

La corta inundada de Aznalcóllar y su uso como vertedero de residuos mineros (Sevilla, España)

E. Santofimia Pastor⁽¹⁾, E. López Pamo⁽¹⁾ y E. Montero González⁽²⁾

(1) Instituto Geológico y Minero de España. Ríos Rosas, 23. 28003 Madrid, España.
e.santofimia@igme.es, e.lopez@igme.es

(2) Departamento de Geodinámica. Facultad de Ciencias Geológicas, Universidad Complutense de Madrid.
C/ José A. Novais, 2. 28040 Madrid, España.
emontero@geo.ucm.es

RESUMEN

Desde su cierre en 1995 y el accidente de la balsa de lodos en 1998, la corta minera de Aznalcóllar ha sido utilizada como vertedero de diversos materiales, como los suelos contaminados retirados del área del río Guadiamar o residuos mineros de estériles, lodos piríticos y cenizas de tostación de pirita. La corta minera está parcialmente inundada y contiene un lago ácido (pH 2,7) con un volumen de ~6 Mm³ de agua enriquecida en metales y sulfato. Las investigaciones detalladas realizadas en la mina durante estos últimos años, han demostrado que los vertidos y la entrada de aguas ácidas de mina están modificando de manera notable la calidad del agua del lago. La mayor afección a la calidad del agua del lago de Aznalcóllar se debió al vertido de 1,4 Mm³ de una escombrera de pirita, entre 2005 y 2006. La disolución oxidativa de este mineral ha causado (i) un consumo total de oxígeno disuelto, (ii) un aumento notable de la conductividad eléctrica (de 8,6 a 12 mS/cm), (iii) una fuerte acidificación (pH de 4,2 a 2,7) y un calentamiento debido al carácter exotérmico de la oxidación de la pirita. A pesar de la ausencia de los agentes que oxidan a la pirita en el lago, como O₂ y Fe (III) (Fe (III) <5 % Fe_{total}), la pirita continúa oxidándose con un incremento de las concentraciones de SO₄²⁻ y Fe.

Palabras clave: aguas ácidas de mina, Faja Pirítica Ibérica, lago minero, residuos mineros

The flooded pit at Aznalcóllar (Seville, Spain) and its use as a dumping site for mine waste

ABSTRACT

Since its closure in 1995 and the subsequent failure of the slurry deposit dam in 1998, the Aznalcóllar pit has been used as a disposal site for diverse metal-rich materials, such as the polluted soils removed during the cleaning-up of areas along the Guadiamar river together with waste rock, pyrite sludge and ashes deriving from pyrite roasting. At present the pit is partly flooded with a highly acidic (pH 2.7) lake holding some 6 Mm³ of metal- and sulphate-rich water. Detailed research undertaken in the area during recent years has proved that the dumping of wastes and the inflow of acidic mine waters are having a dramatic effect on the quality of the water in the lake. The greatest effect upon the Aznalcóllar lake water was due to the dumping of 1.4 Mm³ of pyritic wastes during 2005 and 2006. The oxidative dissolution of this mineral has resulted firstly in the total consumption of dissolved oxygen, secondly, a notable increase in electric conductivity (from 8.6 to 12 mS/cm), thirdly, considerable acidification (from pH 4.2 to 2.7) and finally, heating due to the exothermic character of pyrite oxidation. Despite the almost total lack of oxidizing agents such as O₂ and Fe(III) (Fe(III)<5% Fe_{total}) in the pit lake, pyrite continues to oxidize, producing a concomitant increase in SO₄²⁻ and Fe.

Key words: acidic mine drainage, Iberian Pyrite Belt, mine waste, pit lake

Introducción

La mina de Aznalcóllar es especialmente conocida por el desastre que supuso, desde un punto de vista medioambiental, el accidente de su balsa de lodos en 1998. El muro de contención de la balsa cedió y los lodos se extendieron a lo largo de más de 40 km de la vega de los ríos Agrío y Guadiamar. Las aguas ácidas hubieran llegado al mar si no hubieran sido retenidas por un represamiento en la zona de Entremuros, lindando con el Parque Nacional de Doñana, ya en las marismas del Guadalquivir.

En la mina de Aznalcóllar, tras la finalización de su actividad en 2001, se llevaron a cabo diversas actuaciones internas, gestionadas por la empresa EGMA-SA (Empresa de Gestión Medioambiental, S.A.), para paliar diversos problemas medioambientales que se estaban generando en su interior. Uno de los principales problemas de la mina es la generación de aguas ácidas, de las que existen diferentes focos, y otro el alto número de escombreras de gran volumen existentes en su alrededor. La mina de Aznalcóllar tiene una de las pocas plantas depuradoras de agua que existen en el sector español de la Faja Pirítica

Ibérica (FPI), en la que se trata el agua procedente del lago de Aznalcóllar. En el resto de la Faja Pirítica Ibérica, las numerosas minas abandonadas están exentas de gestión, por lo que es habitual encontrar cauces afectados por las aguas ácidas generadas en las antiguas minas. Además, la corta minera de Aznalcóllar es la única de toda la FPI a la que se le ha dado un uso como vertedero de residuos mineros.

El concepto de incorporar un uso beneficioso final para las cortas mineras dentro del plan de clausura de la mina es relativamente novedoso en España. No obstante, a nivel mundial el plan de clausura en los proyectos mineros está algo más desarrollado. No hay que olvidar que existen lagos mineros que se han ido inundando durante años y que ahora tienen un alto valor ecológico. Como ejemplo, en la mina de Aznalcóllar, el lago de los Frailes se ha ido inundando de manera natural y sus aguas han alcanzado un pH neutro y presentan una baja concentración de metales (Santofimia *et al.*, 2007), por lo que en el futuro se podría llegar a usar su agua como embalse para el aprovechamiento en otros usos. Existen numerosos usos a los que se puede destinar el agua de estos lagos, como la agricultura y la industria (Sirclair y Fawcett, 1994), las piscifactorías (Axler *et al.*, 1998; Otchere *et al.*, 2004), la creación de hábitats funcionales para la vida acuática (Sumer *et al.*, 1995; Yokom *et al.*, 1997), la implantación de un lugar de recreo y turismo (Sumer *et al.*, 1995; Sowa, 2004) o la recuperación de metales del agua (Gammons y Duaimé *et al.*, 2006). Este último beneficio del agua levantó el interés de una empresa internacional en el lago minero de Aznalcóllar y, durante el año 2007, se llevaron a cabo diversas pruebas sobre la viabilidad de la recuperación del Zn del agua. Además, los huecos mineros pueden ser potencialmente utilizados como vertedero de residuos. Esta actuación se puede clasificar como preventiva, ya que con ella se minimiza uno de los núcleos generadores de aguas ácidas de mina y disminuye la posibilidad de contaminación de los suelos de la mina. Sin embargo, el uso de las cortas mineras como vertedero de escombreras no es siempre la opción más acertada, por lo que es muy importante hacer un estudio en profundidad sobre el plan de cierre (Gammons *et al.*, 2009), debido principalmente a que hay que controlar la evolución hidroquímica de las aguas de su interior, las cuales pueden sufrir una alta contaminación.

La corta minera de Aznalcóllar ha sido utilizada desde el cierre de su yacimiento como vertedero de residuos mineros, los cuales han afectado de manera importante a la hidroquímica del lago generado en su interior. En este trabajo se presenta la gestión de los residuos líquidos (drenajes ácidos de mina) y sólidos

llevada a cabo en la mina así como, la evolución, desde un punto de vista hidroquímico, del lago minero, principalmente durante el vertido de los materiales procedentes de una escombrera de pirita de 1,4 Mm³ (2005-2006).

Zona de estudio

La mina de Aznalcóllar se encuentra situada a 35 km al NO de la ciudad de Sevilla, en el extremo oriental de la FPI. La mina presenta dos grandes cortas mineras, la corta de Aznalcóllar (AZ, 1.200 x 600 x 275 m) y la corta de los Frailes (LF, 800 x 650 x 265 m), ambas parcialmente inundadas, además de dos grandes escombreras, la escombrera noroeste (NO, 150 ha) y la escombrera este (E, 115 ha) y la balsa de lodos clausurada y sellada (BL, 170 ha), que en 1998 sufrió la rotura de su muro de contención provocando un vertido de 6 Mm³ de agua y lodos piríticos al valle del río Guadiamar (Figura 1).

