



Tratamiento pasivo con un sustrato alcalino disperso de drenajes ácidos de mina con alta carga metálica en la cuenca del río Odiel (Faja Pirítica Ibérica, SO España)

Passive treatment with a disperse alkaline substrate of acid mine drainage with high metal load in the Odiel river basing (Iberian Pyrite Belt, SW Spain)

Manuel A. Caraballo ⁽¹⁾, Francisco Macías ⁽¹⁾, Tobias S. Rötting ⁽²⁾, José Miguel Nieto ⁽¹⁾ y Carlos Ayora ⁽³⁾

⁽¹⁾ Departamento de Geología, Universidad de Huelva. Avda. Fuerzas Armadas s/n, 21071 Huelva, España. manuel.caraballo@dgeo.uhu.es

⁽²⁾ HERO Group, School of Civil Engineering & Geosciences, Newcastle University, Newcastle upon Tyne, NE1 7RU, United Kingdom

⁽³⁾ Instituto de Ciencias de la Tierra «Jaume Almera» CSIC, Lluís Solé y Sabarís, s/n. Barcelona 08028, España.

ABSTRACT

Many of the passive treatment systems treating acid mine drainage (AMD) have been focused on treating AMD with low to very low metal concentration as those existing, for instance, at coal mining districts. However all these passive treatment systems show severe problems of clogging or reactivity loss when exposed to AMD with high metal concentrations. To overcome all these problems we have developed a novel Dispersed Alkaline Substrate (DAS) consisting of a mixture of wood shavings (coarse inert matrix increasing hydraulic conductivity) and an alkaline reactive substrate (fine-grained limestone to raise pH and generate alkalinity).

This system was under operation for a period of 20 months treating a mean inflow of 0.5 L/s. The system removed a mean net acidity of 1500 mg/L as CaCO₃ from the inflow water and achieved a relative removal of 100% Al, As, Cu, Pb, Cd and V, 40% Fe and 15% SO₄²⁻. Total removal in the reactive tank was in the range of 7.1 tonnes Fe, 6.9 tonnes SO₄²⁻, 2.7 tonnes Al, 0.6 tonnes Si, 0.1 tonnes Zn and 0.3 tonnes Cu.

Key words: Acid mine drainage, dispersed alkaline substrate, high metal concentration, passive treatment system.

Geogaceta, 48 (2010), 111-114
ISSN: 0213-683X

Fecha de recepción: 15 de febrero de 2010
Fecha de revisión: 21 de abril de 2010
Fecha de aceptación: 28 de mayo de 2010

Introducción

El drenaje ácido de mina (AMD) es considerado en la actualidad uno de los mayores problemas medioambientales, si no el mayor, causado por la actividad minera, sobre todo en la minería asociada a depósitos de sulfuros y en minas de carbón. Esta problemática ambiental es especialmente intensa y ubicua en las cuencas de los ríos Odiel y Tinto debido a que estos dos ríos drenan la Faja Pirítica Ibérica (FPI), una de las regiones mineras de sulfuros más extensas y ricas del mundo, cuya reservas originales estimadas estarían en torno a 1.700 millones de toneladas (Sáez *et al.*, 1999).

El enorme número de focos contaminantes existentes en la FPI así como la inaccesibilidad de la gran mayoría de estos puntos, hace que para poder abordar la mejora de la calidad de las aguas de la región de forma económica y medioambientalmente sostenible sea ne-

cesario el uso de sistemas pasivos de tratamiento que no necesiten aportes artificiales de energía para su funcionamiento y que, una vez construidos, puedan permanecer largos periodos de tiempo sin necesitar mantenimiento.

A lo largo de las últimas dos décadas los sistemas de tratamiento pasivo se han convertido en una opción ampliamente empleada para la descontaminación de las aguas afectadas por AMD, principalmente en Norteamérica (Ziemkiewicz *et al.*, 2003), aunque de manera cada vez más significativa en Europa (Younger *et al.*, 2002).

Procedente de la minería metálica de la FPI se descargan a los ríos de la zona aguas ácidas con enormes concentraciones en metales pesados (Oliás *et al.*, 2004). Con el fin de evaluar la idoneidad en dichas aguas de los tratamientos pasivos más tradicionales, diversos autores han llevado a cabo tanto experiencias de laboratorio como ensayos de campo

(Rötting *et al.*, 2005; López Fernández *et al.* 2003), mostrando todos estos estudios la incapacidad de dichos sistemas a la hora de tratar AMD con elevadas concentraciones metálicas así como una especial ineficacia en el tratamiento de aguas con elevada concentración en Al.

