

Evaluación de la movilidad de metales pesados en residuos mineros de flotación de minería metálica en la provincia de Huelva

J. C. Arranz González⁽¹⁾ y V. Cala Rivero⁽²⁾

(1) Departamento de Investigación en Recursos Geológicos, Instituto Geológico y Minero de España. Ríos Rosas, 23, 28003 Madrid, España. jc.arranz@igme.es

(2) Departamento de Geología y Geoquímica. Facultad de Ciencias. Universidad Autónoma de Madrid. 28049 Madrid, España. victoria.cala@uam.es

RESUMEN

Los residuos de la minería metálica suelen contener altas concentraciones de elementos potencialmente tóxicos, cuya movilidad puede suponer un riesgo ambiental para las aguas y los ecosistemas de su entorno. En el presente trabajo se examina la movilidad de Ag, As, Cu, Pb y Zn en muestras compuestas superficiales (0-20 cm) de distintas presas de lodos piríticos de la provincia de Huelva (España). Dichas muestras fueron sometidas a una caracterización físico-química y mineralógica (DRX). Se trata de residuos muy ácidos, con unos contenidos totales que oscilaron entre: 1,89-11,2 ppm de Ag, 72-610 ppm de As, 245-1194 ppm de Cu, 220-11933 ppm de Pb, y 41-706 ppm de Zn. La movilidad de dichos elementos fue evaluada mediante un procedimiento de extracción secuencial en siete fracciones, así como mediante el empleo del test TCLP (*Toxicity Characteristic Leaching Procedure*). La aplicabilidad del ensayo TCLP a los lodos mineros se investigó mediante la comparación de resultados con los obtenidos en los primeros pasos del procedimiento de extracción secuencial. Se ha observado que los valores de pH se mantuvieron tamponados (cerca de 4,97) después de añadir el reactivo de extracción del método TCLP, difiriendo significativamente de los valores de pH de los extractos acuosos, lo puede resultar en una subestimación de las formas movilizables, en comparación con la solubilidad en agua. También se concluye que, debido a la presencia de minerales específicos o debido a la preferencia del ión acetato por algunos elementos, la evaluación de la movilidad de metales en los lodos piríticos mediante el ensayo TCLP resulta cuestionable.

Palabras clave: extracción de metales, lixiviación, lodos mineros, minas abandonadas, TCLP

Assessment of heavy metal mobility in mine tailings in the province of Huelva

ABSTRACT

Metallurgic mine wastes often contain high concentrations of potentially toxic elements, the mobility of which may pose an environmental hazard for water and surrounding ecosystems. We have examined the mobility of Ag, As, Cu, Pb and Zn from composite surface samples (0-20 cm) of different pyritic tailings impoundments in the province of Huelva (Spain). These samples were also subject to physical-chemical and mineralogical (XRD) characterization. The total metal content of the tailings ranged between 1.89-11.2 ppm for Ag, 72-610 ppm for As, 245-1194 ppm for Cu, 220-11933 for Pb and 41-706 for Zn, all proving to be highly acidic. The mobility of these elements was assessed by using a seven-step sequential extraction procedure and applying the toxicity characteristic leaching procedure (TCLP). We investigated the applicability of TCLP to the tailings by comparing the results with those of the first steps of the sequential extraction procedure. It was found that the pH values remained buffered (close to 4.97) upon adding the TCLP extraction reagent and that the pH values differed significantly from those of the aqueous extracts. This could result in an underestimation of mobile forms compared with those dissolved in water. We may also conclude that due to the presence of specific minerals or to the preference of some elements for acetate ions the results of any assessment of metal mobility in pyritic tailings using the TCLP test may be questionable.

Key words: abandoned mines, leaching, metal extraction, mine tailings, TCLP

Introducción

La minería abandonada e inactiva ha dejado un legado de terrenos alterados y residuos que constituyen muchas veces un riesgo potencial para la salud de la población y el medio ambiente. Posiblemente los que más preocupación generan son las presas de residuos minero-metalúrgicos conocidos como lodos

(relaves, colas, jales o *tailings*), especialmente aquellos ricos en piritita o disulfuros metálicos. Como es sabido, cuando este tipo de residuos se ven expuestos a la intemperie, tiene lugar un proceso de oxidación que genera una importante cantidad de acidez, lo que puede dar lugar a una acidificación fuerte, a la liberación de elementos tóxicos y a la generación del conocido drenaje ácido de mina. Entre los elementos

potencialmente tóxicos asociados a estos residuos ocupan un lugar destacado los metales pesados y algunos metaloides, como el arsénico. El conocimiento de los contenidos totales de estos elementos tóxicos puede resultar útil en la estimación de índices de contaminación, mediante la comparación con niveles de referencia regionales para suelos, teniendo en cuenta la posibilidad de dispersión por erosión hídrica o eólica que pudiera afectar a los suelos del entorno y a las aguas superficiales, además de que, en algunos casos, pueden llegar a constituir un material sobre el que se desarrolla un nuevo ecosistema, especialmente cuando no se presenten problemas de toxicidad, y no presenten otra serie de limitaciones físicas y químicas. Sin embargo, desde el punto de vista químico, la movilidad de los elementos tóxicos en estos residuos no depende tanto de sus contenidos totales, sino de las especies en que se encuentren presentes, estando éstas muy relacionadas, entre otros factores, con las condiciones de oxidación, la granulometría, las condiciones de drenaje, el clima de la zona y la naturaleza de los minerales secundarios formados en las capas superiores de los depósitos, como consecuencia, fundamentalmente, de los procesos de oxidación de los sulfuros. Dada la complejidad mineralógica y química de este tipo de residuos, el empleo de un único método analítico puede resultar insuficiente para emitir juicios definitivos sobre la peligrosidad ambiental de los mismos, pareciendo más conveniente el examen conjunto de los resultados obtenidos por varios tipos de ensayos.

Entre los ensayos empleados para la caracterización ambiental de residuos mineros es cada vez más frecuente el uso de procedimientos de fraccionamiento o extracción secuencial (Fanfani *et al.*, 1997; Dold y Fontboté, 2001; Dold, 2003, y Marguí *et al.*, 2004). Las técnicas de extracción secuencial aplicadas a residuos mineros buscan conocer la especiación químico-mineralógica, utilizando reactivos y condiciones experimentales más agresivas según se avanza progresivamente en las sucesivas etapas del fraccionamiento, siendo posible, al menos teóricamente, pronosticar la posible peligrosidad de los residuos a partir de los contenidos determinados en las fracciones que representan mayor disponibilidad de los elementos tóxicos. Se ha señalado que los resultados obtenidos de la aplicación de diferentes esquemas de extracción son difíciles de comparar, dada la variedad existente (Marguí *et al.*, 2006). Por esta razón, el *European Community Bureau of Reference* (BCR) propuso un procedimiento de extracción que también ha sido probado con residuos mineros (Marguí *et al.*, 2004; Iglesias *et al.*, 2010).

Otras investigaciones recientes sobre residuos

mineros se inclinan por la utilización de métodos que evalúan la movilidad de los elementos o el potencial de lixiviación mediante extracciones simples con agua desionizada o agentes extractantes débiles. Estos procedimientos suelen emplear una pequeña cantidad de muestra que se pone en contacto con el líquido extractante en una alta proporción líquido/sólido durante un corto periodo de tiempo (usualmente menos de 24 h). Por ejemplo, el método DIN-38414-S4 (DIN-NORMEN, 1984), que utiliza agua MilliQ, ha sido empleado por Marguí *et al.* (2004) y por Mendoza-Amézquita *et al.* (2006), entre otros. El ensayo SPLP (*Synthetic Precipitation Leaching Procedure*) o método EPA-1312 (USEPA, 1994), utiliza agua desionizada acidulada con H_2SO_4/HNO_3 . Este último método ha sido muy empleado también en los trabajos del USGS, como el de Hageman *et al.* (2000). El ensayo TCLP (*Toxic Characteristic Leaching Procedure*), o método EPA-1311 (USEPA, 1994), conocido también como Procedimiento de Lixiviación Característico de Toxicidad, que requiere la selección del extractante en función del pH (ácido acético o ácido acético/hidróxido sódico), ha sido empleado por Marguí *et al.* (2004) y por Lim *et al.* (2009), entre otros.

El último de los métodos citados (TCLP) simula la lixiviación de elementos hasta las aguas subterráneas en condiciones semejantes a las que se dan en un vertedero de residuos urbanos o relleno sanitario, por lo que asume una co-disposición de diferentes tipos de residuos, incluyendo residuos orgánicos, lo que sólo ocurre excepcionalmente cuando se trata de residuos mineros. Sobre la aplicabilidad de este ensayo a residuos mineros ha existido cierta controversia, como se deduce de la lectura de USEPA (1995), aunque también ha sido defendida explícitamente (Bishop y Gong, 2004).

En este trabajo se ha analizado, en primer lugar, la movilidad de Ag, As, Cu, Pb y Zn en los materiales presentes en la superficie de presas de lodos mineros, estudiando su especiación mediante un procedimiento de extracción química secuencial en siete pasos propuesto por Dold y Fontboté (2001), con el apoyo de otras pruebas químicas y mineralógicas. En segundo lugar, se han contrastado los contenidos de elementos traza determinados en las fracciones de mayor movilidad de dicho procedimiento (fracción soluble en agua y fracción soluble en medio ligeramente ácido) con los obtenidos mediante el test de lixiviación TCLP, analizando además la influencia del pH, con el objetivo de comprender la movilidad de dichos elementos metálicos y evaluar la utilidad del ensayo TCLP para la caracterización de la peligrosidad de este tipo de residuos.

