

Variación estacional en la especiación y movilidad de Fe y As en aguas afectadas por drenajes ácidos de mina en la cuenca del río Odiel (Huelva)

Seasonal variations in Fe and As speciation and mobility in waters affected by acid mine drainage in the Odiel river basin (Huelva, Spain)

A.M. Sarmiento ⁽¹⁾, C. Casiot ⁽²⁾, J.M. Nieto ⁽¹⁾, F. Elbaz-Poulichet ⁽²⁾ y M. Olías ⁽³⁾

⁽¹⁾ Departamento de Geología, Universidad de Huelva. Av. Fuerzas Armadas s/n 21071 Huelva.

⁽²⁾ Laboratoire Hydrosociences, UMR 5569, Université Montpellier 2, Place E. Bataillon, 34095 Montpellier cedex 05, France.

⁽³⁾ Departamento de Geodinámica y Paleontología, Universidad de Huelva. Av. Fuerzas Armadas s/n 21071 Huelva.

ABSTRACT

The Odiel river drains the central part of the Iberian Pyrite Belt, one of the oldest and most important massive sulphide districts in the world. In these massive sulphide deposits, arsenic can be found in arsenical pyrite (with up to 0.4 % of As), and in some accessory minerals such as arsenopyrite. The oxidative dissolution of these sulphides releases to the Odiel river acidic waters rich in sulphates, metals and metalloids, including considerable amounts of As. Speciation and mobility of Fe and As in these waters show important seasonal variations, especially in samples not very close to the pollution sources. Although in the wet season the concentration of total As tends to be lower because of dilution with rain water, the toxicity of the waters is higher due to an increase in the concentration of As³⁺.

Key words: Fe and As speciation, mining pollution, Odiel river, Iberian Pyrite Belt

Geogaceta, 37 (2005), 115-118
ISSN:0213683X

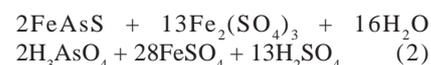
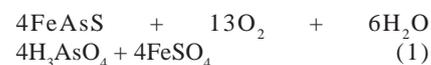
Introducción

El drenaje ácido de minas representa uno de los principales problemas medioambientales asociados a la explotación de yacimientos ricos en sulfuros. Este drenaje se origina como consecuencia de la oxidación de los sulfuros expuestos en superficie, con la consiguiente liberación de sulfatos, descenso en los valores de pH y altas concentraciones de metales en solución tales como Fe, Cu, Al, Mn, As, Pb, Co, Zn, etc. Los lixiviados así formados son los responsables de la contaminación y degradación de aguas subterráneas, arroyos superficiales e incluso cuencas fluviales completas como es el caso de la cuenca del río Odiel en la provincia de Huelva. Ubicada al suroeste de España (Fig. 1), esta cuenca recorre gran parte de la denominada Faja Pirítica Ibérica (FPI), una de las principales provincias metalogenéticas de sulfuros masivos del mundo, explotada desde la antigüedad.

Aunque se tiene constancia de que la contaminación antrópica que sufre la cuenca se remonta a casi 5 milenios (Leblanc *et al.*, 2000; Nieto *et al.*,

2001), no se dispone de datos analíticos completos hasta la década de los 80. Estudios realizados en el tramo del río más próximo a su entrada en el estuario, cerca de la localidad de Gibraleón (Fig. 1), muestran concentraciones medias de 1.2 g L⁻¹ de sulfatos, 23.5 mg L⁻¹ de Fe, 7.6 mg L⁻¹ de Cu, 70 µg L⁻¹ de As, etc. (Olías *et al.*, 2004), de manera que la carga total de contaminantes que llega al estuario puede superar fácilmente las 500 Tm por día (Sarmiento *et al.*, 2003).

De entre los contaminantes de origen minero transportados por el río Odiel, el arsénico es quizá uno de los más tóxicos y peligrosos para los ecosistemas acuáticos y terrestres. El arsénico en el río Odiel procede de la oxidación en medio ácido de piritas arsenicales, en las que hasta un 0.4 % de As entra en la estructura de la pirita reemplazando al S, así como de la oxidación de otros minerales minoritarios ricos en As asociados a los yacimientos de sulfuros masivos de la FPI como la arsenopirita. La arsenopirita en medio ácido se disuelve según la reacción global (1), viéndose favorecida por la presencia del ión férrico procedente de la oxidación de la pirita según la reacción (2).



