



EVOLUCIÓN HIDROQUÍMICA DURANTE LA NEUTRALIZACIÓN ESTUARINA DE AGUA FLUVIAL AFECTADA POR DRENAJE ÁCIDO DE MINA

Ainhoa Salvador Vides

Trabajo entregado para la obtención del grado de
Máster en Tecnología Ambiental
Modalidad: Investigación

Septiembre / 2022

Directores:

Dr. Juan Pedro Bolívar Raya

Dr. José Luis Guerrero Márquez

El **Dr. Juan Pedro Bolívar Raya**, DNI: 30451377K y Director del Centro de Investigación en Recursos Naturales, Salud y Medio Ambiente (RENSMA), de la Universidad de Huelva, y el **Dr. José Luis Guerrero Márquez**, DNI: 49060965-X y becario postdoctoral Margarita Salas.

INFORMAN:

Que el trabajo titulado “**EVOLUCIÓN HIDROQUÍMICA DURANTE LA NEUTRALIZACIÓN ESTUARINA DE AGUA FLUVIAL AFECTADA POR DRENAJE ÁCIDO DE MINA**” presentado por **Doña Ainhoa Salvador Vides**, con **D.N.I.: 49109881M**, ha sido realizado en el “**Departamento de Ciencias Integradas**”, bajo nuestra dirección, y autorizamos su presentación y defensa como **Trabajo Fin de Máster** (Modalidad: Trabajo de Investigación), para el Máster Universitario en Tecnología Ambiental de la Universidad de Huelva.

En Huelva, a 13 de septiembre de 2022

BOLIVAR RAYA JUAN PEDRO - 30451377K
Firmado digitalmente por BOLIVAR RAYA JUAN PEDRO - 30451377K
Fecha: 2022.09.15 11:45:08 +02'00'

GUERRERO MARQUEZ JOSE LUIS - 49060965X
Firmado digitalmente por GUERRERO MARQUEZ JOSE LUIS - 49060965X
Fecha: 2022.09.13 10:07:39 +02'00'

Fdo.: Juan Pedro Bolívar Raya – José Luis Guerrero Márquez

RESUMEN

El drenaje ácido de mina es uno de los principales problemas de contaminación hídrica a nivel global. En Huelva, se tiene un notable ejemplo de este problema ambiental, que se manifiesta principalmente en la contaminación de los ríos Tinto y Odiel, siendo el primero el más gravemente afectado. Debido a ello, el río Tinto presenta condiciones fisicoquímicas extremas, especialmente una enorme acidez ($\text{pH} = 1.5-4$), que permiten que la gran carga contaminante que recibe, principalmente polimetálica, viaje en disolución hasta alcanzar su estuario. En este momento se produce un fuerte gradiente de pH en la zona de mezcla estuarina, debido a la neutralización de las aguas ácidas fluviales con agua marina, y la consecuente precipitación de metales y otros contaminantes que pasan de la fase disuelta a la particulada. Teniendo en cuenta lo anterior, en este trabajo se analiza en condiciones de laboratorio la evolución hidroquímica durante la mezcla del agua del río Tinto con agua marina, con el objeto de simular las condiciones y procesos hidroquímicos que tienen lugar en el estuario de Huelva. Además, también se estudió la neutralización de estas aguas con una base fuerte, NaOH (0.1 M), para comparar y facilitar la interpretación de los resultados.

En primer lugar, se obtuvieron de curvas de valoración con agua de mar y con NaOH (0.1 M) para identificar las principales especies ácidas que hay en el agua del río Tinto, así como la proporción de neutralizante/agua ácida necesaria para alcanzar los diferentes valores de pH. A partir de estos datos se realizó una reacción de neutralización directa del agua del río Tinto con agua de mar y con NaOH (0.1 M) para estudiar la evolución hidroquímica durante la neutralización estuarina llevando las mezclas a los valores de pH previamente seleccionados. Como resultado de los experimentos de neutralización, para cada valor de pH alcanzado, se obtuvo un precipitado y una disolución que fueron analizados mediante ICP-OES, ICP-MS y cromatografía iónica.

Los resultados de las curvas de valoración permitieron identificar tres tampones relacionados con la hidrólisis del: 1) Fe^{3+} , 2) Al^{3+} y 3) Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} y/o Fe^{2+} . Estos tampones ocurren a diferentes pH dependiendo del neutralizante usado, en nuestro caso NaOH (0.1 M) y AM. Es destacable que la cantidad de NaOH (0.1 M) es unas 60 veces menor que la de agua marina necesaria para alcanzar la neutralización de las aguas del río Tinto.

Se observan elementos conservativos hasta pH neutro (Ca, K, Na, S, Ba, Rb, Sr y Mg), los cuales no van a ligarse con los sedimentos de la Ría de Huelva. Por otra parte, el Mn, Ni, Zn y Cd permanecen en su mayor parte en disolución hasta pH neutro, oscilando entre un 60% y 80% de su cantidad inicial. El Fe y As parecen precipitar a $\text{pH} < 4$, aunque este último se redisuelve progresivamente a medida que aumenta el pH. El Al precipita bruscamente a $\text{pH} = 4-5$, comportamiento parecido al observado con el U lo cual sugiere la coprecipitación de este último. Otros elementos como el Y y el Cu comienzan a precipitar a $\text{pH} \approx 5$ hasta alcanzar una precipitación casi total a $\text{pH} \approx 7$. Finalmente, otros contaminantes como el Pb y Th precipitan progresivamente a medida que aumenta el pH, pero se mantienen en torno a un 50% y un 20% en disolución a pH neutro, respectivamente.

ABSTRACT

Acid mine drainage is one of the main water pollution problems worldwide. In Huelva there is a notable example of this environmental problem, which is mainly manifested in the contamination of the Tinto and Odiel rivers, the former being the most seriously affected. Due to this, the Tinto river presents extreme physicochemical conditions, especially an enormous acidity ($\text{pH} = 1.5-4$), which allows the large pollutant load it receives, mainly polymetallic, to travel in solution until it reaches the estuary. At this point a strong pH gradient occurs in the estuarine mixing zone, due to the neutralization of acidic river water with seawater, and the consequent precipitation of metals and other pollutants that pass from the dissolved to the particulate phase. Considering the above, in this work the hydrochemical evolution during the mixing of the Tinto river water with seawater is analyzed under laboratory conditions, in order to simulate the hydrochemical conditions and processes that take place in the Huelva estuary. In addition, the neutralization of these waters with a strong base, NaOH (0.1 M), was also studied to compare and facilitate the interpretation of the results.

First, titration curves were obtained with seawater and NaOH (0.1 M) to identify the main acidic species present in the water of the Tinto river, as well as the ratio of neutralizer/acid water necessary to reach the different pH values. From these data, a direct neutralization reaction of Tinto river water with seawater and NaOH (0.1 M) was performed to study the hydrochemical evolution during estuarine neutralization bringing the mixtures to the previously selected pH values. As a result of the neutralization experiments, for each pH value reached, a precipitate and a solution were obtained and analyzed by ICP-OES, ICP-MS and ion chromatography.

The results of the titration curves allowed the identification of three buffers related to the hydrolysis of: 1) Fe^{3+} , 2) Al^{3+} and 3) Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} and/or Fe^{2+} . These buffers occur at different pH depending on the neutralizer used, in our case NaOH (0.1 M) and AM. It is noteworthy that the amount of NaOH (0.1 M) is about 60 times less than the amount of seawater required to achieve neutralization of the Tinto river water.

Conservative elements are observed up to neutral pH (Ca, K, Na, S, Ba, Rb, Sr and Mg), which will not bind with the sediments of the Huelva Estuary. On the other hand, Mn, Ni, Zn and Cd remain mostly in solution up to neutral pH, ranging between 60% and 80% of their initial amount. Fe and As appear to precipitate at $\text{pH} < 4$, although the latter progressively re-dissolves as pH increases. Al precipitates sharply at $\text{pH} = 4-5$, behavior similar to that observed with U suggesting co-precipitation of the latter. Other elements such as Y and Cu begin to precipitate at $\text{pH} \approx 5$ until reaching almost total precipitation at $\text{pH} \approx 7$. Finally, other contaminants such as Pb and Th precipitate progressively as pH increases but remain around 50% and 20% in solution at neutral pH, respectively.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. OBJETIVOS	5
2.1. Objetivo general.....	5
2.2. Objetivos específicos	5
3. MATERIALES Y MÉTODOS	6
3.1. Muestreo y pretratamiento de muestras.....	6
3.2. Diseño experimental	7
3.2.1. Curvas de valoración.....	7
3.2.2. Experimentos de neutralización.....	8
3.2.3. Medida de la masa de los precipitados.....	9
3.3. Técnicas de medida.....	10
3.3.1. ICP-OES/MS	10
3.3.2. Cromatografía Iónica.....	11
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	11
4.1. Curvas de valoración	12
4.2. Experimentos de neutralización	15
4.2.1. Evolución de los parámetros fisicoquímicos	15
4.2.2. Evolución hidroquímica	20
5. CONCLUSIONES.....	30
6. REFERENCIAS.....	31
6.1. Libros, revistas y artículos científicos.....	31
6.2. Otras referencias	34
7. ANEXOS	35
7.1. Anexo I	35
7.2. Anexo II.....	40

ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS

Figura 1. Red fluvial de los ríos Tinto y Odiel, mostrando los cursos afectados por drenaje ácido de mina y la situación de las principales minas (Olías et al., 2008).....	3
Figura 2. Ubicación de la zona de muestreo vista desde el Google Earth con foto al detalle del muestreo en el río Tinto realizado el 30/10/20.	6
Figura 3. Ubicación de la zona de muestreo vista desde el Google Earth con foto al detalle del muestreo en el Dique Juan Carlos I (Huelva) el 30/10/20.....	7
Tabla 1. Parámetros fisicoquímicos medidos en el laboratorio el 15/12/20.....	8
Figura 4. Esquema del proceso de neutralización con agua de mar y con NaOH (0.1 M).....	9
Tabla 2. Parámetros fisicoquímicos medidos <i>in situ</i> el 30/10/2020.	11
Figura 5. A) Curva de valoración obtenida del RT con NaOH (0.1 M). B) Curva de valoración del RT obtenida con AM. El eje OX es el cociente de volúmenes.....	13
Figura 6. Curva para la valoración típica de un agua de mina ácida (Modificado de Sánchez-España, 2007).....	14
Figura 7. A) Curva de evolución del pH durante la neutralización del RT con NaOH (0.1 M). B) Curva de evolución del pH durante la neutralización del RT con AM.	16
Figura 8. A) Curva de evolución de CE (mS/cm) vs pH con NaOH (0.1 M). B) Curva de evolución de CE (mS/cm) vs pH con AM.....	17
Figura 9. A) Curva de evolución de Eh (mV) vs pH con NaOH (0.1 M). B) Curva de evolución de Eh (mV) vs pH con AM.	18
Figura 10. A) Curva de evolución de masa del precipitado (g) vs pH con NaOH (0.1 M). B) Curva de evolución de masa del precipitado (g) vs pH con AM.....	20
Tabla 3. Concentraciones iniciales del RT y del AM de las especies seleccionadas.	21
Tabla 4. Concentraciones de las especies seleccionadas para NaOH (0.1 M).	22
Tabla 5. Concentraciones de las especies seleccionadas para AM.	23

Figura 11. Curvas de evolución de la FD con NaOH (0.1 M) de los elementos seleccionados con el aumento del pH.....	26
Figura 12. Curvas de evolución de la FD con AM de los elementos seleccionados con el aumento del pH.....	28
Tabla A1. Cociente de NaOH (0.1 M)/RT usada para la obtención de la curva de valoración pH vs NaOH (0.1 M)/RT.	35
Tabla A2. Cociente de AM/RT usada para la obtención de la curva de valoración pH vs AM/RT.	36
Tabla A3. Evolución de los parámetros fisicoquímicos durante la neutralización con NaOH (0.1 M).	37
Tabla A4. Evolución de los parámetros fisicoquímicos durante la neutralización con AM.....	38
Tabla A5. FD de los elementos seleccionados para NaOH (0.1 M).	38
Tabla A6. FD de los elementos seleccionados para AM.....	39
Figura A1. Filtrado de muestras. A) agua de mar y B) agua río Tinto...	40
Figura A2. Dispositivo experimental llevado a cabo para la valoración del RT con AM y con NAOH (0.1 M).	40
Figura A3. Medida de los valores de pH tras 24 horas de estabilización, con el pH-metro, donde se observan las dos fases, con el precipitado en el fondo.	41
Figura A4- ICP-OES Jobin Yvon Ultima 2.	41
Figura A5. Cromatógrafo iónico DIONEX DX120.	41

ÍNDICE DE ACRÓNIMOS Y ABREVIATURAS

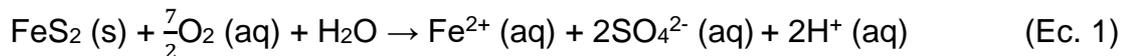
ABREVIATURA	SIGNIFICADO
DAM	Drenaje ácido de mina
FPI	Faja Pirítica Ibérica
S	Fase sólida
AQ	Fase acuosa
FIG	Figura
RT	Río Tinto
AM	Agua de mar
CE	Conductividad Eléctrica
ORP	Potencial de Oxidación-Reducción
T	Temperatura
EH	Potencial relativo al Electrodo de Hidrógeno
ICP	Plasma de acoplamiento inductivo
ICP-OES	Espectrómetro de emisión óptica
ICP-MS	Espectrómetro de masa
EC	Ecuación
M	Masa
FD	Fracción disuelta
LD	Límite de detección

1. INTRODUCCIÓN

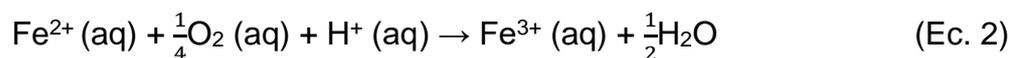
El drenaje ácido de mina (DAM) es un fenómeno que se produce durante la meteorización de grandes cantidades de minerales de sulfuros metálicos en condiciones aerobias, es decir, bajo la acción de agua y oxígeno junto con la acción catalizadora de bacterias (Aduvire, 2006). Los sulfuros son estables e insolubles bajo las condiciones reductoras del subsuelo, pero debido a la exposición a los agentes atmosféricos se desestabiliza su estructura mediante reacciones de oxidación. El agente oxidante para que se produzca este proceso puede ser el oxígeno (O₂) o el hierro férrico (Fe³⁺), ya que el primero genera una oxidación directa de la pirita formando el ion férrico, el cual genera una oxidación indirecta de los sulfuros originales a Fe²⁺ (Olías et al., 2010).

El DAM origina la acidificación de las aguas afectadas debido a la liberación de iones H⁺, así como el incremento de las concentraciones de sulfatos (SO₄²⁻) y hierro ferroso (Fe²⁺), además de otros elementos accesorios, obteniéndose un lixiviado muy tóxico y con elevada capacidad contaminante.

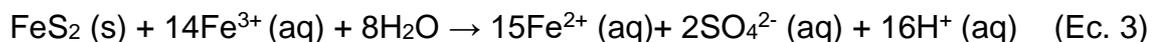
Las reacciones químicas más relevantes involucradas en la generación del DAM se muestran a continuación (Ec. 1-3) (Nordstrom y Alpers, 1999):



En condiciones de superficie y debido al contacto con el oxígeno, el hierro ferroso (Fe²⁺) se oxida a férrico (Fe³⁺) (Ec. 2):



La oxidación indirecta implica la acción de hierro férrico (Fe³⁺) como agente oxidante (Ec. 3):



A valores de pH inferiores a 3 el Fe³⁺ suele permanecer en disolución, pero a pH superiores precipita como hidróxido férrico (Fe(OH)₃), generando más acidez y evitando así que se reduzca la acidez del medio, es decir, produce un efecto tampón sobre el medio acuoso hasta que se consume la mayoría del ion férrico presente. Las reacciones de precipitación del Fe³⁺ como hidróxido (Ec. 4-5) se denominan hidrólisis del agua (Ec. 6) y se esquematiza en las siguientes reacciones:



Además, también se produce la oxidación de otros sulfuros (de Cu, Zn, etc.), por lo que se liberan una gran cantidad de metales pesados y metaloides (As, Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn, etc.), algunos de ellos extremadamente tóxicos (Olías et al., 2008). Cabe destacar, como se ha señalado anteriormente, que la precipitación del $\text{Fe}(\text{OH})_3$ produce un tamponamiento de pH a valores próximos a 3.0, es decir, cuando un lixiviado ácido se une a un curso de agua natural, mientras exista Fe^{3+} disuelto se produce la precipitación del Fe^{3+} y el pH se mantiene aproximadamente constante. De esta forma, la concentración de Fe va disminuyendo, pero el pH apenas varía si existe Fe^{3+} disuelto por encima de un umbral, que lo determina el producto del hidróxido férrico (Olías et al., 2010). El DAM es uno de los principales problemas ambientales causados por la minería de sulfuros (Akcil y Koldas, 2006), siendo causante de la contaminación y degradación de aguas subterráneas, arroyos, ríos y cuencas hidrográficas completas.

