha

normalizado la concentración de solutos a un volumen de agua equivalente a 10 cm:

$$C_N = \frac{C_A V_L}{V_A} \quad \text{Ec.7.3}$$

donde C_N es la concentración experimental normalizada (mg dm^{-3}), C_A la concentración analizada, V_L el volumen de lixiviado recogido (cm^3), y V_A el volumen de agua añadido (sección de la columna (cm^2) x altura de la lámina de agua (10 cm)).

La concentración de soluto esperada se calcula a partir de lodo contenido en el volumen de columna y de la velocidad de disolución del lodo (Capítulo 7.2):

$$C_T = rt\sigma M_{Fe} v X_S \rho_S V_{SL} (1 - \phi) 10^6 \quad \text{Ec.7.4}$$

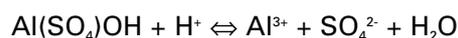
donde C_T es la concentración teórica de soluto en el lixiviado (mg dm^{-3}), r la velocidad de disolución del lodo asimilada a la de la pirita a P_{O_2} atmosférica y pH 3 ($5 \times 10^{-10} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, Capítulo 7.2), t el tiempo transcurrido desde el lixiviado anterior (s), σ la superficie reactiva de la pirita ($0,20 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, capítulo 7.2), M_{Fe} la masa atómica del Fe (g mol^{-1}), v la fracción másica del soluto respecto al hierro en el lodo, X_S la relación másica de pirita en el sólido ($\approx 0,75$), (ρ_S la densidad del sólido ($\approx 3,0 \text{ g cm}^{-3}$), V_{SL} la relación de volumen entre el relleno de la columna (sólido+poros) y el líquido añadido (2,0), y ϕ la porosidad del sólido (0,5).

Este cálculo teórico presenta un conjunto de simplificaciones:

- 1) la velocidad de disolución es constante y no se modifica con el pH;
- 2) todos los sulfuros se han disuelto a igual velocidad que la pirita;
- 3) el oxígeno se difunde libremente a través de los poros durante todo el experimento (velocidad máxima de disolución);
- 4) únicamente se han disuelto los silicatos presentes en el lodo, mientras que los que forman el suelo permanecen inalterados;
- 5) el lixiviado de los productos de meteorización es completo, iniciándose un nuevo proceso de

meteorización a partir de muestra otra vez inalterada después de cada lixiviado.

Las concentraciones de Al calculadas (c_T) son muy superiores a las medidas (c_N) al inicio del experimento, mientras que con el tiempo y al disminuir el pH (Fig. 7.8), la concentración experimental crece considerablemente hasta estabilizarse en valores algo superiores a los calculados (Fig. 7.9 A). La solución está equilibrada con $\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{amorfo})}$ (Fig. 7.9 B) hasta que el pH se acerca a 4. La relación entre $a_{\text{Al}^{3+}}$ y el pH muestra una pendiente cercana a -3 en estos puntos (Fig. 7.9 C), lo que confirma la precipitación del hidróxido. Para valores de pH inferiores, la solución está subsaturada respecto al $\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{amorfo})}$ y su disolución, juntamente con el exceso de sulfato, favorece la formación de jurbanita (AlOHSO_4). La disolución de la jurbanita viene dada por la reacción:



A partir de la ecuación de equilibrio y suponiendo la $a_{\text{H}_2\text{O}}$ igual a la unidad, se obtiene que:

$$\log K_{\text{eq}} - \text{pH} = \log(a_{\text{Al}^{3+}}) + \log(a_{\text{SO}_4^{2-}})$$

La relación entre la suma de $a_{\text{Al}^{3+}}$ y $a_{\text{SO}_4^{2-}}$ respecto al pH muestra una pendiente de valor cercano a -1, confirmando el equilibrio con la jurbanita (Fig. 7.9 B y D). La formación de este mineral se ha descrito a partir de la disolución parcial de la gibbsita (Courchesne y Hendershot, 1990). Podría constituir un factor limitante de la concentración de Al en solución en los experimentos en columna. Sin embargo, este mineral no ha sido determinado en ninguna de las muestras de campo (Capítulo 7.1).

En la Figura 7.10 (A, B y C) se muestran las gráficas comparativas de los valores obtenidos y los predichos para el Zn, Co y Cd. A diferencia del resto de elementos, sus concentraciones experimentales son del mismo orden de magnitud y tienen la misma tendencia que las calculadas. Esta doble coincidencia indica que la oxidación del lodo se produce en condiciones de P_{O_2} en los poros próxima a la atmosférica. Así mismo se deduce que no hay ningún proceso que retenga estos metales en el suelo.

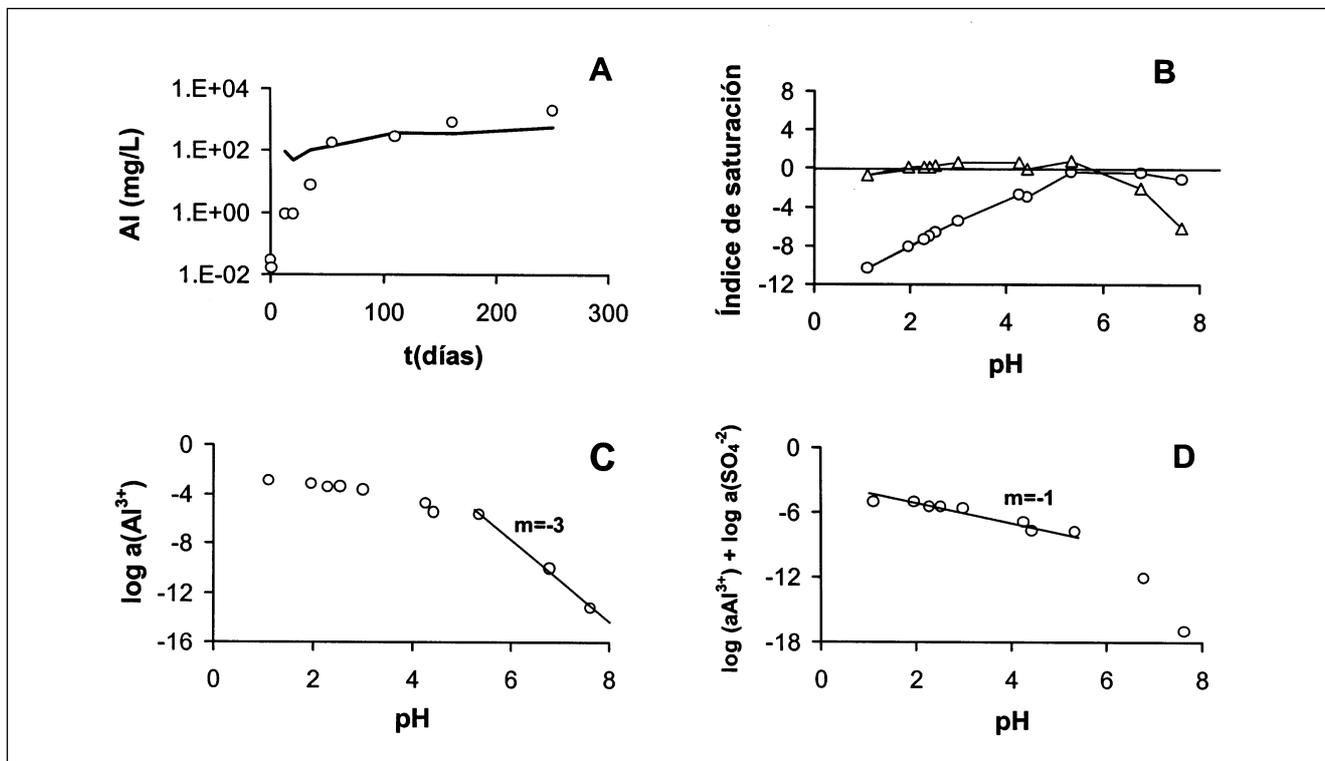


Figura 7.9. A) Evolución temporal de las concentraciones de aluminio en los lixiviados de los ensayos en columna. Los círculos representan los valores experimentales normalizados según la ec. 7.3; la línea continua los valores predichos según la velocidad de disolución. B) Índices de saturación en función del pH para el Al(OH)₃ amorfo (círculos) y la jurbanita, AlSO₄OH·5H₂O (triángulos). Datos termodinámicos de PHREEQC (Parkhurst, 1995). C) Relación entre el log a_{Al³⁺} y el pH. D) Relación entre el (log a_{Al³⁺} + log a_{SO₄⁻²}) y el pH. Los puntos son valores experimentales y la recta el valor teórico del equilibrio con el mineral.

En cambio las concentraciones de Fe, As, Cu y Pb obtenidas experimentalmente se comportan como las del Al (Fig. 7.10 D-G). Cuando el tiempo transcurre y el pH disminuye, las concentraciones obtenidas aumentan y se acercan a las calculadas, llegando a concordar con ellas en el caso del Cu.

Por otro lado, las concentraciones de sulfato en el medio también son inferiores a las predichas (Fig. 7.10 H). La solución está equilibrada con yeso (Fig. 7.11), indicando que este mineral puede disminuir la concentración de sulfato en solución. Dada la menor concentración de Al, la hipotética precipitación de jurbanita no actuaría como un sumidero significativo de sulfato.

Respecto a la concentración de Ca (así como a las de Mg y Mn) hay que destacar que los valores experimentales son superiores a los predichos,

debido a que no se ha tenido en cuenta la disolución de los silicatos de la arena (Fig. 7.10 I).

Lo mismo pasa con las concentraciones de Na y K al inicio del experimento (Fig. 7.12 A y B). Sin embargo, sus concentraciones disminuyen significativamente. Todo ello sugiere la precipitación de una o más fases sólidas que sean un sumidero para el Fe y el sulfato, así como del Cu, As, Pb, Na y K en el suelo.

