

Foto-reducción de Fe(III) en aguas ácidas de mina de la Faja Pirítica

M. Díez-Ercilla, E. López-Pamo, E. Santofimia y F.J. Sánchez-España

Instituto Geológico y Minero de España (IGME), Dirección de Recursos Minerales y Geoambiente
Ríos Rosas 23. 28003 Madrid. España
E-mail: m.diez@igme.es

RESUMEN

La disolución oxidativa de la pirita, sulfuro mayoritario en las minas, escombreras y balsas de la Faja Pirítica, genera importantes concentraciones (del orden de cientos de mg/l a g/l) de Fe(II) disuelto en las aguas de mina. En presencia de oxígeno disuelto, las bacterias extremófilas oxidan con rapidez (10^9 a 10^6 mol $l^{-1}s^{-1}$) el Fe(II) a Fe(III). Dada esta rápida cinética de oxidación, en los lagos mineros de la Faja Pirítica, saturados en oxígeno disuelto y con abundante población bacteriana, el hierro se presenta mayoritariamente en su forma férrica. No obstante, los estudios de campo que se han realizado, han puesto de manifiesto la presencia de ciertas cantidades de Fe(II) en la zona más superficial de diversos lagos mineros, además de la existencia de un ciclo diario de su concentración dependiente de la intensidad de la radiación UV. El origen del Fe(II) se atribuye a la foto-reducción del Fe(III), hasta ahora inédita en las aguas ácidas de la Faja Pirítica. El presente trabajo describe ensayos en campo y laboratorio encaminados a evaluar la influencia de determinadas variables (temperatura, volumen de muestra, presencia o no de bacterias, concentración de Fe(III) inicial e intensidad de la radiación) sobre la tasa de foto-reducción del Fe(III) disuelto.

Palabras clave: aguas ácidas de mina, Faja Pirítica, foto-reducción, hierro ferroso, radiación UV

The photoreduction of Fe(III) in the acid mine waters of the Iberian Pyrite Belt

ABSTRACT

The oxidative dissolution of pyrite, which is the dominant sulphide mineral in the mines, waste piles and tailings of the Iberian Pyrite Belt, releases important concentrations of Fe(II) (in the order of hundreds of mg/L to g/L). In the presence of dissolved oxygen, the iron-oxidizing acidophylic extremophile bacteria oxidize the ferrous iron at rates of about 10^9 to 10^6 mol $l^{-1}s^{-1}$. Due to this fast oxidation kinetics, in the pit lakes of the IPB, which are oxygen-saturated and commonly show important concentrations of iron-oxidizing bacteria, the dissolved iron is commonly fully oxidized. Notwithstanding, several field studies have shown not only the presence of Fe(II) in these lakes but also the existence of daily cycles of Fe(II) concentration, which depend on the intensity of the UV radiation. The origin of these Fe(II) cycles is attributed to the effects of photo-reduction, a geochemical process which is described for the first time in the study area. The present work reports several laboratory experiments aimed at evaluating the control of certain parameters, such as temperature, sample volume, presence or absence of bacteria, solar radiation, concentration of initial Fe(III), on the rate of photo-reduction of dissolved Fe(III).

Key words: acid mine waters, ferrous iron, Iberian Pyrite Belt, photoreduction, UV radiation

Introducción

El mayor problema medioambiental de la Faja Pirítica Ibérica (FPI) es la generación de aguas ácidas como consecuencia de la intensa actividad minera desarrollada a lo largo de su historia.

Estas aguas se caracterizan por un pH muy bajo (~ 3) y elevadas concentraciones en sulfato y metales disueltos, principalmente Fe, Al, Mn, Cu, Zn y Cd.

A este pH y en presencia de oxígeno disuelto, el Fe(II) procedente de la oxidación de la pirita es rápi-

damente oxidado a Fe(III) bajo la acción catalizadora de microorganismos quimiolitótrofos acidófilos, tales como *Acidithiobacillus ferroxidans*, *Leptospirillum spp.* o *Ferroplasma spp.* (Johnson, 2003), siendo el ratio de oxidación del orden de 10^9 a 10^6 mol $l^{-1}s^{-1}$ (Nordstrom 1985; Sánchez-España *et al.*, 2005a y 2005b).