Historia de los vertidos recibidos por la corta de Aznalcóllar y síntesis de la evolución hidroquímica del lago minero

La corta de Aznalcóllar comenzó a usarse como vertedero de residuos mineros desde su cierre en 1995, tras aprobarse el proyecto de explotación del yacimiento de Los Frailes, utilizándose la corta de

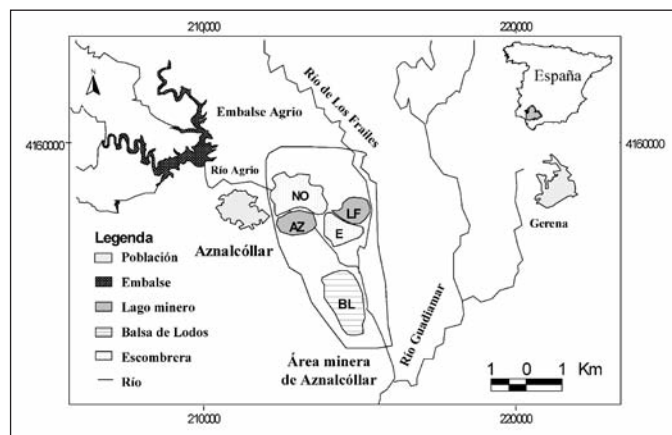


Figura 1. Área de estudio en la que están representados los diferentes elementos mineros. AZ: corta minera de Aznalcóllar, LF: corta minera de Los Frailes, BL: balsa de lodos, NO: escombrera noroeste y E: escombrera este

Figure 1. Study area showing the location of the different mining elements. AZ: Aznalcóllar pit lake; LF: Los Frailes pit lake; Tl: tailings impoundment; NW: north-western spoil heap; E: eastern spoil heap

Aznalcóllar como vertedero de estériles, por lo que se generó una escombrera en su interior (Figura 2). Estos materiales estaban formados básicamente por dacitas y riolitas, procedentes del encajante de la mineralización (BAPSL, 2000).

En abril de 1998 se produjo la rotura y desprendimiento de unos 50 m del muro de contención de la balsa de lodos de la planta de concentración, cuando ésta albergaba 25 Mm³ de lodos piriticos y aguas ácidas, produciéndose un vertido sobre el río Guadiamar de 6 Mm³, de los cuales 2 Mm³ eran lodos (ITGE, 1998) y el resto aguas ácidas. El lodo recogido después del accidente se componía fundamentalmente de piritita (75-80%), galena y esfalerita (5%) y un 15-20% de naturaleza silicatada, compuesta por clinocloro como mineral principal, cuarzo y arcilla. La composición química de los lodos está fuertemente relacionada con la mineralogía de éstos, con valores elevados de hierro (36,9%), Zn (8.800 ppm), Pb (8.100 ppm) y Cu (1.300 ppm), además de valores extrema-

damente altos de arsénico (4.700 ppm) (López-Pamo *et al.*, 1999). El lodo y suelo retirados de la zona afectada del valle del Guadiamar se vertió a la corta de Aznalcóllar ese mismo año, alcanzando un volumen del orden de 7 Mm³ (Figura 2).

Tras los permisos pertinentes, en 1999 se reabre la corta de Los Frailes hasta el año 2001, cuando termina definitivamente la actividad minera en la mina de Aznalcóllar. Los lodos procedentes del concentrador se vertieron a la corta de Aznalcóllar, alcanzando un volumen de 3 Mm³ (Figura 2). Estos lodos estaban compuestos principalmente por sulfuros (85-90%), dominando la piritita, con cantidades menores de esfalerita, calcopiritita, arsenopiritita y galena. La fracción silicatada, cuarzo y filosilicatos, no superó el 10% (BAPSL, 1998). Desde el accidente hasta el cese definitivo de la actividad minera se han vertido a la corta Aznalcóllar un total de 9,9 Mm³.

Los suelos recogidos en el verano de 2000 de la zona de Entremuros (canal de contención construido

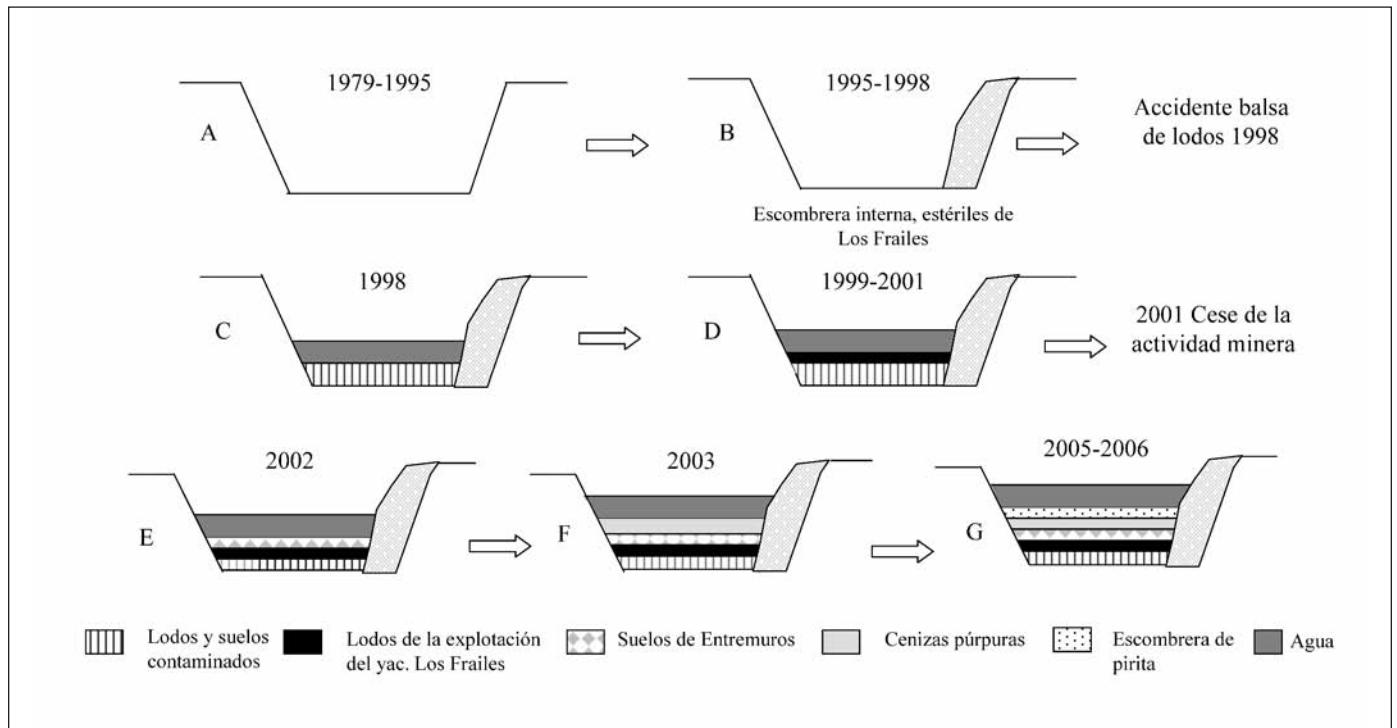


Figura 2. Esquema de los diferentes vertidos realizados en la corta de Aznalcóllar desde el cese de la actividad minera en 1995 hasta 2006. A) Explotación del yacimiento de Aznalcóllar. B) Vertido de estériles procedentes de la corta Los Frailes (~18,2 Mm³). C) Vertido de lodos y suelos contaminados, recogidos tras el accidente de la balsa de lodos (~7,8 Mm³). D) Vertido de lodos generados en la planta de tratamiento del mineral de Los Frailes (~3 Mm³). E) Vertido de los suelos recogidos en la zona de Entremuros. F) Escombrera de cenizas de tostación de la piritita (~1 Mm³). G) Vertido de la escombrera de piritita (~1,4 Mm³)

Figure 2. Diagram of the different liquid dumps tipped into the Aznalcóllar pit from the time of the closure of the mine in 1995 until 2006: A) workings of the Aznalcóllar outcrop; B) waste-rock from the Los Frailes pit (~18.2 Mm³); C) pyritic sludge and contaminated soils recovered after the failure of the tailings dam (~7.8 Mm³); D) metal-rich slurry from the ore-processing plant (~3 Mm³); E) metal-polluted soils removed from the Entremuros area; F) ash from the pyrite-roasting plant (~1 Mm³); G) waste from the pyrite spoil heap (~1.4 Mm³)

para controlar las inundaciones del río Guadiamar en su tramo bajo, constituido por dos diques o muros paralelos y separados 1 km entre sí, Borja *et al.*, 2001), enriquecidos en metales al elevarse el pH de las aguas ácidas allí retenidas, fueron almacenados en el área minera y vertidos a finales de 2002 a la corta de Aznalcóllar (Figura 2). Este vertido, por su elevado contenido en carbonatos y materia orgánica (10% y 2% respectivamente), provocó unas condiciones especiales en el agua de la corta (pH 5,2, potencial redox (Eh) 370 mV, conductividad eléctrica (CE) 5,21 mS/cm y oxígeno disuelto (OD) entre 1 y 0 mg/l).

