

---

# ESTUDIO HIDROGEOQUÍMICO DEL LAGO MINERO CUEVA DE LA MORA (IPB, HUELVA)

Controles sobre la concentración de  
metales y modelo de estratificación



eman ta zabal zazu  
Universidad del País Vasco Euskal Herriko Unibertsitatea

Marta Diez Ercilla  
Tesis doctoral 2015







# ESTUDIO HIDROGEOQUÍMICO DEL LAGO MINERO CUEVA DE LA MORA

Controles sobre la concentración de  
metales y modelo de estratificación

Marta Diez Ercilla  
Tesis doctoral 2015

Directores:  
Javier Sánchez España  
Iñaki Yusta Arnal









# Prólogo

Esta tesis doctoral se ha desarrollado en la Unidad de Mineralogía e Hidrogeoquímica Ambiental (UMHA) asociada al Departamento de Investigación en Recursos Geológicos del Instituto Geológico y Minero de España (IGME), según el convenio suscrito entre el IGME y la Universidad del País Vasco (UPV/EHU) en Julio de 2010. Su realización ha sido dirigida por Dr. Javier Sánchez España y Dr. Iñaki Yusta Arnal.

El Ministerio de Educación y Ciencia ha financiado su ejecución a través de una beca de formación de personal investigador del Instituto Geológico y Minero de España (IGME). A su vez, esta tesis forma parte del proyecto de investigación "BACCHUS" (Biotic and Abiotic Controls of Chemical Underwater Stratification of Acidic Mine Pit Lakes in the Iberian Pyrite Belt; Ref.CGL2009-09070) del Ministerio de Economía y Competitividad (MINECO) que abarca el estudio de otros lagos mineros de la Faja Pirítica Ibérica y en el que, además del Instituto Geológico y Minero de España, han colaborado los siguientes organismos:

- Departamento de Mineralogía y Petrología de la Universidad del País Vasco UPV-EHU (Facultad de Ciencia y Tecnología, Campus de Leioa, Vizcaya).
- UFZ-Helmholtz Centre for Environmental Research, Department of Lake Research (Magdeburg, Alemania).
- SUERC-Scottish Universities Environmental Research Centre, Stable Isotope Laboratory (East Kilbride, UK).





Dedicado a  
Julia Ercilla Mínguez  
y a Luis Ángel Diez Rebanal



# Agradecimientos

Esta tesis ha sido un largo y estrecho camino en el que no han faltado obstáculos. A largo de su recorrido he encontrado personas que me han acompañado, otras me han indicado salidas, en algunas he descansado mi cabeza y de numerosas he recibido ánimos y consejos. Como para todas ellas quiero ser persona bien nacida, en este apartado, tengo presente:

Al Dr. Javier Sánchez España por proporcionarme la oportunidad de realizar esta tesis doctoral y conseguir la financiación para llevarla a término. No olvido las jornadas de campo y de laboratorio compartidas, junto con el esfuerzo y el tiempo dedicado.

Al Dr. Iñaki Yusta Arnal por su codirección, correcciones y comentarios, su ayuda en campo, poner a mi disposición los medios técnicos del SGIker de la Universidad del País Vasco, y guiarme en el estudio de los distintos precipitados mediante los análisis de XRD y XRF.

Al Instituto Geológico y Minero de España y al Ministerio de Educación y Ciencia por la concesión de la Beca de Formación de Personal Investigador, así como a la organización CAREX (*Coordination Action for Research Activities on life in Extreme Environments*) de la Fundación Europea para la Ciencia por su ayuda para estancias breves.

Al Laboratorio de Análisis de Aguas del IGME. Ahí estaba Jesús Reyes con su indispensable labor, y la buena disposición y facilidades de Ana María de los Santos, Jovita López, Martín Fernández, Maite Corral, Mercedes Castillo y Eva Bellido.

To Dr. Katrin Wendt-Potthoff and to Dr. Matthias Koschorreck from the UFZ-Centre for Environmental Research in Magdeburg, Germany, for enlightening me on the complex microbial metabolism and teaching me a different work methodology. Thank you for such a warm welcome at the UFZ and for providing me with the assurance of always counting on their assistance.

To my colleagues at the UFZ: Philipp Theuring (my fixer), Santiago Moreira, Helge Norf, Corinna Völkner, Martina Erken, Hanna Marcus and the "badminton team" for leaving me with such good memories of my time in Germany.

Al Dr. Fernando Pérez Cerdán del Área de Cartografía Geológica del (IGME) por su trabajo en la interpretación, digitalización y visualización en ArcGIS de la información minera. Gracias por tu enorme esfuerzo y minucioso trabajo que me han permitido ver y recorrer la galerías de Cueva de la Mora; las numerosas tardes que me has dedicado, enseñarme las prestaciones del ArcGis y poder disfrutar contigo de la tumultuosa historia de esta explotación. Gracias, además, por tus valiosos ánimos y consejos que han sido decisivos para la finalización de este proyecto y por los que siempre estaré en deuda.



To Dr. Bertram Boehrer del Helmholtz Centre from the Environmental Research-UFZ in Magdeburg, Germany. For his guidance in the study of double diffusive convection, stimulating discussions, comments and for revising all my calculations.

Al profesor Julián García González y a Marcos Larriba del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Complutense de Madrid por la facilidades prestadas para la medición de la densidad en las muestras de agua.

A Carmen Fálagan, compañera de proyecto, por su ayuda en campo.

A Alfredo García de Domingo del Área de hidrogeología General y Calidad del Agua del IGME por sus valiosas e imprescindibles lecciones sobre el proceso de llenado de las cortas mineras.

-----

A nivel más personal, quiero agradecer la ayuda y apoyo de los compañeros PIF (Personal Investigador en Formación) del IGME: Juan Vázquez, Manuela Chamizo, Héctor Aguilera, Mónica Marina, Ana Nieto, Paula Adánez, Virginia Ruiz, Juan Ballesteros, Alberto Jiménez. En especial a Teresa Barrero, mi compañera de despacho ¡firmaría por tenerte siempre en la mesa de al lado! y a Rut Sánchez "mi pequeñita" con las que he compartido el día a día. Os sigo echando de menos.

A mi indispensable hacker personal Ruxandra Nita.

A mi "núcleo-duro" en el IGME: Ángel Prieto, Carlos Lorenzo y Margarita Sanabria (Marga, he utilizado el orden alfabético ) por "ajuntarme" y cuidarme tanto.

A mis amigos, los pucelanos de toda la vida y las valiosas adquisiciones madrileñas, por sus ánimos y seguir contando conmigo a pesar de mis largas ausencias. Gracias, Rubén, por tu ayuda en el diseño y maquetación de esta memoria. Thank you Jesica for being my teacher.

A "mi" Pepa, que ha compartido conmigo el largo periodo de redacción de esta memoria, sin ti, este proceso hubiera sido infinitamente más duro. Gracias por escucharme, animarme y en demasiadas ocasiones reajustarme; por aguantar estoicamente largas sesiones sobre entradas de agua y galerías, y participar activamente en el misterio de la capa C.

Mis máximos agradecimientos no pueden ser sino para mi familia: mis padres, a los que dedico esta memoria, ellos son mi fuerza y a ellos les debo todo; mis hermanos, cuñado-as y sobrinos, tanto los grandes como los canijos. En especial a Vira y Quique que al tenerlos más cerca me han cuidado con mimo; hermana, eres mi ángel de la guarda.

Como alguien me dijo que lo más preciado se reserva para el final, a Juan, principal damnificado por este proyecto, por estar a mi lado. Rubio, creo que esto ya, por fin, se acaba.

Y a ti, lector, que te has tomado un tiempo para leer estos agradecimientos, espero que disfrutes con lo que viene a continuación.

# Resumen

Cueva de la Mora forma parte del conjunto de lagos ácidos de mina de la Faja Pirítica Ibérica formados tras el abandono de la minería. El cese de las actividades de bombeo de agua, indispensables durante la vida útil de esta mina, provocó la recuperación de nivel freático y la inundación de la corta. Este proceso originó un lago ácido meromítico caracterizado por un elevado contenido en sulfato y en hierro, productos de la oxidación de la pirita, junto con otros metales y metaloides.

A pesar de compartir el mismo origen que el resto de los lagos ácidos de esta cuenca minera, Cueva de la Mora presenta unas características inusuales: (i) la detección en columna de agua de concentraciones significativas de  $H_2S$  como consecuencia del proceso de sulfato-reducción bacteriana; (ii) el desarrollo de una estratificación multicapa en el monimolimnion, formado por la sucesión de cuatro capas cuya temperatura, conductividad, pH y concentración de  $CO_2$  aumenta con la profundidad.

El presente trabajo se ha centrado en el estudio de los procesos biogeoquímicos que tienen lugar en este lago, siendo su objetivo el de ofrecer una visión global del sistema e identificar los factores que controlan los parámetros físico-químicos registrados en columna de agua.

La zona de acumulación de  $H_2S$  abarca 10 metros de espesor y se inicia al final de la redoxclina, con un máximo de concentración situado a unos 10 m de profundidad, que paulatinamente disminuye hacia niveles inferiores. La interacción del  $H_2S$  biogénico con la carga de metal(oides) del lago provoca la aparición de una banda de turbidez formada por la precipitación de sulfuros secundarios. Este proceso provoca la retirada en disolución del cobre, además de una disminución del contenido de elementos traza como As, Cd, Pb, U, Th, Tl y Sb. El estudio de la evolución de los perfiles físico-químicos a lo largo de las distintas campañas ha permitido asociar la intensidad de la sulfato-reducción bacteriana con la producción primaria desarrollada en el mixolimnion, y también con la separación entre la oxiclina y la redoxclina. De acuerdo con el muestro detallado de la quimioclina y los cálculos geoquímicos realizados mediante PHREEQC, la precipitación de los sulfuros sigue la secuencia:  $CuS > CdS > PbS > As_2S_3 > NiS > ZnS$ . Asimismo, el análisis mediante microscopía electrónica de barrido y energía dispersiva de rayos-X (SEM-EDS) de la partícula retenida en trampas de sedimento ha permitido reconocer sulfuros secundarios de cobre, arsénico y zinc.

El estudio de la masa de agua a partir de la estimación del balance hídrico y la composición isotópica ( $\delta^{18}O_w$ ,  $\delta^2H_w$ ,  $^3H_w$ ) de las diferentes capas concluye que Cueva de Mora es un lago de descarga, en el que la estratificación que presenta hoy en día el monimolimnion se desarrolló ya durante el proceso de llenado y ha permanecido inalterada desde entonces. La interpretación, digitalización y visualización (mediante ArcGIS 9.3) de la información minera recopilada desde diferentes fondos documentales ha permitido conocer la estructura de la mina. El factor determinante del desarrollo de la estructura

multicapa del monimolimnion es la conexión de la corta con diferentes niveles de galerías subterráneas. Por otra parte, la estimación del ratio de densidad ( $R_p$ ) indica que el proceso de doble convección difusiva puede ser el origen de la capa más superficial del monimolimnion.

Mediante diversos ensayos de laboratorio se han evaluado los dos principales sistemas de amortiguación del pH de la columna de agua. El aumento de pH en el mixolimnion se encuentra tamponado por la precipitación de schwertmannita,  $Fe_8O_8(SO_4)_{1,4}(OH)_{5,2} \cdot 13H_2O$ . Esta fase contiene, como componentes traza, Al y Si, pero también presentan una elevada capacidad de retención de carbono orgánico, As, Cr, V y Sb.

A partir de los 20 m de profundidad, la concentración de aluminio se encuentra en equilibrio con la hidrobasaluminita-basaluminita. La retención de Si, V, Sb, Cr, Be, Pb, Se y U en estos hidroxisulfatos de aluminio explica el descenso de la concentración de estos elementos a medida que aumenta la profundidad.

Los ensayos de disolución ácida de diferentes litologías de caja han permitido relacionar la actividad primaria (fotosíntesis) desarrollada en el mixolimnion, con el contenido en carbonatos y fósforo de las litologías del yacimiento. Asimismo, se puede concluir que la disolución de carbonatos y aluminosilicatos, presentes tanto en la roca de caja como en la mineralización, es la principal responsable del aumento del pH en columna de agua. La disolución de la pirita libre, además de Fe y  $SO_4^{2-}$ , una cantidad significativa de Zn, Mn, Cu, Pb y As, y concentraciones traza de Cd, Sb, Cr, Tl y U.

Por último, se ha realizado un estudio del sedimento mediante extracción secuencial de los diferentes componentes; el análisis químico de los lixiviados, y la identificación mineralógica del residuo sólido mediante difracción de rayos X (DRX y DRXD). El sedimento profundo presenta una composición muy homogénea, formada principalmente por detriticos de sulfuros primarios y silicatos, de lo que se deduce un bajo grado de alteración. Por el contrario, en el sedimento somero se distinguen dos capas: una superficial, formada principalmente por oxi-hidroxisulfatos de hierro y otra profunda, cuya fracción mayoritaria se asocia al contenido de sulfuros secundarios y a la materia orgánica. En este sedimento se establecen ciclos biogeoquímicos bien definidos de Fe y S debido a un mayor desarrollo de la actividad microbiana.

# Abstract

Cueva de la Mora is one of the numerous acid pit lakes formed in the Iberian Pyrite Belt after the abandonment of mining activity. The cessation of pumping water, essential during the life of the mine, involved the recovery of the water level and the pit flooding. This process resulted in a meromictic acid lake characterized by its high content of iron and sulfate, products of pyrite oxidation, along with others metals and metalloids.

Despite sharing the same origin as the rest of pit lakes in this area, Cueva de la Mora shows unusual characteristics: (i) the detection of H<sub>2</sub>S in the water column as a result of bacterial sulfate reduction process; (ii) the development of a multilayer monimolimnion, formed by the succession of four layers whose temperature, conductivity, pH and CO<sub>2</sub> accumulation increases with depth.

The present work is centered on the study of the biogeochemical processes that take place in this lake. This research attempts to provide a global perspective of this system and identifies the factors that control the physico-chemical parameters recorded in the water column.

The H<sub>2</sub>S zone covers a thickness of 10 m, starting at the lower part of the redoxcline with a maximum concentration that progressively decreases with depth. The interaction of the biogenic H<sub>2</sub>S with the metal(loid)s in solution provokes the precipitation of secondary sulphides which form a turbidity layer. The most relevant consequence of this process is the complete removal of Cu from the solution and a net decrease in trace elements such as As, Cd, Pb, U, Th, Tl and Sb. The study of the evolution of physico-chemical profiles taken during different campaigns concludes a close association between the intensity of bacterial sulfate reduction and primary production in the mixolimnion, as well as with the separation between the oxycline and redoxcline. According to the detailed sampling of chemocline and geochemical calculations, the sulphide precipitation follows the sequence: CuS > CdS > PbS > As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> > NiS > ZnS. Furthermore, the analysis of the material retained in sediment traps by scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDS), identifies secondary sulfides of copper, arsenic and zinc.

The study of the water body by hydrological balance and isotopic composition ( $\delta^{18}\text{O}_w$ ,  $\delta^2\text{H}_w$ ,  $^3\text{H}_w$ ) in the different layers concludes that Cueva de Mora is a discharge lake, where the present-day stratification of the monimolimnion was already formed during the flooding process and has remained unchanged since then.

The interpretation, digitalization and visualization using ArcGIS 9.3 with the mining information collected from different historical archives and mining records reveals this mining structure. The connection of the mine pit with different levels of underground galleries seems to be the most critical aspect behind the development of the multi-layer structure in the monimolimnion. On the other hand,



the density ratio estimation ( $R\rho$ ) reveals that double diffusive convection has triggered the occurrence of layer A in the upper part of the monimolimnion.

The pH buffering systems currently influencing the water column have been studied by laboratory work. In the mixolimnion, the pH increase is buffered by schwertmannite precipitation,  $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{SO}_4)_{1.4}(\text{OH})_{5.2}\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ . This phase includes trace components such as Al and Si, but also shows a high retention capacity of organic carbon, As, Cr, V and Sb.

From a depth of 20 m and down to the lake bottom, the aluminum concentration is under solubility equilibrium with respect to hydrobasaluminite-basaluminite. The retention of trace contents of several metals like Si, V, Sb, Cr, Be, Pb and U in these aluminum hydroxysulphates explains the decreasing concentration of all these metals with depth.

The study of the acidic dissolution of different samples of host rocks and mineralization has allowed to relate the development of primary production with carbonate and phosphorus content of these lithologies. Furthermore, the dissolution of carbonates and aluminosilicates, present in both the host rock and mineralization, are responsible for the pH increase in the water column. In addition to Fe and  $\text{SO}_4^{2-}$ , the pyrite dissolution releases a significant amount of Zn, Mn, Cu, Pb and As, and trace concentration of Cd, Sb, Cr, Ti and U, which basically results from the dissolution of other sulphide minerals accompanying pyrite in the mineralization

Finally, the sediment has been studied following a sequential extraction procedure, chemical analysis of the leachates and the mineralogical identification X-ray diffraction (XRD and DXRD) of the solid residue. The monimolimnetic sediment shows a very homogeneous composition consisting mainly of primary sulphide and detrital silicates that reveals a low grade of alteration. In contrast, in the mixolimnetic sediment two different layers can be distinguished. The upper layer mainly consists of iron oxy-hydroxysulfates, and the deeper one is mostly formed by the fraction associated to secondary sulfides and organic matter. In this sediment the biogeochemical Fe and S cycles are well established due to a higher development of microbial activity.

# Índice de contenidos

## Capítulo 1. Introducción a las aguas ácidas de mina y objetivos del estudio

1.0 Summary of contents.....	3
1.1 Origen y problemática de las aguas ácidas de mina.....	7
1.1.1 Las aguas ácidas de mina en la Faja Pirítica Ibérica.....	7
1.1.2 Oxidación de la pirita y otros sulfuros.....	9
1.1.3 Alteración de la litología encajante por la acción de las aguas ácidas de mina.....	14
1.2 Los lagos mineros de la Faja Pirítica Ibérica.....	16
1.2.1 Aspectos generales.....	16
1.2.2 Modelos de estratificación.....	21
1.3 Aspectos generales de la meromixis.....	25
1.4 Gestión de los lagos mineros.....	27
1.4.1 Problemática.....	27
1.4.2 Estrategias de prevención.....	28
1.4.3 Estrategias de remediación.....	29
1.5 Antecedentes y objetivos del estudio.....	31
1.6 Planteamiento de la memoria.....	32

## Capítulo 2. Introducción al lago minero de Cueva de la Mora

2.0 Summary of contents.....	35
2.1 Descripción física del medio.....	37
2.2 Descripción geológica del yacimiento.....	41
2.3 Historia de la minería en Cueva de la Mora.....	44
2.3.1 Introducción.....	44
2.3.2 Companhia Portuguesa das Minas de Huelva.....	45
2.3.3 The Huelva Copper and Sulphur Mines Limited.....	50
2.3.4 Cobre y Piritas de Cueva de la Mora S.A. (COPISA).....	54
2.4 Descripción de la explotación.....	57

## Capítulo 3. Caracterización de la columna de agua

3.0 Summary of contents.....	63
3.1 Introducción.....	67
3.2 Materiales y métodos.....	68
3.2.1 Mapa batimétrico.....	68
3.2.2 Variación del nivel de la columna de agua.....	68

3.2.3 Perfiles físico-químicos.....	69
3.2.4 Muestreo .....	69
3.2.5 Determinación analítica en campo.....	70
3.2.6 Determinación analítica en laboratorio .....	71
3.2.7 Modelización geoquímica .....	71
<b>3.3 Resultados .....</b>	<b>72</b>
3.3.1 Morfometría de la cubeta.....	72
3.3.2 Estratificación de la columna de agua.....	72
3.3.3 Variación del pH: sistemas de amortiguación .....	76
3.3.4 Contenido en gases disueltos .....	77
3.3.5 Variación del potencial redox (Eh) .....	80
3.3.6 Composición química: sulfato, metales y metaloides.....	81
3.3.7 Actividad microbiana.....	85
<b>3.4 Conclusiones.....</b>	<b>90</b>

## **Chapter 4. Physical structure of the water column: staircase stratification**

<b>4.1 Introduction .....</b>	<b>93</b>
<b>4.2 Materials and methods .....</b>	<b>94</b>
<b>4.3 Physical characterization of the water column.....</b>	<b>98</b>
4.3.1 Description of the water body .....	98
4.3.2 Isotopic composition ( $\delta^{18}\text{O}_w$ , $\delta^2\text{H}_w$ , $^3\text{H}_w$ ) .....	99
4.3.3 Hydrological balance .....	102
<b>4.4 Estimation of physical parameters.....</b>	<b>105</b>
4.4.1 Electrical conductance ( $\kappa_{25}$ ).....	105
4.4.2 Density calculation .....	108
<b>4.5 Staircase formation: DDC vs. mine geometry .....</b>	<b>111</b>
4.5.1 Introduction.....	111
4.5.2 Stability ratio and double diffusive convection.....	112
4.5.3 Influence of the mine system design .....	114
<b>4.6 Conclusions.....</b>	<b>121</b>

## **Chapter 5. Biogeochemical processes in the water column (I): Bacterial sulphate reduction and sulphide precipitation**

<b>5.1 Introduction .....</b>	<b>125</b>
<b>5.2 Materials and methods .....</b>	<b>127</b>
<b>5.3 Controls on the bacterial sulphate-reduction activity.....</b>	<b>130</b>
5.3.1 Geochemical controls: pH and Eh.....	130
5.3.2 Biological controls (I): primary production and carbon availability.....	131
5.3.3 Biological controls (II): competitive effect of ferric reduction.....	133
<b>5.4 Biogenic sulphide precipitation.....</b>	<b>136</b>
5.4.1 Composition of suspended particulate matter in the turbidity layer .....	136

5.4.2 Composition and morphology of sulphide precipitates .....	140
5.4.3 Chemical effects on water quality.....	143
5.4.3.1 Effects on elements concentrations .....	143
5.4.3.2 Equilibrium saturation calculations .....	145
5.4.3.3 Geochemical simulation.....	146
<b>5.5 Final remarks and conclusions .....</b>	<b>149</b>

## **Capítulo 6. Procesos biogeoquímicos en columna de agua (II): Sistemas de amortiguación del pH**

<b>6.0 Summary of contents .....</b>	<b>153</b>
<b>6.1 Introducción .....</b>	<b>157</b>
<b>6.2 Materiales y métodos .....</b>	<b>161</b>
6.2.1 Experimentación-1: aumento del pH en muestras del mixolimnion.....	161
6.2.2 Experimentación-2: síntesis de schwertmannita por oxidación bacteriana.....	163
6.2.3 Experimentación-3: aumento del pH en muestras del monimolimnion.....	163
6.2.4 Experimentación-4: incubación de columna agua-sedimento.....	164
6.2.5 Trampas de sedimento.....	165
6.2.6 Modelización geoquímica .....	165
<b>6.3 Resultados .....</b>	<b>166</b>
6.3.1 Identificación de los intervalos de amortiguación de pH.....	166
6.3.2 Caracterización de los compuestos de hierro .....	168
6.3.3 Caracterización de los compuestos de aluminio .....	172
6.3.4 Implicaciones de la amortiguación de pH del hierro en la columna de agua .....	176
6.3.5 Implicaciones de la amortiguación de pH del aluminio en la columna de agua.....	182
<b>6.4 Conclusiones .....</b>	<b>187</b>

## **Capítulo 7. Influencia de la interacción agua-roca en la composición química del lago**

<b>7.0 Summary of contents .....</b>	<b>191</b>
<b>7.1 Introducción.....</b>	<b>195</b>
<b>7.2 Materiales y métodos.....</b>	<b>197</b>
<b>7.3 Resultados y discusión .....</b>	<b>198</b>
7.3.1 Disolución ácida de las litologías.....	198
7.3.1.1 Composición mineralógica de las muestras de roca .....	198
7.3.1.2 Capacidad de neutralización de las litologías .....	198
7.3.1.3 Composición química de las disoluciones.....	199
7.3.2 Implicaciones en el quimismo de la columna .....	203
7.3.2.1 Desarrollo de la actividad primaria .....	203
7.3.2.2 Perfiles de pH, CO <sub>2</sub> y Al.....	203
7.3.2.3 Proporción Fe/S en columna de agua .....	204
<b>7.4 Conclusiones .....</b>	<b>206</b>

## **Capítulo 8. Caracterización y procesos en el sedimento**

<b>8.0 Summary of contents.....</b>	<b>209</b>
<b>8.1 Introducción: actividad microbiana en el sedimento .....</b>	<b>213</b>
<b>8.2 Características químicas y mineralógicas: extracción secuencial.....</b>	<b>217</b>
8.2.1 Introducción .....	217
8.2.2 Materiales y métodos.....	218
8.2.2.1 Muestreo .....	218
8.2.2.2 Protocolo de extracción secuencial .....	220
8.2.2.3 Procedimientos analíticos.....	222
8.2.3 Resultados.....	223
8.2.3.1 Clasificación del tipo de muestras.....	223
8.2.3.2 Composición mineralógica.....	225
8.2.4 Discusión .....	233
8.2.4.1 Alcance y mejoras en el protocolo de extracción.....	233
8.2.4.2 Comparativa entre el sedimento somero y el profundo .....	234
8.3 Formación de sulfuros secundarios: cálculos geoquímicos.....	236
<b>8.4 Conclusiones.....</b>	<b>239</b>

## **Chapter 9. Conclusions**

<b>9.1 General conclusions .....</b>	<b>243</b>
9.1.1 Characterization of the water column.....	243
9.1.2 Physical structure of the water column .....	244
9.1.3 Biogeochemical processes in the water column .....	244
9.1.4 Chemical composition of the water column .....	246
9.1.5 Processes and characterization of the sediments .....	246
<b>9.2 Final remarks.....</b>	<b>248</b>

<b>Referencias bibliográficas.....</b>	<b>249</b>
--	------------

## **Annexes**

<b>Annex I .....</b>	<b>271</b>
<b>Annex II.....</b>	<b>279</b>
<b>Annex III.....</b>	<b>285</b>
<b>Annex IV .....</b>	<b>291</b>

# Capítulo 1

## Introducción a los lagos ácidos de mina y objetivos del estudio

1.0 Summary of contents	3
1.1 Origen y problemática de las aguas ácidas de mina	7
1.1.1 Las aguas ácidas de mina en la Faja Pirítica Ibérica	
1.1.2 Oxidación de la pirita y otros sulfuros	
1.1.3 Alteración de la litología encajante por la acción de las aguas ácidas de mina	
1.2 Los lagos mineros de la Faja Pirítica Ibérica	16
1.2.1 Aspectos generales	
1.2.2 Modelos de estratificación	
1.3 Aspectos generales de la meromixis	25
1.4 Gestión de los lagos mineros	27
1.4.1 Problemática	
1.4.2 Estrategias de prevención	
1.4.3 Estrategias de remediación	
1.5 Antecedentes y objetivos del estudio	31
1.6 Planteamiento de la memoria	32





# Chapter 1: Introduction to acid mining lakes and objectives of this study

## 1.0. Summary of contents

This chapter is divided into three parts: the first one introduces to the origin of the acid mine water and the extent of this problem in the Iberian Pyrite Belt (IPB) (Section 1.1); the second part covers different aspects of the acid pit lakes (Sections 1.2-1.4). Finally, the third part reports the background and objectives of the present doctoral thesis (Section 1.5).

### **Origin of the acid mine water and its implication in the Iberian Pyrite Belt**

A long history of metalliferous mining in the Iberian Pyrite Belt (SW Spain) has left a legacy of abandoned mines, a large number of waste rock heaps ( $n=57$ , total volume of  $107 \text{ hm}^3$ ), 10 tailing impoundments ( $n=10$ , total volume of  $42 \text{ hm}^3$ ) and 22 flooded pits which as a whole, accumulate  $25 \text{ hm}^3$  of acid mine water (Fig. 1.1). All this means that the IPB is one of the worst areas, in the European Union, affected by the problem of acid mine water. Specifically in the province of Huelva, the acid mine drainage (AMD) is considered one of the major problems of water pollution, affecting reservoirs and two of its main watersheds, rivers Tinto and Odiel (Fig. 1.2).

The origin of the acid mine water resides in the oxidation of pyrite (main component of the ore mineralization) and other sulphides. This process can be performed through two different mechanisms (Fig. 1.3):

- 1) Thiosulphate mechanism takes place in the degradation of acid-insoluble disulfide, such as pyrite ( $\text{FeS}_2$ ), molybdenite ( $\text{MoS}_2$ ) and tungstenite ( $\text{WS}_2$ ) (eqs. 1.7-1.9).
- 2) Polysulphide mechanism explains the oxidation of acid-soluble sulphides such as sphalerite ( $\text{ZnS}$ ), chalcopyrite ( $\text{CuFeS}_2$ ), galena ( $\text{PbS}$ ), hauerite ( $\text{MnS}_2$ ), orpiment ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ) or realgar ( $\text{AsS}$ ) (eqs. 1.10-1.12).

According to Tributsch (2001), including the role of the bacterial extracellular polymeric substances (EPS), the lixiviation of this phase mineral can be classified into three categories: by contact, indirect or cooperative (Fig. 1.5).

The acidic environment produced by the sulphide oxidation also causes the dissolution of carbonates and aluminosilicates contained, either in mineralization or in the host rocks. These reactions consume acidity and release additional elements such as Al, Si, Mg, Fe(II), Na and K, etc. Therefore, the final composition of the acid mine waters depends not only on the type of sulphide deposit, but also on the nature of the host lithologies. Table. 1.3 shows different grades of alteration in these lithologies by the action of acid mine water. Very soluble carbonates such as calcite, dolomite or magnesite show the faster neutralizing capacity (eqs. 1.13-1.15), however the weathering of silicate is much slower (eqs. 1.18-1.21). The latter process may be congruent (total) or incongruent (partial) leading to the formation of secondary minerals such as kaolinite and montmorillonite (eqs. 1.16-1.17).

### **Acidic pit lakes**

This section covers a general overview of acidic lakes in the Iberian Pyrite Belt: location and dimensions (Figs. 1.6-1.7 and Table 1.4). Their classification is based on their chemical composition (Fig. 1.8 and Table 1.5) and on their monimolimnetic stratification: type (I) homogeneous meromixis and type (II) meromixis in gradient (Figs. 1.10-1.11). Later it focuses on basic aspects of meromixis, the definition of relative depth parameter used to predict meromixis, and the description of the different types of meromixis: ectogenic, crenogenic and biogenic, as proposed by Hutchinson (1957) for natural lakes. Finally it covers the management issues of mining lakes, prevention strategies (e.g. fast flooding or the meromixis induction), and remediation strategies (e.g. chemical treatment or bioremediation).

### **Background and objectives of the study**

This study uses as its starting point the knowledge acquired in the former project: "Research and consultancy on the phenomenon of acid mine water: geochemistry, evolution and processes (IGME 2005-2008)" (López-Pamo et al, 2009). This work was the first approach to the problem of acid mine lakes in the Iberian Pyrite Belt (IPB) providing the situation, main features and classification of these lakes based on their chemical composition and the stratification pattern of their water column.

Once an overall view of these pit lakes was established, there was a change in the research approach. In the second stage, the study focused on those lakes that show unusual biogeochemical processes. Following this approach, this doctoral thesis emerged, among other projects.

The election of Cueva de la Mora as site of study was determined by the special characteristics of its water column, among which, we should highlight the following:

- 1) This lake, exhibiting a meromixis type (II), showed an extreme marked stratification along its monimolimnion, distinguishing four layers whose temperature, conductivity and pH increased staircase-like with depth.
- 2) Another unique feature was the presence of H<sub>2</sub>S in the water column, that together with high values of chlorophyll-a measured, not detected in other lakes, suggested the development of intense bacterial activity.

Among the initial hypotheses of this study, we considered the idea that microbial degradation processes of organic matter in the sediment were the cause of the accumulation of gas and the gradual increase of pH in the water column.

This thesis has focused on the study of the biogeochemical processes occurring in Cueva de la Mora. The overall aim of the project was to provide an overview of the system and identify the factors that control the physical and chemical parameters recorded in the water column. This general objective can be broken down into the following target studies:

- 1) Characterization and evolution of the water column: morphometry, chemical composition and physicochemical parameters, gas content and trophic state.
- 2) Analysis of the stratification of monimolimnion: characterization and study of its origin.
- 3) Identification of key abiotic and biotic processes taking place in the water column and the assessment of their implications for the chemical characteristics of the lake.
- 4) Study of the composition and the main controlling processes in the sediment of this lake.



## 1.1. Origen y problemática de las aguas ácidas de mina

### 1.1.1. Las aguas ácidas de mina en la Faja Pirítica Ibérica

La generación de aguas ácidas de mina es, seguramente, el principal problema medioambiental asociado con la minería metálica y del carbón. Estas aguas se caracterizan por un pH ácido y un elevado contenido en sulfato y hierro, junto con otros metales y metaloides. Su origen lo encontramos en la disolución oxidativa de la pirita ( $\text{FeS}_2$ ) que se inicia cuando, en presencia de humedad, este sulfuro entra en contacto con el oxígeno. La actividad minera implica la extracción y exposición a la meteorización de ingentes de cantidades de pirita, por lo que se encuentra irremediablemente asociada a la formación de este tipo de aguas. En el entorno minero se distinguen dos tipos de surgencias de aguas ácidas: a) las asociadas con acumulaciones de estériles en escombreras y balsas, y b) las relacionadas con la inundación de huecos mineros como las localizadas en bocaminas, pozos o cortas mineras.

La Faja Pirítica Ibérica (FPI), ubicada en el suroeste de la península, es una importante provincia metalogénica, con probablemente la mayor concentración de sulfuros masivos vulcanogénicos de la corteza terrestre (Leistel et al., 1998; Tornos, 2008). La intensa actividad desarrollada en esta cuenca minera ha dejado un legado de 57 escombreras, que suponen un volumen total de  $107 \text{ hm}^3$ , 10 balsas de estériles ( $142 \text{ hm}^3$ ) y 22 cortas mineras inundadas que, en su conjunto, acumulan  $25 \text{ hm}^3$  de agua ácida de mina. Todo esto conlleva que la FPI sea una de la zonas de la Unión Europea más afectada por la problemática de las aguas ácidas de mina (Sánchez-España, 2008b) (Fig. 1.1).



**Figure 1.1.** Field views of several mine sites in the IPB: **(a)** acid mine drainage discharge in La Zarza mine adit; **(b)** the Tintillo acid river, which is affected by different AMD effluents; **(c)** acid drainage from a waste-rock pile around Filón Centro (Tharsis mine). Figures a and c taken from Sanchez-España et al. (2005).

En la provincia de Huelva, los drenajes ácidos de mina constituyen uno de las principales problemas de contaminación hídrica, afectando a embalses (Torres et al., 2010) y a dos de sus principales cuencas hidrográficas, los ríos Tinto y Odiel (Nieto et al., 2013; Sánchez-España, 2008b). El tramo superior del río





La acidez y la alta carga metálica de los ríos Odiel ( $\text{pH } 3,6$ ,  $3876 \text{ mg/l } \text{SO}_4^{2-}$ ,  $170 \text{ mg/l } \text{Fe}$ ,  $136 \text{ mg/l } \text{Zn}$ ,  $42,3 \text{ mg/l } \text{Cu}$ ) y Tinto ( $\text{pH } 2,3$ ,  $10101 \text{ mg/l } \text{SO}_4^{2-}$ ,  $2261 \text{ mg/l } \text{Fe}$ ,  $225 \text{ mg/l } \text{Zn}$ ,  $108 \text{ mg/l } \text{Cu}$ ) (Amils et al., 2002; López-Archilla and Amils, 1999) los hace inservibles para el abastecimiento urbano, agrícola o industrial. Por otra parte, su alto grado de contaminación altera el ecosistema fluvial provocando la desaparición de cualquier forma de vida, con excepción de los microorganismos acidófilos característicos de estos ambientes extremos (González-Toril et al., 2003a, 2003b; López-Archilla, 2005).

Ambos cauces transportan su carga metálica hasta la ría de Huelva. Al entrar en el estuario, debido al aporte de alcalinidad del agua de mar, se produce la neutralización de la acidez y la precipitación de los elementos tóxicos que quedan retenidos en el sedimento. En conjunto, estos ríos descargan en el estuario un total de  $7900 \text{ t/a}$  de Fe,  $5800 \text{ t/a}$  de Al,  $3500 \text{ t/a}$  de Zn,  $1700 \text{ t/a}$  de Cu,  $1600 \text{ t/a}$  de Mn y cantidades menores de otros metales (Nieto et al., 2007; Olías et al., 2006; Sainz et al., 2004). No obstante, algunos de los elementos tóxicos más móviles, como el zinc, cobre y cadmio, alcanzan el Golfo de Cádiz formando una pluma de contaminación en el mar Mediterráneo (van Geen et al., 1997).

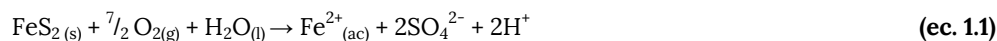
Entre las primeras acciones de la Consejería de Medioambiente de Andalucía (IMA, 1997) llevadas a cabo, durante los años 90, para mejorar el estado de estas cuencas destacan: el apilamiento y agrupación de materiales piríticos; el sellado de desagües como bocaminas, pozos y galerías de explotaciones abandonadas; la construcción de canales perimetrales para la canalización de drenajes ácidos y la construcción de la planta de tratamiento en el Arroyo Asperón (Calañas) para depurar los vertidos de la balsa de lodos de las minas de Almagrera. La Junta de Andalucía también ha financiado, entre otros, el desarrollo de tratamientos pasivos de los drenajes ácidos procedentes de las minas Esperanza (Rötting et al., 2008; Caraballo et al., 2009a; Macías et al., 2012) y Monte Romero (Macías Suárez et al., 2010). Igualmente, ha promovido el estudio de los drenajes de la cuenca del Odiel y un primer inventario y caracterización de las cortas mineras inundadas de la Faja Pirítica Ibérica. El Instituto Geológico y Minero de España (IGME) llevó a término estos dos últimos proyectos (Sánchez-España et al., 2005, 2008a; López-Pamo et al., 2009).

### 1.1.2. Oxidación de la pirita y otros sulfuros

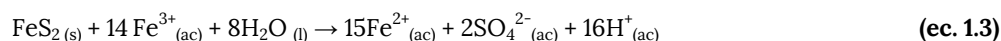
La oxidación de la pirita ha sido objeto de estudio en numerosas investigaciones, cabe destacar las revisiones bibliográficas de este proceso realizadas por Nordstrom y Southam (1997), y Nordstrom y Alpers (1999), donde se recopilan los resultados de diversos ensayos experimentales y mediciones en campo. De forma resumida, este proceso puede explicarse mediante la acción conjunta de dos mecanismos catalizados por la acción bacteriana:

**1) Mecanismo directo.** Implica la interacción directa de la membrana bacteriana en la superficie del sulfuro a través de un sistema enzimático. La fracción de sulfuro que contiene la pirita se oxida a sulfato

liberándose al medio junto con iones ferrosos y protones (ec. 1.1). A su vez, el oxígeno transforma el hierro ferroso a hierro férrico (ec. 1.2).



**2) Mecanismo indirecto.** No requiere que las bacterias se adhieran a la superficie del mineral, siendo la acción oxidante de los iones férricos la que disuelve el sulfuro (ec. 1.3). En el curso de este proceso se generan iones ferrosos y azufre elemental (ec. 1.4), que son biológicamente oxidados a hierro férrico y sulfato (ecs. 1.5 y 1.2).



Debido a la baja solubilidad del  $\text{Fe}^{3+}$  a pH circumneutrales (ec. 1.6), la oxidación de la pirita mediante  $\text{Fe}^{3+}$  no será efectiva hasta que el pH del medio no disminuya a valores inferiores de 3,5. A partir de ese momento, esta reacción gobernará la oxidación, aunque el oxígeno será aún necesario para reponer el aporte del  $\text{Fe}^{3+}$ .



Tanto la oxidación de la pirita, como la oxidación del hierro férrico, pueden tener lugar en medio abiótico, pero la velocidad de estas reacciones se incrementa considerablemente mediante la acción de bacterias y arqueas quimio-litoautótrofas como *Acithiobacillus ferrooxidans*, *Acithiobacillus thiooxidans* o *Leptospirillum ferrooxidans* (Tablas 1.1 y 1.2). Hay que resaltar que la oxidación abiótica del Fe(II) a pH ácido es extremadamente lenta y aumenta hasta 5 órdenes de magnitud si es catalizada por la acción microbiana (Singer and Stumm, 1970).

**Table 1.1.** Comparison of abiotic and microbial pyrite oxidation rates (pH≈2, T≈25 °C), taken from Nordstrom and Alpers (1999).

Reaction	Abiotic rate	Microbial rate
Oxidation of aqueous ferrous iron	$3 \times 10^{-12}$ mol/Ls	$5 \times 10^{-7}$ mol/Ls
Oxidation of pyrite by oxygen	$0.3-3 \times 10^{-9}$ mol/Ls	$8.8 \times 10^{-8}$ mol/Ls
Oxidation of pyrite by ferric iron	$1-2 \times 10^{-8}$ mol/Ls	

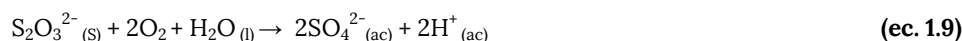
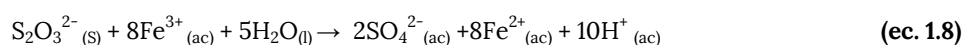
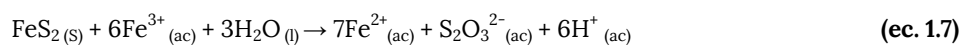
**Table 1.2.** Mesophilic sulphide mineral-oxidizing bacteria and archaea, taken from Johnson (2003).

Iron-oxidizers	Iron/sulphur-oxidizers	Sulphur-oxidizers
<i>Leptospirillum ferrooxidans</i>	<i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>	<i>Acidithiobacillus thiooxidans</i>
<i>Ferroplasma spp.</i>	<i>Thiobacillus prosperus</i>	<i>Thiomonas cuprina</i>
<i>Ferrimicrobium acidophilum</i>	<i>Sulfocacillus montserratensis</i>	

El mecanismo directo, propuesto en el modelo anterior, queda relegado tras los trabajos realizados por Schippers et al. (1999, 1996), que proponen un nuevo esquema para la oxidación de los sulfuros. Este nuevo modelo se basa en la hipótesis de que sólo los iones Fe(III) y/o H<sup>+</sup> son los agentes responsables de la disolución de los sulfuros metálicos. Por otra parte, se rechaza la actuación enzimática de las bacterias sobre la superficie del mineral. La función de la bacterias queda restringida a regenerar los iones Fe(III) y/o los protones, y concentrarlos en la interfase agua-mineral para incrementar la degradación del sulfuro. Este esquema, ampliamente aceptado (Amils et al., 2002; Johnson and Hallberg, 2003), propone dos mecanismos diferentes de oxidación dependiendo del tipo de sulfuro (Fig. 1.3).

#### (a) Mecanismo del tiosulfato

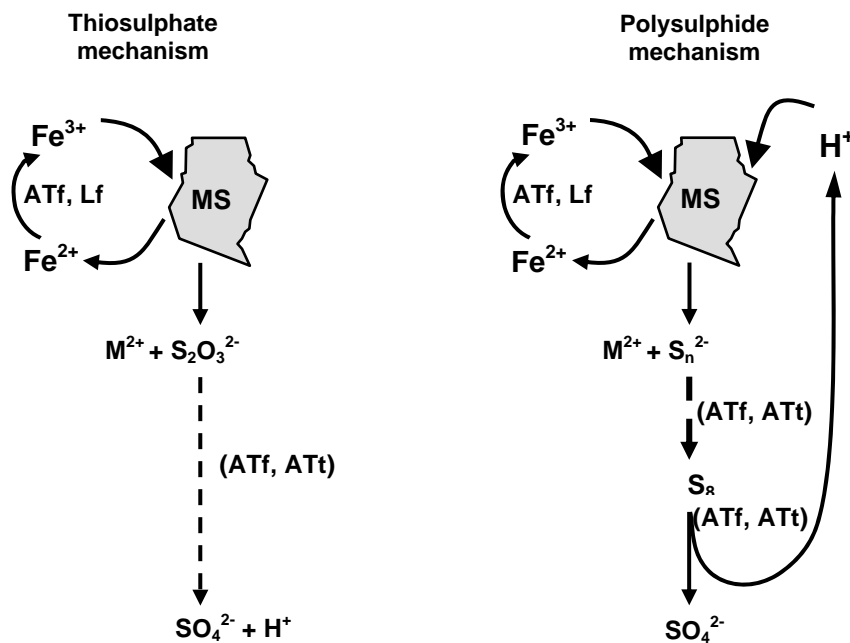
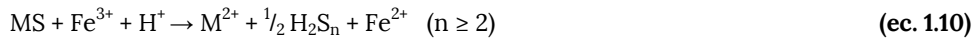
El mecanismo del tiosulfato se aplica en la disolución de bisulfuros insolubles en ácido como la pirita (FeS<sub>2</sub>), molibdenita (MoS<sub>2</sub>) y tungstenita (WS<sub>2</sub>). Estos sulfuros se oxidan por medio del hierro férrico generando iones tiosulfato (S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>) (ec. 1.7). Seguidamente, el ión tiosulfato es oxidado a sulfato, vía tetrionato, tritionato y ácido disulfano-monosulfónico (ec 1.8). En este proceso, sólo las bacterias oxidantes de hierro, *Acidithiobacillus ferrooxidans* y *Leptospirillum ferrooxidans*, producen una disolución efectiva. Sin embargo, las bacterias como *Acidithiobacillus thiooxidans*, que únicamente son capaces de oxidar las especies reducidas del azufre, pueden contribuir en la oxidación de los compuestos sulfurados (ec.1.9). Este esquema de reacción es válido para explicar la disolución de la pirita a pH neutro, donde se ha comprobado que la reacción es 10 veces más rápida que en condiciones ácidas.



#### (b) Mecanismo del polisulfuro

Los sulfuros solubles en ácido como la esfalerita (ZnS), calcopirita (CuFeS<sub>2</sub>), galena (PbS), hauerita (MnS<sub>2</sub>), oropimente (As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) o rejalgam (AsS) se disuelven mediante la vía del polisulfuro, siendo el producto final esencialmente azufre elemental, el cual es oxidado biológicamente a sulfato. Inicialmente, se produce la disolución ácida del sulfuro generándose H<sub>2</sub>S, por lo que la reacción depende directamente de la solubilidad del sulfuro. A continuación, el H<sub>2</sub>S es oxidado mediante Fe<sup>3+</sup> formando el radical H<sub>2</sub>S\*<sup>+</sup> que es

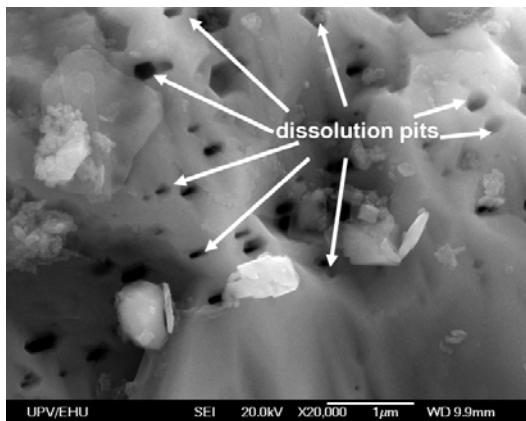
el precursor de las cadenas de polisulfuros (ec. 1.10). Aunque esta reacción también puede desencadenarse mediante el O<sub>2</sub>, resulta mucho más efectivo el Fe<sup>3+</sup>. El producto final de este proceso, el azufre elemental, puede ser oxidado biológicamente a sulfato, lo que explica la participación de *Acidithiobacillus thiooxidans* en la disolución de este tipo de sulfuros (Fig. 1.3.).



**Figure 1.3.** Sketch of thiosulfate and polysulfide mechanisms for the bioleaching of metal sulphides. MS: metal sulphide; S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>: thiosulphate; S<sub>n</sub><sup>2-</sup>: polysulphide; S<sub>8</sub>: elemental sulphur; ATf, Lf and ATt enzymatic reaction by A. ferrooxidans, L. ferrooxidans, and A. thiooxidans. Figure taken from Sand et al. (2001).

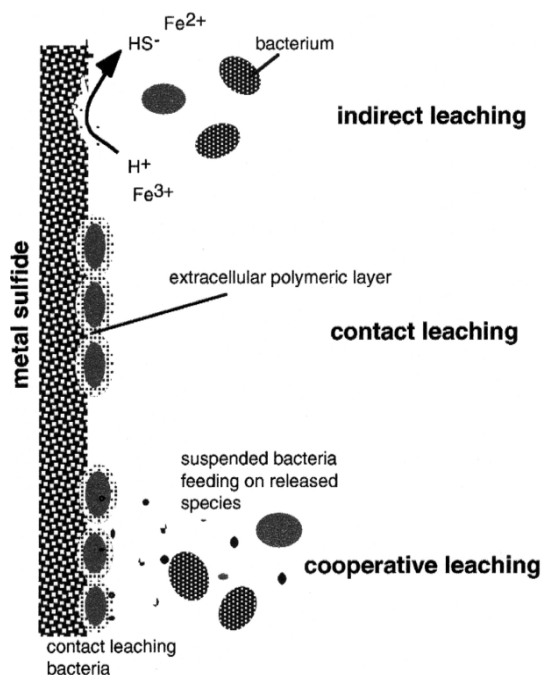
Para que la disolución de la pirita mediante *Acidithiobacillus ferrooxidans* y *Leptospirillum ferrooxidans* sea efectiva parece ser indispensable el recubrimiento del mineral con sustancias poliméricas extracelulares (SPE) excretadas por estas bacterias (Sand et al., 2001). Este material promueve la degradación de la estructura cristalina proporcionando portadores de azufre, como el grupo tiol (SH-) de la aminocisteína (Tributsch, 2001). A su vez, mantiene los iones Fe(III) en una forma complejada que permite, dentro de esta película, aumentar su concentración hasta alcanzar 53 g/l (Sand et al., 2001).

La fijación y ataque bacteriano mediante SPE parece estar localizado preferentemente en defectos del cristal de pirita, como dislocaciones y grietas. La disolución de este mineral se realiza formando huecos de corrosión (*dissolution pits*) que pueden ser observadas mediante microscopía electrónica (Fig. 1.4).



**Figure 1.4.** Electron microscopy image (SEM) of a detrital pyrite fragment oxidized and partially dissolved by bacterial action. Taken from Sanchez-España et al. (2010).

Incorporando el papel que desarrollan las sustancias poliméricas extracelulares en la disolución de los sulfuros, Tributsch (2001) propone una nueva clasificación de los tipos de disolución oxidativa (lixiviación) de los sulfuros, formada por tres categorías: por contacto, indirecta y cooperativa (Fig. 1.5).



**Figure 1.5.** Sketch of the different types of leaching proposed by Tributsch (2001): indirect, contact and cooperative.

**Lixiviación por contacto:** las bacterias se adhieren al sulfuro mediante una película de material polimérico extracelular. Se prefiere el término "por contacto" en vez de "directo" que implica el concepto erróneo de una interacción directa de la membrana bacteriana con la superficie del sulfuro.

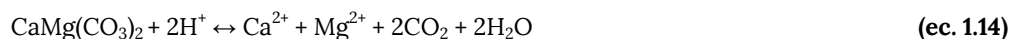
**Lixiviación indirecta:** disolución de sulfuros solubles en medio ácido en la que el ión férrico se comporta como aceptor final de electrones. En este tipo de disolución, las bacterias no se encuentran adheridas a la superficie del mineral.

**Lixiviación cooperativa:** disolución en la que, al mismo tiempo, actúan los dos tipos de lixiviación anteriores. Este tipo de cooperación se puede observar en la disolución de la piritita entre *Acidithiobacillus ferrooxidans*, adheridas a la superficie, y *Acidithiobacillus thiooxidans* libres en la solución, que oxidan los compuestos de azufre formados por las primeras.

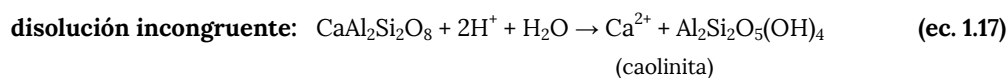
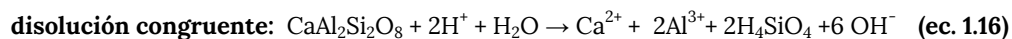
### 1.1.3. Alteración de la litología encajante por la acción de las aguas ácidas de mina

El medio ácido generado por la oxidación conjunta de los sulfuros, provoca la disolución de carbonatos y aluminosilicatos contenidos en las litologías de caja de la mineralización. Estas reacciones consumen acidez, por lo que contribuyen a la neutralización de las aguas ácidas y aportan a la disolución elementos adicionales como Al, Si, Mg, Ca, Fe(II), Na y K, entre otros (Younger et al., 2002). La composición final de las aguas ácidas de mina va a depender por tanto, no solo del tipo de depósito de sulfuro, sino también, de la naturaleza y proporción de carbonatos y silicatos en las litologías de caja (Plumlee et al., 1999).

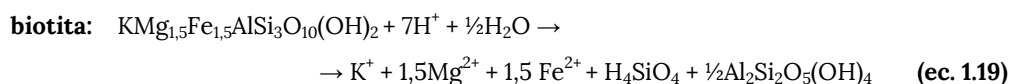
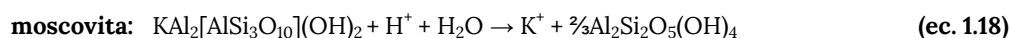
El mayor poder de neutralización de las aguas ácidas reside en los carbonatos muy solubles como la calcita, la dolomita o la magnesita (ec. 1.13-1.14), seguidos por carbonatos menos solubles como la ankerita  $\text{Ca}(\text{Fe},\text{Mg})(\text{CO}_3)_2$ , o la siderita magnésiana  $(\text{Fe},\text{Mg})\text{CO}_3$ , cuyas estequiometrías contienen varios cationes metálicos (Blodau, 2006).

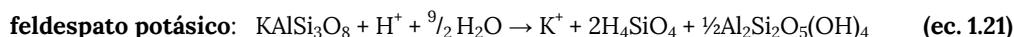


En el caso de los silicatos, la meteorización es mucho más lenta. Su disolución puede ser congruente (total) o incongruente (parcial), dependiendo de la estructura del silicato y de otros factores como el pH. La disolución incongruente conduce a la formación de minerales secundarios como la caolinita o la montmorillonita (Sherlock et al., 1995). A modo de ejemplo, las ecuaciones 1.16 y 1.17 describen la disolución congruente e incongruente de la anortita.