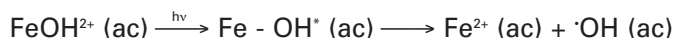
La abundancia de Fe(III) hace que la mayoría de los lagos mineros se encuentren tamponados por la reacción de hidrólisis del Fe(III), presentando por ello un pH alrededor de 3.



Las aguas superficiales de estos lagos están saturadas en oxígeno disuelto y en ellos se desarrolla una intensa actividad microbiana (Johnson, 2003), por lo que cabe esperar que todo su contenido en hierro disuelto se encuentre en forma oxidada. Sin embargo, al estudiar este tipo de lagos, se pone de manifiesto no sólo la existencia de Fe(II), sino también como su concentración varía en forma de ciclo diario. Este ciclo, tiene una forma semejante al de la radiación solar, alcanzándose un máximo al mediodía y valores mínimos a las horas del ocaso y del alba. El origen de este Fe(II) se debe a la foto-reducción del Fe(III), aunque en principio no debiera desestimarse totalmente la posible actividad de las bacterias reductoras del hierro (Johnson y Bridge, 2002).

Foto-reducción del hierro en aguas ácidas

La foto-reducción del hierro consiste en la absorción de radiación ultravioleta por parte de especies férricas, originando iones ferrosos y radicales (Colienne, 1983; Mcknight *et al.*, 2004, Rijkenberg, 2005). En el caso de aguas ácidas, la principal especie foto-reducible es FeOH^{2+} (Changa Lee y Jeyong Yoon, 2004).



Hasta la fecha, en aguas ácidas, sólo se ha descrito la foto-reducción del hierro en aguas con concentraciones muy bajas de hierro total (McKnight y Duren, 2004), e incluso, Nordstrom y Alpers (1999), desestiman su aparición en concentraciones típicas de aguas ácidas de mina (20-1000 mg/l de Fe).

Instrumentación y métodos

La determinación de Fe(II) y Fe(III) se realizó mediante reflectometría utilizando un reflectómetro RQflex® (MERCK) con tiras analíticas Reflectoquant® hierro en los rangos de concentración 0,5-20,0 mg/l y 20-200 mg/l de Fe(II).

La radiación UVA (radiación UV comprendida entre 400-315 nm) y la radiación visible (700-400 nm) se registraron con un radiómetro Delta Ohm 9721 equipado con sondas LP 9021 UVA y LP 9021 PAR.

Los parámetros físico-químicos pH, Eh, temperatura, O_2 disuelto y conductividad eléctrica se midieron *in situ* con instrumentación HANNA portátil, sondas HI 9025, HI 9145 y HI 9033.

Experimentación y resultados

Detección del fenómeno

El fenómeno se detectó al exponer a la radiación solar un pequeño volumen (~30 ml) de agua de diferentes lagos mineros (Tabla 1). Inmediatamente después de obtener las muestras, éstas se expusieron durante 1 hora a la radiación solar (1-7-2005). En este tiempo la concentración de Fe(II) fue aumentando paulatinamente, alcanzándose finalmente concentraciones significativas de Fe(II) (14-52 mg/l; Fig. 1), lo que supone según los casos del 1 al 100% del hierro total.

Experimentación

Para conocer la naturaleza y características del proce-

Lago minero	Fe Total (mg/l)	pH	Conductividad eléctrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	% oxígeno disuelto
Tinto Santa Rosa	19	3,14	1920	100
Cueva de la Mora	98	2,64	3850	98
San Telmo	161	2,76	5180	97
Confesionarios	955	2,27	6660	93

Tabla. 1. Parámetros fundamentales de los lagos mineros donde se realizaron los ensayos de foto-reducción del hierro

Table 1. Main parameters of the mine lakes where the Fe photoreduction tests were performed