Una de las mayores regiones metalogénicas de sulfuros masivos del mundo se localiza en el suroeste de la península ibérica; la denominada Faja Pirítica Ibérica (FPI). La FPI se extiende desde el sureste de España hasta el oeste de Portugal, atravesando el norte de la provincia de Huelva. La FPI tiene una longitud de más de 200 km, una anchura de en torno a 40 km y unas reservas estimadas alrededor de 1700 Mt de mena de sulfuro (Sáez et al., 1999).

Los trabajos mineros en esta región datan del año 2500 A.C., aunque la explotación a gran escala de estos depósitos tuvo lugar durante los siglos XIX y XX (Leblanc et al., 2000). Los depósitos de sulfuros están principalmente compuestos por pirita (FeS_2 , > 90% del volumen total), y cantidades variables de esfalerita (ZnS), calcopirita (CuFeS_2) y galena (PbS) (Sáez et al., 1999). La intensa actividad minera en la FPI y el actual abandono de la mayor parte de las minas que fueron explotadas en el pasado, así como la gran cantidad de escombreras no restauradas existentes a lo largo de la FPI, ha favorecido la generación de numerosos focos de contaminación por DAM, tanto puntual como difusa. Estas aguas generan afluentes contaminados (Fig. 1) que finalmente desembocan en los dos principales ríos que drenan la FPI, los ríos Tinto y Odiel, generando un fuerte impacto ambiental debido a la acidificación y contaminación de sus aguas (Sánchez-España et al., 2005b).

El Río Tinto tiene longitud de 101 km y su cuenca cubre un área de 1600 km², mientras que el Odiel tiene 140 km de longitud y una cuenca de 2300 km². Estos ríos se unen en su tramo final en un estuario común, la denominada Ría de Huelva, que finalmente desemboca en el Océano Atlántico.

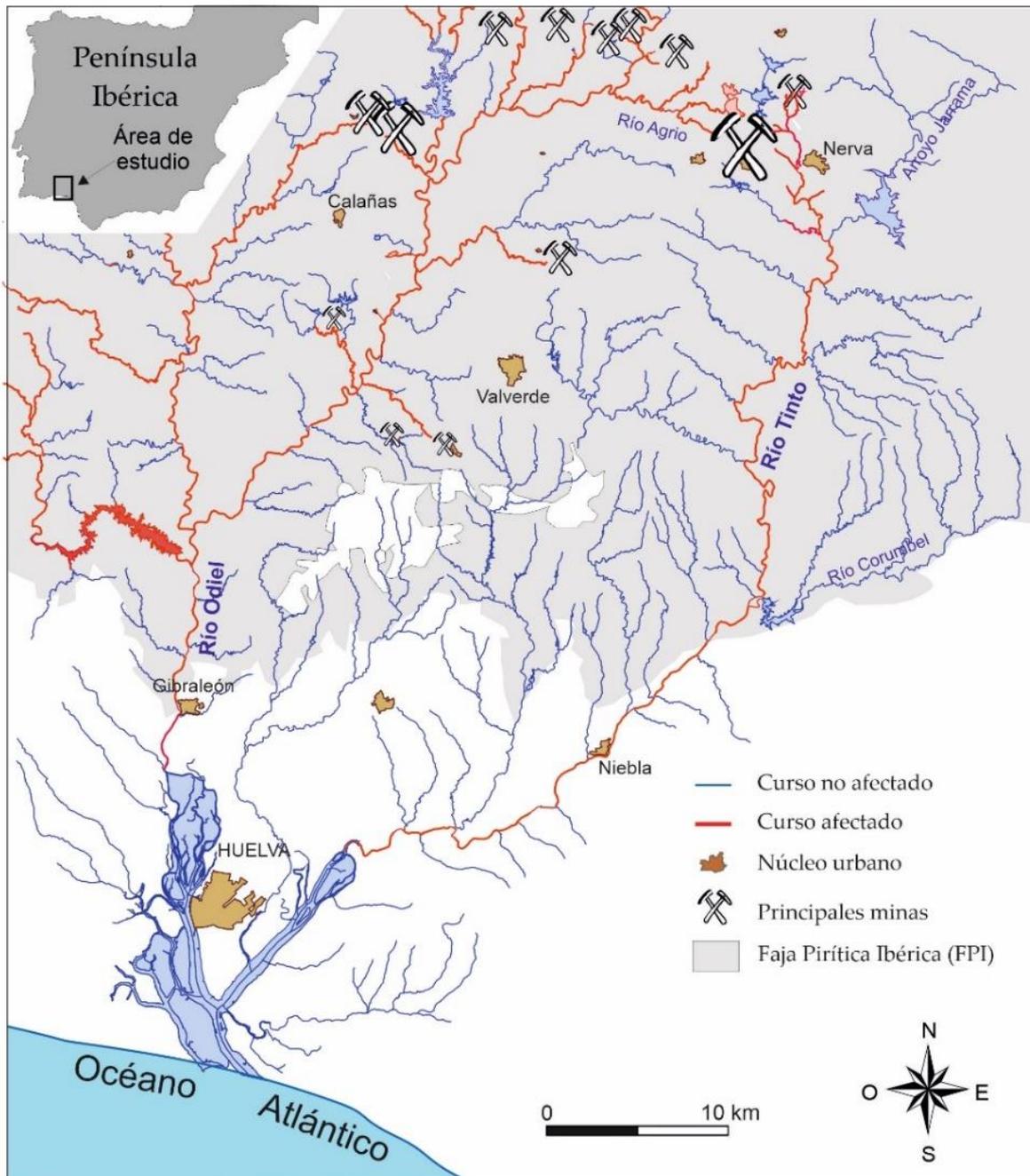


Figura 1. Red fluvial de los ríos Tinto y Odiel, mostrando los cursos afectados por drenaje ácido de mina y la situación de las principales minas (Olías et al., 2008).

El DAM confiere condiciones fisicoquímicas extremas a los ríos Tinto y Odiel, las cuales mantienen en disolución altas concentraciones de metales, metaloides (Cánovas et al., 2007; Nieto et al., 2007; Hierro et al., 2014), y radionucleidos (Hierro et al., 2013a; Guerrero et al., 2021). Cuando estos contaminantes llegan a la Ría de Huelva se produce una mezcla de aguas con muy distintas características fisicoquímicas, produciéndose una precipitación importante de una parte de estos contaminantes en el estuario (Vicente-Martorell et al., 2009; Cánovas et al., 2010).

Las diferencias entre los parámetros fisicoquímicos de las aguas fluviales y marinas producen una fuerte subida de pH en la zona de mezcla del agua fluvial con la

estuarina debido a la neutralización de estas aguas ácidas, con la consiguiente precipitación de una fracción importante se la carga contaminante disuelta en el agua de los ríos (Achterberg et al., 2003; Braungardt et al., 2003; Hierro et al., 2013a, 2014).

Es importante considerar que el proceso de mezcla no ocurre en un punto estático. Se ha demostrado un desplazamiento espacial, y mientras que en la estación seca esta mezcla tiene lugar hacia zonas más internas del estuario, durante la estación húmeda este proceso se desplaza a sectores más cercanos a la costa (Carro et al., 2011). Teniendo en cuenta lo anterior, el interés de este estudio se basa en conocer cómo se comportan los contaminantes durante el proceso de neutralización estuarina del agua fluvial afectada por DAM.

Existen trabajos donde se han realizado experimentos de neutralización estuarina de efluentes ácidos contaminados que tienen cierta similitud con el DAM. Por ejemplo, en el estudio de Guerrero et al. (2021), se analizó la neutralización de los lixiviados ácidos de un residuo industrial denominado fosfoyeso con agua de mar mediante experimentos de laboratorio que permitieron conocer el comportamiento de los principales contaminantes de estos lixiviados ácidos cuando son liberados en entornos estuarinos. Centrándonos en el DAM, existen autores que han estudiado el comportamiento de los elementos durante la neutralización en sistemas afectados por DAM, como el de Totsche et al. (2003) que estudiaron en el laboratorio los mecanismos de amortiguación de los lagos mineros ácidos a cielo abierto. Sánchez-España et al. (2006), examinaron en laboratorio la eliminación de metales disueltos durante la oxidación y neutralización de cinco lixiviados contaminados por DAM. Quispe (2008), que realizó un estudio sobre la neutralización y retención de metales en DAM de la FPI con residuos de la industria papelera de Huelva. Sapsford et al. (2015), analizaron la interacción del DAM de Parys Mountain (Reino Unido) y el agua de mar para su uso como reactivo en el tratamiento del agua de mina. Asta et al. (2015) proporcionaron datos geoquímicos de la Ría de Huelva durante un medio ciclo de mareas para identificar y cuantificar los principales procesos que ocurren en un estuario afectado por DAM. Yazbek et al. (2020) investigaron la especiación y el transporte de metales a lo largo de gradientes redox y de pH y en función de la descarga en una corriente afectada por DAM. Sin embargo, se ha estudiado poco el proceso de neutralización con agua de mar, por lo que en este trabajo se estudia la evolución hidroquímica de la mezcla de agua fluvial contaminada por DAM con agua marina.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo general

El principal objetivo de este trabajo es analizar la evolución hidroquímica durante la mezcla del agua del río Tinto, afectada por drenaje ácido de mina, con agua marina simulando las condiciones y procesos que tienen lugar en el estuario de Huelva.

2.2. Objetivos específicos

Para alcanzar el objetivo específico de este trabajo se han seguido los siguientes objetivos secundarios:

1. Diseñar y realizar los muestreos y pretratamiento de las muestras recogidas.
2. Obtener las curvas de valoración del agua del río Tinto con agua de mar y con una base fuerte (NaOH (0.1 M)).
3. Obtener las curvas de neutralización del agua del río Tinto con una base fuerte (NaOH (0.1 M)) para analizar las especies ácidas relevantes del medio.
4. Diseñar, poner a punto y realizar los experimentos de neutralización del agua del río Tinto con agua de mar para diferentes valores de pH.
5. Analizar la concentración de las especies químicas en las mezclas resultantes para los diferentes valores de pH establecidos en los experimentos de neutralización.
6. Analizar e interpretar los datos obtenidos para establecer el comportamiento de las especies químicas durante la neutralización del agua afectada por DAM con agua de mar.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. Muestreo y pretratamiento de muestras

El día 30 de octubre del 2020 se recogió una muestra de agua del río Tinto (RT) de 50 L y se almacenó en una garrafa previamente esterilizada. Esta muestra se tomó en las inmediaciones del puente Romano del pueblo de Niebla (Fig. 2), cuya latitud y longitud son $37^{\circ} 21' 58,01''$ N, $6^{\circ} 40' 18,70''$ O, respectivamente. El muestreo coincide con el final de la época seca y justo después de las primeras lluvias del año hidrológico, que es cuando se alcanza la máxima concentración de contaminantes debido a la disolución de las sales y eflorescencias que precipitan durante el verano (Cánovas et al., 2007). Por otro lado, el lugar fue seleccionado debido a que presenta importante contaminación por DAM y es la zona final del sector fluvial del río Tinto, ya que a partir de este punto aumenta gradualmente su influencia marina alterando sus características a medida que se avanza hacia su desembocadura.



Figura 2. Ubicación de la zona de muestreo vista desde el Google Earth con foto al detalle del muestreo en el río Tinto realizado el 30/10/20.

También, se recogió agua de mar (AM) en el Dique Juan Carlos I (Huelva) (Fig. 3), en la misma fecha. Concretamente, dicho muestreo se llevó a cabo en la latitud $37^{\circ} 14' 53,07''$ N y longitud $6^{\circ} 48' 03,03''$ O.



Figura 3. Ubicación de la zona de muestreo vista desde el Google Earth con foto al detalle del muestreo en el Dique Juan Carlos I (Huelva) el 30/10/20.

A ambas muestras se le midieron *in situ* los parámetros fisicoquímicos tales como el pH, la Conductividad Eléctrica (CE), el Potencial de Oxidación-Reducción (ORP) y la Temperatura (T), con un multímetro portátil Hanna HI98195, que consta de una sonda multiparamétrica pH/EC/T HI7698195. El sensor de pH/ORP utilizado (ref. HI7698194-1) utiliza un electrodo de referencia de Ag/AgCl en electrolito de gel. El equipo se calibró antes del muestreo. Los valores del ORP obtenidos en campo y en el laboratorio durante la realización de experimentos se corrigieron para estandarizarlo en referencia al Electrodo de Hidrógeno (Eh) de acuerdo con Nordstrom y Wilde (1998). Posteriormente, en el laboratorio se filtraron (Fig. A1 Anexo II) con filtros Millipore de nitrato de celulosa con una luz de poro de 0.8 μm para la eliminación de partículas o material en suspensión. Una vez filtradas, se tomó una alícuota de unos 100 mL de cada una de las muestras originales que fue acidificada a $\text{pH} < 2$ con HNO_3 concentrado para evitar la adsorción de metales hasta la medida. Por otra parte, el resto de la muestra se mantuvo inalterada.

3.2. Diseño experimental

3.2.1. Curvas de valoración

Una valoración ácido-base es un procedimiento analítico, cuyo objetivo es determinar la concentración de un analito con propiedades ácidas o básicas, utilizando una disolución valorada de una base o ácido, mediante una reacción de neutralización para formar una sal y agua. Para ello, se representa la curva de valoración que muestra la variación de pH durante el transcurso de la reacción ácido base (González, 2012). Además, las curvas de valoración (Totsche et al., 2006) nos proporcionan información sobre los diferentes sistemas tampones, o pares ácido-base, que ayudan a la comprensión de los procesos hidroquímicos que pueden darse en aguas superficiales.

En este trabajo, los experimentos han sido diseñados a partir de curvas de valoración para así ver el pH vs la cantidad de neutralizante empleado, que en este caso son el AM la cual posee como especie alcalina carbonato (HCO_3^{2-})/bicarbonato (HCO_3^-) (pH = 8) y por otro lado el NaOH (0.1 M) para observar cómo se comporta dicha curva con un base fuerte (pH = 13) y así después al hacerlo con AM es más fácil identificar las zonas de tamponamiento. Todo ello con el objeto de identificar las especies ácidas que hay en el agua del RT. En la figura A2 del Anexo II se muestra una fotografía del dispositivo experimental.

Para la realización de las curvas de valoración, primero se miden, nuevamente, los parámetros fisicoquímicos (Tabla 1) tanto de las muestras de RT y de AM, así como de la disolución previamente preparada de NaOH (0.1 M) para saber las condiciones iniciales del agua en el momento de realizar la experiencia. Cabe destacar que el neutralizante NaOH (0.1 M) presentaba un pH inicial de 12.8, que concuerda con el pH de su concentración 0.1 M (pH teórico = 13), así como que el pH del AM de 7.90 es el típico del agua marina.

Tabla 1. Parámetros fisicoquímicos medidos en el laboratorio el 15/12/20.

Muestra	pH	CE (mS/cm)	T (°C)
RT	2.31	6.43	16.7
AM	7.90	54.8	16.7
NaOH	12.8	22.0	16.7

Se parte de un volumen de 20 mL de RT para la curva con AM y de 50 mL para la de NaOH (0.1 M) y en una bureta de 50 mL se añade el neutralizante. A continuación, se añade gota a gota el AM o el NaOH (0.1 M) de la bureta mientras se agita de forma continua la mezcla. Con un pH-metro se mide en continuo el valor y se anota el volumen gastado. Una vez obtenido todos los resultados se representan las curvas de valoración de pH vs AM/RT y de pH vs NaOH (0.1 M)/RT, las cuales se presentan en el apartado 4.1.

3.2.2. Experimentos de neutralización

En este experimento se realizó una reacción de neutralización directa del agua del RT con AM y con NaOH (0.1 M), con el objetivo de estudiar la evolución hidroquímica durante la neutralización estuarina de agua fluvial afectada por DAM. Se diseñaron a partir de las curvas de valoración obtenidas en los experimentos anteriores, y de las cuales se obtuvieron la cantidad de AM y de NaOH (0.1 M) necesaria para lograr los valores de pH deseados. Para los experimentos de neutralización con AM se obtuvieron 14 muestras con diferentes valores de pH y 25 para el caso del NaOH (0.1 M), de las cuales fueron seleccionadas 5 y 8 respectivamente para su análisis químico.

Para realizar esta neutralización (Fig. 4) con AM y con NaOH (0.1 M) se parte de un volumen de 20 mL de RT para el caso del AM y de 100 mL para el de NaOH (0.1 M) y a continuación se añade la cantidad estimada de cada uno de los neutralizantes para llegar al pH deseado. Una vez mezcladas las cantidades determinadas a partir de las proporciones estimadas mediante las curvas de valoración se dejaron reposar las muestras durante 24 horas para alcanzar equilibrio químico (Fig. A3 Anexo II).