Descripción de los sitios de trabajo

Los depósitos de residuos mineros estudiados son todos de tipo presa, y se encuentran situados en: la Mina María Luisa (municipio de La Nava), en el entorno de Cueva de la Mora (municipio de Almonaster la Real) y en el área de Zarandas, al suroeste de Nerva (municipio de Minas de Riotinto), todos ellos en la provincia de Huelva. En la Figura 1 se muestra un

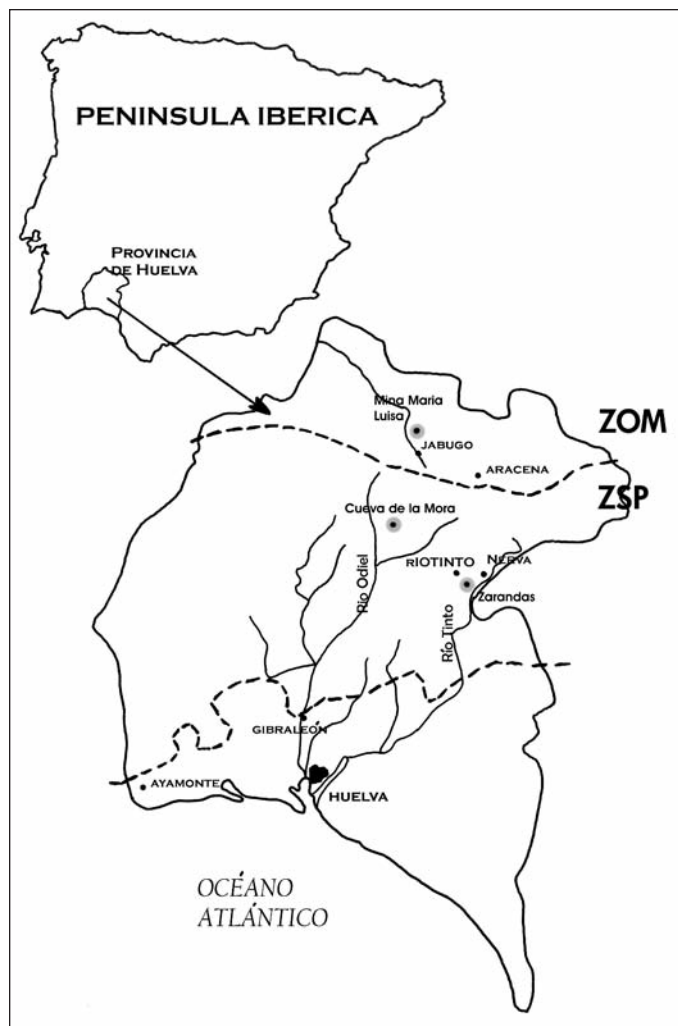


Figura 1. Esquema que muestra la situación aproximada de las presas de lodos estudiadas en Mina María Luisa, Cueva de la Mora y Zarandas (Minas de Riotinto), así como poblaciones y ríos importantes. Las líneas discontinuas indican los límites entre diferentes dominios geológicos (ZOM: Zona de Ossa-Morena, ZSP: Zona Sud-Portuguesa)

Figure 1. Scheme showing the approximate locations of the tailings impoundments studied at the María Luisa Mine, Cueva de la Mora and Zarandas (Riotinto Mines), together with towns and major rivers. The dashed lines indicate the boundaries of different geologic domains: ZOM, Ossa-Morena zone; ZSP, South Portuguese Zone

esquema de localización geográfica de las minas a las que se asocian los depósitos de residuos estudiados.

Los códigos asignados en el "Inventario de depósitos de lodos en procesos de tratamiento de industrias extractivas" (IGME, 2001), así como las coordenadas y las dimensiones de los depósitos se muestran en la Tabla 1. En dicha tabla se incluyen también las etiquetas con las que se han diferenciado las superficies muestreadas y las muestras obtenidas. MALU se refiere al depósito de lodos situado en Mina María Luisa. En Cueva de la Mora se sitúa una presa en la que se pueden distinguir dos cuerpos separados de forma natural por un cordón de tierra (uno oriental y otro occidental), que han sido identificados como CUMOE y CUMOW, respectivamente (Figura 2). Puede verse que el color del lodo depositado en la superficie del primero es gris, lo que presupone un bajo grado de oxidación y puede indicar que estuvo activo hasta tiempos relativamente recientes, sin que el material vertido en las etapas finales pasara al otro cuerpo. Todo el conjunto del depósito recibe agua de escorrentía procedente de la ladera sobre la que se asienta, lo que garantiza el encharcamiento casi total de su superficie durante bastantes meses al año. Finalmente, REPRESA I-II y REPRESA III identifican las presas de lodos situadas en Minas de Riotinto, al suroeste de Nerva. La llamada REPRESA III está medianamente cubierta con vegetación de pino piñero (*Pinus pinea*) y jaras (*Cistus ladanifer*) (Figura 2e). De acuerdo con Pérez Blanco (1994), en febrero de 1987 se realizaron labores de revegetación, sembrando hasta 40 kg/ha de semilla de pino. Antes de la siembra, se pulverizaron y se mezclaron sobre la superficie 3 t/ha de cal finamente molida. La parte oriental de la superficie de la presa se cubrió con 10 cm de suelo pedregoso similar al encontrado en los alrededores.

La mineralización principal de la Mina María Luisa se ha descrito como una masa estratiforme de sulfuros masivos polimetálicos, encajada en una serie de procedencia volcanosedimentaria ácida, fundamentalmente en esquistos cuarzo-sericíticos con intercalaciones de rocas volcanoclásticas y carbonatadas (Tornos y Chiaradia, 2004). La paragénesis metálica, de acuerdo con los estudios de Vázquez Guzmán (1972), está comprendida por una mineralización sin-genética, que incluye pirita, esfalerita y magnetita, acompañada por una mineralización epigenética ascendente y una mineralización supergénica descendente. Se explotó para la obtención de concentrados de cobre y pirita. El último periodo en la vida de la mina abarca los años 1969 a 1985, aunque con un rendimiento muy bajo a partir de 1978, año en el que comienza a prepararse el cierre.

ETIQUETA	CÓDIGO	COORDENADA X (UTM, Huso 29)	COORDENADA Y (UTM, Huso 29)	COTA MEDIA DE RELLENO (m)	SUPERFICIE (ha)
MALU	0917-2-0001	699.257.3	4.203.363.7	540	0,22
CUMOE	0938-1-0001	694.201.3	4.183.140.4	250	0,66
CUMOW	0938-1-0001	694.084.6	4.183.118.8	250	0,91
REPRESA I-II	0938-8-0003	714.639.7	4.173.203.2	305	11,50
REPRESA III	0938-8-0004	714.747.9	4.173.123.0	285	14,50

Tabla 1. Datos relativos a la situación y dimensiones de las presas de residuos estudiadas. Las etiquetas son las que identifican las muestras tomadas y los resultados analíticos. El código es el asignado en el "Inventario de depósitos de lodos en procesos de tratamiento de industrias extractivas" (IGME, 2001)

Table 1. Data concerning the location and size of the tailings impoundments studied. The labels identify the samples and the analytical results and the code is that assigned to them in the "Inventory of deposits of waste-treatment processes in extractive industries" (IGME, 2001)

Al parecer, los residuos de flotación existentes en los dos cuerpos o sectores del depósito situado en Cueva de la Mora proceden de la explotación llamada Monte Romero. La mineralogía del yacimiento de Monte Romero comprende esfalerita, galena (en gruesos cristales), además de pirita y barita, como especies principales. Marcasita, pirrotina, cobre gris, magnetita y freibergita se encuentran entre los minerales accesorios (García de Miguel, 1990; Kassianidou, 1993). Entre 1965 y 1978, el mineral fue extraído por medio de minería subterránea y procesado por flotación para obtener concentrados de cobre, plomo y zinc. El material cobrizo (pirita ferro-cobrizo), que constituyó la mayor parte del mineral extraído, era transportado a Minas de Riotinto donde se trituraba y seguía el mismo curso y manipulaciones que la pirita extraída en Riotinto.

Los sulfuros masivos correspondientes a Filón Sur (Minas de Riotinto) aparecen como un lentejón formado por pirita con cantidades accesorias de calcopirita, esfalerita, galena y trazas de otros sulfuros. Dentro de las rocas félsicas y en zonas localizadas, el *stockwork* infrayacente a la masa de Filón Sur, pasa gradualmente a sulfuros semimasivos ricos en esfalerita y calcopirita (masas de Filón Norte, Salomón o Lago) (Mellado *et al.*, 2006). La zona de Zarandas-Naya, en la que se sitúan los depósitos estudiados, se convirtió en el centro de procesamiento y elaboración del mineral a partir del siglo XIX hasta tiempos relativamente recientes. Los procesos mineralúrgicos realizados en el complejo de instalaciones de Zarandas-Naya eran tres: concentración de cobre por flotación, concentración de oro y plata por oxidación, lixiviación y cianuración, y cementación de cobre sobre chatarra de hierro. Parece ser que ambas presas estuvieron operativas entre los años 30 y mediados o finales de los 70. En las dos fichas de inventario correspondientes a estas dos presas se identifica la mena explotada como pirita, cobre y oro.

Materiales y métodos

En las cinco áreas de muestreo diferenciadas se tomaron muestras compuestas superficiales, asumiendo que las propiedades medias de la parte más superficial de los residuos son las que, a través de la erosión y la movilización de elementos, puede influir más sobre las aguas y suelos presentes en el entorno. Las muestras compuestas superficiales se formaron uniendo al menos 30 submuestras, de acuerdo con los trabajos de Smith *et al.* (2000) y Hageman y Briggs (2000). Fueron extraídas con un toma-muestras manual de suelos con barrena de tipo Riverside, hasta una profundidad de 20 cm. Los muestreos se realizaron en el mes de agosto en Cueva de la Mora y en noviembre en las otras áreas. En la REPRESA III las muestras se tomaron por debajo de la capa de suelo verrtido sobre el lodo en los puntos afectados. Las muestras fueron suavemente disgregadas, secadas a 35° C hasta sequedad y homogeneizadas.

Los análisis granulométricos, químicos y mineralógicos se realizaron sobre la fracción menor de 2 mm (100% en peso). Las muestras se describieron anotando el color en húmedo (en campo) y posteriormente en seco (en laboratorio), empleando unas tablas Munsell© (Gretag Macbeth 2000). El análisis granulométrico completo se llevó a cabo por tamizado, empleando la serie ASTM 5000 (fracciones entre 2 y 0,063 mm), y por procedimientos basados en la sedimentación en un Analizador Sedigraph 5100, para las fracciones menores a 0,063 mm.

La caracterización de minerales se realizó con un examen rutinario por difracción de rayos X (DRX) por el método del polvo cristalino. Los difractogramas de rayos X se obtuvieron en un difractómetro Philips® PW-1700, con monocromador de grafito. Se utilizó radiación Cu K a una velocidad de 0,5 segundos por paso y efectuando un barrido entre 0° y 62° (2 θ).