Las soluciones están saturadas en Fe(OH)₃ amorfo cuando los pH son superiores a 4 (Fig. 7.13 A). Al igual que para el Al, la relación entre la a_{Fe³⁺} y el pH es cercana a 3, indicando una posible precipitación de Fe(OH)₃ a estos pH.

La natrojarosita (NaFe₃(SO₄)₂(OH)₆) presenta índices de saturación con oscilaciones alrededor del equilibrio que, aunque difíciles de explicar, pue-

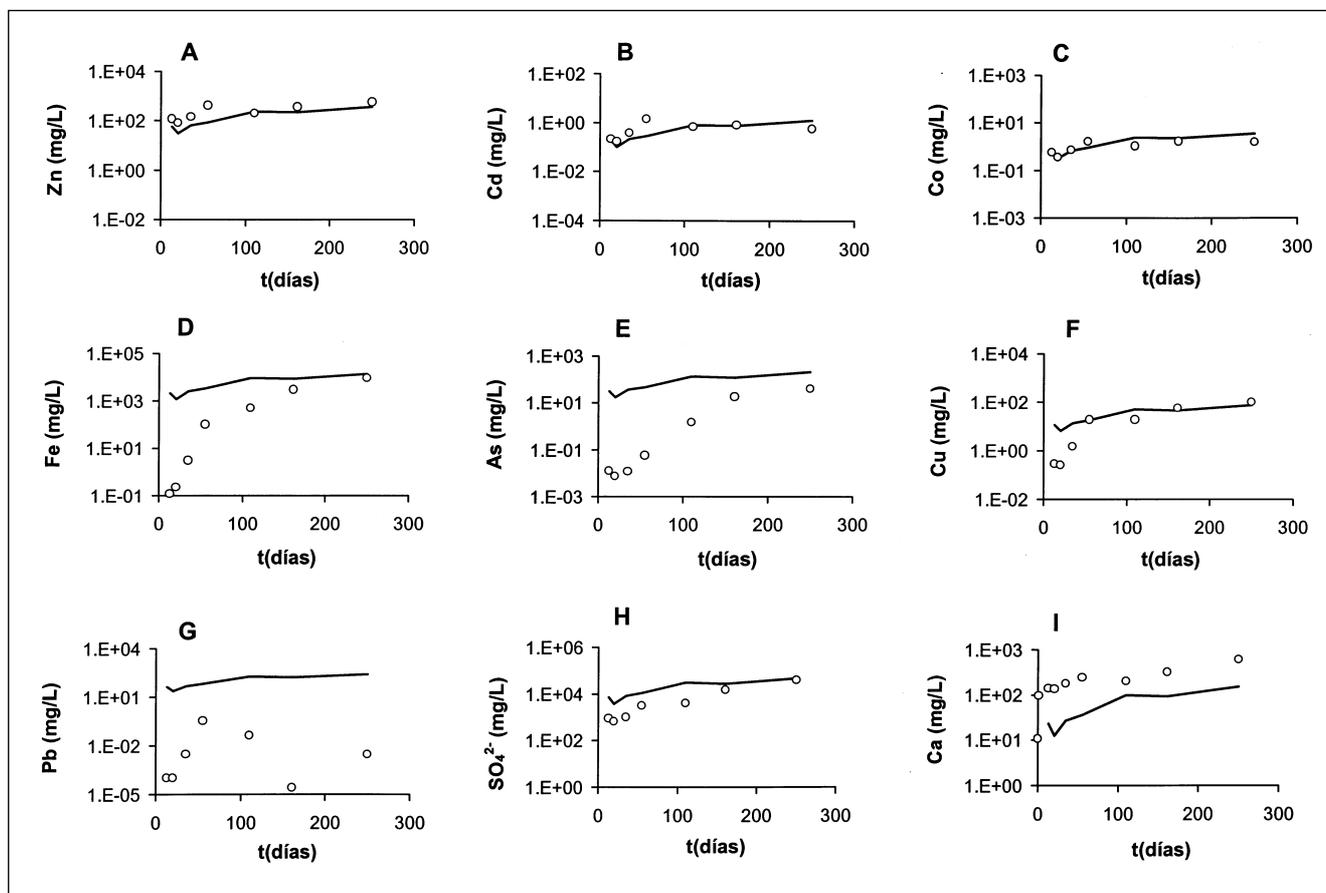
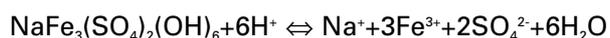


Figura 7.10. Evolución temporal de las concentraciones de zinc (A), cadmio (B), cobalto (C), hierro (D), arsénico (E), cobre (F), plomo (G), sulfato (H) y calcio (I) en el lixiviado de los ensayos en columna. Los círculos representan los valores experimentales obtenidos y la línea continua, los valores predichos según la velocidad de disolución.

den ser debidas a sustituciones isomórficas que modifican el producto de solubilidad de la fase pura o a una cinética lenta de precipitación que conduce a una sobresaturación (Dubrovsky et al., 1985) (Fig. 7.13 A). Si se representan los resultados experimentales respecto al pH (Fig. 7.13 B) se observa una pendiente de -6 que concuerda con la expresión teórica del equilibrio de la natrojarosita:



$$\log K_{\text{eq}} - 6\text{pH} = 3\log(a_{\text{Fe}^{3+}}) + 2\log(a_{\text{SO}_4^{2-}}) + \log(a_{\text{Na}^+})$$

La precipitación de este mineral explicaría la disminución de las concentraciones de Na y K con el tiempo. Cuando el pH disminuye (<4,0) los hidró-

xidos se disuelven, aportando Fe y Al a la solución. Simultáneamente, la concentración de Cu también aumenta, sugiriendo que el Cu está asociado mayoritariamente a los hidróxidos, ya sea por precipitación o adsorción. La relación molar Cu/Fe entre los valores medidos y calculados se mantiene constante alrededor de 0,005.

A diferencia del Al, el Fe presenta concentraciones inferiores a las predichas (Fig. 7.10 D), aún después de la disolución de los hidróxidos. Su concentración en solución aumenta poco después coincidiendo con un aumento de la del SO_4 y con una disminución relativa del índice de saturación de la natrojarosita, confirmando una desestabilización de la natrojarosita anteriormente precipitada.

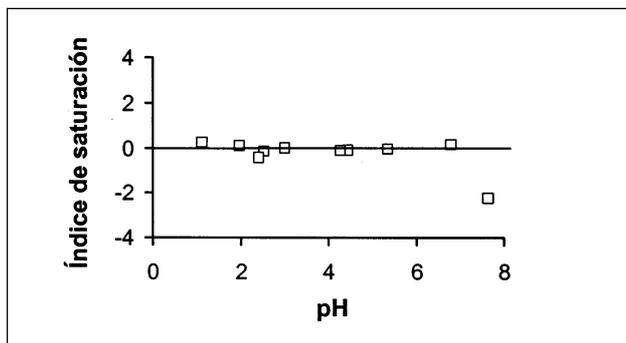


Figura 7.11. Índices de saturación del yeso de las muestras en función del pH. Datos termodinámicos según PHREEQC (Parkhurst, 1995).

Scott (1987) explica que las sustituciones de Na por K y Pb y de S por As son muy frecuentes en los minerales del grupo de la jarosita. En el caso estudiado, el aumento de As en solución coincide en el tiempo con los aumentos del Fe y del sulfato y se puede considerar que el As precipita con la natrojarosita. Así, la relación As/Fe de este mineral sería constante y próxima a 0,011. Por otro lado, a pesar de que las concentraciones de Pb tienen un error analítico importante por estar muy próximas al límite de detección, sus valores distan mucho de los predichos, confirmando su retención en la natrojarosita. Así pues, a pH entre 4 y 2 la natrojarosita ejerce un control importante en la concentración acuosa de ciertos elementos.

La composición de esta fase sólida es variable y a grandes rasgos viene dada por $(\text{Na,K,Pb})\text{Fe}_3((\text{S,As})\text{O}_4)_2(\text{OH})_6$.

Interpretación de la columna de arcilla

A diferencia de la columna de arena, en la columna de arcilla el pH se mantiene constante y la concentración experimental de solutos es inferior a la calculada (Fig. 7.14 A, B). En primer lugar esto sería debido a una mayor saturación de los poros de la arcilla en comparación con los de la arena, lo que impediría la difusión de oxígeno y disminuiría la velocidad de oxidación de la pirita. Esto puede observarse en la modelación del flujo en zona no saturada para la misma arcilla que se ha usado en la columna (ver subcapítulo 7.5). En segundo lugar, la disolución de la calcita, presente en la arcilla, es capaz de neutralizar la acidez provocada y de aumentar la retención del sulfato con una mayor precipitación de yeso (Fig. 7.14 C). A estos pH, los hidróxidos de Fe y Al son estables. El resto de los metales se adsorben o coprecipitan con los hidróxidos.