Desde noviembre de 2003 hasta agosto de 2004 se efectuó el desmantelamiento y el vertido a la corta de una escombrera de cenizas púrpuras (denominada por la empresa minera como S-9) procedentes de la tostación de pirita de ~1 Mm³ (Figura 2). En 2004, los parámetros físico-químicos del agua de la corta evolucionaron, observándose valores diferentes a los medidos en 2002: pH más ácido (3,8), un valor de Eh más elevado (670 mV), CE mucho mayor (7,40 mS/cm) y una concentración en oxígeno disuelto (6 mg/l) cercana a su valor de saturación.

El noviembre de 2005 (Figura 2), tuvo lugar el inicio del vertido de los materiales de la escombrera de pirita (S-3), labor que finalizó a finales de noviembre de 2006. Se estimó un volumen de vertido superior a 1,4 Mm³, lo que supuso un empeoramiento drástico de la calidad del agua de la corta durante este periodo. Tras la finalización de este vertido, se inició el vertido de lodos y suelos contaminados procedentes de los alrededores de la planta de tratamiento, proceso que duró hasta finales de mayo de 2007.

Por otro lado, durante todo el estudio la corta recibió dos entradas de aguas de mina: i) el drenaje de la escombrera NO, que se incorpora a la corta por su talud norte (Drenaje Norte, DN) y es un drenaje con caudal perenne y ii) el procedente, mediante bombeo, de la balsa donde se recogen todos los drenajes ácidos de mina que se generan en el área minera (BDAM, Balsa Drenajes Ácidos de Mina). Estos DAM se generan principalmente en la escombrera este, en la antigua área industrial y en el entorno de la antigua balsa de lodos clausurada.

En todo momento, el agua que inunda la corta se ha mantenido, por indicación expresa de la Confederación Hidrográfica del Guadalquivir, por debajo de la cota 0 m. Para mantener el nivel del lago fue necesario extraer agua periódicamente mediante bombeo. El agua es tratada posteriormente en una planta depuradora y vertida al río Agrío, afluente del Guadiamar. Los fangos que se generan en la planta de tratamiento son devueltos a la corta.

En el año 2005, el lago minero de Aznalcóllar pre-

sentó un volumen de 6,05 Mm³ y una superficie de la lámina de agua de 284.000 m². La profundidad del lago fue bastante homogénea, situándose entre los 33 y 37 m, y una profundidad máxima de 39 m.

Metodología

Muestreo de campo

Las campañas de campo llevadas a cabo en la corta de Aznalcóllar se han realizado con periodicidad bimestral, desde octubre de 2005 hasta noviembre de 2006. Para la medida *in situ* de parámetros físico-químicos en la columna de agua se han utilizado una sonda multiparamétrica Hydrolab Quanta[®] y una sonda multiparamétrica Datasonde S5 de Hydrolab[®], con las cuales se pueden obtener perfiles verticales de pH, Eh (potencial redox), temperatura (T), conductividad eléctrica (CE), oxígeno disuelto (OD), clorofila (CLH), turbidez, radiación fotosintéticamente activa (PAR) y profundidad. Para las medidas *in situ* de parámetros físico-químicos en las diferentes aguas de mina con escasa profundidad se utilizan tres sondas portátiles impermeables de la marca HANNA, modelo HI9025 para obtener pH, Eh y T, modelo HI9033 para la CE y modelo HI9145 para el OD, las cuales son adecuadamente calibradas con sus patrones correspondientes. El caudal de los drenajes es medido con un molinete digital Global Water.

Las determinaciones *in situ* de Fe(II) y Fe_{total} se efectuaron mediante un reflectómetro Merck (RQflex10). Este instrumento mide la reflectometría (fotometría de reflectancia) de varillas analíticas Reflectoquant[®]; en el rango 0,5-20 mg/l el Fe(II) reacciona con Ferrospectral[®] y en el rango 20-200 mg/l con 2,2-bipiridina. Para la determinación del Fe_{total} se añade un agente reductor (ácido ascórbico). La acidez se mide mediante valoración con NaOH 1,6 N, empleando un valorador digital de HACH, según el método 8201 (bromofenol azul) y 8202 (fenolftaleína), ambos incluidos en el método normalizado ASTM D 1067-06.

Para obtener las muestras de agua de la corta a diferentes profundidades se ha utilizado una botella vertical opaca de PVC de 2,2 litros de capacidad, Beta Plus[™] Bottles (Wildlife Supply Company). Las muestras de agua para su análisis químico se toman con jeringuillas de 60 ml y un equipo de filtrado de la casa Millipore. Todas las muestras fueron filtradas a 0,45 μm con filtros de nitrocelulosa, almacenadas en botes de polietileno de 125 ml y acidificadas con HNO₃ para mantenerlas a pH ~1. Además, las muestras se conservan hasta su llegada al laboratorio en oscuridad y refrigeradas (temperatura ~4°C).

Trabajo de laboratorio

Las muestras de agua fueron analizadas por AAS (equipo Varian SpectrAA 220 FS) para el Na, K, Mg, Ca, Fe, Cu, Mn, Zn y Al, con ICP-AES (equipo VarianVista MPX) se obtuvo la determinación de Be, Ni y Se y con ICP-MS (equipo Leco Renaissance) se determinaron Ag, As, Cd, Co, Cr, Ni, Pb y Sb. El sulfato se midió por gravimetría como BaSO₄. El límite de detección para los elementos traza en aguas ácidas de mina es de 100 µg/l para Se y Ni, 10 µg/l para Be y Zn, 2 µg/l para Ag, Co, y Pb y 1 µg/l para As, Cd, Cu, Cr, y Sb. El límite de detección para elementos mayoritarios (Na, K, Ca, Mg, Mn, Fe y Al) fue <1 mg/l en todos los casos.

Modelización geoquímica

Para los cálculos de especies iónicas en solución e índices de saturación de las principales fases minerales que regulan el sistema, se ha utilizado la aplicación informática PHREEQC Interactive (versión 2.15), versión actualizada del programa original PHREEQC de Parkhurst y Appelo (1999). Se ha trabajado con la base de datos Minteq.v4.dat, ampliada con los productos de solubilidad y entalpías de formación de las fases minerales de hierro, schwertmanita y ferrihidrita obtenidos de Bigham *et al.* (1996). Para estos cálculos, se introdujeron en el programa tanto los datos físico-químicos (pH, Eh, O₂) tomados en campo, como los resultados de los análisis químicos obtenidos en el laboratorio (SO₄, Fe, Al, Mn, Zn, Cu, Co, Pb, etc.).

Resultados y discusión

Vertidos de diferente naturaleza a la corta de Aznalcóllar

El vertido principal, y objeto de este estudio, se produjo desde noviembre de 2005 a noviembre de 2006. La corta recibió en este periodo ~1,4 Mm³ de material pirítico (heterogranular con grandes bloques) procedente de una escombrera.

Simultáneamente la corta recibió los fangos (55.000 m³ en 2005) procedentes de la planta de tratamiento. Estos fangos pudieron redisolverse parcialmente debido al pH bajo que presentaba el lago, enriqueciendo la corta principalmente en SO₄²⁻, Ca, Mg (20,3% CaO, 10,6% MgO), y metales como Al, Mn y Zn (1,61% Al₂O₃, 1,6% MnO y 1,26% Zn). El agua presente en los fangos presentaba un pH 10 y era de carácter sulfatada cálcico-magnésica, con bajas concentraciones metálicas.

En el año 2005, a pesar de ser un año muy seco, las entradas de agua ácida a la corta fueron importantes, con valores de 189.000 m³ para el DN y de 211.000 m³ para la BDAM. Ambas entradas, junto a los fangos de la planta de tratamiento, representaron un incremento de 1,6 m en la altura del lago. Cabe destacar la influencia que ejercieron en la corta, desde el punto de vista químico, las dos entradas de aguas ácidas (DN y BDAM). Ambas son marcadamente ácidas (pH 3,0/2,7, DN/BDAM respectivamente, Tabla 1) y destacan por su gran cantidad de sólidos disueltos, tal como reflejan los valores de la conductividad eléctrica (CE ~12/8,5 mS/cm). Además, enriquecen el lago con elementos como: SO₄ (~15/6,5 g/l), Fe (200/750 mg/l), Al (950/280 mg/l), Zn (950/300 mg/l) y otros metales como Co (6,65/3,0 mg/l), Ni (6,10/1,60 mg/l) y Cd (2,55/0,73 mg/l) (Tabla 1).