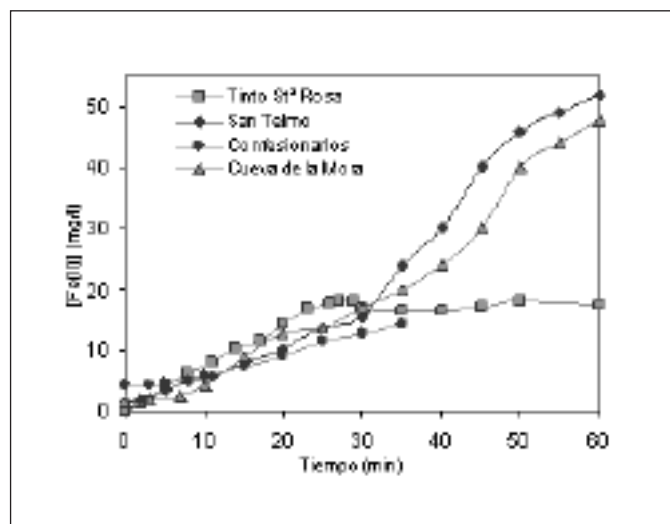


Fig. 1. Incremento en la concentración de Fe(II) al exponer a la radiación solar ~30 ml de muestra de distintos lagos mineros durante un periodo máximo de 1 hora

Fig. 1. Fe(II) concentration increase after exposition to solar radiation of ~30 ml samples from various lakes for a maximum of 1 hour

so, se ha experimentado tanto en campo, como en laboratorio. Los estudios de campo se llevaron a cabo en el lago minero formado en la corta de San Telmo (Huelva), sus aguas presentan las siguientes características: pH 2,9, conductividad eléctrica 5.180 $\mu\text{S}/\text{cm}$, oxígeno disuelto 8,3mg/l (97% sat.), Fe total 161 mg/l y SO_4^{2-} 3,84 g/l. Los ensayos de laboratorio fueron realizados también con muestra de esta corta minera.

Monitorización del ciclo diario de concentración de Fe(II)

Con objeto de conocer como varía la concentración de Fe(II) a lo largo del día se realizaron desde el alba al ocaso mediciones horarias de la concentración superficial de Fe(II) en el lago minero de San Telmo. Este seguimiento se realizó en agosto del 2005 y se volvió a repetir en diciembre del mismo año. En ambas monitorizaciones la concentración Fe(II) varía a lo largo del día formando un ciclo cuya forma se asemeja al ciclo de la radiación solar: un máximo en las horas centrales del día y valores mínimos al amanecer y al anochecer.

La concentración máxima de Fe(II) que se alcanza en agosto es de 5 mg/l descendiendo a 1,2 mg/l en diciembre (Fig. 2a). Esta disminución es debida a la menor intensidad de radiación recibida durante el invierno (Fig. 2b). La radiación UVA registrada en diciembre en las horas centrales del día, es un 83% menos intensa que la registrada en esa misma franja horaria en agosto.

Ensayo con muestra bruta y muestra esterilizada, en condiciones de luz y en oscuridad

Con el propósito de comprender el papel que juegan la actividad microbiana en el fenómeno detectado, se comparó la evolución de muestras sin tratar (brutas) y de muestras esterilizadas (mediante filtrado a 0,1 μm) tanto al exponerlas a la radiación solar, como al mantenerlas en oscuridad. El volumen de experimentación fue para todas las muestras 100 ml.

Los resultados obtenidos (Fig. 3), permiten afirmar: i) la concentración de Fe(II) se mantiene constante (casi nula) en las muestras mantenidas en la oscuridad, ii) el incremento de la concentración de Fe(II) es continuo mientras las muestras están expuestas a la radiación solar, iii) la aparición de Fe(II) es mayor en la muestra esterilizada (sin bacterias oxidantes) que en la muestra bruta, iv) la concentración