Conclusiones

Los resultados obtenidos muestran que el comportamiento del suelo arcilloso y el arenoso es distinto. En la arcilla la oxidación se da en menor

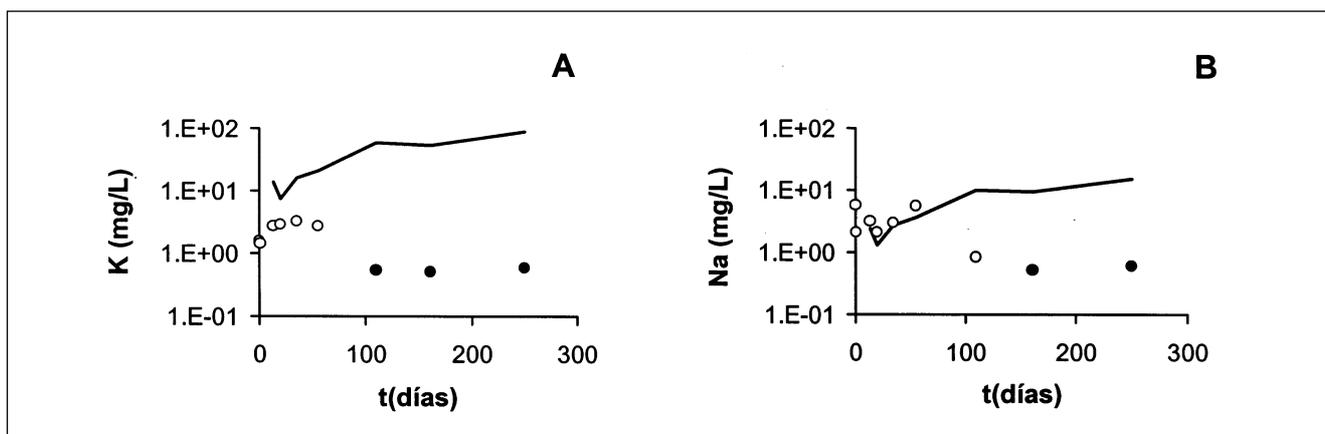


Figura 7.12. Evolución temporal de las concentraciones de K (A) y Na (B). Los círculos representan los valores experimentales obtenidos; la línea continua representa los valores predichos según la velocidad de disolución (en negro, valores inferiores al límite de detección).

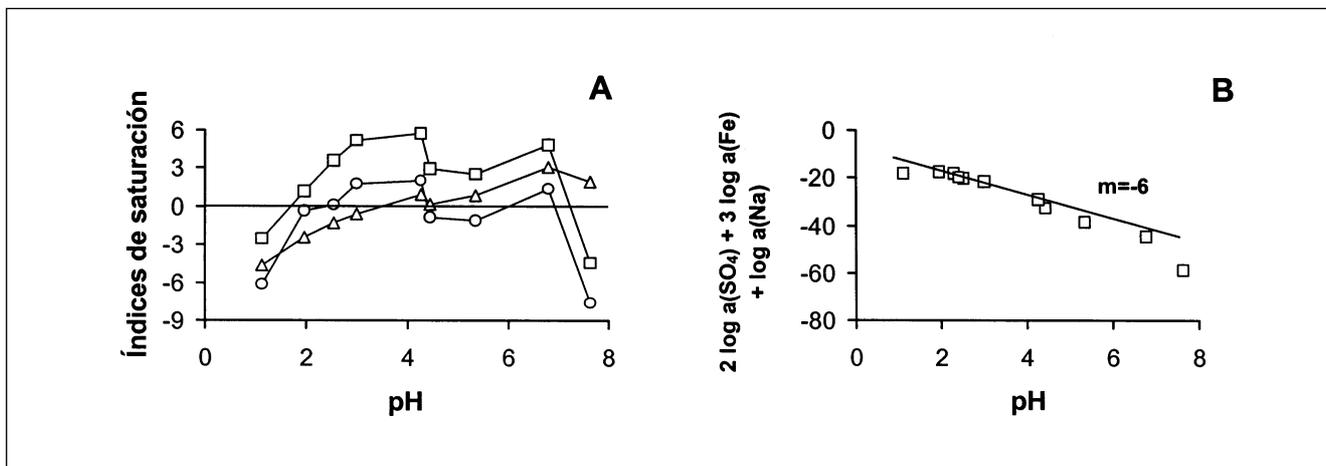


Figura 7.13. A) Índices de saturación de la natrojarosita (círculos), la jarosita-K (cuadrados) y el $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{a})$ (triángulos) en función del pH. B) Representación de la relación de las actividades de las especies acuosas de los lixiviados con el pH. La recta representa la pendiente teórica de equilibrio con la natrojarosita ($m=-6$).

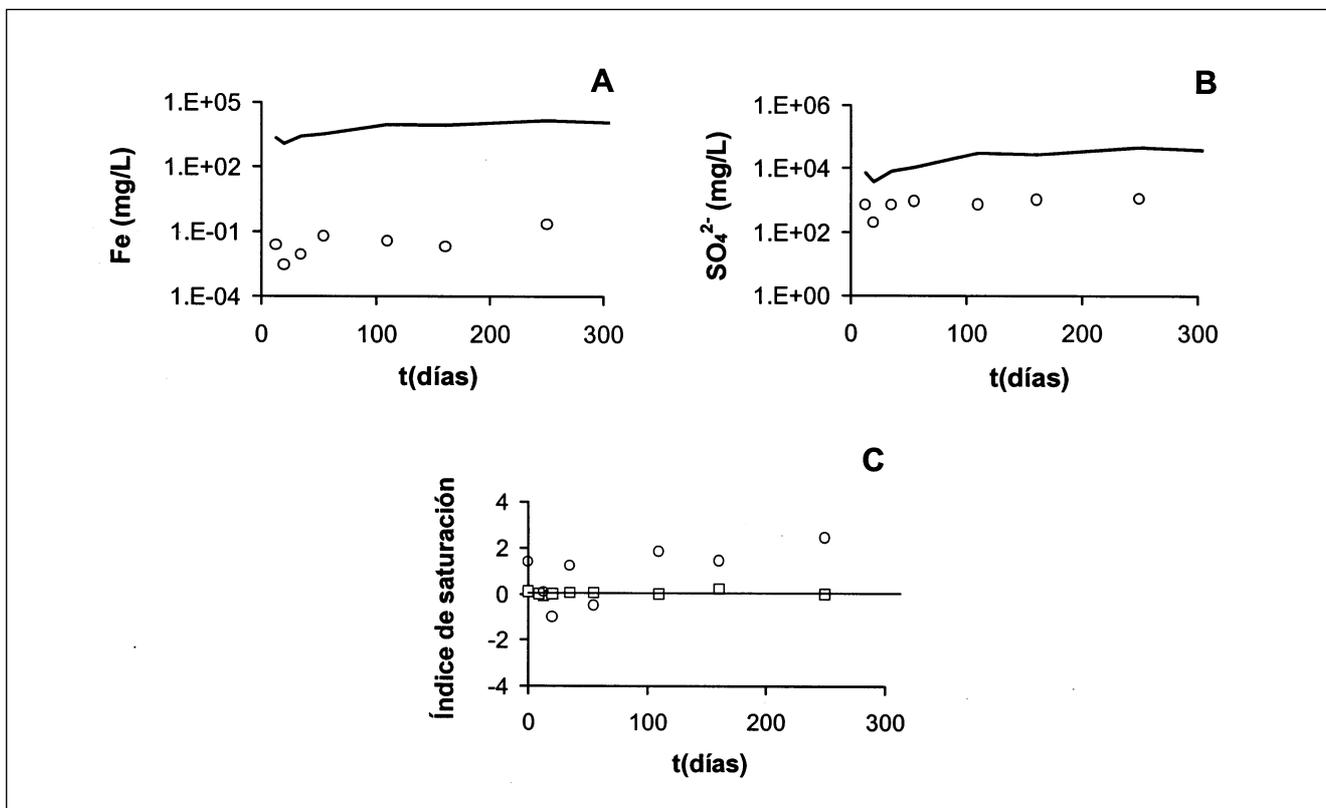


Figura 7.14. A y B) Evolución temporal de las concentraciones de Fe y SO_4 en la columna de arcilla. Los círculos representan los valores experimentales obtenidos; la línea continua, los valores predichos según la velocidad de disolución. C) Evolución temporal de los índices de saturación del yeso (cuadrados) y del $\text{Fe}(\text{OH})_3$ amorfo (círculos) en la arcilla.

escala y/o el pH es neutralizado por la disolución de calcita. En este caso se considera poco probable la movilidad de los metales mientras la capacidad de neutralización del medio sea eficaz.

En el caso del suelo arenoso, los resultados indican que el grado de saturación de los poros es muy bajo durante la mayor parte del tiempo. Como consecuencia, la circulación de oxígeno puede considerarse siempre a través de la fase gaseosa del medio no saturado. La velocidad de disolución de la piritita es máxima en estas condiciones, como lo prueban las concentraciones medidas de Zn, Co y Cd, próximas a las predichas para unas condiciones de máxima difusión de oxígeno.

En ausencia de carbonato, el pH desciende a valores inferiores a 2 en menos de un año (aunque depende de la cantidad de lodo inicial). Los silicatos no son capaces de neutralizar la acidez generada en el proceso de oxidación. Para dotar al suelo arenoso y a las gravas de una mayor capacidad de neutralización es necesario añadir calcita en una relación de 10 g de calcita por cada 3 g de piritita, según se deduce de la estequiometría de la reacción de oxidación de la piritita y de disolución de la calcita.

Las concentraciones de Zn, Co y Cd son del orden de magnitud de las predichas para todos los pH. No hay evidencia de ningún proceso de retención eficaz en estas condiciones. Este hecho concuerda con las concentraciones de Zn medidas en el agua subterránea contaminada, las cuales muestran este elemento como el metal más abundante (Manzano et al., 1999).

Las concentraciones de Fe y Al son bajas a pH superiores a 4 debido a la precipitación de hidróxidos amorfos ($\text{Fe}(\text{OH})_3$ y $\text{Al}(\text{OH})_3$) y sulfatos. A medida que el pH disminuye los hidróxidos se disuelven y los sulfatos (natrojarosita y jurbanita) controlan las concentraciones de Fe y de Al. Sin embargo, la inestabilidad de los sulfatos aumenta al disminuir el pH y las concentraciones de estos elementos tienden a ser las esperadas para una lixiviación máxima.