Posteriormente se filtran mediante vacío con filtros Millipore de nitrato de celulosa con $0.45\ \mu\text{m}$ de luz de poro para separar el precipitado de la fase disuelta. El procedimiento es realizado de forma no secuencial, es decir, para cada punto de pH se parte de una nueva alícuota de RT.



Figura 4. Esquema del proceso de neutralización con agua de mar y con NaOH (0.1 M).

3.2.3. Medida de la masa de los precipitados

Como resultado de los experimentos de neutralización, para cada valor de pH alcanzado, se obtuvo un precipitado y una disolución que posteriormente fueron analizados.

Previo al análisis, las muestras sólidas fueron secadas hasta peso constante para así poder conocer la masa de precipitado formada. Para ello, se tomaron los filtros que se iban a usar (filtros Millipore de nitrato de celulosa con una luz de poro de $0.45\ \mu\text{m}$), así como varios filtros de referencia (que se usaron como blanco). Luego, se secaron los filtros en la estufa durante 24 h a $40\ ^\circ\text{C}$, para eliminar la posible humedad que pudieran tener y después, se pusieron en el desecador durante otras 24 h, para que se equilibren, incluyendo los filtros de referencia.

Los filtros fueron pesados justo antes de realizar el filtrado, y una vez realizado el mismo se colocaron en la estufa a $40\ ^\circ\text{C}$ durante 3-4 días hasta alcanzar peso constante. Posteriormente, se guardaron de nuevo en el desecador por 24 h. Para finalizar, se pesaron todos los filtros y se calculó la masa de precipitado.

3.3. Técnicas de medida

3.3.1. ICP-OES/MS

El plasma de acoplamiento inductivo (ICP) es una técnica en la cual la muestra, en forma líquida, es transportada por medio de una bomba peristáltica hasta el sistema nebulizador donde es transformada en aerosol gracias a la acción de gas Argón (Ar). Dicho aerosol es conducido a la zona de ionización, que consiste en un plasma generado al someter un flujo de gas Ar a la acción de un campo magnético oscilante inducido por una corriente de alta frecuencia. En el interior del plasma se pueden llegar a alcanzar temperaturas de hasta 8000 K. Como técnicas de medida, se ha utilizado el ICP unido a un espectrómetro de emisión óptica (ICP-OES), y también a un espectrómetro de masa (ICP-MS).

En el caso de ICP-OES los átomos presentes en la muestra, que se encuentran en su estado fundamental, son excitados a estados energéticos superiores denominados estados excitados. Dichos átomos o iones excitados son inestables por lo que tienden a volver a su estado fundamental, devolviendo la energía absorbida en forma de radiaciones electromagnéticas de longitudes de onda características. Las frecuencias de las radiaciones emitidas están relacionadas directamente con la configuración electrónica y con la energía que proporciona la fuente de excitación. Cada elemento, por tanto, produce un conjunto de radiaciones a longitudes de onda fijas (líneas) que constituyen su espectro atómico característico. La intensidad de la radiación, que es proporcional a la concentración del elemento en la muestra, se recalcula internamente mediante un sistema almacenado de curvas de calibración, obteniendo así la concentración de cada elemento. La obtención de las concentraciones de los elementos mayoritarios en las muestras se llevó a cabo en el centro de investigación CIDERTA, en la Universidad de Huelva, mediante un ICP-OES Jobin Yvon Ultima 2 (Fig. A4 Anexo II). Los elementos obtenidos mediante esta técnica fueron los siguientes: Al, As, Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, S, Sr, Ti, V, Zn, Mo, Co, Cd y Si, cuyo límite de detección es de 1 ppm (= 1 mg/L). Cabe destacar que muchos de estos elementos están por debajo del límite de detección, es por ello que se midió por la técnica del ICP-MS.

En cuanto al ICP-MS los átomos presentes en la muestra son ionizados. El sistema de extracción recoge los iones generados en el plasma y los conduce a alto vacío, los iones pasan de estar a presión atmosférica a alto vacío. El analizador de masas es un sistema cuadrupolar que separa los iones por su relación masa/carga. Cada una de las masas sintonizadas llegan al detector donde se evalúa su abundancia en la muestra. Para la obtención de las concentraciones de los elementos traza mediante esta técnica se enviaron muestras a un laboratorio internacional acreditado, Actlabs, situado en Canadá.

El control de calidad aplicado en la medición mediante ICP-MS se llevó a cabo mediante la medición de un blanco cada 5 muestras y un material de referencia y un duplicado cada 10 muestras. Los límites de detección para esta técnica están entre 10 y 0.001 $\mu\text{g L}^{-1}$, dependiendo de cada elemento químico, que fueron los siguientes: Fe (10 $\mu\text{g L}^{-1}$), Mg (2 $\mu\text{g L}^{-1}$), Al (2 $\mu\text{g L}^{-1}$), Li (1 $\mu\text{g L}^{-1}$), Zn (0.5 $\mu\text{g L}^{-1}$), Ni (0.3 $\mu\text{g L}^{-1}$), Cu (0.2 $\mu\text{g L}^{-1}$), Mn (0.1 $\mu\text{g L}^{-1}$), Ba (0.1 $\mu\text{g L}^{-1}$), Sr (0.04 $\mu\text{g L}^{-1}$), As (0.03 $\mu\text{g L}^{-1}$), Cd

(0.01 $\mu\text{g L}^{-1}$), Pb (0.01 $\mu\text{g L}^{-1}$), Y (0.003 $\mu\text{g L}^{-1}$), Co (0.005 $\mu\text{g L}^{-1}$), Rb (0.005 $\mu\text{g L}^{-1}$), Cs (0.001 $\mu\text{g L}^{-1}$), Tl (0.001 $\mu\text{g L}^{-1}$), Th (0.001 $\mu\text{g L}^{-1}$) y U (0.001 $\mu\text{g L}^{-1}$).

De todos los elementos analizados se seleccionan los de mayor interés para el estudio, y se consideraron como mayoritarios aquellos que aparecen en concentraciones del orden de mg L^{-1} , mientras que los minoritarios en $\mu\text{g L}^{-1}$.

3.3.2. Cromatografía Iónica

Las concentraciones de los aniones cloruro (Cl^-) y sulfato (SO_4^{2-}) se determinaron mediante cromatografía iónica utilizando un equipo DIONEX DX120 equipada con una columna AS9-HC de 4x250 mm (IonPac) y una membrana supresora ASRS ULTRAIL de 4 mm (Fig. A5 Anexo II). Estos análisis se realizaron también en centro de investigación CIDERTA, donde los límites de detección fueron inferiores a 0.1 mg L^{-1} .

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tanto a la muestra de RT como a la de AM se le midieron *in situ* los parámetros fisicoquímicos. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Parámetros fisicoquímicos medidos *in situ* el 30/10/2020.

Muestra	pH	CE (mS/cm)	Eh (mV)	T (°C)
RT	2.21	6.38	857	17.0
AM	7.72	54.8	367	18.6

Cabe destacar la CE de la muestra de RT si la comparamos con ríos no contaminados por DAM localizados en la misma área geográfica, ya que por ejemplo el río Guadalquivir (Nacimiento en Sierra de Cazorla (Jaén)) presenta valores entre 1.0 y 1.5 mS/cm en la mayor parte de su recorrido, desde la desembocadura del Guadiana Menor a las proximidades de Sevilla (Moral, 2018). Otro río no perturbado con el que comparar es el Corumbel (Nacimiento en Montes del Cejo, Huelva) donde el valor medio de conductividad eléctrica es de 0.4 mS/cm (Pérez, 2021). Otros ejemplos de acuerdo con valores publicados por la Junta de Andalucía (2014), muestran valores de la CE medida *in situ* en la cabecera del río Guadalhorce (Nacimiento en Puerto de los Alazores (Granada)) de 0.49 mS/cm, en el Alto Guadalevín (Nacimiento en Parque natural de la Sierra de las Nieves (Málaga)) de 0.52 mS/cm y en el Alto Guadalfeo (Nacimiento en Sierra Nevada (Granada)) de 0.18 mS/cm. La CE del RT medida *in situ* en el presente trabajo es de 6.38 mS/cm, siendo este valor como mínimo 6 veces superior a la medida en ríos no contaminados. Este elevado valor corresponde posiblemente al alto contenido de iones y metales en solución, ya que el DAM origina lixiviados ácidos contaminantes con altas concentraciones de sulfatos y metales tales como Fe, Cu, Zn, Pb, Cd, Mn, As, etc.

El valor de CE medido *in situ* en el AM del presente trabajo es de 54.8 mS/cm debido a su alta salinidad. Dicho valor es similar a los observados para las aguas de mar de

las costas de Huelva y de otros lugares del mundo medidos en otros estudios, por ejemplo, el de Guerreo et al., (2021) cuya CE fue de 61.5 mS/cm.

Respecto al Eh, se observa el carácter muy oxidante del RT (857 mV) frente al AM (367 mV), esto es debido a que el RT son aguas extremadamente afectadas por la oxidación de sulfuros y muy ácidas.

4.1. Curvas de valoración

Después de obtener las curvas de valoración con sosa y con agua marina, los resultados (Tablas A1 y A2 del Anexo I) obtenidos se representan en la figura 5.A (NaOH (0.1 M)) y 5.B (AM).

Cabe destacar que las cantidades utilizadas de NaOH (0.1 M) y AM son diferentes, siendo necesaria menor cantidad de NaOH (0.1 M) que de AM para alcanzar valores semejantes de pH en cada etapa (Fig. 5), lo cual se debe a que la alcalinidad del agua marina (2.2 a 2.5 mEq/L de CaCO_3) es aproximadamente 50 veces inferior a la del NaOH usado (100 mEq/L). Hay que señalar además que mientras el pH del agua de mar está en torno a 8.0 el de la solución de NaOH se sitúa en torno a 13.0. Debido a ello, por ejemplo, para alcanzar pH = 7.0 en la curva de valoración con NaOH (0.1 M) se necesitaron 42 mL del neutralizante, mientras que en la curva de valoración con AM para alcanzar pH = 7.1 fueron necesarios 1250 mL, pese a que la cantidad de agua del RT usada fue 5 veces mayor en el caso del NaOH.

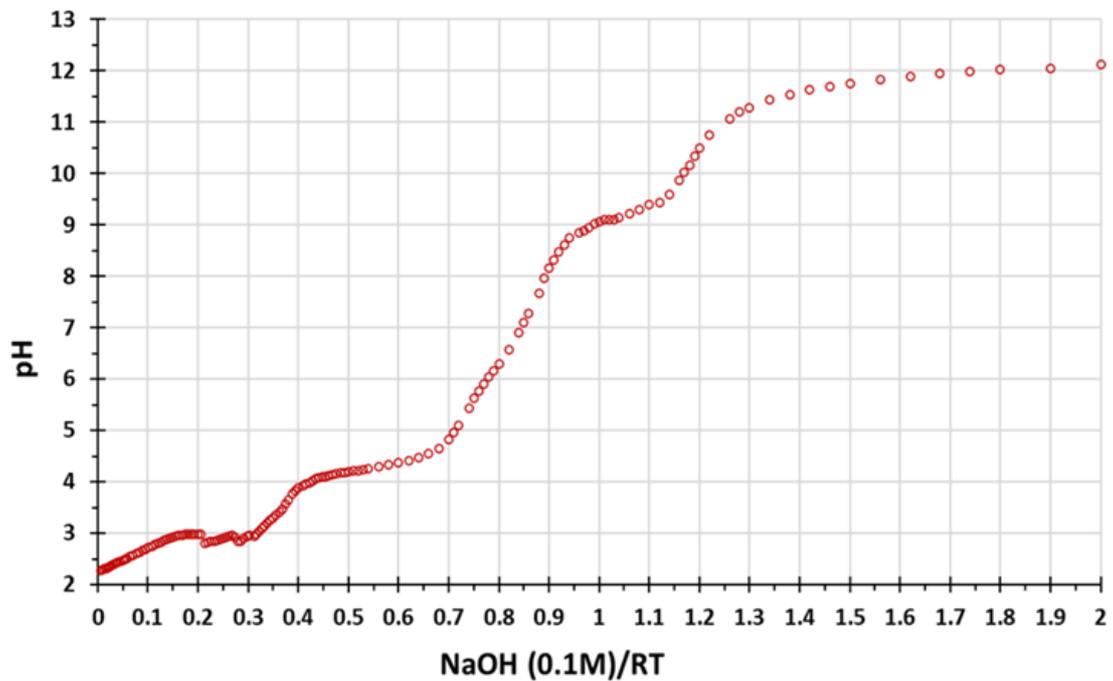
En la curva de valoración con NaOH (0.1 M) (Fig. 5.A) a pH = 2.8 comienza el tampón de Fe^{3+} , donde empieza a precipitar el Fe y el pH baja ligeramente al generarse protones H^+ (Ec. 6). Mientras que, en la curva de valoración con AM (Fig. 5.B) esto sucede a pH = 3.1. Esto ocurre ya que según va precipitando el sólido, el equilibrio del agua se desplaza hacia la derecha, es decir, se rompen moléculas de agua (hidrólisis del agua), y se generan H^+ en la misma cantidad de los añadidos de OH, manteniéndose así el pH casi constante. Por tanto, produciéndose un tamponamiento del medio.

Existe otro tampón a pH = 4.0 en la curva de valoración con NaOH (0.1 M) (Fig. 5.A), donde comienza el tampón de Al^{3+} , a medida que empieza a precipitar el Al. Mientras que, en la curva de valoración con AM (Fig 5.B) esto ocurre a pH = 4.8.

En la curva con NaOH (0.1 M) (Fig. 5.A), a partir de pH = 8.8 este sube de forma significativa a medida que se añade el neutralizante, pero luego la subida se ralentiza, lo que indica el comienzo del tampón de los hidróxidos metálicos de Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} y/o Fe^{2+} y debido a que a pH = 11.6 está llegando a un valor cercano al del propio neutralizante hace falta un gran volumen de este para aumentar el pH y por eso la subida de pH se frena de nuevo, decidiendo terminar ahí el experimento. Mientras que, en la curva realizada con AM (Fig. 5.B) el tampón del Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} y/o Fe^{2+} comienza a pH = 6.2. La curva con AM decide pararse a pH = 7.1, ya que el pH del AM medida en el estudio fue de 7.9, dado que el poder neutralizante del AM proviene de la presencia de iones de carbonatos y bicarbonatos.

Cabe destacar que la longitud de la meseta se relaciona con la cantidad que contiene la especie ácida que se está neutralizando, es por ello por lo que a pH altos esta es menos significativa, ya que la concentración de metales como el Zn, Cu, etc. es menor a la de Fe o Al.

A



B

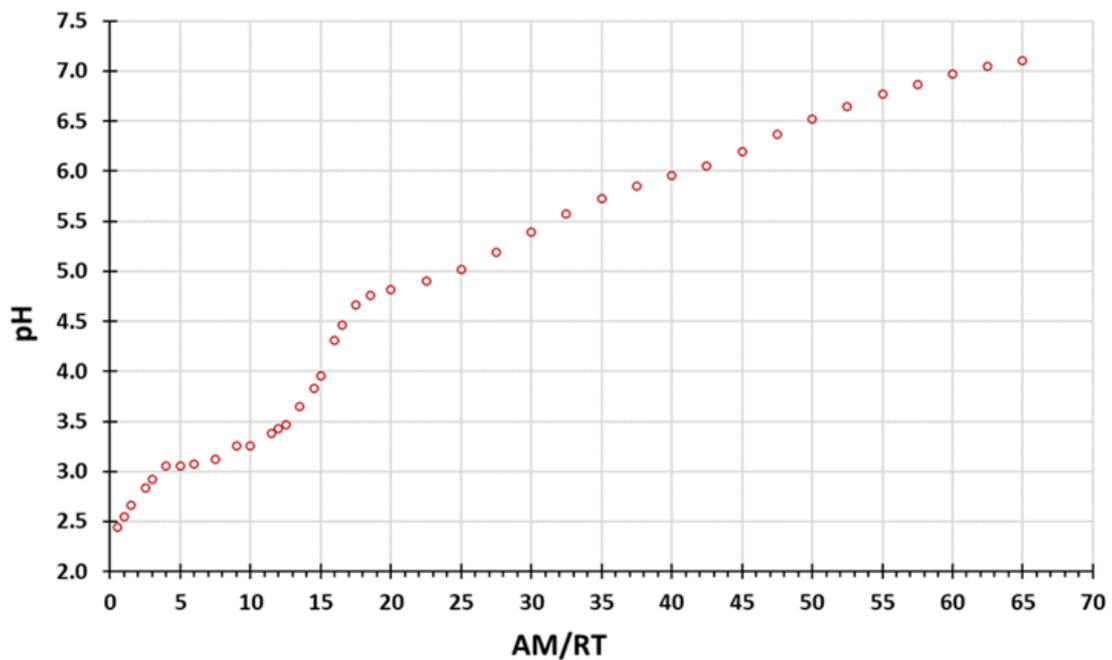


Figura 5. A) Curva de valoración obtenida del RT con NaOH (0.1 M). B) Curva de valoración del RT obtenida con AM. El eje OX es el cociente de volúmenes.