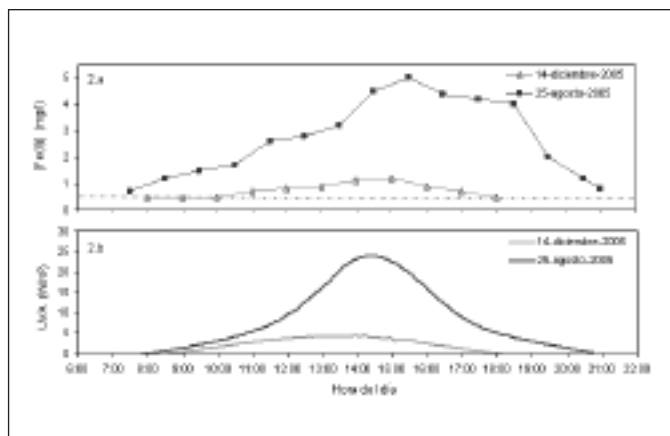


Fig. 2. La foto-reducción del hierro varía estacionalmente al estar en función de la radiación incidente. **2a.** Ciclo diario de variación de la concentración de Fe(II) en la corta de San Telmo (Huelva) [—■— Ciclo de agosto (25-8-2005); - - -○- - Ciclo de diciembre (15-12-2005); - - - límite de detección]. La variación diaria de la concentración de Fe(II) es semejante a la variación de la radiación solar, valor máximo en las horas centrales del día y valores mínimos al amanecer y anochecer. **2b.** Medida de la evolución de radiación UVA en la corta de San Telmo (Huelva) [— 25-8-2005; - - - 15-12-2005]

Fig. 2. Iron photoreduction shows a seasonal variation as a function of the incident solar radiation. **2a.** Daily variation cycle of Fe(II) concentration at San Telmo openpit (Huelva) [—■— August cycle (25-8-2005); - - -○- - December cycle (15-12-2005); - - - detection limit]. The daily variation of Fe(II) concentration is similar to that of the solar radiation, with maximum values at midday hours and minimum values at sunset and dawn. **2b.** Evolution of the UVA radiation at San Telmo openpit (Huelva) [— 25-8-2005; - - - 15-12-2005]

de Fe(II) en ambas muestras se mantiene prácticamente constante (mantenidas en la oscuridad) en los días posteriores al ensayo.

Con esta serie de observaciones se puede concluir que el aumento de la concentración de Fe(II) al exponer un agua de mina a la radiación solar se debe principalmente a la foto-reducción del Fe(III), si bien las medidas registradas es el resultado de dos procesos redox opuestos: foto-reducción vs. oxidación microbiana. Del hecho de que la concentración de Fe(II) se mantenga prácticamente constante días después del experimento se infiere la posible acción bactericida de la radiación UV, anulando por tanto la posterior oxidación bacteriana del Fe(II) formado durante la irradiación.

Determinación de la profundidad del fenómeno

Para estimar hasta que profundidad del lago se puede producir la foto-reducción del Fe(III), se han realizado medidas de la penetración de la radiación UVA en