Mientras que las bajas concentraciones iniciales de cobre se asocian a una coprecipitación o adsorción en los hidróxidos de hierro, las de

arsénico se atribuyen a una precipitación dentro de la estructura de la natrojarosita. El arsénico se retiene mientras no se disuelve la natrojarosita, pero a pH muy bajo (<3) el As aumenta en la solución hacia las concentraciones esperadas para una máxima lixiviación. Las concentraciones de Pb permanecen muy bajas hasta pH inferiores a 2 debido a la precipitación de natrojarosita. Estas observaciones son coherentes con el hecho de que el As y especialmente el Pb son muy poco abundantes en el agua subterránea contaminada, aunque ésta presenta concentraciones elevadas de otros metales (Manzano et al., 1999).

7.4. Meteorización de los lodos piríticos de Aznalcóllar: experimentos de parcelas en campo

C. Domènech, C. Ayora, E. López-Pamo, D. Barettino y M. Fernández

Introducción

En este capítulo se presentan los resultados de un experimento muy parecido al de las columnas descrito en el capítulo anterior pero a escala de campo. En este caso, los tipos de suelo estudiados se ven aumentados con la presencia de gravas y la meteorización tiene lugar en un lugar próximo al valle del río Guadiamar. Además el proceso de lixiviación es natural, es decir, sólo se recoge muestra cuando llueve y se obtiene lixiviado.

Descripción experimental

El experimento de campo consiste en 3 cajas de madera de 1 m² de superficie y 40 cm de altura, que han sido rellenas con un 10% en peso de lodo mezclado con arcilla (caja 1), arena (caja 2) y grava (caja 3). En la base de cada caja se ha dispuesto una capa permeable de arena cuarcítica para recoger el drenaje y conducirlo a los recipientes recolectores (Fig. 7.15). Las cajas se han situado en los terrenos de la finca "La Hampa", en Coria del Río (Sevilla), donde se encuentra la estación experimental del IRNAS del CSIC. Se dispone de una estación meteorológica completa en el mismo recinto.

La arena corresponde a la muestra 60 del IGME

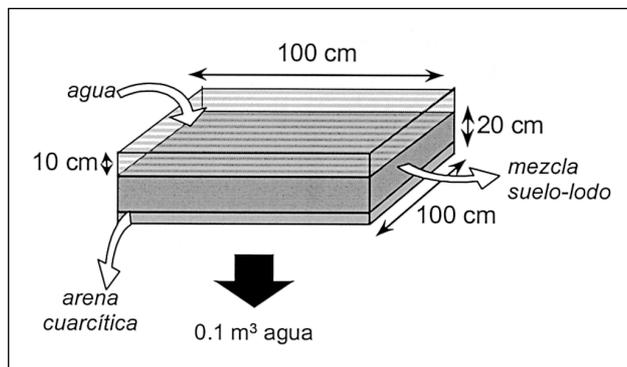


Figura 7.15. Esquema del sistema experimental utilizado.

(coordenadas UTM: X = 746190, Y = 4141160). Se rellenó la parcela en tres tiempos con la mezcla de arena y lodo hasta conseguir una altura de 30 cm y se extrajo una muestra de cada capa para ser analizada (muestras 1, 2 y 3 de la Tabla 7.4). Se separó también una muestra de arena sin lodo para análisis (muestra 9).

La grava proviene de una zona cercana al río, del margen derecho del río Guadiamar, a 1 km aguas abajo del puente de Las Doblas (coordenadas UTM: X=745760, Y= 4141485). Debido a que las gravas ya contenían lodo, se instalaron en la parcela directamente. Se retiraron 2 muestras para analizar (muestras 4 y 5 de la Tabla 7.4). La parcela tiene aproximadamente 25 cm de altura de relleno.

La arcilla se recogió 1 km aguas abajo de la depuradora de Aznalcázar, en el margen izquierdo del río Guadiamar (coordenadas UTM X=743250, Y=4129480). Se trata de una arcilla con fragmentos consolidados de hasta 5 cm de tamaño. La mezcla con lodo se dispuso en la parcela en dos capas (muestras 6 y 7 de la Tabla 7.4) hasta llegar a los 20 cm de altura. Finalmente se guardó arcilla sin mezclar para ser analizada (muestra 12). La arena cuarcítica (muestra 10) proviene del material comúnmente utilizado en la industria de la construcción del entorno.

Las muestras recogidas han sido analizadas químicamente mediante ICP-OES y ICP-MS después de un ataque total según Querol et al. (1996)

(Tabla 7.4). La composición mineral de los lodos se ha determinado mediante difracción de Rayos-X (DRX). La grava y la arcilla utilizadas están compuestas principalmente por cuarzo, feldspatos, yeso, pirita (proviene del lodo) y minerales arcillosos, básicamente illita, clorita y caolinita en la grava, y además esmectita en la arcilla. La arcilla contiene además calcita. En cambio, la arena no presenta carbonatos pero sí anfíboles. El lodo está compuesto básicamente por pirita (76%) con proporciones menores de cuarzo, minerales arcillosos y yeso (Alastuey et al., 1999). El análisis de DRX de la muestra 12 confirma que la arena escogida para facilitar el drenaje es esencialmente cuarcítica.

Después de cada episodio de lluvia se ha medido el volumen de agua lixiviado y se ha recogido una muestra en la cual se ha medido el pH, la conductividad eléctrica y la temperatura en el campo. Una vez en el laboratorio se ha medido el pH y las soluciones han sido analizadas químicamente mediante ICP-OES y ICP-MS.

Interpretación de los resultados

La evolución del pH para las parcelas de arena y grava es bastante parecida (Fig. 7.16). Al principio del experimento los pH son superiores a 4 e incluso suben en el caso de la grava, mientras que al pasar el tiempo disminuye y se estabiliza cerca de 2 en ambos casos. Lamentablemente sólo se dispone de un valor de pH para la parcela de arcilla.

Tal y como se ha hecho en el Capítulo 7.3, los datos experimentales obtenidos se comparan con unas concentraciones de referencia. Para ello es necesario normalizar los resultados ya que la concentración de solutos en el lixiviado depende del volumen de agua recogida, que varía en cada muestra. La única diferencia de este cálculo con el realizado para las columnas (Ec. 7.3 del capítulo 7.3) es el sistema de referencia utilizado, que se ajusta al diseño experimental (Fig. 7.15).

La concentración de soluto esperada en el lixiviado se calcula a partir del lodo contenido en el volumen de la caja y de la velocidad de disolución del lodo obtenido en los experimentos de flujo continuo (Ec. 7.4). De la misma manera que

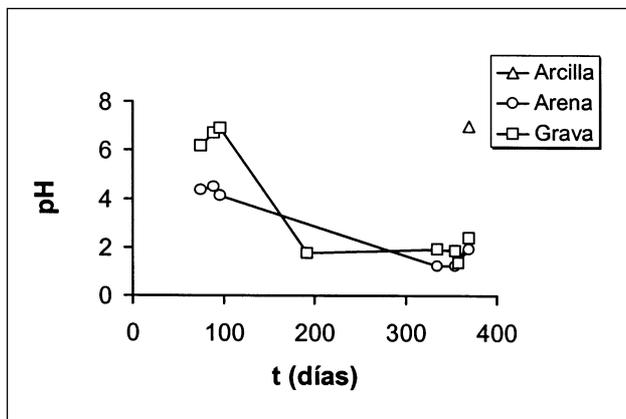


Figura 7.16. Evolución del pH con el tiempo para las tres parcelas de campo.

en el capítulo anterior, se ha representado los valores experimentales frente a los teóricos. Los valores de Ca (y también los de Mg y Mn) se ajustan

tan bastante a los valores esperados (Fig. 7.17 A). En este caso no se observa la diferencia entre los valores predichos y los experimentales observados para estos elementos en la columna de arena, que se había explicado por un aporte externo procedente de la disolución de silicatos. Sin embargo, el Na y el K muestran la misma tendencia a disminuir su concentración a medida que disminuye el pH y transcurre el tiempo (Fig. 7.17 B y C).

Por otro lado el Al, Fe, Cu y As aumentan su concentración con el tiempo (Fig. 7.18 A, B, C y D), mientras que el plomo (Fig. 7.18 E) se mantiene bajo durante todo el experimento. La concentración de sulfato (Fig. 7.18 F) siempre es menor a la esperada. Como en los experimentos en columna (capítulo 7.3), la concentración experimental de Zn, Cd y Co coincide con la predicha (Fig. 7.18 G, H y I).