Las ecuaciones 1.18 a 1.21 describen la disolución incongruente de diversos aluminosilicatos.





La cinética de disolución de los carbonatos pueden ser del mismo orden que la de la disolución de los sulfuros, por lo que resultan muy efectivos para contrarrestar la acidez característica de las aguas ácidas de mina. Sin embargo, la cinética de disolución de los silicatos suele ser varios órdenes de magnitud más lenta. Esto no significa que los silicatos no contribuyan al proceso de neutralización de estas aguas, sino que precisan de tiempos de residencia más largos (Sherlock et al., 1995). La Tabla 1.3 muestra una comparativa de la velocidad de disolución de distintos carbonatos y silicatos a pH 5. No obstante, hay que tener en cuenta que en condiciones más ácidas la intensidad de la meteorización de estas fases minerales aumenta considerablemente.

**Table 1.3.** Classification of the minerals on the basis of its relative reactivity at pH 5, taken from Lawrence and Scheske (1997).

Mineral Group	Typical minerals	Relative reactivity at pH 5
Dissolving	calcite, aragonite, dolomite, magnesite, brucite	1.00
Fast weathering	anorthite, nepheline, forsterite, olivine, garnet, jadeite, leucite, spodumene, diopside, wollastonite	0.40
Intermediate weathering	sorosilicates (epidote, zoisite), pyroxenes (enstatite, hypsthene, augite, hedenbergite), amphiboles (hornblende, glaucophane, tremolite, actinolite, antophyllite), phyllosilicates (serpentine, chrysotile, talc, chlorite, biotite)	0.02
Slow weathering	plagioclase feldspars (albite, oligoclase, labradorite), clay minerals (vermiculite, montmorillonite)	0.01
Very slow weathering	K-feldspars, muscovite	0.01
Inert	quartz, rutile, zircon	0.004

Los ensayos experimentales de Strömberg and Banwart (1999) proponen un modelo para la generación de aguas ácidas de mina en escombreras, en el que se distinguen dos etapas de cinética diferente. Inicialmente, la acidez de las aguas ácidas de mina se contrarresta con la rápida disolución de los carbonatos, manteniéndose la neutralidad del lixiviado. Una vez que la reserva de carbonatos se ha consumido o es demasiado lenta (debido al mayor tamaño de la partícula), el pH desciende hasta valores 3,5-4,0 estableciéndose un equilibrio entre la acidez provocada por la oxidación de los sulfuros y la neutralización debida a la disolución de los silicatos

## 1.2. Los lagos mineros de la Faja Pirítica Ibérica

### 1.2.1. Aspectos generales

Las cortas mineras de la FPI se explotaron, desde finales del s. XIX y durante todo el s. XX, para la extracción a cielo abierto de pirita, calcopirita, esfalerita y galena con el subsiguiente beneficio de S, Cu, Zn y Pb (Carrasco Martiáñez, 2000; Checa Espinosa et al., 2000).

En la década de los 80, tras una sucesión de circunstancias negativas (incluyendo el bajo precio de los metales, una coyuntura económica inestable y los altos costes de los procesos metalúrgicos), la actividad minera en la FPI fue paulatinamente decreciendo. La clausura de estas minas tuvo lugar antes de la entrada en vigor del Real Decreto RDL 1302/1986, que obligaba a las empresas mineras a desarrollar un plan de restauración ambiental para integrar el espacio afectado en el medio natural (Fernández Caliani, 2008), por lo que simplemente se procedió a su abandono.

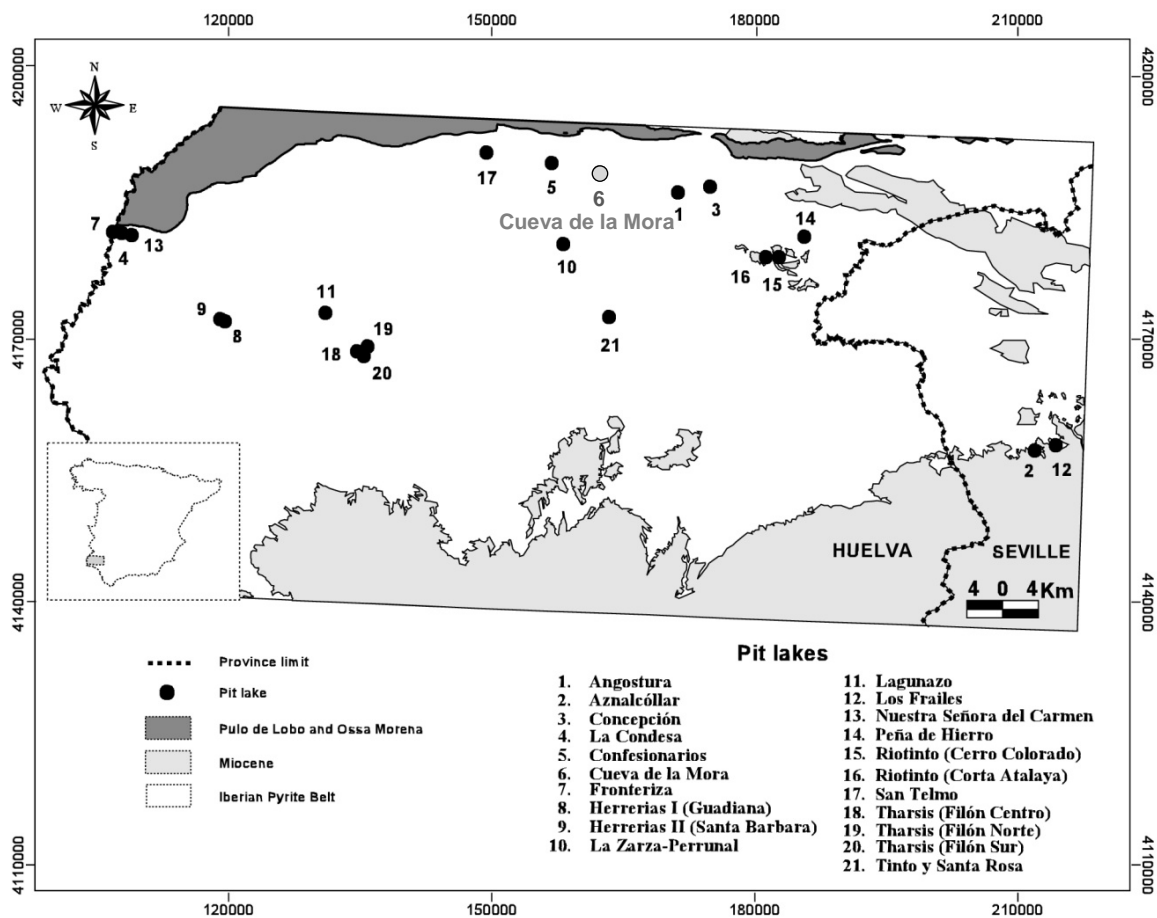


Figure 1.6. Location of the mine pit lakes studied in the Iberian Pyrite Belt. Taken from Sánchez-España et al. (2008a).

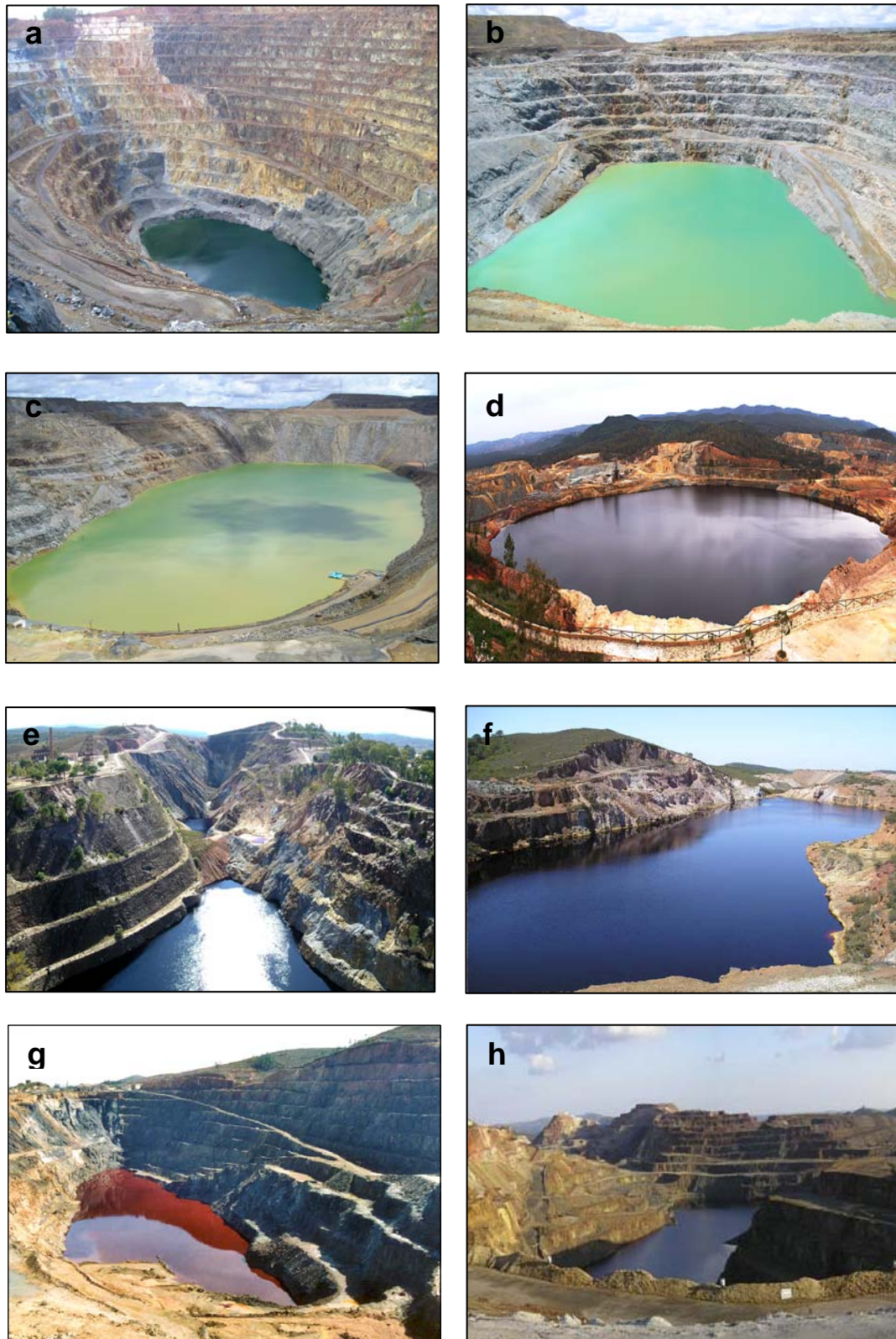


Al cesar las labores de bombeo de agua, indispensables durante la vida útil de estas explotaciones, se produce la progresiva recuperación de nivel piezométrico que conduce a la inundación de las cortas. El aporte de agua procede principalmente de filtraciones subterráneas, pero también hay que considerar la contribución directa del agua de lluvia, la escorrentía superficial y los drenajes ácidos de mina procedentes de escombreras circundantes. Durante el proceso de llenado, el agua entra en contacto con la mineralización y se inicia la disolución oxidativa de los sulfuros masivos con la consiguiente liberación de acidez, sulfato, metales y metaloides. Estas cortas mineras se convierten, por tanto, en reservorios de agua ácida inservibles para cualquier tipo de uso agrícola, industrial, urbano, recreativo, etc.

En la actualidad, existen más de veinte lagos ácidos formados en las cortas mineras de la Faja Pirítica. El mayor número se localiza en la provincia de Huelva (Figs. 1.6-1.7 y Tabla 1.4). En conjunto, el volumen de agua embalsada en estas cortas ronda los 25 hm<sup>3</sup>, que representa una de las mayores acumulaciones de agua ácida de mina en España. Algunas de estas cortas, como Los Frailes, Corta Atalaya, Cerro Colorado, o Corta Guadiana (Herrerías) todavía se encuentran en proceso de inundación, por lo que se prevé que este volumen de agua aumentará notablemente en los próximos años.

**Table 1.4.** Inventory of studied pit lakes in the Iberian Pyrite Belt (modified from Sánchez-España et al., 2008a).

	Open pit					Pit lake		
	Opening date	Closure date	Max Ø [m]	Min Ø [m]	Depth [m]	Area [ha]	Max. depth [m]	Rel. depth [%]
<b>Corta Atalaya</b>	1907	1992	1200	900	350	1.70	>100	-
<b>Cerro Colorado</b>	1968	2002	2375	1750	-	-	-	-
<b>La Condesa</b>	1890	-	70	30	-	0.14	-	-
<b>Filón Sur (Tharsis)</b>	-	1995	250	70	-	0.34	-	-
<b>Filón Norte (Tharsis)</b>	1866	2000	970	548	135	2.27	-	-
<b>Filón Centro (Tharsis)</b>	-	1968	450	200	-	3.57	45	21
<b>Confesionarios</b>	1880	1900	220	180	45	2.48	80	45
<b>Ntra. Sra. del Carmen</b>	1890	?	108	81	-	0.70	30	32
<b>Peña del Hierro</b>	1901	1966	320	190	85	1.81	45	30
<b>La Zarza-E</b>	1886	1995	450	100	125	0.70	40	42
<b>La Zarza-W</b>	1886	1995	450	100	125	0.77	40	40
<b>Cueva de la Mora</b>	1875	1971	310	110	40	1.76	38.5	25.6
<b>Fronteriza</b>	1890	-	38	27	-	0.10	-	-
<b>Herrerías I (Guadiana)</b>	1895	1966	235	210	-	1.42	~70	~30
<b>San Telmo</b>	1970	1989	580	375	-	14.4	130	23
<b>Concepción</b>	-	1970-80	340	120	-	1.13	15	13
<b>Angostura</b>	-	1931	140	120	-	0.96	-	-
<b>Tinto y Santa Rosa</b>	1901	1931	190	100	-	1.11	-	-
<b>El Lagunazo</b>	-	-	330	150	-	2.58	-	-
<b>Aznalcóllar</b>	1975	1995	1200	600	275	28.4	38	6
<b>Herrerías II (Sta Bárbara)</b>	1885	1966	300	150	55	1.38	15	11
<b>Los Frailes</b>	1995	2001	800	650	265	11.7	105	25



**Figure 1.7.** Panoramic views of selected mine pit lakes of the Iberian Pyrite Belt (pictures taken in 2006 to 2008). (a) Corta Atalaya (Riotinto), (b) Los Frailes (Aznalcóllar), (c) Aznalcóllar, (d) San Telmo, (e) La Zarza East and West (Silos de Calañas), (f) Filón Centro (Tharsis), (g) Filón Norte (Tharsis) and (h) Cerro Colorado (Riotinto).

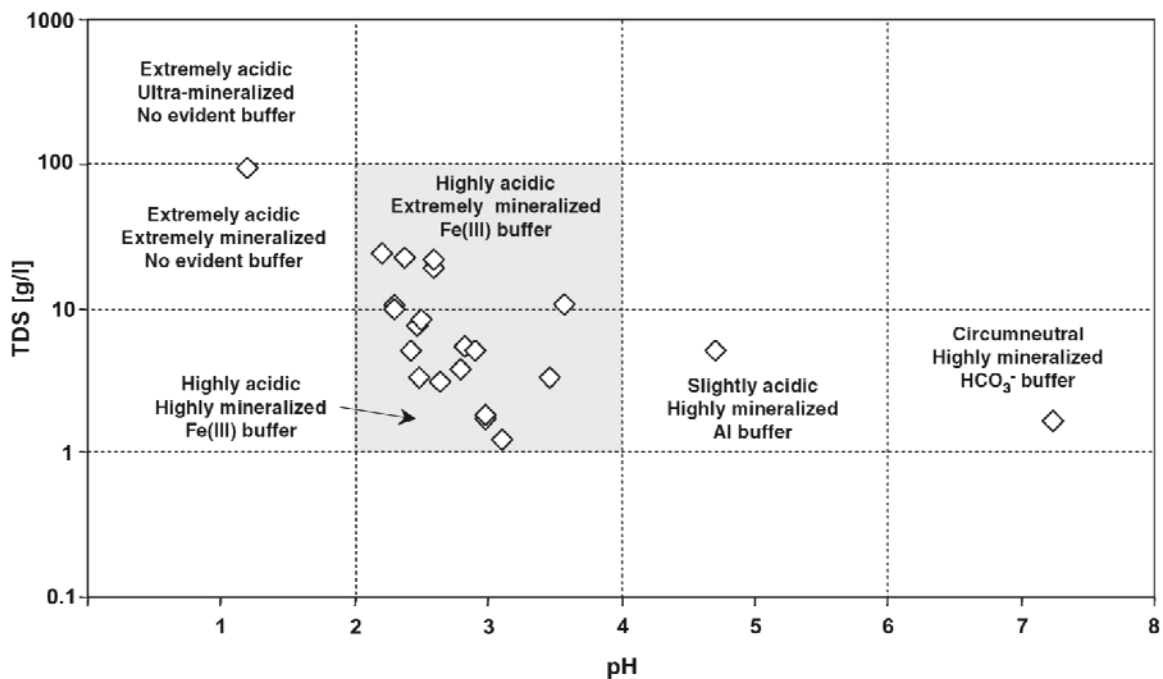
**Table 1.5.** Water chemistry of the IPB pit lakes. Abbreviations: Eh, potential redox; EC, electric conductivity; DO, dissolved oxygen; T, temperature. Chemical data from surface water samples. Taken from Sánchez-España et al. (2008a).

Pit lake	Field measurements					Major ions										Trace elements						
	pH	Eh [mV]	EC [mS/cm]	DO [mg/L]	DO [%]	T [°C]	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> [g/L]	Na	K	Mg	Ca	Fe	Al	Mn	Cu	Zn	As	Cd	Co	Cr	Ni	Pb
Corta Atalaya	1.2	584	55600	0.0	0	24	41.9	78	12.1	1957	286	36675	1919	128	1350	6670	158730	18020	18689	1295	5214	5402
Cerro Colorado	2.2	850	13300	4.6	56	18	18.0	19	0.8	1252	105	3043	727	140	430	667	354	1241	6420	18	7159	114
La Condesa	2.3	793	8100	6.9	93	27	8.0	25	0.7	403	158	826	557	53	63	516	1898	645	1053	133	947	419
Fiñón Sur (Tharsis)	2.3	814	6750	6.5	83	25	7.2	13	1.1	109	54	1922	421	11	150	19	4726	102	6712	267	918	167
Fiñón Norte (Tharsis)	2.4	731	10200	2.2	29	27	16.1	24	2.1	430	240	4620	308	94	103	567	16430	1419	8879	452	2475	604
Fiñón Centro (Tharsis)	2.4	821	4650	7.6	89	21	3.87	34	1.0	193	128	691	125	28	17	33	323	102	1431	41	805	100
Confesionarios	2.5	822	6660	8.3	93	20	6.04	50	1.2	364	47	808	288	6	2	7	85	85	2699	16	99	74
Ntra. Sra. del Carmen	2.5	790	6000	6.6	93	30	7.0	54	1.1	513	212	368	206	39	19	5	123	16	962	69	439	245
Peña del Hierro	2.5	810	3930	7.8	94	23	2.51	10	1.0	161	51	449	55	8	5	22	72	58	662	9	32	42
La Zarza-E	2.6	835	9430	7.6	85	25	13.6	30	3.6	350	440	3964	491	109	80	102	21937	174	2460	240	2524	1014
La Zarza-W	2.6	835	8430	7.7	85	25	16.1	28	6.3	410	271	3860	773	254	151	207	1332	276	6040	253	4983	1032
Cueva de la Mora	2.6	785	3850	7.5	98	24	2.42	26	0.4	155	240	105	87	20	8	17	120	20	1063	38	506	31
Fronteriza	2.8	768	3740	7.3	103	30	2.9	42	2.0	298	105	72	230	25	7	37	71	61	580	37	310	245
Herrerías I (Guadiana)	2.8	778	5340	8.2	97	21	4.03	54	1.6	399	489	100	86	94	25	101	21	162	2226	44	1769	53
San Telmo	2.9	777	5180	8.3	97	22	3.84	20	2.6	502	201	161	121	41	21	89	81	212	949	17	468	60
Concepción	3.0	773	2580	8.3	96	22	1.34	16	1.1	97	70	49	61	11	10	28	23	60	889	18	131	51
Angostura	3.0	794	2630	8.5	97	21	1.47	22	1.4	119	19	86	96	3	25	11	41	52	647	41	208	68
Tinto Santa Rosa	3.1	766	1920	8.8	101	21	0.94	32	0.9	63	101	21	28	10	5	22	11	30	231	6	260	194
El Lagunazo	3.5	728	1159	8.2	97	22	3.14	31	5.5	33	65	4.7	13	3	0.5	6	6	38	76	2	111	131
Aznalcóllar	3.6	639	8960	6.4	81	26	8.15	56	12.5	1097	488	2.5	92	187	35	834	97	1913	6715	16	2559	816
Herrerías II (Sta. Bárbara)	4.7	555	5260	8.2	97	23	3.85	95	11.5	565	533	0.4	4	67	8	27	6	283	1127	1	898	12
Los Frailes	7.2	547	2240	7.1	89	27	1.17	70	2.7	64	295	0.07	1	3.8	0.01	30	7	51	38	5	81	2

Como se ha comentado anteriormente, el factor que determina la composición química de los lagos ácidos de mina es la litología y tipo de mineralización del área donde se localizan. En términos generales, en la FPI predominan los sulfuros masivos (fundamentalmente pirita) y los aluminosilicatos, sin embargo el contenido en carbonatos es escaso.

Las altas concentraciones de Fe y  $\text{SO}_4^{2-}$  que se registran en estos lagos proceden de la disolución oxidativa de la pirita, mientras el resto de metal(oid)es son el resultado de la disolución de esfalerita (fuente mayoritaria de Zn y minoritaria de Cd), calcopirita (fuente de Cu y Fe), galena (Pb), arsenopirita (As, Fe), tetrahedrita-tenantita (Fe, Cu, As, Sb), y aluminosilicatos como feldespatos alcalinos y plagioclasa (Si, Al, K, Na, Ca), clorita (Si, Al, Fe, Mg, Co, Ni) y moscovita (Si, Al, Na, K).

La primera caracterización de los lagos ácidos de la FPI se realizó por el IGME en el periodo 2006-2008, en el marco de un convenio con la Junta de Andalucía (López-Pamo et al., 2009; Sánchez España et al., 2008a). Este estudio se basó en el muestreo de la totalidad de las cortas mineras. La Tabla 1.5 recoge la composición química de muestras de agua superficiales tomadas en estos lagos, siendo el valor promedio de 181 mg/l Fe, 127 mg/l Al, 20 mg/l Cu, 30 mg/l Mn y 50 mg/l Zn además de 164  $\mu\text{g/l}$  As, 134  $\mu\text{g/l}$  Cd, 1440  $\mu\text{g/l}$  Co, 610  $\mu\text{g/l}$  Ni, y 140  $\mu\text{g/l}$  Pb. Los lagos se clasificaron en base al contenido en sólidos disueltos (TDS), el valor de pH y la naturaleza del sistema de amortiguación de pH (hierro (III), aluminio o bicarbonato) de las muestras superficiales (Geller et al., 1998; Plumlee et al., 1999).



**Figure 1.8.** Classification of the mine pit lakes of the Iberian Pyrite Belt on the basis of total dissolved solids content and pH values of surface water samples. Taken from Sánchez-España et al. (2008).

Como muestra la Figura 1.8, la mayoría de los lagos de la FPI se situaban en el rango comprendido entre alta (n=13) y extrema mineralización (n=6), presentaban valores de pH muy ácidos cuyo aumento se encontraba tamponado por la hidrólisis y precipitación de Fe(III). Sólo unas pocas excepciones escapaban a la descripción anterior: Corta Atalaya, extremadamente ácido y mineralizado, sin sistema de amortiguación de pH; la corta Herrerías-Santa Bárbara, tamponada por el Al y la corta de Los Frailes con un pH circumneutral amortiguado por el bicarbonato.

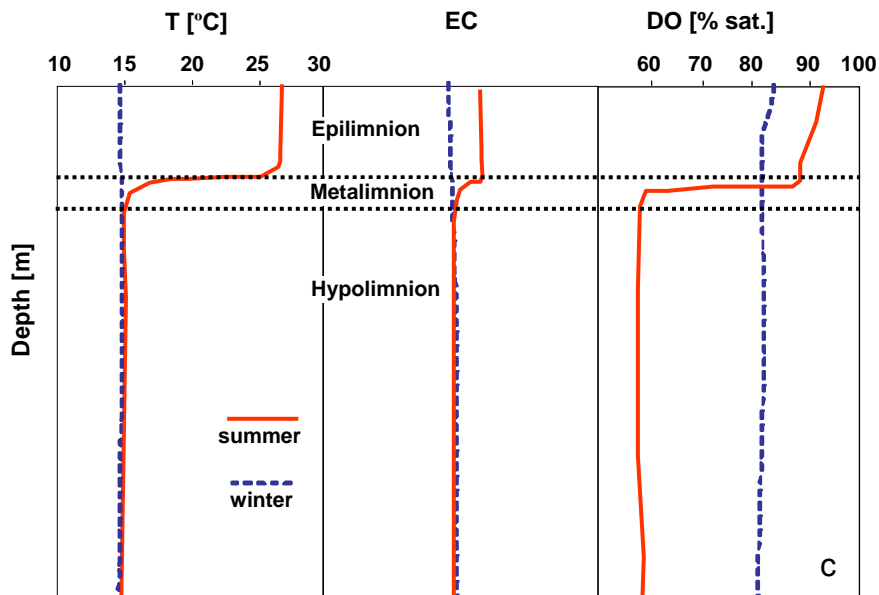
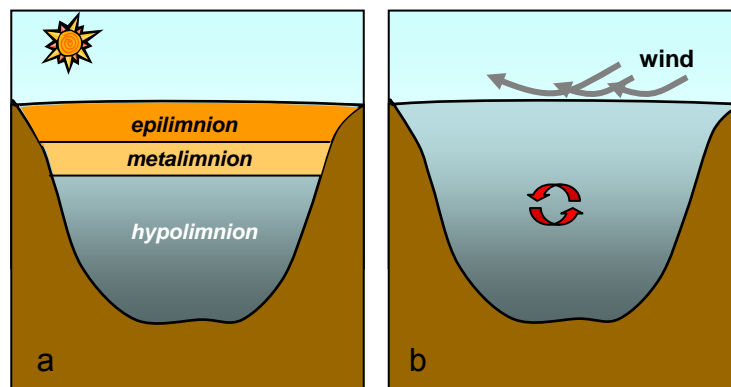
Corta Atalaya (Riotinto), una de las corta mineras más grandes de Europa, se encontraba, cuando se realizó el referido estudio, en el primer estadio de su inundación. Sus aguas, procedentes de la minería de interior, comenzaban a aflorar a la superficie, por lo que todavía conservaban una condición total de anoxia. Con un valor de pH de 1,2 y concentraciones de 36,5 g/l de Fe y 41,9 g/l de  $\text{SO}_4^{2-}$  representaba una de las aguas más ácidas y densas de la FPI. En el otro extremo del espectro composicional se situaba el lago de Los Frailes. El predominio de carbonatos y la escasez de sulfuros en la litología de caja permitió el llenado de la corta con las aguas más ligeras y alcalinas de la FPI: pH de 7,2; 0,07 mg/l de Fe y 1,5 mg/l  $\text{SO}_4^{2-}$ .

### 1.2.2. Modelos de estratificación

Si los lagos de la FPI fueran lagos naturales, dadas las latitudes en que se encuentran, serían lagos monomícticos. Esto implicaría que, a lo largo del año, la columna de agua experimentaría un proceso de estratificación seguido por otro de mezcla completa (Fig. 1.9).

En climas templados, a la llegada de la primavera, se incrementa la radiación solar y la temperatura provocando el calentamiento de la parte más superficial del lago. Esta se individualiza del resto de la masa de agua. A partir de este momento, comienza el periodo de estratificación, y en la columna de agua se distinguen tres regiones extremadamente resistentes a mezclarse entre sí (Fig. 1.9a): el *epilimnion*, estrato superior de aguas cálidas y ligeras; el *metalimnion*, zona de transición térmica donde en pocos metros se produce un brusco descenso de la temperatura, y el *hipolimnion*, parte más profunda, formada por aguas frías y densas (Margalef, 1983; Wetzel, 2001).

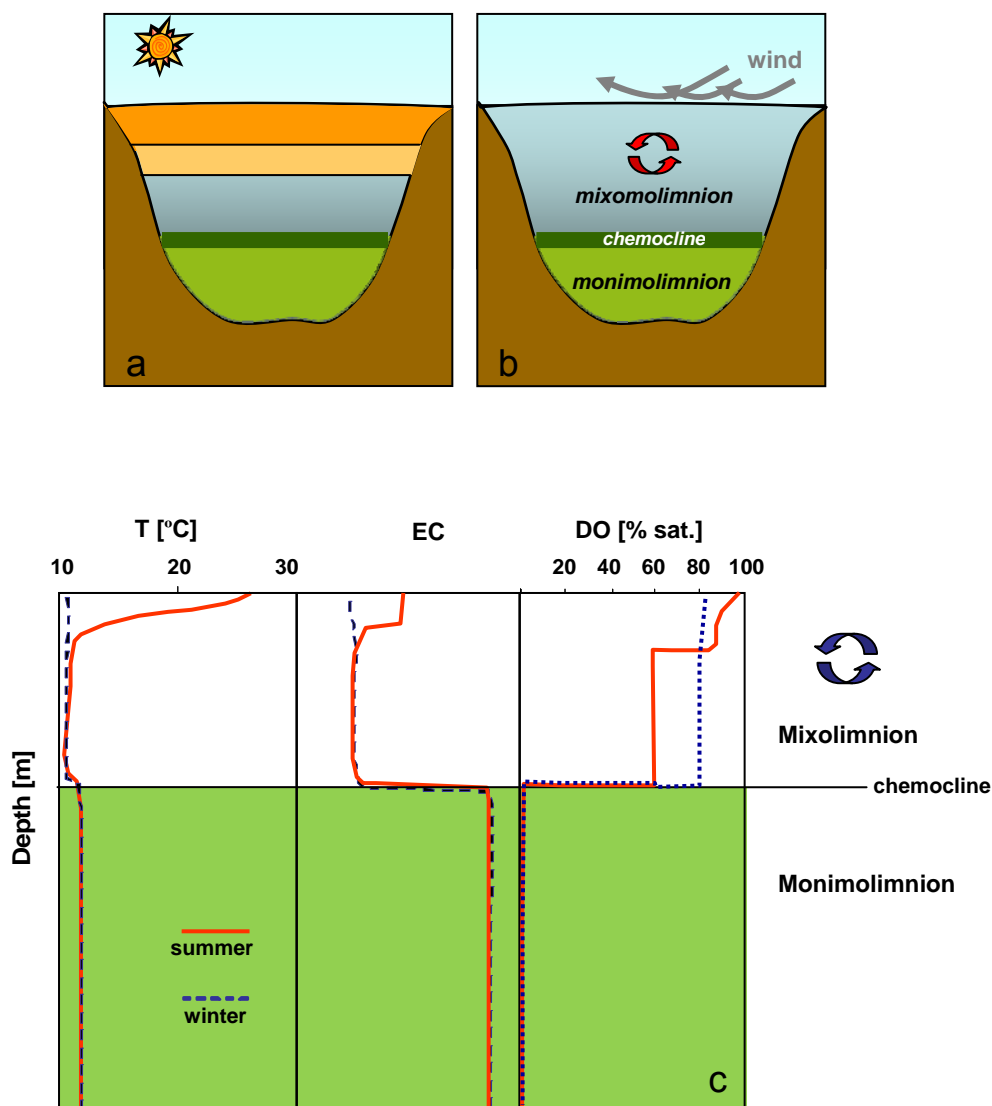
En otoño, las condiciones climatológicas cambian y la situación se invierte (Fig. 1.9b). La temperatura y la radiación solar disminuyen, lo que conduce al enfriamiento del epilimnion. Esta capa se vuelve más densa y se hunde, y el agua más profunda se desplaza hacia la superficie, donde se enfría. Se inicia así el periodo de homogenización y mezcla invernal. Este enfriamiento continúa hasta que la temperatura y densidad de toda la masa de agua se uniformiza. Al no existir un gradiente de densidad, la acción del viento es capaz de mezclar toda la columna de agua.



**Figure 1.9.** Sketch of the stratification pattern in a monimictic lake from FPI in (a) summer and (b) winter. (c) Vertical profiles of temperature (T), electrical conductivity (EC) and dissolved oxygen (DO) in saturation percentage.

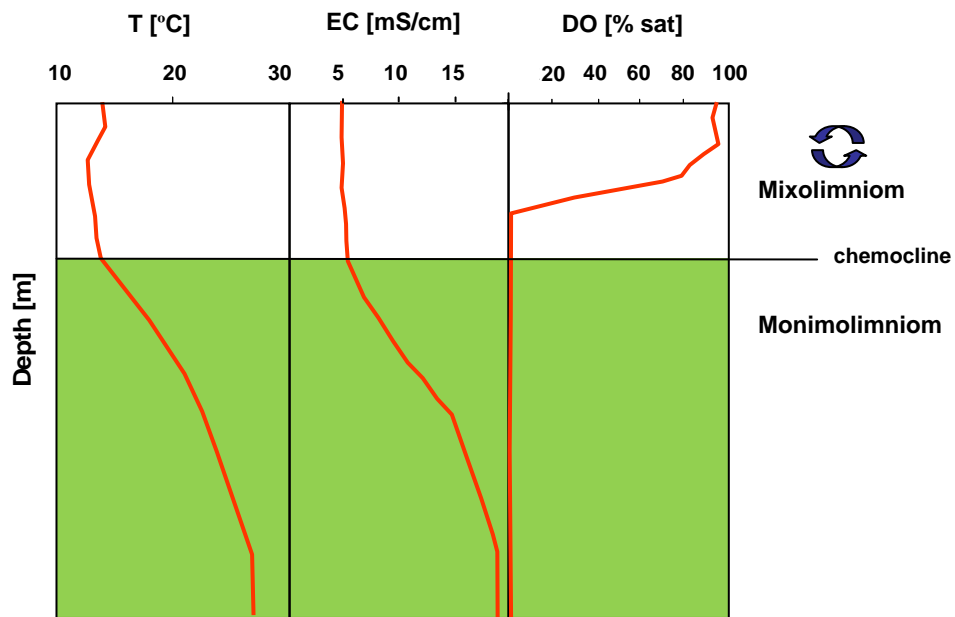
Los lagos monomícticos que se han descrito antes son una excepción entre los lagos mineros de la Faja Pirítica y tan sólo se pueden citar dos casos: Los Frailes y Herrerías-Santa Bárbara. En cambio, la mayoría de los lagos de esta zona no experimentan una circulación completa, sino que la capa más profunda permanece aislada del resto de la masa de agua durante todo el año. A este tipo de lagos se les conoce como meromícticos y esta estratificación permanente recibe el nombre de meromixis.

La columna de agua de estos lagos se distribuye en tres capas: el estrato más profundo y denso que se resiste el proceso de mezcla se denomina *monimolimnion*; por encima de él, se sitúa el *mixolimnion* que sufre un proceso de circulación anual. Estos dos estratos se separan por una zona donde se desarrolla un pronunciado gradiente de densidad, llamada *quimioclina* (Fig. 1.10).



**Figure 1.10.** Sketch of the stratification pattern in a meromictic lake from FPI: (a) in summer and (b) in winter; (c) vertical profiles of temperature (T), electrical conductivity (EC) and dissolved oxygen (DO) in saturation percentage.

Dentro de los lagos meromícticos, también se puede observar dos modelos de estratificación claramente diferenciados. Por un lado, nos encontramos con lagos en los que el monimolimnion es homogéneo, tanto térmica como químicamente. Los perfiles verticales de cualquier parámetro físico-químico dibujan una línea recta vertical, desde la base del mixolimnion hasta el fondo del lago, de forma similar al esquema de la figura 1.10. Este tipo de meromixis se denomina homogénea o de tipo I y la podemos encontrar en lagos como San Telmo o Confesionarios (Sánchez-España et al., 2007, 2008a). En el segundo tipo de meromixis, el monimolimnion presenta unos perfiles físico-químicos en gradiente, pudiéndose, en algunos casos, identificar diferentes subcapas (Figura 1.11). Esta meromixis tipo II o en gradiente se registra en los lagos de Cueva de la Mora, Tharsis-Filón Centro, Herrerías-Guadiana o Tinto Santa Rosa (Sánchez- España et al., 2008a).



**Figure 1.11.** Example of a meromictic lake with a gradient-like (type II) stratification. Vertical profile of temperature (T), electrical conductivity (EC) and dissolved oxygen (OD) in saturation percentage in Herrerías-Guadiana pit lake (March, 2008).



### 1.3. Aspectos generales de la meromixis

Los lagos mineros metálicos y del carbón suelen presentar una especial predisposición a la meromixis (Boehrer and Schultze, 2006). Esto es debido a que la elevada salinidad de las aguas de mina y a la forma cónica de las cortas mineras favorecen la resistencia a la mezcla de la capa más profunda. La profundidad relativa es un parámetro que se utiliza para predecir la meromixis en base a la morfometría de la cubeta. Se define como la profundidad máxima expresada como porcentaje del diámetro medio y puede calcularse mediante la ecuación 1.22, donde  $z_M$  es la profundidad máxima y  $A_0$  el área superficial.

$$\text{Prof. rel (\%)} = \frac{z_M}{d} \times 100 \% = 50 z_M \sqrt{\frac{\pi}{A_0}} \% \quad (\text{ec. 1.22})$$

Este parámetro suele estar comprendido entre 10-40 % en los lagos meromícticos (Doyle and Runnels, 1997). Los lagos holomícticos, que experimentan al menos una vez al año la mezcla completa de la columna de agua, presentan valores más bajos (3-10 %). Por otra parte, los lagos naturales se caracterizan por valores que no superan el 2 % (Wetzel, 2001). La forma de la cubeta influye, sin duda alguna, en el desarrollo de la meromixis, pero el factor que realmente controla si tiene lugar o no la recirculación de toda la masa de agua es la diferencia de densidad entre el mixolimnion y el monimolimnion. Dadas las características de anoxia y aislamiento del monimolimnion, estos lagos pueden considerarse como almacenes de sustancias y gases que no serían estables en un medio oxigenado. El transporte de masa se limita a la sedimentación de partículas y al gradiente de masa que se establece a través de la quimioclina, cuya velocidad de transporte suele encontrarse en el orden de la difusión molecular (Boehrer and Schultze, 2006).

Entre los lagos naturales, la meromixis es menos frecuente; sin embargo, se encuentra bien caracterizada, Hutchinson (1957) propone la siguiente clasificación en cuanto a su origen:

#### 1) Meromixis ectogénica

Este tipo de meromixis tiene lugar cuando algún suceso externo provoca el aporte de agua salada en un lago de agua dulce o de agua dulce en un lago salado. En ambos casos, se produce la aparición de un estrato superficial ligero que descansa sobre un monimolimnion más denso. Estas situaciones pueden originarse por intrusiones repentinas de agua salada provocadas por la acción de mareas o en lagos de estuario como los noruegos Salsvatn, Botnvatn, Røholtfjorden y Kilevannet (Barland, 1991; Bøyum, 1973; Strøm, 1963, 1961).

#### 2) Meromixis crenogénica

La estratificación se produce en este caso, por la existencia de aportes subterráneos de agua salina situados normalmente, en la base de la cubeta. Ejemplos de este tipo de meromixis los encontramos en el lago alpino de Cadagno (Del Don et al., 2001) o en lagos volcánicos como Kivu (situado entre Ruanda y

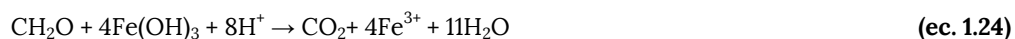
la Republica Democrática del Congo), Monoun y Nyos (Camerún) (Schmid et al., 2006, 2010). Estos dos últimos lagos son desgraciadamente conocidos como los "lagos asesinos" tras producirse, en ambos, procesos de erupción límnica (Halbwachs et al., 2004). En 1984, la súbita liberación del CO<sub>2</sub> almacenado en el monimolimnion del lago Monoun ocasionó 37 víctimas mortales por asfixia. Dos años después, el suceso se repitió, de manera aún más trágica, en el lago Nyos causando la muerte de 1700 personas junto con 6000 cabezas de ganado.

### 3) Meromixis biogénica

La meromixis biogénica es debida a la acumulación de sustancias disueltas en el fondo del lago como consecuencia de la actividad biológica. Un ejemplo de este tipo de meromixis lo encontramos en el lago de La Cruz (Cuenca), un pequeño lago kárstico situado sobre sustrato dolomítico (Rodrigo et al., 2001). El aumento del pH que produce la fotosíntesis en el epilimnion provoca la precipitación de carbonatos que se redisuelven en el monimolimnion aumentando la concentración de CO<sub>2</sub> en esta capa. En los lagos del distrito de Upper Romerike, en el sureste de Noruega, (Hongve, 1997, 1980), la meromixis se mantiene debido al ciclo del hierro. Un aporte de agua subterránea suministra hierro ferroso en la base del lago. Al entrar en contacto con el mixolimnion, el hierro se oxida, precipita y sedimenta de nuevo en el monimolimnion donde la reducción microbiana facilita su redisolución.

De acuerdo con la clasificación anterior, los lagos de mina, al originarse mediante el aporte subterráneo de aguas ácidas de mayor salinidad, pertenecen a la categoría de meromixis crenogénica. Sin embargo, podemos encontrar ejemplos de meromixis ectogénica en lagos mineros donde la inundación de la corta ha sido previamente planificada como en Island Copper Mine (Vancouver Island, Canadá) (Fisher, 2002). En este lago se utilizó primeramente agua de mar para el llenado de la mayor parte de su volumen, después se selló la columna de agua mediante un aporte de agua dulce forzando de esta manera la meromixis en el lago. Otro caso de meromixis ectogénica, pero esta vez producida de forma natural, es el lago minero de Nuestra Señora del Carmen en la Faja Pirítica Ibérica. En épocas de lluvia, el desbordamiento de un cauce cercano a la corta provoca la entrada superficial de agua dulce estratificando la columna de agua e impidiendo la recirculación completa (Santofimia et al., 2012).

En los lagos mineros resulta difícil considerar una meromixis puramente biogénica, ya que la formación de estos lagos conlleva una componente ineludiblemente crenogénica. Sin embargo, las reacciones microbianas de degradación de materia orgánica en el sedimento pueden contribuir al mantenimiento de la meromixis. Esta oxidación de la materia orgánica puede estar acoplada a la reducción de compuestos de Mn(IV), Fe(III) o del sulfato (ecs. 1.23-1.25) y suponen la liberación de cationes metálicos y de gases como CO<sub>2</sub> o H<sub>2</sub>S que se acumulan en el monimolimnion.



## 1.4. Gestión de los lagos mineros

### 1.4.1. Problemática

La mayoría de los estudios sobre lagos mineros se concentran en Australia, Norteamérica y Europa (Geller et al., 2013). En estas regiones se localizan extensos distritos afectados por la situación de post-minería, contando con gran densidad de cortas mineras inundadas como en la cuenca del carbón en Collie (Australia), la región minera de Cedar Creek en Missouri (USA), los distritos mineros de Lusatia en Alemania y Polonia, o la Faja Pirítica Ibérica en España.

En nuestros días, la minería a cielo abierto continúa siendo un método de extracción ampliamente utilizado. Por esto, en el futuro habrá que hacer frente a la formación de nuevos lagos mineros. Castro y Moore (2000) realizaron un recuento de explotaciones a cielo abierto a nivel mundial. Estimaron que en Estados Unidos existían hasta 86 cortas activas importantes para la extracción de metales preciosos y/o metales base, 19 en Canadá, 74 en Australia y 37 en Chile. Otros países que cuentan con un sustancial número de cortas activas son Brasil, Perú, México, Indonesia, Filipinas y Papúa Nueva Guinea. Entre las zonas con mayor previsión de nuevas explotaciones se encuentran África Occidental y Kazajstán.

En la Faja Pirítica Ibérica, actualmente, solo existe una explotación a cielo abierto operativa, la corta Cobre de las Cruces entre los municipios sevillanos de Gerena, Guillena y Salteras (<http://www.cobrelascruces.com/>), que se encuentra en producción desde 2009. Esta explotación junto con las minas de interior de Aguas Teñidas en Almonaster la Real (Huelva) (2007) y la reciente apertura de la mina Sotiel-Coronada, entre las localidades de Valverde del Camino y Calañas en Huelva, por parte de MATSA (<http://www.prensamatsa.es/>) han supuesto una revitalización de la minera en la zona. A su vez la empresa Emed Tartessus está trabajando, a día de hoy, en la reapertura de gran Mina de Riotinto (<http://www.emed-tartessus.com/>), sin embargo otros proyectos como la puesta en marcha de las minas de Aznalcóllar, La Zarza, Lomero-Poyatos o la explotación de la "masa Valverde" todavía no terminan de fraguar.

Hoy en día, las diferentes legislaciones ambientales nacionales obligan a las compañías a controlar el impacto que la minería provoca en el entorno. Entre las primeras leyes promulgadas se encuentra la estadounidense sobre el control y recuperación de la minería de superficie de 1977 (Surface Mining Control and Reclamation Act). En Europa, aunque cada país cuenta con su propia normativa, la Unión Europea comenzó a publicar numerosas directrices a este respecto (Wolkersdorfer and Howell, 2004) tras los desastres de Aznalcóllar en Sevilla (abril 1998) y de Baia Mare en Rumanía (junio 2000). Además de la obligatoria gestión que las empresas mineras deben realizar para recuperar el entorno después del cese de la actividad extractiva, las directrices europeas avanzan un paso más en cuanto a los lagos mineros heredados del pasado. Entre las directrices de la Directiva Marco de Agua (2000/60/EC) se

encuentra la monitorización y administración de los lagos artificiales de extensión superior a los 0,5 km<sup>2</sup> con el fin de establecer o mantener una buena calidad ecológica de las aguas (Nixdorf et al., 2005).

### **1.4.2. Estrategias de prevención**

La solución más razonable para evitar la formación de un lago ácido sería rellenar el hueco minero. Esta práctica se realiza de manera habitual en la minería del carbón mediante franjas (*strip mining*) simultaneando la extracción y el relleno. Sin embargo, en las cortas mineras, sólo es posible realizarla después del cierre de la mina y, como su coste resulta elevado, no suele llevarse a efecto (Geller et al., 2013). Por otra parte, si se realiza una adecuada planificación de la inundación de la corta, se pueden aplicar estrategias que produzcan una notable mejora de la calidad del agua, entre ellas destacamos el llenado rápido y la inducción de la meromixis.

#### **Llenado rápido de la corta**

Consiste en la recuperación forzada del nivel freático mediante la inundación rápida del hueco minero con agua procedente de la derivación de un río. De esta forma se minimiza la contribución del agua ácida y se disminuye el grado final de acidificación. Este tipo de llenado ha sido utilizado, durante los últimos treinta años, en los distritos de lignito de Alemania (Schultze and Geller, 2009; Schultze et al., 2011).

Uno de los casos mejor estudiados es la antigua mina de lignito de Goitsche en Bitterfeld, (Schultze and Duffek, 2003). Esta corta se inundó con agua del río Mulde hasta alcanzar un volumen de 166 hm<sup>3</sup>. Durante este proceso, además de la estratificación térmica entre el epilimnion y el hipolimnion se produjo una diferenciación química. Las aguas de llenado únicamente se mezclaron con el epilimnion neutralizando únicamente esta capa. Sin embargo, con posterioridad, un afortunado deslizamiento de materiales de la corta propició la disolución de carbonatos de la litología de caja completando el proceso la neutralización en toda la columna de agua.

#### **Inducción de la meromixis**

Island Copper Mine en Vancouver (Canadá) es el mejor ejemplo de remediación mediante la inducción de meromixis (Wilton et al., 1998). En esta mina se extrajeron cobre, molibdeno, plata y oro. Tras su cierre, en 1995, se inundó inicialmente con agua de mar y en la última fase con agua dulce. El lago minero resultante, con 278 hm<sup>3</sup> de capacidad, se estratificó en tres zonas: una capa superficial que se extendía hasta los 7 m de profundidad, una capa intermedia bien mezclada de 220 m de espesor y una capa inferior estable de 160 metros. La acidez de agua disminuyó por efecto de la dilución con el agua de llenado, por la alcalinidad que aportaba el agua de mar y el proceso de sulfato-reducción desarrollado en el fondo anóxico. Actualmente, este lago sirve para gestionar los drenajes ácidos de mina de escombreras adyacentes. Estos residuos se inyectan en la base de la capa intermedia a 220 m de profundidad.

### 1.4.3. Estrategias de remediación

Entre las medidas aplicadas a los lagos mineros ya formados, destacan los métodos *in situ*, que evitan la utilización de plantas de tratamiento de aguas externas, como la alcalinización y la biorremediación.

#### Tratamiento alcalino

Se realiza añadiendo sustancias alcalinas que aumentan el pH y provocan la precipitación de la carga metálica del agua. Como material alcalino se prefiere la utilización de carbonatos, como calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) o dolomita ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ), frente a  $\text{CaO}$ ,  $\text{NaOH}$  o  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  que resultan más agresivas con el medio. En algunos casos se reutilizan subproductos de industrias cercanas, como cenizas volantes (fly ash), obtenidas de la combustión del carbón en centrales térmicas, que contienen hasta un 10% de  $\text{CaO}$  (Geller and Schultze, 2013a) o el Bauxsol, un residuo del proceso de refinado de la bauxita en alúmina (McCullough, 2008). Inicialmente este tipo de tratamiento se utilizó con éxito en la remediación de lagos afectados por la lluvia ácida. El mayor proyecto de este tipo se llevó a cabo en Suecia, donde se trataron con cal entre 6000 y 7500 lagos (Geller et al., 2013). Como la elevada acidez de los lagos mineros precisa de enormes cantidades de material alcalino, este tratamiento resulta prohibitivo bien por el coste o por la dificultad de conseguir el material. Sin embargo, podemos encontrar ejemplos de este tipo de remediación en varios lagos ácidos alemanes (Schultze and Geller, 2009) o las minas de Gilt Edge (Anchor Hill, USA) y de Sleeper (Nevada, USA) (Dowling et al., 2004; Geller et al., 2013).

#### Tratamiento de biorremediación

Este tratamiento se basa en inducir en el lago la reducción bacteriana del sulfato. Este proceso es de gran interés en la remediación de aguas ácidas de mina, ya que genera alcalinidad y disminuye el contenido en metales y metaloides. En condiciones anaerobias, las bacterias sulfato-reductoras (BSR) oxidan compuestos orgánicos utilizando el sulfato como aceptor de electrones, generando sulfhídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ) y alcalinidad. Si este proceso se produce en aguas con carga metálica, los metales en disolución reaccionarán con el sulfhídrico generado precipitados en forma de sulfuros. El proceso viene expresado por las ecuaciones 1.24 y 1.25 en las que la materia orgánica se representa de forma simplificada como  $\text{CH}_2\text{O}$ .



La utilización del  $\text{H}_2\text{S}$  generado biogénicamente se ha aplicado a aguas ácidas de mina en plantas de tratamiento *ex situ* obteniéndose buenos resultados tanto a escala de laboratorio como en el desarrollo de biorreactores piloto (Alvarez et al., 2007; Chang et al., 2000; Christensen et al., 1996; García et al., 2001; Gonçalves et al., 2007; Jong and Parry, 2003; Kaksonen et al., 2003; van Hille et al., 2005).

Actualmente, se están empleando dos tecnologías basadas en este proceso en las plantas de remediación, Sulfateq® (parte de Thiopaq, Paques BV) y BioSulfide® (Johnson and Hallberg, 2005).

El concepto de biorremediación se ha trasladado, recientemente, al tratamiento directo de los lagos ácidos de mina. La idea se basa en considerar al lago como si fuera un gran biorreactor. En él se estimula el crecimiento y metabolismo bacteriano directamente en la masa de agua. La generación de alcalinidad se puede controlar mediante *saprobización* o *eutrofización*. En el primer caso, se añade materia orgánica (compost, estiércol, heno, polvo de aserraderos, viruta de madera, etc) y en el segundo, se proporcionan nutrientes que fomenten la producción primaria y permitan utilizar la biomasa algal autóctona como fuente de carbono (Totsche et al., 2006).

Si bien, las primeras pruebas a escala de laboratorio mostraron resultados prometedores (Brugam et al., 1995; Frömmichen et al., 2003; Fyson et al., 2006; Koschorreck et al., 2002), su implantación directa en los lagos mineros ha encontrado dificultades, como en el lago de Berkeley en Butte (Montana, USA) (Geller and Schultze, 2013b) o en el lago australiano de Ewington (Lund et al., 2006). El mantenimiento de las condiciones reductoras se hace especialmente difícil cuando nos enfrentamos a lagos holomícticos. En un pequeño lago minero de Illinois (Brugam and Stahl, 2000), los buenos resultados obtenidos durante el periodo de estratificación se perdieron tras la mezcla otoñal. En el lago minero ML 111 (distrito minero de Lusatia, Alemania) se experimentó en una parcela de lago de 4500 m<sup>3</sup> a la que se añadió Carbokalk, un subproducto de la industria azucarera (Geller et al., 2009; Koschorreck et al., 2007). Aunque se consiguió una zona de sulfato-reducción microbiana sobre el sedimento, no se pudo evitar que los precipitados de Fe(III), formados en la zona oxigenada, re-oxidaran al H<sub>2</sub>S generado biogénicamente.

Mejores resultados se obtuvieron en Anchor Hill, Dakota del Sur (US) (Doshi, 2006; Park et al., 2006). En este lago se realizó, primeramente, una neutralización de la masa de agua que elevó el pH de 3 a 5 unidades, además de provocar su meromixis. Para evitar la re-acidificación de la columna de agua se añadió una mezcla de melaza, metanol y ácido fosfórico que estimularon la actividad microbiana. Una vez que se estableció el proceso de sulfato-reducción, las concentraciones de cobre, cadmio y zinc disminuyeron rápidamente; el único problema fue la acumulación de hasta 50 mg/l H<sub>2</sub>S en el monimolimnion.