Con todos estos antecedentes y con la idea de desarrollar un sistema de tratamiento pasivo capaz de soportar la elevada concentración metálica de las aguas de la FPI fue concebido el Sustrato Alcalino Disperso (DAS), el cual ha sido evaluado con éxito tanto en experiencias de laboratorio (Rötting *et al.*, 2007) como en ensayos de campo (Caraballo *et al.*, 2009; Rötting *et al.*, 2008).

El DAS consiste en un sustrato inerte, formado por virutas de madera, mezclado con un material alcalino de grano fino, en este caso arena caliza. Las virutas de madera proporcionan una elevada conductividad hidráulica a la mezcla, reduciendo en gran medida los problemas

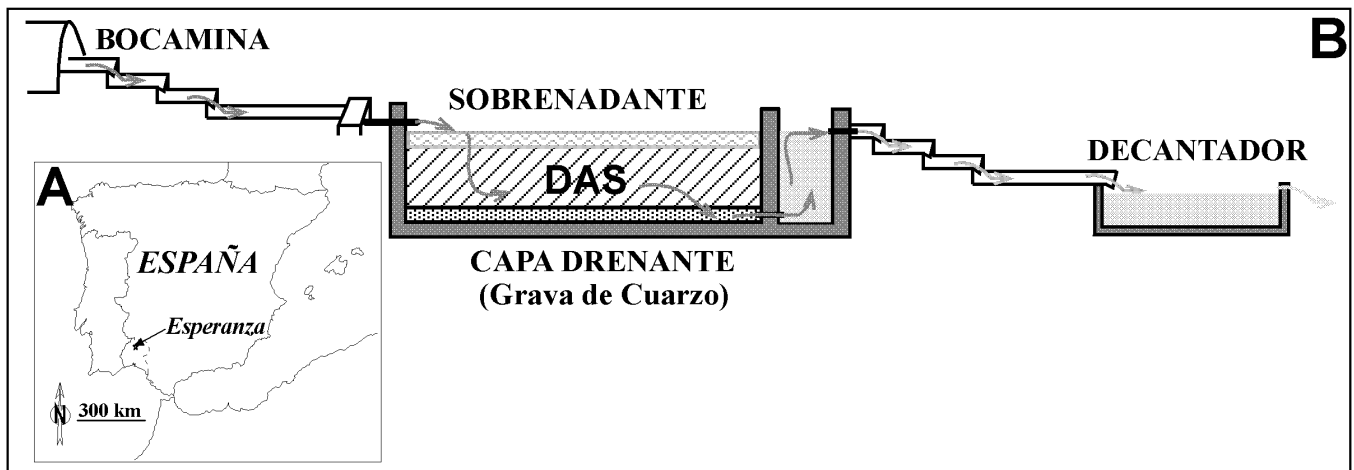


Fig. 1.- A) Localización y B) vista esquemática del sistema de tratamiento pasivo de Mina Esperanza.

Fig. 1.- A) Location and B) schematic cross section of Mina Esperanza passive treatment system.

de pérdida de permeabilidad debidos a la precipitación mineral dentro del material reactivo. Por otro lado el pequeño tamaño de los granos de caliza proporciona una gran superficie específica, reduciéndose así la «pasivación» del material e incrementándose la capacidad de reacción del sustrato.

Localización y Descripción del Sistema

Mina Esperanza se encuentra ubicada en la zona Norte de la FPI (Fig. 1A), en el sur-oeste de la península ibérica (37°45'34''N-6°41'00''O). La mineralización responsable de este yacimiento está conformada por un depósito de pirita masiva con cantidades menores de calcopirita (Pinedo, 1963). La roca encajante por su parte está constituida por filitas y pizarras de bajo grado metamórfico. Esta mineralización fue beneficiada mediante minería de interior a lo largo de la primera mitad del siglo XX. Tras el cese de la explotación y el consiguiente abandono de las instalaciones, se generó una surgencia de AMD en la bocamina de la galería de acceso a la explotación subterránea. Este AMD es encauzado por una ribera a lo largo de 1 km hasta confluir con el río Odiel, cuyas aguas a esta altura del río pueden considerarse como no afectadas por AMD (dependiendo de la estación del año).