Al igual que en las columnas, las soluciones elu-

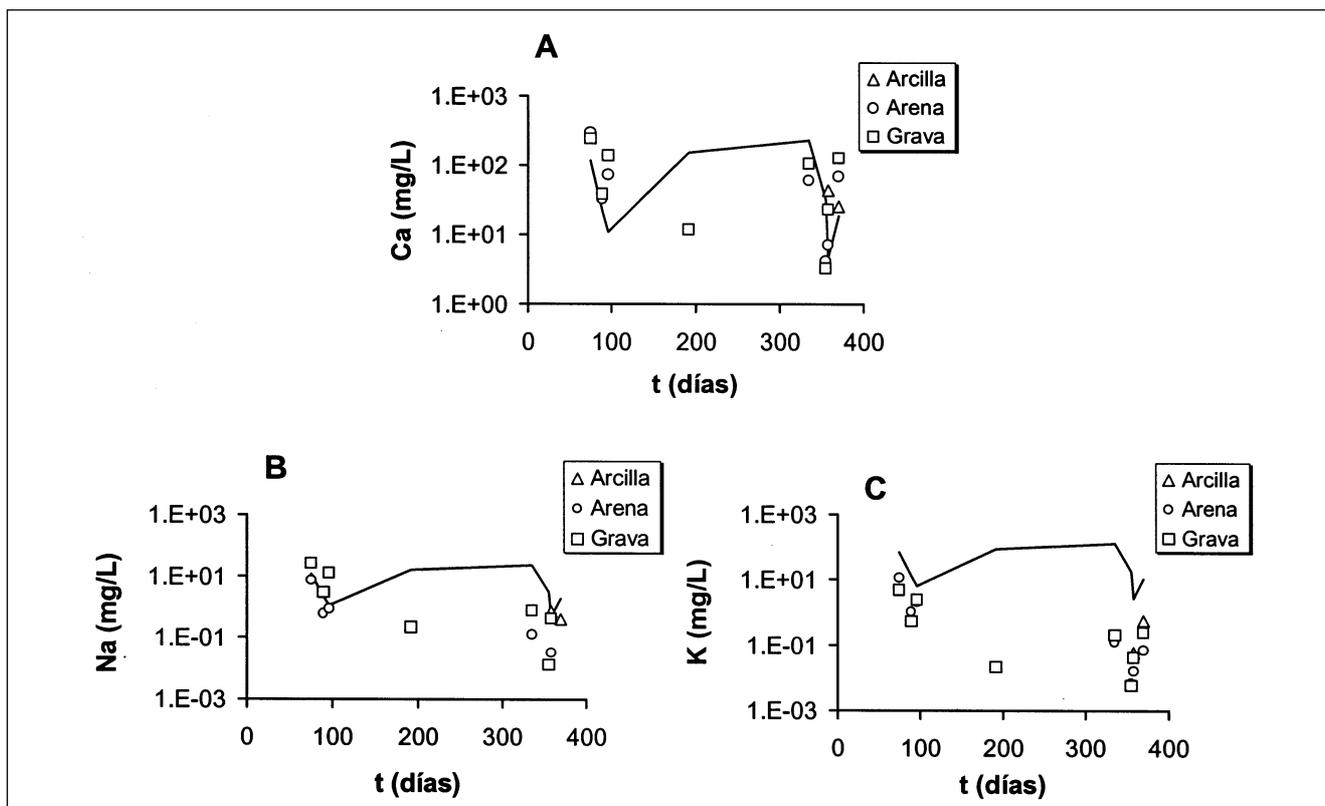


Figura 7.17. Evolución temporal de las concentraciones de Ca (A), Na (B) y K (C) en el lixiviado de las parcelas de campo. Los puntos representan los valores experimentales obtenidos en las parcelas y la línea continua, los valores predichos según la velocidad de disolución obtenida en el laboratorio.

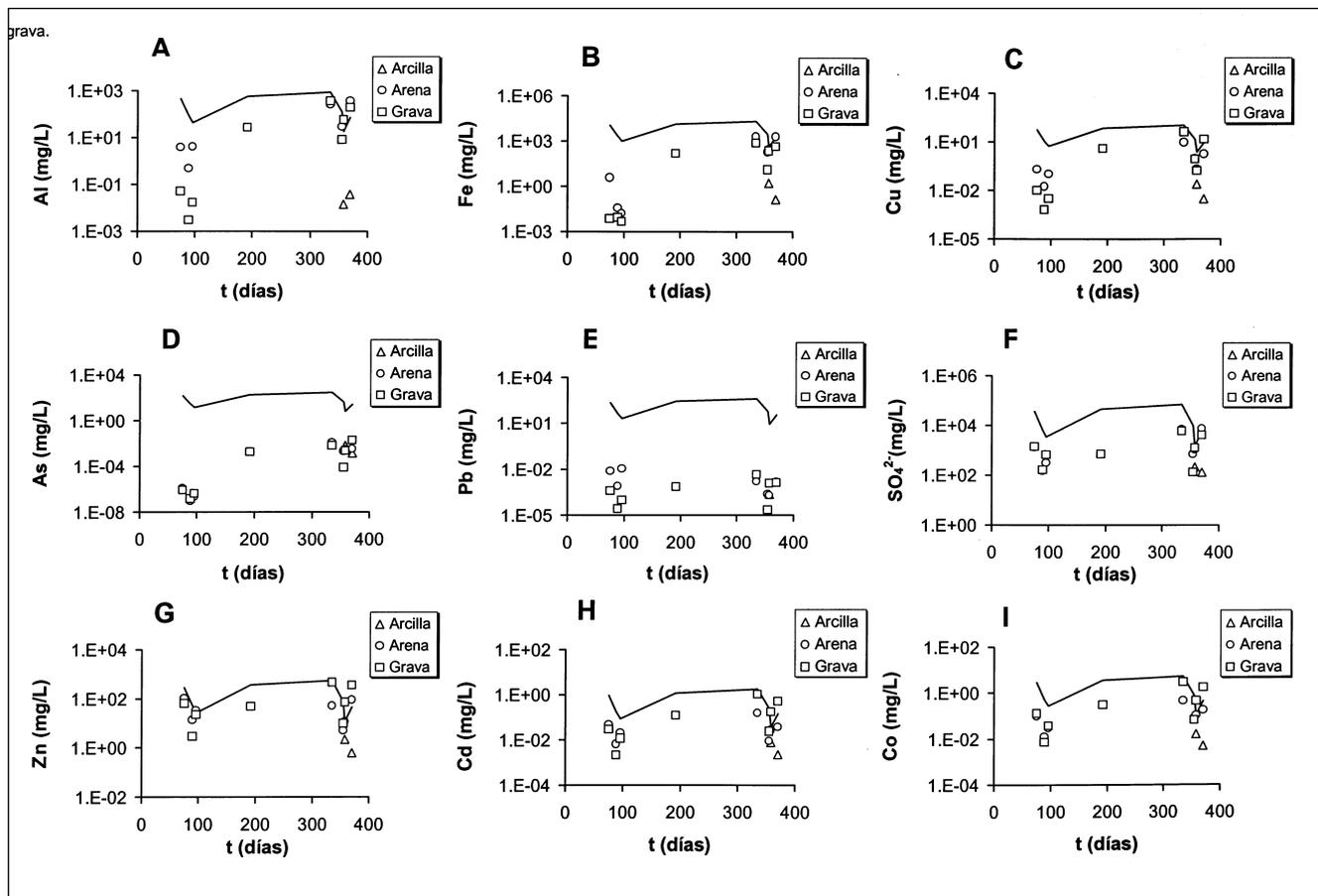


Figura 7.18. Evolución temporal de las concentraciones de Al (A), Fe (B), Cu (C), As (D), Pb (E), SO_4 (F), Zn (G), Cd (H) y Co (I) en los lixiviados de las parcelas de campo. Los puntos representan los valores experimentales y la línea continua los valores predichos según la velocidad de disolución obtenida en el laboratorio.

yentes se mantienen saturadas en yeso durante todo el experimento. Los índices de saturación de los minerales de aluminio ($Al(OH)_3$ amorfo y jurbanita) se comportan de la misma manera que la columna de arena (Capítulo 7.3) para las parcelas de arena y grava (Fig. 7.19 A). En los primeros tiempos, cuando el pH es superior a 4, el $Al(OH)_3$ está en equilibrio, mientras que al disminuir la jurbanita es el mineral estable.

Respecto al hierro, el $Fe(OH)_{3(amorfo)}$ sólo es estable en condiciones de pH superior a 4. Por debajo de este pH, los índices de saturación versus pH sugieren la existencia de equilibrio con un mineral de composición intermedia entre la natrojarosita y la jarosita potásica, para el caso de las parcelas de arena y grava (Fig. 7.18 B).

El Cu, As y Pb se comportan de la misma manera

en relación con el sulfato y el hierro en las parcelas de arena y grava que en la columna de arena descrita en el capítulo anterior. Así pues, se puede afirmar, por las mismas razones, que el Cu coprecipita con el $Fe(OH)_3$ amorfo y que el As y el Pb se introducen en la estructura de la jarosita. Además, y a diferencia de las columnas, hay una incorporación mayor del cobre en la jarosita y parece ser que también del Co y del Cd.

La capacidad de neutralización de la acidez juega un papel muy importante ya que la concentración de metales en las aguas es muy inferior a la esperada cuando los pH se mantienen neutros o ligeramente básicos, como es el caso del suelo arcilloso. En cambio cuando no existe ningún proceso de neutralización eficaz, como esa disolución de carbonatos, la oxidación de pirita se convierte en la reacción dominante, el pH des-

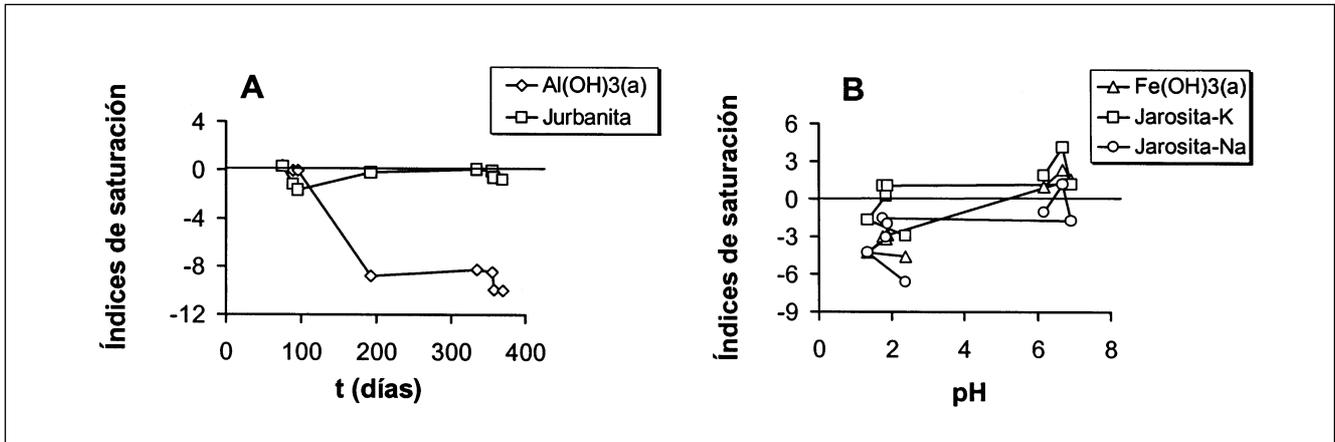


Figura 7.19. A) Índices de saturación del $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{a})$ y la jurbanita para la parcela de grava. B) Índices de saturación del $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{a})$ y las jarositas sódicas y potásicas para la parcela de grava.

ciende a valores extremadamente ácidos y la concentración de metales en solución empieza a ser notable. Aún así, sólo algunos elementos (Zn y Cu) presentan concentraciones iguales a las esperadas según la velocidad de disolución determinada en el laboratorio.