## 1.5. Antecedentes y objetivos del estudio

Este estudio parte del conocimiento adquirido en el proyecto: "Estudios y asesorías sobre el fenómeno de las aguas ácidas de mina: geoquímica, evolución y procesos (IGME 2005-2008)", (López-Pamo et al., 2009). Este trabajo supuso la primera aproximación a la problemática de los lagos ácidos de mina en la Faja Pirítica Ibérica. En él se detallan la situación, principales características y clasificación en función de la composición química y la estratificación de la columna de agua (Apartado 1.2).

Al objeto de incrementar el conocimiento sobre estos lagos mineros, y una vez obtenida esta visión de conjunto, se planteó un enfoque diferente de investigación. En esta segunda etapa, el estudio se focalizó sobre aquellos lagos que presentaban procesos biogeoquímicos singulares. Siguiendo este planteamiento surgió, entre otros, el proyecto BACCHUS que constituye el marco de esta tesis doctoral.

La elección de Cueva de la Mora como sitio de estudio estuvo determinada por las especiales características que presentaba su columna de agua, entre las que cabría destacar las siguientes:

1. Este lago, perteneciente al grupo de los lagos con meromixis en gradiente o de tipo (II), mostraba una marcada estratificación del monimolimnion. En él que se podían distinguir cuatro capas cuya temperatura, conductividad y pH aumentaban de forma escalonada con la profundidad.
2. Otra singularidad era la presencia de  $H_2S$  en columna de agua que, junto a los elevados valores de clorofila-a medidos a cierta profundidad y no detectados en otros lagos, hacían suponer el desarrollo de una intensa actividad bacteriana.

Entre las hipótesis de partida se barajaba la idea de que los procesos microbianos de degradación de materia orgánica en el sedimento fueran la causa de la acumulación de gas y del aumento progresivo del pH en columna de agua.

Esta tesis doctoral se ha centrado en el estudio de los procesos biogeoquímicos que tienen lugar en Cueva de la Mora. El objetivo general ha sido el de ofrecer una visión global de este sistema e identificar los factores que controlan los parámetros físico-químicos registrados en columna de agua. Este objetivo general se desglosa en los siguientes puntos de estudio:

1. Caracterización y evolución de la columna de agua: morfometría, composición química y parámetros físico-químicos, contenido en gases y estado trófico.
2. Análisis de la estratificación del monimolimnion: caracterización y estudio de su origen.
3. Identificación de los principales procesos abióticos y bióticos que tienen lugar en columna de agua y evaluación de sus implicaciones en el quimismo del lago.
4. Estudio de la composición y los procesos que tienen lugar en los sedimentos del lago.

## 1.6. Planteamiento de la memoria

Los principales resultados y conclusiones extraídos de este estudio se muestran en la presente memoria de acuerdo con la siguiente estructura:

El **Capítulo 2** ofrece una introducción al entorno de Cueva de la Mora en la que se incluye la descripción física del medio, la geología del yacimiento y la historia de la explotación minera. La extensión de este último apartado resulta más larga de lo habitual. Esto se justifica porque la forma en que se ejecutó la explotación es un factor determinante de la estructura final de la columna de agua. Por ello fue necesario reconstruir la historia de esta explotación recurriendo a diversos fondos documentales.

Dada la complejidad del sistema, el **Capítulo 3** presenta una descripción general de la columna de agua; muestra las principales características y resalta los procesos clave que se tratarán con más detalle en capítulos posteriores.

El **Capítulo 4** se focaliza en la estructura física de la columna y aborda el origen de la estratificación multicapa, explorando dos hipótesis: a) la conexión de la corta con galerías mineras situadas a diferentes profundidades, y b) el desarrollo del proceso de doble convección difusiva.

El **Capítulo 5** se centra en una de las principales singularidades de este lago: la detección del proceso de sulfato-reducción bacteriana y la formación de sulfuros secundarios en columna de agua.

El **Capítulo 6** ofrece los resultados del estudio de los sistemas químicos de amortiguación del pH: su localización, la caracterización de las fases minerales que intervienen y el efecto que provoca en la composición química de la columna de agua.

El **Capítulo 7** presenta los resultados de los ensayos de disolución ácida de fragmentos representativos de la mineralización y de las litologías de caja del yacimiento, y aborda la influencia determinante que ha tenido la interacción agua/roca sobre la actual composición química del lago.

El **Capítulo 8** se centra en la composición y los procesos geoquímicos que se establecen en el sedimento, mostrando los resultados obtenidos de la extracción secuencial de testigos de sedimento tomados en el mixolimnion y en el monimolimnion.

Finalmente, en el **Capítulo 9** se resumen las conclusiones de la investigación realizada y se recogen algunas consideraciones finales a la vista de los resultados descritos.



# Capítulo 2

## Introducción al lago minero de Cueva de la Mora

2.0 Summary of contents	35
2.1. Descripción física del medio	37
2.2 Descripción geológica del yacimiento	41
2.3 Historia de la minería en Cueva de la Mora	44
2.3.1 Introducción	
2.3.2 Companhia Portuguesa das Minas de Huelva	
2.3.3 The Huelva Copper and Suphur Mines Limited	
2.3.4 Cobre y Piritas de Cueva de la Mora, S.A. (COPISA)	
2.4 Descripción de la explotación	57



## Chapter 2: Introduction to Cueva de la Mora pit lake

### 2.0. Summary of the contents

This chapter provides an introduction to the Cueva de la Mora mine including a physical description of the environment (Section 2.1), the geology of sulphide deposit (Section 2.2), the history of this mine (Section 2.3) and the pit-underground mine system (Section 2.4).

#### Physical description of the environment

Cueva de la Mora (37° 46' 58" N, 6 ° 49' 17" W) is located 1.7 km to the west of the village bearing the same name, within the municipal district of Almonaster la Real (Huelva). This lake is situated at 184 meters above the sea level, on a rugged terrain where the main geographic features are: cerro Castillejito, monte Julio, Barranco de la Juliana and rivera Olivargas (Fig. 2.1). This area is characterized by a Mediterranean climate of hot summers and mild winters; the average temperature does not usually drop below 10 °C. The annual precipitation ranges between 500 and 700 mm, mainly concentrated in the winter months. Figure 2.2 shows the climograph for the period covered by this study (years 2009-2012).

Figures 2.3-2.4 depict a panoramic view of the lake, distinguishing the sequence of benches and the main shaft of this mine; Figures 2.5-2.6 show the surroundings of this mine where nowadays, it is possible to find remains of old mining activity.

#### Geological characterization of the mineral deposit

The mineralization consists of two parallel masses (75°N direction; N70°O dip), separated by a narrow band of shale (Fig. 2.7). The southern mass adopts an elliptical section, 153 m long and 43 m maximum width on the 4<sup>th</sup> floor which is the bottom of the pit. However, the northern mass is relatively narrow and elongated (240 m by 13.4 m). This ore was exploited by inner mining workings up to a depth of 180 m.

The sulphide deposit (Fig. 2.7) mostly comprised of pyrite but also contains abundant amounts of other sulphides such as sphalerite, galena and chalcopyrite, arsenopyrite, tetrahedrite-tennantite, together with traces of marcasite and glaucodot. The proportion of these sulphides within the ore deposit varies considerably between banded polymetallic facies and pyritic massive facies. In the host rocks of the mineralization, two types of lithologies can be identified: the north slope (Fig. 2.8-2.9) is formed by volcanic rocks of rhyodacitic to dacitic composition, while the south slope mainly consists of shale and on the western edge of this deposit we can find jasper of hematite.

### **Mining works**

The mining activity in Cueva de la Mora definitely started with "The Portugueza Companhia das Minas de Huelva" (1875-1890) and continued throughout the 20<sup>th</sup> century by "The Huelva Copper and Sulphur Mines Limited" (1904-1925) and "Copper and pyrites Cueva de la Mora SA" (1957-1971). The mineral deposit was mined by both underground and open-cast workings.

Section 2.3 covers the history of these three companies reviewing the evolution of the different methods of mineral extraction and processing that took place over time. Due to the lack of the initial information about this mine, with the exception of a few published works (Gonzalo y Tarín, 1888; Pinedo Vara, 1963; Rubio et al., 1927), all the maps and reports used in the present study were obtained after reviewing historical archives and libraries of the mining foundations: Fondo Documental Minas de Reocín, Archivo Histórico Provincial de Huelva and Archivo Fundación Río Tinto.

A digital model of the underground mine-open pit system was obtained by computer processing with ArcGis 9.2 of the maps and section from this mine. The method for processing this information is described in detail in section 2.4. and in Section 4.2.7 Chapter 4. The result of this work is shown in Figures 2.17-2.18: the mine system is formed by an open pit connected to a network of seven levels of galleries located at different depths. Only three upper levels show direct connections with the lake. These galleries are interconnected by small vertical shafts and by three main shafts located to the East, West and North of the pit (San Alberto, Santa Bárbara and Enrique shafts, respectively). Additionally, a fourth shaft was drilled close to Enrique shaft for backfilling purposes.

## 2.1. Descripción física del medio

El lago minero de Cueva de la Mora (37° 46' 58" N; 6° 49' 17" W) se encuentra situado a 1,7 km al oeste de la población del mismo nombre, dentro del término municipal de Almonaster la Real (Huelva). Se accede a su emplazamiento a través de la carretera comarcal A-488, en el tramo que conecta la población de Valdelamusa con la carretera nacional N-435 (Fig. 2.1). Este lago se ubica a 184 m de altitud sobre el nivel del mar, en un terreno bastante abrupto donde se identifican como principales accidentes geográficos el cerro Castillejito, el monte Julio, la rivera Olivargas y el barranco de la Juliana (Fig. 2.1).

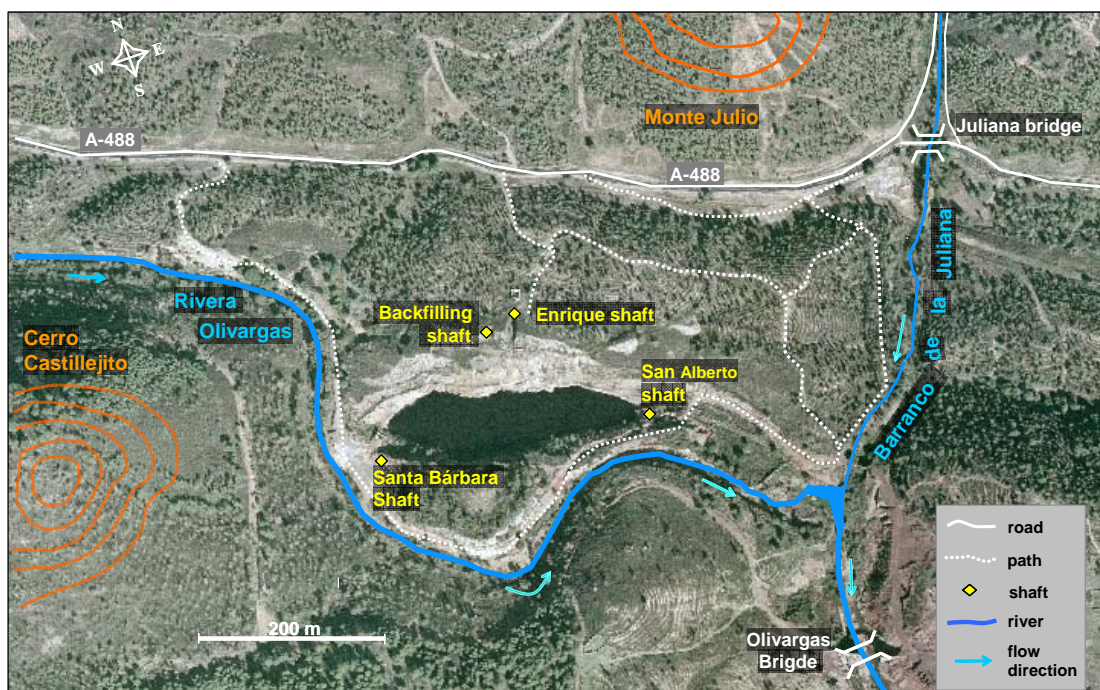
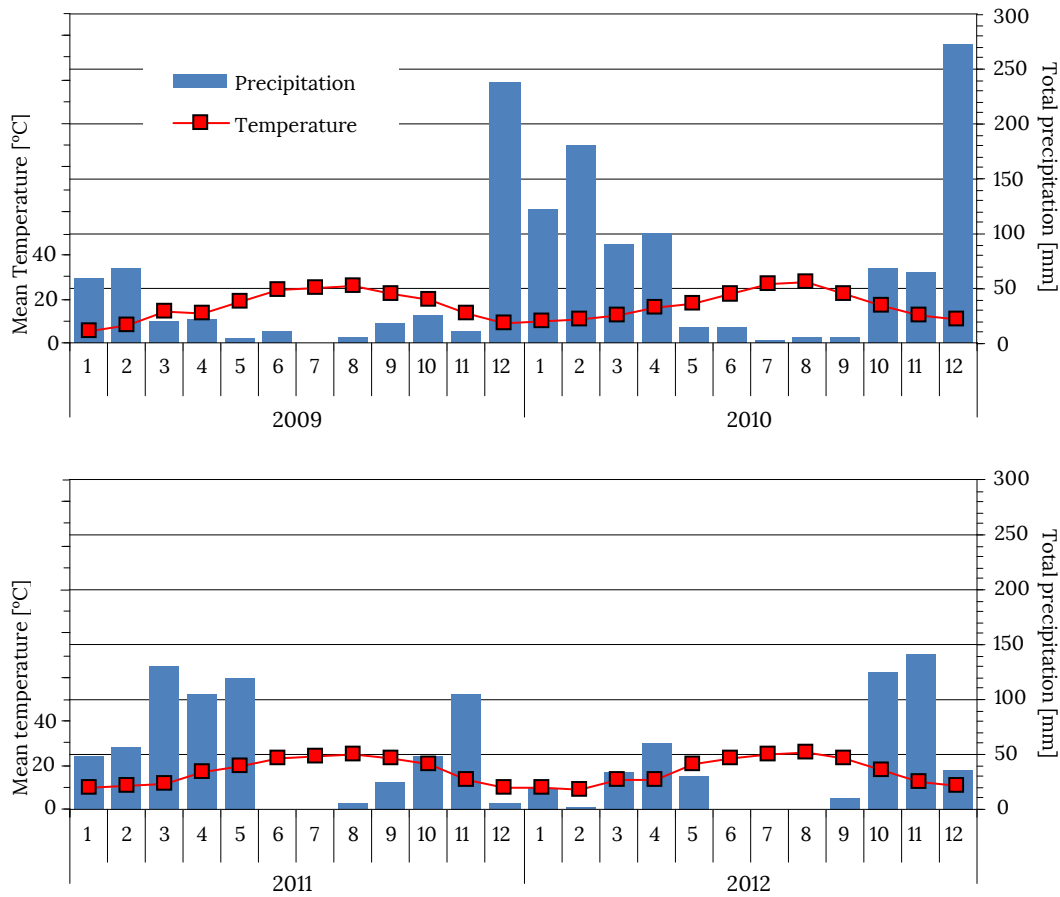


Figure 2.1. Location map of Cueva de la Mora pit lake.

Cueva de la Mora tiene un volumen estimado de 0,28 hm<sup>3</sup> y cubre un área de 1,76 hm<sup>2</sup> (eje mayor 310 m, eje menor 110 m). Se trata de un lago pequeño, si lo comparamos con otros lagos mineros de la FPI, como la corta de Aznalcóllar (28,4 hm<sup>2</sup>) o de San Telmo (14,4 hm<sup>2</sup>) (Tabla 1.4 del Capítulo 1). Su profundidad máxima oscila entre 38 y 40 metros dependiendo de la época del año.

La zona se caracteriza por un clima mediterráneo de veranos calurosos e inviernos suaves; la temperatura media no suele bajar de los 10 °C. La precipitación anual oscila entre los 500 y 700 mm, concentrándose principalmente en los meses de invierno; en el estío escasean las lluvias, particularmente, en julio apenas se registran precipitaciones (Fig. 2.2.). Durante el periodo de la realización de este estudio (años 2009 a 2012; Fig. 2.2), el periodo de aridez, propio de los meses de verano, abarcó entre 5 y 7 meses (años 2011 y 2009 respectivamente); las temperaturas más bajas se

registraron siempre en enero, mientras que agosto resultó ser el mes más caluroso del año. El año 2010 se puede considerar como un año excepcionalmente lluvioso al recogerse 935 mm, valor que supera ampliamente la media pluviométrica anual.



**Figure. 2.2.** Climograph for the period 2009-2012, data recorded by the weather station of Puebla de Guzmán (37° 33' 12"N, 07° 14' 49" O).

Junto a la orilla del lago se conservan las ruinas de dos pozos principales de extracción (Fig. 2.3): el pozo Santa Bárbara en la parte oeste, y el pozo San Alberto situado en la orilla este. El talud norte, que rodea el lago en forma de anfiteatro, está formado por tres bancos de 10 metros de altura, a través de los cuales se practicó el desmonte de la masa de estéril que inicialmente cubría el mineral. En lo alto de este talud (Fig. 2.4), se encuentra el pozo Enrique, el último en abrirse, mediante el cual se realizaron trabajos de minería a gran profundidad, mientras que, en el penúltimo banco se localiza otro pozo de carácter secundario, utilizado para funciones de relleno. Aún se conservan, en los alrededores de la explotación, algunos restos de la actividad minera del pasado (Fig. 2.5 y Fig. 2.6), como los canales de cementación para el aprovechamiento del agua de la mina o la ruinas de la estación eléctrica junto al pozo San Alberto. Sin embargo, casi todas las instalaciones mineras, oficinas, talleres, etc, fueron desmanteladas o derruidas, por motivos de seguridad, durante 1996-1997.



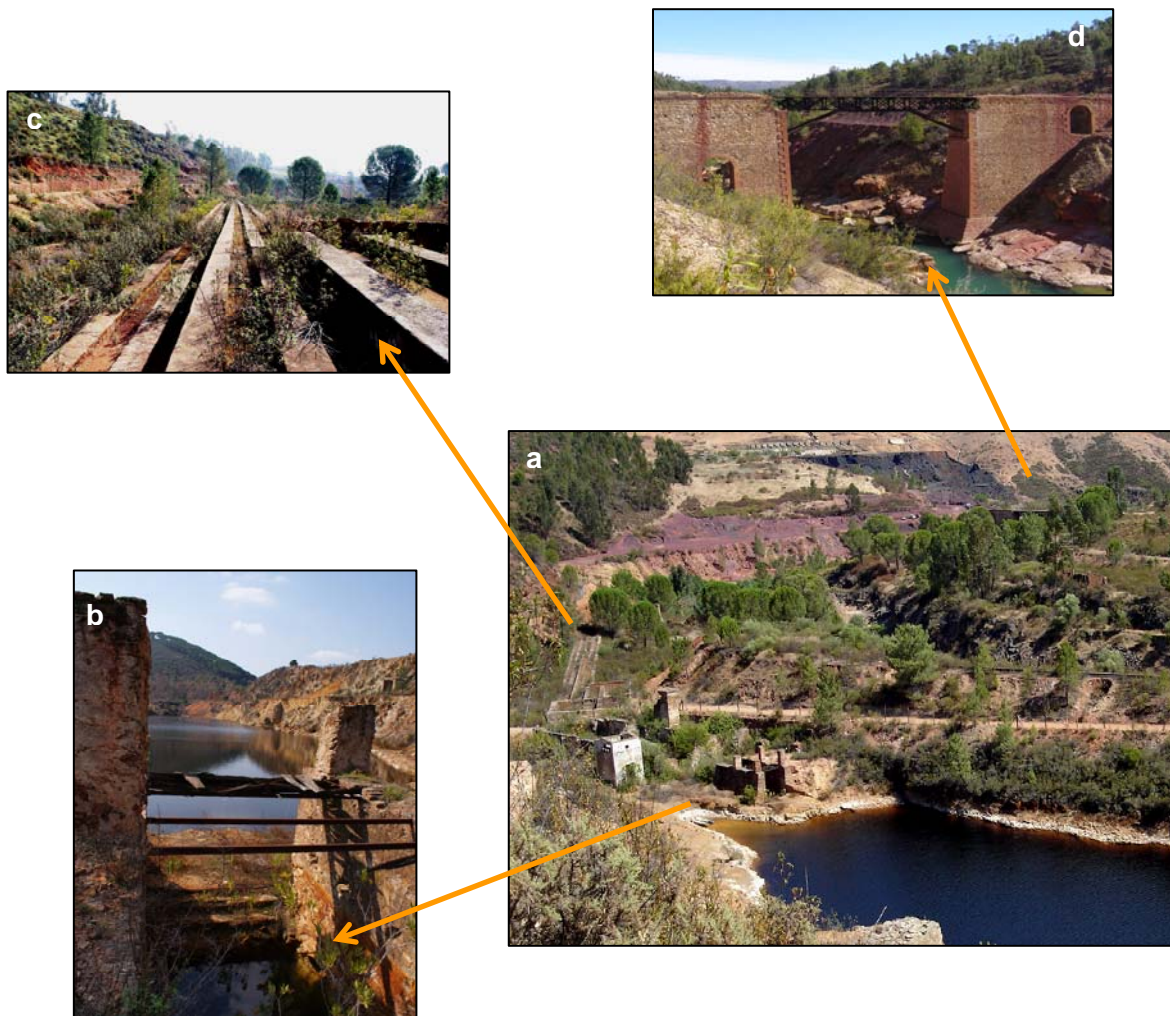


**Figure 2.3.** Panoramic view of Cueva de la Mora showing cerro Castillejito in the background.



**Figure 2.4.** View of the northern slope formed by three benches of 10 m high, photograph taken from cerro Castillejito.





**Figure 2.5.** Photographs of the surrounding mining area: **(a)** view of the east side of the pit with ruins of the power station near San Alberto shaf, **(b)** detail of San Alberto shaft; **(c)** channels for copper cementation, **(d)** bridge over the Olivargas river used by the railway.

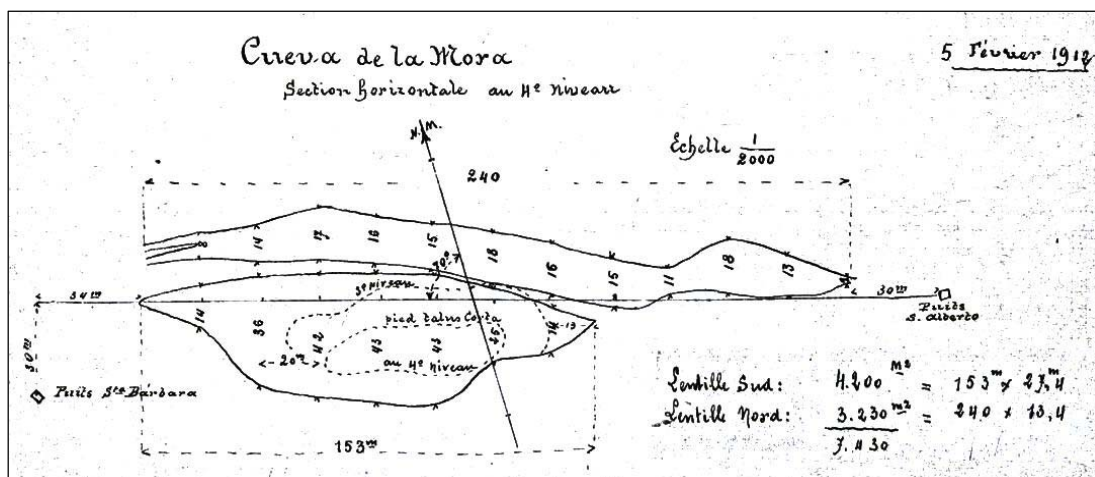


**Figure 2.6.** Retaining wall built for the diversion of Olivargas river, which natural course traversed the mine. Taken from López-Pamo et al (2009).



## 2.2. Descripción geológica del yacimiento

La mineralización de Cueva de la Mora consiste en dos masas lenticulares paralelas (Fig. 2.7), con dirección N70°O y buzamiento 75°N, separadas por una estrecha banda de pizarras. La masa sur presenta una sección elíptica que en el piso 4° (base de la corta) que alcanza 153 m de longitud por 43 m de anchura máxima. La masa norte, sin embargo, adopta una forma fusiforme relativamente estrecha de 240 m por 13,4 m. El arranque del mineral se realizó hasta una profundidad de 180 m tomando como nivel de referencia la base del pozo Santa Bárbara. Esta mina conformaba una alineación de yacimientos junto con las masas vecinas de Monte Romero y Angelita.

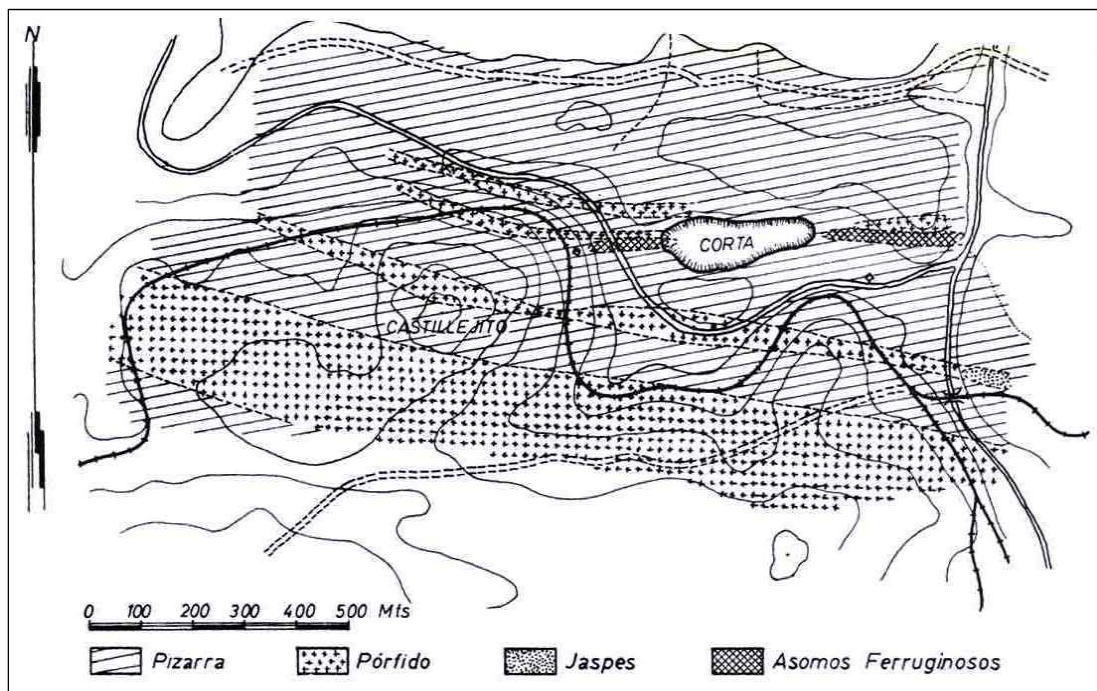


**Figure 2.7.** Plan of the mineralization on the 4th floor, taken from the report of Frederic Goulin about Cueva de la Mora (AFRT, 1912).

El componente mayoritario de la mineralización, como en la mayoría de yacimientos de la FPI, era la pirita; también se encontraban proporciones abundantes de calcopirita y esfalerita y galena, además de cantidades variables de pirrotita y magnetita (Sánchez-España, 2000). El mineral complejo polimetálico proliferaba menos y se limitaba sólo a las zonas de fractura. No obstante, las facies bandeadas de esfalerita y galena eran abundantes hacia el techo y hacia los extremos de la masa. Además de estos sulfuros principales, la paragénesis mineral la completaban otros sulfuros minoritarios como la arsenopirita, sulfosales de la serie de la tetraedrita-tenantita, y otros más anecdóticos como la marcasita o el glaucodot (Velasco et al., 1998; Sánchez-España, 2000). Todas estas fases fueron sometidas a un metamorfismo de grado bajo (facies prehnita-pumpellita a esquistos verdes) que provocó cierto grado de deformación y recristalización de los sulfuros, siendo las texturas secundarias (reemplazamiento y recristalización, cristales euhedrales de grano grueso, etc.) más abundantes que en otros yacimientos de la Faja Pirítica (Velasco et al., 1998; Sánchez-España y Velasco, 1999).

Las piritas de Cueva de la Mora contenían leyes bajas en azufre y aceptables en cobre, pero lo que las caracterizaba era su alto contenido en hierro. Las leyes medias eran 42-48% en S, 0,5-2% en Cu, 0,26% en Pb y 0,73 % en Zn (Pinedo Vara, 1963). No obstante, según análisis efectuados por Sánchez-España (2000), el quimismo de los sulfuros de este yacimiento variaba notablemente entre las facies bandeadas polimetálicas (23% Pb; 31% Zn; 2% Cu; 0,5% As; 0,4% Sb; 0,1% Au+Ag) y las facies piríticas masivas (<0,1% Pb, 0,1-1% Zn; 0,5-8% Cu; 0,2-1,1% As, 100-200 ppm Sb, <40 ppm Ag, 0-1300 ppm Au).

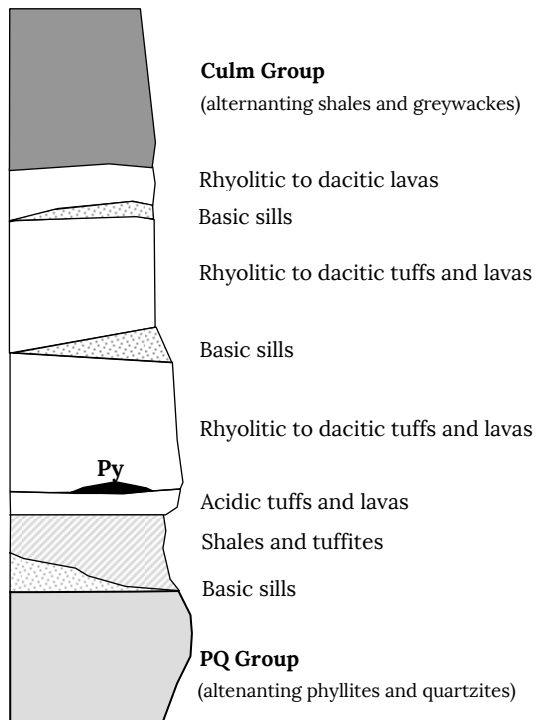
Como se observa en la figura 2.8, en la roca de caja, se identifican pizarras (localmente *black shales*) en la parte sur, y rocas volcánicas ("*porfidos*") en el norte. Estas rocas se repiten después, formando una especie de fajeado, con espesores limitados, hasta entrar en unas grandes extensiones de pizarra (Pinedo Vara, 1963). Las rocas volcánicas consisten en tobas y lavas porfídicas de composición riodacítica a dacítica (Fig. 2.9), cuyos cambios laterales de facies pueden seguirse a lo largo del borde Norte de la corta. Lateralmente afloran jaspes hematíticos, y hacia techo, la serie prosigue con un nivel continuo de pizarras moradas que se extienden hacia la mina contigua de Aguas Teñidas (Sánchez España, 2000).



**Figure 2.8.** Geological map of the area Castillejito and Cueva de la Mora (taken from Pinedo Vara, 1963). Pizarra: shales; pórfido: porphyry; Jaspes: jaspers; Asomo Ferruginoso: iron oxides.

Al igual que en toda la Faja Pirítica, una característica común a las litologías dominantes en el macizo rocoso encajante de la mineralización, y que ha resultado decisivo desde un punto ambiental, es la abundancia de silicatos (cuarzo, plagioclasa sódica, feldespato potásico, moscovita/illita, clorita), que presentan una lenta reactividad, y la relativa escasez de minerales carbonatados (calcita, dolomita, ankerita) que cuentan con una rápida reactividad y una gran capacidad de neutralización. No obstante,

estos carbonatos sí son localmente abundantes en este yacimiento (Sánchez-España, 2000) y, como se verá más adelante en el Capítulo 7, sí parecen haber ejercido un papel importante en la evolución química del lago.



**Figure 2.9.** Schematic stratigraphic column for the area of Cueva de la Mora (taken from Sánchez-España, 2000).

## 2.3. Historia de la minería en Cueva de la Mora

### 2.3.1. Introducción

La actividad minera en Cueva de la Mora se remonta a la época romana, como lo atestiguan antiguos escoriales y trabajos de laboreo fechados en este periodo gracias a las monedas y útiles que allí se encontraron. Entre la bibliografía consultada, existen discrepancias sobre si esta mina fue trabajada previamente por los fenicios (Deligny, 1863; AFRT, 1883). Sin embargo, a pesar del nombre de la mina, no hay evidencias que indiquen su explotación por parte de los árabes (Pinedo Vara, 1963).

Muchos siglos transcurrieron hasta que Cueva de la Mora fuera descubierta de nuevo por Ernesto Deligny, ingeniero francés, que recorrió la Faja Pirítica en 1853, registrando esta pertenencia junto con otras muchas de la zona como Tharsis, Silos de Calañas o Sao Domingos en Portugal: *"...entre mis primeros hallazgos se encuentra una mina bastante importante explotada por los fenicios situada en la orilla del río Olivargas, en un punto llamado Cuevas de la Mora en el término de Almonaster"*, (Deligny, 1863). Pero sucedió que en 1854 una epidemia de cólera asoló la provincia impidiendo los trabajos en Cueva de la Mora y en casi toda la región. Del resultado de los trabajos de investigación efectuados por Mr. Deligny poco se conoce, sólo queda constancia que la concesión fue absorbida, poco después, por la Compañía de Tharsis que la abandonó por localizarse lejos de su campo principal de trabajo (FMR, 1937).

La actividad minera en Cueva de la Mora arrancó definitivamente con *"La Companhia Portuguesa das Minas de Huelva"* (1875-1890) y continuó, a lo largo del s. XX, ligada principalmente a *"The Huelva Copper and Sulphur Mines Limited"* (1904-1925) y a *"Cobre y Piritas de Cueva de la Mora S.A."* (1957-1971). El recorrido por las actividades de estas tres compañías, que a continuación se presenta, supone, a su vez, un repaso por la evolución de los diferentes procesos de extracción y aprovechamiento del mineral que se han ido sucediendo en la Faja Pirítica Ibérica. Para la reconstrucción de la historia de la minería en Cueva de la Mora se han utilizado las siguientes fuentes bibliográficas:

- obras clásicas de la historia de la minería onubense como Gonzalo Tarín (1888), Guitián (1916) o Pinedo Vara (1963),
- el compendio de la producción mundial de piritas (Rubio et al., 1927),
- anuarios de la actividad minera nacional como Estadística Minera ó Revista Minera.

Esta información se ha completado con la consulta en tres fondos documentales:

- el Archivo de la Fundación Río Tinto (AFRT),
- el Archivo Histórico Provincial de Huelva (AHPH),
- el Fondo documental Minas de Reocín (FMR) de la Escuela Universitaria de Ingeniería Técnica Minera de Torrelavega.

### 2.3.2. Companhia Portuguesa das Minas de Huelva

#### Instalación del establecimiento

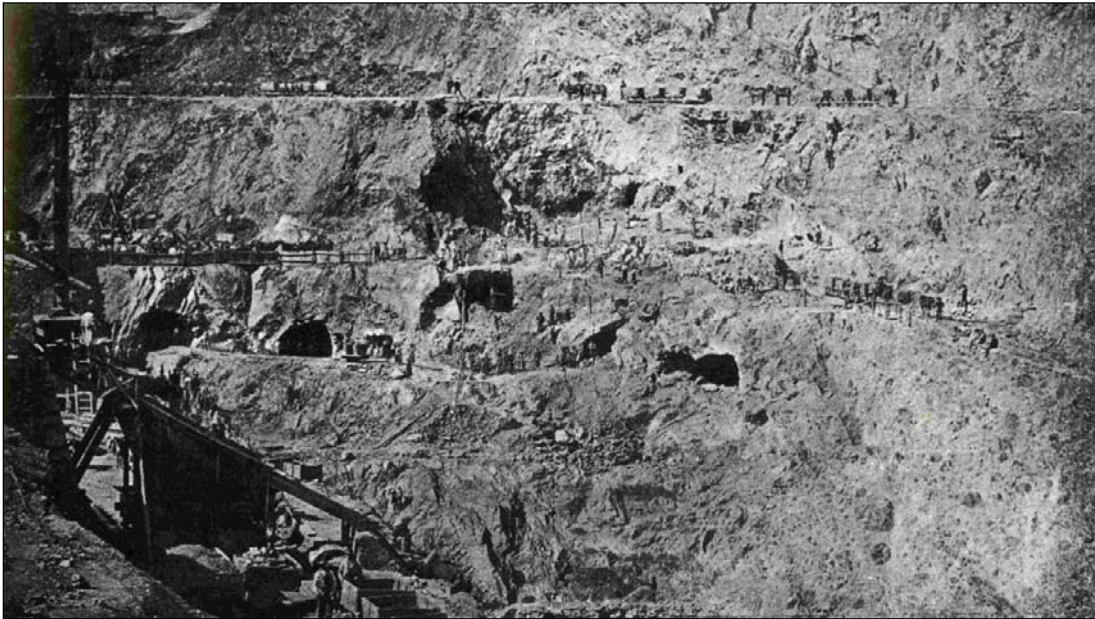
La explotación activa se inició, en el año 1875, con la Companhia Portuguesa das Minas de Huelva que adquirió también la mina de Monte Romero y la mina de la Zarza. Esta compañía acometió dos grandes trabajos de preparación previos a la explotación (AFRT, 1883). El primero de ellos se centró en el desvío del río Olivargas (Fig. 2.6), ya que el curso de este río trascurría sobre la explotación minera y las labores de extracción quedaban expuestas a avenidas torrenciales y sus aguas se filtraban de forma continuada en la masa mineral. Para llevar a término esta tarea, se realizó una gran zanja en roca dura de 300 m de longitud por 8,5 a 10 m de ancho y 14 m de altura, junto con dos diques: uno para cerrar el paso del antiguo cauce y otro para impedir que las aguas, después de salir de la derivación, volvieran a invadir la antigua vaguada. A falta de terreno llano, el cauce original del río se utilizó como explanada para las construcciones más importantes.

La segunda tarea realizada consistió en la retirada de la masa estéril que cubría el mineral. Este desmonte se practicó mediante tres bancos de 10 m de altura mínima, rodeando la masa mineral en forma de anfiteatro. Para dar salida a los estériles arrancados, cada banco contaba con una vía férrea que les comunicaba con sus respectivos vacíos en la rivera Olivargas o en la rivera Juliana. Las avenidas limpiaban los vacíos completando el trabajo de desmonte y arrastrando a grandes distancias piedras y tierras. En total se extrajeron en esta operación 433.877 m<sup>3</sup> de masa estéril.

Durante los primeros cuatro años, además, se construyeron todas las instalaciones necesarias para el funcionamiento de la mina: almacenes, puentes, canalización de aguas para tareas de lavado y fuerza motriz. Se levantó un poblado minero de 178 edificios capaz de alojar de 2000 a 2500 obreros y se montaron los dispositivos de desagüe, extracción y trituración, y los sistemas de cementación y prensado de los productos cobrizos. Para facilitar el transporte de minerales, herramientas y equipamiento minero, se construyó una red de vías férreas movida por fuerza animal, que comunicaba el establecimiento en todos los sentidos (Fig. 2.10). En 1883, las máquinas de vapor sustituyeron a la tracción animal, adquiriéndose varias locomotoras y sustituyendo los carriles de hierro por vías de acero.

Inicialmente, todo el servicio de transporte se realizaba a lomo de caballerías hasta las estaciones de ferrocarril más próximas: Zalamea la Real y Valverde. Cuando precisaban llevar máquinas u objetos de mucho peso desde Huelva a la mina, tenían que superar serias dificultades, no exentas de peligros, a base de maniobras complicadas, gastos cuantiosos y mucho ingenio, como se relata en el informe que esta compañía presentó con motivo de la Exposición Minera de Madrid de 1883 (AFRT, 1883): *“Colocada la máquina un objeto a transportar sobre un gran carretón de cuatro ruedas, fuertísimo, tirado por veinte mulas y a veces por estas y doce yuntas de bueyes, y seguido de varios carros cargados con los materiales y víveres precisos para la expedición. La cuadrilla de operarios al frente, abriendo caminos, rellenando barrancos, echando puentes y para que todo en algunos pasos no caiga en el abismo, sosteniendo por medio*

*de cuerdas lateralmente el carretón, del lado de arriba, con grandes esfuerzos: se avanza a razón de cuatrocientos, quinientos y mil metros por día solamente, en medio de terrenos inhabitados y a cada momento rodeado de las mayores dificultades, hay que componer los carruajes y hasta hacerlos de nuevo. Por dicho medio se han traído a la mina ya, un gran puente de hierro, máquinas de vapor y porción de bombas, útiles y piezas de mucho peso.”*



**Figure 2.10.** Exploitation of Cueva de la Mora in benches. At first, the internal mineral transport was carried out by animal traction. In 1883, it was introduced the first steam locomotive in the internal mining network. [Image from Gomez-Martinez, 2011 belonging to *Compaigne Centrale des Mines de Cuivre de Huelva (Huelva The Central Copper Mining C° LD)*].

### **Laboreo de la mina**

La masa mineral, en la parte descubierta o sin montera, medía 250 m de longitud por 40-50 m de ancho. El arranque se realizaba mediante tres bancos o pisos de 10 m de altura cada uno. Los bancos inferiores, 2º y 3º, se comunicaban por medio de túneles abiertos en la parte sur, a un pozo maestro. En el piso superior, el mineral arrancado se levantaba a brazo, por "llenadores de rodo y albarca", cargándose directamente en los vagones de la vía general. En los pisos 2º y 3º, los vagones se llenaban del mismo modo y eran empujados hasta el pozo maestro donde se vaciaban en cubas que elevaba una máquina de vapor. Una vez en el primer piso, el mineral se cargaba en los vagones de la vía general. También hay constancia de una segunda máquina de vapor que subía el mineral del banco inferior por un plano inclinado de dos vías. El arranque del mineral se realizaba mediante barrenos de pólvora en los sitios secos y duros, con dinamita en los húmedos o simplemente a pico y cuña en las partes más dóciles de la masa.



### Beneficio y tratamiento de los minerales

La explotación de esta mina se centró en la producción de cobre que se extraía del mineral mediante dos tratamientos distintos: la sulfatación por calcinación del mineral al aire libre (teleras) y la sulfatación húmeda (terreros) (Fig. 2.11). Con ambos tratamientos se perseguía pasar el cobre, que se encontraba principalmente como sulfuro insoluble, a sulfato soluble en agua y una vez disuelto, precipitarlo como cobre metálico mediante la cementación con hierro.

En las teleras se acumulaba el mineral, previamente triturado a un tamaño no superior a  $500\text{ cm}^3$ , formando un prisma triangular truncado simétricamente por una de sus bases y asentado por una cara rectangular sobre una cama de jara o monte bajo que servía para iniciar la combustión. Cada telera medía unos 14 m de longitud por 7 m de ancho y entre 3 y 4 m de altura; contenían unas 300 toneladas de mineral, sustentadas por la cama de una o dos toneladas de monte bajo. Una vez concluidas las teleras se encendían, prendiendo la leña de la cama, y ardían durante 4 ó 5 meses según progresara la conducción del fuego en la pila. Los fogoneros cuidaban de que el fuego se repartiera con uniformidad por las capas horizontales y subiera de forma gradual hasta la arista superior donde concluía la calcinación. Para conseguir esto, detenían la combustión aterrando en los puntos donde el fuego era más vivo y lo avivan en otros, abriendo respiraderos.



**Figure 2.11.** (a) Picture of open-air calcination of pyrite in Río Tinto mine (Nash, 1904); (b) base of a heap leaching (Pinedo Vara, 1963).

La calcinación provocaba la sulfatación de gran parte del contenido mineral, aunque también solían aparecer, en escasa proporción, compuestos más definidos de azufre, cobre y hierro llamados núcleos. El mineral calcinado, llamado barbasco, se conducía posteriormente a los pilones “*disolvedores*” para su lavado. Sin embargo, el mineral más exterior de la telera, que no había alcanzado la temperatura óptima, se volvía a calcinar en las llamadas teleras de segunda, de la misma forma y dimensiones que las primeras, pero que requerían mayor consumo de combustible (entre 3 y 4 toneladas). El proceso de

lavado en los pilones “*disolvedores*” se realizaba mediante chorro continuo de agua dulce o por aguas sucesivas. Al cabo de dos o tres días el mineral, ya lavado, se descargaba en vagones y se transportaba por vía férrea a los terreros donde recibían el segundo tratamiento.

Los terreros, también llamados montañas de cementación, consistían en grandes montículos de mineral calcinado y lavado, mezclado con polvo de mineral crudo de ley elevada. En la base de cada terrero se formaba con piedra vana una red de conductos ventiladores que se conectaban a chimeneas. Los terreros se regaban de forma continua y, si en ellos se mantenía una buena ventilación, permitiendo que las aguas se repartieran adecuadamente sin enfriarse demasiado, se verificaba la sulfatación lenta de los polvos crudos y de los sulfuros que no se habían transformado en el primer tratamiento, lixiviándose aguas cargadas con sulfatos de cobre y hierro en disolución.

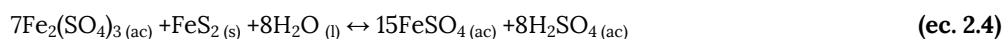
Las aguas procedentes tanto del lavado de los minerales calcinados, como de los pilones “*disolvedores*” y de los terreros, se reunían en grandes diques y pilones “*repositores*”. Una vez reposadas, circulaban por infraestructuras de precipitación formadas por pilones, balsas y “*canaleos*”; en los que se verificaba la precipitación de cobre a expensas de la disolución de hierro metálico (ec. 2.1). Las aguas entraban en los aparatos de precipitación con un contenido medio de cobre de 4 g/l y los abandonaban con solo ligeras trazas de este metal.



Un problema añadido consistía en que el hierro férrico en disolución y el ácido también reaccionaban con el hierro metálico (ecs. 2.2- 2.3), lo que disparaba el consumo de chatarra de hierro necesaria para la precipitación del cobre metálico.



Para disminuir el contenido inicial de sales férricas se hacían pasar las aguas a través de polvo de mineral crudo (ec. 2.4). Éste se añadía en la parte inferior de los terreros y mezclado con el barbasco (mineral previamente calcinado). Mediante este sistema, el consumo de hierro se mantenía entre 1,5 y 2 veces superior al del cobre.



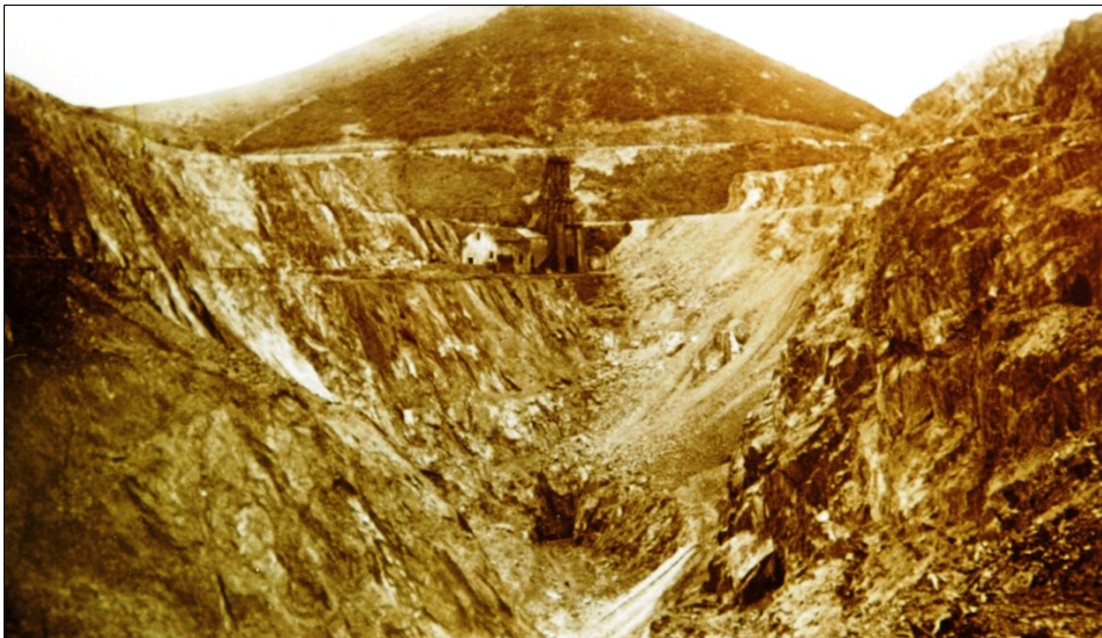
Los precipitados de cobre que se obtenían mediante la cementación se clasificaban en: cáscara de primera, si alcanzaba un ley de hasta 75% en cobre; cáscara de segunda con ley no inferior a 62% y “*papuchas*” con una ley variable entorno al 35%. Éstas últimas representaban sólo el 3% de la producción total. Los productos cobrizos se cargaban en sacos y se transportaban a lomo al depósito de Valverde;



desde allí llegaban a Huelva mediante el ferrocarril para finalmente embarcar con destino a Swansea (Inglaterra), donde se vendían.

### Producciones

Como se describe en Gonzalo y Tarín (1888), Cueva de la Mora resultó ser un excelente negocio financiero: *“Se han repartido dividendos desde 1879 hasta 1882, ambos inclusive del 10, 20, 30 y 40%. Resultados tan satisfactorios y obtenidos en tan corto plazo demuestran haber sido este uno de los más importantes establecimientos mineros de la provincia, el cual puede citarse como modelo de previsión y economía en los proyectos y trabajos que sucesivamente se desarrollan a medida que las necesidades los reclamen”*.



**Figure 2.12.** Photograph of Cueva de la Mora with cerro Castillejito and Santa Barbara shaft in the background (photo library AFRT A-7/728/C.MORA-28; Archivo Fundación Río Tinto).

Pero fue precisamente la falta de previsión económica, junto con una desafortunada gestión técnica de los trabajos, lo que desencadenó la ruina de esta compañía. En 1890, se produjo un gran derrumbe en la corta que, más que imprevisto, resultó ser consecuencia de una deficiente y avarienta planificación de los trabajos. *“La mina avanzó rápidamente en los trabajos de arranque del mineral, descuidando los de preparación y casi por completo las investigaciones. La gran masa de Pirita cobriza descubierta se fue explotando a cielo abierto, excavando los bancos de mineral, sin avanzar lo necesario los de estéril. El resultado ha sido el hundimiento de los hastiales del cielo abierto”* (Estadística Minera, 1891-1892). Al mismo tiempo, un error había provocado el transporte a calcinación de una gran cantidad de pirita de hierro, no cobriza, que se calcinó ocasionando una significativa pérdida económica. Sin tener un fondo de reserva,

puesto que se habían distribuido durante tres años consecutivos dividendos cuyo total era casi el 100% de los beneficios, la Compañía Portuguesa se vio imposibilitada de reparar los hundimientos paralizándose el trabajo en la corta (AFRT, 1903) (Fig. 2.12).

A partir de esta época, se arrendó la mina a varios particulares que sólo explotaron las aguas de mina para obtener cáscara con beneficios satisfactorios. En 1898, la adquirió la compañía “**Central Copper Mines of Spain Limited**”, formada dos años antes, con capital y sede en Inglaterra, pero con una participación mayoritariamente francesa. En 1898, esta compañía cambió de nombre a “**Huelva Central Copper Mining Company Limited**”. La nueva propietaria nunca llegó a explotar la mina, pero comenzó con las tareas de desescombrado del derrumbe, acondicionamiento de los pozos, embalses y canales de cementación, que se habían abandonado, así como la reparación y construcción de viviendas.

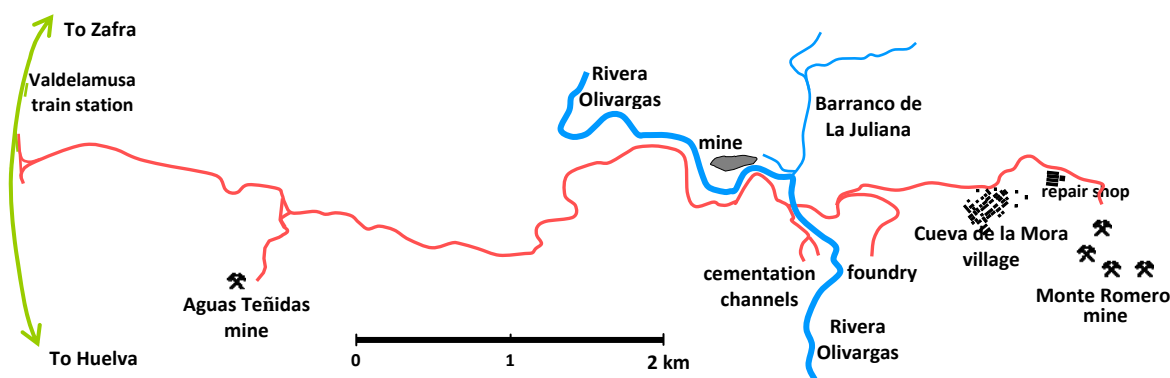
Al contrario que la compañía portuguesa que sólo se había centrado en la producción de cobre, The Huelva Central Copper Mining proyectó explotar una masa de cuatro a cinco millones de toneladas de pirita no cobriza para la fabricación de ácido sulfúrico, que en aquel momento proporcionaba buenos beneficios. La explotación del mineral en bruto exigía acometer una comunicación directa entre la mina y la estación de Valdelamusa. Mientras se proyectaba un ramal ferroviario de enlace que atravesara la riera Olivargas y conectase directamente con la corta, este transporte se realizó mediante un cable aéreo de 4,5 km de longitud, capaz de trasladar 500 toneladas en una jornada de 10 horas, a la estación de ferrocarril (Gómez-Martínez, 2011).

Pese a los creativos planes de explotación, esta sociedad quebró a los pocos años, cuando salió a la luz la oscura gestión del consejo de administración. La pérdida de todo crédito y prestigio, provocó una caída en la cotización de sus acciones en bolsa, tan drástica, que la arrastró a la bancarrota en 1903 (AFRT, 1905).