El arsénico liberado puede sufrir procesos redox y/o de metilación, de forma que en estos medios acuáticos se pueden encontrar distintas especies solubles de As tales como las especies inorgánicas arsenito (H₃AsO₃) y arsenato (H₃AsO₄), o las orgánicas monometil arsónico (MMA) y dimetil arsónico (DMA). La toxicidad del arsénico deriva de su reacción con los grupos del azufre de las proteínas, siendo mayor para el caso de las especies inorgánicas especialmente para la forma reducida, por lo que este trabajo se ha centrado en estas especies inorgánicas.

La oxidación de la pirita produce Fe²⁺ soluble el cual en medio oxidante se transforma a Fe³⁺ que precipita en forma de oxihidróxidos de hierro. El arsénico en solución tiende a ser fuertemente adsorbido por este tipo de oxihidróxidos debido a sus propiedades coloidales. Así, la goethita y otros oxihidróxidos de Fe generan un coloide positivo debido a que

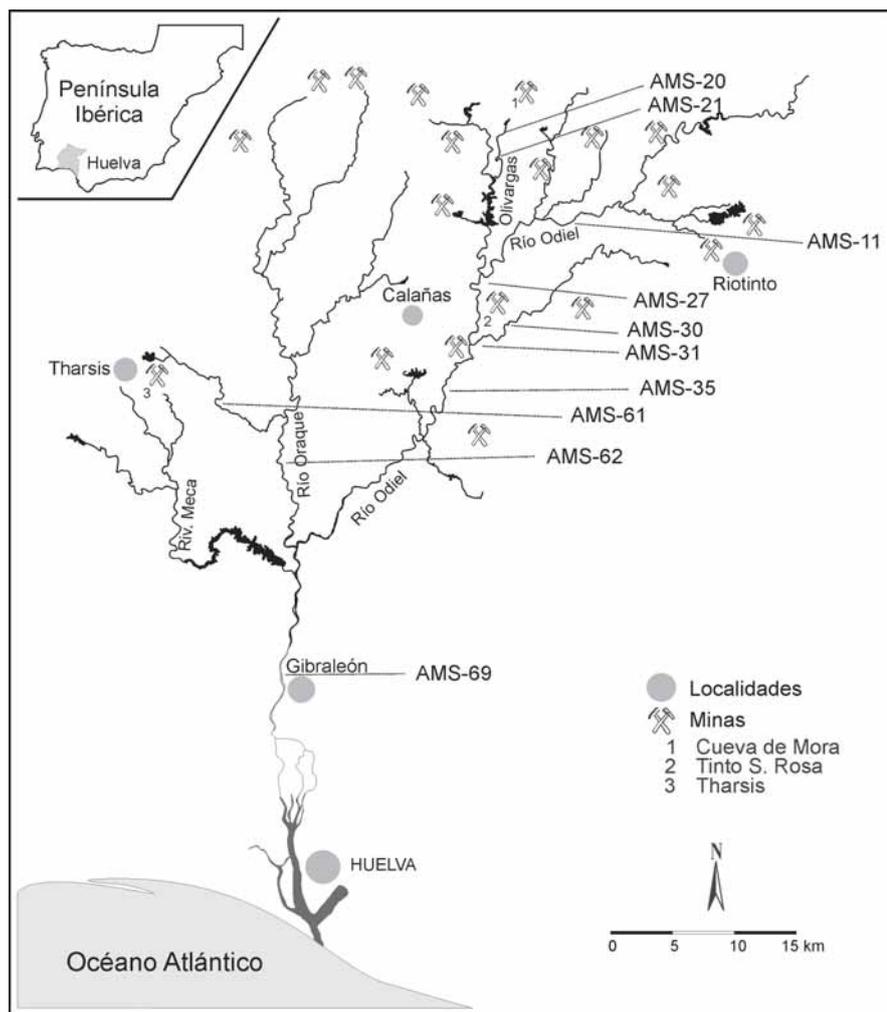


Fig. 1.- Mapa esquemático de la cuenca del río Odiel en el que se indica la localización de los puntos de muestreo.

Fig. 1.- Sketch map of the Odiel river basin showing the location of the sampling points.

el medio en el que se han formado es rico en hidrogeniones (Zanker *et al.*, 2002), y por tanto este coloide puede adsorber aniones complejos, que es la forma en que se presentan las especies acuosas de arsénico. En consecuencia, la movilidad en medios acuosos de las especies de As está íntimamente relacionada con las especies de Fe presentes en estos medios (Casiot *et al.*, 2003).