Para poder comparar e interpretar nuestros resultados, en la figura 6 se muestra una valoración típica de un agua afectada por DAM que contiene Fe(III) y Al, indicándose en ella los principales procesos que ocurren durante su neutralización. Esta curva muestra dos puntos de inflexión pronunciados a pH ~ 2.5 y 4.5. La acidez mineral liberada durante la hidrólisis de Fe(III) y Al, respectivamente, provoca un fuerte tamponamiento de las aguas. La existencia de mesetas a pH > 3.5 y > 5.0 sugieren que el Fe(III) y el Al han sido casi totalmente hidrolizados y precipitados dichos valores de pH. Esta curva, también, presenta una suave pendiente en el rango de pH = 5.0-9.0 lo que indica la hidrólisis progresiva de cationes metálicos presentes en las aguas, como Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} y/o Fe^{2+} (Sánchez-España, 2007). Todo ello se corresponde con lo observado en nuestros datos, confirmando las observaciones previas.

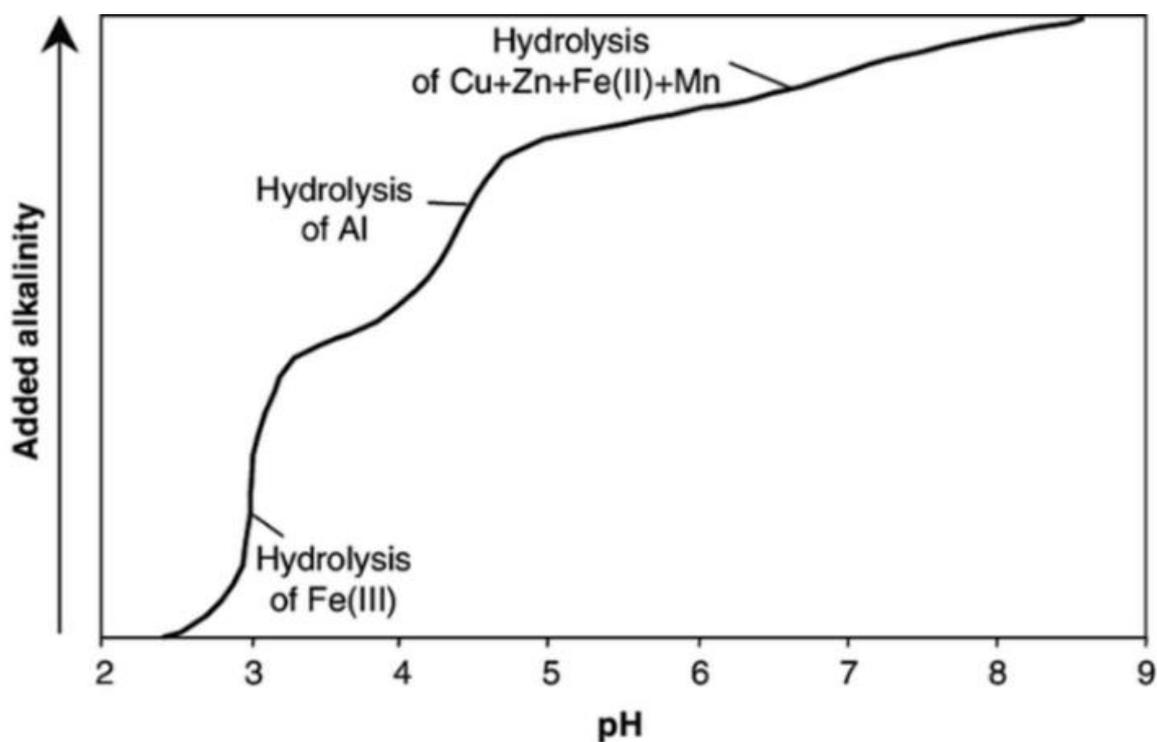


Figura 6. Curva para la valoración típica de un agua de mina ácida (Modificado de Sánchez-España, 2007).

De acuerdo con Sánchez-España et al., (2005a) y Molinas (2017), la schwertmannita ($\text{Fe}_{16}^{3+}(\text{OH},\text{SO}_4)_{12-13}\text{O}_{16}\cdot 10-12\text{H}_2\text{O}$) (pH = 2.5-5.5), y, en menor medida, la jarosita ($\text{KFe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$) (pH = 2.0), son las fases dominantes que controlan la solubilidad del Fe(III) en las soluciones afectadas por DAM. Mientras que, la solubilidad del Al está controlada, principalmente, por fases de Al amorfas a pobremente cristalinas como la basaluminita ($\text{Al}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_{10}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$). También, se demostró que la goethita ($\alpha \text{Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$) precipita coetáneamente con la schwertmannita, la ferrihidrita ($\text{Fe}_{10}^{3+}\text{O}_{14}(\text{OH})_2$) (pH = 5.0) y la jarosita en sistemas de DAM, pero este mineral no parece jugar un papel relevante en el control de la concentración de Fe(III) de las soluciones ácidas. Esto sugiere que la goethita debe considerarse mejor como un producto de transformación mineralógica de fases metaestables de Fe(III) (schwertmannita, ferrihidrita, jarosita) que un mineral precipitado directamente de las soluciones de AMD.

La basaluminita es el mineral que explica el comportamiento del Al de las soluciones ácidas, y es la que tiene el control de la concentración de Al en el rango de pH crítico de 4.0-5.0. Además, es la fase mineral más extendida y precipita de las soluciones de DAM a valores de pH de 5.0 o superiores (Sánchez-España et al., 2005a).

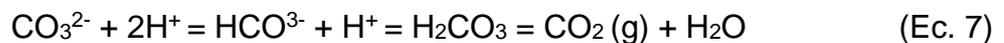
4.2. Experimentos de neutralización

4.2.1. Evolución de los parámetros fisicoquímicos

Las cantidades utilizadas de RT, NaOH (0.1 M) y AM para los experimentos de neutralización se encuentran en las Tablas A3 y A4 del Anexo I, así como, la masa (m) obtenida tras el filtrado de cada una de las disoluciones resultantes y los parámetros fisicoquímicos medidos en las mismas.

Cabe recordar que las muestras se dejaron equilibrar durante 24 h para alcanzar su equilibrio. Es por ello, la existencia de pequeñas variaciones respecto a las curvas obtenidas durante la valoración, es decir, para realizar las curvas de evolución (Fig. 7), éstas se realizaron para cada punto de forma separada y se recogió el precipitado formado por filtración.

En las figuras 7.A y 7.B se pueden observar que las curvas de experimentación del NaOH (0.1 M) y del AM, respectivamente, son muy diferentes, esto es debido a que el AM (Fig. 7.B) es una base débil donde el CO_3^{2-} actúa como neutralizante que se convierte en $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ según la ecuación de neutralización del carbonato (Ec. 7):



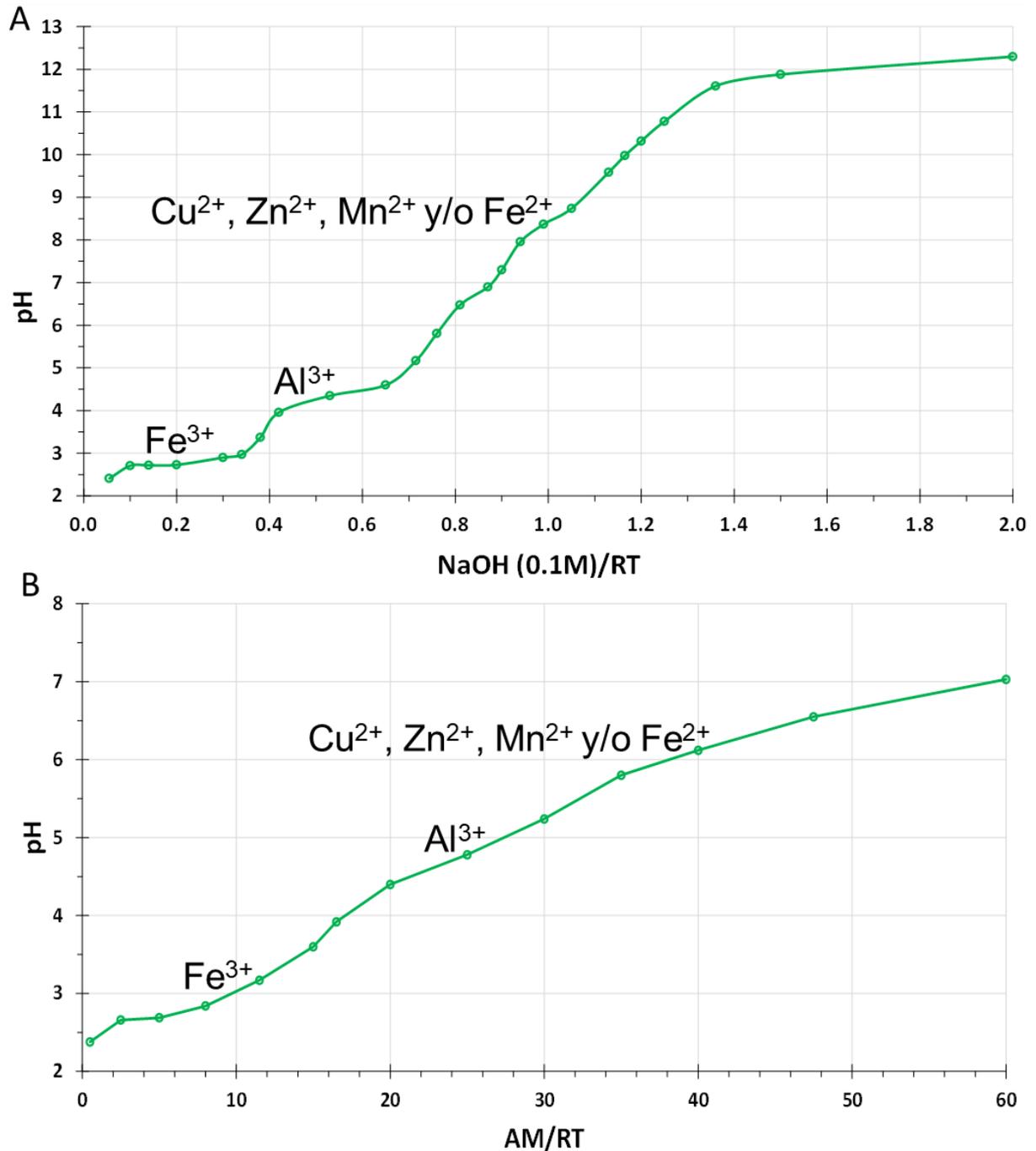


Figura 7. A) Curva de evolución del pH durante la neutralización del RT con NaOH (0.1 M). B) Curva de evolución del pH durante la neutralización del RT con AM.

Los valores de CE de las disoluciones resultantes no son constantes en ambos experimentos, lo que puede indicar que la concentración de especies disueltas cambia de forma significativa (Tablas A3 y A4 del Anexo I). En los experimentos con NaOH (0.1 M) (Fig. 8.A) la CE baja a medida que precipitan los elementos (principalmente el Fe) en el rango de pH de 2 a 3, entre pH = 4-10 se reduce muy poco, es decir, la precipitación disminuye y después a pH > 10.5 sube mucho debido al mayor aporte de NaOH (0.1 M). Mientras que, en los experimentos con AM (Fig. 8.B), la bajada de CE se da entre pH = 2.8 a 3.2. Este hecho coincide de nuevo con la precipitación del

Fe³⁺. En esta curva cabe destacar que el factor que regula la CE es el gran volumen de agua marina aportado en relación con el agua del RT.

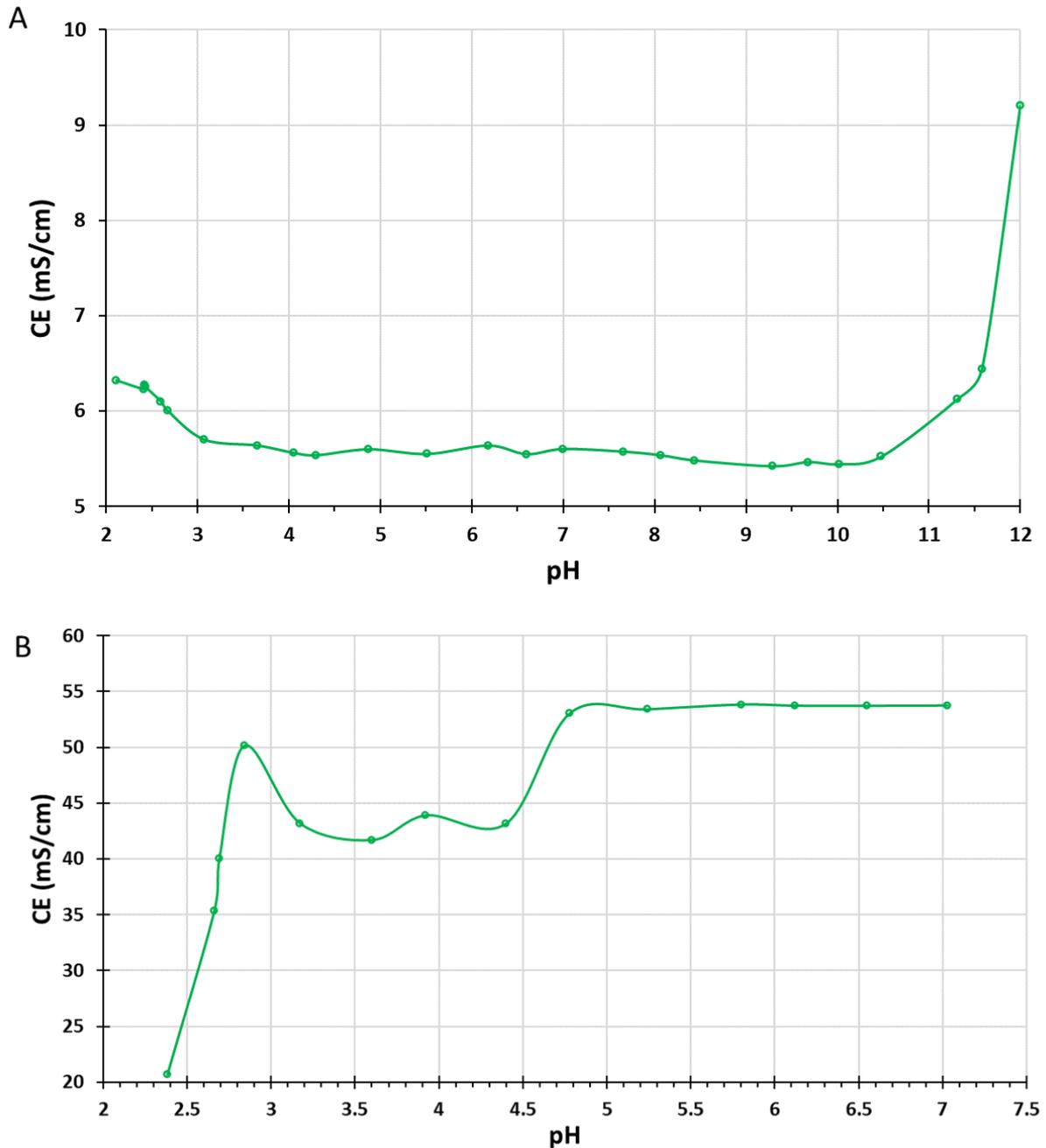


Figura 8. A) Curva de evolución de CE (mS/cm) vs pH con NaOH (0.1 M). B) Curva de evolución de CE (mS/cm) vs pH con AM.

Los valores obtenidos de Eh se han representado en la figura 9, donde se observa que en ambos experimentos los valores de este parámetro disminuyen a medida que aumenta el pH, lo cual podría estar relacionado con la precipitación de metales. Éste disminuye durante la neutralización desde un valor cercano a 850 mV a pH ~ 2.0 a alrededor de 200 mV a pH ~ 12.0, en el caso de la curva con NaOH (0.1 M) (Fig. 9.A). Mientras que, en la curva con AM (Fig. 9.B) el valor desciende hasta aproximadamente 550 mV a pH ~ 7.0 desde un valor cercano a 850 mV a pH ~ 2.4. Este hecho parece

estar relacionado con la menor influencia del RT, debido al aumento de la cantidad de AM a valores de pH más altos, que mostraron un valor de Eh más bajo. Además, cabe resaltar que la disminución del Eh durante la neutralización se debe a la relación inversa entre y el pH éste ya que, $Eh = 1.234 - 0.058 \text{ pH} + 0.0145 \log(10) P_o$, siendo P_o la presión parcial de oxígeno expresada en atmósferas.