El pH de las muestras se midió en una pasta suelo:

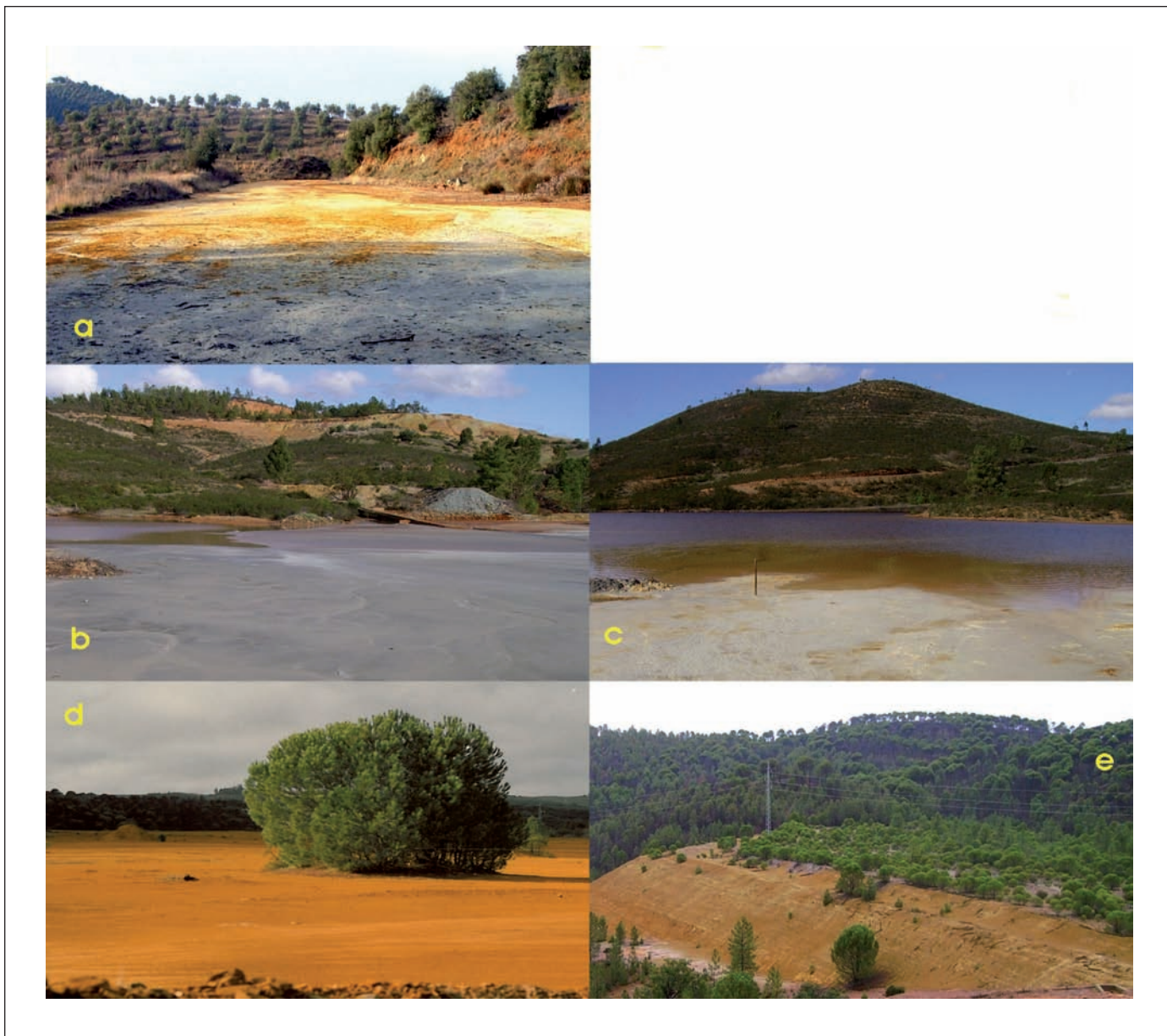


Figura 2. Fotografías de las presas de lodos estudiadas. (a) Presa de lodos número 0917-2-0001, situada en Mina María Luisa. (b y c) Presa de lodos 0938-1-0001, localizada en Cueva de la Mora: cuerpo oriental (b) y cuerpo occidental (c). (d) Presa de lodos denominada Represa I-II (número 0938-8-0003). (e) Presa de lodos denominada Represa III (número 0938-8-0004). La Represa I-II y la Represa III están situadas en las proximidades del área de Zarandas (Minas de Riotinto). Los números hacen referencia a los códigos del inventario nacional (IGME, 2001)

Figure 2. Photographs of the tailings impoundments studied: (a) tailings impoundment 0917-2-0001, located at the María Luisa Mine; (b and c) tailings impoundment 0938-1-0001, located at Cueva de la Mora: eastern body (b) and western body (c); (d) Represa I-II tailings impoundment 0938-8-0003; (e) Represa III tailings impoundment 0938-8-0004. Represa I-II and Represa III are located in the area of Zarandas (Minas de Riotinto). The numbers refer to national inventory codes (IGME, 2001)

agua 1:1 (NCRS, 2004). El azufre total fue medido empleando un horno Leco CHNS-932. Se determinó el contenido en S-sulfato mediante espectroscopia de fluorescencia de rayos X de reflexión total, empleando un espectrómetro TXRF Extra II, sobre el extracto obtenido con oxalato amónico 0,2M en caliente

durante dos horas (Dold y Fontboté, 2001). La diferencia entre ambos, expresada en %, representa el porcentaje de S-pirítico. El potencial de generación de acidez (AP), expresado como t CaCO₃ equivalente/1000 t de material, se calculó multiplicando el porcentaje de S-pirítico por el factor 31,25. Este valor es

razonable para materiales fuertemente ácidos y capas superficiales en las que el CO_2 pasa fácilmente a la atmósfera (Cravotta *et al.* 1990). La capacidad de neutralización potencial de los materiales (NP) se midió por titulación mediante el método de Sobek *et al.* (1978). La diferencia entre los valores de NP y AP es la capacidad neta de neutralización potencial (NNP), expresada también en t CaCO_3 equivalente/1000 t de material.

Se efectuó el procedimiento de extracción secuencial en siete etapas propuesto por Dold y Fontboté (2001). Este procedimiento fue seleccionado por su potencial para la diferenciación y extracción de las distintas fases minerales secundarias originadas en presas de residuos mineros (originalmente en presas de relaves de minería de cobre), poniendo especial énfasis en la diferenciación entre fases secundarias de Fe^{3+} (oxihidróxidos y oxihidroxisulfatos) y por ende de metales asociados a estas, así como entre sulfuros primarios y secundarios. La Fracción I (soluble) se extrajo con agua destilada (30 mL por 1 g de muestra), agitando durante una hora a temperatura ambiente. La Fracción II (cambiable y ligada a carbonatos) se extrajo con acetato amónico 1M a pH 4,5, agitando durante dos horas a temperatura ambiente. Para la Fracción III (ligada a oxihidróxidos de Fe^{3+} y óxidos de Mn) se utilizó oxalato amónico 0,2 M, a pH 3, agitando durante una hora en oscuridad. Para la Fracción IV (óxidos de Fe^{3+} e hidroxisulfatos) se empleó de nuevo oxalato amónico 0,2 M, a pH 3, pero en baño de agua a 80° C, agitando durante dos horas. La Fracción V (ligada a la materia orgánica y a sulfuros secundarios) se extrajo con agua oxigenada al 35% en baño de agua durante una hora. La Fracción VI (sulfuros primarios) fue extraída con ácido clorhídrico y clorato potásico, seguido de ebullición con ácido nítrico 4M. Por último, la Fracción VII (residual) se obtuvo por digestión con una mezcla de ácidos clorhídrico, fluorhídrico, nítrico y perclórico, en digestor abierto sobre placa calefactora.

Para el ensayo TCLP se empleó una cantidad de fluido extractante igual a 20 veces el peso de la fase sólida. El extractante fue seleccionado en base a la acidez del material. Dado que en todas las muestras compuestas su valor de pH fue siempre inferior a 5, se utilizó el extractante n°1 (64,3 mL de NaOH 1M) y 5,7 mL de ácido acético glacial enrasados con agua destilada hasta 1 L a pH $4,93 \pm 0,05$). Este método se aproxima a la extracción de elementos ligada a carbonatos del clásico procedimiento de extracción secuencial de Tessier *et al.* (1979).

Los extractos obtenidos a partir del procedimiento de extracción secuencial y del ensayo TCLP fueron separados por centrifugación y posterior filtración,

acidificados y conservados a 4°C hasta determinación de los contenidos en Ag, As, Cu, Pb y Zn por ICP-MS en un espectrómetro Perkin-Elmer Elan 6000. Empleando muestras seleccionadas, se pudo comprobar que la suma de todas las fracciones de la extracción secuencial resultó ser equivalente a una digestión con $\text{HF-HNO}_3\text{-HClO}_4$ concentrados, recuperando siempre dentro del rango 80-110%. Tras la extracción se midieron los valores de pH en los extractos con objeto de determinar la influencia de la acidez sobre la movilización de los metales pesados en los residuos.

De todos los elementos traza determinados por ICP-MS, se han considerado: Ag, As, Cu, Pb y Zn. La contaminación asociada con los elementos As-Cu-Pb-Zn ha sido tradicionalmente la de mayor interés para los investigadores que han estudiado la minería metálica de la provincia de Huelva. Por su parte, la plata aparece en alta concentración en algunas mineralizaciones.

Resultados

Color y granulometría

El color es un excelente indicador del grado de oxidación en este tipo de materiales. Puede verse (Tabla 2) que varía desde el gris en CUMOE (lodos muy poco oxidados) hasta el rojizo de REPRESA I-II, que es indicativo de la presencia de óxidos e hidróxidos de hierro. Dominan los colores amarillentos, normalmente asociados a minerales como la jarosita.

Un alto porcentaje de los materiales, en todos los casos, es de una granulometría inferior a 0,25 mm (rondando el 100% en Cueva de la Mora, alrededor del 95% en MALU y REPRESA I-II, y algo superior al 90% en la REPRESA III). Este tamaño de partícula ha sido reconocido como el límite superior de la gama de tamaños que son más susceptibles de sufrir mayor alteración y generar acidez (Strömberg y Banwart, 1994). La granulometría más gruesa corresponde a REPRESA III, estando dominada por la arena. El resto se pueden describir como limos arenosos o arcillosos. CUMOE (la menos oxidada) es la de granulometría más fina.

Mineralogía

Los resultados del análisis por difracción de rayos X (Tabla 3) revelan que el cuarzo es el mineral principal en todas las muestras, a excepción de CUMOE. Otros minerales primarios presentes en las presas estudia-

MUESTRA	COLOR (húmedo)	COLOR (seco)	D ₅₀ (mm)	D ₉₀ (mm)	ARENA (%)	LIMO (%)	ARCILLA (%)
MALU	2,5Y 6/6	2,5Y 8/8	0,015	0,180	30,3	43,7	26,0
CUMOE	10Y 4/1	10Y 5/1	0,018	0,060	8,2	82,4	9,4
CUMOW	5Y 7/4	5Y 8/4	0,005	0,082	15,2	53,8	31,0
REPRESA I-II	7,5YR 5/8	7,5YR 6/6	0,020	0,200	36,7	43,9	19,4
REPRESA III	2,5Y 5/6	2,5Y 6/8	0,052	0,220	47,2	38,8	14,0

Tabla 2. Parámetros físicos de las muestras de lodos. Color en notación Munsell. Arena: 2-0'063 mm, limo: 0'063-0'002 mm; arcilla: <0'002 mm

Table 2. Physical parameters of the tailings samples: sand, 2-0.063 mm; silt, 0.063-0.002 mm; clay, <0.002 mm. Colours refer to Munsell colour notation

das son moscovita, clinocloro o riebeckita. CUMOE destaca por la presencia de piritita y barita como minerales principales de origen primario. La presencia de barita en este residuo escasamente oxidado es normal, pues se trata de un sulfato resistente a la alteración y estable hasta valores bajos de potencial redox, en los que las formas reducidas de azufre son estables.