Evolución hidroquímica del lago de Aznalcóllar durante el vertido de una escombrera de pirita

Clasificación del lago

La profundidad máxima de la corta de Aznalcóllar en el periodo estudiado varió entre 37 y 39 metros. La superficie de la lámina de agua se mantuvo en unos 284.000 m². Su profundidad relativa fue, por tanto, del ~6%, lo que sugiere, según Doyle y Runnells (1997), que el lago minero de la corta Aznalcóllar se comportó como un lago holomíctico y, como tal, se produjo una mezcla completa de toda la columna de agua en los meses más fríos del año. También es característico de estos lagos estar térmicamente estratificados en primavera-verano, diferenciándose tres capas en la columna de agua: epilimnion, metalimnion e hipolimnion (Doyle y Runnells, 1997; Boehrer y Schultze, 2008; Sánchez *et al.*, 2008; López-Pamo *et al.*, 2009).

Efectivamente, tal como predice el valor de la profundidad relativa, el lago de Aznalcóllar se comporta como un lago holomíctico. Esto se acredita por la homogeneidad de los parámetros físico-químicos en la columna de agua en todas las campañas efectuadas durante los meses de invierno (desde 2002 a 2007). Sistemáticamente, a finales de otoño desaparece siempre la estratificación térmica existente desde la primavera y la correspondiente estratificación química por evapoconcentración del epilimnion, lo cual implica la existencia de procesos de mezcla en la vertical, mediante los que se homogeniza la masa de agua durante los meses de invierno.

El comportamiento holomíctico del lago pudo comprobarse también por un dispositivo de monitorización que se instaló en la corta. Se llevó a cabo un

Muestra	Medidas <i>in situ</i>					Elementos mayoritarios							Elementos traza			
	pH	Eh	EC	DO	DO	Mg	Fe	SO ₄	Al	Mn	Cu	Zn	Ni	Cd	Co	Pb
		mV	mS/cm	mg/l	%	g/l	mg/l	g/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
DN	3,0	700	12	8	90	2	200	15	950	225	75	950	6.100	2.550	6.650	250
BDAM	2,7	600	8,5	5	60	0,6	750	6,5	280	150	16	300	1.600	730	3.000	400

Tabla 1. Composición química media de las entradas de aguas ácidas de mina a la corta minera de Aznalcóllar. DN: drenaje norte y BDAM: Balsa de recogida de drenajes ácidos de mina del área minera

Table 1. The average composition of two inflows of acidic mine drainage into the Aznalcóllar pit lake. ND: northern drainage; AMDD; acidic mine drainage dam

registro continuo de la temperatura desde noviembre de 2004 a mayo de 2006, a cuatro profundidades diferentes (1, 8, 13 y 28 metros). Se observó que los procesos de mezcla del lago en 2005 se iniciaron en noviembre de 2005 y finalizaron en marzo de 2006 (Schultze *et al.* 2008). Por otro lado, a un metro de profundidad se observó que la temperatura superficial aumentó y esto favoreció la estratificación térmica del lago. La medida a un metro de profundidad es representativa del epilimnion, la de 8 m del metalimnion y las de 13 y 28 m del hipolimnion (Figura 3).

Situación previa al vertido

Antes del vertido de la escombrera de piritita (octubre 2005), el lago minero de Aznalcóllar presentaba una CE media de ~8,7 mS/cm, con un ligero incremento del valor en el epilimnion debido a la evapoconcentración estival (hasta 6 mm/día en verano), y conservaba una leve estratificación térmica (20°C/15°C en epi-/hipolimnion respectivamente). Respecto al oxígeno disuelto antes del vertido, se obtuvieron valores cercanos a la saturación en la capa superficial y un cierto déficit (~60%) en el hipolimnion (Figura 4). La columna de agua presentaba dos pHs claramente diferenciados en cuanto al sistema tampón que los regula: i) el epilimnion (pH 3,6) tamponado por el Fe y ii) el hipolimnion (pH 4,2) tamponado por el Al (Figura 5).

Antes del vertido, la corta presentaba las siguientes concentraciones medias: Mg 1,15 g/l, Ca 0,53 g/l, Mn 194 mg/l, Cu 37 mg/l, Co 7,8 mg/l, Ni 2,6 mg/l y Cd 1,9 mg/l, homogéneas en profundidad. Por otro lado, se observaron algunas diferencias en las concentraciones de algunos elementos entre el epilimnion y el hipolimnion: el SO₄²⁻ 8,0/7,8 g/l (epi/hipo) debido probablemente a la evapoconcentración en la capa superior o a la precipitación de fases sulfatadas en la capa inferior; el Fe 3,4/0,6 mg/l debido a que al pH de la

capa inferior era de 4,2, por lo que este elemento debía estar prácticamente precipitado; el Al 81/75 mg/l por la hidrólisis en la capa inferior (efecto tampón) a este pH, y el Zn 930/960 mg/l por la adsorción en los precipitados férricos formados en la capa superior.

Como se puede observar, una de las diferencias entre el epilimnion e hipolimnion es que la concentración de Fe y Al no es homogénea en toda la columna de agua. La hidrólisis del Fe y del Al comienza a un pH de ~3 y ~4,5 respectivamente. Como consecuencia de estas hidrólisis se generan precipitados de Fe y Al e hidrogeniones (H⁺). La formación de dichos precipitados elimina Fe³⁺ y Al³⁺ del medio acuoso y la generación de hidrogeniones aporta acidez al sistema. Normalmente en este tipo de aguas sulfatadas, tras la hidrólisis de Fe(III) a pH entre 2 y 4, se forma un oxi-

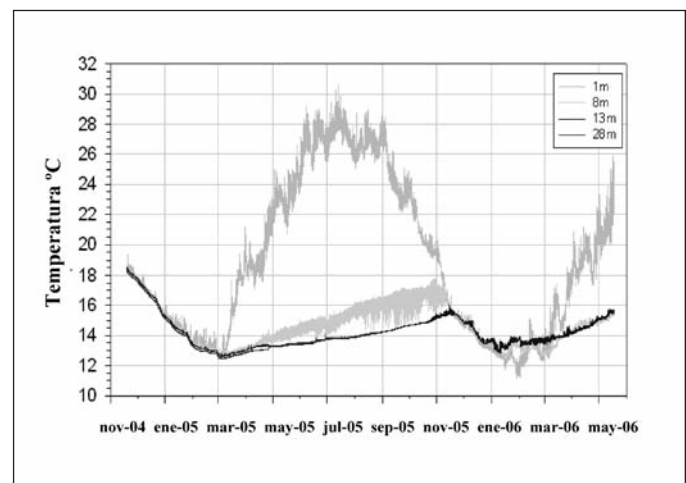


Figura 3. Registro continuo de la temperatura desde noviembre de 2004 a mayo de 2006 a profundidades diferentes. Gráfica modificada de Schultze *et al.* (2008)

Figure 3. Continuous record of the temperature at different depths from November 2004 to May 2006. Graph modified from Schultze *et al.* (2008)

hidroxisulfato denominado schwertmanita (Bigham *et al.*, 1996). Respecto a la hidrólisis del Al, Nordstrom y Alpers (1999) y Bigham y Nordstrom (2000) concluyen que, a pH ~5, el precipitado más probable en formar fase mineral es la hidrobasaluminita.



Respecto al Al, la mayor concentración está en el epilimnion, que tiene un pH de 3,6, por lo que todo permanece disuelto. En el metalimnion se produce una bajada gradual de su concentración (entre 81-78 mg/l), ya que el ligero incremento del pH (entre 3,8 y 4,1) provoca el comienzo de una tenue hidrólisis del Al. En el hipolimnion, el pH de la corta es de 4,2 y la concentración de Al es más o menos constante (72 mg/l). En esta capa, si hubiera un ligero incremento del pH se produciría la hidrólisis del Al disuelto, cediendo acidez al medio, por lo que el pH permanecería constante (~4,5), es decir, que el Al disuelto en esta zona actuaría como un tampón químico en la solución, si bien no es muy habitual encontrar lagos tamponados por el Al. En López-Pamo *et al.* (2009) se presentan los diferentes lagos mineros de la FPI, de los cuales, sólo el lago Santa Bárbara (Mina de Herrerías) está tamponado por este elemento a un pH de 4,7.