El AMD generado en Mina Esperanza tiene un pH de 2.35-2.96, una acidez neta de 2200-2800 mg/L (as CaCO₃), una concentración de 755-1100 mg/L para Fe (95% Fe²⁺), 3500-4500 mg/L para SO₄²⁻, 125-170 mg/L para Al, 15-35 mg/L para Zn y Cu y 0.1-1 mg/L para As, Pb, Co, Cd y V entre otros.

El sistema de tratamiento pasivo de AMD desarrollado en Mina Esperanza está integrado por una canaleta de hormigón (abierto y escalonado) que conecta la bocamina con el tanque reactivo tipo DAS-calizo (Fig. 1B). Este tanque de hormigón armado tiene un volumen de 480 m³ (15 m de largo, 8 de ancho y 4 de profundidad). Contiguo al tanque reactivo e igualmente conectado mediante una canaleta escalonada de hormigón se encuentra una balsa de decantación, con unas dimensiones de 10 x 3 x 2 m.

Una vista esquemática en alzada de las distintas capas constitutivas del tanque reactivo puede ser observada en la figura 1B. En dicha figura queda reflejado como el relleno del tanque reactivo está compuesto por una primera capa drenante de unos 40 cm de espesor (grava gruesa de cuarzo, 10-20 cm de elongación máxima), seguida de una segunda lámina

drenante de unos 10 cm (grava fina de cuarzo, 2-3 cm de máxima elongación). A continuación se dispone una capa de 2,5 m de material reactivo tipo DAS-calizo (20% en volumen de arena caliza y 80% de virutas de madera de pino). Condicionada por la configuración del sistema, se dispone de una lámina de agua sobrenadante con un espesor de 25 cm, así como una pared libre de 1 m (Fig. 1B).

Con una porosidad de un 50% y un flujo medio de 0,5 L/s, puede estimarse un tiempo de residencia del AMD en el interior del tanque reactivo en torno a 5 días.

Materiales y Métodos

Los principales parámetros fisico-químicos fueron medidos directamente en el campo mediante el uso de medidores específicos calibrados in situ. Las mues-

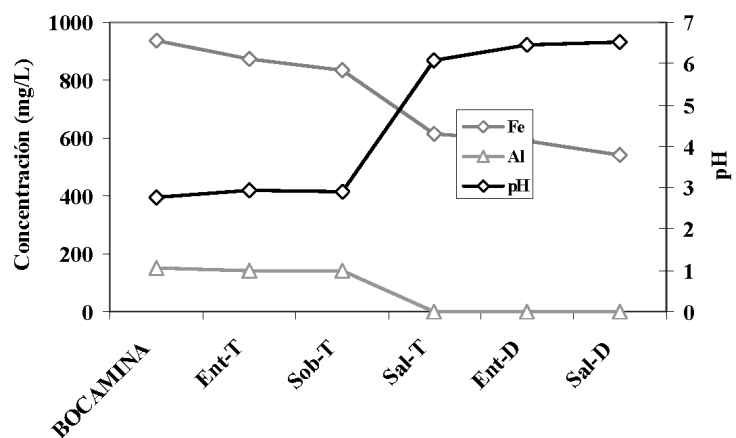


Fig. 2.- Comportamiento de Fe, Al y pH a lo largo del sistema de tratamiento pasivo.

Fig. 2.- Fe, Al and pH distribution across the passive system treatment.

tras de agua tomadas fueron filtradas inmediatamente tras su recolección, utilizando para ello filtros Millipore de 0,1 μm de tamaño de poro. Estas muestras fueron aciduladas hasta un pH inferior a 1 mediante la adición de HNO_3 suprapur y refrigeradas a una temperatura inferior a 4 $^\circ\text{C}$ hasta su análisis por vía húmeda mediante ICP-OES (YOBIN IVON ULTIMA2). Este equipo fue utilizado para el análisis de Al, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, S, Si, Zn, As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Li, Ni, Pb, Sn y Sr, para lo cual se siguió un método específico desarrollado para muestras de drenaje ácido de mina. Los límites de detección del método fueron menores de 0,1 mg/L para Al, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, S, Si, Zn y menores de 3 $\mu\text{g/L}$ para As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Li, Ni, Pb, Sn y Sr.