### **2.3.3. The Huelva Copper and Sulphur Mines Limited**

En ese mismo año, 1903, se traspasó todo el negocio a una nueva sociedad, “The Huelva Copper and Sulphur Mines Ltd”, de capital anglo-francés, constituida ese mismo año en Londres. Esta compañía terminó con los trabajos de limpieza, habilitó los pozos y completó los elementos necesarios para la explotación a gran escala. Al mismo tiempo, adquirió los grupos mineros “Angelita” y “Monte Romero” que rápidamente captaron su atención por encontrarse en ellos calcopirita con leyes de cobre del 15%, muy competitiva para la exportación. Los minerales de Cueva de la Mora con leyes inferiores fueron relegados a nutrir los terreros del campo de cementación (en esa época, ya se había eliminado el método de sulfatación por calcinación). Las tres concesiones estaban comunicadas por una vía férrea que, por fin, atravesaba el puente del Olivargas y llegaba a la estación de Valdelamusa (Fig. 2.13).

En la primera etapa de esta compañía, la explotación de la corta se realizó en la zona oeste a través del pozo Santa Bárbara (el antiguo pozo maestro de la época portuguesa) y, en el extremo este, por el Pozo San Alberto y un plano inclinado próximo a él. Mediante este plano se extrajeron miles de toneladas de mineral del piso 3°. En total se obtuvieron 30.000 toneladas de los macizos situados entre el 3° y el 5° piso (AFRT, 1912). En 1911, la nueva dirección instaló una central eléctrica en el área cercana al pozo San Alberto. Este hecho permitió el suministro de electricidad a las distintas zonas, talleres y bombas de extracción y sustituir las máquinas de vapor que encarecían los costes por el elevado consumo de carbón (AFRT, 1912).

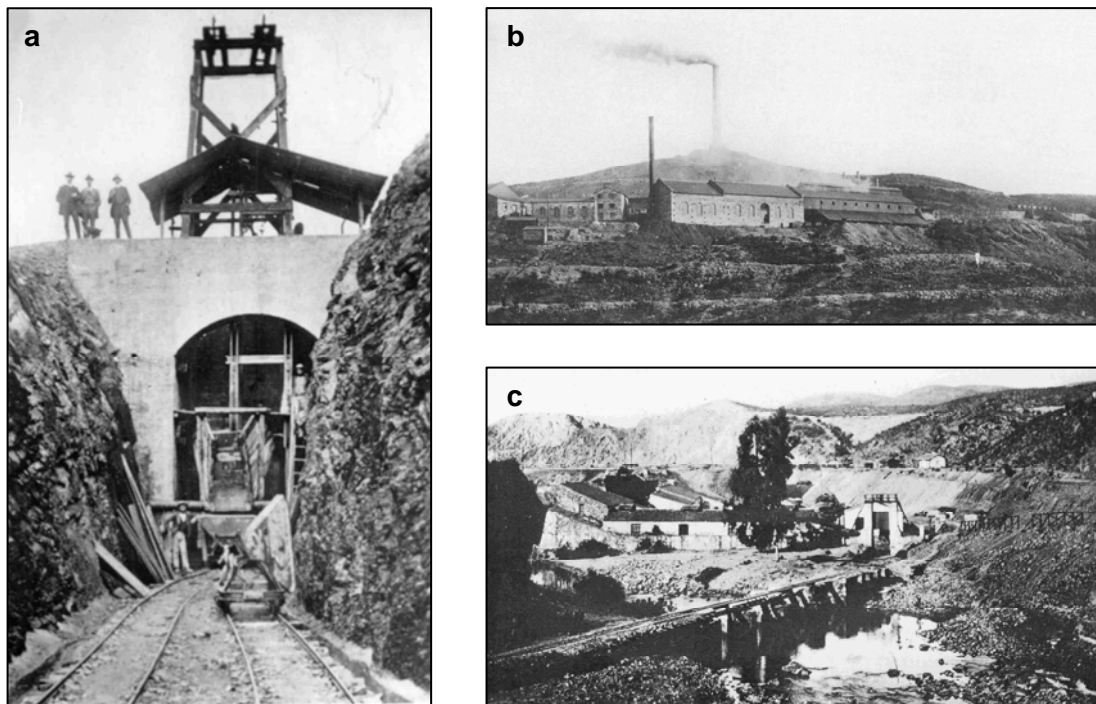


**Figure 2.13.** General plan of the Cueva de la Mora railway when it reached its maximum extent (taken from Gómez-Martínez, 2011).

La segunda etapa de gestión de esta compañía se inició en 1913 y supuso un nuevo impulso para Cueva de la Mora gracias a los planes de explotación de su director, Mr. Henry F. Collins, quien proyectó un nuevo pozo, llamado Enrique (Fig. 2.14a), para poder acometer labores subterráneas a una mayor profundidad. La modernización también llegó a los métodos de aprovechamiento del mineral al construirse una fundición (Fig. 2.14b) donde se trataban los minerales de la corta, ~3.500 t/mes, y que producía cobre de elevada pureza, (una descripción detallada y los planos de esta fundición se recogen en la publicación de Estadística Minera de 1915 y en Guitián et al., 1916). Asimismo, levantó una presa, con una capacidad de 260.000 m<sup>3</sup>, que proporcionó agua a instalaciones y servicios; construyó una nueva central eléctrica generadora de 400 HP y realizó una plantación forestal para proporcionar madera de fortificación en los trabajos mineros (FMR, 1937).

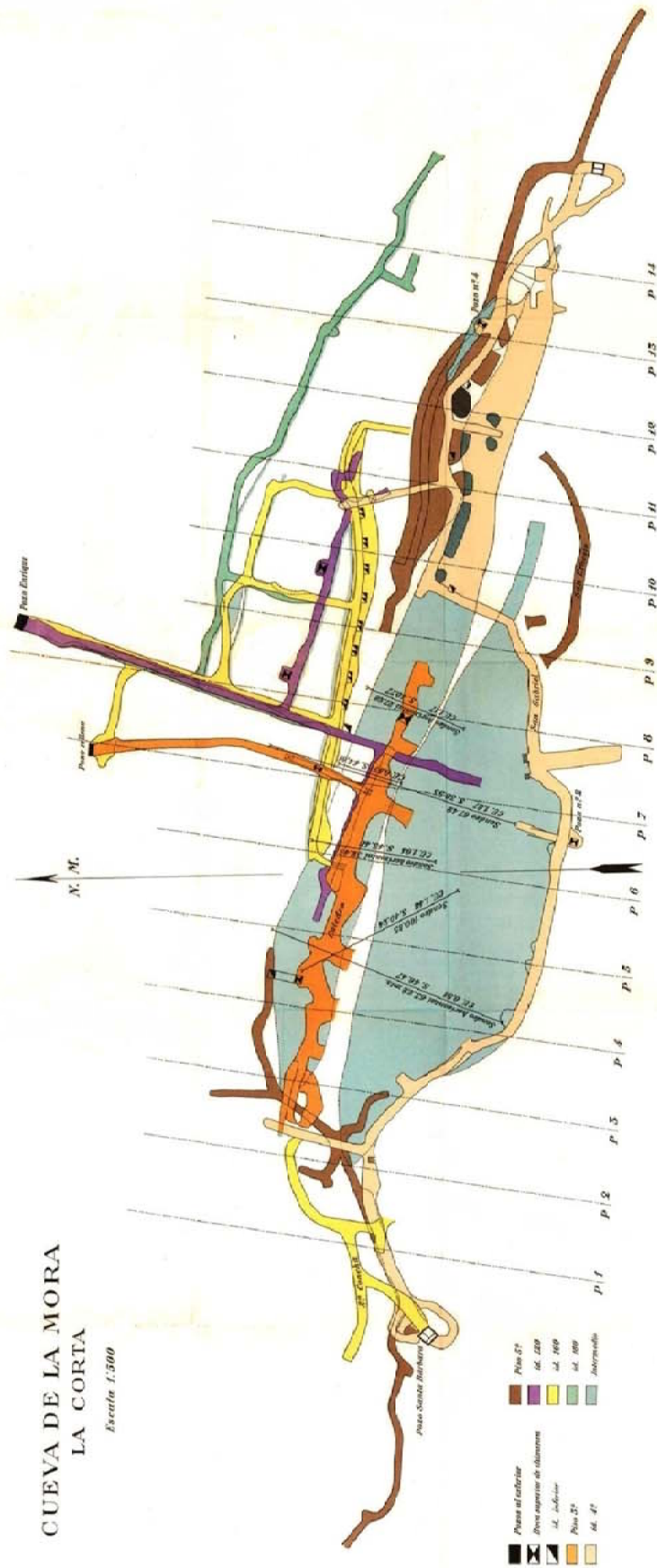
El nuevo pozo Enrique, situado en el último banco del talud norte, tenía una profundidad de 180 m, junto con 8 m adicionales de caldera. Su sección de 5,5 x 2,5 m permitía acondicionar en él dos compartimentos de jaulas de extracción y un tercero destinado a los servicios de escalas, ventilación y desagüe; gracias a él se practicaron labores de interior en los niveles 120, 160 y 180. En el nivel 120 (Fig. 2.15) se abrió una galería principal de 125 m de longitud para acometer labores de ataque normal a la masa; desde la principal, a su vez, partían a Este y Oeste galerías de dirección de 70 y 45 m, respectivamente. Por el piso 160 corría una travesía general de 87 m de longitud que no tenía trabajos de

importancia más que al oeste de la masa; aquí se desarrollaron dos galerías de dirección de 55 m. comunicadas entre sí por dos traviesas. En el piso 180 se abrieron dos galerías: una general de ataque de 75 m, y otra de dirección con un desarrollo de 150 m e iniciaciones de traviesas a lo largo de toda su longitud. (FRT 1937).



**Figure 2.14.** (a) Enrique shaft (photo library AFRT A-7/726); (b) General view of the foundry (photo library AFRT A-7/737); (c) Entrance of Cueva de la Mora mine (photo library AFRT A-7/725). Photographs dating 1914-1918, from Elizabeth Naylor Collection, *Archivo Fundación Río Tinto*.

En el año 1918, cuando la situación del mercado de piritas hacía difícil la exportación de los minerales de la corta y se agotaron prácticamente los yacimientos de Angelita y Monte Romero, la compañía emprendió trabajos que garantizaran su continuidad, explotando nuevas concesiones en Aguas Teñidas (“La Calañesa” y “Bella Holandesa”). Su localización permitía utilizar el sistema ferroviario de conexión Cueva de la Mora con Valdelamusa (Fig. 2.13). De estas minas se comenzó a extraer menas muy ricas que aseguraron el funcionamiento de la fundición y por tanto la vida económica de la compañía. Sin embargo, Cueva de la Mora quedó relegada a un segundo plano que provocó la paralización definitiva de los trabajos en la corta en 1925.



**Figure 2.15.** Cueva de la Mora mine-The Huelva Copper Mines Limited (1918). Plan of the 2<sup>nd</sup>, 3<sup>rd</sup>, 4<sup>th</sup>, 5<sup>th</sup> floors, and 120, 160 and 180 levels. (\*)

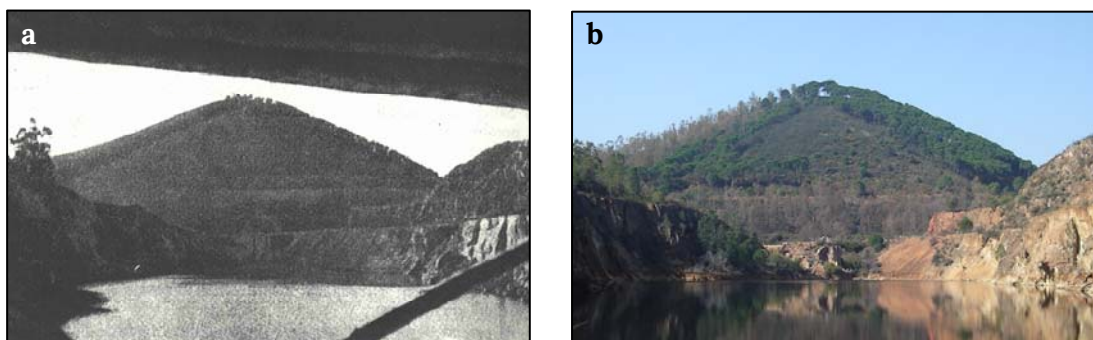
(\*) Map taken from Les Reserves Mondiales in Pyrites (Rubio, 1926), later reproduced in the work of Pinedo Vara, 1963. It belongs originally to the report issued by the engineer Jorge Portuondo and Loret de Mola in 1918 (AHPH, 1918). Contains a typo, San Ernesto gallery belongs to the 3<sup>rd</sup> floor instead of the 5<sup>th</sup> floor as depicted on the map.



En 1932, la compañía desapareció al agotarse los minerales más ricos de Aguas Teñidas. El momento coincidió con la crisis del cobre y las conmociones político-sociales españolas. En este año y los siguientes, la mina llegó a ser explotada por el Sindicato Minero de Huelva, pero, fracasado este intento de socialización, la mina y sus instalaciones fueron vendidas a un grupo de comerciantes onubense en 1934, quienes formaron la **Sociedad Minera Cueva de la Mora S.A.**, propietaria también de las minas de Castillo Buitrón y Tinto-Santa Rosa. Aunque la mina había parado la producción, seguía mandando lotes regulares de cáscara de cobre a Inglaterra, por mediación de la Compañía de Río Tinto, hasta estallar la 2ª Guerra Mundial de 1939/45. Posteriormente, se enviaron morrongos (pirita calcinada) y pirita lavada a Alemania, Finlandia y Suiza. Las exportaciones y las ventas en el mercado nacional cesaron en 1951 por lo que se supone que, a partir de esa fecha, quedaron agotadas las antiguas existencias (AFRT, 1955).

#### 2.3.4. Cobre y Piritas de Cueva de la Mora, S.A. (COPISA)

Tras largos años de inactividad, en 1951, la Sociedad Minera Cueva de la Mora arrendó la concesión por 20 años a Pedro Pérez Guzmán. Éste se asoció, en 1957, con otras empresas piríticas de la región, entre ellas la Compañía Española de Minas de Río Tinto, para formar la entidad Cobre y Piritas de Cueva de la Mora, S.A. (COPISA); hasta el día de hoy, ha sido la última compañía que ha explotado activamente Cueva de la Mora.



**Figure 2.16.** Photographs of Cueva de la Mora with Cerro Castillejito in the background: (a) taken in 1952 a few years before its exploitation by COPISA (Pinedo Vara, 1963), (b) current appearance.

COPISA acometió, como primera tarea, el desagüe tanto de las labores subterráneas como de la corta, inundadas durante varias décadas (AFRT, 1938; Pinedo Vara, 1963), (Fig. 2.16). Una vez habilitada la explotación, se continuó con la minería subterránea de los pisos 4º, 5º y niveles 120, 160 y 180 mediante el método de cámaras y pilares. En la obra de Pinedo Vara, 1963, se describe la explotación y aprovechamiento del mineral que se hacía en 1961. En esa fecha se trabajaba intensivamente el piso 5º, mientras se mejoraba el sistema del Pozo Enrique para reiniciar la explotación de los niveles inferiores.

El mineral obtenido se clasificaba en dos tipos, denominados: "azufre" y "cobrizo". La ley del primero oscilaba alrededor del 0,5% Cu y 46% S y el segundo venía a tener 1,2% Cu y 41% S. Ambos minerales seguían rumbos bien distintos; el cobrizo, sin triturar, se transformaba en las minas de Riotinto, mientras que las piritas de "azufre" se trituraban y posteriormente se transportaban en camiones hasta la estación de Valdelamusa. Desde allí se enviaba por ferrocarril a los muelles de la compañía Riotinto en Huelva, donde se procedía a la exportación. En estos años también dieron buenos beneficios la venta de antiguos morrongos, y se tiene constancia de que una montaña de cementación aún seguía activa. En las postrimerías de la mina, la explotación se centró en el nivel 120 y en la apertura de nuevas cámaras en el nivel 160, pues el nivel 5º se consideraba prácticamente agotado; siguieron utilizando el método de cámaras y pilares. Con excepción de algunas áreas limitadas, no se realizó el relleno de las cámaras ni a la recuperación de los pilares. (FMR, 1969b).

En 1969, **Asturiana de Zinc (AZSA)** absorbió y disolvió la Sociedad Minera Cueva de la Mora. Mientras esperaba que caducase el contrato de arrendamiento con COPISA, estudió varios proyectos para la explotación de Cueva de la Mora, pero ninguno se llevó a cabo, comenzándose a inundar nuevamente la mina en 1971. Los estudios realizados por AZSA sobre las reservas de la mina (Tabla 2.2) estiman que el mineral que queda por explotar en Cueva de la Mora puede llegar a duplicar al total de lo extraído a lo largo de toda la vida de la mina. (Tabla 2.1).

**Table 2.1.** Amount of mineral extracted in Cueva de la Mora mine.

<b>Year</b>	<b>Mineral extracted</b> [tonnes]	
1876-1888 (a)	813,283	
Estimation for 1888-1990 (b)	100,000	
Estimation for 1901-1932 (b)	125,000	
1957 (b)	3,448	
1958 (b)	12,503	
1959 (b)	14,045	(a) Gonzalo y Tarín (1888).
1960 (b)	29,047	(b) Pinero Vara (1963).
1961-1964 (c)	105,127	(c) Estimate based on 1965-68 production.
1965 (d)	20,629	(d) Cubication report (FMR, 1969b).
1966 (d)	23,919	(d*) Annual production estimated from the first 3 months of the year, (FRM, 1969b).
1967 (d)	29,889	(e) Cueva de la Mora work plan of 1970 (AHPH, 1970).
1968 (d)	30,690	(e*) Estimate for 1971 obtained from Cueva de la Mora work plan of 1970 (AHPH, 1970).
1969 (d*)	28,556	
1970 (e)	33,506	
1971 (e*)	14,000	
<b>Total</b>	<b>1,383,642</b>	

**Table 2.2.** Exploitable ore reserves in Cueva de la Mora, data obtained from mineral cubication report (FMR, 1969b).

<b>Floor or level</b>	<b>Amount of mineral [tonnes]</b>
2 <sup>nd</sup> floor	33,307
3 <sup>rd</sup> floor	75,217
4 <sup>th</sup> floor ( level 76)	181,705
5 <sup>th</sup> floor ( level 96)	515,858
Level 120	598,007
Level 160	1,117,956
Level 180	483,750
Below level 180	635,175
<b>Total</b>	<b>3,700,975</b>
Proved ore reserves	2,290,719
Probable ore reserves	1,410,256

En la actualidad, las concesiones de Cueva de la Mora pertenecen a Iberian Minerals Corporation empresa matriz de Minas de Aguas Teñidas S.A.U (MATSA) que desde 2007 explota la cercana mina de Aguas Teñidas y recientemente la mina de Sotiel-Coronada. La actividad de esta empresa ha supuesto la revitalización de la minería en la zona norte de la FPI y sus diversos proyectos de exploración han culminado con el descubrimiento del yacimiento 'Magdalena' cerca del poblado de Cueva de la Mora por lo que no se descarta que pudieran reevaluarse las reservas estimadas para la antigua explotación de Cueva de la Mora.

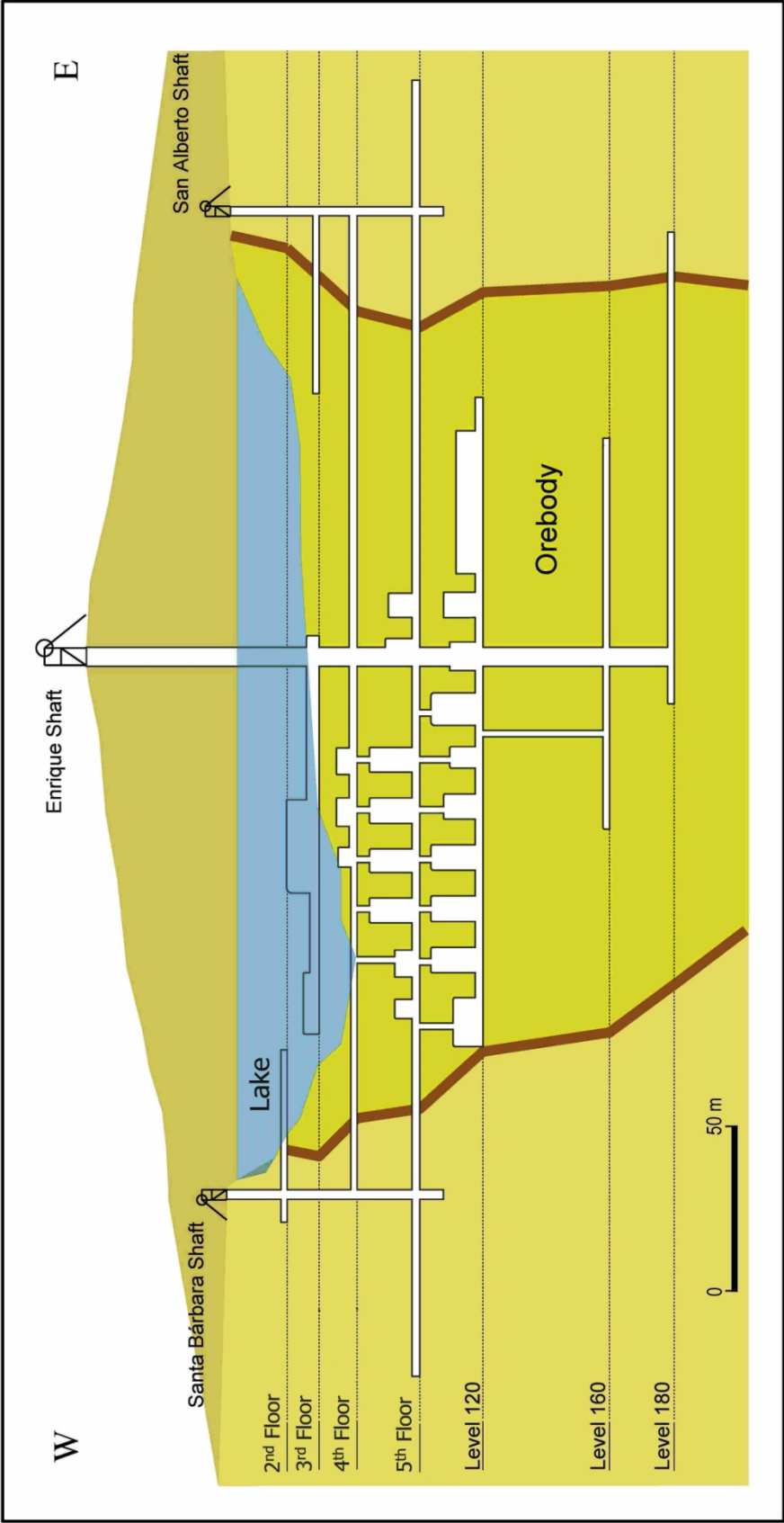


## 2.4. Descripción de la explotación minera

El análisis digital de los mapas más recientes de Cueva de la Mora nos ha permitido obtener una imagen de la situación de la mina antes de su abandono. Toda esta información gráfica se procesó con el programa de Sistemas de Información Geográfica ArcInfo 9.2 (ESRI, Redlands, CA, USA) para obtener un modelo 3D de la explotación. Como base de este modelo, se tomaron los planos realizados por AZSA (FMR, 1969a; FMR, 1969b; FMR-1), que se actualizaron con últimos planes de labores de la mina (AHPH, 1969; AHPH, 1970). Por otra parte, los antiguos mapas de la explotación pertenecientes a "The Huelva Copper and Sulphur Mines" (AFRT-1; Rubio, 1926) han permitido incluir secciones de galerías en desuso, que no aparecen representadas en los mapas más modernos.

Inicialmente, el trabajo de digitalización se realizó en el sistema de coordenadas mina que presentaban originariamente los mapas. La cota sobre el nivel del mar de cada planta fue introducida como dato geométrico y la altura de los huecos mineros se incluyó como atributo. Posteriormente, al identificarse las referencias geográficas comunes entre estos mapas mineros y planos topográficos de detalle (AFRT-2 y AFRT-1959), se establecieron una serie de puntos de control entre el sistema de coordenadas mina y el sistema Universal Transversal de Mercator, Zona 29, que permitieron realizar una correcta georreferenciación y elaborar un modelo 3D a escala de la explotación. Por último, la batimetría del lago se incluyó en el modelo 3D con la ayuda de fotos aéreas georreferenciadas. El fondo del lago no se eligió como punto de referencia para ajustar la coordenada Z, debido a que existían evidencias de colapsos en las paredes de la corta que podrían haber modificado su base, después del cierre de la mina. En su lugar, se consideró más preciso utilizar como referencia la orilla del lago, cuya posición coincide con la base de un banco de coordenadas conocidas.

La Figura 2.17 (junto con las Figuras 4.18 del Capítulo 4) muestra el estado final de la explotación, resultado de la acción combinada de labores a cielo abierto y el desarrollo de la minería de interior mediante el método de cámaras y pilares. La corta se encuentra directamente conectada con la minería de interior a tres alturas diferentes: piso 2º, piso 3º y piso 4º. A su vez, en el piso 4º (fondo de la corta) se localizan tres pozos que comunican directamente con el piso 5º. Los diferentes niveles de interior se encuentran a su vez interconectados entre sí mediante pozos interiores y comunican con el exterior mediante los pozos maestros (Santa Bárbara, San Alberto y Enrique) y el pozo de relleno. La Figura 2.18 muestra en planta los diferentes niveles de Cueva de la Mora en 1970. Si se compara este esquema con la Figura 2.15, podemos conocer la evolución de los trabajos mineros desde 1925.



**Figure 2.17.** E-W cross-section of the pit lake-underground mine system with location of the underground mine galleries, chambers and shafts (in white), the open-pit, the present lake (in blue), and the former mineralization of massive pyrite (in green with red line limits). Diagram is to scale. Figure published in Sánchez-España et al. (2014).



Figure. 2.18. Cueva de la Mora exploitation (1971). Plan of the 2<sup>nd</sup>, 3<sup>rd</sup>, 4<sup>th</sup>, 5<sup>th</sup> floors, and 120, 160 and 180 levels.



# Capítulo 3

## Caracterización de la columna de agua

3.0 Summary of contents	63
3.1 Introduction	67
3.2 Materiales y métodos	68
3.2.1 Mapa batimétrico	
3.2.2 Variación del nivel del la columna de agua	
3.2.3 Perfiles físico-químicos	
3.2.4 Muestreo	
3.2.5 Determinación analítica en campo	
3.2.6 Determinación analítica en laboratorio	
3.2.7 Modelización geoquímica	
3.3 Resultados	72
3.3.1 Morfometría de la cubeta	
3.3.2 Estratificación de la columna de agua	
3.3.3 Variación del pH: sistemas de amortiguación	
3.3.4 Contenido en gases disueltos	
3.3.5 Variación de potencial redox (Eh)	
3.3.6 Composición química: sulfato, metales y metaloides	
3.3.7 Actividad microbiana	
3.4 Conclusiones	90



## Chapter 3: Characterization of the water column

### 3.0. Summary of content

Given the complexity of the studied pit lake, this chapter shows a general physico-chemical characterization of the water column, gathering the results of eleven field campaigns carried out between September 2008 and February 2012. The objective of this chapter is to display a complete picture of the lake and highlight the key processes that will be discussed in detail in later chapters.

### Materials and Methods

#### Bathymetry

A bathymetric survey was performed by a Fishfinder 140 echosounder (GARMIN) and a GPSMAP 76S Geographic Positioning System (GARMIN). Depth data and their corresponding geographic position were subsequently processed using the software Surfer 8.01.

#### Physico-chemical profiles

Vertical profiles of pH, oxidation-reduction potential, temperature, dissolved oxygen, electrical conductivity at 25 °C, total dissolved gas pressure, turbidity and chlorophyll-a concentration were registered with DS5 and MS5 datasondes (Hydrolab®, Hach) (Fig 3.3a), along different campaigns. These measurements were always performed at the deepest zone of the lake (see bathymetry map in Fig 3.4).

Due to changes in the water level which modify the mixolimnion thickness, it was necessary to refer all depth data to a reference value (specifically, we used that of August 2009) in order to make direct comparisons between campaigns (Fig. 3.2 and Table 3.1). The evolution of the lake water level was recorded by a limnometric data logger (model WL16 from Global Water Instrumentation Inc). H<sub>2</sub>S concentration across the water column was measured *in situ* with a H<sub>2</sub>S-microsensor (Sea & Sun Technologies, Trappenkamp, Germany) automatically registering at depth intervals of 0.1 m.

### **Water sampling**

Water sampling was conducted with both vertical (2.2 L, BetaPlus; Wildlife Supply Company) and horizontal (5 L, Van Dorn; KD Denmark) (Fig. 3.3b) sampling bottles. The water samples for chemical analyses were filtered with 0.45  $\mu\text{m}$  cellulose membrane filters (Millipore®), stored in 125 mL-polyethylene bottles, acidified with concentrated  $\text{HNO}_3$  and refrigerated at 4 °C until their chemical analysis.

### **Field measurements**

Total organic carbon (TOC), total inorganic carbon (TIC), total nitrogen, phosphorus and ammonia content were measured by a portable UV-VIS DR2800 spectrophotometer (Fig. 3.3c) using the Hach Lange cuvette tests: LCK 385 (3–30 mg/L TOC), LCK 388 (55–550 mg/L  $\text{CO}_2$ ), LCK 138 (1–16 mg/L  $\text{N}_{\text{total}}$ ), LCK 349 (0,05–1,50 mg/L  $\text{P-PO}_4^{3-}$ ) and LCK 304 (0.015–2.0 mg/L  $\text{N-NH}_4^+$ ). Nitrate was measured with an ion-selective electrode Nitrate ionplus® Sure-flow® and a reference electrode 9307BNWP coupled with an Orion Start™ meter (Thermo Fisher Scientific Inc). The concentration of Fe(II) and Fe total was measured by reflectance photometry with a Merck RQflex10 reflectometer and Reflectoquant® analytical strips: Ferrospectral® (for 0,5–20 mg/L) and 2,2-bipyridine (for 20–200 mg/L).

### **Laboratory analyses**

Water samples were analyzed by atomic absorption spectrometry (AAS) for Na, K, Mg, Ca, Fe, Al, Cu, Mn and Zn; by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-AES) for S, P and Si and by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) for Cd, Ni, Pb, Sb, Tl, Th and U. Total organic carbon (TOC) was also analyzed by a Shimadzu TOC-V CPH elemental analyzer.

### **Geochemical calculations**

The program PHREEQC Interactive Version 3.0.5-7748 was used for the calculation of ionic activity and chemical speciation of dissolved species, theoretical Eh value, solubility and saturation index of mineral species. The calculations were conducted with the MINTEQ.4v. thermodynamic database.

## **Results**

### **Physical description of the water body**

Cueva de la Mora pit lake has an estimated volume of 282300  $\text{m}^3$ , covering an area of 17600  $\text{m}^2$ . The shape of the basin (Fig. 3.4) shows an elongated geometry with an E-W direction. The maximum depth (38–40 m) is located to the West, forming a small conical depression that contrasts with the smoother slope of the lake bottom in the eastern part of the basin. This lake has a complex stratification pattern, its monimolimnion is permanently stratified in four layers (named as A, B, C and D) of increasing



conductance and temperature with depth (Fig. 3.5). Chapter 4 is focused on the origin of this unusual stratification pattern by the analysis of two different factors: the double diffusive convection process and the connection of the mine pit with the inner mining works

The mixolimnion is affected by the climate variations which provoke an annual cycle formed by the succession of a stratification and a mixing period (Figs 3.6-3.7). During the mixing period, it is also possible to find a lighter superficial layer after intense rainfalls. Due to its contact with the atmosphere, this layer is completely oxygenated. However, at the end of the stratification period, the oxygen from the hypolimnion is depleted as a result of several months of isolation. This fact causes the oxycline to elevate its position up to 1.5 meters with respect to the mixing period (Fig. 3.8).

### **Vertical profile of pH and pH-buffer systems**

The pH varies significantly with depth (up to 2 pH units; Fig. 3.9a). The lowest values (2.2-2.9 units) were recorded in the mixolimnion and are typical of oxygenated acid mine water with a significant content of Fe (III). The pH increase, in this part of the column, is buffered by the precipitation of ferric iron. By contrast, in the monimolimnion, all the dissolved iron is in ferrous form (Fig 3.9b), and the pH profile forms a staircase increase with depth, approaching values around 4.5 near the lake bottom (Fig 3.9a). Below layer B, a decrease in the aluminium concentration is observed (Fig. 3.9b) that suggests a second pH-buffer system provoked by the Al hydroxysulphates precipitation. Chapter 5 is centred on the characterization of both pH buffer systems and their implications on the chemical composition of the water column.

### **Dissolved gas content**

Total dissolved gas pressure increases with depth along the monimolimnion (Fig 3.10) due to the accumulation of dissolved CO<sub>2</sub> (Fig. 3.11a) but this gas pressure is always below the saturation pressure. Methane concentrations were three orders of magnitude lower than the CO<sub>2</sub> concentration (Fig 3.11b), and methanogenesis is considered a minor process in the lake. However, the presence of H<sub>2</sub>S generated by the sulphate-reducing bacteria causes a great impact on the chemical composition of the lake. This gas is detected only in a restricted area of the water column (Fig. 3.12) and its interaction with the dissolved metal load provokes a turbidity band composed of fine-grained secondary sulphides. The identification of the main factors controlling the occurrence of this process and its impact on the chemical composition of the water column is the content of Chapter 5.

### **Variation of the redox potential (Eh)**

The Eh value is a useful tool in the study of acid mine waters because it provides an indirect measurement of the Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> ratio. Below 400 mV it is considered that the dissolved iron is in ferrous form. The Eh vertical profiles allow us to locate the position of the redoxcline (around 9 meter depth (Fig. 3.13a), which marks the transition between ferric and ferrous water (Fig 3.13b).

**Chemical composition: sulphate, metals and metalloids**

The water column contains as major components,  $\text{SO}_4^{2-}$ , Fe, Zn, Cu, Al, Si, Mn, Mg, Ca, Na and K and as trace elements (concentration <1 ppm) Co, Ni, V, Se, Be, Cd, Pb, U, Th, Th, Ba and Sb. The chemical composition of each layer is provided in Table 3.3, while Figures 3.14 and 3.15 show the variation of these elements with depth. Additional information on the chemical speciation of the main components can be found in Annex I of this dissertation.

According to the shape of these vertical profiles, the elements can be classified into two categories:

- *Conservative*. If the profile demonstrates a staircase increase of concentration along the monimolimnion, similar to the conductivity profile. The increase along the water column is especially high in  $\text{SO}_4^{2-}$  (from 2.1 g/L in the surface layer and about 14.5 g/L in the bottom layer), Fe (from  $\approx 100$  mg/L to 6000 mg/l) and As ( from 34  $\mu\text{g/L}$  to  $\approx 17000$   $\mu\text{g/L}$ ). Such profiles are also seen in the Mg, Zn, Mn, Ca, K, Co and Ni. These elements are not significantly affected by any geochemical reaction such as precipitation or sorption.
- *Non conservative*. If the concentration of the element is modified by secondary sulphides or Al-hydroxysulphate precipitation. The profiles of the elements involved in one of these two processes have a horizontal "V" shape with a well-defined maximum in its intermediate part (eg. Al, V, Se, Be), while those which are affected by both processes show two distinct peaks (eg. Pb, Cd, Sb, Tl, U).

**Microbial activity and trophic state**

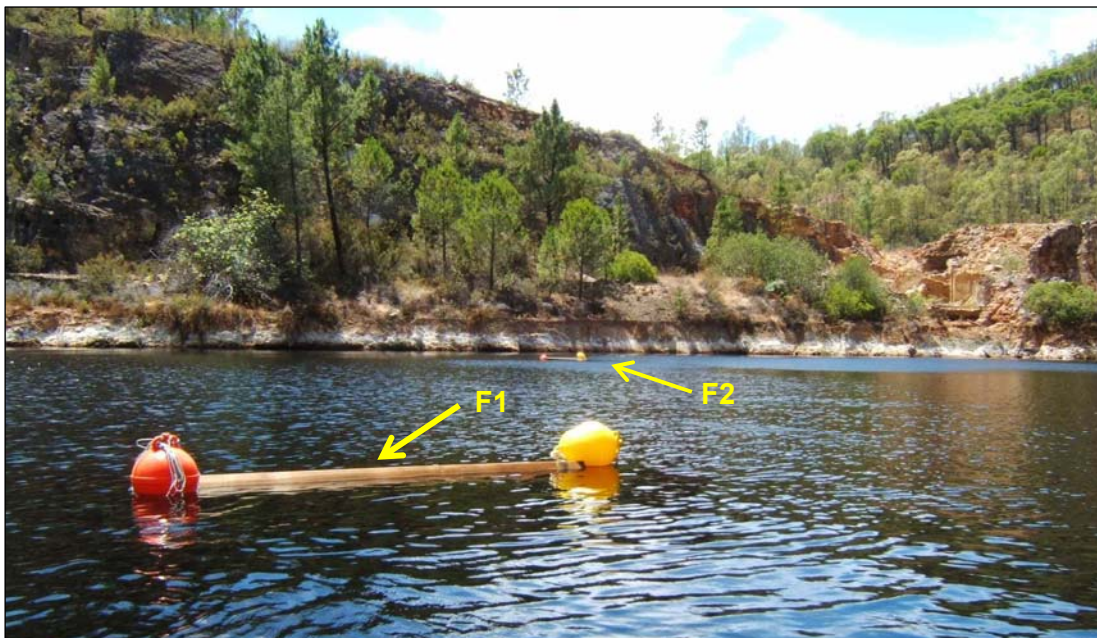
Primary production is performed by various types of green micro-algae (eg. *Zignema*, *Ochromonas*, *Chlamydomonas*, *Pseudococcomyxa*) and diatoms (Fig 3.16). Figure 3.17a shows the strong attenuation of the photosynthetically active radiation (PAR) in the first meters of the water column, where the phytoplankton is concentrated (Fig. 3.17b). As a result of intense photosynthetic activity (Fig. 3.17c), a super-saturation of dissolved oxygen (up to 160% sat.) can be recorded, even during the stratification period (Fig. 3.17d). The degradation of organic matter in the oxic part of the water column is produced by aerobic respiration by heterotrophic microorganisms (Eq. 3.7). However, in the anoxic zone, this process is coupled with the reduction of Fe (III) and/or sulphate (Eqs. 3.8-3.9), taking place in both the water column and sediment. In Cueva de la Mora, it has been recorded an intense microbial activity due to the significant content of nutrients in the water column. Figure 3.19 depicts the vertical profiles of  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  and TOC. According to the classification of the trophic status for natural lakes, Cueva de la Mora can be considered an eutrophic lake regarding its phosphorus content but remains in a intermediate category between mesotrophic and eutrophic based on its nitrogen and chlorophyll-a concentration (Table 3.5). In comparison to the lakes from Lusatia (Table 3.4): the content of ammonium and nitrate is much lower than the average value for mining lakes; organic carbon is within the median ranges but dissolved phosphorus is significantly higher, reaching the range of natural hard water lakes. The most striking value is the amount of dissolved inorganic carbon (TIC) which is two orders of magnitude higher than the content of both types of lakes.

### 3.1. Introducción

En los lagos meromíticos, las diferencias entre el ambiente oxigenado del mixolimnion y las condiciones anóxicas del monimolimnion son la causa de las principales variaciones físico-químicas que se registran a lo largo de la columna de agua.

En Cueva de la Mora, además de las distintas características del mixolimnion vs. monimolimnion, es necesario contemplar otros factores para poder explicar la naturaleza de la columna de agua. Por un lado, la existencia de una inusual estratificación en el monimolimnion subdivide esta capa en cuatro subcapas de composición química, T y pH diferente. Por otro lado, los procesos microbianos anaerobios de degradación de la materia orgánica también repercuten de forma directa en la composición química de la columna.

Dada la complejidad que presenta este sistema, este capítulo muestra una descripción general de la masa de agua: estructura física, sistemas de amortiguación de pH, parámetros físico-químicos, composición química, contenido en gases disueltos y nutrientes, y actividad microbiana. En él se agrupan los resultados obtenidos en once campañas de campo realizadas en el periodo comprendido entre septiembre del 2008 y febrero del 2012. Se pretende mostrar una visión del conjunto de las principales características y resaltar los procesos clave que se tratarán en detalle en capítulos posteriores.



**Figure 3.1.** Photography of the mooring buoys F1 (foreground) and F2 (background), located at points with 38.5 and 34 m depth, respectively.

## 3.2. Materiales y métodos

### 3.2.1. Mapa batimétrico

Para conocer con precisión la morfometría de la cubeta, en 4 de agosto del 2009, se realizó un estudio batimétrico del lago. Mediante una ecosonda Fishfinder 140 (GARMIN Ltd, Kansas, USA) y un sistema de posicionamiento geográfico GPSMAP 76S (GARMIN) se identificaron las coordenadas de 285 puntos que fueron procesados mediante el software Surfer 8.01 (Golden Software, Inc. CO, USA).

### 3.2.2. Variación del nivel del lago

La evolución del nivel del agua se registró con un limnómetro modelo WL16 de Global Water Instrumentation Inc. (California, USA). Los sensores de altura de columna de agua y de temperatura superficial se conectaron a un data logger que almacenó mediciones realizadas a intervalos de una hora. La precisión de estas medidas fue de  $\pm 0,1$  cm y  $\pm 0,2$  °C, respectivamente.

El nivel del lago fluctúa a lo largo del año conforme pasamos del periodo seco al húmedo (Fig. 3.2 y Fig. 4.2 Capítulo 4), pudiéndose alcanzar una diferencia de hasta 2 metros entre una época y otra. Esta variación en la altura de la columna de agua repercute solo al espesor del mixolimnion. Para poder realizar una comparativa entre medidas tomadas en diferentes épocas del año, los valores de profundidad de las distintas campañas de campo se han corregido tomando como referencia el nivel obtenido en 4 de agosto del 2009 (Tabla 3.1).

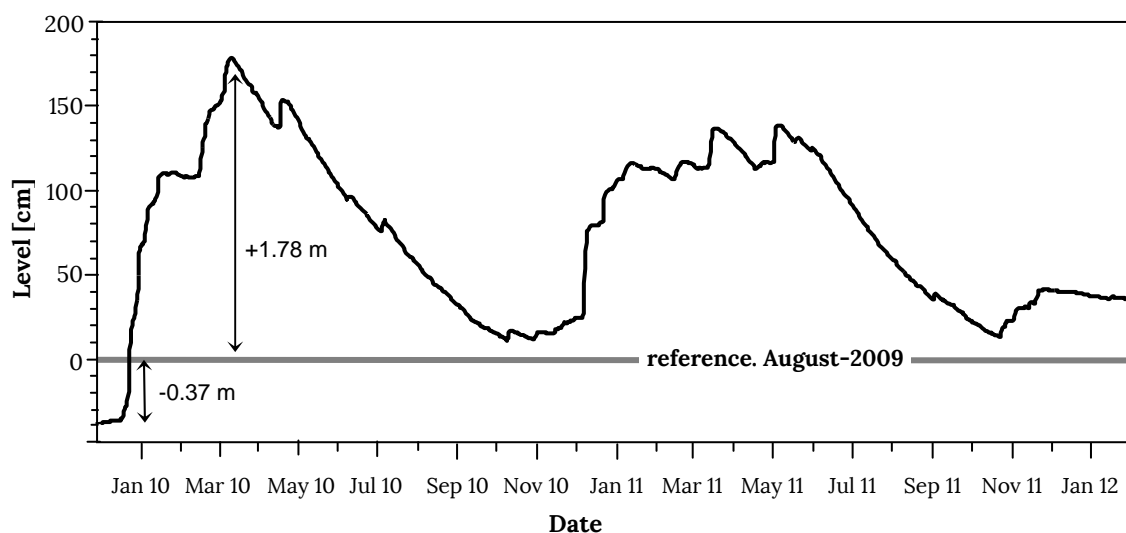


Figure 3.2. Variation of the water level with respect to the reference value of August 2009.

**Table 3.1.** Difference between the water level ( $\Delta h$ ) recorded in the different campaigns and the reference value of August 2009.

Field campaign	$\Delta h$	Field campaign	$\Delta h$
(1) 17 <sup>th</sup> September 2008	+ 0.50 m	(7) 25 <sup>th</sup> November 2010	+ 0.22 m
(2) 25 <sup>th</sup> February 2009	+ 0.58 m	(8) 1 <sup>st</sup> March 2011	+ 1.15 m
(3) 18 <sup>th</sup> November 2009	- 0.40 m	(9) 5 <sup>th</sup> July 2011	+ 0.86 m
(4) 4 <sup>th</sup> August 2009	0.00 m	(10) 6 <sup>th</sup> September 2011	+ 0.37 m
(5) 2 <sup>nd</sup> March 2010	+ 1,52 m	(11) 21 <sup>th</sup> February 2012	+ 0,82m
(6) 7 <sup>th</sup> July 2010	+ 0,82 m		

### 3.2.3. Perfiles físico-químicos

Mediante las sondas multiparamétricas DS5 y MS5 de Hydrolab® Hach (Fig. 3.3a), se realizaron perfiles verticales de temperatura (T), pH, potencial redox (ORP), oxígeno disuelto (OD), conductividad eléctrica (CE), radiación fotosintéticamente activa (PAR), presión total de gases disueltos (TDG), concentración de clorofila-a (Chl-a) y turbidez (Turb). La precisión de estas medidas fue de  $\pm 0,1$  °C (T),  $\pm 0,2$  (unidades de pH),  $\pm 0,2$  mV (ORP),  $\pm 0,2$  mg/l (OD),  $\pm 0,001$  mS/cm (CE),  $\pm 5\%$  de la lectura PAR,  $\pm 1,9$  mbar (TDG),  $\pm 3\%$  de la lectura de Chl-a y  $\pm 1\%$  lectura de Turb. Estos perfiles físico-químicos se tomaron siempre en la zona más profunda del lago (ver batimetría Figura 3.4), aunque puntualmente también se efectuaron perfiles adicionales para confirmar la homogeneidad horizontal de estos parámetros. Al inicio de cada jornada en el campo se efectuó sistemáticamente la calibración del pH (con patrones de 7,01 y 4,01), del potencial redox (con soluciones patrón de 240 y 470 mV) y conductividad (con soluciones patrón de 1413  $\mu$ S/cm y 12880  $\mu$ S/cm). Para la calibración de la turbidez se utilizaron patrones de 20 y 100 NTU. El valor de Eh se calculó a partir de las medidas de ORP, de acuerdo con la expresión  $E_h = ORP + E_{ref}$ . El valor de  $E_{ref}$  se interpoló de la variación de  $E_{ref}$  con la temperatura para un electrodo de referencia de Ag/AgCl saturado con KCl (Nordstrom and Wilde, 2005).

El perfil vertical de H<sub>2</sub>S disuelto se obtuvo por medio de un microsensor de H<sub>2</sub>S (Sea & Sun Technologies, Trappenkamp, Germany), acoplado a una sonda multiparamétrica. La concentración de H<sub>2</sub>S se registró automáticamente a intervalos de profundidad de 0,1 m.

### 3.2.4. Muestreo

El muestreo de la columna de agua se diseñó en base a los perfiles físico-químicos obtenidos previamente con las sondas multiparamétricas. Para la recogida de muestras de agua a diferentes profundidades se empleó una botella toma-muestras vertical opaca de PVC Beta Plus® de 2,2 litros de capacidad (Wildlife Supply Company®) y una botella horizontal de 5 litros Van Dorn (KD Denmark) (Fig 3.3b). Las muestras de agua destinadas a análisis químico fueron filtradas en campo mediante filtros de

membrana de nitrocelulosa de 0,45  $\mu\text{m}$  (Millipore®), almacenadas en botes de polietileno de 125 ml y acidificadas con  $\text{HNO}_3$  concentrado. Todas las muestras fueron conservadas refrigeradas y en condiciones de oscuridad hasta su llegada al laboratorio.

### 3.2.5. Determinación analítica en campo

#### Análisis espectrofotométrico

La utilización de un espectrofotómetro visible-UV portátil Hach DR2800 (Fig. 3.3c) permitió realizar, en campo, el análisis de distintos analitos mediante el empleo de cubetas-test LCK de Lange específicas. Para la medición del carbono inorgánico total (TIC) se empleó LCK 388 (rango de medida 55-550 mg/l  $\text{CO}_2$ ); para  $\text{NH}_4^+$ , LCK 304 (0,015-2,0 mg/l  $\text{N-NH}_4^+$ ); para el nitrógeno total, LCK 138 (1-16 mg/l N); para el fósforo, LCK 349 (0,05-1,50 mg/l P-ortofosfato) y para el carbono orgánico total (TOC) LCK 385 (3-30 mg/l C). El método LCK 385 para la determinación de TOC requiere la agitación previa de la muestra con un agitador TOC-X5 de Hach-Lange y la posterior digestión de la muestra en un termostato LT100 de Hach-Lange. La digestión de la muestra también es necesaria en los métodos LCK 138 nitrógeno total y LCK 349 P-ortofosfato. El aseguramiento de la calidad de los métodos se realizó mediante los test Addista de Lange® LCA 704 (para cubeta test LCK 385); LCA 709 (cubetas-test LCK 138 y LCK 349) y LCA 700 (para las cubetas-test LCK 304). En la campaña de julio del 2010, el contenido en fósforo de muestras tomadas a 9, 10 y 10,5 m de profundidad fue analizado mediante fotometría con un analizador de flujo segmentado (SFA) (SKALAR, The Netherlands) en el Helmholtz Centre for Environmental Research-UFZ (Magdeburg, Alemania).

#### Electrodos selectivos de iones

La concentración de nitratos se obtuvo mediante un electrodo selectivo Nitrate ionplus® de Sure-flow® y con un electrodo de referencia 9307BNWP acoplado a un medidor Orion Start™ de Thermo Electron Corporation. La medida requiere una calibración previa con disoluciones patrón de nitrato y la adición de una disolución supresora de interferencias de Thermo Scientific.

#### Determinación de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ mediante reflectometría.

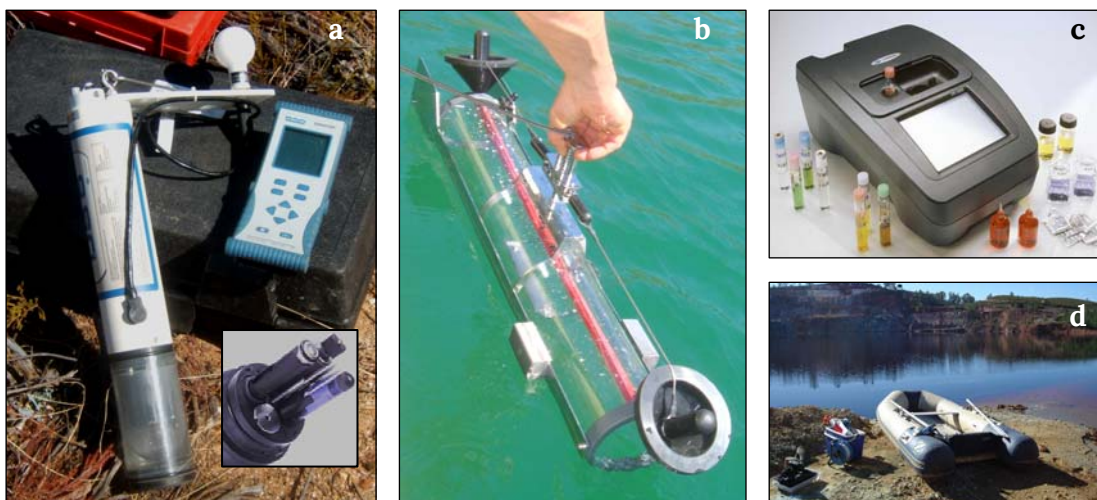
Mediante un reflectómetro RQflex10 de Merck se determinó *in situ* la concentración de Fe(II) y Fe(III). Este instrumento mide la reflectometría (fotometría de reflectancia) de varillas analíticas Reflectoquant®; el Fe(II) reacciona con Ferrospectral® en el rango 0,5-20 mg/l, y en el rango 20-200 mg/l con 2,2'-bipiridina. Para la determinación de Fe total se añade previamente un agente reductor (ácido ascórbico). La concentración de Fe(III) se calcula como diferencia entre las medidas de Fe total y Fe(II).

### 3.2.6 Determinación analítica en laboratorio

El análisis químico de las muestras tomadas en campo fue realizado en el laboratorio de análisis de aguas del Instituto Geológico y Minero de España (IGME) en Tres Cantos (Madrid). El contenido en Na, K, Mg, Ca, Fe, Al, Cu, Mn y Zn de las muestras se obtuvo mediante espectrometría absorción atómica (AAS) con un equipo Varian SpectraAA 220 FS. El límite de cuantificación de los elementos (mitad del patrón más bajo) fue 0,2 mg/l para Na, K, Mg y Zn; 0,05 mg/l para Cu; 0,5 mg/l para Al y Mn; 2 mg/l para Ca y 5 mg/l para Fe. La determinación de elementos traza (As, Co, Ni, Be, V, Cr, Se, Mo, Ag, Cs, Sb, Ba, Tl, Pb, Th y U) se realizó mediante espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS) con un equipo Leco Renaissance. El límite de cuantificación ( $LC = \bar{x} + 3\sigma$ ) fue de 0,05  $\mu\text{g/l}$  para As, Co, Be, V, Cr, Ag, Sb, Tl, Th y U; 0,2  $\mu\text{g/l}$  para Cd y Pb; 0,1  $\mu\text{g/l}$  para Ba; 0,4  $\mu\text{g/l}$  para Ni y 0,5  $\mu\text{g/l}$  para Se. Mediante espectrometría de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES) se determinó el contenido de S, Si y P (límite de cuantificación 1 mg/l) con un equipo Varian Vista MPX. El análisis del carbono orgánico total (TOC) en laboratorio se efectuó con un Analizador Shimadzu TOC-V CPH mediante oxidación a 680° C y detección infrarroja del  $\text{CO}_2$  producido (límite de detección 0,5 mg/l de C).

### 3.2.7. Modelización geoquímica

El programa PHREEQC Interactive (Version 3.0.5-7748; Parkhurst and Appelo, 2013) fue utilizado para la modelización geoquímica de la columna de agua incluyendo el cálculo de actividades iónicas, especiación química de los especies disueltas, cálculo teórico del Eh e índices de saturación de especies minerales. Los cálculos se realizaron con la base de datos MINTEQ.4v.