De los minerales esperables como productos de la oxidación de los sulfuros, sólo aparecen jarosita, yeso y anglesita. El origen del K necesario para la formación de la jarosita debe estar en la moscovita, que es atacada por el ácido generado en la oxidación de la piritita. De una revisión más detallada de los difractogramas correspondientes a MALU, CUMOE y CUMOW parecen reconocerse también amoniojarosita e hidroniojarosita, en las que el K⁺ se sustituye por NH₄⁺ y H⁺ respectivamente. Es necesario advertir de que, en verano, sobre las superficies de CUMOE y CUMOW se forman las típicas eflorescencias de sulfatos ácidos. Llama la atención la ausencia de minerales secundarios reconocibles en REPRESA I-II. Sin embargo, estos residuos rojizos, con un contenido en hierro que supera el 9%, han de contener minerales

secundarios que no son reconocibles por su baja cristalinidad (posiblemente óxidos de hierro amorfos o ferrihidrita, 5Fe₂O₃·9H₂O). Exceptuando CUMOE, no es descartable la existencia de otros oxihidróxidos o hidrosulfatos en las muestras de las otras presas. Es sabido que, muchas veces, los minerales secundarios representan sólo una pequeña proporción en este tipo de residuos, y algunos de ellos son de baja cristalinidad, por lo que en ocasiones no se detectan bien mediante DRX. Para su detección puede ser recomendable el empleo de técnicas de enriquecimiento, o incrementar el tiempo de conteo en cada posición de escaneo del difractómetro hasta 20 segundos, o incluso hasta dos minutos, según lo divulgado en algunos trabajos (Murad y Rojík, 2003).

Acidez, formas de azufre y Contabilidad Ácido-Base

En la Tabla 4 se recogen los valores de pH, los contenidos en azufre y los parámetros empleados para realizar la Contabilidad Ácido-Base. Puede verse que los valores de pH de todas las muestras son ultra-ácidos (<3,5), a excepción de REPRESA III que es extremada-

MINERALOGÍA	MALU	CUMOE	CUMOW	REPRESA I-II	REPRESA III
Minerales primarios					
Cuarzo (SiO ₂)	XXX	XX	XXX	XXX	XXX
Moscovita (KAl ₂ (Al,Si) ₄ O ₁₀ (OH,F) ₂)	XX	XX	XX	X	XX
Riebeckita (Na ₂ (Fe,Mg) ₃ Fe ₂ Si ₂₂ (OH) ₂)	XX		X	XX	XX
Clinocloro (Mg,Fe) ₅ Al(Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₆			X		XX
Piritita (FeS ₂)		XXX			
Barita (BaSO ₄)		XXX			
Minerales secundarios					
Jarosita (KFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆)	XX		X	XX	
Anglesita (PbSO ₄)		X			
Yeso (CaSO ₄ ·2H ₂ O)	X	X			

Tabla 3. Minerales detectados en los lodos mineros mediante difracción de rayos X en polvo. XXX: mineral dominante, XX: mineral acompañante, y X: trazas

Table 3. Minerals in the tailings as detected by powder X-ray diffraction: XXX, major minerals; XX, minor minerals; X, trace minerals

MUESTRA	pH	S total (%)	S (SO ₄ ²⁻) (%)	S (pirítico) (%)	AP (kg CaCO ₃ /t)	NP (kg CaCO ₃ /t)	NNP (kg CaCO ₃ /t)
MALU	2,60	2,51	2,27	0,24	7,5	-0,7	-8,2
CUMOE	0,84	24,60	1,08	23,57	736,7	-42,0	-778,7
CUMOW	1,65	0,92	0,58	0,38	11,9	-8,8	-20,7
REPRESA I-II	3,09	0,40	0,42	(*)	0	1,5	1,5
REPRESA III	4,17	0,08	0,08	(*)	0	5,7	5,7

Tabla 4. Formas de azufre y contabilidad ácido-base de las muestras de residuos de flotación. AP: capacidad de generación de acidez potencial; NP: capacidad de neutralización potencial; NNP: capacidad neta de neutralización potencial. AP ha sido calculado multiplicando la diferencia entre S total (%) y S (SO₄²⁻) por el factor 31'25. (*) S (SO₄²⁻) resulta ligeramente superior a S total (%), por lo que se ha considerado que el S pirítico presente es igual a cero

Table 4. Sulphur forms and acid-base account of the flotation tailings samples: AP, potential acidogenic capacity; NP, potential acid-neutralization capacity; NNP: net potential acid-neutralization capacity. AP is calculated by multiplying a factor of 31.25 by the difference between S total (%) and S (SO₄²⁻). ()S (SO₄²⁻) was slightly higher than total S so the pyritic S was taken to be zero*

mente ácido (4,17). Destacan por su extraordinaria acidez los residuos de Cueva de la Mora (pH 0,84 y 1,65).

Si se compara el contenido en S total de los lodos almacenados en CUMOW y CUMOE, cuya naturaleza original puede suponerse semejante, se aprecia el enorme descenso que sufre el contenido en azufre con el desarrollo de procesos de oxidación y solubilización durante el número de años transcurridos entre el cese de actividad en la primera y el vertido final en la segunda (25% en CUMOE frente a 0,9% en CUMOW). El contenido en azufre de MALU destaca frente a los otros residuos oxidados, lo que puede indicar un porcentaje de sulfuros original notoriamente superior al de los demás. El grado de oxidación, estimado como relación entre S sulfato y S total, es de 100% en los residuos de Zarandas (REPRESA I-

II y REPRESA III), de 90% en Mina María Luisa (MALU), y de 58% y 4% respectivamente en CUMOW y CUMOE.

Los valores negativos de capacidad de neutralización potencial en MALU, CUMOW y especialmente en CUMOE, indican de nuevo la posible existencia de sulfatos ácidos no detectados en la DRX. Todos ellos poseen una capacidad de neutralización potencial neta negativa, siendo claramente generadores de aguas ácidas CUMOE y CUMOW, según los criterios de Ferguson y Morin (1991). En estos residuos, con valor de pH inferior a 3,5, cada mol de pirita que contienen puede todavía generar 6 moles de H⁺ al oxidarse. Por el contrario, los residuos de Zarandas (REPRESA I-II y REPRESA III), aún siendo muy ácidos, no pueden considerarse generadores de acidez. En la

CONTENIDOS TOTALES	Ag	As	Cu	Pb	Zn
MALU	11,2	72	1194	1577	348
CUMOE	8,6	237	265	11933	401
CUMOW	13,2	583	398	6350	706
REPRESA I-II	4,03	610	245	5441	41
REPRESA III	1,89	203	288	220	112
Valores críticos en suelos (Alloway, 1999).	2	20-50	60-125	100-400	70-400
Valores de intervención para suelos forestales en Andalucía (Junta de Andalucía, 1999).		>100	>500	>1000	>1000
Percentil 95 para suelos superficiales (0-20 cm) en la Zona Ossa Morena (Junta de Andalucía, 2004).		49	95	94	226
Percentil 95 para suelos superficiales (0-20 cm) en la Zona Sur-Portuguesa (Junta de Andalucía, 2004).		157	108	117	134

Tabla 5. Concentraciones totales de Ag, As, Cu, Pb y Zn (ppm). En negrita y cursiva: valores que superan el percentil 95° establecido para suelos en el correspondiente dominio geológico o por encima del valor crítico para Ag

Table 5. Total concentrations of Ag, As, Cu, Pb and Zn (ppm). Bold italics: values above the 95 percentile for soils in the corresponding geological domain or above the critical value for Ag

REPRESA III, con un pH de 4,17, el desarrollo de los pinos ha sido bastante notable. El encalado realizado a finales de los ochenta, ha contribuido posiblemente a incrementar el pH y a proporcionar una mayor capacidad de neutralización potencial.

Contenidos totales de elementos

Asumiendo que la suma de los contenidos extraíbles por el método de fraccionamiento empleado equivale al contenido total, puede evaluarse el riesgo asociado a los depósitos de residuos, aunque sólo sea una primera aproximación, mediante su comparación con niveles de referencia o con el fondo geoquímico regional. Con este criterio, observando los datos de la Tabla 5, todos los residuos se podrían calificar como peligrosos atendiendo a las comparaciones con los niveles de los suelos naturales, especialmente los que se encuentran en Cueva de la Mora.

Es destacable, en primer lugar, el alto contenido de plata encontrado en todas las muestras, superan-

do el valor crítico de 2 ppm, con excepción de REPRESA III. Salvo para el Zn en REPRESA III y REPRESA I-II, todos los contenidos totales de los demás elementos determinados superan los valores del percentil 95 correspondientes a los dominios geológicos en los que se sitúan. En cuanto a los valores de intervención para suelos forestales y parques naturales, se superan en todos los casos menos en MALU para el As, aunque en esta última se superan los fijados para Cu. El valor de intervención de Pb se supera en todas las muestras, menos las correspondientes a las represas de Zarandas, destacando especialmente los valores de Cueva de la Mora. Sin embargo, en ningún caso se superan los niveles de intervención para parques naturales y suelos forestales de Andalucía en lo que respecta al Zn.