La acidificación que se desarrolla en el epilimnion durante el verano probablemente sea debida a la

hidrólisis del Fe, aportado por las dos entradas de DAM (DN ~430 mg/l y BDAM ~640 mg/l), hasta alcanzar un nuevo pH de equilibrio. Como se ha comentado anteriormente tras la hidrólisis del Fe(III), normalmente, precipita schwertmanita (Bigham *et al.*, 1996). Una característica de la schwertmanita es su alta superficie específica, la cual está cargada positivamente a dicho pH (Bigham y Nordstrom, 2000), por lo que es capaz de eliminar del medio por adsorción especies aniónicas como las que forma el Zn (Dzomback and Morel, 1990; Smith, 1999) presente en la corta (p.ej. un 42% del Zn está como $\text{Zn}(\text{SO}_4)_2^-$, dato obtenido por PHREEQC, Parkhurst *et al.*, 1999). Además, se ha demostrado que algunos elementos que son adsorbidos por los precipitados de hierro, como el carbono orgánico disuelto, son capaces de hacer de puente, por lo que puede adsorber cationes a bajo pH, fenómeno conocido como co-adsorción (Sheals *et al.*, 2003).

Evolución de la columna de agua de la corta durante el vertido

Como consecuencia del vertido de la escombrera de pirita, el lago minero reflejó cambios importantes en la química del agua. Desde el comienzo del vertido hasta su finalización, la corta presentó un aumento de CE (de 8,6 a 12 mS/cm) y T (de 13 a 20°C), un descenso drástico del OD (de 75 a 0%), una acidificación (pH de 3,2 a 2,7) y una disminución de Eh (de 700 a 500

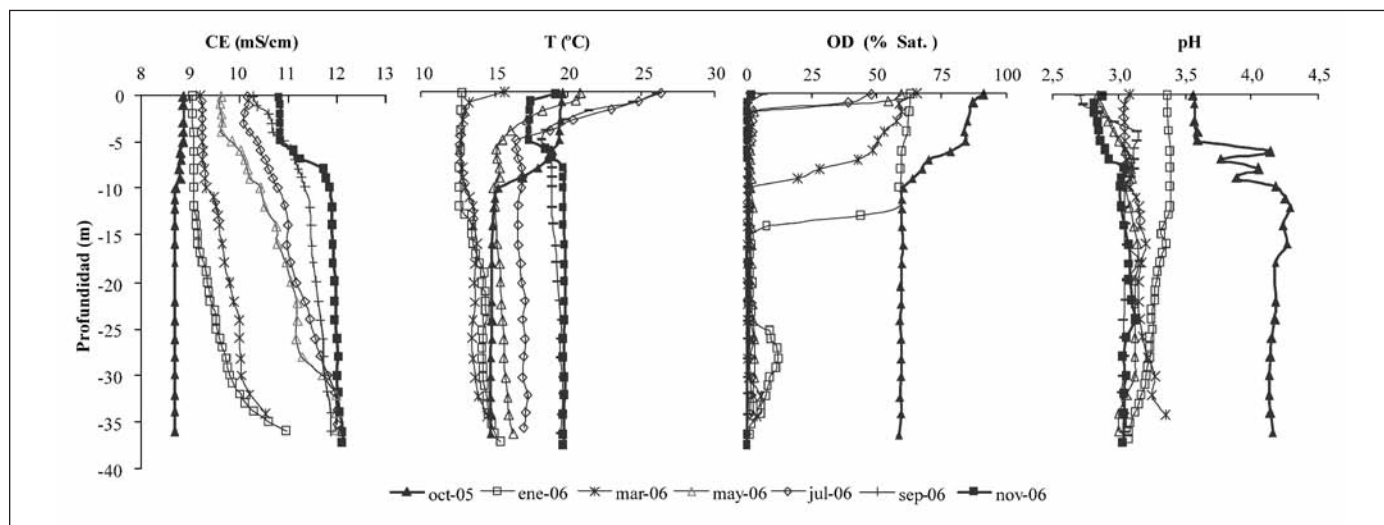


Figura 4. Perfiles verticales en profundidad de los valores de conductividad eléctrica (CE), temperatura (T), oxígeno disuelto (OD) y pH. Datos desde octubre de 2005 a noviembre de 2006
 Figure 4. Vertical profiles showing the variations in electric conductivity (EC), temperature (T), dissolved oxygen (DO) and pH according to depth. Data from October 2005 to November 2006

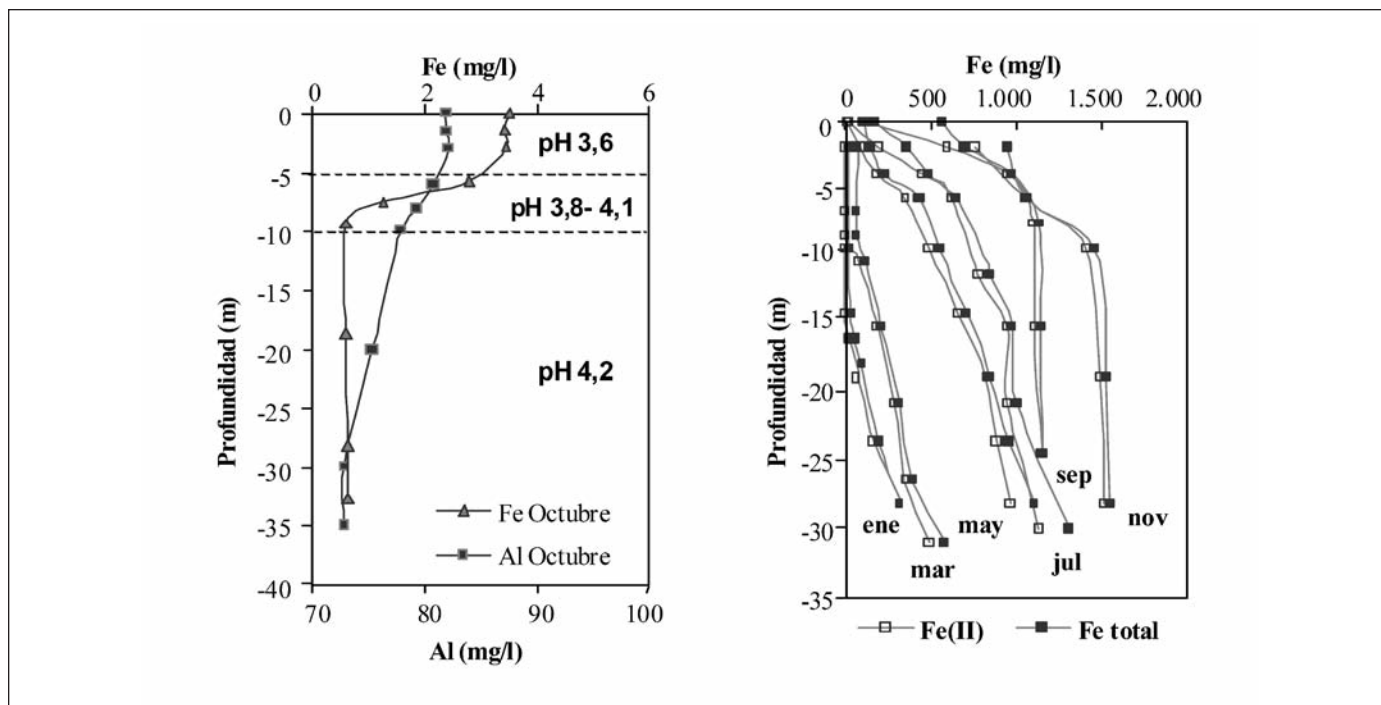
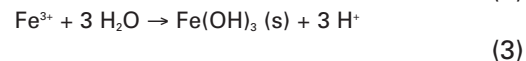
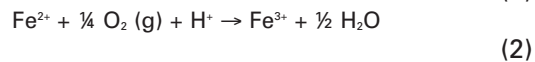
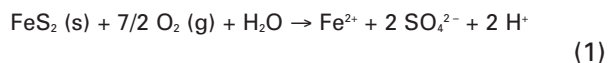


Figura 5. Perfiles verticales en profundidad de la variación de la concentración de A) Fe total y Al en octubre de 2005 y B) evolución del Fe(II) y Fe total desde enero a noviembre de 2006
 Figure 5. Vertical profiles showing the variations in the concentrations of A) total Fe and Al in October 2005 and B) the evolution of Fe(II) and total Fe according to depth. Data from January to November 2006

mV) (Figura 4). Se observó un incremento en muchos elementos disueltos como SO_4^{2-} (de 7 a 12 mg/l), Fe (de 300 a 1.500 mg/l), Al (de 150 a 300 mg/l), As (de 60 a 2.300 $\mu\text{g/l}$), Pb (de 500 a 1.500 $\mu\text{g/l}$) (Figuras 5 y 6) y la disminución del Zn desde enero a mayo, con un posterior aumento (Figura 7).