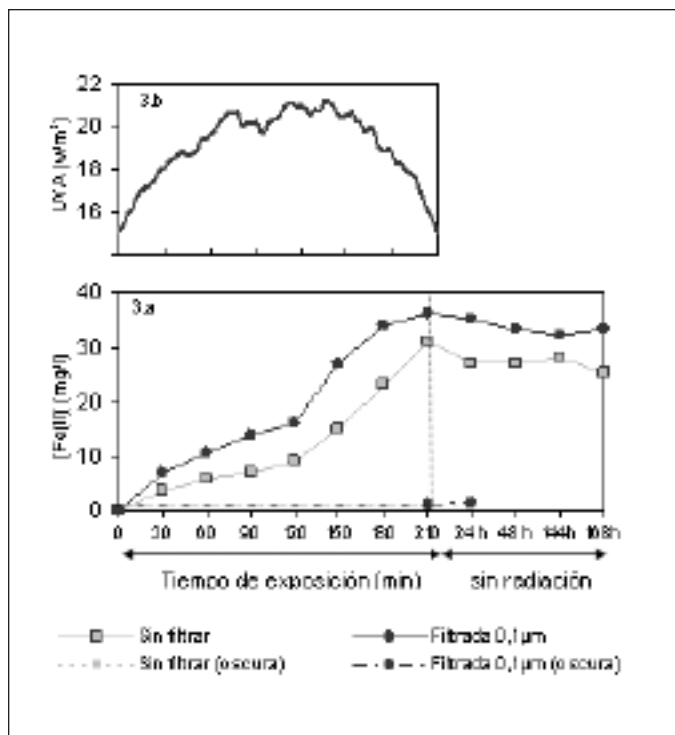


Fig. 3. Evaluación de la actividad bacteriana en la foto-reducción del hierro. **3a.** Evolución de la concentración del Fe (II) en muestras brutas (sin filtrar) y en muestras esterilizadas (filtradas a 0,1 mm) expuestas a la radiación solar y mantenidas en oscuridad (13-7-2005). **3b.** Radiación UVA registrada durante el período de exposición (13-7-2005)

Fig. 3. Assessment of bacterial activity on iron photoreduction. 3a. Evolution of Fe(II) concentration in raw samples (non-filtered) and sterilized samples (filtered at 0,1 mm) exposed to solar radiation and kept in darkness (13-7-2005). 3b. UVA radiation recorded during the exposition period

distintos lagos mineros. Se ha comprobado que la atenuación de la radiación UVA con la profundidad es considerable y que está en función de la cantidad de sólidos disueltos. Así por ejemplo, en la corta de San Telmo (Fig. 4) a 1 cm de profundidad, la intensidad de la radiación es un 12,4% de la incidente en superficie, por lo que la foto-reducción del hierro, por tanto, debe ser considerada un fenómeno muy superficial.

Esta hipótesis se confirmó exponiendo a la radiación solar (21-7-2005) cuatro volúmenes diferentes de muestra (50, 100, 150 y 200 ml) en recipientes idénticos, obteniéndose de esta manera distintas alturas de columna de agua (1,5, 3, 4,5 y 6 cm, respectivamente) manteniéndose constante el área superficial (Fig. 5).

Si el fenómeno fuera independiente de la profundidad, el incremento de la concentración de Fe(II) debería ser el mismo en las cuatro muestras. Esto no