Para concluir cabe destacar la gran similitud de comportamiento de las parcelas de arena y lodo y de grava y lodo con la columna de arena y de la parcela de arcilla y lodo con la columna de arcilla (capítulo 7.3). Esto permite la extrapolación de los resultados obtenidos en las columnas a una escala mayor y bajo condiciones atmosféricas ligeramente distintas.

7.5. Evolución previsible de la meteorización de los lodos piríticos: Modelación numérica

M. W. Saaltink y S. Olivella

Introducción

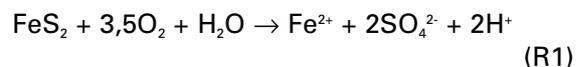
La modelación numérica tiene como objetivos interpretar los experimentos anteriormente descritos, conocer mejor los procesos que controlan la lixiviación tanto cualitativamente como cuantitativamente y prever una eventual contaminación en el entorno de Aznalcóllar. Esta sección presenta los resultados que han servido para detec-

tar de manera cualitativa los procesos y parámetros que controlan la lixiviación. En el futuro se llevará a cabo una calibración más completa con experimentos bajo condiciones controladas y modelando en detalle el flujo y transporte reactivo.

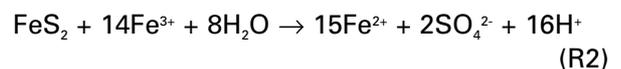
Antecedentes

La piritita puede oxidarse mediante dos reacciones químicas (Singer y Stumm, 1970; Nicholson, 1994; Nordstrom y Alpers, 1997):

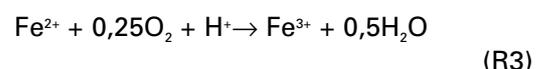
la oxidación por oxígeno:



y la oxidación por Fe^{3+} :



La oxidación de Fe^{2+} por O_2 tiene que preceder a ésta:



Probablemente la oxidación de los demás sulfuros (CuFeS_2 , PbS , ZnS , etc.) sigue un mecanismo

semejante. La velocidad de estas reacciones depende de la temperatura y además las reacciones son muy exotérmicas. Se cree que la oxidación de la pirita por O_2 (reacción R1) es más lenta que la oxidación mediante Fe^{3+} (es decir, reacciones R2 más R3). La reacción más lenta es la R3 y es por tanto la que determina la velocidad del proceso general. A su vez la velocidad de R3 está controlada por la presencia de microorganismos (entre otros *Thiobacillus ferrooxidans*).

Otro proceso a considerar es la adsorción. El Fe y el resto de metales pesados pueden ser adsorbidos en la superficie de la materia orgánica o intercambiados por otros cationes presentes en los minerales de la arcilla. Asimismo, la adsorción de Fe^{2+} y Fe^{3+} en la superficie de la pirita juega en papel importante. La adsorción de Fe^{2+} inhibe la oxidación de la pirita, bloqueando la superficie al acceso de los iones de Fe^{3+} . Por otro lado el O_2 , después de difundirse en el agua hasta la superficie de la pirita, puede oxidar el Fe^{2+} adsorbido a Fe^{3+} , que a su vez oxida a la pirita (Moses y Herman, 1991). El pH y la presencia de quelantes pueden también influir en este mecanismo (Bonissel-Gissing et al., 1998; Peieeff y Stubert, 1999).

Como consecuencia de los iones aportados por la oxidación de pirita pueden precipitar otros minerales, sobre todo sulfatos e hidróxidos, (Nordstrom y Alpers, 1997). En el subcapítulo 7.1 se da la lista de los minerales de meteorización encontrados en la zona de estudio. Además, el ambiente ácido puede fomentar la disolución de los silicatos acompañantes de los sulfuros en el lodo y los constituyentes del suelo (ver capítulo 7.3).

Como puede observarse en las reacciones R1 y R3, la oxidación de pirita requiere O_2 . El proceso más importante que transporta O_2 de la atmósfera al punto de oxidación es la difusión en la fase gaseosa de los poros del suelo. Por lo tanto la oxidación de sulfuros y, como resultado, la precipitación de sulfatos, ocurrirán durante el tiempo seco, cuando el suelo tiene más gas y menos agua. En cambio, durante el tiempo húmedo la falta de O_2 inhibe la oxidación de sulfuros, pero el agua de lluvia puede disolver los sulfatos previamente precipitados y transportar

sus constituyentes (SO_4 , Fe, Zn, Pb, etc.) al agua subterránea o superficial. Hudson-Edwards et al. (1999) describen estos procesos para el área del río Tinto.

Como resumen, hay que tener en cuenta los procesos siguientes: 1) flujo multifase, es decir flujo de líquido y gas, que incluye procesos meteorológicos tales como lluvia, evaporación y escorrentía superficial; 2) transporte de calor tanto en la fase líquida como en la fase gaseosa, que incluye procesos meteorológicos (radiación solar, transferencia advectiva y convectiva entre la superficie de suelo y la atmósfera) y procesos de cambio de fase; 3) transporte de solutos por advección, dispersión y difusión, tanto en la fase líquida como en la fase gaseosa; y 4) reacciones químicas: oxidación, precipitación, disolución y adsorción.

Modelo conceptual

Hasta este momento se ha desarrollado un modelo estacionario, que simula todos los procesos, y un modelo transitorio, que sólo simula el flujo multifase y el transporte de calor. Queda pendiente un modelo transitorio que también incorpore el transporte de solutos y las reacciones químicas.

El modelo estacionario simula una situación cuasi-estacionaria, es decir, una situación en que las concentraciones en la fase líquida y gaseosa ya no cambian, pero en que las de los minerales no mantienen su valor inicial. Esto supone que las condiciones de contorno son constantes en el tiempo y que las concentraciones de los minerales cambian mucho más lentamente que las otras concentraciones. El modelo tiene un dominio unidimensional de 0,3 m. Los primeros 0,2 m constan de una mezcla de lodo y suelo y los últimos 0,1 m sólo de suelo. La Tabla 7.5 muestra los parámetros de flujo y transporte. El flujo de Darcy para el líquido representa la recarga (lluvia menos evapotranspiración y escorrentía superficial). Se ha utilizado dos valores para la saturación (volumen de agua dividido por el volumen de poros), uno que representa una situación seca (0,33) y otro una situación húmeda (0,99). La temperatura es constante e igual a 25°C.

Flujo de Darcy para el líquido	0,1 m año ⁻¹
Flujo de Darcy para el gas	0,0 m año ⁻¹
Porosidad	0,3
Saturación (*)	0,33 y 0,99
Dispersividad	0,1 m
Difusividad molecular del gas	10 ⁻⁵ m ² s ⁻¹

Tabla 7.5. Parámetros de flujo y transporte. (*) Se han realizado dos conjuntos de cálculos.

Además de las reacciones de oxidación ya mencionadas (R1-R3) el sistema químico incorpora los minerales inicialmente presentes en el suelo (pirita, illita, feldespato potásico, plagioclasa, cuarzo, gibbsita, hornblenda y biotita) y otros que pueden formarse como consecuencia de disolución de pirita (ferrihidrita, natrojarosita y melanterita). Los datos termodinámicos de las reacciones se han tomado de la base de datos EQ3NR (Wolery, 1992). La Tabla 7.6 muestra las leyes cinéticas de estos minerales. La ley cinética para la reacción R1 se basa en los experimentos de flujo continuo descritos en el subcapítulo 7.2. Como la concentración de Fe es muy baja, se supone que en estos experimentos la oxidación de pirita se debe al O₂. Las bacterias pueden acelerar la reacción R3 a pH bajo (Nordstrom y Alpers, 1997). Por eso se ha aumentado la

segunda constante de la ley desde 1,3·10⁻⁶ (Singer y Stumm, 1970) a 1,3·10⁻¹.

El modelo transitorio utiliza un dominio unidimensional de 4 m. Los primeros 0,2 m tienen una mezcla de lodo y un suelo arenoso y los últimos 3,8 m sólo suelo. Los parámetros de las curvas de retención se basan en experimentos de laboratorio. Se tomaron valores típicos para permeabilidades intrínsecas: 10⁻¹⁴ m² para la mezcla de lodo y suelo y 10⁻¹² m² para sólo suelo. Las condiciones del contorno superior representan procesos meteorológicos y se han tratado de manera similar a como describen Carrera et al. (1992). Se han utilizado datos meteorológicos de la estación de Coria del Río (Sevilla), situada junto a las parcelas de campo descritas en el capítulo 7.4. Se ha tomado como base el año 1997, que es un año medio respecto a lluvia.