Extracciones secuenciales

Ya que las fases secundarias de Fe pueden favorecer ó limitar la solubilidad de los otros elementos asocia-

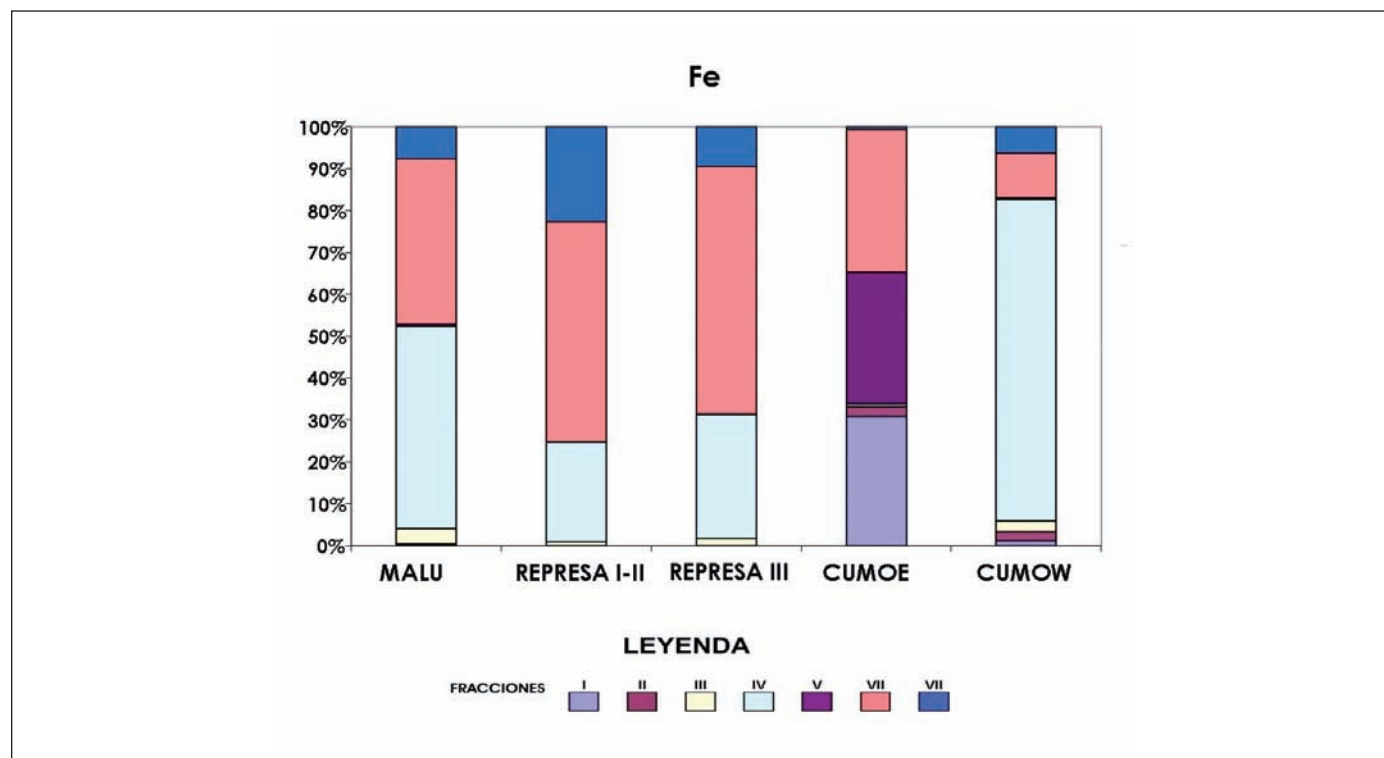


Figura 3. Porcentajes de Fe extraídos en cada uno de los siete pasos del procedimiento de extracción secuencial- F1 (fracción soluble en agua), FII (fracción de cambio y ligada a carbonatos), FIII (fracción ligada a oxihidróxidos de Fe³⁺), FIV (fracción ligada a óxidos y sulfatos de Fe³⁺), FV (fracción ligada a materia orgánica y sulfuros secundarios), FVI (fracción ligada a sulfuros) y FVII (Fracción residual)

Figure 3. Percentages of Fe extracted during each step of the sequential extraction procedure: F1, water soluble fraction; FII, exchangeable and carbonate-bearing fraction; FIII, Fe³⁺ oxyhydroxides fraction; FIV, Fe³⁺ oxides and sulphates fraction; FV, organic and secondary sulphides fraction; FVI, primary sulphides fraction; FVII, residual fraction

dos a ellas, tiene interés analizar en primer lugar la distribución del Fe en estos residuos a través de los resultados del fraccionamiento secuencial (Figura 3).

Las muestras MALU, REPRESA I-II y REPRESA III se caracterizan por la corta duración de los periodos en los que las capas superiores pueden estar saturadas, siendo sometidas a una constante entrada de oxígeno que ha favorecido una intensa oxidación de los sulfuros a lo largo de los años. El sector CUMOW de Cueva de la Mora suele estar saturado de agua en otoño e invierno. Sin embargo, los amplios periodos de sequía estivales repetidos durante unos 30 años han provocado la presencia de un nivel oxidado en superficie. Los residuos de los citados depósitos presentan importantes porcentajes de Fe extraíble en la fracción IV (fracción asociada a oxi-hidróxidos e hidroxisulfatos de Fe) en relación a los contenidos de Fe totales: MALU (48%), REPRESA I-II (24%), REPRESA III (30%), CUMOW (77%). En estas presas, mediante análisis DRX, sólo ha sido identificada jarosita como mineral secundario de hierro (Tabla 3). Como se ha comentado, no ha sido posible identificar ningún oxi-hidróxido de Fe, bien por sus bajos contenidos en los residuos ó bien a causa de su baja cristalinidad. Los minerales tipo jarosita ($XFe_3(SO_4)_2(OH)_6$), subproductos de la oxidación de los sulfuros en condiciones de acidez, suelen presentar sus sitios "X" ocupados por cationes como K^+ ó Na^+ , aunque han sido reportadas numerosas sustituciones por otros elementos debido a la flexibilidad de la estructura de estos minerales con respecto al tamaño y la carga del ión reemplazante (Forray *et al.*, 2010). Así, los minerales tipo jarosita se consideran especialmente adecuados para atrapar elementos metálicos liberados tras la oxidación de los sulfuros, limitando por tanto su movilidad. A pesar de los bajos contenidos en S pirítico determinados (Tabla 4), así como de la ausencia de pirita en los análisis mineralógicos, el fraccionamiento secuencial indica apreciables contenidos de Fe extraídos en fracción VI (sulfuros primarios) en relación a los contenidos totales: MALU (39%), REPRESA I-II (52%), REPRESA III (59%) y CUMOW (11%). Sin descartar la presencia de sulfuros no oxidados indetectables por DRX, una explicación a estos resultados es la falta de selectividad del método aplicado, de acuerdo con Chao y Sanzalone (1977), los cuales han indicado que los reactivos ($KClO_3+HCl+HNO_3$) utilizados en la extracción de la etapa VI del procedimiento seguido pueden atacar los bordes de los silicatos liberando cantidades adicionales de Fe.

La muestra CUMOE presenta un 65% de su contenido de Fe total extraíble en fracciones de sulfuros (FV y FVI), confirmando la abundancia de pirita en estos residuos mineros, puesta de manifiesto por el

análisis de DRX (Tabla 3), mientras que su contenido en Fe extraíble en la fracción IV tan sólo representa un 4% del contenido total. Estos resultados confirman que la oxidación de los materiales superficiales de este sector de la presa de Cueva de la Mora es muy incipiente, debido a las condiciones de saturación de agua durante gran parte del año junto a la menor antigüedad de estos materiales en relación con los del cuerpo occidental. También destaca la concentración de Fe en la fracción soluble en agua (FI) en CUMOE, representando un 31% del contenido total de Fe, lo que apunta de nuevo a la existencia de sulfatos ácidos no detectados por la DRX, como los que recubrían el material y fueron retirados en el momento de muestreo.

La Ag tiene muy poca importancia relativa en las fracciones más móviles, con la única excepción de CUMOE, donde la fracción soluble en agua representa alrededor del 6%, pudiendo estar asociada a sulfatos no reconocidos mediante DRX. En Cueva de la Mora, también son importantes los porcentajes asociados a las fracciones V y VI (óxidos e hidroxisulfatos: 12% en CUMOE y 43% en CUMOW). Precisamente, con la excepción de esta última, los resultados indican que los contenidos en Ag más importantes siempre están ligados a sulfuros primarios o secundarios (96% en MALU, 72% en CUMOE, 92% en REPRESA I-II y 90% en REPRESA III).

En los lodos más oxidados los mayores contenidos de As se extraen preferentemente en la fracción IV (adsorbidos a oxi-hidróxidos de Fe a bajos valores de pH, como sugieren Hudson-Edwards *et al.*, 2005), ó incorporados a la estructura de la jarosita (Savage *et al.*, 2005), con porcentajes respecto a los contenidos totales de 81% (CUMOW), 53% (REPRESA I-II). Las fracciones asociadas a sulfuros, representan porcentajes del 70% en MALU y 62% en REPRESA III. Como consecuencia de esto, los contenidos de arsénico en fracciones de elevada disponibilidad (FI y FII) en estos residuos son nulos ó muy bajos (1,6% del contenido total en CUMOW).

Los residuos mineros de mayor acidez y menor antigüedad situados en el sector CUMOE presentan un alto grado de disponibilidad relativa de As, ya que un 35% de su contenido total es extraíble en la fracción soluble en agua, sugiriendo su incorporación a las fases minerales secundarias solubles, que pueden ser fácilmente disueltas tras las primeras lluvias del otoño. La baja tasa de oxidación de estos residuos y la ausencia de jarosita en los mismos justificaría el bajísimo porcentaje de As en la fracción IV (un 4% del contenido total).

En los lodos más oxidados el Cu presenta un patrón similar de distribución, siendo las fracciones

IV y VI las mayoritarias para este elemento. Teniendo en cuenta el elevado grado de acidez de las muestras MALU y CUMOW, la presencia importante de Cu en fracción oxidable (FIV) (33% y 67%, respectivamente) debería atribuirse preferentemente a la incorporación de este metal a la estructura de minerales tipo jarosita ya que los procesos de adsorción en oxi-hidróxidos de Fe estaría desfavorecido a los valores de pH de estos residuos. Los análisis de DRX no han detectado sulfuros de cobre por lo que los contenidos de Cu extraídos en fracción FVI pueden deberse a la disolución de sulfuros de baja cristalinidad ó bien a la disolución de otras formas químicas de este metal en las condiciones experimentales de esta fracción. De cualquier modo, los contenidos de Cu extraíbles en fracciones de elevada disponibilidad pueden considerarse bajos, con excepción de la muestra más ácida, CUMOW, que presenta un porcentaje del 14% del contenido total. La muestra CUMOE presenta un 74% del contenido total de Cu extraíble en fracción soluble en agua, por lo que cabe deducir su incorporación como elemento traza en sulfatos solubles en agua no detectados por DRX.

En los residuos más oxidados y ricos en Pb (CUMOW y MALU), este metal se extrae mayoritariamente (66% y 84%, respectivamente) en las fracciones V y VI, de muy baja solubilidad, operacionalmente definidas como asociadas a sulfuros. El análisis por DRX apunta a una total ausencia de galena en estas muestras, lo que indicaría que en las condiciones de fuerte acidez de estos residuos (pH en CUMOW: 1,65; pH en MALU: 2,60) la galena presenta una elevada tasa de disolución (Doménech *et al.*, 2002). Según han indicado diversos estudios (Leinz *et al.*, 2000; Smith *et al.*, 2006; Frau *et al.*, 2009), una importante incorporación de Pb^{2+} a la estructura de la jarosita, mineral abundante en dichas muestras, provoca una alta resistencia a la alteración de este mineral necesiándose para lograr su total disolución unas condiciones experimentales muy agresivas, como pueden ser las empleadas en la disolución de estas fracciones. De cualquier forma es evidente que la disponibilidad del Pb en estas muestras es muy baja.