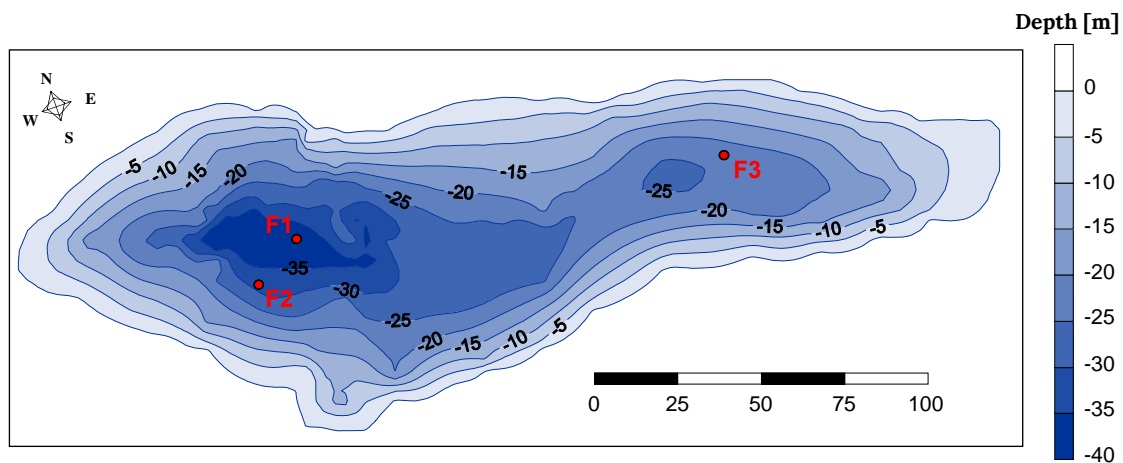


**Figure 3.3.** Instrumentation used in the field campaigns: **(a)** multiparameter probe DS5 from Hydrolab; **(b)** horizontal Van Dorn sampling bottle; **(c)** portable UV-visible DR2800 spectrophotometer; **(d)** Zodiac boat, fridge for sampling, level and Fishfinder 140 echosounder.

### 3.3. Resultados

#### 3.3.1. Morfometría de la cubeta

El lago de Cueva de la Mora cuenta con un volumen estimado de  $282.300 \text{ m}^3$  y una superficie de  $17.600 \text{ m}^2$ . La cubeta de  $24.650 \text{ m}^2$  de área presenta una geometría alargada en la dirección este-oeste (Fig. 3.4). En la parte oeste, se localiza la zona de máxima profundidad,  $z_m=38,5\text{m}$ , formando una pequeña depresión cónica que contrasta con las pendientes más suaves de la parte este. La profundidad relativa alcanza el 25,6%, por lo que se encuentra dentro del rango propio de lagos meromíticos (10-40%; ver Apartado 1.3 del Capítulo 1).

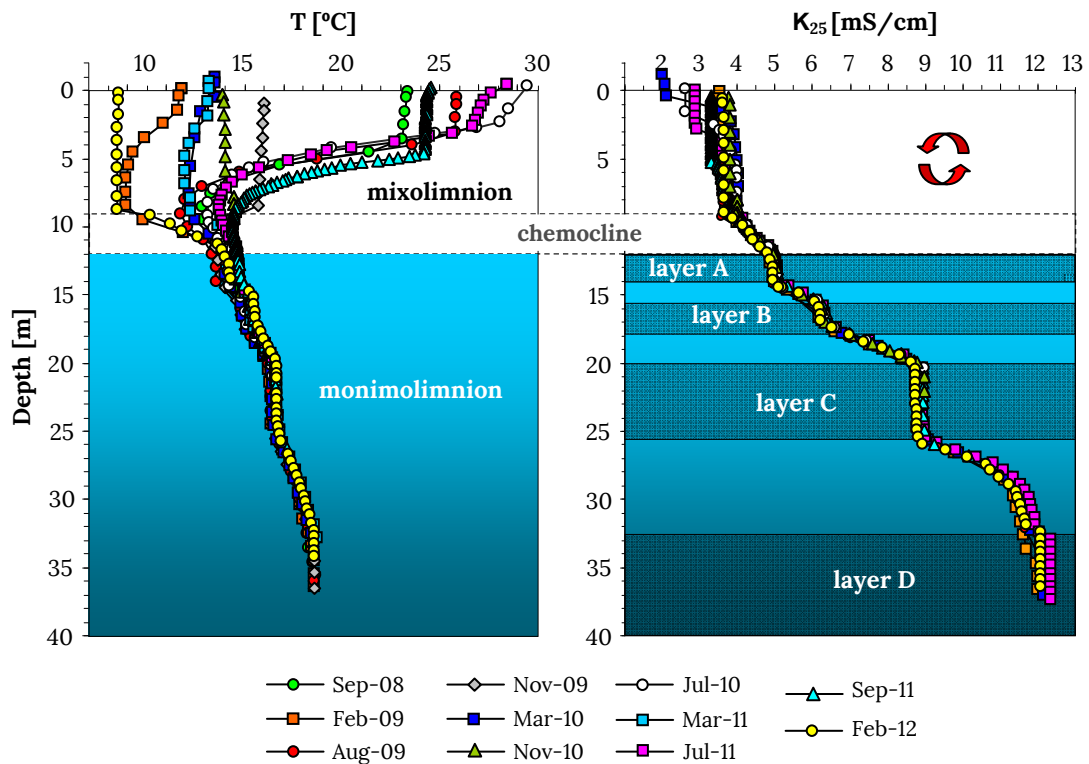


**Figure 3.4.** Bathymetric map of Cueva de la Mora pit lake (4<sup>th</sup>-August-2009). Position of the mooring lines installed permanently in the lake during the period 2009-2012: F1 (located at the position of maximum depth 38.5 m), F2 (34 m) and F3 (22 m).

#### 3.3.2. Estratificación de la columna de agua

La evolución de los perfiles de temperatura y conductividad a lo largo de las diferentes campañas permiten identificar la estructura física de la masa de agua. Como se observa en la figura 3.5, el mixolimnion se extiende desde la superficie hasta los 9 m de profundidad. La variación de la temperatura y conductividad en esta capa reflejan la sucesión de los periodos de estratificación y mezcla. Por debajo del mixolimnion se encuentra la quimioclina, zona que abarca 3 m de espesor, donde se detectan un gradiente constante de conductividad y uno variable de temperatura. Por último, el monimolimnion se sitúa desde los 12 m de profundidad hasta el fondo del lago. Los perfiles de temperatura y conductividad en esta capa permanecen inalterados a lo largo del año, ya que se encuentra aislada del resto de la masa de agua.





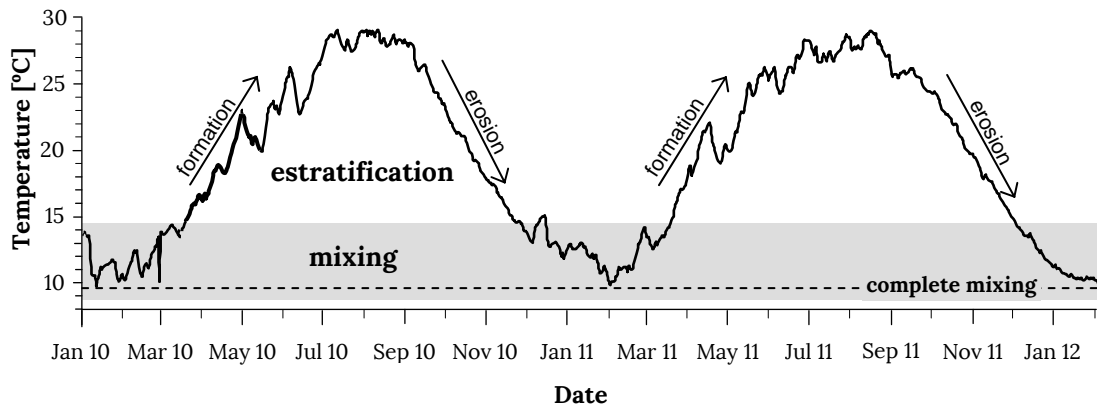
**Figure 3.5.** Vertical profiles of temperature (T) and conductivity at 25 °C ( $\kappa_{25}$ ) obtained in field campaigns (September 2008-February 2012). Delimitation of mixolimnion, chemocline and the four layers (A, B, C and D) which shape the monimolimnetic staircase structure.

### Mixolimnion

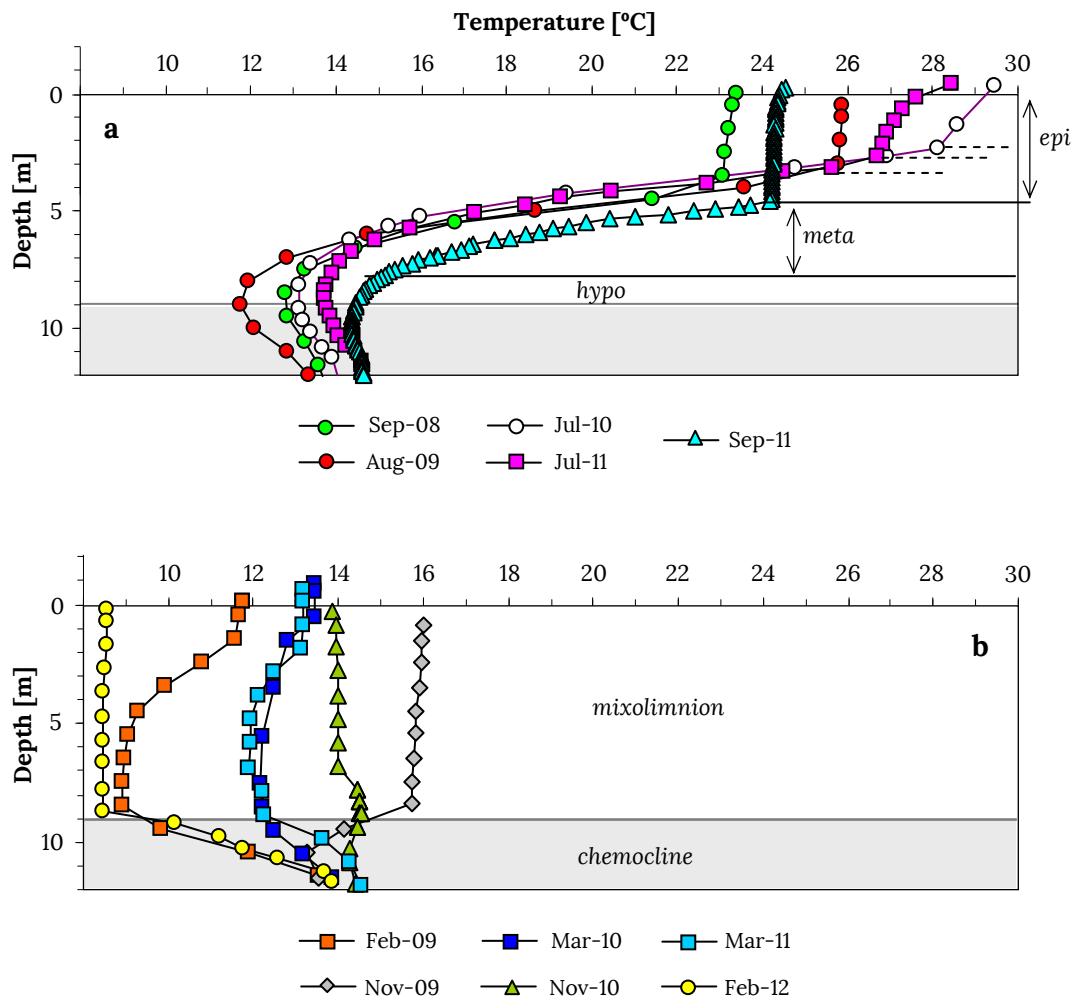
El mixolimnion se encuentra supeditado a la variación de las condiciones climáticas, por lo que presenta una gran amplitud térmica (9-29 °C; Fig. 3.6). La estratificación de esta capa se inicia en primavera y alcanza su máximo desarrollo durante los meses de julio, agosto y septiembre. Durante este periodo se individualizan tres capas: epilimnion, metalimnion e hipolimnion (Fig. 3.7a).

Una vez transcurrido el estío, la bajada de las temperaturas y la acción del viento provocan la erosión de la estratificación aumentando progresivamente el espesor del epilimnion, hasta que se produce el volteo de la masa de agua, iniciándose así el proceso de mezcla del mixolimnion (Fig. 3.7b). El enfriamiento paulatino de esta capa posibilita que la mezcla alcance cotas cada vez más profundas. En el mes de febrero se registran las temperaturas más bajas y la mezcla se completa de esta capa (Fig.3.6).

Eventualmente, también durante el periodo de mezcla, se puede individualizar una capa superficial más ligera, no debido a una estratificación térmica, sino a intensas lluvias, como sucedió en la campaña de inicios de marzo del 2010 (Fig. 3.5).

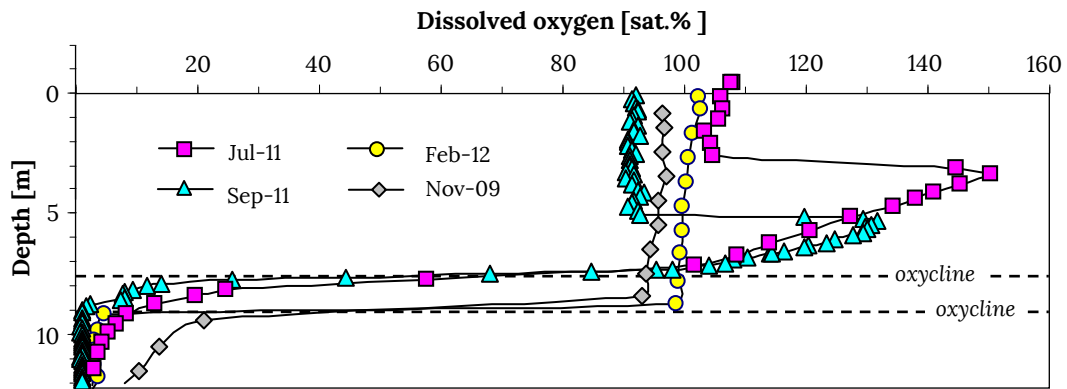


**Figure 3.6.** Variation of the surface temperature of the lake detailing the formation and erosion of the stratification and the complete mixture period.



**Figure 3.7.** Detailed vertical profiles of temperature in the mixolimnion: **(a)** stratification period in which the epilimnion, metalimnion and hypolimnion can be distinguished; **(b)** mixing period.

El mixolimnion, al estar en contacto con la atmósfera, es una capa oxigenada. Sin embargo, a finales del periodo de estratificación, el oxígeno del hipolimnion se consume tras varios meses de aislamiento. Este hecho provoca un desplazamiento de la oxiclina (gradiente de concentración de oxígeno localizado en la interfase óxica-anóxica) hasta 1,5 metros por encima de su posición inicial (Fig. 3.8). La situación revierte cuando se produce de nuevo el volteo del mixolimnion que provoca la reoxigenación completa de toda la capa.



**Figure 3.8.** Vertical profiles of dissolved oxygen profiles in the mixolimnion. Comparison of the oxycline position in the mixing period (November 2009 and February 2012) with stratification period (July 2011 and September 2011).

### Monimolimnion

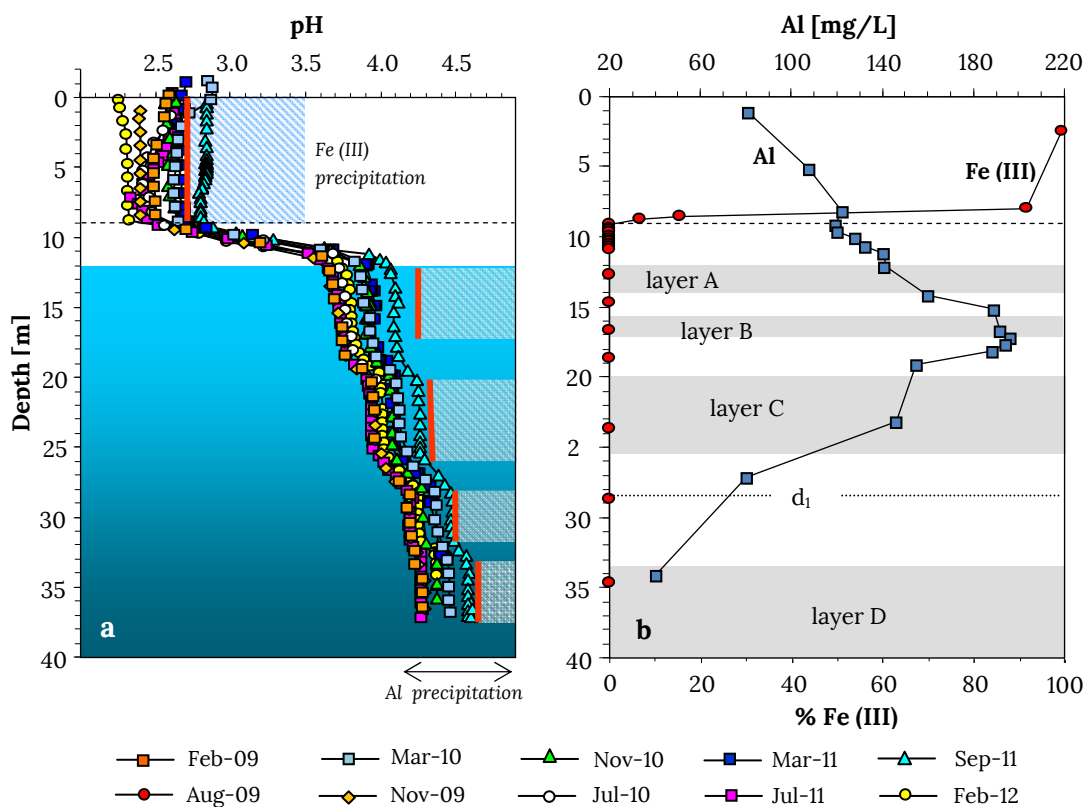
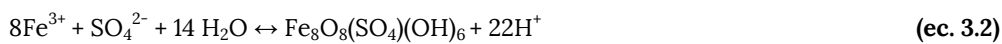
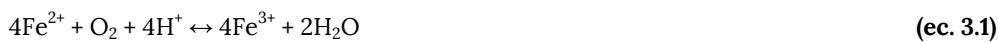
El lago de Cueva de la Mora se caracteriza por la compleja estructura del monimolimnion, formado por una sucesión de subcapas: A (12-14 m), B (15,5-17 m), C (20-25,5 m) y D (33-38,5m), cuya temperatura y conductividad aumentan con la profundidad de forma escalonada (Fig. 3.5). Cada una de estas subcapas es un sistema independiente y aislado, comparten las mismas condiciones reductoras y de anoxia, pero presentan una composición química, temperatura y pH diferentes. En la zona de transición entre estas subcapas se establecen zonas de gradiente que se pueden considerar como una sucesión de quimioclinas secundarias.

En el capítulo 4 se analizará el origen de la estratificación del monimolimnion y se explorarán las dos hipótesis que pueden explicar este tipo de formación, y que son, muy brevemente:

- La conexión de la corta con galerías mineras situadas a diferentes profundidades que proporcionan agua de diferente composición durante el llenado.
- El desarrollo del proceso de doble convección difusiva que se caracteriza por la formación de estructuras escalonadas, siempre que exista un aumento de la temperatura y conductividad con la profundidad.

### 3.3.3. Variación del pH con la profundidad: sistemas de amortiguación

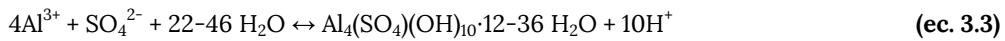
Los valores más bajos de pH (2,2-2,9) se registran en el mixolimnion, zona oxigenada de la columna de agua. Estos son propios de aguas ácidas con una concentración significativa de Fe(III) que actúa como amortiguador del pH. Al pasar del monimolimnion (capa totalmente ferrosa, pH~4) al mixolimnion (capa oxigenada), el hierro ferroso entra en contacto con el oxígeno, oxidándose a hierro férrico (ec. 3.1). Inmediatamente, el hierro férrico precipita en forma de schwertmannita, libera acidez y baja el pH del sistema (ec. 3.2) (Bigham et al., 1996; Bigham y Nordstrom, 2000). Una vez que se alcanza el equilibrio, cualquier aporte de alcalinidad se traduce en una disminución de hierro férrico manteniéndose el pH constante.



**Figure 3.9.** (a) Vertical profiles of pH, the red lines mark the pH limit above which the buffering occurs due to the precipitation of schwertmannite (in the mixolimnion) and hydrobasaluminite (in the monimolimnion); (b) variation of the aluminium concentration and the percentage of Fe(III) in the water column.

En el monimolimnion, todo el contenido en hierro se encuentra en forma ferrosa, por lo que el sistema de amortiguación del pH del Fe(III) desaparece. En esta capa, se observa un aumento escalonado del pH conforme aumenta la profundidad, identificándose cuatro grandes saltos: capa A-capa B, capa C, d1-

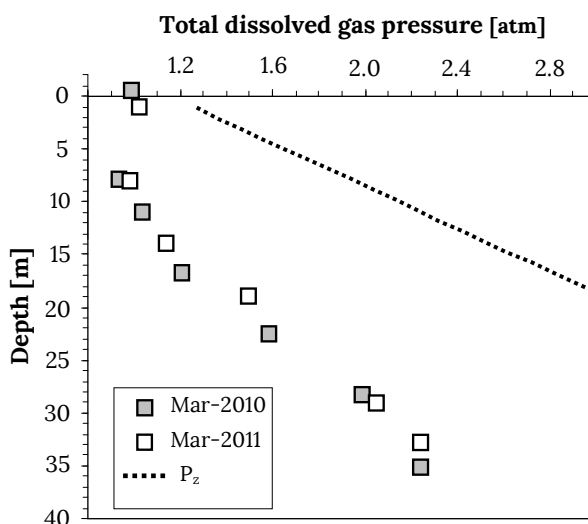
interfase D y capa D. A partir de la transición entre las capas B y C, el valor del pH se encuentra controlado por un segundo sistema de amortiguación (Fig. 3.9a), la precipitación del aluminio en forma de hidrobasauminita (ec. 3.3). Conforme aumenta el pH se registra una disminución del aluminio en disolución (Fig.3.9b).



En el capítulo 5 se estudiarán con detalle los sistemas de amortiguación del pH del Fe(III) y del Al mediante el cálculo de la constante de solubilidad de la schwertmannita y la hidrobasauminita, la caracterización mineralógica de estos precipitados y las implicaciones de estos sistemas en la composición química de la columna de agua.

### 3.3.4. Contenido en gases disueltos

La presión total de gas disuelto aumenta con la profundidad a lo largo del monimolimnion (Fig. 3.10). Los valores se mantienen siempre por debajo de la presión de saturación, que marca la cantidad máxima de gas que puede disolverse en el agua, indicando que no existe riesgo de desgasificación repentina. Este proceso sí que es posible sin embargo, en el cercano lago Guadiana en Minas de Herrerías (Sánchez-España et al., 2014) dónde el contenido en gas disuelto se encuentra muy próximo al valor de saturación. Un volteo repentino en la masa de agua provocaría la liberación espontánea a la superficie del gas acumulado durante décadas, fenómeno conocido como erupción límnica (Kling et al., 1989; Evans et al., 1993).

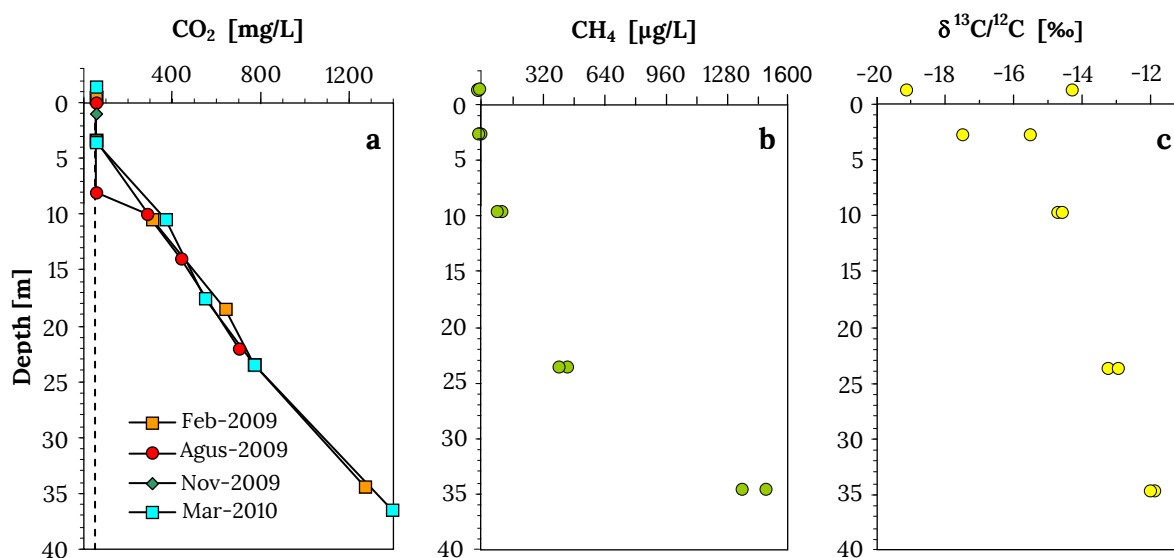


**Figure 3.10.** Total dissolved gas pressure measured in March 2010 and March 2011. The dotted line marks the value of the saturation pressure  $P_z = P_0 + \rho gh$  ( $\rho$ : density of the water,  $P_0$ : atmospheric pressure;  $h$ : height of the water column and  $g$ : acceleration of gravity).

El incremento de la presión total de gas disuelto se debe principalmente a la acumulación creciente de  $\text{CO}_2$  (Fig. 3.11a) hasta un valor máximo de 1390 mg/l ( $P_{\text{CO}_2} = 0,85 \text{ atm}$  a 18,5 °C). El  $\text{N}_2$  también contribuye significativamente a la presión total de gases. En el zona superficial en equilibrio con la atmósfera

( $P_{N_2}=0,78$  atm), la concentración de nitrógeno se sitúa en torno a los 18,2-13,4 mg/l para el rango de temperaturas 9-29 °C (Wilhelm et al., 1977), pero al no disponer de perfiles verticales de  $N_2$ , desconocemos si el contenido de este gas varía con la profundidad.

El  $CO_2$  disuelto puede tener un origen biogénico, producto de la degradación de la materia orgánica, o bien, puede proceder de la disolución de carbonatos que, aunque no se trata de una litología predominante, sí está presente de forma subordinada en diversos materiales geológicos de la mina. Los análisis isotópicos de  $^{13}C$  llevados a cabo en muestras de carbono inorgánico disuelto (DIC) (Wendt-Potthoff et al., 2012; Fig. 3.11c) no han resultado concluyentes a la hora de esclarecer el origen del  $CO_2$ .

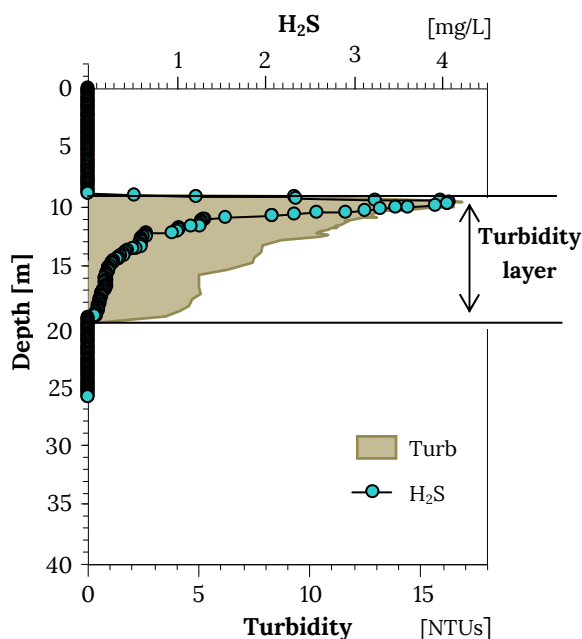


**Figure 3.11.** Vertical profile of: (a)  $CO_2$  (measured by spectrophometry), (b)  $CH_4$  and (c)  $\delta^{13}C/^{12}C$ . Profiles b and c taken from Wendt-Potthoff et al. (2012)

Los valores de  $\delta^{13}C$  obtenidos en la columna de agua (Fig. 311c) varían desde -12‰ en la zona más profunda hasta -19‰ en la superficie. De acuerdo con Deines (1980) y Des Marais (2001), la materia orgánica sedimentaria tiene un valor típico entre -15 y -30 ‰, el  $CO_2$  atmosférico entre -5 y -10‰ y los carbonatos se caracterizan por valores positivos. Siguiendo este criterio los resultados parecen indicar que el origen del  $CO_2$  disuelto tiene un origen mayoritariamente biogénico. Sin embargo, los valores del  $\delta^{13}C$  obtenidos en carbonatos hidrotermales de algunas minas de la FPI (Tornos et al., 1998; Sánchez-España, 2000; Toscano et al., 2000) presentan valores notablemente más bajos del orden de -4 a -10‰ y muestras tomadas en arroyos adyacentes, como la rivera Olivargas o el Barranco de la Juliana, han dado valores de  $\delta^{13}C$  de -12,1‰ y -13,1 ‰, respectivamente (Sánchez-España et al., 2014a). Estos valores se asocian a la disolución de carbonatos y/o  $CO_2$  edáfico y coinciden con los valores obtenidos en la parte más profunda de la columna de agua de Cueva de la Mora, así como a los obtenidos en el vecino lago minero de Gadiana, en Minas de Herrerías (-10 a -12‰; Sánchez-España et al., 2014a). A medida que disminuye la profundidad,  $\delta^{13}C$  se desplaza hacia valores más negativos. Esta desviación puede ser debida a una mayor influencia del  $CO_2$  biogénico, deduciéndose una fuente mixta del  $CO_2$ , producto de la

combinación de  $\text{CO}_2$  inorgánico (resultado de la disolución de carbonatos) y de  $\text{CO}_2$  biogénico (respiración microbiana). Por otro lado, llama la atención la gran variabilidad de  $\delta^{13}\text{C}$  que presentan las muestras superficiales. Los valores de estas muestras se alejan bastante de valor típico del  $\text{CO}_2$  en equilibrio con la atmósfera (en torno a  $-7$  y  $-8\%$ ; Friedli et al., 1986), por lo que deducimos que el intercambio de  $\text{CO}_2$  se produce desde el lago a la atmósfera y no al contrario.

La contribución de otros gases como el metano y el sulfhídrico a la presión total de gases disueltos es casi despreciable:  $P_{\text{CH}_4} < 0,06$  atm y  $P_{\text{H}_2\text{S}} \approx 1,12 \times 10^{-3}$  atm. Las concentraciones de metano son tres órdenes de magnitud inferiores a la concentración de  $\text{CO}_2$  (Fig. 3.11c) por lo que se considera que la **metanogénesis** es un proceso de mucha menor importancia (Wendt-Potthoff et al., 2012). Sin embargo, la presencia de  $\text{H}_2\text{S}$ , generado por la **sulfato-reducción bacteriana**, provoca un gran impacto en la composición química del lago. Este gas se detecta únicamente en una zona restringida de la columna de agua. Como muestra la figura 3.12, el perfil de  $\text{H}_2\text{S}$  se inicia con un máximo de concentración a 9 metros de profundidad y posteriormente, disminuye de forma gradual hasta su desaparición a 19 m de profundidad (por encima de la capa C). La interacción del  $\text{H}_2\text{S}$  con los diferentes cationes metálicos disueltos en el lago produce, en esa misma zona, una banda de turbidez provocada por la precipitación de sulfuros (Fig 3.12).



**Figure 3.12.** Vertical profiles of  $\text{H}_2\text{S}$  and turbidity (September 2011).

Es necesario resaltar que una característica especial, por inusual, de Cueva de la Mora es el desarrollo de la sulfato-reducción bacteriana en columna de agua. Como ya se ha comentado en el Capítulo 1 (Apartado 1.4.3), la incentivación de este tipo de procesos es una de las estrategias de remediación de lagos ácidos de mina por lo que el estudio de los sistemas en los que la sulfato-reducción se produce de forma natural puede proporcionar una información valiosa para optimizar este tipo de tratamiento. La

identificación de las principales claves por las que este proceso se produce de forma espontánea en Cueva de la Mora y su repercusión en la composición química del lago será el tema central del capítulo 5.

### 3.3.5. Variación del potencial redox (Eh)

La medida de Eh en aguas naturales carece de significado cuantitativo. Esto se debe a la falta de equilibrio interno entre los diferentes pares redox (Linberg and Runnels, 1984; Stumm, 1984), así como a la incapacidad de estos pares para establecer un potencial de equilibrio con el electrodo (Nordstrom, 2000). En las aguas ácidas de mina, sin embargo, el valor que se registra con un electrodo redox, viene gobernado por el par redox  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  (ec. 3.4) y puede ser interpretado cuantitativamente mediante la ecuación de Nernst (Nordstrom et al., 1979). Al tratarse de un intercambio homogéneo y mono-electrónico, posee una cinética rápida. Otros pares redox que también pueden proporcionar un potencial de equilibrio con el electrodo son  $S(II^-/0)$  y  $U(IV/VI)$  (Nordstrom, 2000).



La medida de Eh se convierte, en este caso, en una herramienta sumamente útil que de manera sencilla proporciona el ratio  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  en muestras de agua ácida. Los perfiles de Eh nos permiten conocer la posición de la redoxclina, el gradiente del potencial redox que marca la transición entre la zona oxigenada y totalmente férrica de la columna y la zona anóxica que contiene hierro ferroso. En Cueva de la Mora esta transición se sitúa entre los 9-10 metros de profundidad (Fig. 3.13).

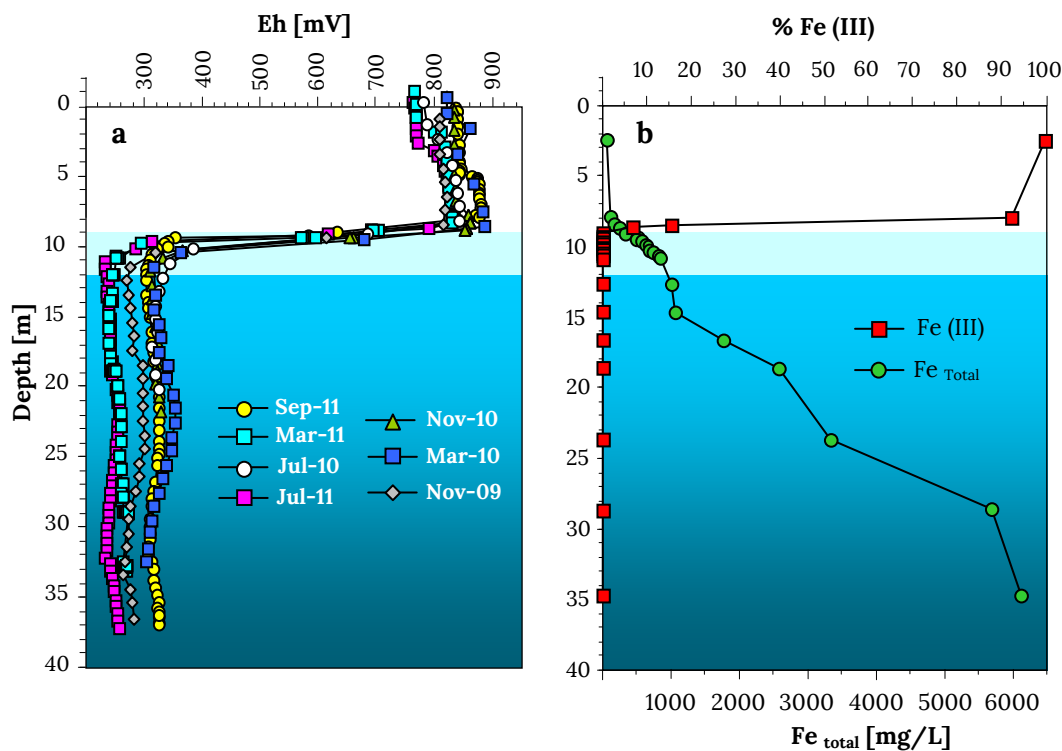


Figure 3.13. Vertical profiles of Eh (a); variation of ferric iron and total iron contents along the water column (b).



En el monimolimnion, el Eh se encuentra en el rango de 200-350 mV. Estos valores no pueden asociarse con el par Fe(III)/Fe(II), ya que todo hierro disuelto se encuentra en forma ferrosa. De acuerdo con Nordstrom (2000), para el par Fe(III)/Fe(II) solo se encuentra a una buena correlación entre el valor teórico y el experimental hasta un valor de Eh de 400 mV. A este potencial, el 99,99995% del contenido en hierro se encuentra en forma ferrosa.

Para conocer si el valor de Eh registrado en el monimolimnion podría asociarse al par redox HS<sup>-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (ec. 3.5), se calculó su potencial teórico (Tabla 3.2) a partir de las concentraciones analíticas.



Los valores teóricos (Tabla 3.2) fueron Eh >0, pero inferiores a los obtenidos en campo. Estos resultados confirman que el par HS<sup>-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> no permite un equilibrio con la superficie del electrodo, posiblemente debido a que al tratarse de una transferencia multi-electrónica con un cambio estructural (ec. 3.5) posee una cinética lenta (Stumm and Morgan, 1996). Explorada esta opción, sólo queda interpretar el Eh medido en el monimolimnion como un potencial mixto sin ningún tipo de significado cuantitativo.

**Table 3.2.** Comparison between field-measured Eh variation with depth (September 2011) and theoretical Eh for the HS/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> redox couple. The grey area marks the sulphide precipitation band in the water column (see Fig. 3.12).

Depth [m]	2.8	8.3	8.8	9.0	9.2	9.6	10.0	10.4	10.8	11.0	12.8	14.8	16.8	18.8	24	29	35
Eh [mV]	840	767	660	634	350	335	323	314	312	310	305	311	3115	319	327	314	324
Eh [mV] (HS <sup>-</sup> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	--	--	--	--	98	77	59	46	30	27	22	25	25	24	--	--	--

### 3.3.6. Composición química: sulfato, metales y metaloides

En la columna de agua encontramos como componentes mayoritarios SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Fe, Zn, Cu, Al, Si, Mn, Mg Ca, Na y K, y como elementos traza (concentración <1 ppm) Co, Ni, V, Se, Be, Cd, Pb, U, Th, Th, Ba y Sb. La composición química de cada una de las capas aparece detallada en la tabla 3.3, mientras que las figuras 3.14 y 3.15 muestran cómo varía cada uno de los elementos en función de la profundidad. Información adicional sobre la especiación química de los componentes mayoritarios aparece detallada en el Anexo I.

La forma de los perfiles verticales de estos elementos permite clasificarlos en dos categorías :

**Elementos conservativos.** Si muestran, al igual que en la conductividad, un incremento escalonado de concentración a lo largo del monimolimnion. Especialmente elevado es el aumento de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (2,1 g/l en superficie y cerca de 14,5 g/l en el fondo), del Fe (≈100 mg/l en superficie y 6000 mg/l en el fondo) y del As (34 µg/l en superficie y ~17000 µg/l en el fondo). Este tipo de perfiles también se observan en el Mg, Zn, Mn, Ca, K, Co y Ni.

**Elementos no-conservativos** . Si los procesos (bio)geoquímicos que se desarrollan *in situ* en la columna de agua impiden el aumento escalonado de su concentración con la profundidad, provocando importantes descensos de ésta. Entre los procesos más importantes que afectan a los elementos no conservativos, y que se tratarán en capítulos 5 y 6 de esta Memoria, destacan los siguientes:

1) Sulfato-reducción bacteriana: los elementos con tendencia a precipitar en forma de sulfuros experimentan un descenso en la zona donde se localiza la banda de turbidez. El caso más extremo es la desaparición del Cu en disolución, inicialmente presente en una concentración de 6 mg/l en el mixolimnion.

2) Precipitación de hidrobasauminita como consecuencia del aumento del pH en la zona más profunda: supone la disminución del contenido de aluminio. Este descenso también los experimentan los elementos que se adsorben o co-precipitan junto con la hidrobasauminita, tales como Si, V, Be y Sb.

Los elementos que, a lo largo de la columna, se ven afectados por alguno de los dos procesos anteriores presentan unos perfiles en forma de “V” horizontal con un máximo bien definido en su parte intermedia (ej., Al, V, Se, Be), mientras que los elementos que están afectados por los dos procesos muestran unos perfiles con dos máximos claramente diferenciados (ej., Pb, Cd, Sb, Tl, U) (Fig. 3.15).

**Table 3.3.** Chemical composition of the different layers identified in the water column of the lake (data from September 2011). Annex I provides chemical speciation of the main components of each of the layers.

	Main components											
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Fe	Mn	Zn	Al	Cu	Na	K	Mg	Ca	Si	As
	g/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	µg/L
Epilimnion	2.114	52	15.3	12.2	79	4.5	23.7	0.3	4.5	219	54	34
Hypolimnion	2.516	105	20.1	16.5	101	5.6	24.9	0.2	157	280	58	118
Layer A	4.480	990	37.1	36.9	108	< 0.05	20.8	2.5	208	368	54	1126
Layer B	6.659	1742	56.2	63.8	152	0.2	21.7	2.1	259	426	55	4295
Layer C	9.423	3277	73.9	80.6	105	0.1	28.9	3.4	291	446	42	11740
Layer D	14.542	5998	112.0	100.7	30	0.1	56.3	4.5	369	503	33	16980

	Trace components														
	Co	Ni	Be	V	Cr	Se	Mo	Ag	Cd	Sb	Ba	Tl	Pb	Th	U
	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L
Epilimnion	789	363	6.8	0.3	23.5	30.4	<0.2	<0.2	11.7	0.3	6.0	1.4	32.4	2.6	4.5
Hypolimnion	964	436	6.2	2.0	29.9	36.4	<0.2	<0.2	14.2	0.9	4.9	1.6	30.4	3.3	5.4
Layer A	1456	574	8.0	44.7	14.7	51	<0.2	<0.2	<0.8	1.0	12.3	0.6	15.9	0.2	1.1
Layer B	1768	639	11.8	74.5	17.1	68	2.4	<0.5	4.7	2.1	10.4	1.3	64.1	<0.5	2.2
Layer C	2063	691	8.7	28.9	5.9	55	<0.6	<0.5	<2.0	0.6	4.6	1.5	29.9	<0.5	1.5
Layer D	2463	792	3.9	1.5	1.2	27	<0.6	<0.5	<2.0	0.6	7.8	1.6	10.7	<0.5	<0.5

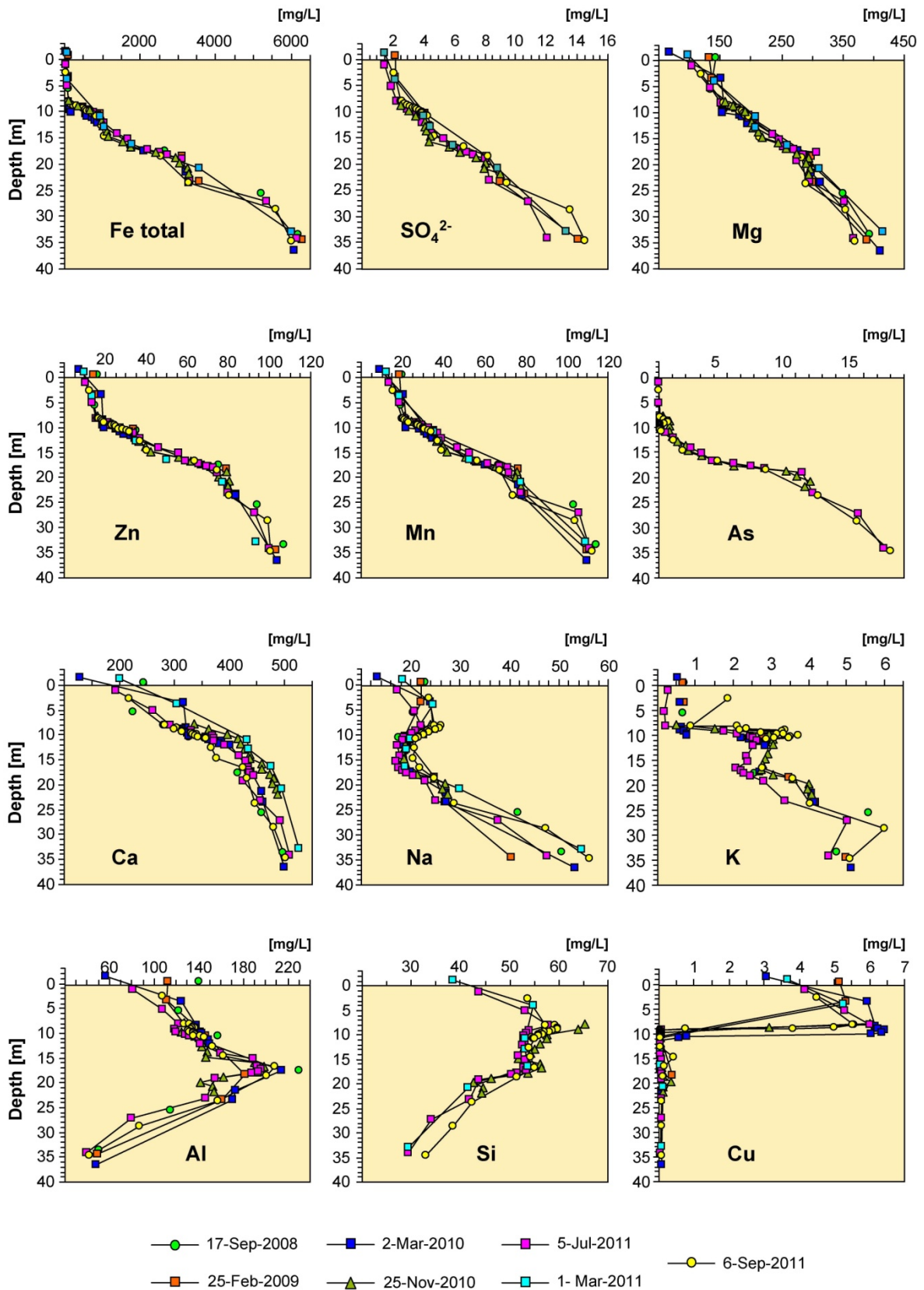


Figure. 3.14. Vertical profiles of the main components.

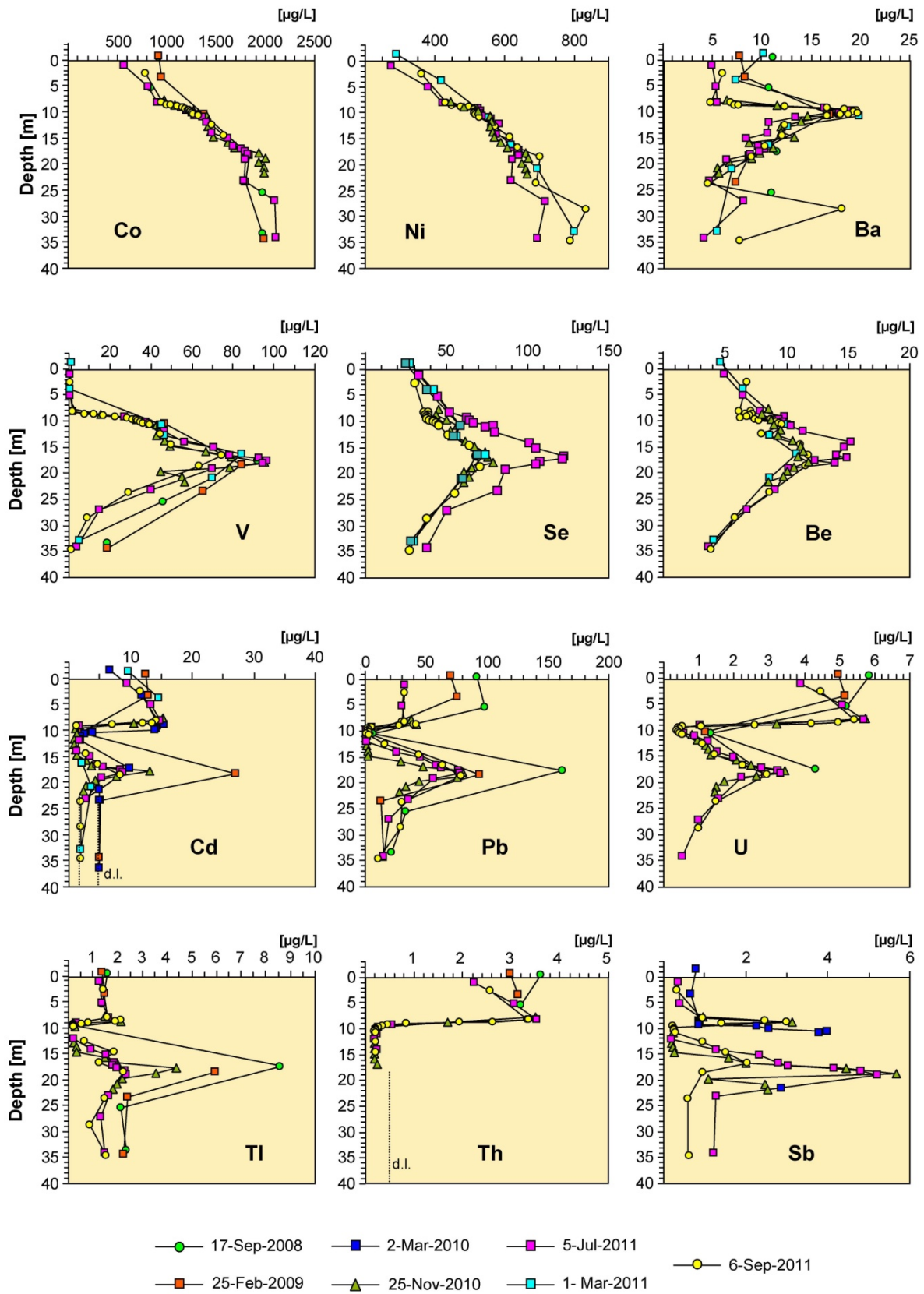


Figure 3.15. Vertical profiles of the trace elements,(d.l. detection limit).

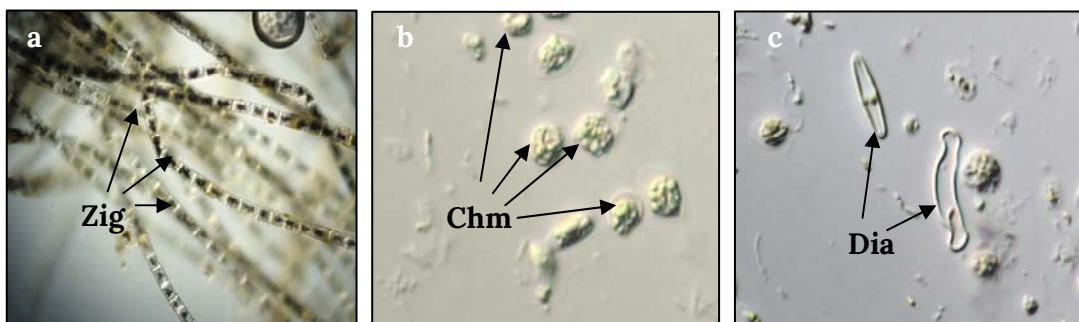
### 3.3.7. Actividad microbiana

Pese a lo que a priori pudiera esperarse por las condiciones tan desfavorables para la vida que presentan sus aguas (elevada acidez, alto contenido en metales tóxicos, etc.), los lagos mineros pueden llegar a albergar ecosistemas microbianos completos que, aunque de menor diversidad que la de los lagos naturales, contienen diferentes niveles tróficos y una cantidad de biomasa significativa (Wendt-Potthoff, 2013).

En Cueva de la Mora se pueden distinguir las dos etapas fundamentales del ciclo del carbono: a) la producción primaria o síntesis de nueva materia orgánica a partir de  $\text{CO}_2$ , y b) la etapa de mineralización o descomposición de esta materia orgánica que tiene como resultado la producción de compuestos inorgánicos más sencillos (p. ej.  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2$  y  $\text{H}_2$ ) (Margalef, 1983; Prescott et al., 2003; Wetzel, 2001).

#### Producción primaria

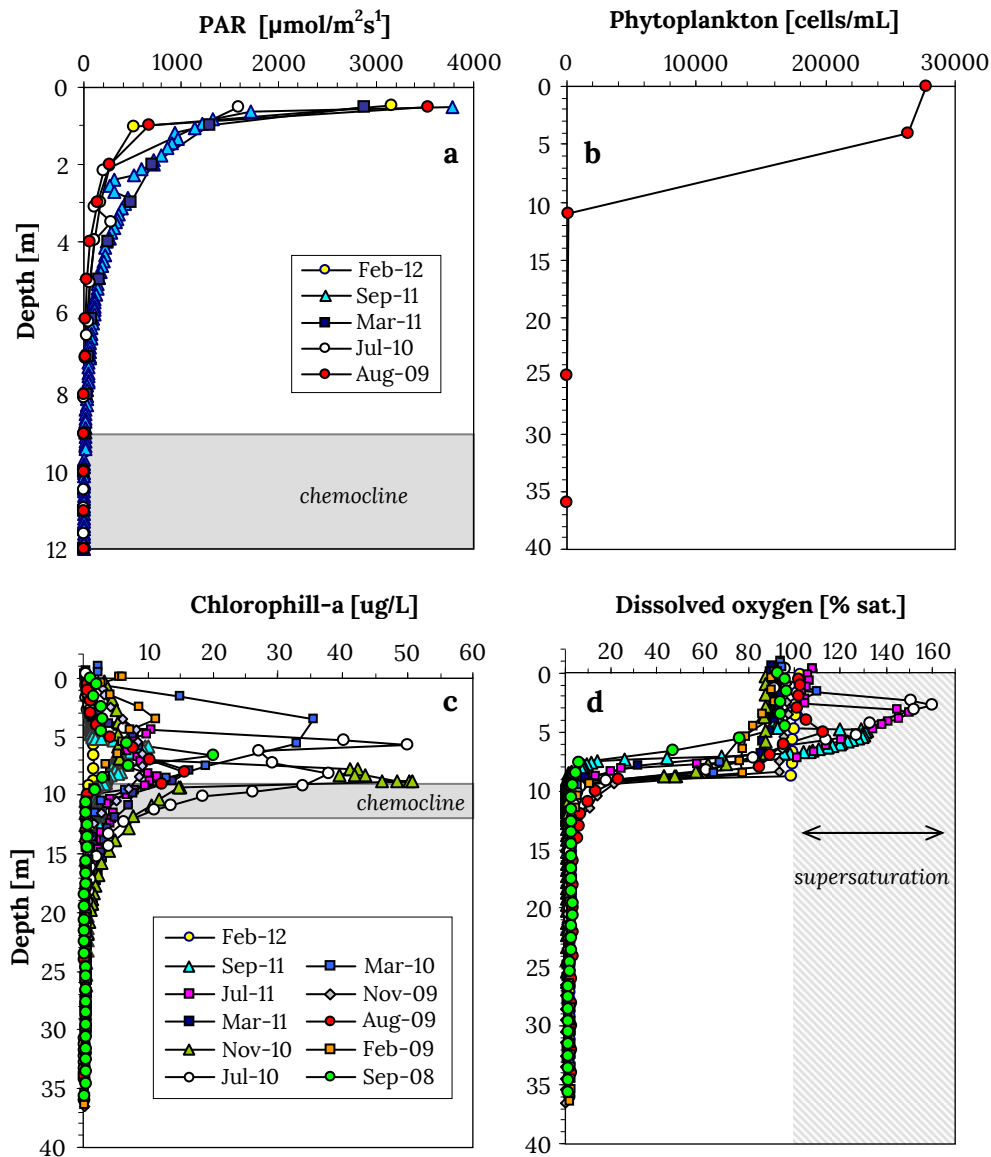
La producción primaria queda restringida a la zona fótica del lago, donde tiene lugar la fotosíntesis oxigénica (ec. 3.6). Este proceso es realizado por fitoplancton, compuesto por diversos géneros de micro-algas verdes (p. ej. *Zygnema*, *Ochromonas*, *Chlamydomonas*, *Pseudococcomyxa*) y diatomeas (Sánchez España et al., 2009; Falagán et al., 2014) (Fig 3.16). Las figuras 3.17a y 3.17b muestran como se atenúa fuertemente la radiación fotosintéticamente activa (PAR) en los primeros metros de la columna de agua y como el fitoplancton se concentra en la parte fótica del lago.