Resultados y discusión

La Fig. 7.20 muestra los resultados del modelo para una superficie reactiva de la pirita alta (1 m² dm⁻³), tanto para la situación seca como para la húmeda. Se puede observar claramente que la situación seca produce más difusión de O₂, pH más bajo y concentraciones más altas de Fe y SO₄. Cabe destacar que en presencia de pirita (los

Reac.	Expresión	Referencia
R1	$r_1 = 5,1 \cdot 10^{-9} [O_2]^{0.14} [H^+]^{0.22} \sigma_{piri}$	Capítulo 7.2
R2	$r_2 = 3,3 \cdot 10^{-5} [Fe^{3+}]^{0.93} [Fe^{3+}]^{-0.4} \sigma_{piri}$	Nicholson, 1994
R3	$r_3 = 1,0 \cdot 10^{15} [Fe^{2+}] [O_2(aq)] [OH^-]^2 + 1,3 \cdot 10^{-1} [Fe^{2+}] [O_2(aq)]$	Singer y Stumm, 1970
R20	$r_{20} = (4,2 \cdot 10^{-12} [H^+]^{0.38} + 1,5 \cdot 10^{-13} [H^+]^{0.09} + 1,1 \cdot 10^{-15} [H^+]^{-0.22}) \sigma_{illit} (\Omega_{illit} - 1)$	Wieland y Stumm, 1992
R21	$r_{21} = (1,0 \cdot 10^{-10} [H^+]^{0.5} + 2,5 \cdot 10^{-17} [H^+]^{-0.45}) \sigma_{feld} (\Omega_{feld} - 1)$	Schweda, 1989
R22	$r_{22} = (7,5 \cdot 10^{-10} [H^+]^{0.5} + 1,2 \cdot 10^{-14} [H^+]^{-0.3}) \sigma_{plag} (\Omega_{plag} - 1)$	Chou y Wollast, 1985
R23	$r_{23} = 4,1 \cdot 10^{-14} \sigma_{cuar} (\Omega_{cuar} - 1)$	Rimstidt y Barnes, 1980
R24	$r_{24} = 1,0 \cdot 10^{-11} [H^+]^{0.33} \sigma_{gibs} (\Omega_{gibs} - 1)$	Mogollón et al., 1996
R25	$r_{25} = 1,8 \cdot 10^{-12} \sigma_{trem} (\Omega_{trem} - 1)$	Swoboda y Drever, 1993
R26	$r_{26} = (3,2 \cdot 10^{-9} [H^+]^{0.57} + 7,9 \cdot 10^{-15} [H^+]^{-0.29}) \sigma_{biot} (\Omega_{biot} - 1)$	Malström y Banwart, 1997

Tabla 7.6. Leyes cinéticas de disolución de los minerales. [] representa concentración (mol dm⁻³), r es la velocidad de reacción (mol dm⁻³ s⁻¹), σ la superficie reactiva del mineral (m² dm⁻³) y Ω el índice de saturación. La ley cinética para reacción R3 se ha cambiado según se describe en el texto.

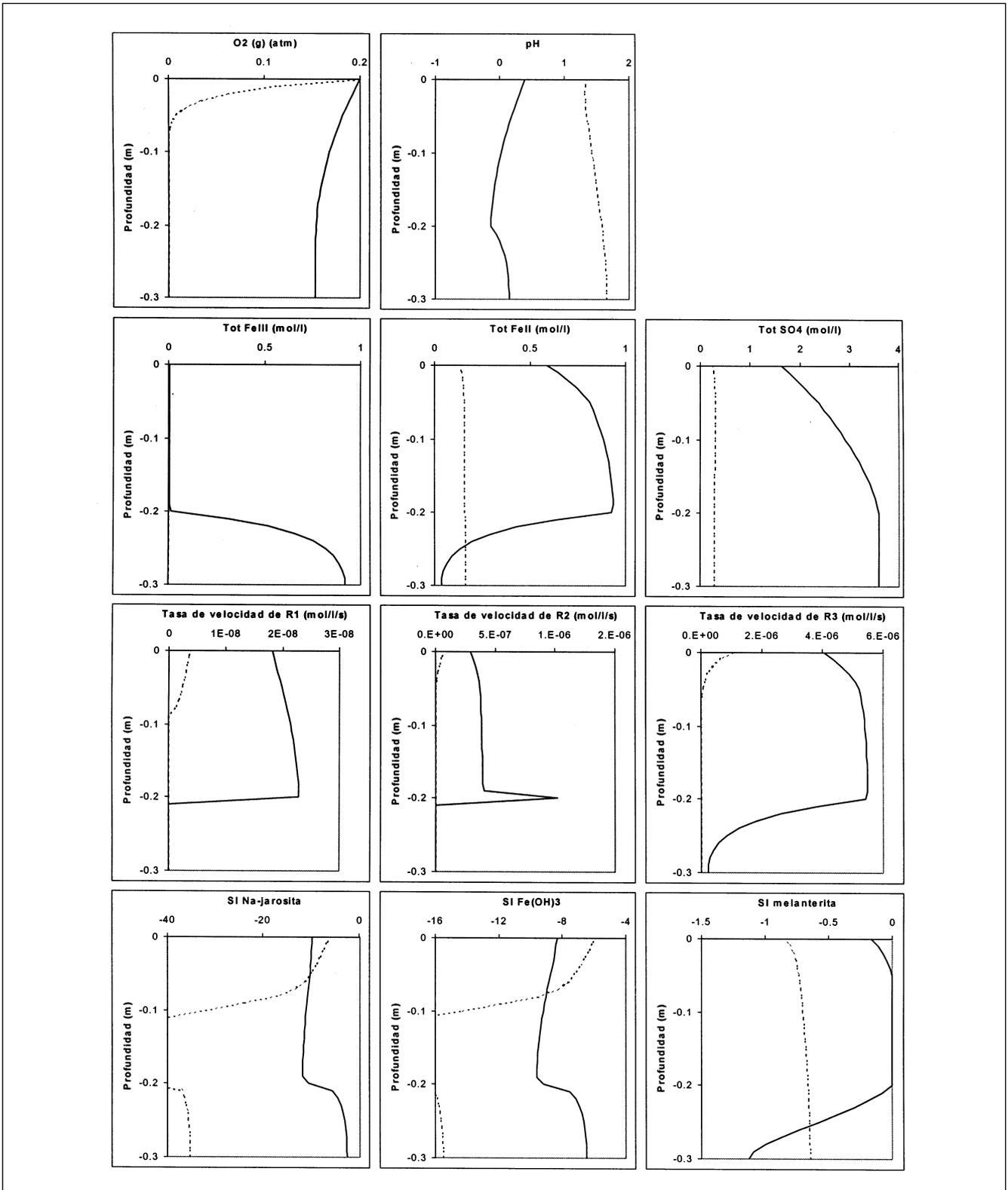


Figura 7.20. Resultados del modelo estacionario con una superficie reactiva de pirita alta ($1400 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$). Las líneas continuas se refieren a la situación seca (saturación = 0,33) y las discontinuas a la húmeda (saturación = 0,99).