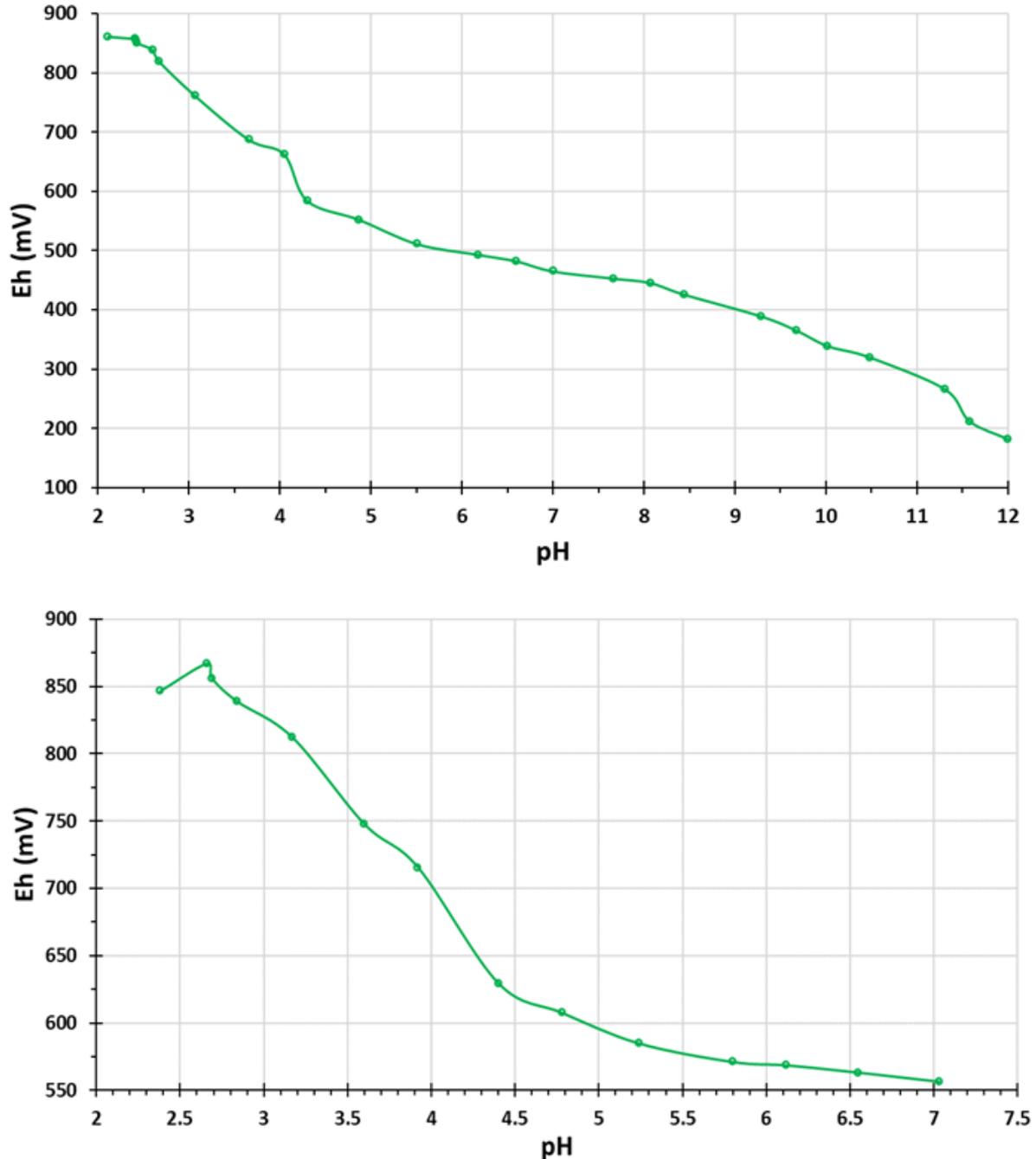


Figura 9. A) Curva de evolución de Eh (mV) vs pH con NaOH (0.1 M). B) Curva de evolución de Eh (mV) vs pH con AM.

Durante el proceso de mezcla, para cada valor de pH se generó un sólido, cuya masa se indica en las Tablas A3 y A4 del Anexo I. Se observa (Fig. 10) que las masas del precipitado obtenidas son menores en el caso de los experimentos realizados con AM, ya que con el AM se parte de un menor volumen del RT, pero al normalizarlas (multiplicar las masas por 5 en el caso de la curva con AM) se observan que ambas

masas son similares hasta pH ~ 7. En ambos casos la masa aumenta sin necesidad de aumentar el pH en los valores de este en los que se tampona la solución.

Tanto en la curva con NaOH (0.1 M) (Fig. 10.A) como en la de AM (Fig. 10.B) existe una subida de la masa del precipitado sin necesidad de aumentar el pH a pH ~ 2.7. Este hecho coincide con el tampón de Fe^{3+} y a pH ~ 3.0 existe una meseta, lo que sugiere que el Fe^{3+} ha sido casi totalmente hidrolizado y precipitado.

En la curva con NaOH (0.1 M) (Fig. 10.A) hay otro aumento de masa a pH ~ 4.4 coincidiendo con el comienzo del tampón de Al^{3+} , cuya estabilización ocurre a pH ~ ~ 5.2, pero en la curva de valoración con AM (Fig 10.B) dicha estabilización no se aprecia. En la curva con NaOH (0.1 M) (Fig. 10.A), existe otra subida de masa menos pronunciada de pH ~ 7.0 a ~ 8.7, coincidiendo así con el comienzo del tampón de los hidróxidos metálicos de Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} y/o Fe^{2+} . A partir de pH ~ 8.7 existe estabilización de la curva, lo que concuerda con la finalización de la precipitación y de la hidrólisis de éstos. Mientras que, en la curva realizada con AM (Fig. 10.B) la masa aumenta desde pH ~ 4.4 hasta pH ~ 5.2.

Para ambas curvas, se observa que las caídas en la masa de precipitados se mantienen constante, existiendo subidas en la zona de los tampones, ya que existe precipitación significativa. Además, en la curva con NaOH (0.1M) (Fig. 10.A) entre pH = 10.8-11.9 hay una bajada de pH, probablemente debido a que a esos valores tan altos de alcalinidad se redisuelven algunas de las especies anteriormente precipitadas.

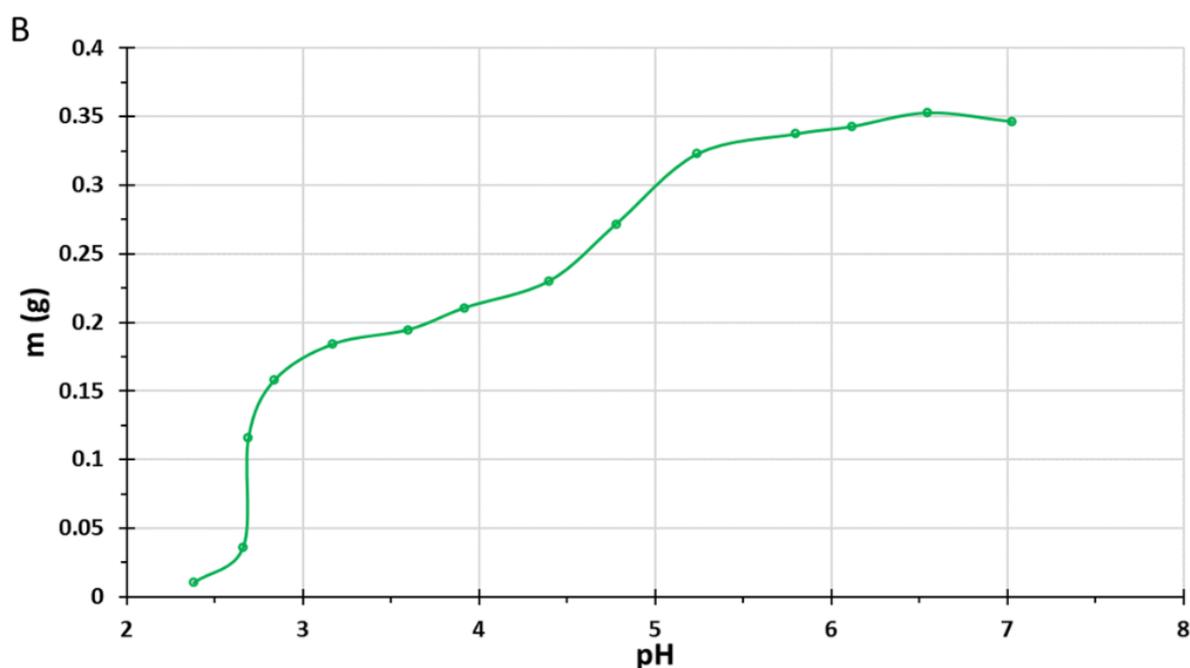
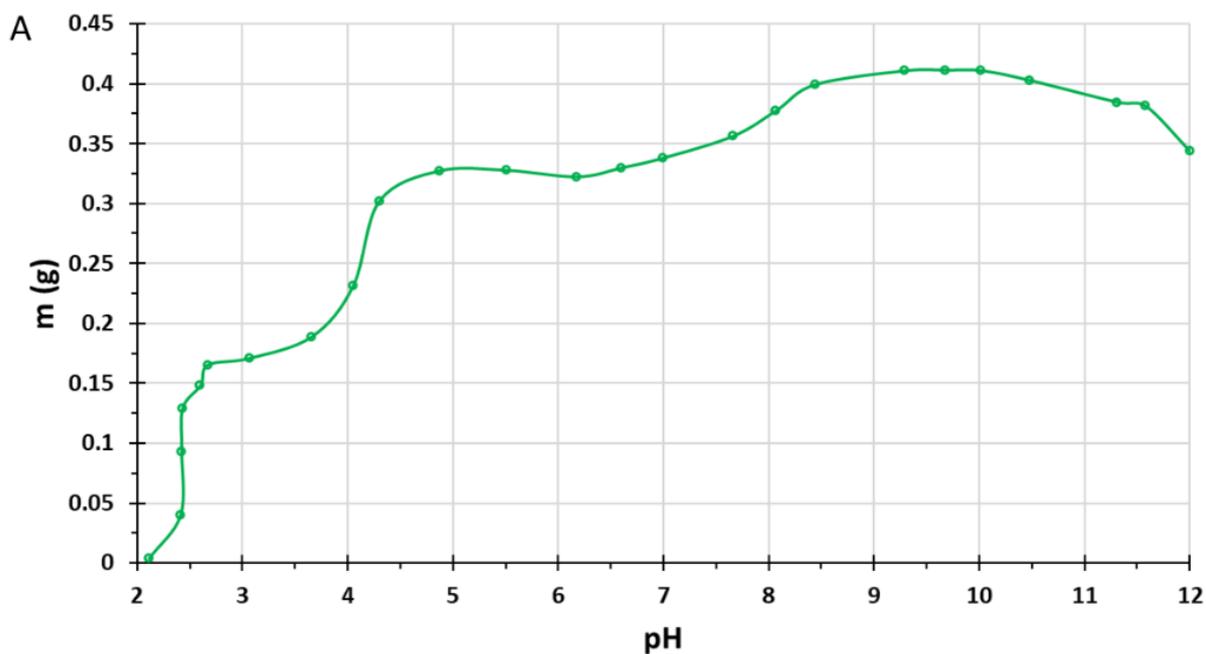


Figura 10. A) Curva de evolución de masa del precipitado (g) vs pH con NaOH (0.1 M). B) Curva de evolución de masa del precipitado (g) vs pH con AM.

4.2.2. Evolución hidroquímica

En primer lugar, cabe señalar que en los experimentos realizados con NaOH (0.1 M) el volumen inicial de agua del RT fue de 100 mL. Mientras que, en los realizados con AM dicho volumen fue de 20 mL, es decir, un factor $RT_{NaOH}/RT_{AM} = 5/1$.

Las concentraciones iniciales del RT y del AM de los elementos mayoritarios, trazas y aniones seleccionados obtenidas por ICP-OES, ICP-MS y por cromatografía iónica se muestran en la Tabla 3.

La muestra de RT presenta concentraciones mayoritarias de S (2055 mg L⁻¹), Fe (696 mg L⁻¹), Mg (307 mg L⁻¹) y Al (305 mg L⁻¹). En el caso de la muestra de AM, esta presenta altas concentraciones de elementos como el Na (10518 mg L⁻¹), Mg (1240 mg L⁻¹), S (1039 mg L⁻¹), K (514 mg L⁻¹) o Ca (461 mg L⁻¹) y del anión Cl⁻ (19232 mg/L). Las concentraciones obtenidas son muy similares a las observadas en otros estudios, en los cuales se han medido muestras de agua marina de la costa onubense (Hierro et al., 2014; Papaslioti et al., 2018) o según Guerrero et al., (2021) Na (11700 mg L⁻¹), Mg (1140 mg L⁻¹), S (1040 mg L⁻¹), K y Ca (440 mg L⁻¹). Respecto a las concentraciones de metales como el Zn (0.074 mg/L), Mn (0.029 mg/L), Al (< 0.2 mg/L), Cd (< 1 µg/L) o el Ni (< 30 µg/L), señalar que son notablemente inferiores a las concentraciones obtenidas de las especies mayoritarias.

Tabla 3. Concentraciones iniciales del RT y del AM de las especies seleccionadas.

	pH	Mn (mg/L)	Al (mg/L)	Si (mg/L)	Zn (mg/L)	Fe (mg/L)	Ca (mg/L)	K (mg/L)	Na (mg/L)
RT	2.31	31.0	305	42.6	68.9	696	163	2.50	57.9
AM	7.90	0.029	<0.2	<1	0.074	0.270	461	514	10518
	S (mg/L)	Mg (mg/L)	Ni (µg/L)	Y (µg/L)	Cd (µg/L)	Ba (µg/L)	Rb (µg/L)	Sr (µg/L)	Li (µg/L)
RT	2055	307	519	221	287	10.8	8.83	351	507
AM	1039	1240	<30	<0.3	<1	10.0	115	6420	198
	Cs (µg/L)	Co (µg/L)	Pb (µg/L)	Cu (µg/L)	As (µg/L)	Th (µg/L)	U (µg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)
RT	3.83	2080	76.0	61400	445	15.0	20.4	72.2	7151
AM	0.321	1.120	2.37	22.2	5.02	0.238	3.44	19232	5725

En las Tablas 4 y 5 se presentan las concentraciones de las especies seleccionadas para cada neutralizante de la mezcla resultante para los pH elegidos. Hay que recordar que, para la neutralización con sosa, el máximo factor de dilución sosa/RT es 2, por lo que el cociente de la concentración final (RT + sosa) y la inicial del RT nos da una idea aproximada del grado de eliminación del elemento desde la fase disuelta en el RT hacia la fase particulada.

El grado de reducción de la concentración desde el pH = 2.7 (inicial) hasta el pH = 12.3 (final) del experimento con NaOH (0.1 M) (Tabla 4), depende de cada elemento particular, como es de esperar, y a continuación resaltamos algunos de ellos: Fe (327 → < 0.1 mg/L), Al (272 → 42.7 mg/L), Ca (130 → 3.40 mg/L), Mg (255 → 0.069 mg/L), S (1582 → 622 mg/L), Co (2010 → < 0.05 µg/L) y el Cu (> 50000 → 12.4 µg/L). Cabe destacar la gran subida, para el caso del experimento con NaOH (0.1 M) (Tabla 4), de la concentración de Na, la cual es debida a que se está añadiendo este elemento como parte del neutralizante. En la Tabla 4 se puede observar como varios elementos mayoritarios (p.e. Mn, Al, Si y Zn) comienzan a precipitar a partir del pH = 4.4 a excepción del Fe que lo hace a pH inferior (pH = 3.4), mientras que otros elementos no precipitan (K, Na, Ca, S y Mg).

Por otro lado, cuando se usa AM (Tabla 5), en general el grado de reducción de la concentración de elementos analizados es diferente e inferior, debido por un lado a

que se alcanza un pH final inferior en torno a 7 y la aportación de elementos por la propia agua de mar, siendo estos los siguientes: Ca (400 → 429 mg/L), Mg (1050 → 1330 mg/L) y el S (1181 → 980 mg/L). Por otro lado, los elementos contaminantes disminuyen sus concentraciones en las soluciones de mezcla a medida que se agregan mayores cantidades de AM como, por ejemplo, el Fe (44.5 → < 1 mg/L), Al (45.4 → < 0.2 mg/L), Zn (10.1 → 0.79 mg/L), Ni (85.5 → < 30 µg/L), Cd (46.6 → 4.8 µg/L) y el Co (302 → 38.0 µg/L). Este hecho es resultado tanto de efecto dilución, ya que se utilizaron grandes cantidades de AM con respecto a pequeñas cantidades de NaOH (0.1 M), como a la precipitación de las diferentes especies químicas presentes en el RT como resultado del aumento de pH mostrando un comportamiento no conservativo.