Al comenzar el vertido, lo primero que reacciona con el agua son sulfatos metálicos hidratados (altamente solubles) identificados en la escombrera, como rozenita, melanterita, szomolnoquita y ferrohexadrita. Todas ellas son Fe(II)SO_4 con 1, 4, 6 y 7 moléculas de agua (Jambor *et al.*, 2000), que se formaron por la oxidación a la intemperie de la pirita y otros sulfuros. El vertido de la escombrera conteniendo dichos sulfatos metálicos provocó un aumento inmediato de los sólidos en disolución en el fondo del lago de la corta (>CE), debido a su alta solubilidad, como se puede observar en enero de 2006 (Figura 4), donde se midió un incremento en SO_4^{2-} , Fe (320 mg/l) y otros metales. Además, la extracción de la escombrera para proceder a su vertido, y finalmente el vertido en sí, reactiva de nuevo la oxidación de la pirita.

El proceso de oxidación de la pirita (Nordstron y Alpers, 1999) queda explicado según las siguientes cuatro reacciones:



La pirita, al entrar en contacto con el agua de la corta y el oxígeno disuelto, comienza a oxidarse (1), cediendo al medio Fe^{2+} , SO_4^{2-} e hidrogeniones (H^+). Esto provoca un aumento de los sólidos disueltos en la corta, que queda reflejado por el aumento de la CE, SO_4^{2-} , Fe(II) y la acidez. El Fe^{2+} formado se oxida a Fe^{3+} (2), lo que provoca la bajada de OD y el incremento del Fe^{3+} en el lago. El Fe^{3+} se hidroliza, precipita (3) y produce un descenso del pH y del Fe^{3+} , la hidrólisis ocurre siempre y cuando el pH se mantenga por encima ~3. La continua hidrólisis del Fe^{3+} acidifica progresivamente el agua de la corta al introducir hidrogeniones (H^+). A $\text{pH} < 3$, la actividad del Fe^{3+} puede aumentar actuando como agente oxidante de la pirita (4), sin que sea necesaria la presencia de OD. Esta reacción de oxidación de la pirita aumenta los sólidos disueltos en el sistema (introduce Fe^{2+} y SO_4^{2-}) a la vez

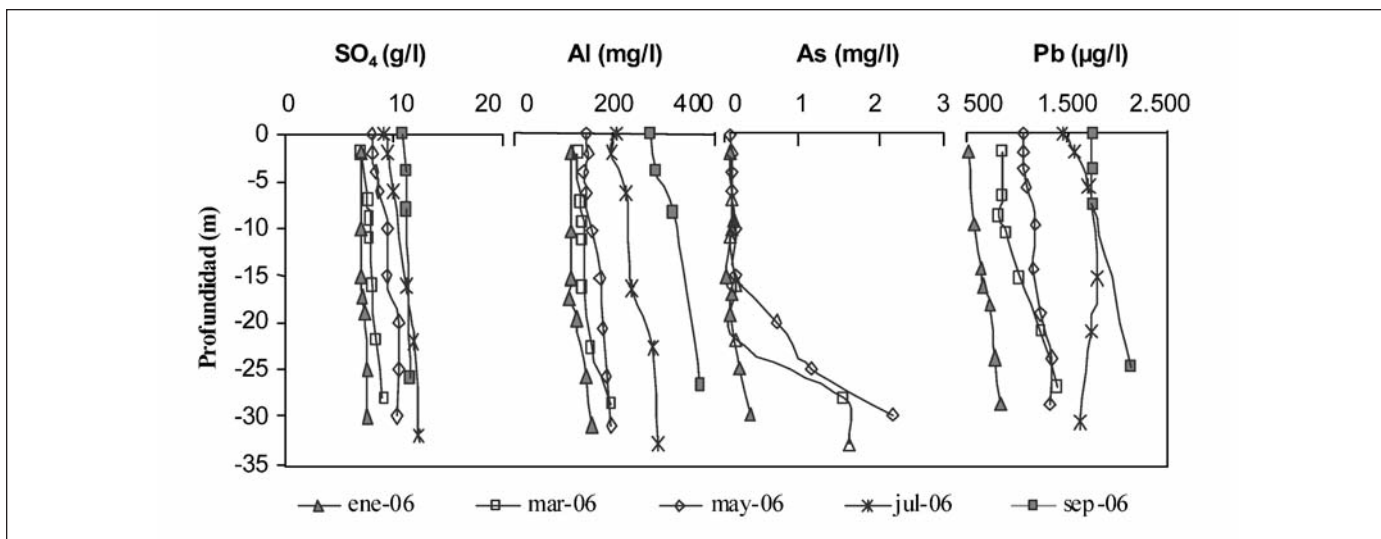


Figura 6. Perfiles verticales de la variación de la concentración de algunos elementos (SO_4^{2-} , Al, As y Pb) en profundidad en el lago minero de Aznalcóllar. Datos desde enero a noviembre de 2006
 Figure 6. Vertical profiles showing variations in the concentration according to depth of SO_4^{2-} , Al, As, and Pb in the Aznalcóllar pit lake. Data from January to November 2006

que continua aumentando su acidez (H^+) y descendiende el Fe^{3+} .

Los cambios hidroquímicos observados en este periodo están claramente relacionados con la oxida-

ción de la pirita, como el incremento constante de la CE (de 8,6 a 12 mS/cm) más acusado en el fondo de la corta, donde está ubicado el material reactivo.

El carácter exotérmico de diversas reacciones

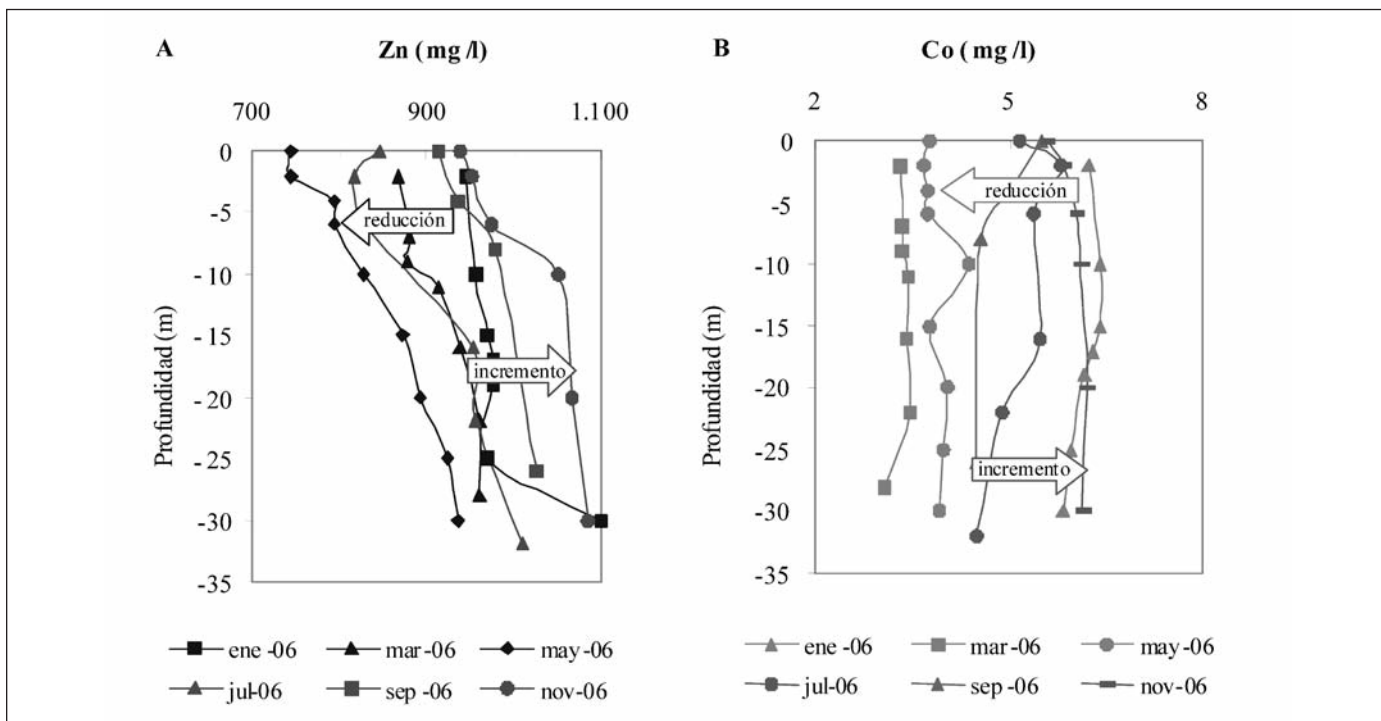


Figura 7. Distribución vertical de elementos disueltos en el lago minero desde enero a noviembre de 2006. A) Cinc y B) cobalto
 Figure 7. Vertical distribution of dissolved elements in the pit lake from January to November 2006: A) zinc; B) cobalt