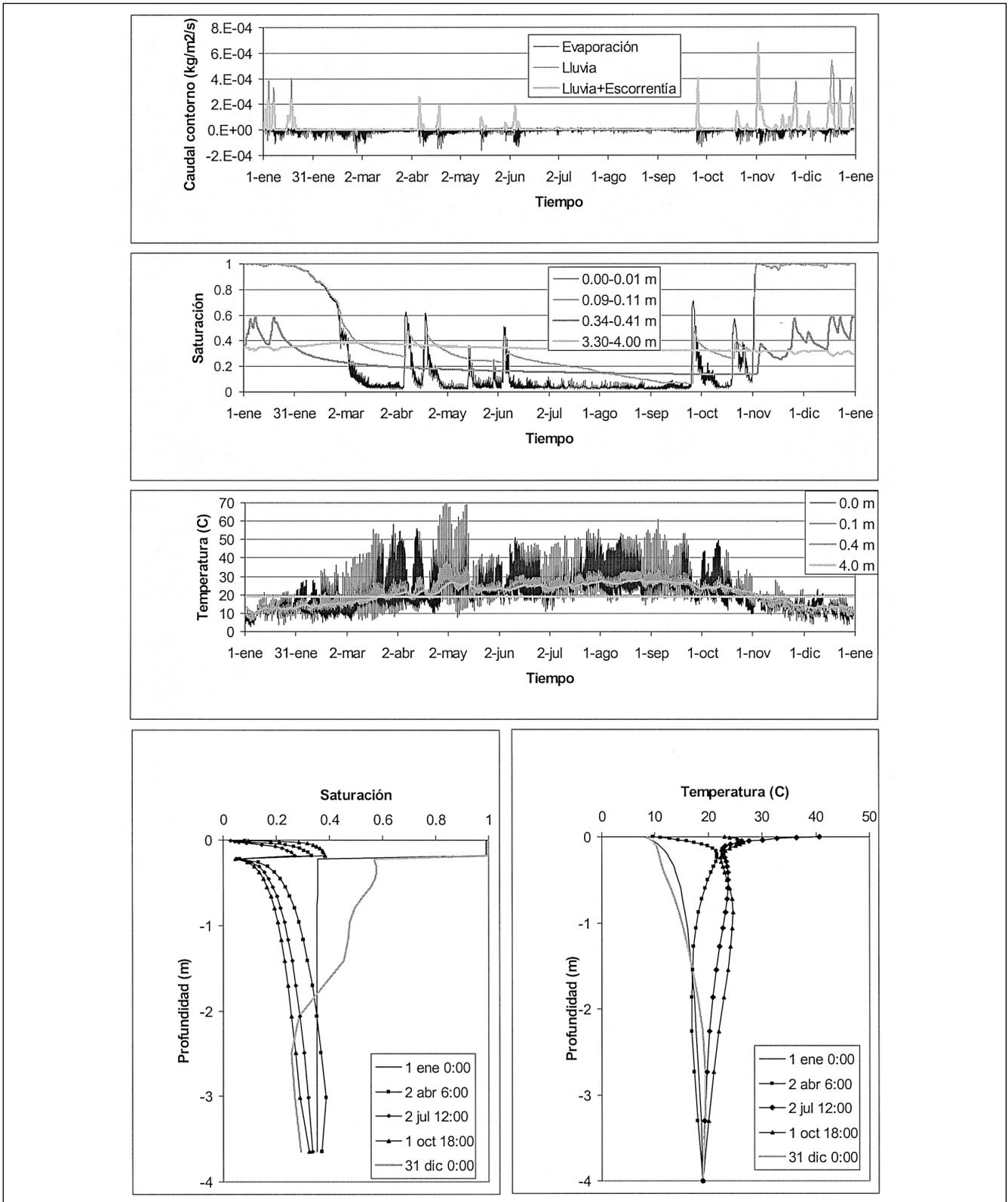


Figura 7.21. Resultados de modelo transitorio.

primeros 0,2 m) la concentración de Fe^{2+} es más alta que la de Fe^{3+} . Esto puede explicarse por una velocidad alta de la reacción R2, que es la que consume la mayor parte del Fe^{3+} producido por reacción R3. Implica que la reacción R2 determina la velocidad de la oxidación por Fe^{3+} . Además, la tasa de velocidad de reacción R3 es aproximadamente 14 veces más alta que la de R2, que coincide con la estequiometría de ambas reacciones (R2 consume 14 moles de Fe^{3+} en comparación de 1 mol producido por R3). El alto contenido de Fe^{2+} comparado con el de Fe^{3+} causa la precipitación de minerales que contienen Fe^{2+} en lugar de Fe^{3+} . Así, el índice de saturación de la melanterita, que contiene Fe^{2+} próximo al equilibrio, indica que el mineral precipita, mientras que la ferrihidrita y Na-jarosita, que contienen Fe^{3+} , están muy por debajo del equilibrio.

Hay diferencias importantes entre los resultados de la Fig. 7.20 y los experimentos de columnas de subcapítulo 7.3. El pH de los experimentos alcanza valores menores que 2, una o dos unidades por encima del calculado. Además, se han medido concentraciones de Fe^{2+} del mismo orden que las de Fe^{3+} (Domènech, com. pers.). Disminuyendo la superficie reactiva tres órdenes de magnitud ($1 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$) se obtienen resultados mucho más próximos a los experimentales (no representados). La velocidad de R1, R2 y R3 y concentraciones de SO_4 son menores, los índices de saturación son mayores para los minerales de Fe^{3+} (Na-jarosita y ferrihidrita) y menores para minerales de Fe^{2+} (melanterita). Sin embargo, la superficie reactiva así ajustada resulta muy inferior a la medida. Hay dos explicaciones: 1) algunas leyes cinéticas de la Tabla 7.6 no pueden aplicarse a nuestro caso; 2) la reactividad de la pirita va disminuyendo a lo largo del experimento y esto se refleja en la superficie reactiva. La causa de esto último puede ser la disminución de superficie por desaparición de mineral, por precipitación de minerales secundarios y/o por la adsorción de Fe^{2+} en la superficie de la pirita. Esto también puede explicar el hecho de que primero precipitan sulfatos de Fe^{2+} y después de Fe^{3+} , hecho observado en las costras de sulfatos que se formarn sobre los lodos (Domènech, com. pers.).

La Fig. 7.21 muestra los resultados del modelo

transitorio. Se puede observar que las variaciones diarias y estacionales disminuyen con la profundidad, así como el descenso de temperatura e incremento de la evaporación y saturación después de una lluvia. Los perfiles muestran un descenso brusco en la saturación a 0,2 m. Esto es un efecto del cambio de curva de retención a esta profundidad. Mezclar un suelo arenoso con lodo cambia la curva de retención hacia una más arcillosa por la textura fina del lodo.

Si bien queda por hacer el modelo transitorio de transporte y reacciones químicas, ya se puede predecir que las saturaciones altas después de lluvias impedirán temporalmente la oxidación. También las variaciones de temperatura modificarán sensiblemente la tasa de oxidación de la pirita. La energía de activación de la reacción de oxidación de pirita está entre 60 y 80 kJ mol^{-1} (Nicholson, 1994). Para la oxidación de Fe^{2+} por bacterias la energía de activación está entre 33 y 96 kJ mol^{-1} . Según la ecuación de Arrhenius, una oscilación de la temperatura entre 10 y 70°C (ver Fig. 7.21) multiplicaría la velocidad de oxidación por O_2 por un factor entre 87 y 385. Para la oxidación de Fe^{2+} por bacterias este factor estaría entre 12 y 1264.

REFERENCIAS

- Alastuey A., García-Sánchez A., López F., y Querol X. (1999) Evolution of pyrite mud weathering and mobility of heavy metals in the Guadiamar valley after the Aznalcóllar spill, south-west Spain. *The Science of Total Environment* 242, 41-55.
- Bonnissel-Gissingier P., Alnot M., Ehrhardt J. y Behra P. (1988) Surface oxidation of pyrite as a function of pH, *Environ. Sci. Technol.*, 32(19), 2839-2845.
- Brunauer S., Emmet P. y Teller E. (1938) Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of American Chemical Society*, 60, 309-319.
- Cama J. (1998) Cinètica de la reacció de dissolució de l'es-mectita: llei experimental i modelització, Tesis Doctoral, Universitat de Barcelona.
- Carrera J., Alfagame H., Galarza G. y Medina A. (1992) Estudio de la infiltración a través de la cobertera de la F.U.A., *Publicación Técnica*, núm. 02/92, ENRESA.
- Chou L. y Wollast R. (1985) Steady state kinetics and dissolution mechanisms of albite, *American Journal of Science*, 285, 963-993, 1985.

- Courchesne F. y Hendershot W. H. (1990) The role of basic aluminum sulfate minerals in controlling sulfate retention in the mineral horizons of two spodosols. *Soil Science* 150(3), 571-578.
- Dubrovsky N. M., Cherry J. A., Reardon E. J., y Vivyurka A. J. (1985) Geochemical evolution of inactive pyritic tailings in the Elliot Lake uranium district. *Canadian Geotechnical Journal*, 22, 110-128.
- 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, 1015-1030, 1999.
- Malström M y Banwart S. (1997) Biotite dissolution at 25°C: The pH dependence of dissolution rate and stoichiometry, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61, 2779-2799.
- Mogollón J. L., Ganor J., Soler J. M. y Lasaga A. C. (1996) Column experiments and the full dissolution rate law of gibbsite, *American Journal of Science*, 296, 729-765.
- Moses C. O. y Herman J. S. (1991) Pyrite oxidation at circum-neutral pH, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55, 471-482.
- Nemati M. y Webb C. (1997) A kinetic model for biological oxidation of ferrous iron by *Thiobacillus ferrooxidans*, *Biotechnology and Bioengineering*, 53 (3), 478-486.
- Nicholson R. V. (1994) Iron-sulfide oxidation mechanisms: laboratory studies. In *Short Course handbook on environmental geochemistry of sulfide mine-wastes*, Vol. 22 (ed. J. L. JAMBOR and D. W. BLOWES), pp. 165-183. Mineralogical Association of Canada.
- Manzano M., Ayora C., Domenech C., Navarrete P., Garralón A., y Turrero M. J. (1999) The impact of Aznalcóllar mine tailing spill on groundwater. *The Science of Total Environment* 242, 189-209.
- Parkhurst D. L. (1995) User's guide to PHREEQC - a computer program for speciation, reaction path, advective-transport, and inverse geochemical calculations. US Geological Survey WRI Report 95-4227.
- Peiffer S. y Stubert I. (1999) The oxidation of pyrite at pH 7 in the presence of reducing and nonreducing Fe(III)-chelators, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63, 3171-3182.
- Querol X., Alastuey A., López-Soler A., Mantilla E., y Plana F. (1996) Mineralogy of atmospheric particulates around a large coal-fired power station. *Atmospheric Environment*, 30 (21), 3557-3572.
- Rimstidt J. D. y Barnes H. L. (1980) The kinetics of silica-water reactions, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44, 1683-1699.
- Schweda P. S. (1989) Kinetics of alkali feldspar dissolution at low temperature. *Proc. 6th. International of water rock interaction*, 609-612, 1989.
- Scott K. M. (1987) Solid solution in, and classification of, gossan-derived members of the alunite-jarosite family, north-west Queensland, Australia. *American Mineralogist* 72, 178-187.
- Singer P. C. y Stumm W. (1970) Acidic mine drainage: The determining step, *Science*, 167, 1121-1123.
- Swoboda-Colberg N. G. y Drever J. I. (1993) Mineral dissolution rates in plot-scale field laboratory experiments, *Chemical Geology*, 105, 51-69.
- Wieland E. y Stumm W. (1992) Dissolution kinetics of kaolinite in acidic solutions at 25 °C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56, 3339-3355.
- Wiese R. G., Powell M. A. y Fyfe W. S. (1987) Spontaneous formation of hydrates iron sulfates on laboratory samples of pyrite- and marcasite-bearing coals. *Chemical Geology*, 63, 29-38