El agua del sistema fue muestreada de forma semanal en 6 puntos representativos: bocamina, entrada al tanque reactivo (Ent-T), sobrenadante (Sob-T), salida del tanque reactivo (Sal-T), entrada al decantador (Ent-D) y salida del decantador (Sal-D).

Resultados y discusión

En la figura 2 se muestra tanto el comportamiento del pH como la evolución en la concentración de Fe y Al para los distintos puntos representativos del sistema de tratamiento. De este modo puede observarse como en la zona de cascadas antes del tanque reactivo la concentración de Fe desciende levemente debido a la precipitación de oxi-hidroxi-sulfatos de Fe (III) como consecuencia de la oxidación de una pequeña parte del Fe(II) en solución procedente de la bocamina.

En la zona más superficial del material reactivo, así como en el decantador, se produce la precipitación de oxi-hidroxi-sulfatos de Fe (III) tipo schwertmannita ($8\text{Fe}^{3+} + \text{SO}_4^{2-} + 14\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6(\text{SO}_4) + 22\text{H}^+$), con la consiguiente retirada del agua de importantes cantidades de Fe y S, además de otros elementos tales como As o Cu por procesos de coprecipitación/adsorción.

Del mismo modo puede observarse en la figura 2 como en el interior del material reactivo queda alojado, por precipitación de hidroxi-sulfatos de Al tipo hidrobasiluminita ($\text{Al}_4(\text{OH})_{10}\text{SO}_4 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$), todo el Al transportado en solución junto con otros metales que son retenidos por co-precipitación.

Se observó como tras los 20 meses de tratamiento se consiguió retirar del agua

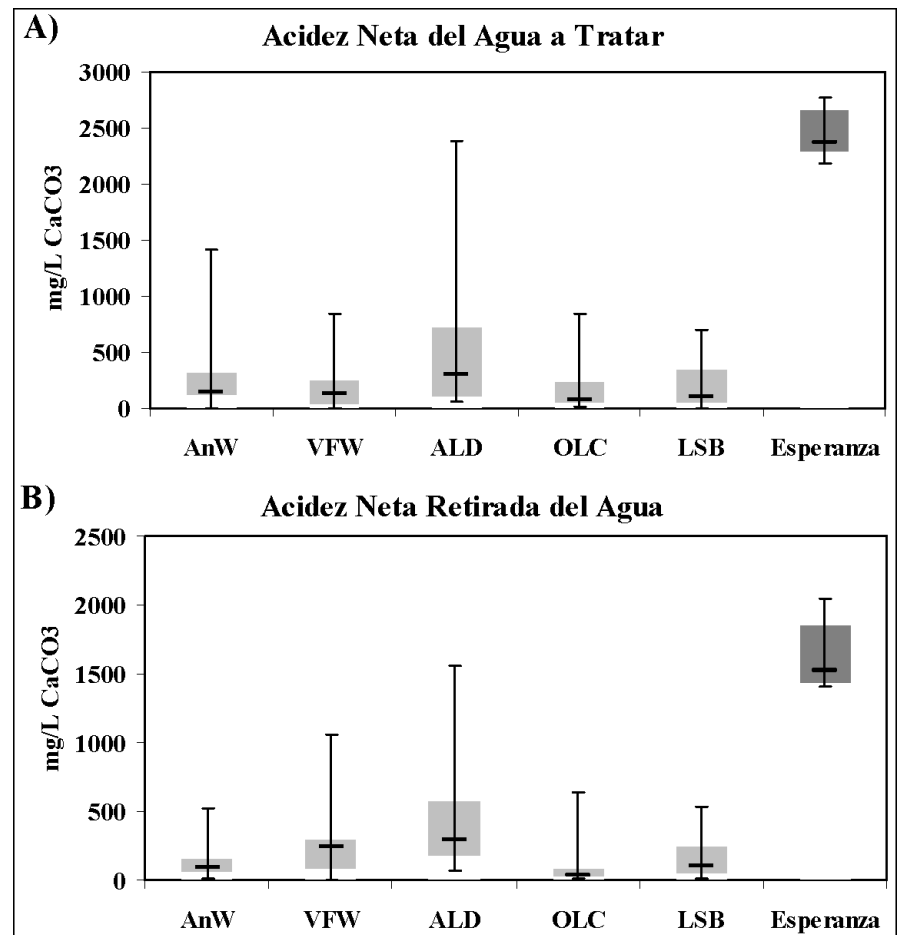


Fig. 3.- A) Acidez neta de entrada y B) acidez neta retirada para distintos sistemas de tratamiento pasivo. AnW (Humedal anaeróbico), VFW (Humedal de flujo vertical), ALD (Drenaje anóxico calizo), OLC (Canal calizo abierto) y LSB (Capa de lixiviado calizo).