Tabla 4. Concentraciones de las especies seleccionadas para NaOH (0.1 M).

pH	Mn (mg/L)	Al (mg/L)	Si (mg/L)	Zn (mg/L)	Fe (mg/L)	Ca (mg/L)	K (mg/L)	Na (mg/L)	S (mg/L)
2.72	28.7	272	34.2	>50.0	327	130	4.50	367	1582
3.37	25.3	239	28.3	>50.0	5.65	110	4.10	605	1311
4.35	20.4	122	21.7	44.8	0.56	99.8	4.50	745	1167
5.81	17.2	0.069	6.10	22.0	<0.1	87.8	4.80	917	1013
7.30	1.28	0.056	<1	0.053	<0.1	69.5	4.20	985	949
8.74	0.0346	2.05	<1	0.015	<0.1	52.6	3.60	1056	864
10.8	0.0032	33.3	<1	0.015	<0.1	12.7	3.40	1139	800
12.3	0.0015	42.7	1.60	0.039	<0.1	3.40	3.60	1365	622
pH	Mg (mg/L)	Ni (ug/L)	Y (ug/L)	Cd (ug/L)	Ba (ug/L)	Rb (ug/L)	Sr (ug/L)	Li (ug/L)	Cs (ug/L)
2.72	255	443	196	244	10.9	7.37	305	463	3.25
3.37	232	401	170	219	9.50	6.53	276	422	2.97
4.35	191	330	142	181	7.60	5.51	227	345	2.40
5.81	172	258	6.64	138	6.70	4.61	202	309	2.11
7.30	101	31.5	0.042	1.30	3.50	4.01	154	135	1.86
8.74	25.3	<3	<0.03	<0.1	2.50	3.98	128	103	1.75
10.8	0.259	<3	<0.03	<0.1	1.90	3.51	39.5	89.0	1.48
12.3	0.069	<3	<0.03	<0.1	<1	2.43	8.56	30.0	1.06
pH	Co (ug/L)	Pb (ug/L)	Cu (ug/L)	As (ug/L)	Th (ug/L)	U (ug/L)	Cl ⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	
2.72	2010	65.0	>50000	69.3	16.4	18.0	64.2	5763	
3.37	1810	30.6	48400	12.1	4.10	16.1	45.9	4811	
4.35	1490	6.20	36100	8.42	0.841	11.8	46.4	4321	
5.81	1230	2.09	839	2.18	0.202	0.031	38.7	3879	
7.30	5.84	0.42	30.0	4.07	0.168	<0.01	30.5	7382	
8.74	0.200	0.33	7.50	4.13	0.139	<0.01	29.4	7399	
10.8	0.188	0.37	13.6	4.50	0.109	0.016	27.3	8099	
12.3	<0.05	0.56	12.4	14.7	0.316	0.145	30.7	4382	

Tabla 5. Concentraciones de las especies seleccionadas para AM.

pH	Mn (mg/L)	Al (mg/L)	Si (mg/L)	Zn (mg/L)	Fe (mg/L)	Ca (mg/L)	K (mg/L)	Na (mg/L)	S (mg/L)
2.69	4.46	45.4	7.40	10.1	44.5	400	415	8691	1181
3.60	1.64	17.1	2.70	3.54	<1	424	471	9885	1043
4.40	1.31	10.8	2.10	2.77	<1	418	475	10160	1004
5.24	0.836	1.79	<1	1.80	0.260	424	488	10260	991
7.03	0.435	<0.2	<1	0.785	<1	429	498	10447	980
pH	Mg (mg/L)	Ni (ug/L)	Y (ug/L)	Cd (ug/L)	Ba (ug/L)	Rb (ug/L)	Sr (ug/L)	Li (ug/L)	Cs (ug/L)
2.69	1050	85.5	37.3	46.6	<10	99.1	6050	222	0.884
3.60	1210	32.5	13.9	17.7	13.2	116	7070	203	0.602
4.40	1230	<30	11.1	13.4	11.9	118	7090	178	0.444
5.24	1140	<30	6.91	8.79	<10	113	6680	188	0.381
7.03	1330	<30	<0.3	4.84	<10	121	6180	186	0.477
pH	Co (ug/L)	Pb (ug/L)	Cu (ug/L)	As (ug/L)	Th (ug/L)	U (ug/L)	Cl ⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	
2.69	302	13.8	10300	7.62	1.19	6.18	16176	5114	
3.60	108	3.77	4000	<3	0.320	4.48	18414	4804	
4.40	87.4	2.28	2930	<3	0.157	3.71	18821	4535	
5.24	56.0	1.73	1450	<3	0.125	1.39	19398	3360	
7.03	38.0	2.36	93.8	3.56	0.111	1.07	18974	5138	

Para evaluar cuantitativamente el grado de precipitación de cada elemento en función del grado de mezcla del RT con el neutralizante seleccionado, se calculó la fracción disuelta (FD) remanente en cada mezcla final, de acuerdo con la siguiente ecuación (Ec. 8):

$$FD_i (\%) = \frac{C_M * V_M}{(C_{RT} * V_{RT}) + (C_{AM} * V_{AM})} * 100 \quad (\text{Ec. 8})$$

Donde:

C_M = concentración del elemento determinado en la mezcla final

V_M = volumen de la mezcla final

C_{RT} = concentración del elemento determinado en el RT

V_{RT} = volumen del RT

C_{AM} = concentración del elemento determinado en el AM

V_{AM} = volumen del AM

Por tanto, $100 - FD_i = FP_i (\%)$, siendo FP la fracción del elemento determinado transferida a la fase particulada. Es importante señalar que en el caso de la neutralización con NaOH (0.1M) al ser consideradas insignificantes las concentraciones de elementos aportadas a la mezcla por este reactivo, se anula el segundo factor del denominador, lo cual es especialmente significativo para el Na. Hay que indicar además que en los casos en que las concentraciones medidas para este estudio estaban por debajo del límite de detección (LD) se emplea dicho límite

para calcular la FD. Los resultados de la fracción disuelta tanto para el NaOH (0.1 M) como para el AM encuentran en las Tablas A5 y A6 del Anexo I, respectivamente.

Existen elementos con valores sobrestimados ($FD > 100\%$), pero teniendo presente que se estima una incertidumbre en torno al 20%, son aceptables. En estos casos, se puede interpretar que el elemento se ha comportado de manera totalmente conservativa quedando el 100% de este en la fase disuelta.

En el estudio con NaOH (0.1 M), el Na está sobreestimado porque se añade en el reactivo y no se ha considerado en la ecuación, obteniéndose un valor mínimo de 722% y el máximo de 7066%. En el caso del K, éste se ha sobrestimado debido probablemente a la interferencia de medida con el Na, obteniéndose 205% como valor mínimo y un 432% de máximo. Por ello, y dado que no son elementos relevantes en este estudio, ya que son elementos mayoritarios muy conservativos, se han decidido no incluirlos en la tabla.

Diversos elementos presentan FD superiores al 90% para el rango de pH analizado en los procesos de neutralización, por lo cual puede considerarse que poseen un comportamiento muy conservativo durante todo el proceso de neutralización, es decir, no precipitan a medida que aumenta la proporción de mezcla de agua del neutralizante (AM o sosa) con la del RT. Los elementos y rangos de la FD obtenida en el intervalo de pH estudiado para estos elementos conservativos durante la mezcla con NaOH (0.1 M) (Tabla A5 del Anexo I) son los siguientes: S (88 → 91%) y el Rb (95 → 83%). El Ca (91% → 6%). Por otro lado, el Ba (115% → < 28%), Sr (99% → 7%) y el Mg (95% → 0%) son elementos que hasta valores de pH neutros se comportan como conservativos, pero a pH elevados acaban precipitando. En el caso del agua de mar (Tabla A6 del Anexo I) son: Ca (97 → 94%), K (97 → 99%), Na (99 → 101%), S (98 → 93%), Ba (< 99 → < 100%), Rb (102 → 107%), Sr (112 → 98%) y Mg (97 → 109%). En ambos casos los elementos son los mismos a excepción del Na y del K, por lo explicado anteriormente.

En las curvas de evolución de la FD con NaOH (0.1 M) frente al pH (Fig. 11.A-C) se pueden observar diferentes grupos de elementos: los que a partir del pH = 2.7 comienzan a precipitar, como son el Th, Pb, Fe y el As. El Al, sin embargo, precipita a partir de pH = 3.4, al igual que el Si. También, el Mn, Co, Ni y el Cd que lo hacen como hidróxidos. Hay otros elementos como el Zn, Y, Cu, y el U que pasarían a la fase particulada a partir del pH = 4.4. A partir de pH = 5.8 comienza la precipitación del Ca, Ba, Sr, Mg y del Li.

Primero, se va a comentar el comportamiento del Fe y el Al, ya que son elementos mayoritarios que precipitan y además controlan la precipitación de otros elementos menores y traza debido a la existencia de procesos de adsorción/coprecipitación. La precipitación de compuestos de Fe(III) y Al puede retener, por sorción y/o coprecipitación, muchos otros elementos tóxicos presentes en los efluentes mineros como el As, Pb, Cu, Zn, Cd, Co, Ni o el Mn. Por lo tanto, el Fe(III) y el Al actúan simultáneamente como potentes sistemas amortiguadores de las soluciones AMD (a pH = 2.5–3.5 y a pH = 4.5–5.0, respectivamente) y como eliminadores naturales de elementos traza tóxicos.

En cuanto al Fe se observa precipitación de pequeñas cantidades de este elemento en cuanto aumenta el pH (Fig. 11.C), llegando finalmente incluso a cantidades por debajo del LD en la fase disuelta. Dicho elemento precipita a partir del pH = 2.7 (54%) hasta un pH = 4.4 (0%). Mientras que, a valores de pH superiores el FD se puede considerar 0.

Respecto al Al, (Fig. 11.B) la cantidad de éste permanece en disolución de pH = 2.7 (102%) a pH = 3.4 (108%) donde el elemento comienza a precipitar hasta alcanzar un mínimo a pH = 10.8 (25%), valor a partir del cual se produce una ligera redisolución hasta pH = 12.3 (42%).

El As (Fig. 11.C) tiende a disminuir desde un 18% a un 1% a pH = 2.7-5.8 observándose un comportamiento similar al del Fe, ya que el As queda retenido por la precipitación de la schwertmannita (pH = 2.5-5.5), pasando de solución a formar parte del precipitado. Después, el As comienza a subir del 2% hasta un 10% desde pH = 7.3-12.3, lo que podría indicar que una parte del As coprecipitado se desabsorbe.

El Zn (Fig. 11.A) tiene un comportamiento similar al del Al, pero en este elemento no se observa redisolución a pH = 10.8. El Zn permanece en disolución de pH = 2.7 (> 83%) hasta pH = 3.4 (> 100%). El elemento comienza a precipitar de forma brusca a partir de pH = 4.4 (99%) hasta pH = 12.3 (0%). Cabe destacar que a partir del pH neutro el valor ya es de un 0%, como también se puede observar en el estudio de Olías et al. (2010).

En la figura 11.A se observa que la FD del Cu y del Y tienden a disminuir de forma brusca a medida que aumenta el pH a partir de pH = 4.4 hasta pH = 12.3, lo que corrobora su precipitación.

Respecto al Pb (Fig. 11.B), éste comienza a precipitar desde pH = 2.7 (98%) a pH = 4.4 (12%), y finalmente acaba precipitando casi en su totalidad a pH = 10.8 (1%). El Th (Fig. 11.B) tiene un comportamiento similar al Pb, ya que comienza a precipitar de pH = 2.7 (125%) a pH 4.4 = (9%), para terminar de precipitar hasta pH = 10.8 (2%). El U tiene un comportamiento no conservativo (Fig. 11.B), la cantidad de U permanece en disolución de pH = 2.7 (101%) a pH = 3.4 (109%), pero disminuye a pH superiores, como se observa de pH = 4.4 (89%), mientras que a pH = 8.7 (< 0%) ha precipitado totalmente. Cabe destacar que de pH = 5.8 a pH = 10.8 la cantidad de U en disolución es inferior al LD.

Como se pueden observar en la figura 11.A, el Mn, Co, Ni y el Cd tienen un comportamiento similar ya que comienzan a precipitar a partir de pH = 3.4 llegando a pH = 12.3 con valor 0% o por debajo del LD. Mientras que de pH = 2.7 a pH = 3.4 permanecen en disolución. El hecho de que la precipitación comience a pH = 3.4 puede estar relacionada con la precipitación del Al como basaluminita (pH = 4.0-5.0). Cabe señalar que el Mn precipita a valores de pH ligeramente alcalinos, como también se puede observar en el estudio de Olías et al. (2010).

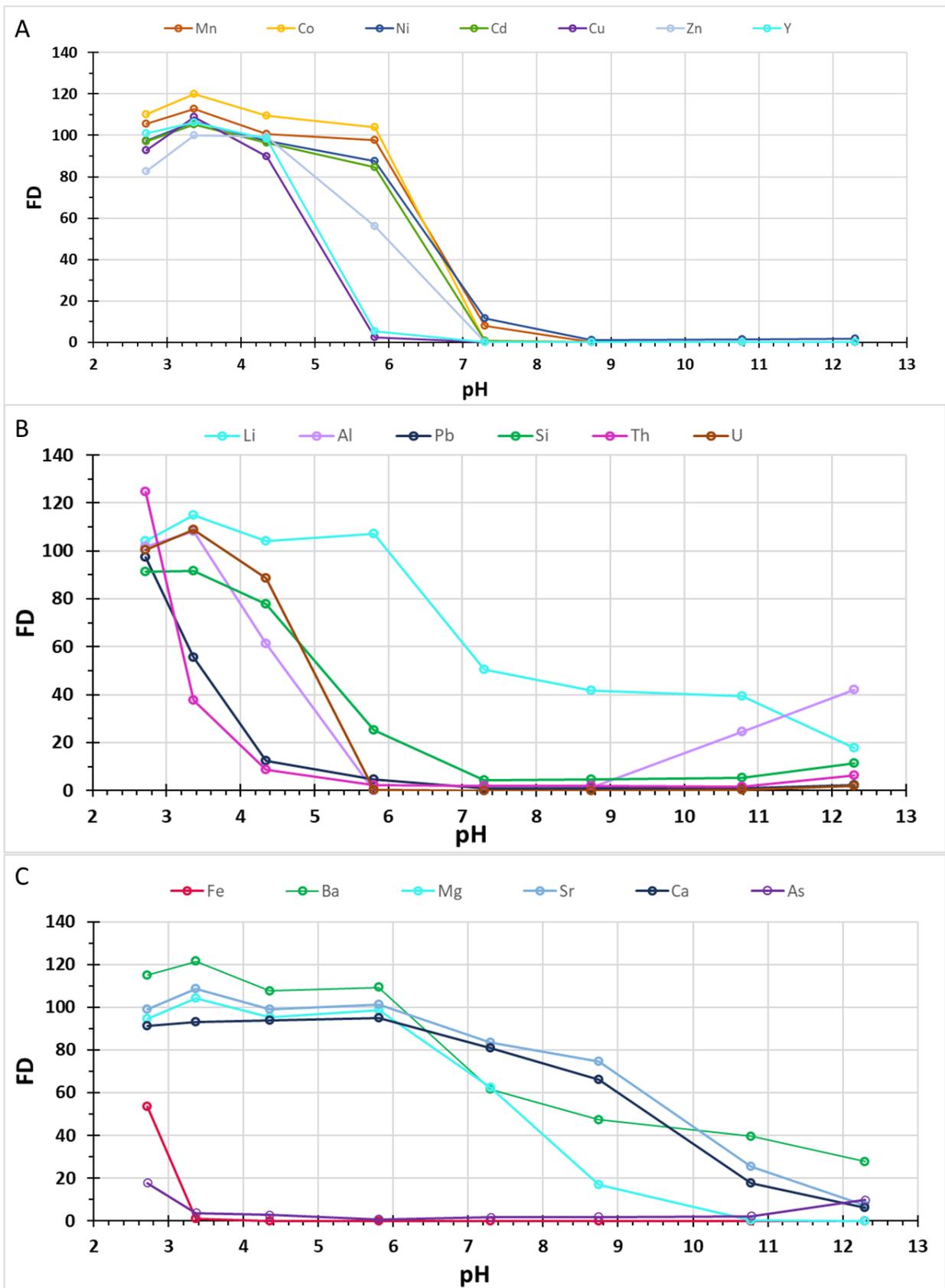


Figura 11. Curvas de evolución de la FD con NaOH (0.1 M) de los elementos seleccionados con el aumento del pH.

En las curvas de evolución de la FD con AM frente al pH (Fig. 12.A-C) se pueden observar de nuevo diferentes grupos de elementos. Algunos elementos comienzan a precipitar desde el comienzo de la neutralización (pH = 2.7) como son el Th, Pb, Si y el Cd. El Al, Cs, Cu y el U, sin embargo, precipita a partir de pH = 3.6.

Se puede presenciar como los elementos mayoritarios (Mn, Si, Zn e Fe) comienzan a precipitar a partir del pH = 2.7 a excepción de los elementos conservativos (K, Na, Ca, S y Mg) y del Al.

En cuanto al Fe existe de nuevo una clara precipitación de este elemento al aumentar el pH (Fig. 12.C), incluso hay cantidades por debajo del LD a valores neutros. A pH = 7.0 se observa un aumento en las concentraciones disueltas de Fe y As (Fig. 12.C) asociado a la posible inestabilidad de los precipitados de schwertmannita (pH = 2.5-5.5), en el caso de la neutralización con AM (Tabla A6 del Anexo I). Este hecho también se observa en el estudio de Borrego et al. (2019).