**Figure 3.16.** Photosynthetic microorganisms identified in mixolimnion of Cueva de la Mora: (a) *Zygnema* (Zig), (b) *Chlamydomonas* (ChM) and (c) Diatoms (Dia). Photographs taken by confocal microscopy (courtesy of M.A. Aguilera (CSIC-CAB), taken from Sanchez-España et al., 2009).

En los perfiles de clorofila obtenidos en las diferentes campañas de muestreo (Fig. 3.17c) se identifican máximos de intensidad en la zona profunda del mixolimnion donde la radiación PAR es muy débil, alcanzando sólo el 1% de la medida en superficie (Fig. 3.17a). Podemos atribuir estos picos a organismos mixotróficos como las *Chlamydomonas* sp., que pueden establecerse en zonas donde reciben poca

intensidad de luz, y/o a la acumulación de biomasa procedente de zonas más superficiales (Sánchez España et al., 2009; Tittel et al., 2005; Wendt-Potthoff et al., 2012). Como consecuencia de la intensa actividad fotosintética, se puede registrar en el mixolimnion una notable sobresaturación del oxígeno disuelto (de hasta el 160% sat.) incluso en periodos de estratificación (Fig 3.17d).



**Figure 3.17.** Vertical profiles of PAR (a), concentration of phytoplankton (modified from Wendt-Potthoff et al., 2012) (b), chlorophyll-a (c) and dissolved oxygen (d).

### Descomposición de la materia orgánica

La degradación de la materia orgánica en la parte óxica de la columna de agua se produce mediante la respiración aerobia por parte de microorganismos heterótrofos (ec. 3.7). Sin embargo, en la zona anóxica, este proceso se acopla fundamentalmente a la reducción del Fe(III) o del sulfato (ecs. 3.8 y 3.9).

respiración aerobia	$\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	(ec. 3.7)
reducción de Fe(III)	$\text{CH}_2\text{O} + 4\text{Fe}(\text{OH})_3 + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{CO}_2 + 4\text{Fe}^{2+} + 11\text{H}_2\text{O}$	(ec. 3.8)
sulfato-reducción	$2\text{CH}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow 2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$	(ec. 3.9)

La reducción microbiana del Fe(III) y del sulfato se produce tanto en columna de agua como en el sedimento:

En el sedimento, estos procesos son mucho más intensos, debido a la mayor concentración tanto de biomasa bacteriana como de materia orgánica de origen fitoplanctónico (Wendt-Potthoff et al., 2012). Este también es el motivo de un mayor desarrollo de actividad microbiana en el sedimento somero procedente del mixolimnion, que en el sedimento profundo tomado del monimolimnion. Las implicaciones de la actividad microbiana en el sedimento serán tratadas en detalle en el Capítulo 8.

En cuanto a la columna de agua, como se adelantó en el apartado 3.3.4 (Fig. 3.12), la detección de  $\text{H}_2\text{S}$  procedente de la sulfato-reducción está confinada en una zona concreta que se extiende desde el final de la redoxclina hasta la interfase de las capas B-C, alcanzando los 10 metros de espesor. Por el contrario, la reducción de Fe(III) solo es posible en la estrecha zona delimitada entre la oxiclina y la redoxclina, donde se dan las condiciones necesarias para que se produzca este proceso (presencia de Fe(III) y ausencia de  $\text{O}_2$ ).

### Estado trófico

En comparación con los lagos mineros de la región de Lusatia en Alemania (tabla 3.4), el contenido de amonio y nitrato en Cueva de la Mora (Figs. 3.19 a y b) es muy inferior al valor medio del intervalo propio de los lagos mineros, mientras que el carbono orgánico (Figs. 3.18 a y b) se aproxima a valor promedio de este rango. La concentración de fósforo disuelto es significativamente mayor, situándose en el rango de los lagos naturales de aguas duras. Sin embargo, el valor que más llama la atención es la cantidad de carbono inorgánico disuelto (TIC) que supera en dos órdenes de magnitud al contenido alcanzado en ambos tipos de lagos.

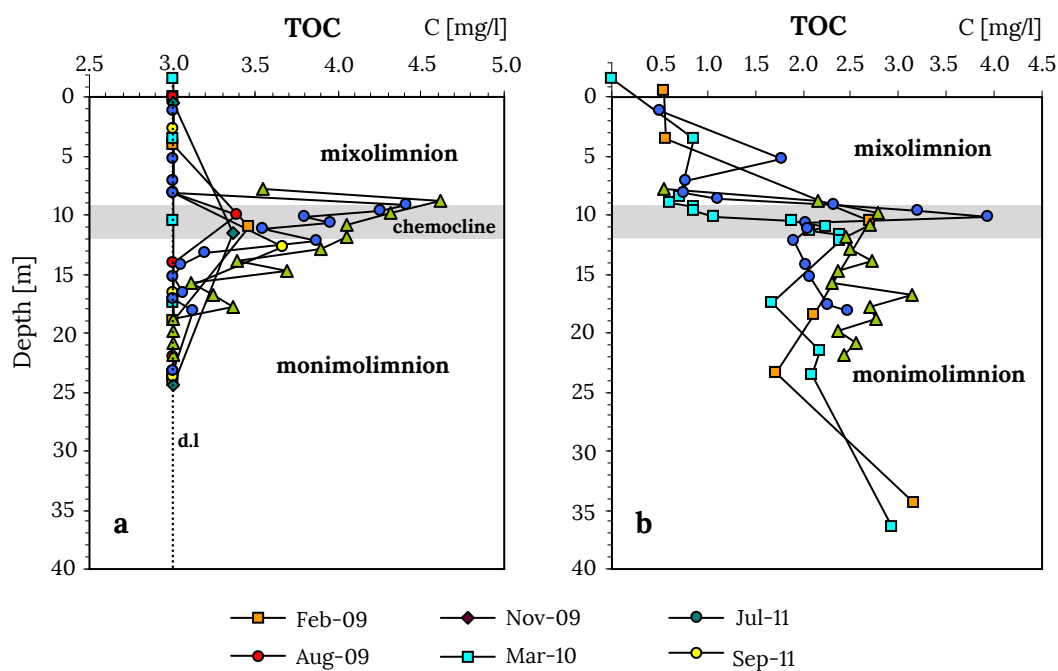
**Table 3.4.** Concentrations of  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ , dissolved inorganic phosphorus (DIP), dissolved organic carbon (DOC) and the total inorganic carbon (TIC) measured in Cueva de la Mora, in Lusatia mining lakes (n = 15) and in natural hard water lakes from Scharmützelsee region (n = 13), (table modified from Nixdorf et al., 2003). Max: maximum value in the water column; mixo-moni: mixolimnetic and monimolimnetic maximum values.

	Fe buffered mining lakes	Natural hard water lakes	Cueva de la Mora
N- $\text{NH}_4^+$ [mg/L]	0.12-14.2	<0.02-3.8	0.49 (max)
N- $\text{NO}_3^-$ [mg/L]	0.19-10.8	<0.01-1.4	0.48 (max)
DIP [ $\mu\text{g}/\text{L}$ ]	1-30	<1.2-545	160-348 (chemocline)
DOC [mg/L]	0.4-10.1	2.8-18.5	4.6 (max)
TIC [mg/L]	<0.2-18.3	19.5-28.6	15.4-1586 (mixo-moni)

**Table 3.5.** Comparison of trophic status of Cueva de la Mora with the general classification for lakes and reservoirs in relation to the content of phosphorus, nitrogen and chlorophyll-a (table modified from Wetzel, 2001).

	Oligo throphic [µg/L]	Mesothrophic [µg/L]	Eutrophic [µg/L]	Hyper- eutrophic [µg/L]	Cueva Mora [µg/L]
<b>Total P</b>					
Mean	8	26.7	84.4	---	
Range (N)	3.0-17.7 (21)	10.9-95.6 (19)	16-386 (71)	750-1200 (2)	137-348 (DIP)
<b>Total N</b>					
Mean	661	753	1875	---	1000
Range (N)	307-1630 (11)	361-1381 (8)	393-6100 (37)	---	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> +NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
<b>Chlorophyll-a maxima</b>					
Mean	4,2	16.1	42.6	---	50,1
Range (n)	1.3-10.6 (16)	4.9-49.5 (12)	9.5-275 (46)	---	Max value

La distribución del carbono orgánico total (TOC) a lo largo de la columna (Figs. 3.18a-b) se asemeja a los perfiles de turbidez y H<sub>2</sub>S disuelto (Fig. 3.12). En las proximidades de la quimioclina, se registra una acumulación de biomasa seguida de una disminución progresiva de la concentración con la profundidad. Los perfiles de amonio y nitrato (Figs. 3.19a-b), como era de esperar, muestran entre sí una forma contrapuesta, las mayores concentraciones de nitrato se registran en el mixolimnion (condiciones oxidantes), mientras que en el caso del amonio se localizan en el monimolimnion (condiciones reductoras).



**Figure 3.18.** Vertical profiles of total organic carbon (TOC) measured in the field (a) and in the laboratory (b).



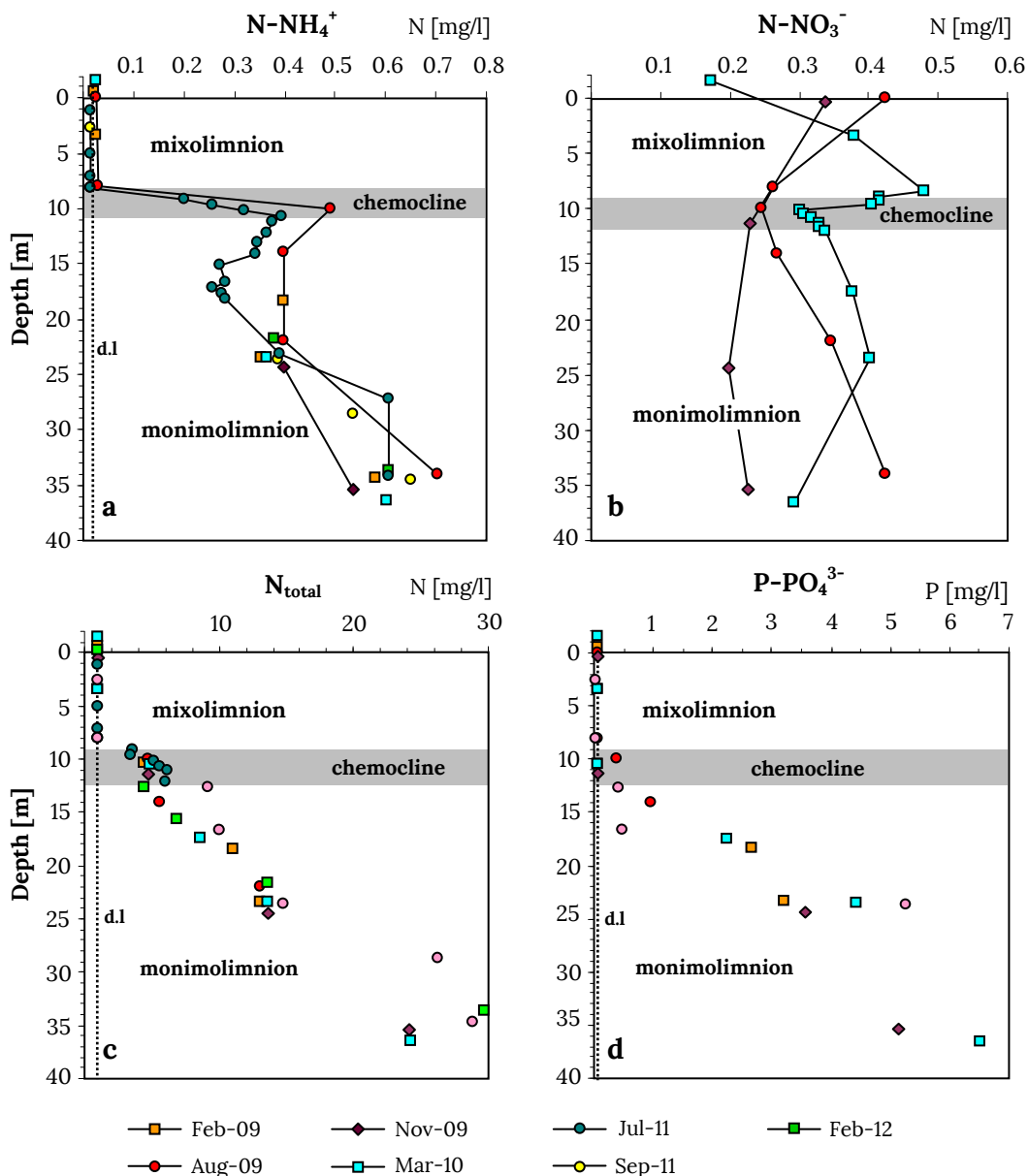


Figure 3.19. Vertical profiles of (a) ammonium, (b) nitrate, (c) total nitrogen and (d) fosforous.

En el mixolimnion, el contenido de nitrógeno total y fósforo (en forma de ortofosfato) (Figs. 3.19c y d) determinado mediante espectrofotometría (cubetas test de Hack LCK 138 y LCK 349) se encuentran por debajo del límite de detección (1 mg/l N; 0,05 mg/l para el P), de hecho los valores utilizados para las comparativas realizada en la tablas 3.4 y 3.5 se realizaron mediante SFA en muestras tomadas en la quimioclina (ver apartado 3.2.6 de la sección materiales y métodos). Por el contrario, a lo largo del monimilimnion se observa un aumento continuado de estos analitos con la profundidad. Sin embargo estas últimas medidas necesitan de futura validación ante los resultados contradictorio de ICP-AES que muestran para el fósforo un valor inferior a 1 mg/l en toda la columna de agua y ciertas incertidumbres planteadas en el balance total del nitrógeno.

### 3.4. Conclusiones

Las principales características que presenta la columna de agua de Cueva de la Mora se pueden resumir mediante la siguiente descripción de sus capas:

El mixolimnion, que abarca los 9 primeros metros de la columna de agua, experimenta anualmente, un proceso de estratificación seguido de otro de mezcla. Al estar en contacto con la atmosfera se trata de una capa oxigenada, sin embargo, a finales del periodo de estratificación, el contenido en oxígeno del hipolimnion se consume tras varios meses de aislamiento. Se trata de una capa totalmente férrica donde el aumento de pH se encuentra amortiguado por la precipitación de Fe(III) en forma de schwertmannita. La intensa producción primaria que se desarrolla en esta zona fótica de la columna aparece reflejado en considerables valores de clorofila-a y la elevada sobresaturación en oxígeno disuelto que se registra en esta zona.

La quimioclina se encuentra situada entre los 9 y 12 metros de profundidad. Esta capa marca la transición entre las condiciones oxidantes y variables del mixolimnion, y el ambiente anóxico y aislado del monimolimnion. Presenta un gradiente de conductividad, pH y Eh, y se caracteriza por ser una zona de alta reactividad microbiana donde se inicia el proceso de sulfato-reducción bacteriana detectándose un máximo de H<sub>2</sub>S disuelto junto con un pico de turbidez formado por la precipitación *in situ* de sulfuros secundarios. Esta turbidez que se extiende a lo largo del monimolimnion formando, en su conjunto, una banda de 10 m de espesor.

El monimolimnion presenta una estructura compleja formada por una sucesión de subcapas: A (12-14 m), B (15,5-17 m), C (20-25,5 m) y D (32,5-38,5 m), cuya temperatura y conductividad aumentan de forma escalonada con la profundidad. Cada una de estas subcapas debe interpretarse como un sistema independiente, ya que presentan una composición química, temperatura y pH diferente. Se trata de una capa totalmente ferrosa donde se observa también un aumento escalonado el pH con la profundidad. En la zona más profunda el valor de pH se encuentra tamponado por la precipitación del aluminio, observándose una disminución en el contenido de aluminio disuelto. Los elementos químicos que componen esta zona pueden presentar un perfil vertical escalonado similar al de la conductividad (elementos conservativos) o mostrar súbitos descensos en su concentración (elementos no conservativos) si se encuentran afectados por los procesos que se desarrollan columna de agua. También es característico de esta capa la acumulación de CO<sub>2</sub> con la profundidad. La interpretación de los valores isotópicos  $\delta^{13}\text{C}$  parecen indicar que, en la zona más profunda, el CO<sub>2</sub> procede de la disolución de los carbonatos presentes en las litologías de caja de la mineralización, mientras que a medidas que nos desplazamos hacia la superficie existe una contribución cada vez mayor de CO<sub>2</sub> de origen biogénico. El contenido en nutrientes en el monimolimnion es elevado, lo que parece ser la pieza clave para el desarrollo de los procesos microbianos de respiración anaerobia de la materia orgánica que tienen lugar en la columna de agua.

# Chapter 4

## Physical structure of the water column: staircase stratification

4.1 Introduction	93
4.2 Materials and Methods	94
4.3 Physical characterization of the water column	98
4.3.1 Description of the water body	
4.3.2 Isotopic composition ( $\delta^{18}\text{O}_w$ , $\delta^2\text{H}_w$ , $^3\text{H}_w$ )	
4.4.3 Hydrological balance	
4.4 Estimation of physical parameters	105
4.4.1 Electrical conductance ( $\kappa_{25}$ )	
4.4.2 Density calculation	
4.5 Staircase formation: DDC vs. mine geometry	111
4.5.1 Introduction	
4.5.2 Stability ratio and double diffusive convection	
4.5.3 Influence of the mine system design	
4.6 Conclusions	121



## 4.1. Introduction

As already reported in Chapter 3, the monimolimnion of Cueva de la Mora comprises four layers of increasing temperature and conductance with depth forming a marked staircase stratification. This chapter is focused on the physical controls driving this unusual structure of the water column, and comprises three different sections:

The first one provides the water body characterization based on the temperature and conductivity profiles and the processing of bathymetric data. The hydrological connection between the lake and the local phreatic level is deduced from the tritium isotopic data, oxygen and deuterium isotopic analysis and the hydrologic balance estimation provided by Sánchez-España et al. (2014b).

The second section shows the methodology applied for conductivity at 25° C and density profiles estimations. Both approaches are specific to lakes that show chemical gradients in their water column.

Finally, the third section addresses the origin of the staircase stratification development exploring two different hypothesis:

- This step-like structure is characteristic of a physical process known as double diffusive convection (DDC) (Newman, 1976; Kelley et al., 2003; Schmid et al., 2004, 2010; Boehrer et al., 2009; von Rohden et al., 2010). As this lake meets the precondition for this process to occur (simultaneous increase in temperature and dissolved solids with depth), DDC may be a plausible explanation for this type of stratification.
- On the other hand, this mine was exploited by both opencast and underground mining, thereby the lake basin is connected to underground mining by galleries at different levels. These galleries could have provided water of different compositions during the pit flooding stage, thus facilitating the formation of successive layers.

To clarify the contribution of these two different factors on this unusual stratification, we have determined: (i) the stability ratio calculation for DDC and (ii) the exact position of the galleries and shafts which are directly connected to the water body. The last task was especially difficult due to the lack of information about the mining works carried out in Cueva de la Mora. With the exception of a few initial published works on the studied mine site (Gonzalo y Tarín, 1888; Rubio et al., 1927; Pinedo Vara, 1963), all the maps and reports used in the present study were obtained after searching in historical archives and libraries of mining foundations. The most valuable information is that of the period from the late 19<sup>th</sup> century to the early 20<sup>th</sup> century, which corresponds to the period of the first owners of the mine. The most recent maps from the exploitation did not evidence some very old disused galleries which were most likely preferential pathways during the flooding process of the pit.

## 4.2. Materials and methods

### 4.2.1. Bathymetry

A bathymetric survey was performed on 4<sup>th</sup> August 2009 to obtain the accurate morphology of the lake basin (Figure 3.4; Chapter 3). We used a Fishfinder 140 echosounder (GARMIN Ltd, Kansas, USA) and a GPSMAP 76S Geographic Positioning System (GARMIN). Depth data and their corresponding geographic (satellite) position were processed with Surfer 8.01 (Golden Software, Inc. CO, USA).

### 4.2.2. Physico-chemical profiles

Vertical profiles of temperature, pH, electrical conductivity and total dissolved gas pressure were registered with multi-parameter probes DS5 and MS5 from Hydrolab<sup>®</sup> (Hach). The accuracy of these measurements was  $\pm 0.1$  °C,  $\pm 0.2$  units,  $\pm 0.001$  mS/cm and  $\pm 0.1\%$ , respectively. The resolution was 0.01 °C, 0.01 units, 0.0001 mS/cm and 1.0 mmHg, respectively. These measurements were always performed at the deepest zone of the lake (see bathymetric map Fig 3.4 in Chapter 3).

The evolution of the lake water level was recorded by a limnometric data logger (model WL16 from Global Water Instrumentation Inc., California, USA) (Fig. 4.1b). The sensors continuously registered measurements of depth and temperature at intervals of 1 hour. The accuracy of the depth measurements was  $\pm 0.1$  cm and  $\pm 0.2$  °C, respectively. Due to changes in the water level which modify the mixolimnion thickness, it was necessary to refer all depth data to a the reference value (that of August 2009) in order to make direct comparisons between campaigns (the details about this water level correction are provided in Section 3.2.2 Chapter 3).

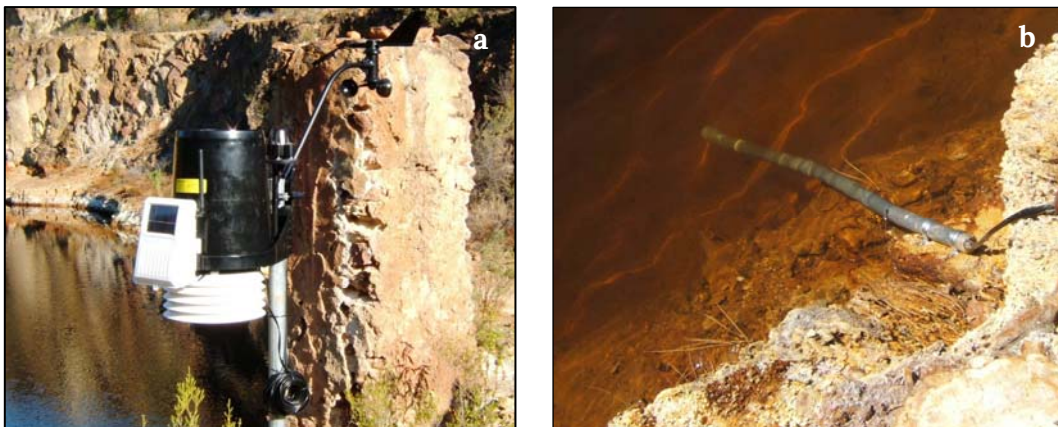
### 4.2.3. Isotopic analyses ( $\delta^{18}\text{O}_w$ , $\delta^2\text{H}_w$ , $^3\text{H}_w$ )

The isotopic analyses shown in this chapter are taken from the study of Sánchez-España et al. 2014b on the isotopic composition of Cueva de la Mora pit lake. A brief methodological outline is given below, and more comprehensive information is available for interested readers in the cited study.

The water samples for isotopic analyses ( $\delta^{18}\text{O}_w$ ,  $\delta^2\text{H}_w$ ,  $^3\text{H}_w$ ) were taken in three different sampling campaigns (4<sup>th</sup> August 2009, 3<sup>rd</sup> March 2010 and 21<sup>st</sup> February 2012). The  $^3\text{H}_w$  isotopic analyses were performed in the Isotopic Applications Laboratory (Laboratorio de Aplicaciones Isotópicas) at CEDEX, Madrid (agreement IGME/CEDEX for the Joint Laboratory of Isotopic Hydrology). The oxygen and deuterium isotopic analyses of samples taken in 2009 and 2010 were carried out at the Scottish Universities Environmental Research Centre (SUERC, East Kilbride, Scotland, UK) and the samples taken

in 2012 were analysed at the Stable Isotope Laboratory of the Universidad Autónoma de Madrid (UAM, Canto Blanco, Madrid).

To establish an appropriate isotopic framework for the current study,  $\delta^{18}\text{O}_w$ ,  $\delta^2\text{H}_w$  and  $^3\text{H}_w$  data of regional precipitation were obtained from the Global Network of Isotopes in Precipitation (GNIP), Water Resources program, International Atomic Energy Agency (IAEA) (<http://www.iaea.org>), and from the Red Española de Vigilancia de Isótopos en la precipitación (REVIP, Centro de Estudios de Técnicas Aplicadas, CEDEX, Madrid; Diaz-Teijeiro et al., 2009). Among the available isotopic measurement stations within the GNIP, the data series of the nearby stations of Gibraltar and Morón were chosen, because they are the closest to the study area. Morón is situated at 140 km from the study site with very similar altitude and climatic conditions to those found in Cueva de la Mora. A series of isotopic data of yearly integrated precipitation is available from this station for the period 2000–2008. The station at Gibraltar is located at around 226 km from Cueva de la Mora, and compared to Morón, it shows a higher oceanic influence due to its coastal position. However, this station presents a much longer data series of monthly measured oxygen, hydrogen and tritium isotopic data for the period 1961–2008.



**Figure 4.1.** Photographs of (a) the integrated sensor module of the weather station ISS Vantage Pro® and (b) the submersed section of the cable connecting the water level and temperature sensors with a data logger WL16 (Global Water Instrumentation). These equipments were installed at the shore of Cueva de la Mora pit lake for more than two hydrological years.

#### 4.2.4. Acquisition of field meteorological data

Meteorological data were recorded with an Integrated Sensor Station (ISS) (model Vantage Pro® from Davis Instruments, California, USA) installed at the lake shore (Fig. 4.1a). The ISS measured air temperature, relative humidity, wind direction, wind speed, evapotranspiration, precipitation rate, UV radiation intensity, and other important meteorological parameters at intervals of 2 hours. These data were transmitted by a wireless connection to a logger installed aside of the ISS, and subsequently downloaded from a laptop with Weatherlink 6510USB software (Davis). All sensors of the ISS were

periodically maintained, and the information recorded in both data loggers was recovered every 3 months.

#### **4.2.5. Conductivity-temperature relationship**

A water sample of different layers was taken on 2<sup>nd</sup> March 2011 with a horizontal Van Dorn sampling bottle (KD Denmark), stored in 125 mL-polyethylene bottles with no headspace and refrigerated during transport. Once in the laboratory, these samples were initially cooled to 5 °C and gradually heated up to 40 °C. Conductivity and temperature values were measured during the heating process with a multi-parameter probe MS5 (Hydrolab<sup>®</sup>). The goal of these measurements was to calculate the specific conductance ( $\kappa_{25}$ ) based on the obtained regression equations for the temperature-conductivity correlations.

#### **4.2.6. Density measurements**

The sampling for density measurement was conducted on 7<sup>th</sup> July 2011 by the same method mentioned before. Density and temperature were recorded in each water sample using a Anton Paar DMA 5000 oscillating U-tube density meter with a relative accuracy of  $5 \times 10^{-6}$  g/cm<sup>3</sup>, recording values at intervals of 5 °C. To avoid formation of gas bubbles into the densitometer, the samples were gently stirred. These measurements were performed at the Department of Chemical Engineering Laboratories, Complutense University of Madrid.

#### **4.2.7. Development of a digital model for the underground mine-open pit system**

Digital 2D sections and 3D blocks and diagrams were produced to identify and accurately localize connections between the mine pit and the intersecting galleries. The scheme of inner mining works was obtained from old sections and maps belonging to AZSA, the later owner of the mine (Fondo Documental Minas de Reocín: FMR-1969a; FMR-1969b; FMR-1) and updated with the information from the last work plans of the mining exploitation (Archivo Histórico Provincial de Huelva: AHPH-1969; AHPH-1970). Maps from the first owners of the mine allowed including abandoned inner mining workings (Archivo Fundación Río Tinto: AFRT-1).

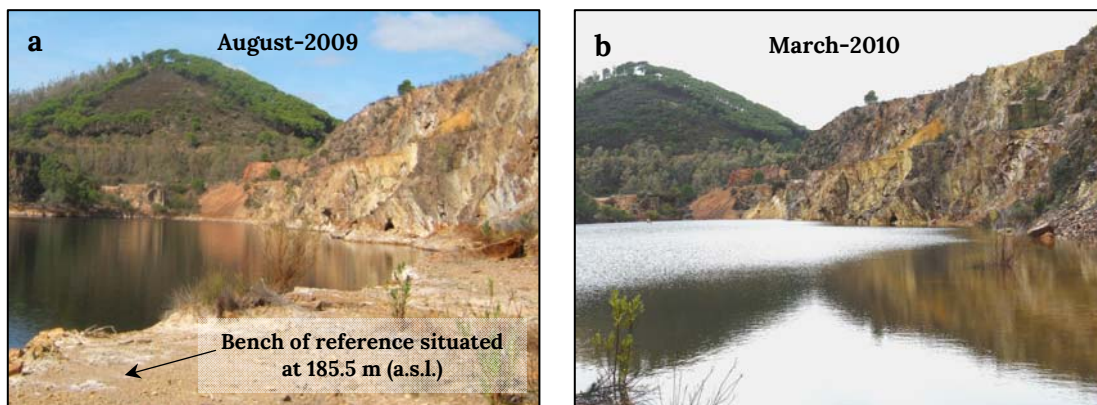
All the computer processing has been done with the Geographic Information Systems software ArcGis 9.2 (ESRI, Redlands, CA, USA). Before the map digitizing process, the local mine spatial reference system was set out and a 50 x 50 metres grid was plotted. After scanned, all the maps were geo-referenced using that grid. Because of the poor quality of some maps, the digitizing process was complex and local



spatial corrections were needed; main shafts played a key role in that phase. The level of each floor was included as a geometric data and the height of the void of each sector was added as an attribute.

The topography of the mine pit was obtained from the digitization of Z points of the maps AFRT-2 and AFRT-1959, also in mine coordinates. Using geographic references from old mine maps and from new detailed topographic maps, a set of control points was established between the mine coordinate reference system and the Universal Transverse Mercator Zone 29 spatial reference system.

A scaled 3D model was built up and different sections were plotted. This 3D mine model could be assembled with the bathymetric data with geo-referenced aerial photos. The bottom of the lake was not chosen as point of reference for the Z-coordinate assemblage due to the evidence of bench collapse, after the mine closure, that could have modified the basin bottom. Instead, we considered more accurate to use as Z-reference the shore of the lake, which position matches with the base of a bench of known coordinates (Fig.4.2).



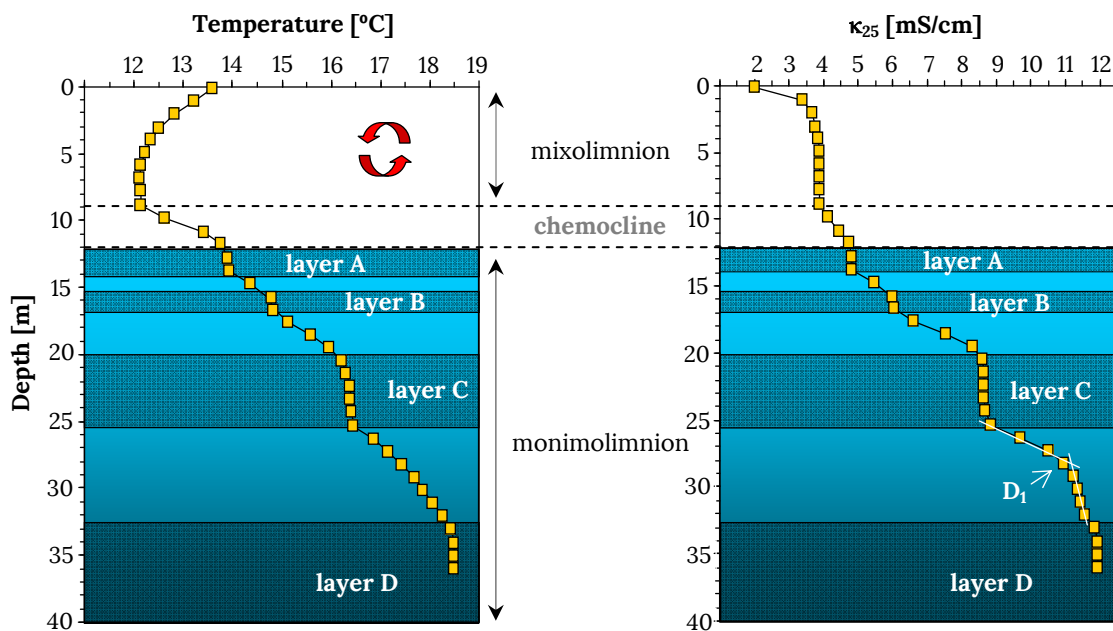
**Figure 4.2.** Photographs of Cueva de la Mora taken in **(a)** August 2009 and **(b)** March 2010. The water level increase between these two dates was +1.52 m. In figure a, the bench used as Z-reference appeared above the lake level.

### 4.3. Physical characterization of the water column

#### 4.3.1. Description of the water body

Cueva de la Mora pit lake has an estimated volume of 282300 m<sup>3</sup>, covering an area of 17600 m<sup>2</sup>. The shape of the basin (Fig. 3.4, Chapter 3) shows an elongated geometry with an E-W direction. The maximum depth (38-40 m) is located to the West, forming a small conical depression that contrasts with the smoother slope of the lake bottom in the eastern part of basin.

This lake has a complex stratification pattern, with the monimolimnion permanently stratified in four layers (defined as A, B, C and D) of increasing conductance and temperature with depth. Figure 3.5 (Chapter 3) shows the evolution of temperature and conductance ( $\kappa_{25}$ ) profiles along the field campaigns performed in this study. Figure 4.3 depicts, for clarification, the profiles obtained in March 2010. As shown in both figures, temperature and conductance profiles follow a similar staircase-like shape with the exception of the interface between layers C and D. Between these two layers, temperature shows a continuous gradient, while the conductance profile shows a slope break (named D<sub>1</sub>) at around 28.5 m depth.



**Figure 4.3.** Vertical profiles of temperature and electrical conductance at 25 °C ( $\kappa_{25}$ ) obtained in March 2010. Dark blue areas delimit the four layers (A, B, C and D) which shape the monimolimnetic structure.

The dimensions of the different layers and their location in the water body are shown in Figure 4.4 and Table 4.1. It must be pointed out that the mixolimnion comprises nearly half of the lake volume, and in contrast, the deeper layer D represents less than 1% of the total volume.

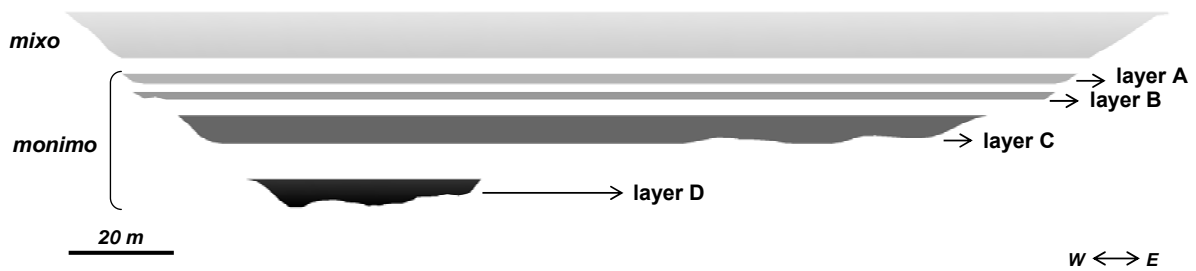


Figure 4.4. Layering of the water column, vertical projection (drawing to scale).

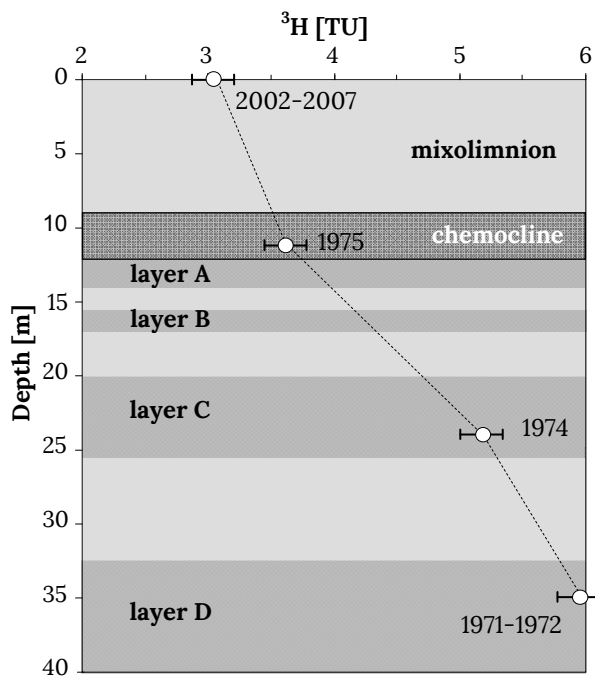
Table 4.1. Stratification of the water column: depth, volume, basin area and upper water surface area of the different layers.

	Depth range	Volume	Basin area	Surface area	Volume	Basin area
	[m]	[m <sup>3</sup> ]	[m <sup>2</sup> ]	[m <sup>2</sup> ]	[%]	[%]
mixolimnion	0-8.7	130308	7450	17603	46.2	30.2
chemocline	8.7-12	39254	2646	12708	13.9	10.7
monimolimnion	12-38	112690	14554	10944	39.9	59.0
layer A	12-14	20831	1555	10944	7.4	6.3
layer B	15.5-17	12964	1169	9060	4.6	4.7
layer C	20-25.5	27152	4230	6529	9.6	17.2
layer D	32.5-38	2421	1152	910	0.9	4.7

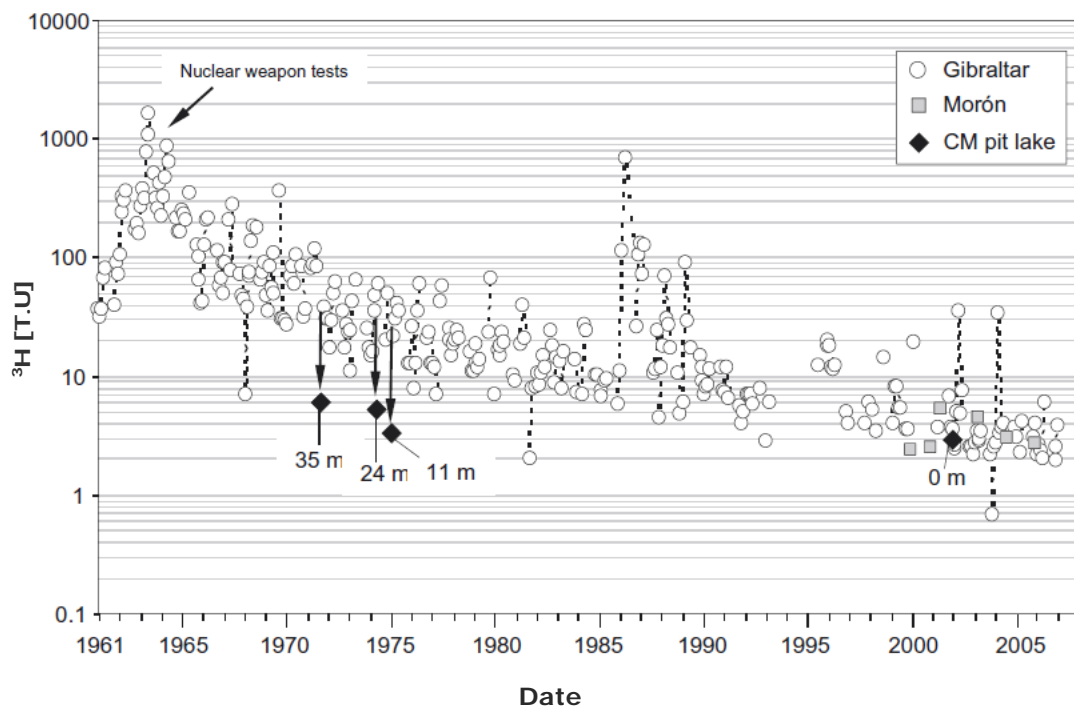
#### 4.3.2. Isotopic composition ( $\delta^{18}\text{O}_w$ , $\delta^2\text{H}_w$ , $^3\text{H}_w$ )

The isotopic composition of the water column obtained by Sánchez-España et al. 2014b allows to draw conclusions on the evolution and date of the different water layers. In this study, the concentrations of tritium in the pit lake water column were shown to increase gradually from the surface ( $3.04 \pm 0.30$  TU) to the lake bottom ( $5.95 \pm 0.37$  TU), shaping a general pattern of increasing concentration/age of the different water layers with depth (Fig. 4.5). The values obtained at the lake surface matches the average value for the period 2002-2007 (Fig. 4.6), in accordance with the present-day nature of the upper water layer. This concentration is representative of the whole mixolimnion, and seems to be strongly influenced by the isotopic signature of modern precipitation.

However, the most probable age for the bottom-most waters roughly corresponds to the mine closure period (1971-1972) (FMR4 and FMR5). The theoretical tritium concentration for this period is 5.89 TU, which coincides with the measured tritium concentration in the lake bottom ( $5.95 \pm 0.37$  TU). Similarly, the results for layers C ( $5.17 \pm 0.35$ ) and A ( $3.61 \pm 0.31$ ) closely match the theoretical concentration of 4.93 and 3.88 obtained for the years 1974 and 1975 respectively. The results imply that the different monimolimnetic layers observed in the lake (A, B, C and D) have not experienced any significant disturbance by later groundwater inflow since 1974-1975.

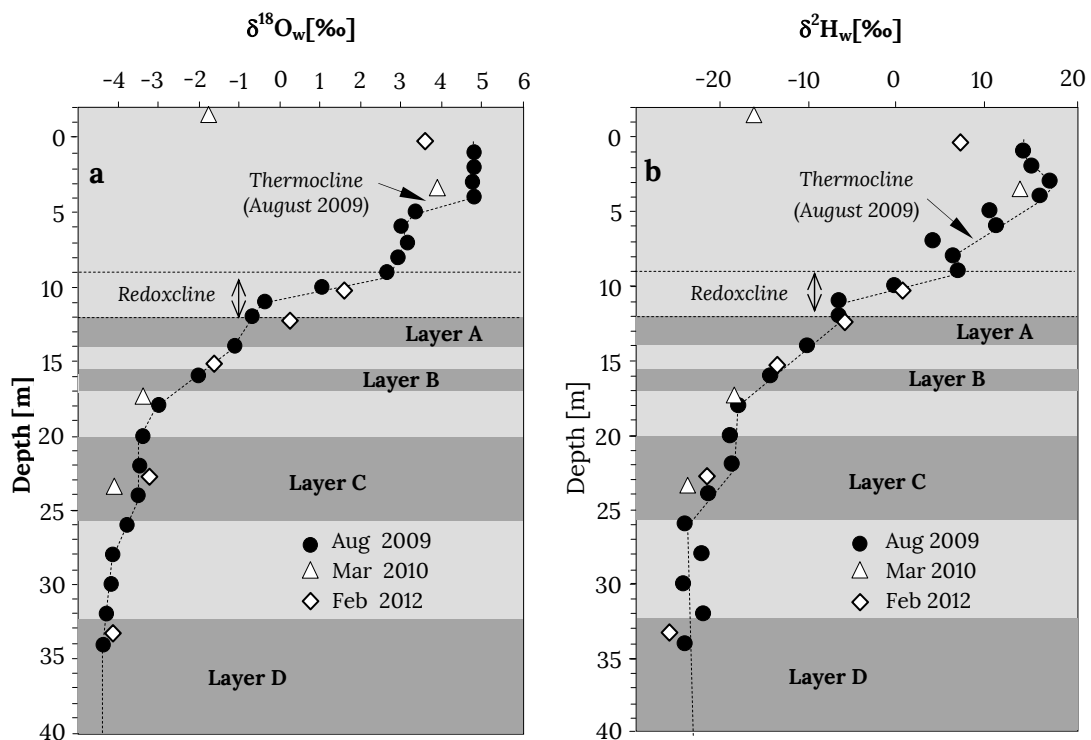


**Figure 4.5.** Vertical profile of tritium concentration (in standard tritium units, TU) in the pit lake (modified from Sánchez-España et al. 2014b).



**Figure 4.6.** Historical records of  $^3\text{H}$  data (in standard tritium units, T.U.) measured in precipitation samples at Gibraltar and Morón (data from the Global Network of Isotopes in Precipitation (GNIP), Water Resources program, International Atomic Energy Agency (IAEA), and REVIP (CEDEX)). The  $^3\text{H}$  data obtained for Cueva de la Mora pit lake waters are also shown for comparison. The ages deduced from the latter values have considered the historical  $^3\text{H}$  values of regional precipitation and a half-time for radioactive decay of 12.32 years. The black arrows represent the approximate shift from the original  $^3\text{H}$  value. Figure taken from Sánchez-España et al., 2014b.

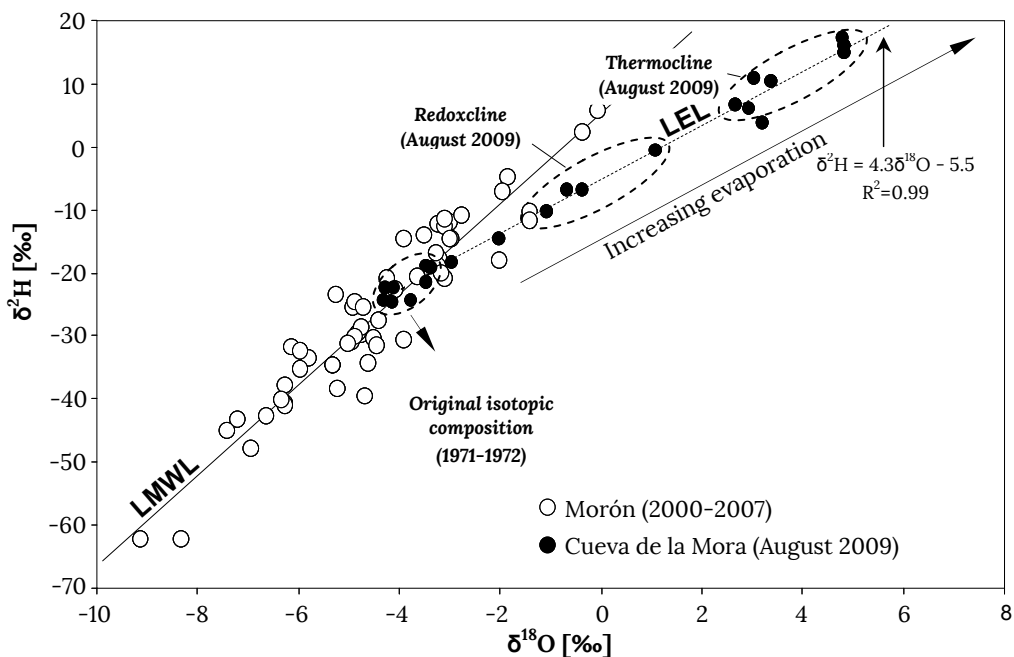
The oxygen ( $^{18}\text{O}$ ) and deuterium ( $^2\text{H}$ ) isotopic composition of the different layers (Fig. 4.7) describes a marked and stable stratification, with an increasing evaporative influence towards the lake surface. The local evaporation line (LEL) for Cueva de la Mora (Fig. 4.8) shows an increasing evaporative influence on the oxygen and deuterium isotopic composition towards the lake surface. The values typical of the lowermost monimolimnion ( $\delta^2\text{H}=-22$  to  $-24\text{‰}$ ,  $\delta^{18}\text{O}=-4\text{‰}$ ) plot on the local meteoric water line (LMWL), whereas those characteristic of the mixolimnion ( $\delta^2\text{H}=10$ – $17\text{‰}$ ,  $\delta^{18}\text{O}=3$ – $5\text{‰}$ ) represent strongly evaporated water, and those of the transitional redoxcline fall in-between. The intersection between LMWL and LEL corresponds to the original isotopic composition of pit lake water prior to any kinetic fractionation induced by evaporation (Clark and Fritz, 1997). In fact, the isotopic composition of the bottom-most waters compare very well with the average isotopic composition of precipitation in the period 1971–1973 ( $\delta^2\text{H}=-25.6\text{‰}$ ,  $\delta^{18}\text{O}=-4.6\text{‰}$ ).



**Figure 4.7.** Vertical profiles of  $\delta^{18}\text{O}$  (a) and  $\delta^2\text{H}$  (b) isotopic data for the pit lake in different seasons: August 2009 (black circles), March 2010 (white triangles) and February 2012 (white diamonds). Modified from Sánchez-España, 2014b.

Among the four samples taken in the lake in March 2010 (winter sampling) those corresponding to the deep samples (at 2.5 m, 17.5 m and 23.5 m; Figs. 4.7 a and b) fit well with the summer isotopic profile, and suggest that the oxygen and deuterium isotope composition of the lake water at depth did not change during the studied period. Conversely, the sample taken at the lake surface in March 2010 exhibits a markedly distinct isotopic composition with respect to the underlying water. The isotopic data of this surface layer ( $\delta^{18}\text{O}=-1.8\text{‰}$ ,  $\delta^2\text{H}=-17\text{‰}$ ) only differs slightly from the isotopic signature of the nearby Olivargas river which was also sampled on that time ( $\delta^{18}\text{O}=-2.8\text{‰}$ ,  $\delta^2\text{H}=-15\text{‰}$ ). The isotopic signature of

this sample likely reflects a mixture of meteoric waters (precipitation plus runoff and subsurface water coming from the adjacent pile) which would have been only slightly affected by kinetic fractionation due to minor evaporation, given the time of the year. A similar conclusion is obtained for the isotopic data from February 2012 (Figs. 4.7a and b), where most samples taken at depth show very little or virtually no deviation with respect to previous (2009, 2010) samplings, again suggesting hydrological steady-state in the deep part of the lake. The  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^2\text{H}$  values of the surface sample are closer to the August 2009 sampling, in accordance with the marked drought of the winter season in 2012.

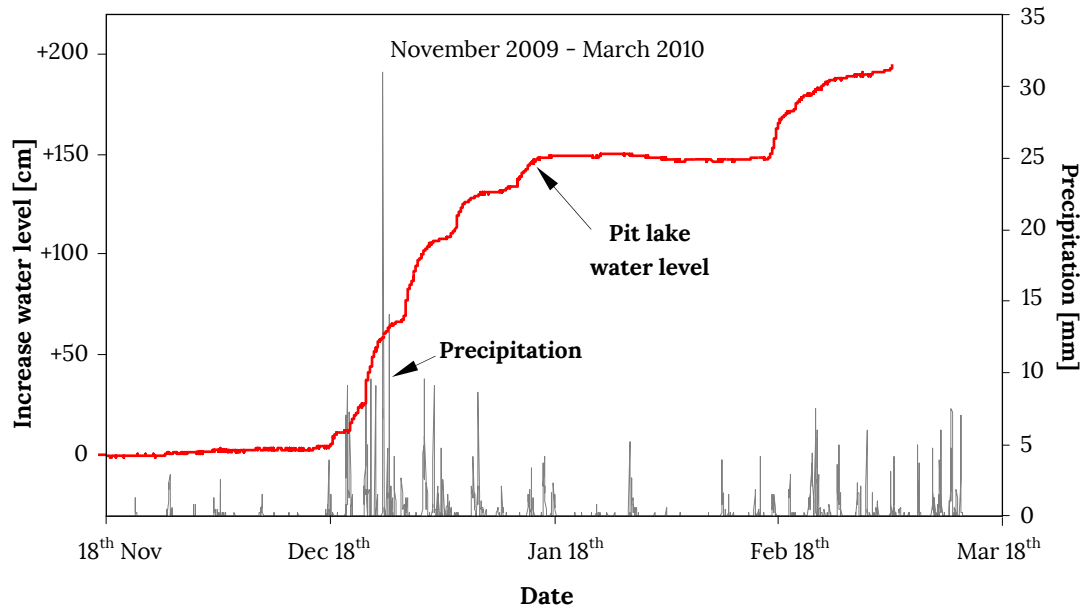


**Figure 4.8.** Binar plot of  $\delta^{18}\text{O}$  vs.  $\delta^2\text{H}$ , where LMWL is the local meteoric water line (as calculated with data from Morón), and LEL is the local evaporation line (deduced from the pit lake data). Figure modified from Sánchez-España et al. 2014b.