En la muestra compuesta superficial CUMOE, que presenta el mayor contenido total de Pb y una acidez extremadamente fuerte (pH de 0,84), el 92% del porcentaje total de Pb se extrae en la segunda etapa del fraccionamiento, fracción considerada potencialmente móvil. El plomo extraído en esta fracción puede atribuirse a la disolución de la anglesita, mineral producto de la oxidación de la galena en condiciones de elevada acidez y extraído en otros estudios (Ramos y Siebe, 2007; Frau *et al.*, 2009) con el extractante utilizado en esta fracción (1M NH_4 Ac). Por último, la dis-

tribución de la plata en la fase sólida de los residuos es bastante similar a la mostrada por el Pb, presentando CUMOE los mayores contenidos en la fracción soluble en agua (6%).

El patrón de distribución del Zn es muy similar al mostrado por el Cu. En los lodos más oxidados se extrae preferentemente en fracciones IV y VI, aunque se aprecia en los materiales más ácidos (MALU y CUMOW) un apreciable porcentaje de Zn extraíble en la fracción soluble en agua (alrededor del 24% del contenido total), confirmando la mayor movilidad de este metal en condiciones de mayor acidez. En CUMOE, el contenido de Zn soluble en agua supera el 55% del contenido total. De modo similar al Cu no se han detectado fases minerales de Zn solubles en agua, por lo que cabe suponer su presencia en sulfatos solubles, confirmando los resultados de Buckby *et al.* (2003) quienes encontraron altos contenidos en Cu y Zn en los hidroxisulfatos precipitados en épocas estivales en la cuenca del Río Tinto.

Ensayo TCLP

Cuando se aplica el ensayo TCLP, la toxicidad de los residuos se evalúa por comparación con los valores establecidos por norma para una serie de elementos o compuestos orgánicos. Entre esos valores tabulados no se incluyen el Cu ni el Zn, por lo que suele acudir a referencias alternativas para valorar la toxicidad. Una de ellas es la comparación de los valores obtenidos en el extracto TCLP con los niveles marcados para agua potable por la EPA norteamericana (*National Interim Primary Drinking Water Standards*) multiplicados por un factor de atenuación y dilución igual a 100 (Marguí *et al.*, 2004, 2006).

Los datos obtenidos (Tabla 6) revelan que las concentraciones en los extractos solamente superan el valor límite establecido para Pb en la muestra CUMOW. Por tanto, únicamente estos residuos podrían considerarse peligrosos de acuerdo con este criterio. El estudio de fraccionamiento secuencial puso de manifiesto que en esta balsa el 95% del plomo total se encuentra bajo formas solubles en la fracción II (probablemente por disolución de sulfato de plomo bajo forma de anglesita). Precisamente los reactivos utilizados en esta fracción (acetato amónico 1M, a pH 4,5) pueden guardar una cierta similitud a los utilizados en el test TCLP (ácido acético, hidróxido sódico y ácido nítrico, a pH 4,93).

Si se expresaran en ppm (mg/kg) las cantidades extraídas mediante el método TCLP, el porcentaje con respecto al total es insignificante en lo que se refiere a Ag y As (máximo de 2% para Ag y 0,16% para As).

MUESTRA	Ag	As	Cu	Pb	Zn
Límite de toxicidad (mg/l)	5	5	130(*)	5	500(*)
MALU	< 0,001	0,006	0,47	0,06	4,11
CUMOE	0,001	0,020	7,55	4,44	28,40
CUMOW	0,007	0,048	1,08	7,70	9,29
REPRESA I-II	0,002	0,010	0,02	0,03	0,03
REPRESA III	0,002	0,010	0,25	0,39	0,13

Tabla 6. Resultados del ensayo TCLP para las muestras de lodos de flotación estudiados (mg/l). La primera fila muestra los límites establecidos por USEPA para el ensayo TCLP. Los asteriscos indican valores tomados de límites establecidos en *National Primary Drinking Water Standards* multiplicados por un factor de 100, en ausencia de valores TCLP fijados para esos metales

Table 6. Results of the TCLP assay of the flotation tailings samples (mg/l). The first row shows the USEPA limits. In the absence of TCLP limits for these metals, asterisks indicate levels established in the National Primary Drinking Water Standards multiplied by a factor of 100

Puede decirse algo semejante en el caso del Cu y Pb, si bien en los residuos de Cueva de la Mora se supera el 5% de Pb extraíble mediante TCLP respecto al total. Destaca el elevado valor de Zn extraído por el método TCLP en CUMOE, el cual supera al contenido total. Al margen de una especial capacidad para liberar Zn por parte del reactivo empleado, esto podría ser debido a un error o a un efecto pepita presente en la porción de muestra empleada en la medida de laboratorio, si bien existe un precedente conocido en el que sucede lo mismo (Bishop y Gong, 2004, pag. 8).

Movilidad de los elementos

Los contenidos en elementos solubles en agua de las muestras MALU, REPRESA I-II y REPRESA III son poco importantes en general. Tal vez se podría considerar peligrosa la muestra MALU por su relativamente elevado contenido en Zn soluble (79,5 ppm), si bien no existe referencia normativa para calificarlo, al haber empleado un procedimiento experimental pensado para garantizar la total disolución de los minerales solubles (elevada proporción de líquido frente a sólido), antes que para enjuiciar la peligrosidad. Sin embargo, aún no existiendo referencias normativas con las que comparar, no hay duda de que las muestras de Cueva de la Mora poseen niveles muy elevados de elementos solubles en agua (en ppm): 82,5 de As, 196,9 de Cu, 125,7 de Pb y 230,3 de Zn en CUMOE; 55,5 de Cu, 56,1 de Pb y 169,9 de Zn en CUMOW. Teniendo en cuenta que las muestras fueron tomadas en verano, es posible pronosticar un problema grave

de emisión de elementos por solubilización de estas fracciones en la superficie de esta presa tras las primeras lluvias de otoño que se sumarán a la de las eflorescencias de sulfatos que la recubren cada verano. Especialmente en lo que respecta a los residuos de Cueva de la Mora, queda la duda de si hubieran sido calificados en alguna categoría de peligro sobre la base de un ensayo normalizado basado en agua desionizada, como el método DIN-38414-S4.

En las gráficas de la Figura 5 se incluyen, a efectos comparativos, los resultados del test TCLP aplicados a las muestras de las presas estudiadas, junto a los valores de las fracciones obtenidas mediante el procedimiento de extracción secuencial consideradas de mayor movilidad y por tanto de mayor peligrosidad: FI (fracción soluble en agua desionizada) y FI+FII (fracción soluble en agua más fracción extraíble con acetato amónico a pH 4,5). Debe tenerse en cuenta que las relaciones extractante/residuo no coinciden en los procedimientos de extracción, siendo ligeramente más concentrados los extractos TCLP (relación 20:1) que los procedentes del fraccionamiento secuencial (relación 30:1), por lo que se ha preferido expresar los valores obtenidos en ppm (mg/kg).

En la Tabla 7 se muestran los valores de pH de los distintos extractos. Los valores de pH más ácidos corresponden a los extractos de la FI (fracción soluble en agua), reflejándose en sus valores el distinto grado de acidez de los residuos según se determinó en los análisis de pH en pasta saturada (Tabla 4). Por el contrario, los extractos de la fracción FII y del test TCLP ponen de manifiesto la fuerte capacidad tampón que ambos extractantes han ejercido sobre la propia acidez de los residuos, determinándose valores de pH similares a los de cada extractante (pH 4,50 en FII y pH 4,93 en TCLP), con la única excepción de CUMOE, cuyo extracto TCLP muestra un valor de pH ligeramente menor (4,29), posiblemente por su extraordinaria acidez.

La movilización de los metales pesados en los residuos mediante los procedimientos de extracción utilizados, parece ser consecuencia tanto del poder de solubilización y complejación de los reactivos extractantes para cada elemento considerado, como de la especiación de los diferentes elementos en los residuos. En las gráficas se observa, como es lógico, una buena correspondencia de formas entre FI y FI+FII, en las que la contribución de FII es pequeña salvo para el Pb en CUMOE. En la extracción del Pb se observa una tendencia casi generalizada a que los contenidos extraídos sigan el orden FI+FII>TCLP>FI, destacando CUMOE como el residuo que presenta los valores más elevados de Pb extraíbles. Ese residuo presenta valores muy elevados de Pb en la fracción FII (11038,7