Fig. 3.- A) Net inflow acidity and B) net acidity removal for different passive treatment systems. AnW (Anaerobic wetland), VFW (Vertical flow wetland), ALD (noxic limestone drains), OLC (Open limestone channels) and LSB (Limestone leachbeds).

cantidades de metales del orden de 2,7 Tm de Al, 7,1 Tm de Fe, 6,9 Tm de SO_4^{2-} , 0,6 Tm de Si, 0,3 Tm de Cu y 0,1 Tm de Zn, lo que supone (respecto a la concentración metálica inicial del agua de entrada) el 100% de Al, As, Cu, Pb, Cd y V, 90-100% de Ti y Cr, 60% de Si, así como 30% para el Fe en la salida de tanque reactivo y 40% en la salida del decantador, además de una eliminación de SO_4^{2-} del 15%, a pesar de no ser un sistema sulfato-reductor.

Con el fin de poder realizar una comparativa entre una porción representativa de los sistemas de tratamiento tradicionales y el sistema implementado en Mina Esperanza, se han utilizado datos de más de 80 sistemas de tratamiento pasivo distintos (Ziemkiewicz *et al.*, 2003) instalados en Estados Unidos (Fig. 3).

Para definir los distintos sistemas de tratamiento pasivo se han empleado las

siguientes siglas: AnW (humedal anaeróbico), VFW (humedal de flujo vertical), ALD (drenaje anóxico calizo), OLC (canal calizo abierto) y LSB (capa de lixiviado calizo). El parámetro empleado para la comparación ha sido la acidez neta, la cual fue calculada de acuerdo a las recomendaciones de Kirby y Cravotta (2005) según la fórmula:

$$\text{Acidez Neta} = 50045 \cdot (3 \cdot c_{\text{Al}} + 2 \cdot c_{\text{Fe}} + 2 \cdot c_{\text{Mn}} + 2 \cdot c_{\text{Zn}} + 10^{\text{pH}}) - \text{alk}$$

Como queda patente en la figura 3A, la práctica totalidad de los sistemas más tradicionales están diseñados para tratar aguas con una contaminación metálica baja o media, mientras que las aguas de Mina Esperanza poseen una carga de contaminantes que se encuentra un orden de magnitud por encima de la concentración metálica media que han de soportar la mayoría de sistemas de trata-

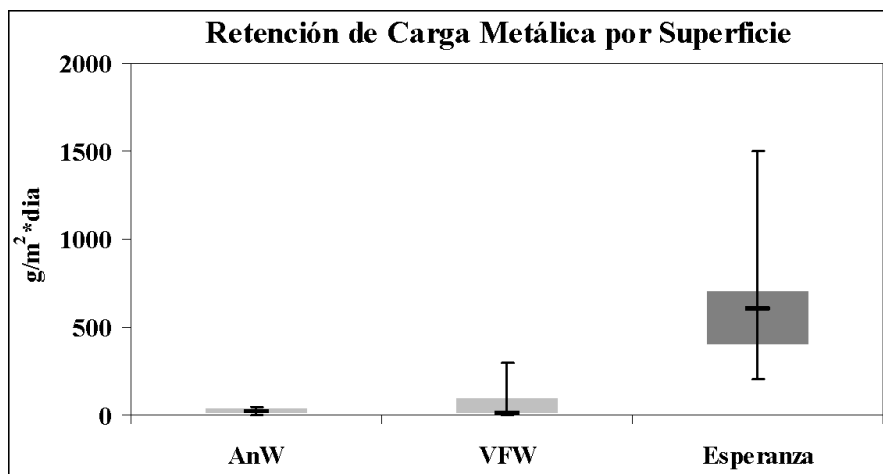


Fig. 4.- Retención de carga metálica por superficie para distintos sistemas de tratamiento pasivo de AMD. AnW (Humedal anaeróbico) y VFW (Humedal de flujo vertical).