Descripción de la cuenca del Odiel

El río Odiel está localizado en el suroeste de la Península Ibérica (Fig. 1). Nace en la Sierra de Aracena y desemboca, junto con el río Tinto, en el sector Noroccidental del Golfo de Cádiz, en las inmediaciones de la ciudad de Huelva. Su cuenca posee una longitud de 140 km de curso principal y una superficie de 2330 km². En la red hidrográfica del río Odiel se pueden diferenciar tres subcuencas

principales, la del río Oraque, la del río Meca y la del Odiel. Las dos primeras proporcionan el 51% del aporte total y la

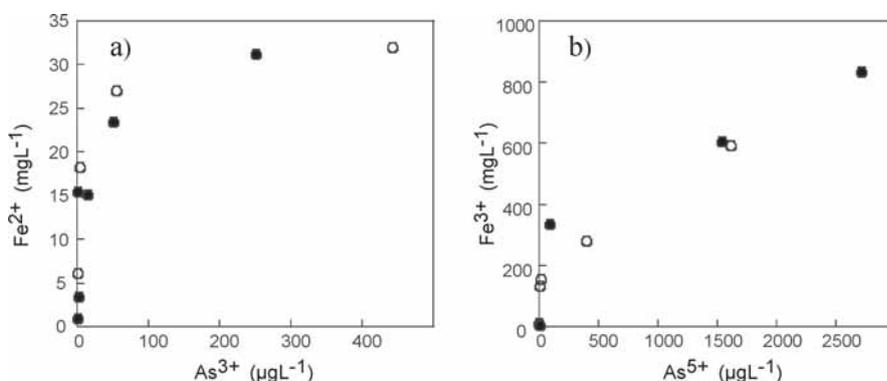


Fig. 3.- Correlación entre las especies reducidas (a) y oxidadas (b) de Fe y As. (Los símbolos igual que en Fig. 2).

Fig. 3.- Correlation between the reduced (a) and oxidized (b) species of Fe and As. (Symbols as in Fig. 2).

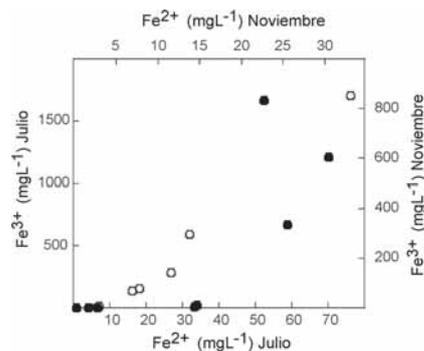


Fig. 2. Correlación entre las especies del Fe en julio (círculos vacíos) y noviembre (círculos llenos).

Fig. 2.- Correlation between Fe species in July (empty circles) and November (filled circles).

del Odiel el 49% restante (Borrego *et al.*, 1992). El carácter fluvial del Odiel se pierde en Gibrleón, a partir de donde se crea un complejo estuario que da lugar al Parque Natural de las Marismas del Odiel.

La provincia de Huelva presenta un clima mediterráneo subtropical, exceptuando dos zonas: el litoral atlántico, donde el clima es mediterráneo marítimo, y la Sierra de Aracena donde el clima predominante es mediterráneo continental templado. Los tres representan un régimen térmico cálido donde el valor de la temperatura media anual es en torno a 18°C (ITGE, 1993).

Desde un punto de vista pluviométrico, tanto el régimen de humedad como la intensidad de las lluvias y la duración estacional del periodo seco, definen a la provincia de Huelva con un clima mediterráneo seco. Debido a que la mayor parte de la cuenca del Odiel discurre sobre materiales impermeables, el río tiene una baja regulación natural; sus

caudales responden rápidamente a las lluvias y muestran fuertes variaciones, tanto interanuales como intraanuales, en función del régimen pluviométrico, secándose frecuentemente en el estiaje. El caudal medio anual del río Odiel en Gibraltón durante el periodo 1980/81- 2001/02 es de 14,8 m³/s, con un valor mínimo de 0,4 m³/s y un máximo de 67,8 m³/s.

Metodología

Se han realizado dos muestreos en diez puntos seleccionados en la red fluvial del río Odiel (Fig. 1), uno en época seca (julio 2003) y otro después de las primeras lluvias del otoño (noviembre 2003). Tres de los puntos muestreados pertenecen a arroyos fuertemente afectados por los lixiviados que generan las minas de Cueva de la Mora, Tinto Santa Rosa y Tharsis (AMS-20, AMS-30 y AMS-61 respectivamente), y el resto pertenecen a arroyos moderadamente afectados por los drenajes ácidos de mina.