Respecto al Al, en el caso de la neutralización con AM (Fig. 12.C), éste se mantiene en disolución de pH = 2.7 (89%) a pH = 3.6 (89%). Sin embargo, disminuye en disolución a pH superiores, como se observa de pH = 4.4 (73%) a pH = 7.0 (< 4%).

El As (Fig. 12.C) presenta casi todos los valores por debajo del LD, esto es debido a que permanece en forma sólida debido a la coprecipitación con el Fe³⁺. Por su parte, el Mn (Fig. 12.A) y el Zn (Fig. 12.B), al usar AM como neutralizante, precipitan a partir de pH = 2.7 hasta pH = 4.4 que se produce una redisolución y luego vuelven a precipitar. El Cu (Fig. 12.C) no comienza a precipitar hasta que no comienza la precipitación del Al como basaluminita (pH = 4.0-5.0) (Borrego et al., 2018). Esto ocurre a pH = 3.6 (104%) hasta pH = 7.0 (9%).

Respecto al Pb (Fig. 12.B), se observa un valor máximo de 94% a pH = 2.7, este valor disminuye hasta un 36% a pH = 5.2, para el AM. Luego, este valor aumenta hasta un 66% a pH = 7.0, lo cual indicaría la existencia de procesos de redisolución de este elemento. Finalmente, la cantidad de U (Fig. 12.B) permanece en disolución de pH = 2.7 (99%) a pH = 3.6 (100%). Sin embargo, disminuye en disolución a pH superiores, como se observa de pH = 4.4 (87%) a pH = 7.0 (29%).

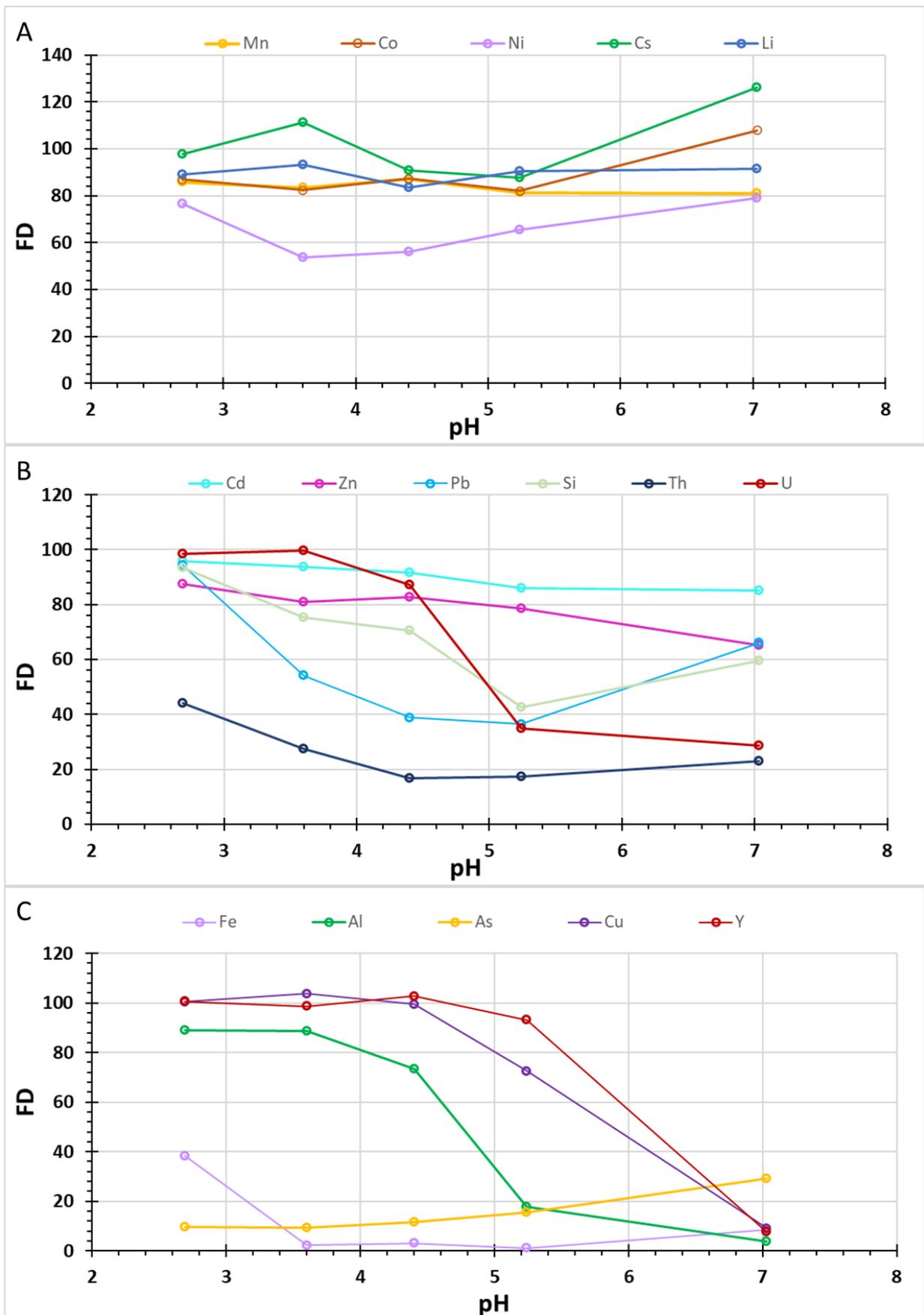


Figura 12. Curvas de evolución de la FD con AM de los elementos seleccionados con el aumento del pH.

Comparando ambos neutralizantes se observa que algunos elementos se comportan de manera similar.

El Fe mantiene la tendencia con ambos neutralizantes. Por tanto, estos resultados proporcionan información de un enriquecimiento del sólido en Fe. El Fe precipita como Fe(III) casi en su totalidad a $\text{pH} > 2.8$, observándose porcentajes muy bajos en disolución. También, el Fe precipita como Fe(II) a $\text{pH} > 8.8$, es decir, se mantiene en disolución hasta pH más altos, pero como su cantidad es muy baja el porcentaje en masa de Fe que permanece en disolución es muy bajo a pH altos. Según otros estudios, como el de Guerrero et al. (2021) el Fe tiende a precipitar en forma de fosfatos como strengita ($\text{Fe}^{3+}\text{PO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) a $\text{pH} > 3.0$ y como ferrihidrita a $\text{pH} > 6.0$.

El Zn, Cu, Y y el U a partir de $\text{pH} = 4.4$ y el Mn, Co, Ni y el Cd a partir de $\text{pH} = 3.4$ son removidos levemente por sorción en los minerales de Al como basaslumita.

El U se comporta de manera similar en ambas curvas por lo que este elemento puede estar controlado a partir de procesos de absorción y desorción. Algunos estudios de sistemas costeros observaron la adsorción de U en las partículas de oxihidróxidos de Fe y Al (Hierro et al., 2013b; Hierro et al., 2014).

Respecto a las implicaciones ambientales en la Ría de Huelva los elementos conservativos, incluidos los conservativos hasta pH neutro (Ca, K, Na, S, Ba, Rb, Sr y Mg) no van a contaminar los sedimentos de esta, ya que se mantienen en disolución y por lo tanto irán directamente al océano. Además, los elementos conservativos no son elementos que en principio se puedan considerar dañinos para el medio, ya que no son metales pesados ni metaloides contaminantes.

El aumento progresivo del pH desde 2.3 (pH inicial RT) a valores de $\text{pH} = 3.5$ permite la precipitación del Fe^{3+} , lo que hace que disminuya una carga total del Fe y los elementos menores y traza que pueda retener por procesos de coprecipitación/adsorción, quedando como precipitado en la parte alta del estuario.

El As (metaloides) muestra una fuerte tendencia a ser adsorbidos por los coloides de Fe^{3+} , principalmente en la precipitación de la schwertmannita, por lo que se elimina totalmente del agua cayendo, también, en la parte más alta del estuario. El Pb y el Th comienzan a precipitar a $\text{pH} = 2.7$ hasta $\text{pH} = 4.4$ donde casi son eliminados, por lo cual parte de estos migrarían aguas abajo.

A continuación, se produce la precipitación del Al^{3+} ($\text{pH} = 4.5-5.0$) lo que produce una pérdida importante de la carga del Al, cayendo en las zonas intermedias del estuario. El Zn, Cu, Y y el U a partir de $\text{pH} = 4.4$ y el Mn y el Cd a partir de $\text{pH} = 3.4$ son removidos levemente por sorción en los minerales de Al. Por lo que pueden migrar aguas abajo. Además, el Cd representan un riesgo potencial, puesto que las especies solubles de los metales son más relevantes ya que son más móviles y tienen mayor alcance tóxico.

5. CONCLUSIONES

En este trabajo se ha estudiado cómo precipitan diferentes elementos químicos durante el proceso de neutralización de un agua fuertemente contaminada por drenaje ácido de mina, como es el agua del Río Tinto, con dos neutralizantes; una base fuerte como es la disolución de NaOH (0.1 M), y una base débil como es la propia agua de mar simulando el proceso real que ocurre en la naturaleza cuando las aguas contaminadas de este río alcanzan su desembocadura.

Las principales conclusiones obtenidas se indican a continuación:

1. Las curvas de valoración permitieron identificar tres tampones relacionados con la hidrólisis del: 1) Fe^{3+} , 2) Al^{3+} y 3) Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} y/o Fe^{2+} . Estos tampones ocurren a diferentes pH dependiendo del neutralizante usado, NaOH (0.1 M) o agua marina.
2. Se necesita una notable menor cantidad de NaOH (0.1 M) que de agua de mar para alcanzar valores semejantes de pH; así, para alcanzar un pH neutro se necesita un volumen de unas 60 veces más de agua marina que de agua ácida del río Tinto.
3. El Fe y el Al son los principales elementos mayoritarios que precipitan, y actúan simultáneamente como eliminadores naturales de los elementos traza tóxicos mediante procesos de adsorción/coprecipitación presentes en los efluentes mineros a pH = 2.5-3.5 y 4.5-5.0, respectivamente.
4. Los experimentos de neutralización permitieron agrupar a los elementos de acuerdo con el rango de pH en el que se produce su precipitación. Esta clasificación es de notable interés al permitirnos conocer el orden de precipitación de los elementos, especialmente de los que tienen cierta toxicidad, durante el proceso de neutralización estuarina.
5. Se observan elementos conservativos hasta pH neutro (Ca, K, Na, S, Ba, Rb, Sr y Mg), los cuales no van a precipitar sobre los sedimentos de la Ría de Huelva. Por otra parte, el Mn, Ni, Zn y el Cd permanecen en su mayor parte en disolución hasta pH neutro, oscilando entre un 60 y 80% de su cantidad inicial.
6. El Fe y As parecen precipitar a pH < 4, aunque este último se redissuelve ligeramente a medida que aumenta el pH. El Al precipita bruscamente a pH = 4-5, comportamiento parecido al observado con el U, lo cual sugiere la coprecipitación de este último. Otros elementos como el Y y el Cu, entre otros, comienzan a precipitar a pH más alto (≈ 5), hasta alcanzar una precipitación casi total en condiciones neutras. Finalmente, otros elementos, como el Pb y el Th, precipitan progresivamente a medida que aumenta el pH, pero se mantienen parcialmente en disolución a pH neutro, en torno a un 50% y un 20%, respectivamente.

6. REFERENCIAS

6.1. Libros, revistas y artículos científicos

Achterberg, E., Herzl, V., Braungardt, C. y Millward, G. (2003). Metal behaviour in an estuary polluted by acid mine drainage: the role of particulate matter. *Environmental Pollution*, 121, 283-292.

Aduvire, O. (2006). Drenaje Ácido de Mina Generación y tratamiento. Instituto Geológico y Minero de España. Dirección de Recursos Minerales y Geoambiente.

Akcil, A. y Koldas, S. (2006) Acid Mine Drainage (AMD) Causes, Treatment and Case Studies. *Journal of Cleaner Production*, 14, 1139-1145.

Asta, M.P., Calleja, M.L., Pérez-López, R. y Auqué, L.F. (2015). Major hydrogeochemical processes in an acid mine drainage affected estuary. *Mar. Pollut. Bull.* 91, 295–305. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.11.023>.

Borrego, P., Romero, V., Pérez, R. y Basallote, M.B. (2018). Comportamiento de elementos traza en estuarios afectados por Drenaje Ácido de Mina. *Revista de la sociedad española de mineralogía*.

Borrego, P., Pérez, R., Basallote, M.D. y Parviainen, A. (2019). Mineralogía del material particulado originado durante neutralización estuarina de drenajes ácidos de mina (Huelva, España). *Revista de la sociedad española de mineralogía*.

Braungardt, C., Achterberg, E., Elbaz-Poulichet, F. y Morley, N. (2003). Metal geochemistry in a mine-polluted estuarine system in Spain. *Applied Geochemistry*. 18. 1757-1771. 10.1016/S0883-2927(03)00079-9.

Cánovas, C.R., Olías, M., Nieto, J.M., Sarmiento, A.M. y Cerón, J.C. (2007). "Hydrogeochemical characteristics of the Tinto and Odiel rivers (SW Spain). Factors controlling metal contents". *Science of the Total Environment*, 373, 363-382.

Cánovas, C.R., Olias, M., Nieto, J.M. y Galván, L. (2010). Wash out processes of evaporitic sulfate salts in the Tinto river: Hydrochemical evolution and environmental impact. *Applied Geochemistry* 25: 288-301.

Carro, B.M., Borrego, J., López, N., Grande, J.A., Gómez, T., De la Torre, M.L. y Valente, T. (2011). Impact of Acid Mine Drainage on the hydrogeochemical characteristics of the Tinto-Odiel Estuary (SW Spain). *Cuadernos de geología ibérica = Journal of Iberian geology: an international publication of earth sciences*, ISSN 0378-102X, Nº. 37, 1, 2011, págs. 87-96. doi: 10.5209/rev_JIGE.2011.v37.n1.6.

González, V. (2012). Curva de titulación ácido-base. Universidad de Salamanca. [http://diarium.usal.es/vgnunez/files/2012/11/2.-Curvas-de titulación-de-ácidos bases.pdf](http://diarium.usal.es/vgnunez/files/2012/11/2.-Curvas-de_titulación-de-ácidos-bases.pdf)

Guerrero, J., Gutiérrez-Álvarez, I., Hierro, A., Pérez-Moreno, S., Olías, M., & Bolívar, J. (2021). Seasonal evolution of natural radionuclides in two rivers affected by acid mine drainage and phosphogypsum pollution. *CATENA*, 197, 104978. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2020.104978>

Guerrero, J., Moreno, I., Álvarez, M. y Bolivar, J. (2021). Comportamiento de metales pesados y radionucleidos naturales en la mezcla de lixiviados de fosfoyeso con agua de mar. Elsevier.

Hierro, A., Martín, J.E., Olías, M., García, C., Bolivar, J.P. (2013a). Uranium behavior during a tidal cycle in an estuarine system affected by acid mine drainage (AMD). *Chem. Geol.* 342, 110–118.

Hierro, A., Martín, J.E., Olías, M., Vaca, F., Bolivar, J.P., (2013b). Uranium behaviour in an estuary polluted by mining and industrial effluents: the Ría of Huelva (SW of Spain). *Water Research* 47 (16), 6269–6279.

Hierro, A., Olías, M., Ketterer, M.E., Vaca, F., Borrego, J., Cánovas, C.R. y Bolívar, J. P. (2014). “Geochemical behavior of metals and metalloids in an estuary affected by acid mine drainage (AMD)”. *Environmental Science and Pollution Research*, 21(4), 2611-2627.

Leblanc, M., Morales, J.A., Borrego, J. y Elbaz-Poulichet, E. (2000). 4,500-years old mining pollution in southwestern Spain: long-term implications for modern mining pollution. *Economic Geology* 95, 655-662.

Molinas, R (2017). Optimización de diversas vías de síntesis acuosa de schwertmannita orientada al estudio de polímeros inorgánicos de hierro mediante espectrometría de masas (ESI-TOF/MS). Universidad de Chile. Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas. Departamento de Geología.

Moral, F. (2018). Concentración de iones mayoritarios en las aguas de la red fluvial de la cuenca del Guadalquivir y sus condicionantes geológicos. *GEOGACETA*, 64, 2018.

Nieto, J. M., Sarmiento, A. M., Olías, M., Cánovas, C. R., Riba, I., Kalman, J. y Delvalls, T. A. (2007). “Acid mine drainage pollution in the Tinto and Odiel rivers (Iberian Pyrite Belt, SW Spain) and bioavailability of the transported metals to the Huelva Estuary.” *Science of the Total Environment*, 33 (4), 445-455.