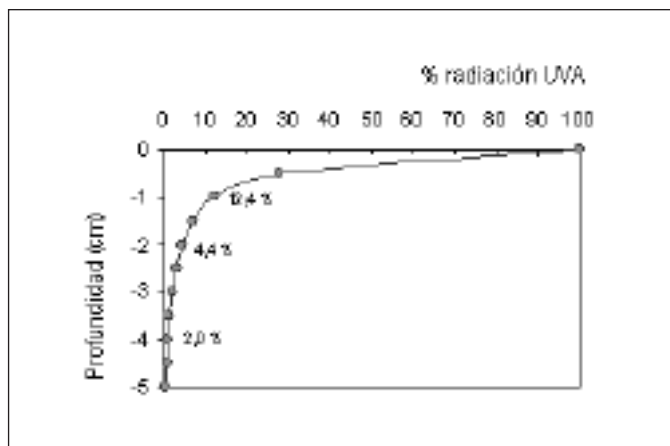


Fig. 4. Penetración de la radiación UVA en el lago minero de San Telmo

Fig. 4. Penetrativity of UVA radiation at San Telmo mine lake

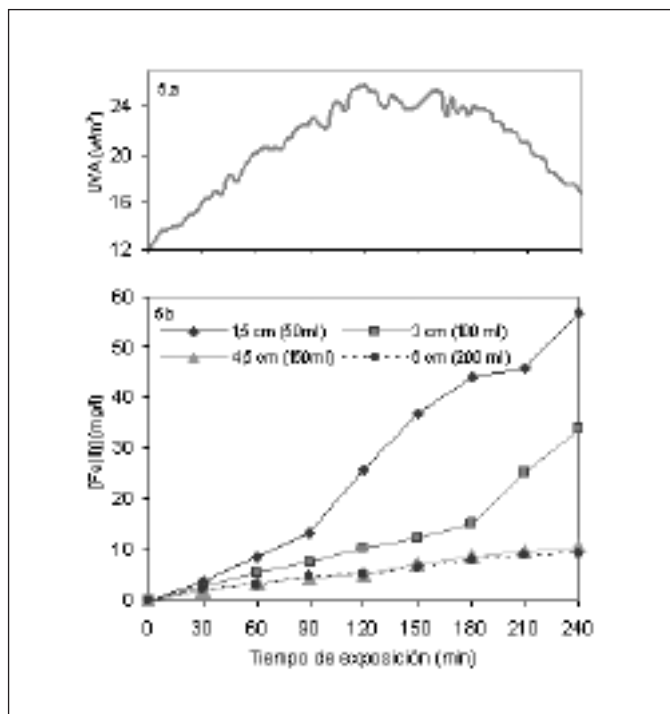


Fig. 5. Ensayo con cuatro volúmenes diferentes de muestra del lago de San Telmo (50, 100, 150 y 200 ml) utilizando el mismo tipo de recipiente, lo que nos proporciona distintas alturas de columna de agua (1,5, 3, 4,5, y 6 cm, respectivamente) y un mismo valor del área de incidencia de la radiación solar. **5.a.** Variación de la radiación UVA durante el tiempo de exposición (21-7-2005). **5.b.** Evolución de la concentración de Fe(II) en las distintas muestras

ocurre así, la concentración de Fe(II) formado disminuye al aumentar la columna de agua, o lo que es lo mismo, al aumentar el volumen de muestra (Fig. 5b). Este resultado se puede explicar mediante un sencillo modelo conceptual que considere la existencia de un mismo volumen reactivo para todas las muestras (la parte más superficial de 1-2 cm de profundidad) y diferentes volúmenes no reactivos que provocan un efecto de dilución. El volumen no reactivo se incrementa (y con ello la dilución) según aumenta el volumen de la muestra, lo que explica hasta cierto punto, los resultados obtenidos.

Experimentación con diferente temperatura

Para poder detectar la posible influencia de la temperatura del medio sobre la tasa de foto-reducción se experimentó con muestras sumergidas en baños a temperaturas diferentes 4°C y 23°C. Los resultados obtenidos parecen indicar que al aumentar la temperatura de la muestra se produce un incremento en la

cantidad de hierro foto-reducido (Fig. 6), estando en concordancia con lo afirmado por Changha Lee y Jeyong Yoon (2004).

Conclusiones

Queda constatada la existencia del fenómeno de la foto-reducción del Fe(III) en las aguas ácidas de minas de los lagos mineros de la FPI (concentración de Fe de 5 a 1000 mg/l). Se ha detectado y registrado como varía la concentración superficial de Fe(II) del lago minero de San Telmo formando un ciclo diario, el cual depende de la intensidad de la radiación.

A su vez, la experimentación en laboratorio ha revelado la naturaleza somera del fenómeno, así como la relación directamente proporcional de la cantidad de hierro reducido con la temperatura y con la intensidad de la radiación UV.