### 4.3.3. Hydrological balance

The hydrological balance was estimated for the period from November 2009 to March 2010, the temporal distribution of precipitation and the variation of pit lake water level during this period is illustrated in Figure 4.9. The precipitation volume was chiefly concentrated in a few weeks between mid December and the beginning of January, and also between mid February and the beginning of March. The amount of precipitation accumulated in this short period of time totalized 621 mm. The heavy rainfalls accounted in these two short periods were responsible for a rapid and abrupt increase of the pit lake water level of around 2 meters (1.5 m in the first period, and 0.5 m in the second period; Fig. 4.9). In the intermediate periods of low input or no precipitation, the pit lake water level was stable. The effect of precipitation on the pit lake water level was generally immediate. However, some time lag observed in certain moments suggests some additional inputs other than direct precipitation. Such supplementary

inputs eventually feeding the pit lake during heavy rainfall periods may include: (i) runoff flowing along slopes, (ii) rainwater infiltrated in an adjacent waste-rock pile and entering the lake in the form of sub-surface or hyporheic flow, and (ii) groundwater entering the lake through mine galleries and/or fractures.



**Figure 4.9.** Temporal evolution of pit lake water level and precipitation during the period from November 2009 to March 2010.

The hydrological balance of Cueva de la Mora pit lake can be defined by following equation 4.1:

$$\Delta V_L = V_P + V_R + V_{GW} - V_E \quad (\text{eq. 4.1})$$

when  $\Delta V_L$  represents the volume change of the lake in a given period of time and is expressed as the sum of different contributions:

- $V_P$  is the volume of water directly discharged by precipitation.
- $V_R$  corresponds to the input coming from runoff (and interflow across the adjacent pile).
- $V_{GW}$  is the input of groundwater.
- $V_E$  represents the volume of water lost to evaporation during the same period.

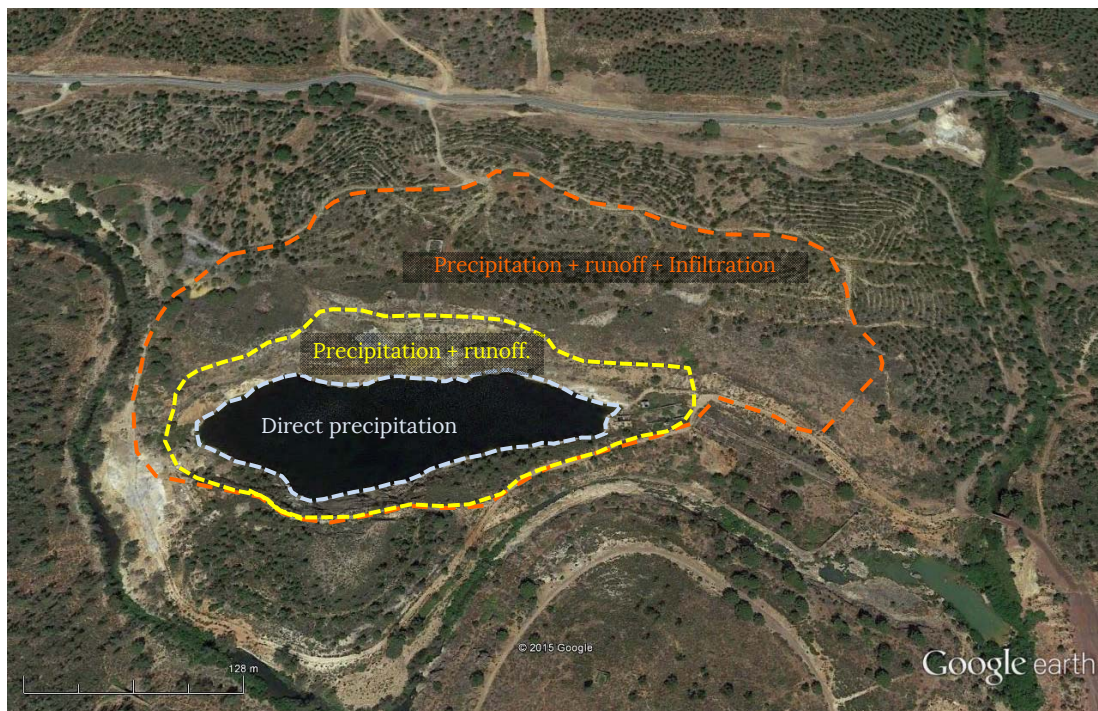
The effective precipitation (direct precipitation – evaporation, equivalent to the term  $(V_P - V_E)$  in the pit lake basin (only considering the pit lake as the recharge area, around  $17,600 \text{ m}^2$ , Fig 4.10) only accounts for  $9,700 \text{ m}^3$ , which represents around 28% of the total water input. Including the runoff flowing down to the lake from the adjacent pit walls (equivalent to the term  $(V_P + V_R - V_E)$ , total recharge area =  $39,300 \text{ m}^2$  (Fig. 4.10) increases the water input to a range of  $19,200\text{--}21,600 \text{ m}^3$ , depending on the runoff correction coefficient considered for the portion of rainwater entering the lake via downslope runoff (we



used  $C_R=0.8-1.0$ , characteristic of extremely low permeability volcanic rocks with steep slopes; Chow et al., 1988; Aparicio, 1999). This water input represents around 55% to 62% of the total water increase experienced by the lake in this period. However, and as stated before, some portion of the rainwater infiltrated into the adjacent pile (additional recharge area of  $58,700 \text{ m}^2$ ) must have also entered the lake by down-slope, sub-surface flow. For the calculation of this additional input (which is assumed to enter the lake via interflow) we have used the Rational Equation (Thompson, 2006):

$$Q = C_R I A \quad (\text{eq. 4.2})$$

where  $Q$  is the peak discharge,  $C_R$  is the Rational method runoff coefficient,  $I$  is the rainfall intensity and  $A$  is the drainage area. We have chosen a coefficient of  $C_R=0.20$ , based on the slopes, vegetation type, permeability, and waste rock type of the pile. Thus, the additional input of interflow coming from the pile accounts for around  $12,000 \text{ m}^3$ . The sum of all these near-surface inputs would then totalize between  $31,200$  and  $33,600 \text{ m}^3$ , which is very similar to the estimated total water input of  $35,000 \text{ m}^3$ . This simple calculation suggests that the relative importance of deep groundwater inflow to the water balance of the lake has been very minor or negligible during the studied period, in agreement with the conclusions drawn from the isotopic composition ( $\delta^{18}\text{O}_w$ ,  $\delta^2\text{H}_w$ ,  $^3\text{H}_w$ ) of the water column.



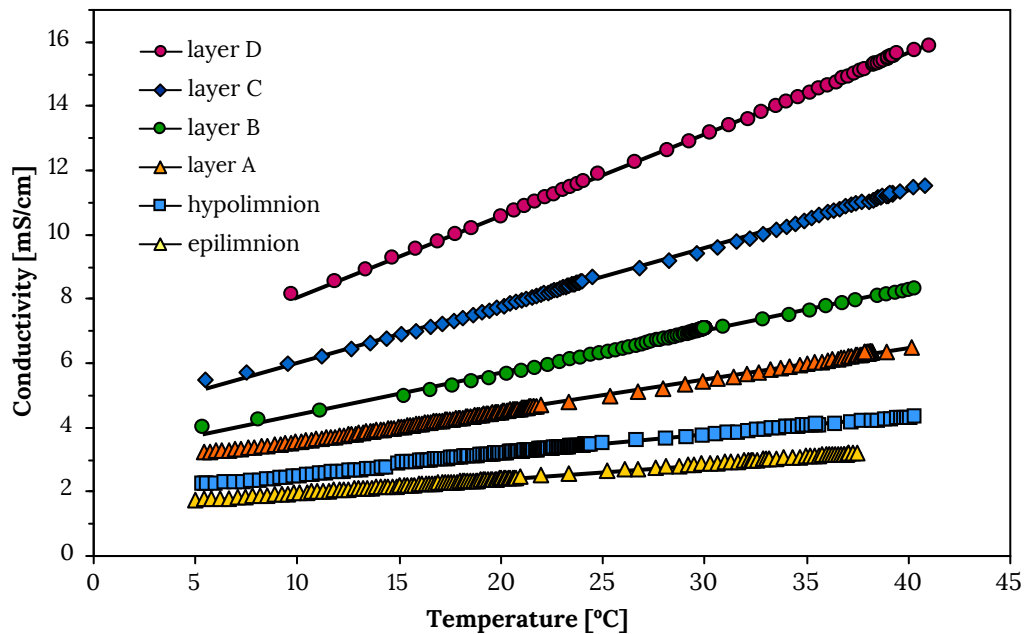
**Figure 4.10.** Aerial photograph of Cueva de la Mora pit lake depicting the recharge areas for runoff and interflow estimation (taken from SIGPAC, Junta de Andalucía, <http://sigpac.mapa.es/fega/visor/>).



## 4.4. Estimation of physical parameters

### 4.4.1. Electrical conductance ( $\kappa_{25}$ )

Electrical conductivity depends on both the total dissolved solids (TDS) content and temperature. Thus, to obtain the TDS variation through the water column, it is necessary to refer the conductivity to a reference temperature value (electrical conductance). The electrical conductivity at the reference temperature of 25 °C ( $\kappa_{25}$ ) of each layer was obtained by empirical measurements of the conductivity variation with temperature along with subsequent fitting to a linear regression (Fig. 4.11 and Table 4.2).



**Figure 4.11.** Temperature dependence of electrical conductivity (experimental data obtained with samples taken in March 2011).

**Table 4.2.** Lineal fitting of conductivity  $C(T)$  versus temperature ( $T$ ), samples taken in March 2011.

	$C(T)=aT+b$	$\kappa_{25}$ [mS/cm]	$R^2$
<b>Epilimnion</b>	$0.0458T+1.499$	$2.644 \pm 0.007$	0.9998
<b>Hypolimnion</b>	$0.0581T+1.921$	$3.374 \pm 0.021$	0.9983
<b>Layer A</b>	$0.0986T+2.463$	$4.928 \pm 0.040$	0.9986
<b>Layer B</b>	$0.1307T+3.021$	$6.288 \pm 0.057$	0.9957
<b>Layer C</b>	$0.1794T+4.153$	$8.638 \pm 0.056$	0.9989
<b>Layer D</b>	$0.2545T+5.486$	$11.848 \pm 0.085$	0.9988

Equation 4.3 allows to calculate the conductance value ( $\kappa_{25}$ ) from field measurements of conductivity ( $C(T)$ ) and temperature ( $T$ ) (Boehrer and Schultze, 2008; Karakas et al., 2003):

$$\kappa_{25} = \frac{C(T)}{\alpha_{25}(T-25\text{ }^{\circ}\text{C})+1} \quad (\text{eq. 4.3})$$

where  $\alpha_{25} = 1/(25 + (b/a))$  was obtained from linear fitting for each water layer:  $\alpha_{25\text{ epi}} = 0.0173 \pm 0.0001$ ;  $\alpha_{25\text{ hypo}} = 0.0172 \pm 0.0001$ ;  $\alpha_{25\text{ A}} = 0.0200 \pm 0.0001$ ;  $\alpha_{25\text{ B}} = 0.0208 \pm 0.0002$ ;  $\alpha_{25\text{ C}} = 0.0208 \pm 0.0001$  and  $\alpha_{25\text{ D}} = 0.0215 \pm 0.0001$

Figure 4.12 shows a comparison of this empirical calculation with some other conductance estimations, including:

- 1) Conductance estimation at low pH (provided by Boehrer and Diesing, 2011). This approach is based on the equation 4.3 (Sorensen and Glass, 1987) where the electrical conductivity can be calculated at any temperature as the sum of each solute contributions, under dilute condition:

$$C(T) = \sum_i C_i(T) = \sum_i \lambda_i C_i \left[ \frac{\eta(T)}{\eta_{25}} \right]^{\kappa_i} = \sum_i \lambda_i C_i E^{\kappa_i} \quad (\text{eq. 4.4})$$

where  $\lambda_i$  and  $\kappa_i$  are specific constants,  $c_i$  is the concentration of solute  $i$ , and finally  $\eta(T)$  is the viscosity at a given temperature. In general, common ions in natural waters show a similar temperature dependence of conductivity. Only  $\text{H}^+$ , shows a clearly different behavior. If a pH profile is available, concentrations of  $\text{H}^+$  and  $\text{OH}^-$  are known, and so are their contributions to conductivity at given temperature. The remainder is contributed to other substances. The conductivity due to  $\text{H}^+$  and  $\text{OH}^-$  ions can be calculated for 25°C using coefficients from physical chemistry. The remainder is converted to 25°C using an average value for common ions. Again, assuming dilute conditions, the three groups can be added to yield conductance now referred to as  $C_{25}$  equation 4.5.

$$C_{25} = C_{\text{else}} E^{\kappa_{\text{else}}} + \lambda_{\text{H}^+} 10^{-\text{pH}} + \lambda_{\text{OH}^-} 10^{\text{pH}-14} \quad (\text{eq. 4.5})$$

where  $\lambda_{\text{H}^+}=349,65 \text{ mSL/cmmol}$ ;  $\lambda_{\text{OH}^-}=198 \text{ mSL/cmmol}$ ;  $\kappa_{\text{H}^+}=0,615$ ;  $\kappa_{\text{OH}^-}=0,841$ ;  $\kappa_{\text{else}}=0,9$  and it is given by  $\ln E=0.0002T^2-0.0333T+0,690$

- 2) Conductance equations provided by the sensor manufacturer ([http:// www.hachhydromet.com](http://www.hachhydromet.com)):

$C=k f(T)$   $C$ = specific conductance;  $K$ = measured conductivity;  $f(T)$ =manufacturer's compensation

- Manufacturer's freshwater compensation

$$f(T) = c_1 T^5 + c_2 T^4 + c_3 T^3 + c_4 T^2 + c_5 T + c_6 \quad (\text{eq. 4.6})$$

$$c_1= 1.4326 \times 10^{-9}, c_2= -6.0716 \times 10^{-8}, c_3= -1.0665 \times 10^{-5},$$

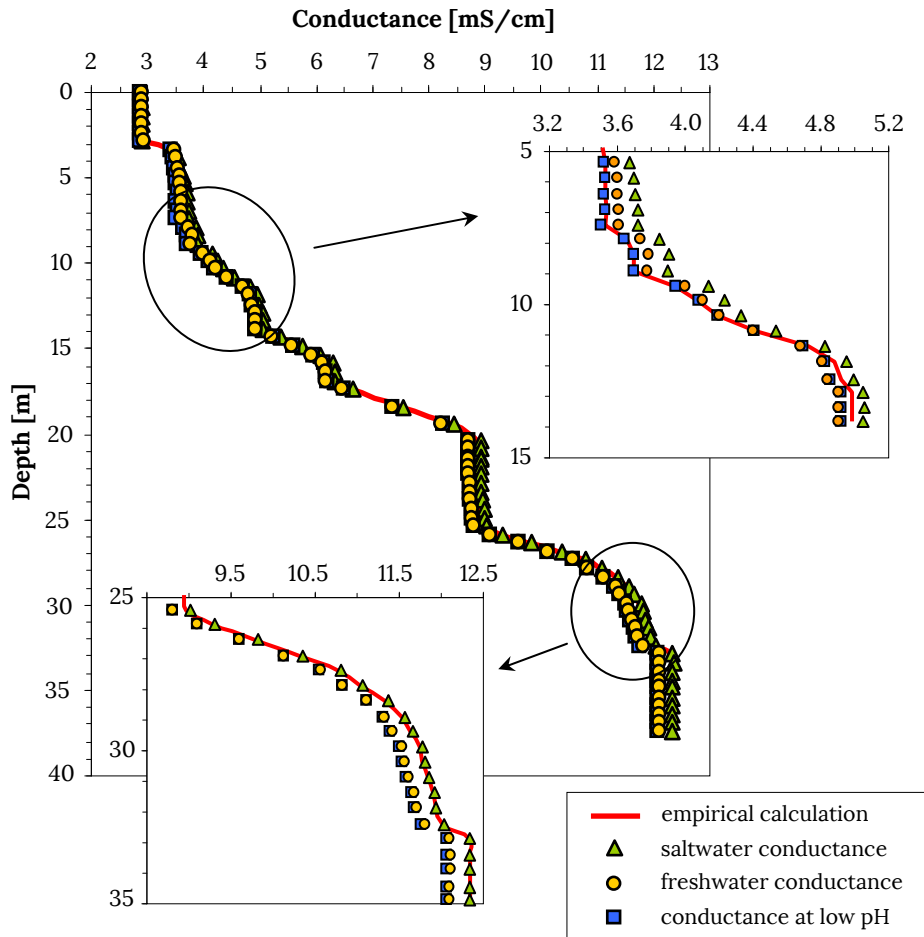
$$c_4= 1.0943 \times 10^{-3}, c_5= -5.3091 \times 10^{-2}, c_6= 1.8199.$$

- Manufacturer's saltwater compensation

$$f(T) = c_1 T^7 + c_2 T^6 + c_3 T^5 + c_4 T^4 + c_5 T^3 + c_6 T^2 + c_7 T + c_8 \quad (\text{eq. 4.7})$$

$$c_1 = 1.2813 \times 10^{-11}, c_2 = -2.2129 \times 10^{-9}, c_3 = 1.4771 \times 10^{-7}, c_4 = -4.6475 \times 10^{-6},$$

$$c_5 = 5.6170 \times 10^{-5}, c_6 = 8.7699 \times 10^{-4}, c_7 = -6.1736 \times 10^{-2}, c_8 = 1.9524.$$



**Figure 4.12.** Comparison of the conductance empirical calculation with other approaches: (i) conductance at low pH from Boehrer and Diesing (2011) and (ii) sensor supplier's default compensations.

These other approaches match fairly well with the empirical calculation used in our study. However, a more detailed comparison reveal that the “conductance at low pH” approach is the most suitable for the mixolimnion, while the saltwater conductance estimation seems more convenient and is closer to our experimental values for the monimolimnion.

#### 4.4.2. Density calculation

Density of the different layers was calculated according to Boehrer et al. (2009) and following the steps described in the RHOMV approach (Boehrer et al., 2010); also available on <http://www.ufz.de/webax>, web access to numerical tools of limnology). This method is used for density calculations in lakes showing chemical gradients. In short, this approach consists in measuring the variation of density with temperature in water samples from each layer, fitting them into a fourth order polynomial equation, and considering the density gradients between layers proportional to their respective conductance increments. The application of this approach to the multilayer system of Cueva de la Mora lake has been graphically illustrated in Figure 4.14. Once the conductance ( $\kappa_{25}$ ) and the density variation with temperature ( $\rho(T)$ ) are attained for each layer (Fig. 4.13 and Table 4.3), the density of the whole water column can be described by a system of four equations (eqs 4.8-4.11).

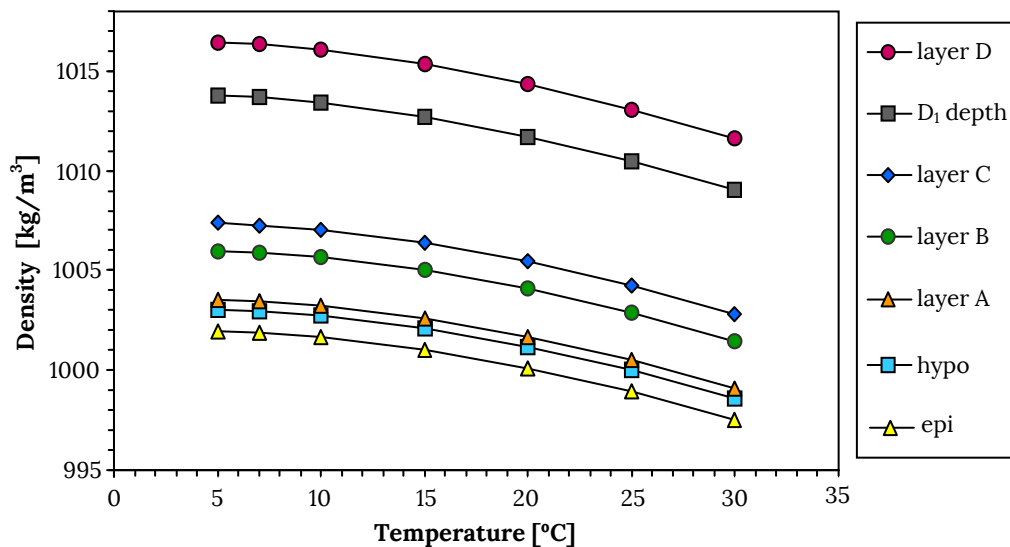
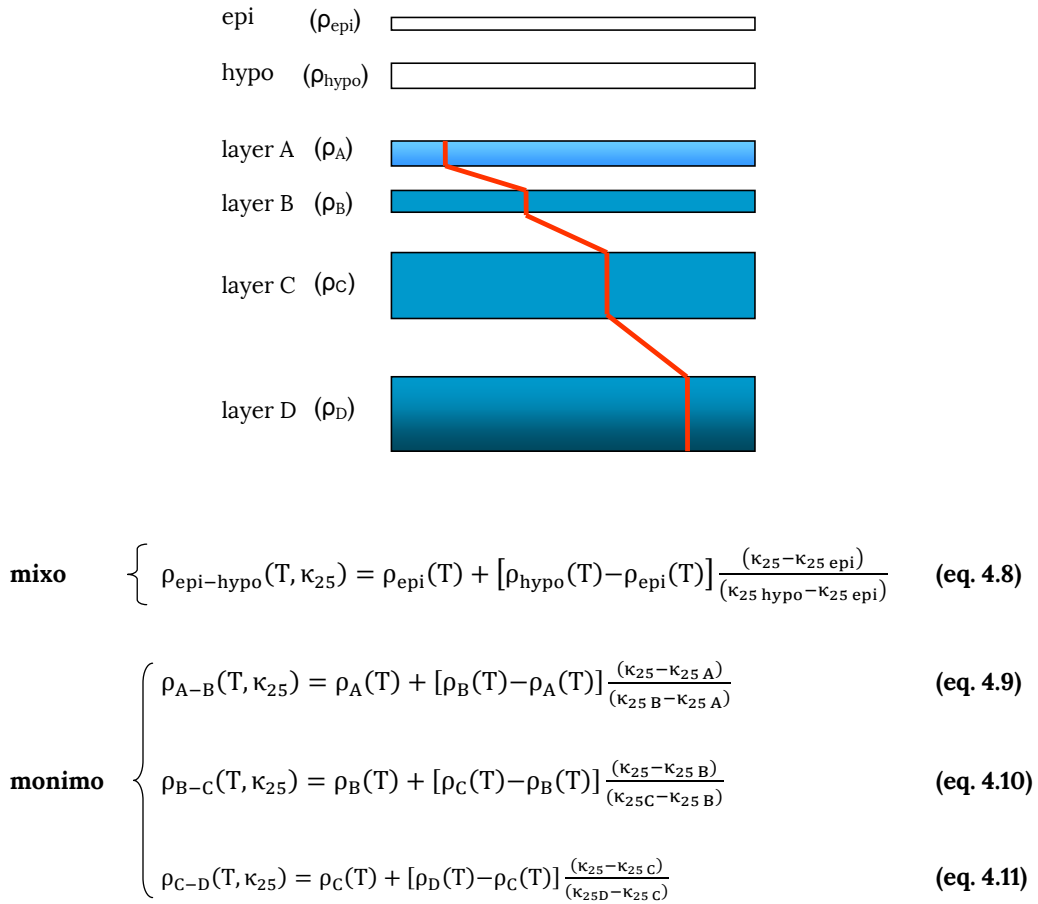


Figure 4.13. Density against temperature, samples taken in July 2011.

Table 4.3. Fourth order polynomial fitting for the density against temperature (samples taken in July 2011).

$\rho(T) = \sum_{i=0}^{i=4} q_i T^i$	$q_4$	$q_3$	$q_2$	$q_1$	$q_0$
epilimnion	$-5.744 \times 10^{-7}$	$8.387 \times 10^{-5}$	$-8.845 \times 10^{-3}$	$6.213 \times 10^{-2}$	$1.002 \times 10^3$
hypolimnion	$-5.063 \times 10^{-7}$	$7.839 \times 10^{-5}$	$-8.660 \times 10^{-3}$	$5.728 \times 10^{-2}$	$1.003 \times 10^3$
layer A	$-6.256 \times 10^{-7}$	$8.513 \times 10^{-5}$	$-8.778 \times 10^{-3}$	$5.807 \times 10^{-2}$	$1004 \times 10^3$
layer B	$-9.129 \times 10^{-7}$	$1.056 \times 10^{-4}$	$-9.209 \times 10^{-3}$	$5.726 \times 10^{-2}$	$1.006 \times 10^3$
layer C	$-7.551 \times 10^{-7}$	$9.495 \times 10^{-5}$	$-8.963 \times 10^{-3}$	$5.352 \times 10^{-2}$	$1.007 \times 10^3$
layer D	$-1.065 \times 10^{-6}$	$1.156 \times 10^{-4}$	$-9.241 \times 10^{-3}$	$3.989 \times 10^{-2}$	$1.017 \times 10^3$



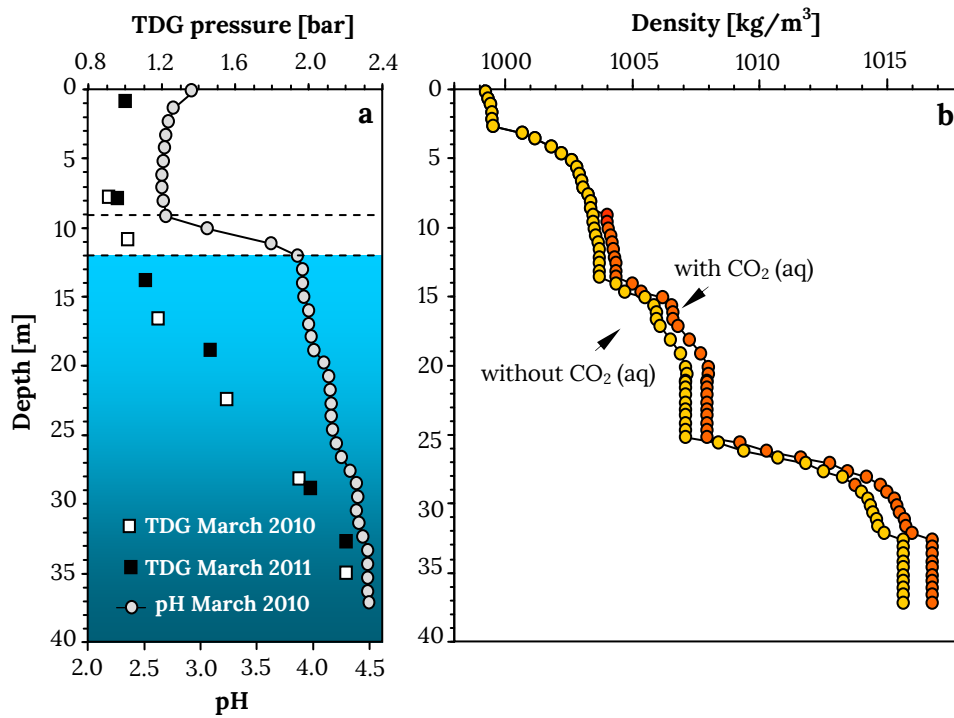
**Figure 4.14.** Scheme for the calculation of density in Cueva de la Mora.

The contribution of dissolved gas to the density was estimated separately, assuming that the dissolved gas content is entirely  $\text{CO}_2$  and adding an additional term to the density equation (eq. 4.12; Schmid et al., 2004):

$$\rho_{\text{CO}_2} = \rho_{\text{w}}(T) \beta_{\text{CO}_2} [\text{CO}_2] \quad \text{(eq. 4.12)}$$

Where  $\rho_{\text{w}}(T)$  is the pure water density equation (Tanaka et al., 2001);  $\beta_{\text{CO}_2} = 1.25 \cdot 10^{-5} \text{ L/mmol}$  is the haline contraction coefficient for  $\text{CO}_2$  and  $[\text{CO}_2]$  is given in mmol/L. The  $\text{CO}_2$  content in the monimolimnion was obtained from the total dissolved gas (TDG) pressure profile using the Henry coefficient values from Murray and Riley (1971). The mixolimnetic  $\text{CO}_2$  concentration was obtained by direct  $\text{CO}_2$  measurement from previous studies (Wendt-Potthoff et al., 2012). Other species of the carbonate system did not contribute at this low pH (Fig. 4.15a). The assumption that  $\text{CO}_2$  is the only dissolved gas present in the monimolimnion is not completely true, since other gases have been measured (e.g.,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ) and/or estimated (e.g.,  $\text{N}_2$ ) in the anoxic waters of this lake (Section 3.3.4 in Chapter 3). However, since  $\text{CO}_2$  is the gas with the highest haline contraction value, these density calculations are considered as the maximum values expected in the lake, and the density estimation without any gas contribution would be

the lower limit of density. The actual density value would thus lay in between (Fig. 4.15b), as other gases would not contribute due to their low Henry-coefficients and their small specific density fraction (e.g. Dietz et al., 2012).

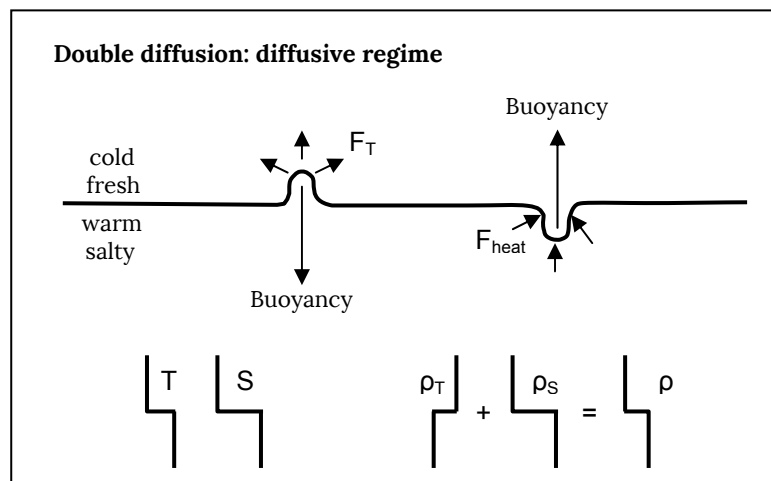


**Figure 4.15.** (a) Measurements of total dissolved gas (TDG) pressure taken on 2<sup>nd</sup> March 2010 and 1<sup>st</sup> March 2011, and vertical profile of pH from 2 March 2010; (b) variation of density with depth: the yellow circles represent the lower density limit (estimated without any gas contribution); the red circles are the upper density limit (calculated assuming that all the gas content is CO<sub>2</sub>).

## 4.5. Staircase formation: DDC vs. mine geometry

### 4.5.1. Introduction

The objective of this section is to identify the origin of this type of stratification exploring two different hypotheses. The first one is that double diffusive convection triggers these temperature and conductivity steps. Similar structures caused by this particular type of fluid motion have been observed in high-latitude oceans (Kelley et al., 2003), volcanic crater lakes like Nyos (Schmid et al., 2004) or Kivu (Newman, 1976; Schmid et al., 2010) and in mining lakes (Boehrer et al., 2009; von Rohden et al., 2010). The double diffusive convection in diffusive regime represents a special type of convection where a stratified water column is stabilized by increasing dissolved and/or suspended matter with depth and, at the same time, destabilized by a rising temperature gradient to the bottom (Fig.4.16). The large difference between the molecular diffusivity of temperature and that of salt (the former is 100 times faster than the later), leads to local instabilities which form vertically mixed horizontal layers separated by relatively thin interfaces.



**Figure 4.16.** Double diffusion occurs if the vertical distribution of salt (S) and temperature (T) is such that one component tends to stabilize the water column, while the other tends to destabilize it, leaving an overall stable stratification. In the diffusive regime (salt-stabilizing), the faster rate of heat exchange causes an enhanced rejection of the distorted water parcel, giving rise to strong mixing within a certain layer (taken from Imboden and Wüest, 1995).

In the pit lake of Cueva de la Mora, the recorded increments of  $\Delta T=4.6$  °C and  $\Delta\kappa_{25}=7160$   $\mu\text{S}/\text{cm}$  from the upper part of the monimolimnion to the lake bottom, indicate that double diffusive convection can take place. To estimate the susceptibility for DDC development it is necessary to calculate the stability ratio  $R_p$  (Turner, 1973; Brandt and Fernando, 1995) (eq. 4.13). This parameter is the quotient between the stability (i.e. vertical gradient of potential density  $\rho$ ) provoked by the salinity gradient S and the instability due to the temperature gradient T:

$$R_{\rho} = \frac{\left(\frac{\partial \rho}{\partial z}\right)_T}{\left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_S} = -\frac{\left(\frac{\partial \rho}{\partial S}\right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial z}\right)}{\left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_S \left(\frac{\partial T}{\partial z}\right)} \quad (\text{eq. 4.13})$$

According to Kelley et al. (2003), the range of  $1 < R_{\rho} < 10$  provides a good criterion to assess if double-diffusive convection will occur. If  $R_{\rho} > 10$ , the destabilizing factor of the temperature can be ignored. Conversely, if  $R_{\rho}$  is only slightly larger than 1, the water column can become locally unstable (Imboden and Wüest, 1995).

A second hypothesis to explain the development of staircases in the studied lake, is that this structure was caused by successive water inflows from mining galleries located at distinct depths of the lake basin during the mine flooding. This supposition is supported by tritium isotopic analysis (section 4.3.2), which showed an increase of the apparent age of each layer with depth. This possibility implies that the layering was formed during the pit flooding and remained unaltered since then (as described for lakes of the Maerseburg-Ost mining area; Boehrer et al., 2014). Moreover, in other mining lakes of the Iberian Pyrite Belt (López-Pamo et al., 2009), homogeneous layers may be related with the location of inner galleries directly connected to the basin. For example, the Guadiana pit lake in Herrerías mine shows a bottom layer which roughly matches the position of an intersecting sub-horizontal gallery (Sánchez-España et al., 2014a). Thus, the original mine design seems to be an important control on the physical structure of the resulting mining lakes.

#### 4.5.2. Stability ratio and double diffusive convection

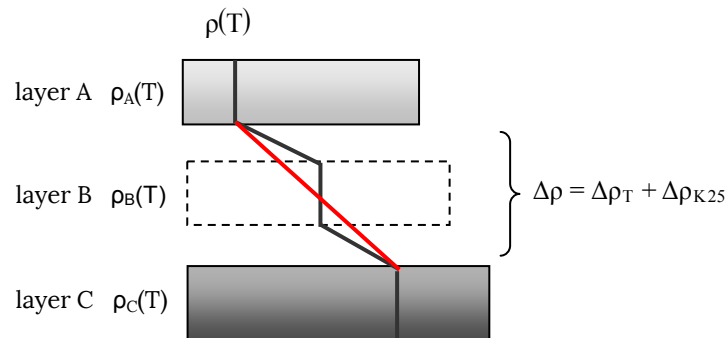
The stability ratio ( $R_{\rho}$ ) was calculated by an increment approach as a quotient between the salinity-driven density variation ( $\Delta\rho_S$ ) and temperature-driven variation of density ( $\Delta\rho_T$ ) for a given depth interval (eq. 4.14).

$$R_{\rho} = -\frac{\Delta\rho_S}{\Delta\rho_T} = \frac{\Delta\rho_S}{\left(\frac{\Delta\rho}{\Delta T}\right)_S \Delta T} \quad (\text{eq. 4.14})$$

For the estimation of the whole monimolimnion stability ratio, we considered the water parcel comprised between the lowest part of the hypolimnion and the lake bottom. For the individual estimation of this parameter in each layer, we took the depth interval between the layers immediate above and below, as exemplified in Figure 4.17 for the layer B density calculation.

The terms  $(\Delta\rho/\Delta T)_S$  and  $\Delta\rho_S$  are deduced from the curves of density vs. temperature provided in Figure 4.13. Temperature increments ( $\Delta T$ ) were obtained from the lake conditions observed in July 2011. The range in the obtained values of  $\Delta\rho_S$  and  $R_{\rho}$  derives from considering (upper value) or not (lower value) the gas contribution to density.





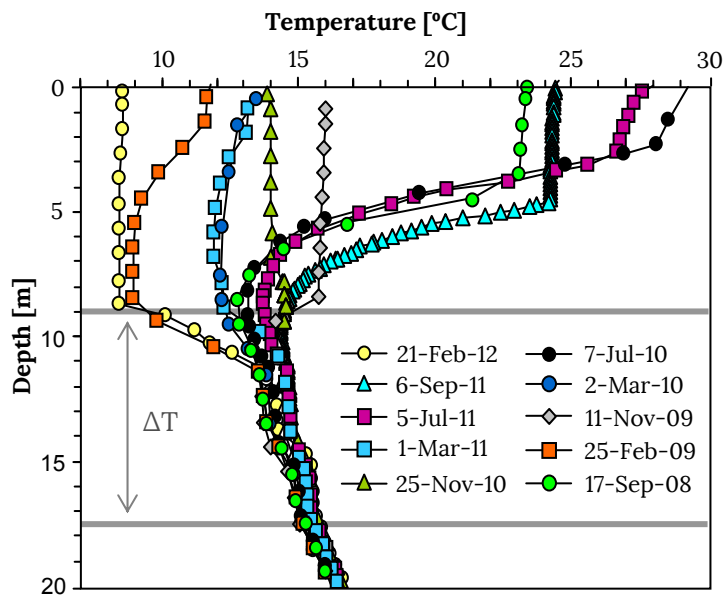
**Figure 4.17.** Scheme for the estimation of the stability ratio for layer B using a gradient approach. The black line represents the density profile, whereas the density gradient for  $R_p$  calculation is marked by the red line.

**Table 4.4.** Stability ratio calculations using an increment approach for the lake conditions on 5 July 2011.

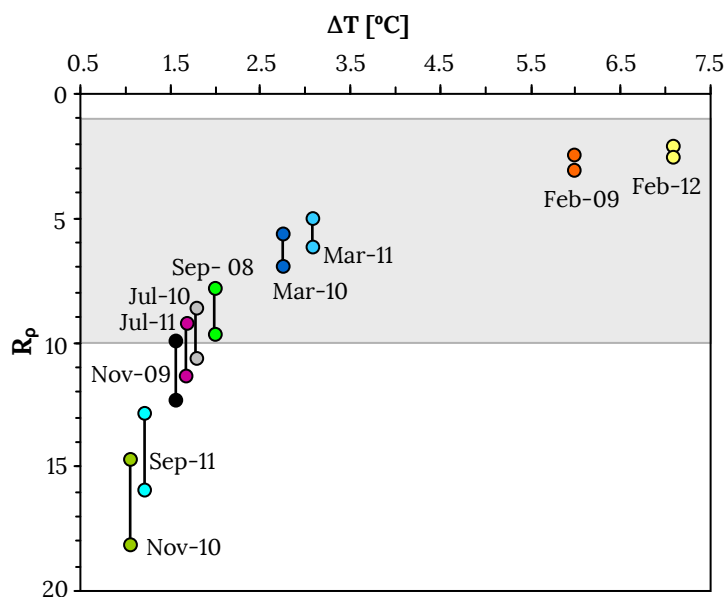
	Interval	$(\Delta\rho/\Delta T)_s$ $\text{m}^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	$\Delta T$ $\text{Kg m}^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	$\Delta\rho_s$ $^\circ\text{C}$	<b><math>R_p</math></b>
<b>layer A</b>	layer B-hypo	-0.178	1.72	2.9-3.5	<b>9.3-11.5</b>
<b>layer B</b>	layer C-layer A	-0.181	1.99	3.7-3.9	<b>10.4-10.9</b>
<b>layer C</b>	layer B-layer D	-0.186	3.24	10.4-10.8	<b>17.2-17.9</b>
<b>layer C<sub>1</sub></b>	layer B-D <sub>1</sub>	-0.184	2.21	7.7-8.1	<b>18.9-19.9</b>
<b>monimolimnion</b>	layer D-hypo	-0.184	4.95	13.2-14.3	<b>14.5-15.7</b>

According to the criteria that double-diffusive staircases may occur when of  $R_p \leq 10$ , their formation is less probable in the deepest layers C and D, which show  $R_p$  values comprised between 17 and 20 (Table 4.4). On the contrary, for layers A and B this parameter is not conclusive to assess the formation of DDC because their values ( $R_p=9-11$ ) are very close to the critical limit.

However, the  $R_p$  value for layer A varies along the year because it depends on the temperature gradient across the chemocline. Unlike the temperature profile throughout the monimolimnion (which remains unchanged along the year), the temperature in the mixolimnion and along the chemocline is subject to the changing meteorological conditions of each season (Fig. 4.18). The  $R_p$  values for layer A obtained for different field campaigns (Fig. 4.19) show that the formation of double diffusive staircases was possible during most of the year, being the most reasonable explanation for the occurrence of this layer. This process seems to be especially favoured by the cooling of the mixolimnion at the end of the turnover period, as the lowest  $R_p$  values (2.5-3.5) were obtained in late winter (February 2009 and February 2012). However, the susceptibility for this process is minimum ( $R_p=13-18$ ) at the end of the stratification period and beginning of the turnover period (e.g. September 2011 and November 2010), coinciding with the highest hypolimnetic temperatures. A similar DDC process, also triggered by the cooling of the mixolimnion, has been reported in Moritzteich pit lake in the Lusatian district of Germany (von Rohden et al., 2010).



**Figure 4.18.** Vertical profiles of temperature in different seasons (grey lines mark the lower limits of the mixolimnion and layer B).



**Figure 4.19.** Stability ratio ( $R_p$ ) of layer A versus the temperature increment between layer B and the mixolimnion ( $\Delta T$ ), (the shadow area delimits the range for likely double diffusive convection occurrence).

### 4.5.3. Influence of the mine system geometry on lake stratification

#### Description of the mining exploitation

Cueva de la Mora mine is formed by an open pit connected to a network of seven levels of galleries located at different depths. Only three levels show direct connections with the lake (Fig. 4.20). These galleries are interconnected by small vertical shafts and by three main shafts located to the East, West and North of the pit (San Alberto, Santa Bárbara and Enrique shafts, respectively). Additionally, a fourth shaft was drilled close to Enrique shaft for backfilling purposes.

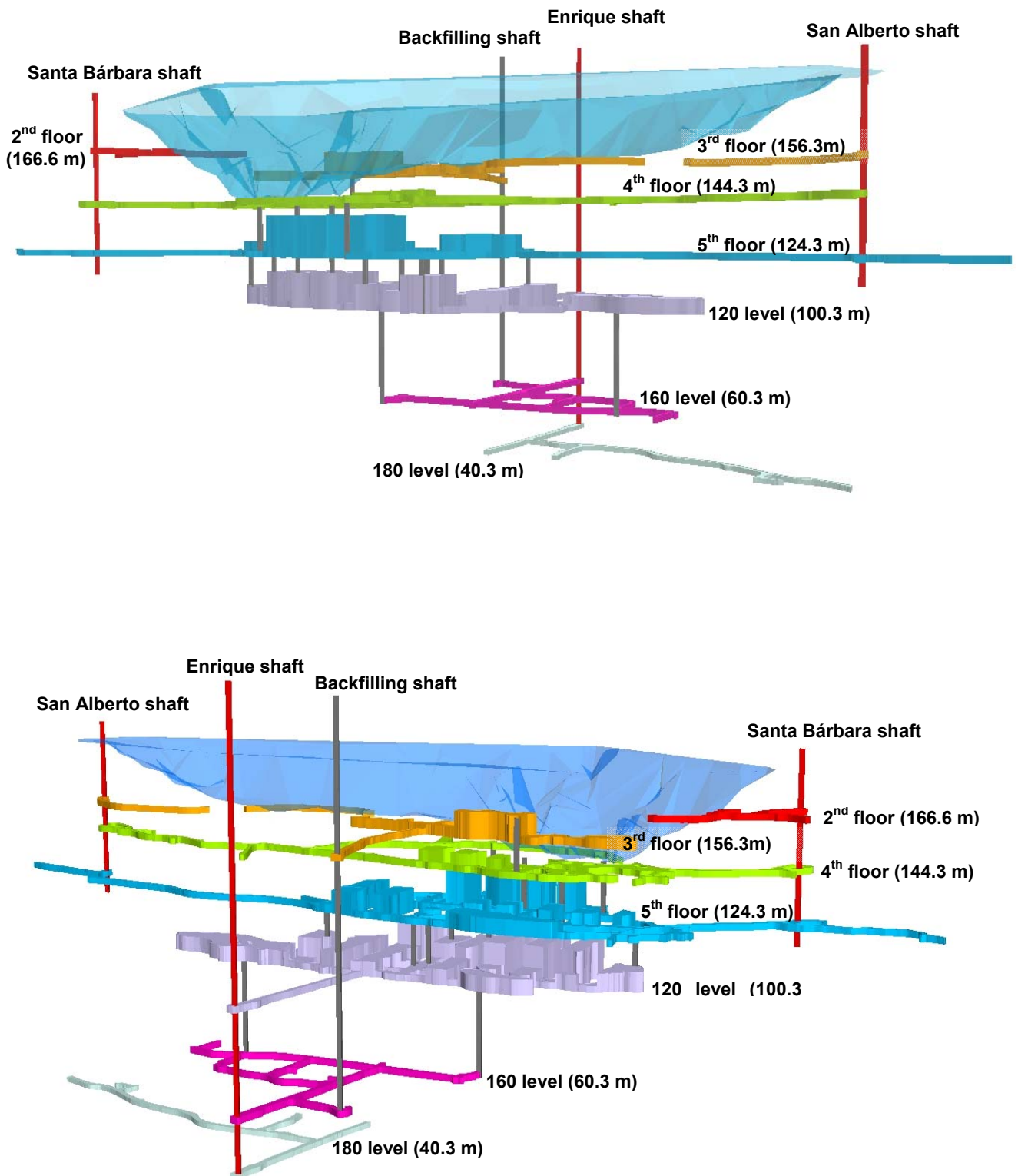
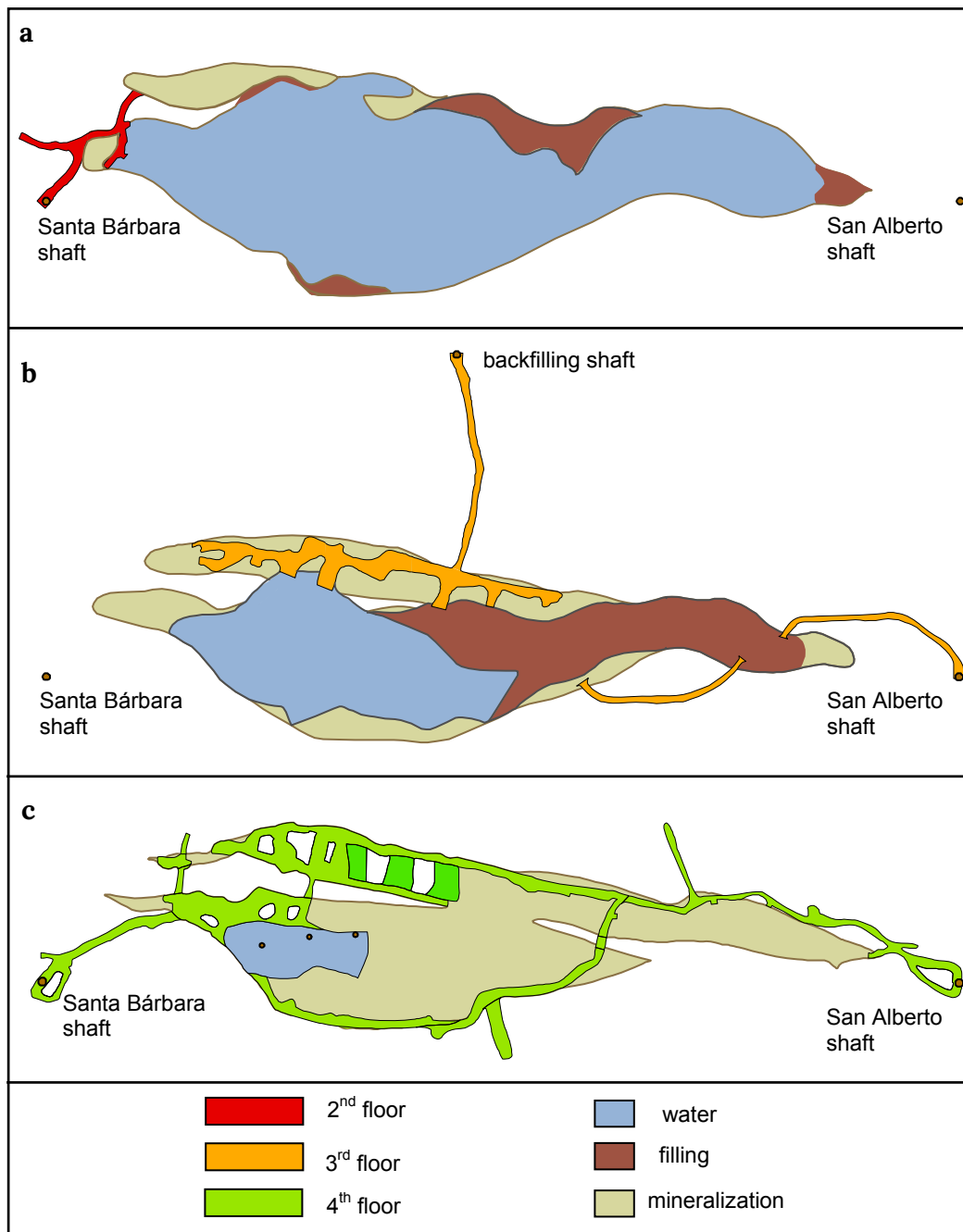


Figure 4.20. Different views of the general scheme of the pit lake-inner mining system.



**Figure 4.21.** Plans of the 2<sup>nd</sup> (a), 3<sup>rd</sup> (b) and 4<sup>th</sup> (c) floors.

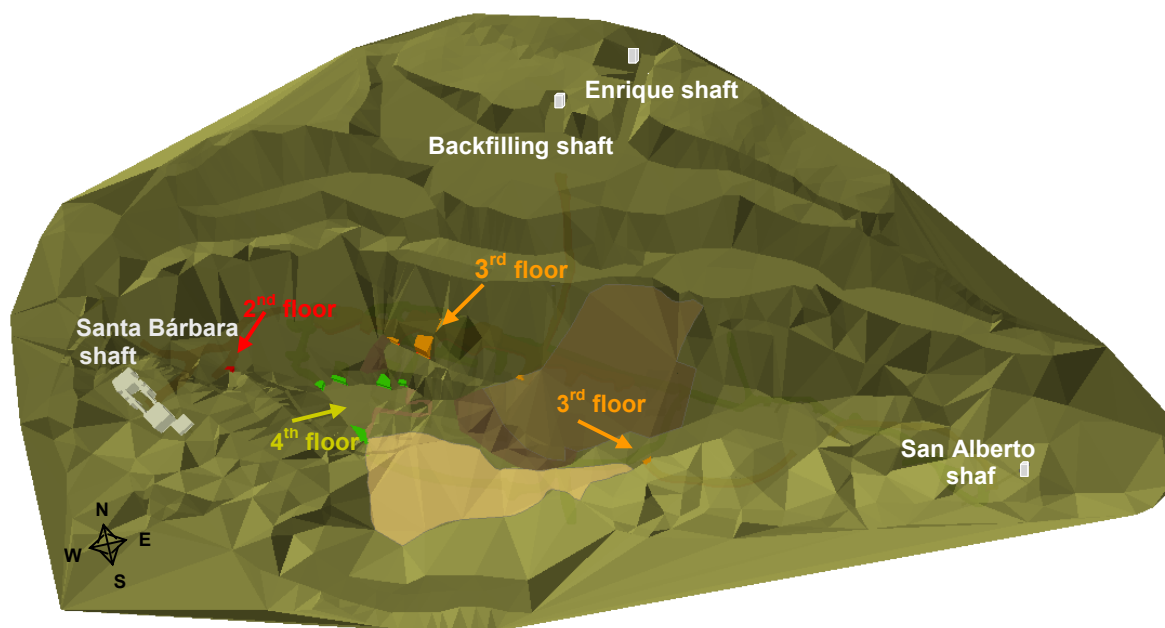
In a first stage of the mine exploitation (1875–1890), the ore extraction was made by opencast mining in benches and by inner galleries situated at the base of the benches (2<sup>nd</sup>, 3<sup>rd</sup> and 4<sup>th</sup> floor). The extracted mineral was carried outside by the shafts Santa Bárbara, San Alberto and the extinct shaft n° 3 located in the northern part of the pit. In 1890, the mining activity was suddenly interrupted due to frequent collapses of the pit wall benches, and also because of lack of funding for safety and maintenance operations. During the following years, the mining activity was merely focused on basic tasks such as cleaning and reconstruction of damaged structures.

The second stage of the mine exploitation started with the drilling of Enrique shaft in 1913. Since then, mining activity was exclusively conducted in the underground mine (5<sup>th</sup> floor and 120, 160 and 180 levels), and the ore extraction in the upper galleries and mine pit was stopped. The mining activity ended in February 1971. At this moment, pumping operations ceased and a flooding process started as a result of a continuous groundwater inflow (FMR-1971; FMR-1973).

The horizontal projections of the three levels directly connected to the mining pit are graphically represented in Figure 4.21. In the second floor (Fig. 4.21a), there is a short gallery stretch at the West side of the mine which communicates the pit and with Santa Bárbara shaft. The third floor (Fig. 4.21b) contains a gallery in the northern slope with rooms of 3 to 10 m height which connected to the backfilling shaft and to the open pit at three different points. A short gallery communicating San Alberto shaft with filling material in the pit, and the mining workings in the southern flank of the deposit was also present at this level. Finally, the fourth floor, situated at the pit basin bottom, was connected by three vertical shafts to the 5<sup>th</sup> floor which, in turn, communicated with the deeper underground levels at depths of 120, 160 and 180 m (Fig. 4.21c). This floor was exploited by rooms and pillars, and a peripheral gallery surrounding the mineralization connects both Santa Bárbara and San Alberto shafts with the pit.

#### Location of mining galleries connected to the water column

The water column is connected to inner mining activities by the 4<sup>th</sup> floor at the base of the lake, the 3<sup>rd</sup> floor situated just below the layer C (Figs. 4.20, 4.22 and 4.23) and the 2<sup>nd</sup> floor whose position exactly coincides with the location of layer B.



**Figure 4.22.** General view of the Cueva de la Mora mine: connections of the 2nd, 3rd and 4th floors to the mining pit.