como la oxidación de la pirita (Nordstrom y Alpers, 1999; Schimmele y Hersprung, 2000) y la disolución de los sulfatos metálicos hidratados (Nordstrom y Alpers, 1999), son los responsables del aumento de la temperatura (más de 7°C) en la zona más profunda del lago (5-37 m profundidad) desde enero a noviembre de 2006 (Figura 4). Suponiendo un volumen de hipolimnion de 4,5 Mm³ (dato calculado a partir de la batimetría del lago, datos no mostrados) y una capacidad calorífica para el agua similar al agua pura, el aporte de calor producto de la oxidación de la pirita y la disolución de sulfatos, se pone en evidencia si se compara, el aporte neto de calor al hipolimnion en el periodo de enero a octubre de 2005 (~3 x 10¹⁰ kJ, debido exclusivamente a la radiación solar, $\Delta T = 1,6^\circ\text{C}$) con el periodo de enero a octubre de 2006 (~1 x 10¹¹ kJ, radiación solar más oxidación de pirita, $\Delta T = 5,3^\circ\text{C}$). Por tanto, se aprecia cómo el vertido ha triplicado el aporte neto de calor que recibe el hipolimnion. No se registró un incremento de temperatura desde octubre a marzo, probablemente debido a los procesos de mezcla y/o a un continuo enfriamiento del agua más superficial (Figura 3). El lago, presenta una estratificación térmica desde marzo de 2006 diferenciándose dos capas, una superficial de 5 m de potencia y una profunda de 32 m. En noviembre de 2006, el lago presenta una estratificación térmica invertida, la capa superior es más fría que la inferior. A pesar de esta distribución térmica no se produce ningún proceso de mezcla, ya que la diferencia de CE (la capa inferior tiene más sólidos disueltos que la superior y, por lo tanto, mayor densidad) estabiliza el sistema.

A partir de enero de 2006 se produce un frente de anoxia que se desplaza hacia la capa más superficial. El consumo de oxígeno se debe tanto a la oxidación de la pirita (1) como a la oxidación del Fe²⁺ (2) y permanece así por el aislamiento de esta capa con la atmósfera, fuente principal de oxígeno. La corta presenta una continua acidificación debido al incremento de hidrogeniones (H⁺), hasta alcanzar un pH de equilibrio (efecto tampón del hierro). Otro parámetro que sufre un importante incremento durante el periodo de vertido a la corta es la acidez mineral (de 2.000 a 6.400 mg/l eq. CaCO₃), lo que habría que tener en cuenta en cualquier diseño de remediación.

Dado que el incremento de sólidos disueltos proviene fundamentalmente de la disolución oxidativa de la pirita, en este periodo son el Fe y el SO₄²⁻ (Figuras 5 y 6), los elementos que más aumentaron. La concentración del hierro se vio multiplicada por 47 en la superficie y por casi cinco en profundidad (Figura 5). En los muestreos de enero y marzo, a partir de los 15 m de profundidad en el primero y de los 10 m en el segundo, el hierro está presente mayorita-

riamente como Fe(II) ya que el agua de la corta es completamente anóxica a partir de dicha profundidad, por lo que se dificulta la oxidación del Fe(II). Sin embargo, en la parte más superficial, con un 60% de saturación en OD, el hierro mayoritario es el Fe(III). Esta misma distribución del Fe(II) y Fe_{total} se presentó en campañas posteriores, especialmente en los meses de septiembre y noviembre (Figura 5) donde, salvo el primer metro en el que había algo de oxígeno disuelto, el resto de la columna era anóxica, por lo que prácticamente todo el hierro del lago estaba como Fe(II). En la zona anóxica, a pesar de haber altas concentraciones de Fe(II), el Fe(III) no está presente por la imposibilidad de oxidarse el Fe(II) en ausencia de oxígeno. Por otro lado, en el supuesto de que entrara Fe(III) en el sistema (p.ej. directamente por el vertido) existen dos mecanismos que lo consumirían: i) el Fe(III) actuaría como agente oxidante de la pirita (reacción 4) transformándose a Fe(II) y ii) las bacterias podrían utilizar el Fe(III) como aceptor de electrones en ausencia de oxígeno, por lo que pasaría a Fe(II) (Jhonson *et al.*, 1993; González-Toril *et al.*, 2003).

Respecto al sulfato, se midieron incrementos de hasta un 50% (Figura 6). Desde octubre de 2005 (sin vertido) a septiembre de 2006 (durante el vertido) la concentración de SO₄²⁻ aumentó de 7,8 g/l a 11,3 g/l. Considerando que la corta tiene un volumen de 6 x 10⁹ l, y que todo el sulfato proviene exclusivamente de la oxidación de la pirita, la cantidad de pirita puesta en solución sería 1,1 x 10⁸ moles (1,32 x 10⁴ t); considerando una densidad media de 5,02 g/cm³, equivale a un volumen de 2,6 x 10³ m³, lo cual representa alrededor del 0,2% del volumen total del vertido.

Se ha observado el incremento de otros metales como Al, Cu, As, Pb, Co, etc., procedentes de la disolución de otros sulfuros que acompañan a la pirita como galena (Pb), arsenopirita (As y Fe), tetrahedritatenantita (Fe, Cu, Zn, As, Sb), además de aluminosilicatos.

Otros elementos también relacionados con los sulfuros, como el Zn y el Co, presentan una evolución en la que se pueden distinguir dos etapas. En la primera, correspondiente al periodo de enero a mayo, su concentración fue disminuyendo, y en la segunda, desde mayo hasta la finalización del vertido, su concentración aumentó. La disminución en el primer periodo pudo ser debida a que al haber tanta concentración de Fe disuelto se pudo producir una fuerte precipitación de schwertmanita, la cual tiene una alta superficie específica que constituye un adsorbente ideal de elementos traza en forma aniónica (p.ej. Zn(SO₄)₂²⁻, Cd(SO₄)₂²⁻, Smith, 1999), como ya se ha comentado anteriormente, por lo que este proceso pudo haber favorecido la eliminación de dichos metales del

medio. A partir de mayo la corta era completamente anóxica y no se produjeron las reacciones 2 y 3, por lo que no precipitó schwertmanita para adsorberlos. El incremento de ambos elementos estaría pues ligado a las diversas entradas: vertido de pirita, DN, BDAM y fangos de la planta de tratamiento.

Conclusiones

La corta de Aznalcóllar, desde el cese de su actividad minera en 1995 y el accidente de la balsa de lodos en 1998, fue utilizada como vertedero de diversos materiales como restos de escombreras y fangos de la planta depuradora de agua hasta al menos el año 2007. Además, se vertieron en ella diversas entradas de agua ácida de mina.

En este trabajo se presenta cómo evolucionó hidroquímicamente el lago minero de Aznalcóllar, tras recibir el vertido de una escombrera de pirita de 1,4 Mm³, como parte de la gestión medioambiental de la mina. La pirita, al entrar en contacto con el agua, es muy reactiva, lo que causó un empeoramiento drástico en la calidad del agua del lago. En su conjunto, provocó los siguientes efectos: i) un consumo progresivo del oxígeno disuelto; si el lago se mantiene estratificado térmicamente, se mantiene la anoxia total del hipolimnion debido al aislamiento de la atmósfera, fuente principal de oxígeno, ii) un incremento continuo de los sólidos disueltos, siempre y cuando estén disueltos los agentes oxidantes de la pirita (O₂ y Fe³⁺), que facilitan su puesta en solución, iii) una continua acidificación del agua de la corta debido al incremento de hidrogeniones (H⁺), hasta alcanzar un pH de equilibrio (efecto tampón del hierro), y iv) un fuerte incremento de la temperatura del agua, dado el carácter exotérmico de la oxidación de la pirita y de la disolución de los sulfatos. Además de la fuerte bajada del pH, una anoxia casi completa de la columna de agua y un incremento considerable de acidez mineral, se ha observado un enriquecimiento en SO₄²⁻ y metales como Fe (1.500 mg/l), Zn (~950 mg/l), Mn, Al, Cu, etc. Por otro lado, el lago está fuertemente influenciado por las entradas de DAM que recibe, tanto de forma natural (DN) como de manera antrópica (BDAM), así como por los fangos de la planta de tratamiento, que generan un enriquecimiento del lago en metales pesados.