Fig. 4.- Surface metal load removal for different passive treatment system. AnW (Anaerobic wetland) and VFW (Vertical flow wetland).

miento analizados. Del mismo modo puede observarse en la figura 3B como el sistema de Mina Esperanza logra retirar del agua de entrada una acidez neta incluso un orden de magnitud superior a lo observado en la gran mayoría de los demás sistemas de tratamiento pasivo.

Otro factor importante a la hora de evaluar la efectividad de un sistema de tratamiento pasivo es la superficie (parcela de campo requerida) que necesita dicho tratamiento para ser funcional. Para poder evaluar este parámetro se calcula la retención de carga metálica por superficie (RCMS), lo cual no es más que la cantidad de metales retenidos por unidad de superficie y tiempo. Así puede observarse en la figura 4 como la RCMS del sistema de Mina Esperanza es unas 30 o 40 veces superior a la de otros sistemas tipo humedal, lo cual implica que se necesitaría un humedal con una superficie 30 o 40 veces mayor que la de Mina Esperanza para obtener el mismo resultado. Así, por ejemplo, para que un AnW retirase la misma cantidad de metales que Mina Esperanza (con una superficie de 120 m²) se necesitarían 3600 m² de superficie de tratamiento.

Conclusiones

El sistema de tratamiento pasivo de Mina Esperanza ha demostrado ser capaz de tratar con un éxito considerable AMD con elevadas concentraciones metálicas a lo largo de 20 meses, retirando de dichas aguas cantidades de metales disueltos muy por encima a lo conseguido con anterioridad por otros sistemas de tratamiento pasivo (Fig. 3). Así mismo, este sistema ha sido concebido para poder llevarse a cabo utilizando pequeñas extensiones de terreno, lo cual lo habilita para funcionar en zonas con poca disponibilidad de espacio (como riachuelos encajados o salidas de bocaminas en valles estrechos). Todo esto hace que pueda abrirse una vía de trabajo factible para la descontaminación de ciertas subcuencas contaminadas dentro de las cuencas de los ríos Tinto y Odiel, lo cual no sólo mejoraría la calidad ambiental de dichas zonas si no también el nivel socioeconómico del entorno al posibilitar el acceso a nuevas fuentes de agua para su uso agrícola y quizás ganadero.

Agradecimientos

Este estudio ha sido financiado por la Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía y por el proyecto CTM2007-66724-C02/TECNO del Ministerio de Ciencia e Innovación. Se agradece la financiación concedida a M. A. Caraballo dentro del programa de becas de Formación del Profesorado Universitario (AP2006-03139). Igualmente agradecer las correcciones y comentarios aportados por un revisor anónimo que han ayudado a mejorar este manuscrito.

Referencias

- Caraballo, M.A., Rötting, T.S., Macías, F., Nieto, J.M., y Ayora, C. (2009). *Applied Geochemistry*, 24, 2301-2311.
- Kirby, C.S. y Cravotta, C.A. (2005). *Applied Geochemistry*, 20, 1920-1940.
- López Fernández, A., López Montenegro, G. y Romero Sousa, J. (2003). *Medio Ambiente*, 44, 52-55.
- Oliás, M., Nieto, J.M., Sarmiento, A.M., Cerón, J.C. y Cánovas, C.R., (2004). *Science of the Total Environment*, 333, 267-281.
- Pinedo Vara, S. (1963). *Pirritas de Huelva: su historia minería y aprovechamiento*. Summa, 1003 p.
- Rötting, T.S., Ayora, C. y Carrera, J. (2005). En: *Proceedings of the 9th International Mine Water Association Congress* (J. Loredó y F. Pendas, Eds.). 641-647.
- Rötting, T.S., Ayora, C., Carrera, J. (2007). En: *Water in Mining Environments* (R. Cidu y F. Frau, Eds.) 255-259.
- Rötting, T.S., Caraballo, M.A., Serrano, J.A., Ayora, C. y Carrera, J. (2008). *Applied Geochemistry*, 23, 1660-1674.
- Sáez, R., Pascual, E., Toscano, M. y Almodóvar, G.R. (1999). *Mineral Deposits*, 34, 549-570.
- Younger, P.L., Banwart, S.A. y Hedin, R.S. (2002). *Mine Water - Hydrology, Pollution, Remediation*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.
- Ziemkiewicz, P.F., Skousen, J.G. y Simmons, J. (2003). *Mine Water and the Environment*, 22, 118-129.