Para la determinación de As³⁺ y As⁵⁺ se filtraron en campo 10 mL de muestra con filtros de teflón de 0.2 µm de tamaño de poro y se adicionaron 500 µL de EDTA a 0.250M (McCleskey *et al.*, 2004). Para la determinación de Fe²⁺ se tomaron 10 mL de muestra filtrada en campo a 0.2 µm y tamponada hasta pH 4.5 con un buffer acético/acetato amónico. El Fe²⁺ fue complejoado in situ mediante la adición de 1 mL de solución al 0.5% (w/w) de 1,10-cloruro de fenantrolina (Rodier *et al.*, 1996). El Fe³⁺ fue calculado por diferencia entre el total y la especie reducida. Todas las muestras fueron mantenidas en la oscuridad hasta su análisis.

Los análisis químicos se han realizado en el Laboratorio Hydrosiences (UMR 5569) de la Universidad de Montpellier (Francia). Las especies de As³⁺ y As⁵⁺ se determinaron mediante HPLC-HG-AFS (Sistema de Generación de Hidruros acoplado a Cromatografía Líquida de Alta Resolución y detector de Fluorescencia Atómica) (Bohari *et al.*, 2001). El Fe²⁺ se analizó por fotometría a 510 nm (Rodier *et al.*, 1996). El Fe total fue determinado reduciendo el Fe³⁺ hasta Fe²⁺ con cloruro de hidroxilamina (100 g L⁻¹) y analizado por fotometría.

Resultados y discusión

Los valores de pH mostrados en la tabla I revelan el carácter ácido de estas aguas independientemente de la época del año. En el periodo estival, el pH se

Muestra	Mes	pH	As 3+ (µg L ⁻¹)	As 5+ (µg L ⁻¹)	As T (µg L ⁻¹)	Fe 2+ (mg L ⁻¹)	Fe 3+ (mg L ⁻¹)	Fe T (mg L ⁻¹)
AMS-20	Jul	3.1	55.1	400.4	455.5	27.0	280.3	307.3
	Nov	3.4	n.d.	91.4	91.4	26.3	336.1	362.4
AMS-21	Jul	2.9	4.2	13.6	17.8	18.2	154.7	172.9
	Nov	3.5	1.9	2.4	4.3	15.4	8.4	23.7
AMS-11	Jul	2.8	n.d.	9.1	9.1	16.2	132.5	148.7
	Nov	3.8	n.d.	n.d.	n.d.	3.3	2.6	5.9
AMS-27	Jul	2.8	n.d.	n.d.	n.d.	7.0	10.2	17.2
	Nov	2.9	n.d.	n.d.	n.d.	2.1	0.3	2.4
AMS-30	Jul	3.5	442.5	1619.1	2061.6	32.0	593.0	625.0
	Nov	3.4	251.4	1539.4	1790.7	31.2	604.6	635.9
AMS-31	Jul	2.8	n.d.	n.d.	n.d.	4.7	9.7	14.3
	Nov	5.3	14.7	6.4	21.1	15.1	2.5	17.6
AMS-35	Jul	2.9	2.0	5.2	7.2	6.1	4.7	10.8
	Nov	4.5	3.3	n.d.	3.3	3.4	0.5	3.9
AMS-61	Jul	2.6	0.0	1347.5	1347.5	76.3	1702.2	1778.5
	Nov	2.9	51.8	2713.4	2765.2	23.4	832.7	856.1
AMS-62	Jul	2.9	n.d.	n.d.	n.d.	6.3	n.d.	6.3
	Nov	4.3	n.d.	n.d.	n.d.	2.4	0.3	2.7
AMS-69	Jul	3.8	n.d.	n.d.	n.d.	1.2	n.d.	1.2
	Nov	4.7	1.6	n.d.	1.6	0.9	0.1	1.0

Tabla I.- Concentración de las especies oxidadas y reducidas de Fe y As en muestras del río Odiel.

Table I.- Concentration of oxidized and reduced species of Fe and As in samples from the Odiel river.

encuentra comprendido entre 2,8 y 3,8, mientras que en otoño varía entre 2,9 y 5,3. Para las muestras tomadas en arroyos moderadamente afectados, el pH aumenta débilmente en la época húmeda, mientras que para los arroyos más afectados se mantiene prácticamente constante. Las concentraciones totales de Fe y As varían dependiendo de que la muestra haya sido tomada más o menos alejada del foco contaminante, observándose valores para el Fe que oscilan desde 1 a 1780 mg L⁻¹ y valores de hasta 2,8 mg L⁻¹ para el As.