Referencias

- Collienne, R.H. 1983. Photoreduction of iron in the epilimnion of acidic lakes. *Limnol. Oceanogr.* 28(1), 83-100.
- Changha, L. y Jeyong, Y. 2004. Temperature dependence of hydroxyl radical formation in the $h\nu/\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ and $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ systems. *Chemosphere* 56, 923-934.
- Johnson, D.B. y Bridge, T.A.M. 2002. Reduction of ferric iron by acidophilic heterotrophic bacteria: evidence for constitutive and inducible enzyme systems in *Acidiphilium* spp. *Journal of applied Microbiology*, 92, 315-321.
- Johnson, D.B. 2003. Chemical and microbiological characteristics of mineral spoils and drainage waters at abandoned coal and metal mines. *Water, Air and Soil Pollution*, 3, 47-66.
- Mcknight, D.M. y Duren, S.M. 2004. Biogeochemical processes controlling midday ferrous iron maxima in stream waters affected by acid rock drainage. *Applied Geochemistry*, 19, 1075-1084.
- Nordstrom, D.K. 1985. The rate of ferrous iron oxidation in a stream receiving acid mine effluent. *Selected Papers in the Hydrologic Sciences. U.S. Geol. Survey Water Supply Paper*, pp. 113-119.
- Rijkenberg, M.J.A., Fischer, A.C., Kroon, J.J., Gerringa, L.J.A., Timmermans, K.R., Wolterbeek H. Th. y de Baar, H.J.W. 2005. The influence of UV irradiation on the photoreduction of iron in Southern Ocean, *Marine Chemistry*, 93, 119-129.
- Nordstrom, D.K. y Alpers, C.N. 1999. Geochemistry of acid mine waters. In: Plumlee, G.S., Logsdon, M.J. (Eds), *The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits, Part A. Processes, Techniques, and Health Issues: Society of Economic Geologists, Rev. Econ. Geol.* 6A, pp. 131-156.

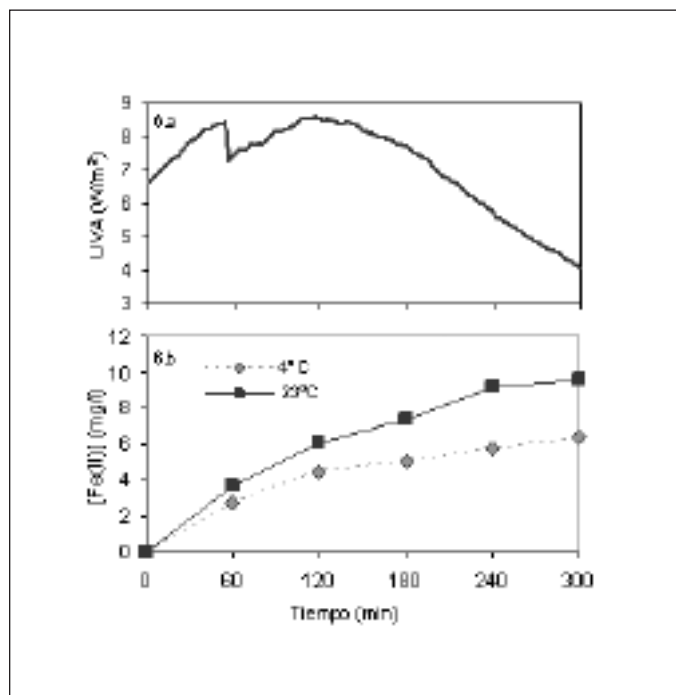


Fig. 6. Influencia de la temperatura en el fenómeno de la foto-reducción del hierro. **6.a.** Variación de la radiación UVA durante el tiempo de exposición (20-9-2005). **6.b.** Variación de la concentración de Fe(II) en función del tiempo de exposición [—■— muestra a 23°C; -◇- muestra a 4°C]

Fig. 6. Influence of temperature on iron photoreduction processes. **6.a.** Variation of UVA radiation during the time of exposition (20-9-2005). **6.b.** Variation of Fe(II) concentration as a function of the time of exposition [—■— sample at 23°C; -◇- sample at 4°C]

Sánchez-España, F.J., López-Pamo, E., Santofimia, E., Aduvire, O., Reyes, J. y Baretino, D. 2005a. Acid Mine Drainage in the Iberian Pyrite Belt (Odiel river watershed, Huelva, SW Spain): Geochemistry, mineralogy and environmental implications, *Applied Geochemistry*, 20, 1320-1356.

Sánchez-España, F.J., López-Pamo, E., Santofimia, E., Reyes, J. y Martín-Rubí, J.A. 2005b. The natural atte-

nuation of two acidic effluents in Tharsis and La Zarza-Perrunal mines (Iberian Pyrite Belt, Huelva, Spain). *Environmental Geology*, 49, 253-266.

Recibido: diciembre 2005

Aceptado: julio 2006