Hasta la actualidad, la corta se ha comportado como un lago holomóctico. Sin embargo, si no se hubiera utilizado de vertedero su profundidad actual sería de 175 metros, por lo que su profundidad relativa (28%) sería mayor, y se habría comportado probablemente como un lago meromóctico.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado con fondos de la Junta de Andalucía (Consejería de Innovación Ciencia y Empresa).

Referencias

- Axler, R., Yokom, S., Tikkanen, C., McDonald, M., Runke, H., Wilcox, D. and Cady, B. 1998. Restoration of a mine pit lake from aquacultural nutrient enrichment. *Restoration Ecology* 6, 1-19.
- BAPSL. 1998. Estudio de impacto ambiental del proyecto de utilización de la corta de Aznalcóllar como depósito de estériles mineros. Anexo I: Estudio hidrogeológico de la corta de Aznalcóllar y su entorno. Golder Associates-AURENSA. Inédito.
- BAPSL. 2000. Proyecto de incremento del depósito de estériles y agua en la corta Aznalcóllar y de ampliación de la escombrera Los Frailes. Tomo IV. Anexo 6: Modelo hidrogeológico del entorno de las cortas (1999). AURENSA. Inédito.
- Bigham, J.M., Schwertmann, U., Traina, S.J., Winland, R.L. and Wolf, M. 1996. Schwertmannite and the chemical modelling of iron in acid sulfate waters. *Geochemica et Cosmochimica. Acta*, 60, 2111-2121.
- Bigham, J.M. and Nordstrom, D.K. 2000. Iron and aluminum hydroxysulfates from acid sulfate waters. In: Alpers, C.N., Jambor, D.K. and Nordstrom, D.K. (Eds.) 2000. *Sulfate Minerals*. Mineralogical Society of America, Geochemical Society. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 40, 351-403.
- Boehrer, B. and Schultze, M. 2008. Stratification of lakes. *Reviews of Geophysics* 46, 1-27.
- Borja, F., Geta, J.A., Martín Machuca, M., Mantecón, R., Mediavilla, C., del Olmo, P., Palancar, M. y Vives, R. 2001. Marco geográfico, geológico e hidrológico regional de la cuenca del Guadiamar. *Boletín Geológico y Minero*. Vol. Especial, 13-34.
- Doyle, G.A. and Runnells, D.D. 1997. Physical limnology of existing mine pit lakes. *Mining Engineering*, 49 (12), 76-80.
- Dzombak D.A. and Morel F.M.M. 1990. *Surface complexation modeling-hydrous ferric oxide*. John Wiley and Sons, 393 pp.
- Gammons, C.H. and Duhaime, T.E. 2006. Long term changes in the limnology and geochemistry of the Berkeley Pit Lake Butte, Montana. *Mine Water and the Environment*, 25, 76-85.
- Gammons, C.H., Harris, L.N., Castro J.M., Cott, P.A. and Hanna, B.W., 2009. Creating lakes from open pit mines: processes and considerations - with emphasis on northern environments. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Science* 2826, pp. 106.
- González-Toril, E., Llobet-Brossa, E., Casamayor, E.O., Amann, R. and Amils, R. 2003. Microbial ecology of an extreme acidic environmental, the Tinto River. *Applied and Environmental Microbiology* 69 (8), 4853-4865.

- ITGE, 1998. *Cartografía y cubicación de los lodos mineros en la cuenca del río Guadiamar. Aznalcóllar-Entremuros*. Instituto Tecnológico Geominero de España. Informe RM-001-98. Madrid. Inédito.
- Jambor, J.L., Nordstrom, D.K. and Alpers, C.N., 2000. Metal-sulfate salts from sulfide mineral oxidation. In: Alpers, C.N., Jambor, D.K. and Nordstrom, D.K., (Eds.), *Sulfate Minerals* Mineralogical Society of America, Geochemical Society. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 40, 303-350.
- Jhonson, D.B., 2003. The microbiology of acid mine waters. *Research in Microbiology* 154: 466-473.
- Nordstrom, D.K. and Alpers, C.N., 1999. Geochemistry of acid mine waters. In: Plumlee, G.S., Logsdon, M.J. (Eds.). *The environmental geochemistry of mineral deposits*. *Reviews in Economic Geology*, SEG, Littleton, CO. USA. (6A), 133-156.
- Otchere, F.A., Veiga, M.M., Hinton, J.J., Farias, R.A. and Hamaguchi, R., 2004. Transforming open mining pits into fish farms: moving towards sustainability. *Natural Resources Forum* 28, 216-223.
- López-Pamo, E., Baretino, D., Antón-Pacheco, C., Ortiz, G., Arranz, J., Gumiel, J.C., Martínez-Pledel, B., Aparicio, M., and Montouto, O. 1999. The extent of the Aznalcóllar pyritic sludge spill and its effects on soils. *The Science of the Total Environment* 242 (1-3): 57-88.
- Lopez-Pamo, E., Sánchez España, J., Diez Ercilla, M., Santofimia Pastor, E., y Reyes Andrés, J. 2009. *Cortas mineras inundadas de la Faja Pirítica: inventario e hidroquímica*. Instituto Geológico y Minero de España, Serie: Medio Ambiente, Número 13, 279 pp.
- Parkhurst, D.L. and Appelo, C.A.J. 1999. User's guide to PHREEQC (Version 2) – A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. US Geol. Surv. *Water-Resources Investigation*. Rep. 99-4259, Denver-Colorado.
- Sánchez España, J., López-Pamo, E., Santofimia, E., and Diez-Ercilla, M., 2008. The acidic mine pit lakes of Iberian Pyrite Belt: An approach to their physical limnology and hydrogeochemistry. *Applied Geochemistry* 23: 1260-1287.
- Santofimia, E., López-Pamo, E., Sánchez España, J. y Reyes Andrés, J., 2007. Estudio hidrogeoquímico de la corta inundada de Los Frailes, (Aznalcóllar, España). *VI Congreso Ibérico de Geoquímica*. Universidade de Tras-os-Montes e Alto Douro. Vila Real-Portugal. Julio 2007, pp. 494-497.
- Schimmele, M. and Herzsprung, P. 2000. Limnology of sulfur-acidic lignite mining lakes. I. Physical properties: Influence of dissolved substances on electrical conductivity and density. *Physical Limnology. Verh. Internat. Verein. Limnology* 27:251-255.
- Schultze, M., Friese, K., Sánchez, J., Santofimia, E., and López, E., 2008. The Aznalcóllar pit lake – water quality and options of remediation. En: López-Geta, J.A., Loredó Pérez, J., Fernández Ruiz, L. y Pernía Llera, J.M^a. (Eds.). *Investigación y gestión de los recursos del subsuelo*. Libro Homenaje al Profesor Fernando Pendás Fernández, 853-863.
- Sheals, J., Granström, M., Sjöberg, S., and Persson, P. 2003. Coadsorption of Cu(II) and glyphosate at the water-goethite (alpha-FeOOH) interface: molecular structures from FTIR and EXAFS measurements. *Journal of Colloid and Interface Science*, 262, 38-47.
- Sinclair, G. and Fawcett, M. 1994. Development of an aquatic habitat and water resource in closing out the Enterprise Pit. In *Publications of the Australasian Institute of Mining and Metallurgy* 5/94. The Australasian Institute of Mining Metallurgy, Melbourne, 447-457.
- Smith, K.S. 1999. Metal sorption on mineral surfaces: an overview with examples relating to mineral deposits, in Plumlee, G.S., and Logsdon, M.J. (Eds.), *The environmental geochemistry of mineral deposits, part a, processes, techniques, and health issues*: Society of Economic Geologists, *Reviews in Economic Geology*, 6A, 161-182.
- Sowa, V.A. 2004. Aspects of sustainability following closure of the Steep Rock iron mines, Ontario. *Exploration and Mining Geology* 12, 37-47.
- Sumer, S., Pitts, L., McCulloch, J., and Quan, H. 1995. Alberta lake re-established after draining to mine coal. *Mining Engineering* 47, 1015-1020.
- Stumm, W. and Morgan, J.J. 1981. *Aquatic Chemistry*. 2nd ed. New York: John Willey & Sons.
- Wetzel, R.G. 2001. *Limnology. Lake and River Ecosystems*. Third Ed. Academic Press, San Diego.
- Yokom, S., Wilcox, D., Axler, R., McDonald, M. 1997. Recovery of a mine pit lake from aquacultural phosphorus enrichment: Model predictions and mechanisms. *Ecological Engineering* 8, 195-218.

Recibido: diciembre 2010

Revisado: enero 2011

Aceptado: enero 2011

Publicado: abril 2011