En ambas estaciones la relación existente entre las dos especies de Fe siguen un patrón diferente (Fig. 2). En el mes de julio se observa una correlación lineal positiva ($r=0.98$, $n=10$) entre Fe²⁺ y Fe³⁺, mientras que en noviembre dicha relación es exponencial ($r=0.95$, $n=10$). Las especies de As siguen una pauta similar, aunque no tan clara por existir muchos valores por debajo del límite de detección (Tabla I).

Las concentraciones de Fe y As total presentan grandes oscilaciones de unas muestras a otras debido a la alta variabilidad temporal y espacial que suelen presentar las partículas coloidales de Fe y As. Estas partículas se van depositando a lo largo de aquellos arroyos afectados por drenaje ácido de minas y su movilidad

dependerá, entre otros factores, del caudal del arroyo. Por ello, el contenido total de Fe y As disuelto para la mayoría de las muestras es menor en noviembre que en julio debido a efectos de dilución. En las muestras tomadas muy cerca de los focos contaminantes (AMS-20 y AMS-30) no se observa disminución en los contenidos totales de Fe en época de lluvias ya que el agua es uno de los reactivos esenciales en la reacción de oxidación de la pirita, actuando no como disolvente sino como reactivo en exceso.

Con objeto de analizar si existe relación entre la presencia de especies reducidas y oxidadas de Fe y As, se han representado en la figura 3 las concentraciones analizadas para cada muestra, observándose una tendencia logarítmica en ambos casos. El coeficiente de correlación obtenido para las especies reducidas (Fig. 3a) es de 0.90 ($n=10$) mientras que para las especies oxidadas (Fig. 3b) es de 0.95 ($n=10$).

La figura 4 muestra el porcentaje de las especies de Fe y As para cada muestra en los dos muestreos realizados. En esta figura se observa una clara relación entre la estabilidad de especies de Fe y As reducidas y oxidadas. Así, en aquellas muestras cuya especie de Fe predominante es la oxidada, también lo es la especie oxidada de As y viceversa. Este hecho se

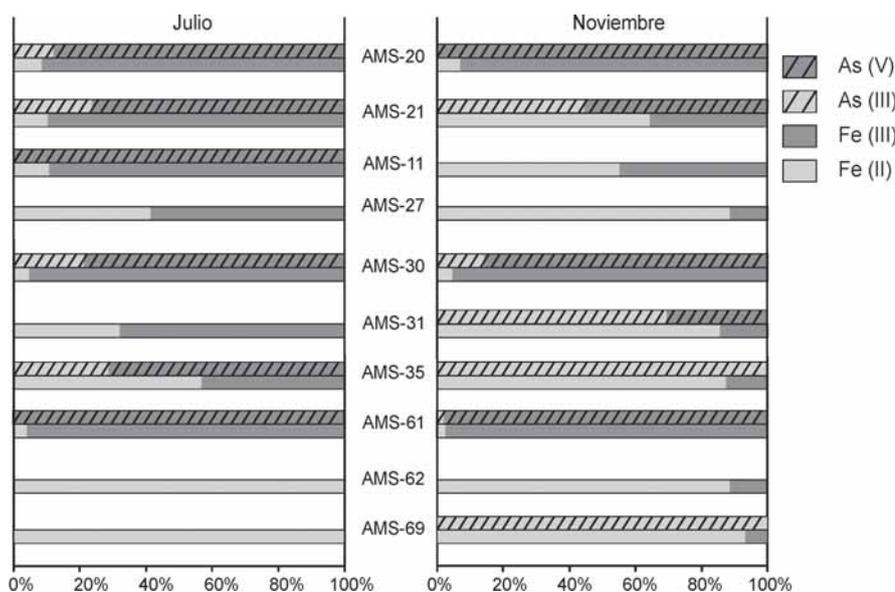


Fig. 4.- Proporción de las especies de Fe y As para cada muestra en los meses de julio y noviembre.

Fig. 4.- Proportion of the Fe and As species in each sample in July and November.

debe a que el estado de oxidación de estas especies está relacionado con la movilidad de las mismas. En medios acuosos ($H_2AsO_4^-$) se adsorbe más fuertemente a los oxihidróxidos de hierro que la especie reducida (H_3AsO_3) (Dixit y Hering, 2003), lo que explica la buena correlación que se observa en la figura 3b.