Nordstrom, D.K. y Wilde, F.D. (1998). Reduction-oxidation potential (electrode method). In: *National Field Manual for the Collection of Water Quality Data*. US Geological Survey Techniques of Water-resources Investigations. Book 9, Chap. 6.5

Nordstrom, D.K. y Alpers, C.N. (1999). Geochemistry of acid mine waters. In: Plummer, G.S. y Logson, M.J. *The environmental Geochemistry of Mineral Deposits*. Vol. 6A., 133-154.

Olías, M., Nieto, J.M. y Sarmiento, A.M. (2008). "La contaminación minera de los ríos Tinto y Odiel". En: Olías Álvarez, M., et al., Geología de Huelva: lugares de interés geológico. 2ª ed. Huelva: Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Huelva.

Olías, M., Nieto, J.M., Sarmiento, A.M. y Cánovas, C.R. (2010). La contaminación minera de los ríos Tinto y Odiel. Huelva: Facultad de Ciencias Experimentales. [Informe técnico]. Universidad de Huelva.

Papaslioti, E.M., Pérez-López, R., Parviainen, A., Sarmiento, A.M., Nieto, J.M., Marchesi, C. y Garrido, C.J. (2018). Effects of seawater mixing on the mobility of trace elements in acid phosphogypsum leachates. *Mar. Pollut. Bull.* 127, 695-703.

Pérez, A. (2021). Evolución de las concentraciones de contaminantes en el río Tinto a partir de la red oficial de control de calidad del agua. Universidad Internacional de Andalucía; Universidad de Huelva.

Quispe, D. (2008). Neutralización y retención de metales en drenajes ácidos de mina de la faja pirítica ibérica con residuos de la industria papelera de Huelva.

Sáez, R., Pascual, E., Toscano, M., y Almodóvar, G., (1999). The Iberian type of volcano-sedimentary massive sulphide deposits. *Mineralium Deposita*. 34. 549-570. 10.1007/s001260050220.

Sánchez-España, J., López, 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, J., López, E., Santofimia, E., Reyes, J. y Martín Rubí J.A. (2005b). The natural attenuation of two acidic effluents in Tharsis and La Zarza Perrunal mines (Iberian Pyrite Belt, Huelva, Spain). *Environmental Geology*, 49, 253-266.

Sánchez-España, J., López, E., Santofimia, E., Andrés, J. y Rubí, J. (2006). The Removal of Dissolved Metals by Hydroxysulphate Precipitates during Oxidation and Neutralization of Acid Mine Waters, Iberian Pyrite Belt. *Aquatic Geochemistry*. 12. 269-298. 10.1007/s10498-005-6246-7.

Sánchez-España, J., (2007). The Behavior of Iron and Aluminum in Acid Mine Drainage: Speciation, Mineralogy, and Environmental Significance.

Sapsford, D., De Leeuw, L., Phillips, J. y Brabham, P. (2015). The feasibility of treatment of acid mine drainage with seawater.

Totsche, O., Pöthig, R., Uhlmann, W.J., Büttcher, H. y Steinberg, C.E. (2003). Buffering Mechanisms in Acidic Mining Lakes – A Model-Based Analysis. *Aquatic Geochemistry*, 9, 343-359.

Totsche, O., Fyson, A., Kalin, M. y Steinberg, C. (2006). Titration curves: A useful instrument for assessing the buffer systems of acidic mining waters. *Environmental Science and Pollution Research International*, 13(4), 215–224.

Vicente-Martorell, J.J., Galindo-Riaño, M.D., García-Vargas, M. y Castro-Granado, M.D. (2009). Bioavailability of heavy metals monitoring water, sediments and fish species from a polluted estuary. *J. Hazard. Mater.* 162, 823–836.

Yazbek, L., Cole, K., Shedleski, A., Singer, D. y Herndon, E. (2020). Hydrogeochemical processes limiting aqueous and colloidal Fe export in a headwater stream impaired by acid mine drainage. *ACS EST Water* 2021, 1, 1, 68–78.

6.2. Otras referencias

Google Earth

Junta de Andalucía (2014). Programa de seguimiento del estado de calidad de las aguas continentales de las cuencas intracomunitarias de la Comunidad Autónoma de Andalucía

7. ANEXOS

7.1. Anexo I

Tabla A1. Cociente de NaOH (0.1 M)/RT usada para la obtención de la curva de valoración pH vs NaOH (0.1 M)/RT.

pH	NaOH (0.1 M)/RT (mL)	pH	NaOH (0.1 M)/RT (mL)						
2.28	0.006	2.91	0.144	3.97	0.416	5.44	0.74	9.22	1.06
2.3	0.01	2.93	0.15	3.99	0.422	5.63	0.75	9.30	1.08
2.31	0.014	2.95	0.156	4.02	0.428	5.76	0.76	9.43	1.10
2.32	0.018	2.96	0.162	4.05	0.434	5.90	0.77	9.44	1.12
2.34	0.022	2.97	0.168	4.07	0.44	6.04	0.78	9.60	1.14
2.35	0.024	2.98	0.174	4.09	0.448	6.16	0.79	9.86	1.16
2.37	0.028	2.98	0.18	4.1	0.454	6.29	0.8	10.02	1.17
2.39	0.032	2.98	0.186	4.11	0.46	6.57	0.82	10.16	1.18
2.41	0.036	2.98	0.192	4.13	0.468	6.91	0.84	10.34	1.19
2.43	0.04	2.98	0.2	4.15	0.476	7.11	0.85	10.49	1.20
2.45	0.044	2.98	0.206	4.17	0.484	7.27	0.86	10.74	1.22
2.47	0.05	2.99	0.316	4.18	0.492	7.67	0.88	11.07	1.26
2.49	0.054	3.04	0.322	4.19	0.5	7.97	0.89	11.21	1.28
2.51	0.058	3.1	0.328	4.21	0.51	8.16	0.9	11.28	1.30
2.54	0.064	3.13	0.332	4.22	0.52	8.32	0.91	11.44	1.34
2.57	0.07	3.19	0.338	4.24	0.53	8.48	0.92	1.54	1.38
2.6	0.078	3.25	0.344	4.26	0.54	8.62	0.93	11.63	1.42
2.63	0.084	3.39	0.35	4.29	0.56	8.74	0.94	11.70	1.46
2.66	0.09	3.36	0.356	4.34	0.58	8.84	0.96	11.75	1.50
2.69	0.096	3.42	0.362	4.37	0.6	8.89	0.97	11.82	1.56
2.72	0.102	3.48	0.368	4.41	0.62	8.95	0.98	11.88	1.62
2.75	0.108	3.57	0.374	4.48	0.64	9.02	0.99	11.94	1.68
2.78	0.114	3.65	0.38	4.55	0.66	9.06	1	11.98	1.74
2.8	0.12	3.77	0.388	4.65	0.68	9.10	1.01	12.02	1.8
2.83	0.126	3.83	0.394	4.82	0.7	9.11	1.02	12.04	1.9
2.86	0.132	3.89	0.4	4.96	0.71	9.12	1.03	12.12	2.0
2.89	0.138	3.93	0.41	5.10	0.72	9.14	1.04		

Tabla A2. Cociente de AM/RT usada para la obtención de la curva de valoración pH vs AM/RT.

pH	AM/RT (mL)	pH	AM/RT (mL)
2.44	0.5	4.76	18.5
2.55	1.0	4.82	20.0
2.66	1.5	4.90	22.5
2.84	2.5	5.02	25.0
2.92	3.0	5.19	27.5
3.06	4.0	5.39	30.0
3.06	5.0	5.57	32.5
3.07	6.0	5.73	35.0
3.12	7.5	5.85	37.5
3.26	9.0	5.96	40.0
3.26	10.0	6.05	42.5
3.38	11.5	6.20	45.0
3.43	12.0	6.37	47.5
3.47	12.5	6.52	50.0
3.65	13.5	6.65	52.5
3.83	14.5	6.77	55.0
3.96	15.0	6.87	57.5
4.31	16.0	6.97	60.0
4.46	16.5	7.05	62.5
4.66	17.5	7.11	65.0

Tabla A3. Evolución de los parámetros fisicoquímicos durante la neutralización con NaOH (0.1 M).

Código	V RT (mL)	V NaOH (0.1 M) (mL)	pH	T (°C)	Eh (mV)	CE (mS/cm)	Masa (g)
NS1	100	5.5	2.41	14.3	861	6.32	0.0778
NS2	100	10	2.71	14.3	857	6.23	0.1142
NS3	100	14	2.72	14.3	854	6.27	0.1670
NS4	100	20	2.73	14.3	850	6.25	0.2034
NS5	100	30	2.9	14.3	839	6.10	0.2227
NS6	100	34	2.97	14.3	820	6.01	0.2398
NS7	100	38	3.37	14.3	761	5.70	0.2457
NS8	100	42	3.96	14.3	687	5.64	0.2638
NS9	100	53	4.35	14.3	662	5.56	0.3057
NS10	100	65	4.6	14.3	584	5.54	0.3776
NS11	100	71.5	5.17	14.3	552	5.60	0.4020
NS12	100	76	5.81	18.4	511	5.55	0.4026
NS13	100	81	6.48	18.4	493	5.64	0.3953
NS14	100	87	6.9	18.4	482	5.55	0.4032
NS15	100	90	7.3	18.4	465	5.60	0.4102
NS16	100	94	7.96	18.4	453	5.57	0.4289
NS17	100	99	8.37	18.4	446	5.53	0.4505
NS18	100	105	8.74	18.4	426	5.48	0.4729
NS19	100	113	9.59	18.4	389	5.42	0.4842
NS20	100	116.5	9.98	18.4	365	5.46	0.4841
NS21	100	120	10.32	18.4	339	5.44	0.4843
NS22	100	125	10.78	18.4	320	5.52	0.4767
NS23	100	136	11.61	18.4	266	6.12	0.4592
NS24	100	150	11.88	18.4	212	6.44	0.4543
NS25	100	200	12.3	18.4	182	9.20	0.4178

Tabla A4. Evolución de los parámetros fisicoquímicos durante la neutralización con AM.

Código	V RT (mL)	V AM (mL)	pH	ORP (mV)	T (°C)	Eh (mV)	CE (mS/cm)	Masa (g)
NSM1	20	10	2.38	640	16.5	847	20.7	0.0020
NSM2	20	50	2.66	622	16.5	867	35.4	0.0072
NSM3	20	100	2.69	611	16.5	856	40.0	0.0232
NSM4	20	160	2.84	593	16.5	839	50.2	0.0316
NSM5	20	230	3.17	567	16.5	812	43.2	0.0368
NSM6	20	300	3.60	502	16.5	748	41.7	0.0389
NSM7	20	330	3.92	470	16.7	716	43.9	0.0421
NSM8	20	400	4.40	384	16.6	630	43.2	0.0460
NSM9	20	500	4.78	362	16.5	608	53.1	0.0543
NSM10	20	600	5.24	340	16.6	585	53.4	0.0645
NSM11	20	700	5.80	326	16.7	571	53.8	0.0674
NSM12	20	800	6.12	323	16.7	569	53.7	0.0685
NSM13	20	950	6.55	318	16.7	563	53.7	0.0705
NSM14	20	1200	7.03	311	16.8	557	53.8	0.0692

Tabla A5. FD de los elementos seleccionados para NaOH (0.1 M).

pH	Ca (%)	S (%)	Si (%)	Li (%)	Mg (%)	Al (%)	Mn (%)	Fe (%)	Co (%)	Ni (%)	Cu (%)
2.72	91	88	91	104	95	102	106	54	110	97	>93
3.37	93	88	92	115	104	108	113	1	120	107	109
4.35	94	87	78	104	95	61	101	0	110	97	90
5.81	95	87	25	107	99	0	98	<0	104	87	2
7.30	81	88	<4	51	63	0	8	<0	1	12	0
8.74	66	86	<5	42	17	1	0	<0	0	<1	0
10.8	18	88	<5	39	0	25	0	<0	0	<1	0
12.3	6	91	11	18	0	42	0	<0	<0	<2	0
pH	Zn (%)	As (%)	Rb (%)	Sr (%)	Y (%)	Cd (%)	Cs (%)	Ba (%)	Pb (%)	Th (%)	U (%)
2.72	83	18	95	99	101	97	97	115	98	125	101
3.37	100	4	102	109	106	105	107	121	56	38	109
4.35	99	3	95	99	98	96	96	108	12	9	89
5.81	56	1	92	101	5	85	97	109	5	2	<0
7.30	0	2	86	83	0	1	92	62	1	2	<0
8.74	0	2	92	75	<0	<0	94	47	1	2	<0
10.8	0	2	89	25	<0	<0	87	40	1	2	0
12.3	0	10	83	7	<0	<0	83	<28	2	6	2

Tabla A6. FD de los elementos seleccionados para AM.

pH	Ca (%)	K (%)	Na (%)	S (%)	Si (%)	Li (%)	Mg (%)	Al (%)	Mn (%)	Fe (%)	Co (%)	Ni (%)
2.69	97	97	99	98	93	89	97	89	86	38	87	77
3.60	96	98	100	95	75	93	102	89	84	<2	82	54
4.40	94	97	101	92	71	84	103	73	87	<3	87	<56
5.24	94	98	101	92	<43	90	94	18	81	1	82	<66
7.03	94	99	101	93	<59	92	109	<4	81	<9	108	<79
pH	Cu (%)	Zn (%)	As (%)	Rb (%)	Sr (%)	Y (%)	Cd (%)	Cs (%)	Ba (%)	Pb (%)	Th (%)	U (%)
2.69	100	87	10	102	112	101	96	98	<99	94	44	99
3.60	104	81	<9	107	117	99	94	111	131	54	28	100
4.40	99	83	<12	107	116	103	92	91	119	39	17	87
5.24	72	78	16	101	107	93	86	88	<100	36	18	35
7.03	9	65	29	107	98	<8	85	126	<100	66	23	29

7.2. Anexo II

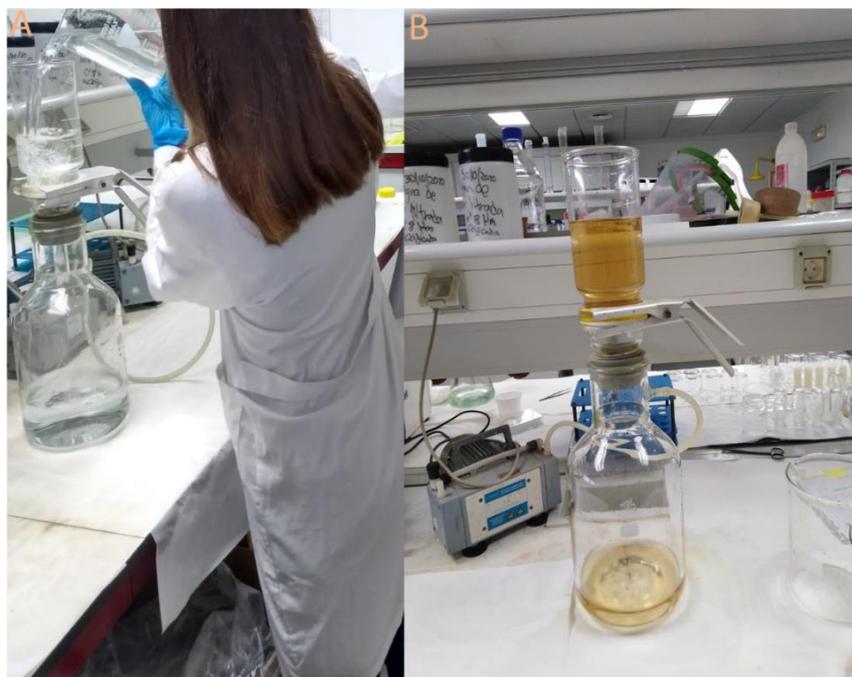


Figura A1. Filtrado de muestras. A) agua de mar y B) agua río Tinto.



Figura A2. Dispositivo experimental llevado a cabo para la valoración del RT con AM y con NaOH (0.1 M).

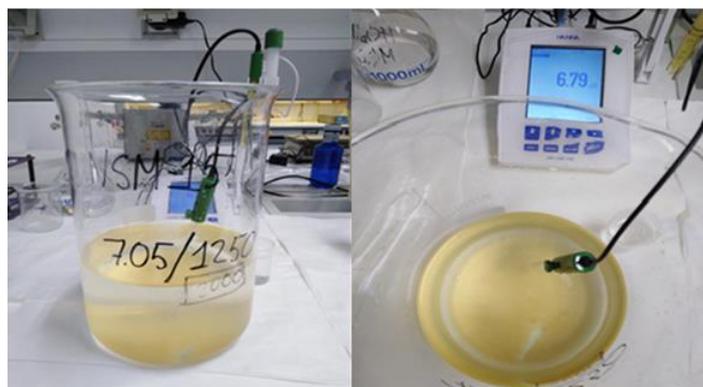


Figura A3. Medida de los valores de pH tras 24 horas de estabilización, con el pH-metro, donde se observan las dos fases, con el precipitado en el fondo.



Figura A4- ICP-OES Jobin Yvon Ultima 2.



Figura A5. Cromatógrafo iónico DIONEX DX120.