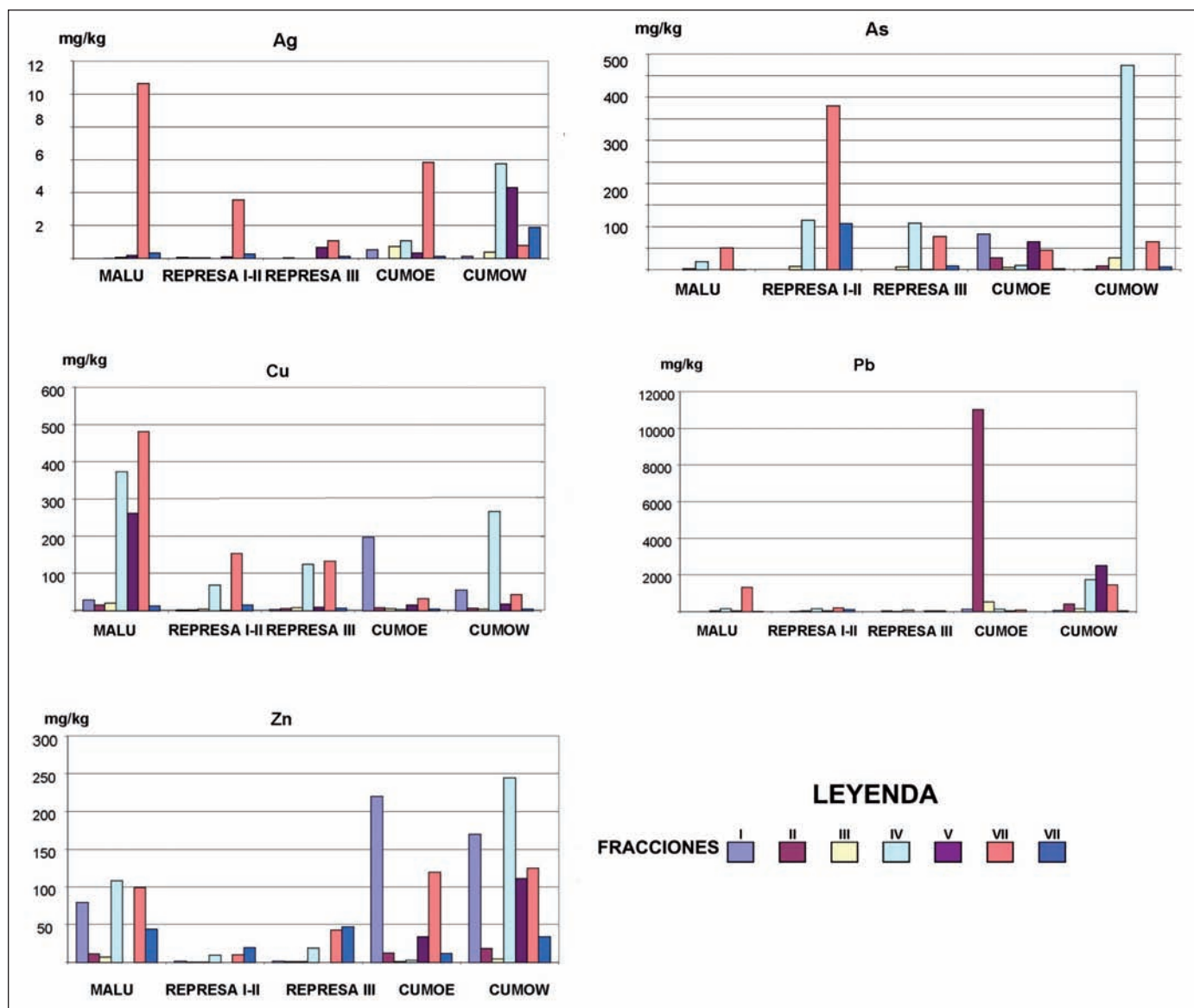


Figura 4. Resultados del procedimiento de extracción secuencial para Ag, As, Cu, Pb y Zn. FI (fracción soluble en agua), FII (fracción de cambio), FIII (fracción ligada a oxihidróxidos de Fe³⁺), FIV (fracción ligada a óxidos y sulfatos de Fe³⁺), FV (fracción ligada a materia orgánica y sulfuros secundarios), FVI (fracción ligada a sulfuros) y FVII (fracción residual)

Figure 4. Results of sequential extraction for Ag, As, Cu, Pb and Zn: FI, water soluble fraction; FII, exchangeable fraction; FIII, Fe³⁺ oxyhydroxides fraction; FIV, Fe³⁺ oxides and sulphates fraction; FV, organic and secondary sulphides fraction; FVI, primary sulphides; FVII, residual fraction

ppm), debido posiblemente a la ya mencionada disolución de anglesita. La anglesita es un mineral muy poco soluble en agua en medio ácido, por lo que es lógico que los contenidos extraídos en FI sean muy bajos en vista de los valores de pH de los extractos. Se ha comprobado experimentalmente que a valores de pH superiores a 4 aumenta fuertemente su solubilidad en presencia de agentes complejantes como el anión acetato (y en mayor medida otros como el

citrato). Conocida la acción complejante del acetato presente en los reactivos de la fracción II y en el test TCLP, y teniendo en cuenta que en el reactivo de la FII el acetato se encuentra en concentración 1M, que supera en más de 10 veces la concentración de acetato en el reactivo TCLP, es fácil concluir el mayor poder de extracción del Pb a los valores de pH de estos extractos del reactivo de FII.

Para Cu y Zn es evidente que los extractos TCLP

	pH muestra (1/1)	pH del extracto FI (30/1)	pH del extracto FII (30/1)	pH del extracto TCLP (20/1)
MALU	2,60	3,34	4,55	4,84
REPRESA I-II	4,17	4,31	4,54	4,91
REPRESA III	3,09	3,33	4,58	4,95
CUMOE	0,84	2,32	4,53	4,29
CUMOW	1,65	2,87	4,51	4,81

Tabla 7. Valores finales de pH obtenidos en los ensayos de extracción secuencial (fracciones I y II) y en las pruebas TCLP. Entre paréntesis la relación de dilución líquido / sólido

Table 7. Final pH values obtained in the sequential extraction tests (fractions I and II) and the TCLP tests. The dilution liquid/solid ratio appears in brackets

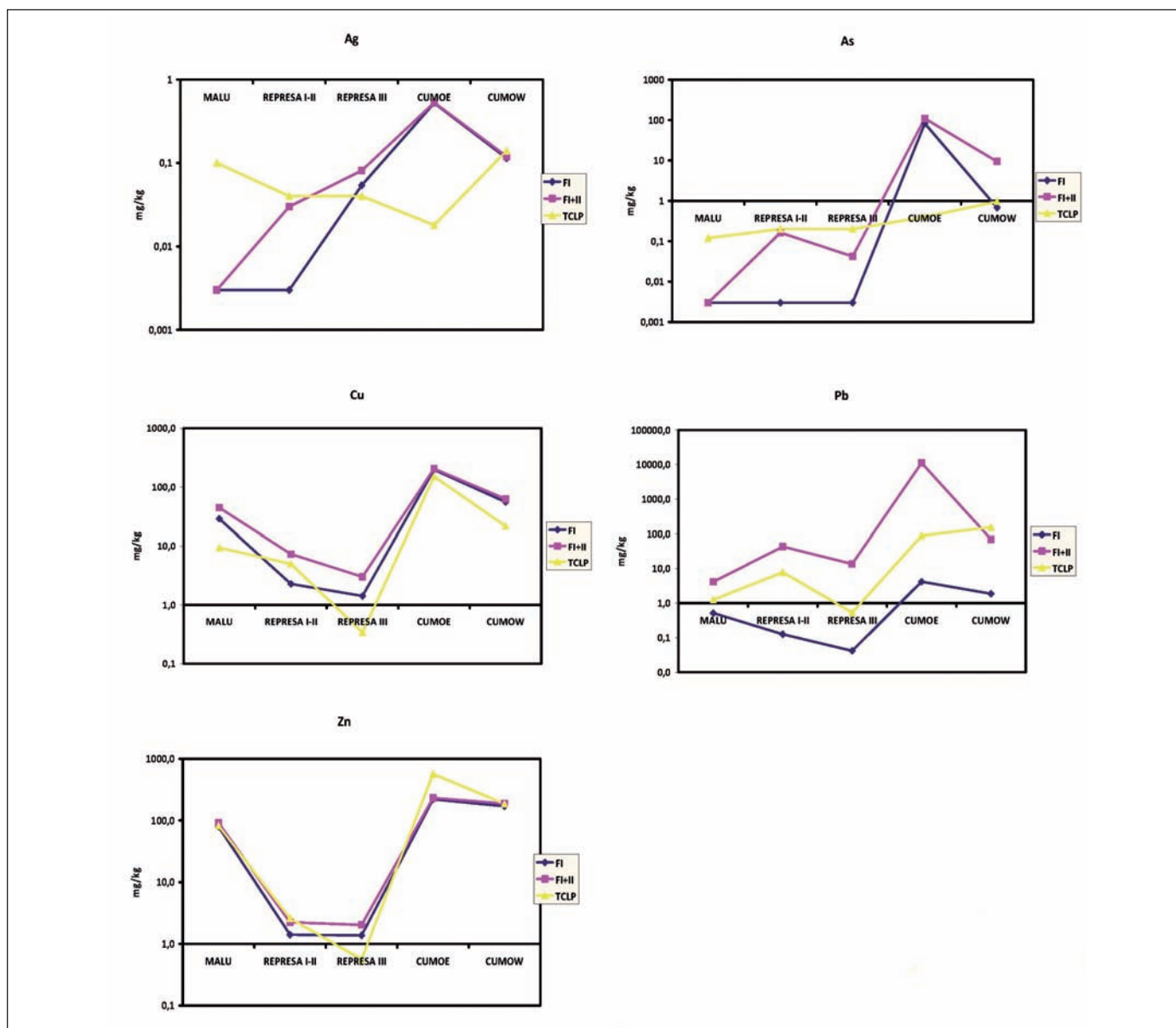


Figura 5. Datos del ensayo TCLP y de las dos primeras fracciones (FI y FII) del método de extracción secuencial de las muestras de lodos estudiadas

Figure 5. TCLP assay data and data from the first two fractions (FI and FII) of the sequential extraction method for the tailings samples studied

movilizan contenidos del mismo orden de magnitud que en FI+FII. Sin embargo, con la única excepción de REPRESA III (con un pH de 4,17), en todas las demás muestras (mucho más ácidas) el agua desionizada extrae más Cu que el extracto del test TCLP, al contrario de lo que ocurre con el Zn.

El estudio de fraccionamiento de As y Ag puso de manifiesto bajos contenidos de formas movilizables en los residuos con excepción de los materiales de la muestra CUMOE. Los contenidos de estos elementos extraíbles con TCLP mantienen una cierta similitud con los obtenidos en los otros extractos, a pesar de las distintas condiciones experimentales, con excepción de la muestra CUMOE en la que su extremada acidez favorece la solubilización en agua.

Conclusiones

El progresivo aumento del poder de extracción en las sucesivas etapas de la extracción secuencial química permite considerar este tipo de procedimientos de utilidad para la evaluación de la movilidad de los metales en lodos mineros piríticos, junto a otros ensayos como la valoración de la capacidad de generación de acidez. Sin embargo, teniendo en cuenta que las fracciones obtenidas son definidas operativamente, su interpretación requeriría en muchos casos un buen conocimiento de las fases minerales presentes, lo que no siempre es posible a partir de análisis mineralógicos convencionales por DRX, debido a los límites de detección de esta técnica y la frecuente presencia de fases secundarias pobremente cristalizadas.

La evaluación de la movilidad de metales pesados en los residuos mineros estudiados mediante el ensayo TCLP ofrece dudas sobre la movilidad real de los distintos elementos, debido a la presencia de minerales específicos que pueden estar presentes, como la anglesita, o a la preferencia del ión acetato por algunos elementos. Además, los valores de pH a los que son tamponados los extractos obtenidos tras extracción con el reactivo TCLP (próximos a 4,97) pueden diferir mucho de los valores de pH de los extractos acuosos cuando los residuos son extremadamente ácidos, lo que puede traducirse en una subestimación de las formas movilizables, si se compara con la solubilidad en agua.

Agradecimientos

Los autores desean expresar su agradecimiento a los responsables de Mina María Luisa, Sres. J. C. García

Argüeso y J. C. García Miñarro, así como a la Fundación Riotinto, por autorizar la toma de muestras. Este trabajo es parte de los resultados de un proyecto financiado por el IGME (Programa 542L, capítulo presupuestario 20-206-640).