Para las tres muestras pertenecientes a arroyos fuertemente afectados, en ambos periodos las especies predominantes son las oxidadas de Fe y As. Esto ocurre en zonas muy próximas al foco contaminante donde se está produciendo la oxidación de los sulfuros y hay una intensa actividad bacteriana. La oxidación abiótica de Fe^{2+} y As^{3+} es relativamente lenta, pero en presencia de bacterias catalizadoras la velocidad de oxidación se incrementa fuertemente (Phillips *et al.*, 1976).

Para los arroyos moderadamente afectados, las especies mayoritarias de Fe y As difieren con la época del año. En la estación seca las especies predominantes son las oxidadas (Fe^{3+} y As^{5+}), mientras que en la estación húmeda las especies que predominan son las reducidas (Fe^{2+} y As^{3+}). En verano, debido a efectos de evaporación, el pH disminuye y se disuelven parte de los precipitados de oxihidróxidos férricos que se forman en estos arroyos. Estos precipitados contienen además As^{5+} que también se libera en solución, aumen-

tando por tanto la proporción de As^{5+} y Fe^{3+} frente a sus especies reducidas. En otoño, cuando empieza la época de lluvias, el efecto de dilución produce un leve aumento en el pH que origina la precipitación de los oxihidróxidos férricos en solución y la consecuente adsorción del As^{5+} , de forma que las especies predominantes en solución son las reducidas.

Considerando solo las muestras tomadas de los arroyos más alejados de los focos contaminantes se observa que en el mes de julio el 18% del arsénico en solución es As^{3+} frente a un 82% de As^{5+} . Sin embargo, en el mes de noviembre la especie predominante en solución es la más tóxica del As, representado el 70% del total frente a un 30% de As^{5+} .

Conclusiones

Durante los meses de julio y noviembre de 2003 se analizó en la cuenca del río Odiel el contenido de las especies solubles inorgánicas de Fe y As, con objeto de estudiar la relación existente entre ellas. En las muestras procedentes de arroyos próximos a los focos de contaminación, en ambos periodos, las especies dominantes son las oxidadas, mientras que en las muestras de arroyos menos afectados se observa un comportamiento estacional, predominando las especies oxidadas en la estación seca y las reduci-

das en la estación húmeda. Aunque en la estación húmeda las concentraciones totales de Fe y As son menores que en la seca, la toxicidad de las aguas es mayor ya que aumenta la proporción de la especie más tóxica del As y su movilidad, llegando incluso a estar presente en la parte más baja de la cuenca.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Educación y Ciencia a través del proyecto REN2003-09590-C04-03 y la Acción Integrada Hispano-Francesa HF2002-0060.

Referencias

- Bohari, Y., Astruc, A., Astruc, M. y Cloud, J. (2001). *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 16, 774-778.
- Borrego, J., Morales, J.A. y Pendón, J.G. (1992). *Geogaceta*, 11, 125-127.
- Casiot, C., Leblanc, M., Bruneel, O., Personné, J.C., Koffi, K. y Elbaz-Poulichet, F. (2003). *Aquatic Geochemistry*, 9, 273-290.
- Dixit, S. y Hering, J.G. (2003). *Environmental Science Technology*, 37, 4182-4189.
- ITGE (1993). *Atlas Hidrogeológico de la provincia de Huelva*. Ed. Diputación Provincial de Huelva.
- Leblanc, M., Morales, J.A., Borrego, J. y Elbaz-Poulichet, F. (2000). *Economic Geology*, 95, 655-662.
- McCleskey, R.B., Nordstrom, D.K., Maest, A.S. (2004). *Applied Geochemistry*, 19, 995-1009.
- Nieto, J.M., Nocete, F. y Sáez, R. (2001). *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*, 24A, 109-110.
- Olias, M., Nieto, J.M., Sarmiento, A.M., Cerón, J.C. y Cánovas, C.R. (2004). *Science of the Total Environment*, 333, 267-281.
- Phillips, S.E. y Taylor, M.L. (1976). *Applied and Environmental Microbiology*, 32, 393-399.
- Rodier, J., Broutin, J.P., Chambon, P., Champsaur, H., y Rodi, L. (1996). En: *L'analyse de l'eau*. Dunod.
- Sarmiento, A.M. y Nieto, J.M. (2003). *Geogaceta*, 34, 207-210.
- Zanker, H., Moll, H., Richter, W., Brendler, V., Hennih, C., Reich, T., Kluge, A. y Huttin, G. (2002). *Applied Geochemistry*, 17, 633-648.