Referencias

- Alloway, B.J. 1995. *Heavy metals in soils*. Blackie Academic and Professional. London. 368 pp.
- Bishop, P.L. and Gong, P. 2004. *Leachability of Metals from Mineral Processing Waste*. National Risk Management Research Laboratory, USEPA Environmental Protection Agency. EPA/600/R-04/51.
- Chao, T.T. and Sanzolone, R.F. 1977. Chemical dissolution of sulphide minerals. *Journal of Research of the U.S. Geological Survey* 5, 409-412.
- Cravotta, C.A., Brady, K., Smith, M.W., and Beam, R.L. 1990. Effectiveness of the addition of alkaline materials at surface coal mines in preventing or abating AMD: Part 1. Geochemical considerations. En: *1990 Mining and Reclamation Conference and Exhibition*, 1, WV Univ. Morgantown, WV, 1, 221-225
- DIN-NORMEN 1984. DIN 38414-S4. German Standard Methods for the examination of water, waste water and sludge; group S (sludge and sediments); determination of leachability by water (S4). Deutsche Norm, Teil 4 Okt, 464-475.
- Dold, B. 2003. Speciation of the most soluble phases in a sequential extraction procedure adapted for geochemical studies of copper sulfide mine waste. *Journal of Geochemical Exploration*, 80, 55-68.
- Dold, B. and Fontboté, L. 2001. Element cycling and secondary mineralogy in porphyry copper tailings as a function of climate, primary mineralogy, and mineral processing. Special Issue. Geochemical studies of Mining and the Environment, *Journal of Geochemical Exploration*, 74(1-3), 3-55.
- Domenech, C., de Pablo, J., and Ayora, C. 2002. Oxidative dissolution of pyritic sludge from the Aznalcóllar mine (SW Spain). *Chemical Geology* 190, 339-353.
- Fanfani, L., Zuddas, P. and Chessa, A. 1997. Heavy metals speciation analysis as a tool for studying mine tailings weathering. *Journal of Geochemical Exploration* 58, 241-248.
- Ferguson, K., and Morin, K. 1991. The prediction of acid rock drainage-lessons from the data base. *Second International Conference on the Abatement of Acidic Drainage*, CANMET, Ottawa, Ontario, 3, 83-106
- Forray, F.L., Smith, A.M.L., Drouet, C., Navrotsky, A., Wright, K., Hudson-Edwards, K.A. and Dubbin, W.E. 2010. Synthesis, characterization and thermochemistry of a Pb-jarosite. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 74(1), 215-224.
- Frau, F., Ardaù, C., and Fanfani, L. 2009. Environmental geochemistry and mineralogy of lead at the old mine area of Baccu Locci (south-east Sardinia, Italy). *Journal of Geochemical Exploration*, 100, 105-115.

- García de Miguel, J. M. 1990. Mineralogía, paragénesis, y sucesión de los sulfuros masivos de la Faja Pirítica en el suroeste de la Península Ibérica. *Boletín Geológico y Minero*, 101-1, 73-105.
- Hageman, P.L. and Briggs, P.H. 2000. A simple field leach for rapid screening and qualitative characterization of mine waste material on abandoned mine lands. *ICARD 2000, Fifth International Conference on Acid Rock Drainage*, Denver, Colorado, Society for Mining, Metallurgy, and Exploration Inc., 1463-1475.
- Hageman, P.L., Briggs, P.H., Desborough, G.A., Lamothe, P.J. and Theodorakos, P.J. 2000. Syntetic Precipitation Leaching Procedure (SPLP) leachate chemistry data for solid mine-waste composite samples from southwestern New Mexico, and Leadville, Colorado. USGS Open-File Report 00-03, Denver, Colorado. 22 p.
- Hudson-Edwards, K.A., Jamieson, H.E., Charnock, J.M., and Macklin, M.G. 2005. Arsenic speciation in waters and sediment of ephemeral floodplain pools, Ríos Agrio-Guadimar, Aznalcóllar, Spain. *Chemical Geology*, 219, 1-5, 175-192.
- Iglesias, M., Sánchez, M., Queralt, I. and Marguí, E. 2010. Sequential extraction combined with isotopic analysis as a tool for studying lead contamination from mining activity. *International Journal of Environment and Waste Management*, 5(1-2), 64-78.
- Junta de Andalucía. 1999. *Informe sobre los criterios y estándares para declarar un suelo contaminado en Andalucía y la metodología y técnicas de toma de muestra y análisis para su investigación*. Junta de Andalucía-Consejería de Medio Ambiente. Sevilla. 253 pp.
- Junta de Andalucía. 2004. *Estudio de Elementos Traza en Suelos de Andalucía*. Serie Informes, Estudios, Trabajos y Dictámenes. Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía. Sevilla. 165 pp.
- Kassianidou, V. 1993. The production of silver in Monte Romero, a 7th century BC workshop in Huelva, Spain. *Papers from the Institute of Archaeology*, 4, 37-47.
- Leinz, R.W., Sutley, S.J., Desborough, G.A. and Briggs, H.P. 2000. An investigation of the partitioning of metals in mine wastes using sequential extractions. *ICARD 2000, Fifth International Conference on Acid Rock Drainage*, ICARD 2000, Society of Mineral and Metallurgical Exploration, Littleton, Colorado, USA. pp. 1489-1499.
- Lim, M, Han, G.C., Ahn, J.W, You, K.S. and Kim, H.S. 2009. Leachability of arsenic and heavy metals from mine tailings of abandoned metal mines. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 6(11), 2865-79.
- Marguí, E., Salvadó, V., Queralt, I. and Hidalgo, M. 2004. Comparison of three-stage sequential extraction and toxicity characteristic leaching tests to evaluate metal mobility in mining wastes. *Analytica Chimica Acta*, 524, 151-159.
- Marguí, E., Hidalgo, M., Queralt, I y Rodríguez, R. 2006. Métodos de evaluación del riesgo ambiental de los residuos minero-metalúrgicos sólidos. En: Rodríguez, R. y García-Cortés, A. (Eds.). *Los residuos mineros y el medio ambiente*. IGME, Serie Medio Ambiente, n° 11, 395-417.
- Mellado, D., González Clavijo, E., Tornos, F. y Conde, C. 2006. Geología y estructura de la Mina de Río Tinto (Faja Pirítica Ibérica, España). *Geogaceta*, 40, 231-234.
- Mendoza-Amézquita, E., Armienta Hernández, M.A., Ayora, C., Soler, A. y Ramos-Ramírez, E. 2006. Potencial lixiviación de elementos traza en jales de las minas La Asunción y Las Torres, en el Distrito Minero de Guanajuato, México. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 23(1), 75-83.
- Murad, E. and Rojik, P. 2004. Jarosite, schwertmannite, goethite, ferrihydrite and lepidocrocite: the legacy of coal and sulfide ore mining. *3rd Australian-New Zealand Soils Conference*, December 2004, University of Sydney, Australia; 2004. 8 pp.
- NCRS. 2004. Soil Survey Laboratory Methods Manual. Soil Survey Investigations Report, No. 42, Versión 4.0, United States Department of Agriculture-Natural Resources Conservation Service, 735 pp.
- Pérez-Blanco, A. 1994. *Plan de Restauración en una presa de residuos. I Jornadas Sobre Minería y Medio Ambiente*. Marzo de 1994, Sevilla. Separata, 28 pp.
- Ramos, Y.R. and Sieve, C. 2007. Weathering of sulphide minerals and trace element speciation in tailings of various ages in the Guanajuato mining district, Mexico. *Catena*, 71, 497-506.
- Savage, K.S., Bird, D.K. and O'day, P.A. 2005. Arsenic speciation in synthetic jarosite. *Chemical Geology*, 215, 472-498.
- Smith, K.S., Ramsey, C.A. and Hageman, P.L. 2000. *Sampling Strategy for the Rapid Screening of Mine-Waste Dumps on Abandoned Mine Lands*. *ICARD 2000, Fifth International Conference on Acid Rock Drainage*, Denver, Colorado, May 21-24, 2000. Society for Mining Metallurgy and Exploration, Inc., v. II, pp. 1453-1461.
- Smith, A.M.L., Dubbin, W.E, Wright, K. and Hudson-Edwards, K.A. 2006. Dissolution of lead- and lead-arsenic-jarosites at pH 2 and 8 and 20 °C: insights from batch experiments. *Chemical Geology*, 229, 344-361.
- Sobek, A.A., Schuller, W.A., Freeman, J.R. and Smith, R.M. 1978. Field and laboratory methods applicable to overburdens and minesoils (EPA-600/2-78-054). U. S. Government Printing Office, Washington, DC. 203 pp.
- Strömberg, B. and Banwart, S. 1994. Kinetic modelling of geochemical processes at Aitik mining waste rock site in northern Sweden. *Applied Geochemistry*, 9, 583-595.
- Tessier, A.P., Campbell, G.C. and Bisson, M. 1979. Sequential Extraction Procedure for the speciation of Particulate Trace Metals. *Analytical Chemistry*, 51(7), 844-850.
- Tornos, F. and Chiaradia, M. 2004. Plumbotectonic Evolution of the Ossa Morena Zone, Iberian Peninsula: Tracing the Influence of Mantle-Crust Interaction in Ore-Forming Processes. *Economic Geology*, 99, 965-985.
- USEPA. 1994. *Test methods for evaluating solid waste, physical/chemical methods (SW-846)*, 3rd edition, update 2B. Environmental Protection Agency, National Center for Environmental Publications, Cincinnati, OH 45268.
- USEPA. 1995. Applicability of the Toxicity Characteristic

- Leaching Procedure to Mineral Processing - Office of Solid Waste Technical Background Document Supporting the Supplemental Proposed Rule Applying Phase IV Land Disposal Restrictions to Newly Identified Mineral Processing Wastes, RCRA docket no F-96-PH4A-S0002.
- Vázquez Guzmán, F. 1972. Génesis de la Mina Luisa. La Nava (Huelva). Una mineralización zonada. *Boletín Geológico y Minero*, 83(4), 377-386.
- Vázquez Guzmán, F. 1978. *Depósitos minerales de España*. Temas geológico mineros. ITGE, T 2, 158 pp.
- Wildeman, T.R., Ranville, J.F., Herron, J. and Robinson R.H. 2003. Development of a simple scheme to determine the chemical toxicity of mine wastes. *National Meeting of the American Society for Mining and Reclamation, and the 9th Billings Land Reclamation Symposium*, Billings, Montana, June 3-6, 2003. Published. by ASMR, 3134 Montavesta Rd. Lexington KY 40502.

Recibido: diciembre 2010

Revisado: febrero 2011

Aceptado: febrero 2011

Publicado: abril 2011