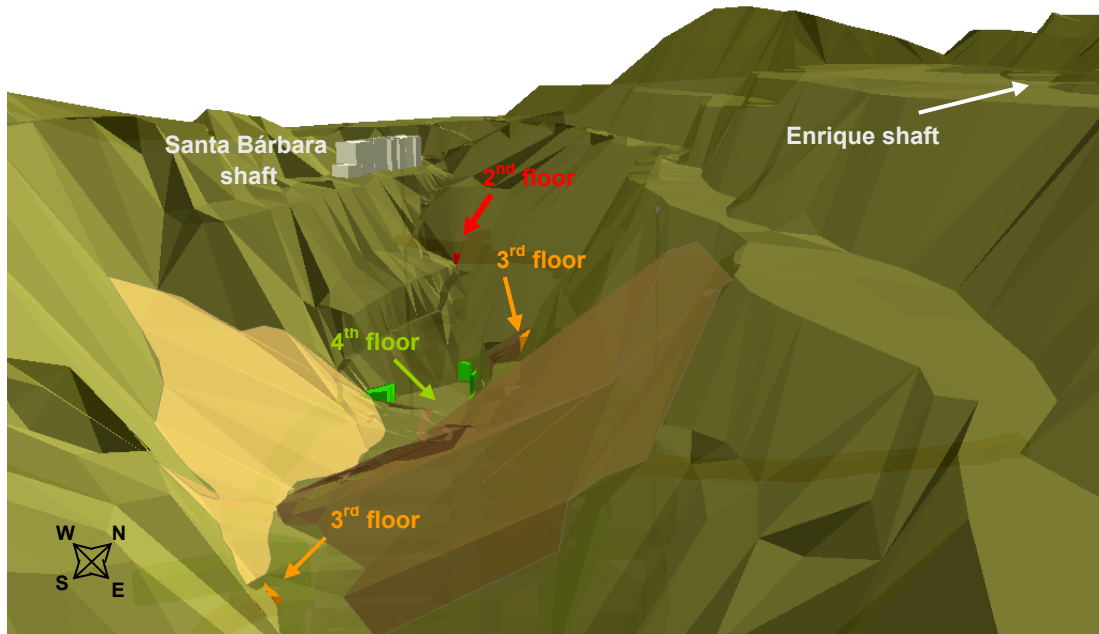


Figure 4.23. View of the western side of the Cueva de la Mora mine.

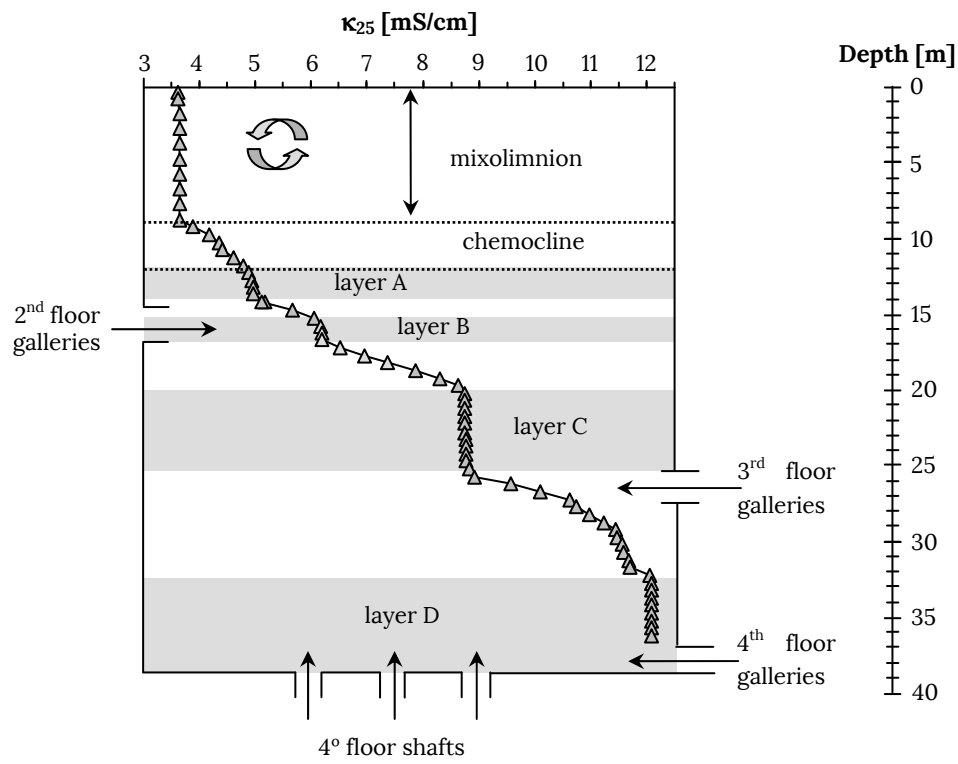
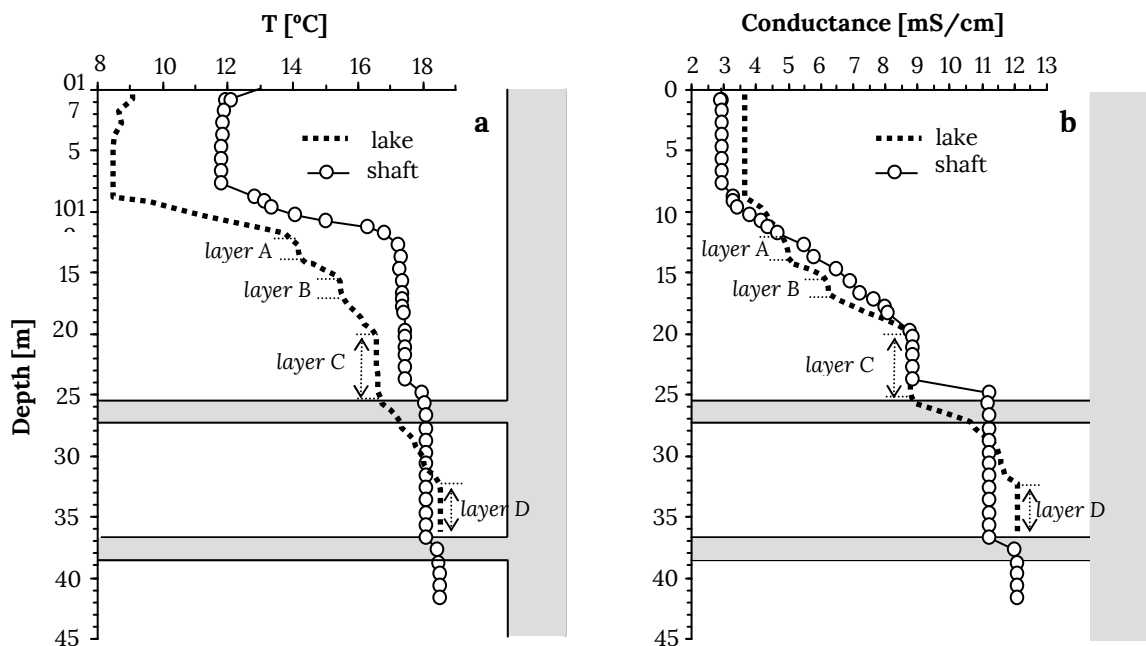


Figure 4.24. Location of the 2<sup>nd</sup>, 3<sup>rd</sup> and 4<sup>th</sup> mining floors in the water column.

Above the second floor, there is no mining gallery connecting with the pit and, therefore, we cannot establish any direct relation between the occurrence of layer A and the mining activity. This observation is important, since it reinforces the idea that layer A has been formed as a result of double diffusive convection.

Additional information about the stratification of the lake has been obtained by physico-chemical profiles conducted in San Alberto shaft, located to the East of the mine (Fig. 4.25). This shaft was the only one with good and safe accessibility that allowed measuring its water column with multiparametric probes. As shown in Figures 4.20-4.21, this shaft is connected to the lake at the 4<sup>th</sup> floor (lake bottom) and at the 3<sup>rd</sup> floor by a stretch of gallery. Its water column is also strongly stratified and seems to be deeply influenced by the position of the intersecting galleries. Three layers are distinguished according to the conductance profile (Fig. 4.25b): a layer D (located below the base of the lake in the 4th floor), a layer C-D (delimited by the position of the two galleries) and a layer C (whose upper limit coincides with that of the lake). The water parcel between layer C and the mixolimnion does not show any gallery and shows a continuous conductance gradient with no indications of layers B or A.



**Figure 4.25.** Comparison of the vertical profiles of (a) temperature (T) and (b) conductance at 25 °C ( $\kappa_{25}$ ) in the lake water column and in San Alberto shaft.

### Effects of the flooding process on the formation of the multi-layer stratification

The flooding process of Cueva de la Mora pit is difficult to deduce because of limited hydrogeological information (e.g., existing depressions of the groundwater level during the active life of the mine, further recovering of the phreatic level during the lake formation). It was a very complex process, not only for the different groundwater inlets, but also for the transient generation and dissipation of superficial

layers due to precipitation and evaporation process and succession of thermal stratification and mixing periods in the upper part of the water column as the water level was rising. However, some conclusions can be drawn from the current structure of the water body and the relative position of the layers with respect to mining galleries. Considering the low porosity and low hydraulic permeability of the host rocks (mostly volcanic rocks like tuffs and lava flows of rhyolitic to dacitic composition; Sánchez-España et al., 2002), we assume that the mine voids (galleries, rooms and shafts) acted as preferential conduits for the groundwater flow, somehow resembling the characteristic water flow in karstic aquifers. It is considered that once the water level intersected the height of a given mine gallery, it became a preferential water input to the lake. This gallery continued supplying water to the mine pit until another gallery situated in an upper level became active.

Following the previous assumptions, we hypothesized that the mine pit was initially filled by water from the deepest underground levels at the bottom basin (4<sup>th</sup> floor), forming the layer D. This water was very dense due to its very high sulphate and metal concentration resulting from an intense interaction with reactive pyrite exposed on the surface of galleries, chambers and pillars of the deepest levels. The water of layer D is very similar to the bottom water in San Alberto shaft below the lake bottom depth, with respect to conductance but also in terms of temperature (Fig. 4.25). These water bodies are in close contact with each other through the 4<sup>th</sup> floor gallery. The extension of layer D below the lake bottom depth in the shaft may confirm that layer D water came from the flooding of deeper mining levels. Just above the 4<sup>th</sup> gallery the shaft shows a less dense water layer suggesting that the depression cone located around this point favoured the filling of the shaft by lighter lateral water inputs (some degree of mixing with layer D should not be rejected).

Water inflows from the 3<sup>rd</sup> floor (Fig. 4.21b) can be responsible for filling the water column between layers C and D. These water inputs probably came from areas of different mineralization and probably had different composition, so that they would have sunk in the water column according to their respective density. This possibility would account for the existence of different slopes in the conductance profiles across this boundary layer (Figs. 4.3 and 4.25b).

The formation of layer B seems to be closely related with the inflows entering the pit through the intersection of the gallery from the 2<sup>nd</sup> floor (Figs. 4.20, 4.21 and 4.25). In contrast, the occurrence of layer A is not related to any connection with underground mining works and its formation seems to be more influenced by double diffusive convection, as described above.



## 4.6. Conclusions

The tritium concentrations have provided probable dates of formation of the different layers which closely match the available information from old mining reports situating the mine closure between 1971 and 1972. The oxygen and deuterium isotope composition of the different layers also reflects a marked and stable stratification, with an increasing evaporative influence towards the lake surface, and little groundwater input in the deep lake basin, consistent with the hydrological balance estimation. It is hypothesized that the pit lake reached hydrological equilibrium with respect to the local phreatic level at some moment after 1975; afterwards, the deep part of the pit lake appears to have remained virtually isolated and isotopically unmodified for the last 40 years.

The conclusions drawn from this study suggest that both the double diffusive convection process and the connection of the mine pit with the inner mining works have influenced the stratification of the lake:

- The connection of the mine pit with different levels of underground galleries seems to be the most critical aspect behind the development of the multi-layer structure which is presently observed in the monimolimnion of this pit lake. The stratification of the deeper waters seems to have resulted from the successive inflow of mine waters during the flooding process of the pit lake. The deepest layers (B, C and D) seem to be related with water inlets flowing through the 2<sup>nd</sup>, 3<sup>rd</sup> and 4<sup>th</sup> floors, respectively. This study highlights the importance of the original mine design in the future water quality and physical structure of pit lakes. In the absence of post-mining corrective measures, flooding of mine pits connected with inner workings may lead to strong gradients of water chemistry at depth. These observations are worth considering in future mine closure plans.
- On the other hand, double diffusive convection can be an important mechanism of salinity and heat transport driving the formation of density staircases in lakes, in agreement with previous studies. In Cueva de la Mora pit lake, this process seems to have triggered the occurrence of layer A in the upper part of the monimolimnion. This process seems to be favoured by the cooling of the mixolimnion during the last part of its turnover period.



# Chapter 5

## Biogeochemical processes in the water column (I):

# Bacterial sulphate reduction and sulphide precipitation

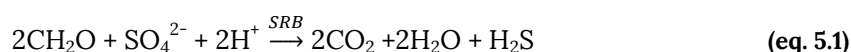
5.1 Introduction	125
5.2 Materials and Methods	127
5.3 Controls on the bacterial sulphate-reduction activity	130
5.3.1 Geochemical controls: pH and Eh	
5.3.2 Biological controls (I): primary production and carbon availability	
5.3.3 Biological controls (II): competitive effect of ferric reduction	
5.4 Biogenic sulphide precipitation	136
5.4.1 Composition of suspended particulate matter in the turbidity layer	
5.4.2 Composition and morphology of sulphide precipitates	
5.4.3 Chemical effects on water quality	
5.4.3.1 Effects on element concentrations	
5.4.3.1 Equilibrium saturation calculations	
5.4.3.2 Geochemical simulation	
5.5 Final remarks and conclusions	149

This chapter includes the main findings and results published in the paper by Diez-Ercilla M, Sánchez-España J, Yusta I, Wendt-Potthoff K, Koschorreck M,(2014):

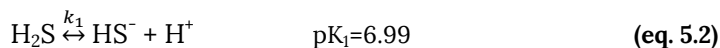
**Formation of biogenic sulphides in the water column of an acidic pit lake: Biogeochemical controls and effects on the trace metal dynamic.**  
Biogeochemistry, 121, 519-536.

## 5.1. Introduction

Bacterial sulphate reduction is the basis for several remediation strategies to remove acidity and metals (section 1.4.3; Chapter 1). Under anaerobic conditions, sulphate-reducing bacteria (SRB) oxidise organic compounds using sulphate as terminal electron acceptor and generating hydrogen sulphide (H<sub>2</sub>S) and alkalinity. The process is expressed by equation 5.1 where CH<sub>2</sub>O represents organic matter (Postgate, 1984):



If sulphate reduction occurs in acidic mine waters, metals (Cu, Cd, Pb, Zn, Fe) and metalloids (As) in solution will react with the biogenic hydrogen sulphide, precipitating as sulphides. The reactions involved in sulphide precipitation (Lewis, 2010) can be expressed as:



SRB can use different substrates like H<sub>2</sub> and low-molecular weight organic compounds (e.g. ethanol, formate, lactate, pyruvate, malate and succinate) which are known anaerobic fermentation products (Hao et al., 1996; Muyzer and Stams, 2008). Examples of sulphate reducers isolated from acid mine water include species belonging to the genus *Desulfosporosinus* (Johnson, 2003; Küssel, 2003; Rowe et al., 2007; Alazard et al., 2010; Meier et al., 2012), *Thermodesulfobium* (Meier et al., 2012) and *Desulfobacillus acidavidus* (Ñancucheo and Johnson, 2012).

The *in situ* stimulation of iron and sulphate reduction in acidic pit lakes can be promoted by *saprobization*, adding organic material as compost, manure or agriculture waste and by *eutrophication*, which involves the addition of nutrients to enhance the primary production using the autochthonous lake biomass as carbon source (Totsche et al., 2006). Although preliminary tests at laboratory scale showed promising results (Frömmichen et al., 2003; Fyson et al., 2006), the application of these saprobization and eutrophication technologies to pit lakes has found difficulties. Examples of this complexity are those of Berkeley pit lake, Butte (Montana, USA) (Geller and Schultze, 2013) or lake Ewington (Australia) (Lund et al., 2006). A major problem seems to be the preservation of reducing conditions to prevent the re-oxidation of biogenic H<sub>2</sub>S (Koschorreck et al., 2007, 2002; Geller et al., 2009), which is especially complicated in holomictic lakes (Brugam and Stahl, 2000).

In acidic pit lakes, bacterial sulphate reduction is normally described in sediment (Kleeberg, 1998; Koschorreck et al., 2003; Meier et al., 2004; Wendt-Potthoff et al., 2012) and, so far, the occurrence of H<sub>2</sub>S in the water column of acid pit lakes has rarely been observed. Formation of pelagic H<sub>2</sub>S has been reported in Waldsee and Lugteich lakes (Rücker et al., 1998), two very small, organic- and phosphorus-

rich pit lakes in the Lusatian district in Eastern Germany, and also, in the anoxic hypolimnion of the acidic Reservoir 29 in the Greene-Sullivan State Forest, Indiana (USA) (Gyure et al., 1987).

In Cueva the la Mora, during preliminary field investigations conducted in 2008 and 2009, we observed the occurrence of dissolved  $H_2S$  in the water column (Sánchez-España et al., 2009). Besides, this lake shows a relatively high nutrient content (Section 3.3.7; Chapter 3) that has triggered an intense primary production in its photic part. The presence of planktonic and benthic SRB in the lake has been reported by Wendt-Potthoff et al. (2012). This presence has been later confirmed by Falagán et al. (2014), who have identified *Desulfomonile* sp. at a water depth of 10.5 m (i.e., immediately below the redoxcline) and *Desulfosporosinus* sp. in deep basin sediments at depths of 38 m. Hence, Cueva de la Mora offers an excellent opportunity to improve our knowledge on BSR studying a lake where this process occurs spontaneously.

The goal of this work was two-fold:

- To identify the major biotic and physico-chemical controls on the formation of sulphide precipitates in the water column of this lake.
- To evaluate the geochemical implications of this process on the water quality.

To achieve these objectives, the water column has been studied by spatially resolved samplings and detailed chemical analyses, physico-chemical profiling and geochemical modelling; and the suspended particulate matter (SPM) forming the turbidity has been chemically and mineralogically characterized. Because of the high metal content and ionic strength of this lake, our results may be useful for refining and implementing remediation biotechnologies of acidic mine water based on this process.

## 5.2. Materials and methods

### 5.2.1. Physico-chemical profiles

Vertical profiles of pH, oxidation-reduction potential (ORP), temperature (T), dissolved oxygen (DO), electrical conductivity at 25 °C, turbidity and chlorophyll-a concentration were registered with DS5 and MS5 datasondes (Hydrolab©, Hach) along different campaigns. A detailed description of these field procedures is provided in section 3.2.3 (Chapter 3). H<sub>2</sub>S concentration across the water column was measured *in situ* with a H<sub>2</sub>S-microsensor (Sea & Sun Technologies, Trappenkamp, Germany) automatically registering at depth intervals of 0.1 m. This profile was taken on 6<sup>th</sup> September 2011.

### 5.2.2. Water sampling and chemical analyses

Ordinary (m-scale) water sampling was conducted with either vertical (2.2 L, BetaPlus; Wildlife Supply Company) and horizontal (5 L, Van Dorn; KD Denmark) sampling bottles. Higher resolution (cm-scale) samplings were performed across the transitional chemocline and the turbidity layer with a syringe-sampling system specially constructed at UFZ following details given by Rogozin and Degermendzhi (2008) (Fig. 5.1).



**Figure 5.1.** Syringe-sampling system constructed for the detailed sampling of the chemocline.

The water samples for chemical analyses were filtered on site with 0.45 µm cellulose membrane filters (Millipore®), stored in 125 ml-polyethylene bottles, acidified with concentrated HNO<sub>3</sub> and refrigerated during transport. All the water samples were analyzed in the IGME laboratories by atomic absorption spectrometry (AAS) for Fe, Cu, Mn, and Zn by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-AES) for S, using a Varian Vista MPX, and by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) for Cd, Ni, Pb, Sb, Tl, Th and U, following the specifications described in Section 3.2.6 (Chapter 3).

Total organic carbon and sulphide content in the water samples were measured spectrophotometrically. These chemical analyses were carried out within less than 24 h after sampling and using a portable UV-VIS DR2800 spectrophotometer and appropriate cuvette tests (Hach Lange, Düsseldorf, Germany): LCK 385 (3–30 mg/L C) and LCK 653 (0.1–2 mg/L S<sup>2-</sup>). A detailed description of the TOC procedure is provided in Section 3.2.5 (Chapter 3).

### **5.2.3. Chemical and mineralogical study of suspended particulate matter (SPM)**

#### **Suspended particulate matter retained in filters**

Water samples were systematically taken at two different depths corresponding to the turbidity maxima (approx. 10 m and 18.5 m) and filtered with a manual suction kit using 0.45 µm cellulose membrane filters (Millipore®). The saturated filters were thoroughly washed with MilliQ water to avoid the formation of sulphate salts. Small sections of 5 x 5 mm of the filter paper were carbon coated and studied by scanning electron microscopy coupled to energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDS) at the SGIker facilities of the University of the Basque Country (UPV/EHU) using JSM-6400 and JSM-7000F microscopes (JEOL) in backscattered electron (BSEI) and secondary electron imaging (SEI) modes. Considering the matrix effect of the cellulose filter, we excluded the carbon content from the total molar composition given by EDS analyses. Transmission electron microscopy (TEM, Philips CM200) was also used after dispersion of the SPM in ethanol and directly placing a drop of the solution in a copper grid.

The detailed vertical variation of SPM mass and composition across the turbidity layer was also studied by collecting particulates onto silica filters (Whatman GF/F 47 mm). Volumes of 750–1460 mL of water samples from different depths were filtered with pre-weighed (for mass determination) and pre-combusted silica filters (Fig. 5.7). The amount of total carbon, total nitrogen and total sulphur in the samples was measured by a CNS analyser (Vario-EL cube, Elementar) at the UFZ-Helmholtz Centre for Environmental Research Laboratory. These filters were also analyzed by wavelength dispersive X-ray fluorescence (WDXRF) using a PANalytical Axios Advanced PW4400 XRF spectrometer at the SGIker Facilities (UPV/EHU).

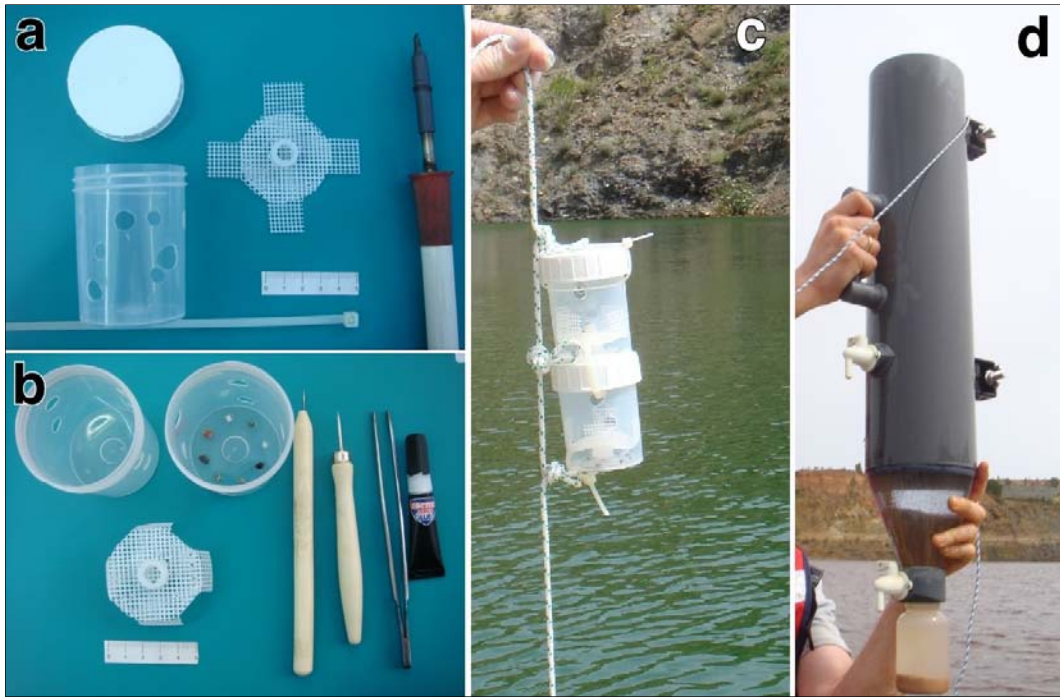
#### **Suspended particulate matter retained in traps**

Two types of traps were installed at depths of 11 m and 19 m:

- a) A trap specially designed for fine chemical precipitates (Figs 5.2a, b and c) was deployed to 11 m depth in July 2011 and retrieved in February 2012. The technical details and methodology used for these sampling devices can be found in (Yusta et al., 2011).
- b) A standard model of sediment trap made by HYDRO-BIOS (GmbH, Kiel-Holtenau, Germany) (Fig 7.2d) was deployed to 19 m depth in March 2010 and retrieved in February 2011. It has a collecting area of 150 cm<sup>2</sup>, a cylinder length of 56 cm and a 250 ml polyethylene collecting bottle with a screw cap.



The electronic microscopic study of SPM retained in these traps was performed by the same techniques mentioned before.



**Figure 5.2.** Precipitation trap manufacturing with detailed holder and plastic net (a), mineral seeds mounted in the holder (b), aspect in the field prior to deployment (c). Sediment sample recovered from a sediment trap (d). Pictures taken from Yusta et al. (2011).

#### 5.2.4. Particulate size

The granulometric distribution of the SPM was determined in water samples taken from the turbidity maximum in July 2011 (cool-preserved and stored in the dark) by a laser diffraction particle size analyzer (LS 13 320 MW, Beckman Coulter Inc.) at UPV/EHU, using the Aqueous Liquid Module.

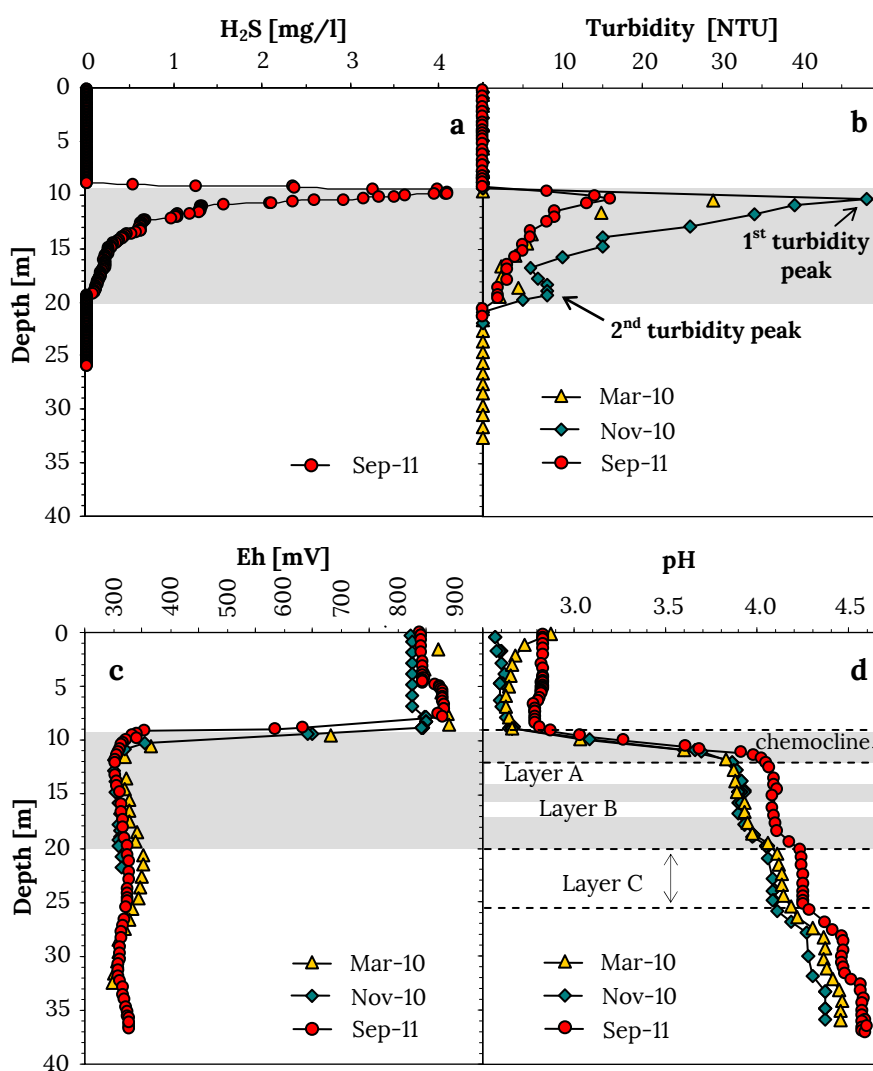
#### 5.2.5. Geochemical modelling

The program PHREEQC Interactive Version 3.0.5-7748 (Parkhurst and Appelo, 2013) was used for the calculation of ionic activity and chemical speciation of dissolved species, theoretical Eh based on the  $\text{HS}^-/\text{SO}_4^{2-}$  redox couple and saturation index of sulphide minerals. All the calculations were conducted using the WATEQ4f thermodynamic database with the exception of the solubility product for millerite. We used the value of  $\text{Log } K = -5.6$  given by MINTEQA4v database for  $\text{NiS}$  ( $\beta$ ) precipitation.

### 5.3. Controls on the bacterial sulphate-reduction activity

#### 5.3.1. Geochemical controls: pH and Eh

According to the  $\text{H}_2\text{S}$  and turbidity profiles, the biogenic sulphide precipitation layer is restricted to a specific depth interval (Fig. 5.3). The occurrence of  $\text{H}_2\text{S}$  is always detected at the lower part of the redoxcline, starting with a maximum concentration (4 mg/L in September 2011) that progressively decreases to near-zero values at around 20 m depth (Fig. 5.3a). In the same depth interval (10–20 m), a turbidity layer is evidenced in the vertical profiles (Fig. 5.3b). As discussed below, this turbidity layer is mainly formed by sulphide precipitates and biomass, and essentially follows the same shape of the  $\text{H}_2\text{S}$  profile. In periods with very intense turbidity (e.g. November 2010), a second peak of turbidity appears at the interface between layers B and C.



**Figure 5.3.** Vertical profiles of selected parameters in Cueva de la Mora pit lake: **(a)**  $\text{H}_2\text{S}$  concentration determined in situ by a  $\text{H}_2\text{S}$  selective sensor, **(b)** turbidity in nephelometric turbidity units (NTUs), **(c)** redox potential (Eh) and **(d)** pH. The shaded area marks the limits of the biogenic sulphide precipitation layer.

The pH and Eh values measured in this layer do not correspond with the values commonly described in the literature for BSR environments (Figs. 5.3c-d). For a long time, it has been considered that BSR activity was limited to slightly acidic to near-neutral systems (with pH>5.5) and the detection of this process in net acidic environments was usually ascribed to the existence of higher pH microniches (Hao et al., 1996). More recently, however, significant evidence has been found which supports that sulphate reduction is possible at pH<5 (Koschorreck, 2008) and carbon limitation and/or competition with other bacterial groups (especially with Fe(III) reducers) seem to be the main reasons to explain the low or absent sulphate reduction activity in certain acid environments (Koschorreck et al., 2003). Sulphidogenesis has been already demonstrated to occur in moderately acidic (Bijmans et al., 2009) to highly acidic conditions (Kimura et al., 2006; Nancuqueo and Johnson, 2012). The pH of the sulphidic layer in Cueva de la Mora ranges from 3.0 (lower limit at 10 m depth) to 3.8-4.3 (upper limit, at 20 m depth). This finding represents new evidence supporting that BSR is viable in nature at low pH.

Besides, the high Eh values measured in this lake (from 400 to 350-300 mV; Fig. 7.3c) are striking because sulphate reduction is usually associated with low Eh values below 100 mV (Wetzel, 2001) and most commonly negative values (Connell and Patrick, 1968). However, the Eh values of the studied system seemed to be governed by the  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  redox couple (Linberg and Runnels, 1984; Nordstrom, 2000) and thus provides a good proxy to the  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  ratio (section 3.3.5; Chapter 3). Accordingly, the redoxcline delimits the transition between ferric-rich to ferrous-rich conditions. The Eh profiles show that the turbidity peak appears at the end of the redoxcline, exactly when the Eh value falls below 400 mV, indicating that all the iron in solution is in ferrous form. This is coherent since  $\text{Fe}^{3+}$  is a strong oxidant and thus incompatible with free  $\text{H}_2\text{S}$  in solution.

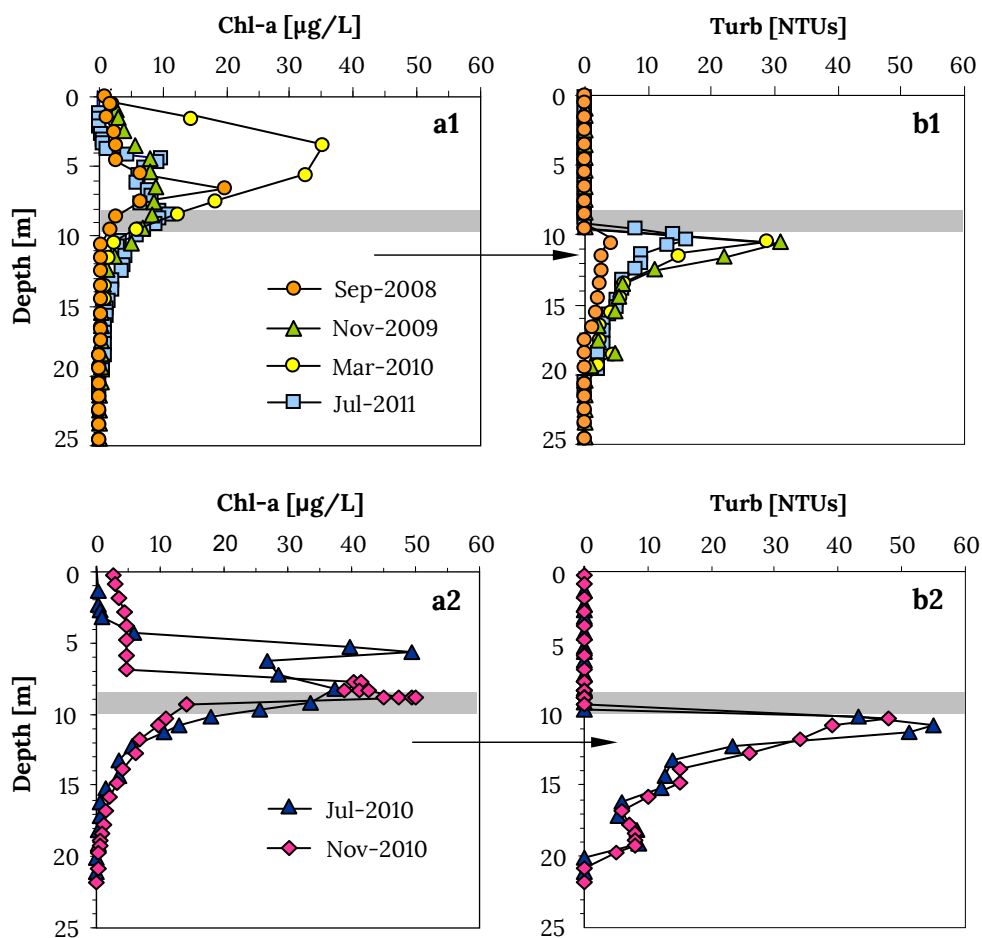
### 5.3.2. Biological controls (I): primary production and carbon availability

Turbidity intensity varies along the year (Fig. 5.3b). High turbidity values are usually associated with high chlorophyll-a concentrations close to the redoxcline (Fig. 5.4). This is consistent with algae being the carbon source for BSR. Chlorophyll-a peaks are attributed to mixotrophic organisms like *Chlamydomonas* sp. (which are able to cope with the low intensity of photosynthetically active radiation, PAR, recorded at this depth) and/or the accumulation of biomass from shallower areas (Sánchez España et al., 2009; Wendt-Potthoff et al., 2012).

The lower values of turbidity (4 NTUs) were measured in September 2008 (Fig. 5.4b1). At that moment, the photosynthetic activity was limited to a weak chlorophyll-a peak of 20  $\mu\text{g}/\text{l}$  located in the hypolimnion at around 6 m depth (Fig. 5.4a1), which means that little amount of organic carbon was available for the underlying SRB. This was reflected in a low turbidity of only 4 NTUs. Conversely, in the campaigns of November 2010 and July 2010 the chlorophyll-a concentration near the redoxcline reached values approaching 50  $\mu\text{g}/\text{L}$  (Fig. 5.4a2), which implies a more important biomass and thus a higher input of organic carbon. In these periods, the maximum turbidity values were 48 and 55 NTUs, respectively

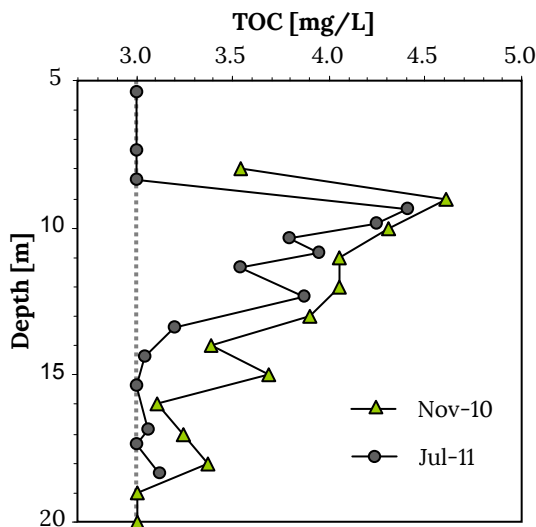
(Fig. 5.4b2). A similar relation between the location and intensity of the photosynthetic activity of *Chlamydomonas acidophila* and the  $H_2S$  production has been reported in the acidic Reservoir 29 (Gyure et al., 1987).

The comparison of the results obtained in November in consecutive years reveals that neither the chlorophyll-a distribution nor the turbidity distribution follow a seasonal pattern. In November 2010, it was recorded the highest values for turbidity and chlorophyll-a, while in November the previous year, chlorophyll-a did not exceed  $9 \mu\text{g/L}$  and the turbidity was 30 NTUs.



**Figure 5.4.** Vertical profiles of (a) chlorophyll-a (Chl-a) and (b) turbidity (Turb) at different field campaigns: (1) September 2008, November 2009, March 2010 and July 2011 (low turbidity) and (2) July 2010 and November 2010 (high turbidity). The shaded area marks the vicinity of the redoxcline.

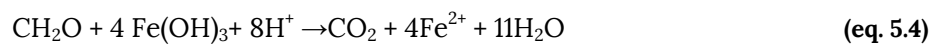
The dominantly algal source for the carbon used by SRB is also suggested by profiles of total organic carbon (TOC) obtained in November 2010 and July 2011 (Fig. 5.5), which show maximum concentrations ( $\sim 4.5 \text{ mg/L}$  TOC) below the photosynthetic zone and near the turbidity maximum. The decreasing pattern of TOC content with depth is suggestive of consumption by bacterial metabolisms.



**Figure 5.5.** Vertical distribution of total organic carbon (TOC) throughout the biogenic sulphide precipitation layer in November 2010 and July 2011. Dotted line marks the detection limit.

### 5.3.3. Biological controls (II): competitive effect of ferric reduction

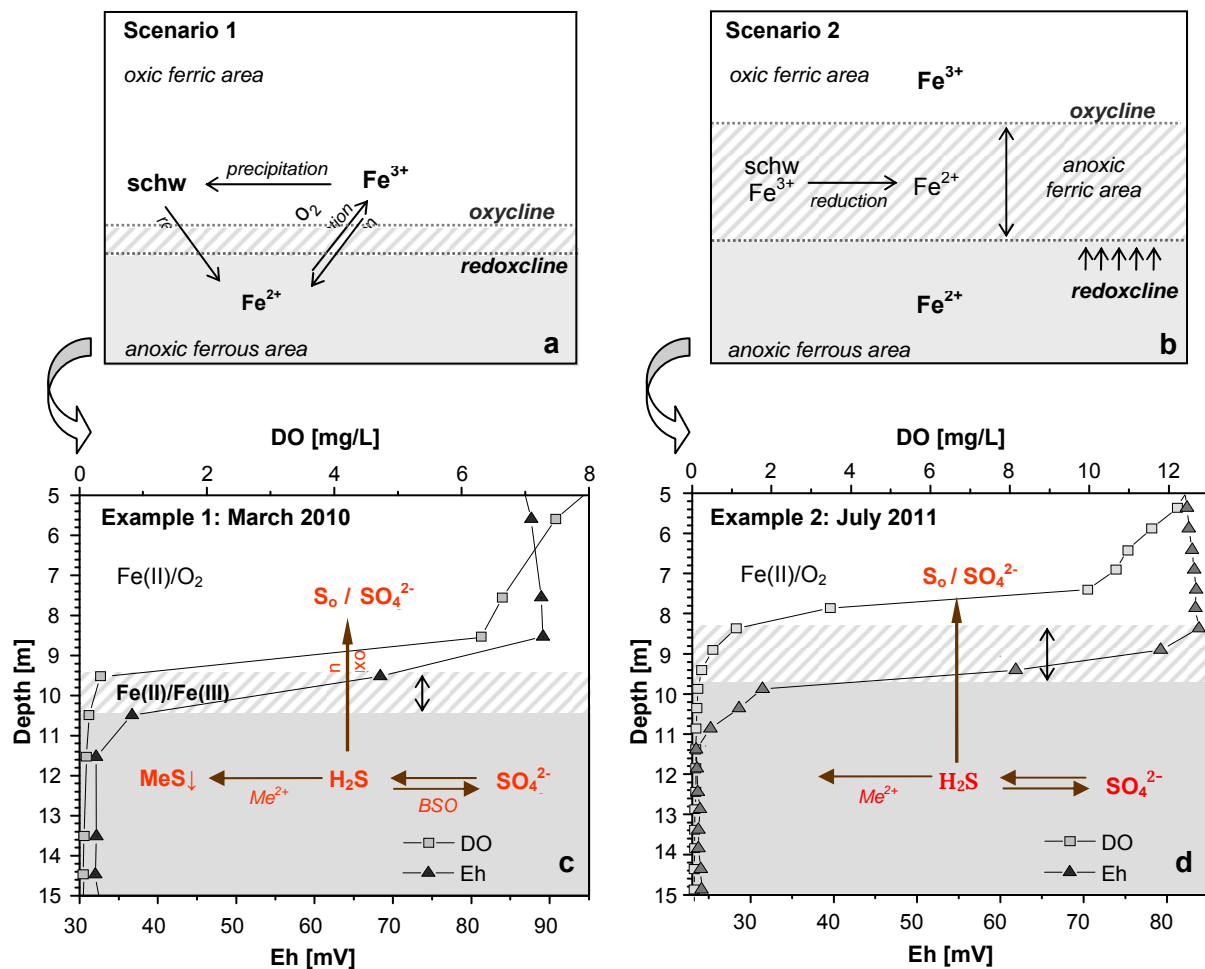
An important factor limiting the growth and metabolic activity of SRB is the presence of iron-reducing bacteria (Lovley and Phillips, 1986) which compete for the available organic carbon (eq. 5.4):



In Cueva de la Mora, Fe(III) reduction takes place immediately above the BSR layer (Diez-Ercilla, 2010). Fe(III) reducers may limit sulphate reduction by competing sulphate reducers for the electron donor if the latter is limiting (Lovley 1987, 1991; Blodau and Peiffer, 2003). An important development of Fe(III) reduction means higher carbon consumption and a diminished carbon input for the planktonic SRB. We hypothesize that a sharper redoxcline (thus, a shorter distance between the redoxcline and the oxycline) diminishes the extent of the Fe(III)-reductive zone, thus minimizing the carbon loss for the SRB. This concept is illustrated in Figure 5.6, where two different scenarios (depending on the penetration depth for both  $\text{O}_2$  and Fe(III)) are shown:

- In the first one, (Fig. 5.6a), redoxcline and oxycline are close to each other, which occurs during the turnover period of the mixolimnion (or in the stratification period if there is a strong development of photosynthetic activity supplying oxygen near the chemocline). In this situation, ferrous iron oxidation proceeds, Fe(III) precipitates as schwermannite and the reduction of Fe(III) takes place under sub-oxic conditions (Johnson and Bridge, 2002). This situation is exemplified by the March 2010 campaign (Fig. 5.6c), when Fe(III) reduction seemed viable in a narrow band of around 1.2 m thickness (9.2-10.4 m depth).
- In the second scenario (Fig. 5.6b), there is a greater distance between the oxycline and the redoxcline. This situation occurs during the period of mixolimnetic thermal stratification (as long as

no oxygen supply takes place near the chemocline) and the bottom of the hypolimnion becomes anoxic. Here the oxidation of ferrous iron is not feasible because there is not a direct contact between  $O_2$  and  $Fe^{2+}$ . As an example, in July 2011 (Fig. 5.6d), the oxycline was located at a depth of 8.2 m and this resulted in a substantial thickening of the Fe(III) reductive zone, which in turn favours a higher carbon consumption.



**Figure 5.6.** Schematic representation of major biogeochemical processes operating at Cueva de la Mora chemocline under two different situations: (a) oxycline and redoxcline are close, (b) there is a distance between the two gradients. Variation of Eh and dissolved oxygen along the chemocline in March 2010 (c) and July 2011 (d) are shown to illustrate these two different scenarios. BSR, bacterial sulphate reduction; BSO, bacterial sulphide oxidation; MeS, sulphide precipitate; schw, schwertmannite.

The measured concentration of  $H_2S$  will therefore be the net result of the dissimilatory sulphate reduction process minus (i) the amount of  $H_2S$  consumed by bacterial and chemical sulphide re-oxidation, (ii) the quantity of  $H_2S$  removed by metal sulphide precipitation, and (iii) the vertical diffusive transport (Fig. 5.6). This balance is not homogeneous throughout the year.

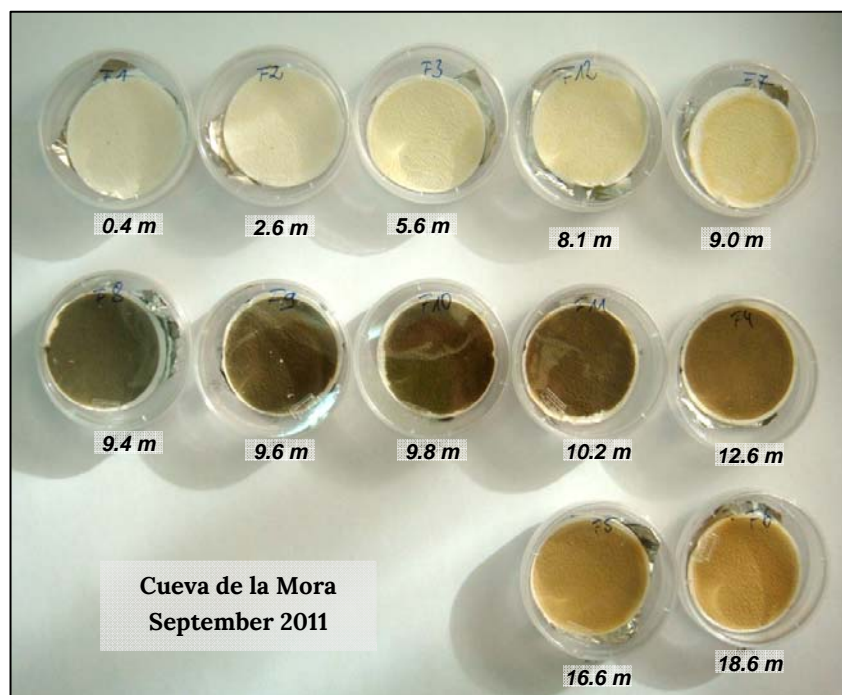
The redoxcline marks the upper limit of the sulphide layer zone. When redoxcline and oxycline are very close (Fig. 5.6a,c), H<sub>2</sub>S can be re-oxidized by O<sub>2</sub> and/or Fe(III). However, when there is a distance between the oxycline and the redoxcline (Figs. 5.6.b,d), Fe(III) is the oxidizing agent for H<sub>2</sub>S. In both situations, the H<sub>2</sub>S stability limit will be always marked by the aforementioned Eh value of 400 mV separating the Fe(III)-free from the Fe(III)-containing water.

The water parcel where SRB are metabolically active cannot be precisely delimited with the available data. A first hypothesis envisages a BSR reaction front at the end of the redoxcline along with a downwards diffusion of H<sub>2</sub>S. Another option is that BSR takes place along the whole turbidity layer and BSR activity diminishes as a result of a progressive decrease in both the quantity and quality of available organic carbon with depth (Fig. 5.5).

## 5.4. Biogenic sulphide precipitation

### 5.4.1. Composition of suspended particulate matter in the turbidity layer

The SPM recovered from the BSR layer is usually a very fine-grained precipitate of dominantly sulphidic composition which appears as black-dark brown to ochre in color either in the aqueous suspension and in the filter paper (Fig. 5.7).

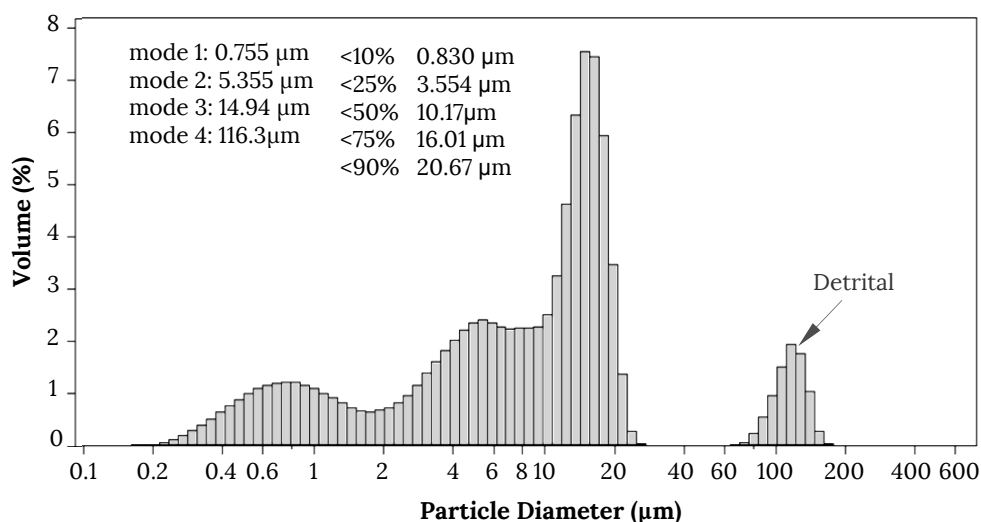


**Figure 5.7.** Collection of filters saturated with suspended particulate matter from different depths obtained in September 2011. Filters from 9.6 to 18.8 m depth correspond to the turbidity layer.

Particle size analyses carried out by laser diffraction revealed a heterogeneous distribution of particle diameters at the maximum turbidity depth (Fig. 5.8). Four different populations can be distinguished:

- A first group with diameters between 60 and 200  $\mu\text{m}$  which has been mainly ascribed to detrital particles (fine sand, comprising quartz, silicates and pyrite).
- A second group with diameters of 10–25  $\mu\text{m}$  seems to correspond to a mixture of algal filaments, diatoms, Fe(III) and sulphide aggregates and detrital particles (silt).
- A third group with diameters of 3–8  $\mu\text{m}$  was mostly made of fine-grained Fe(III) precipitates, some well crystallized sulphides and bacterial cells.
- Finally, a fourth group with much smaller (sub-micron) diameters is ascribed to the fine-grained biogenic sulphide precipitates along with some clays.





**Figure 5.8.** Particulate size distribution at the maximum turbidity depth. Measurements performed by a LS 13 320 particulate size analyser from Beckman Coulter Inc, with a universal liquid module (mean of several runs.)

The variation of the elemental composition of SPM across the turbidity layer (Fig 5.7) has been analyzed by several methods, which have reported complementary and valuable information about the biogeochemistry of the BSR layer:

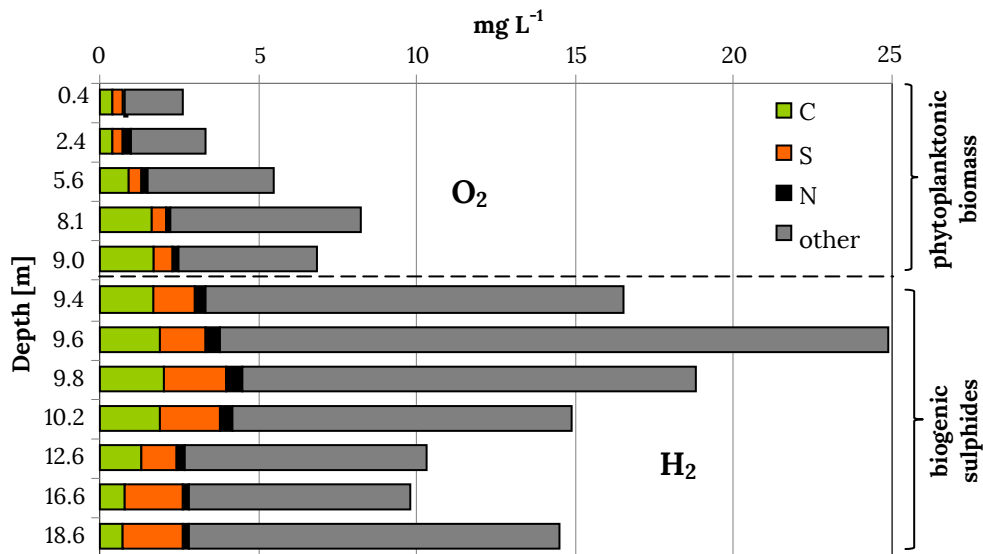
#### Elemental analyzer

The vertical distribution of C, N and S (Fig. 5.9) shows a marked increase of the SPM total mass at a depth of 9.4 m (abrupt change from 2.5-7 mg/L in the oxygen-rich mixolimnion to 16-25 mg/L in the first peak of the turbidity layer). After this first peak, the total mass of SPM decreases with depth, and increases again at 18.8 m depth coinciding with the position of the second turbidity maximum. The carbon and nitrogen content of the SPM in the turbidity layer are notably increased with respect to the mixolimnion, which points to an accumulation of organic matter in this area. The sulfur content is also considerably increased in SPM below 9.0 m, which is coherent with the appearance of metal sulphides. The large abundance of elements other than C, S and N in these samples indicates an increased metal content, as discussed below.

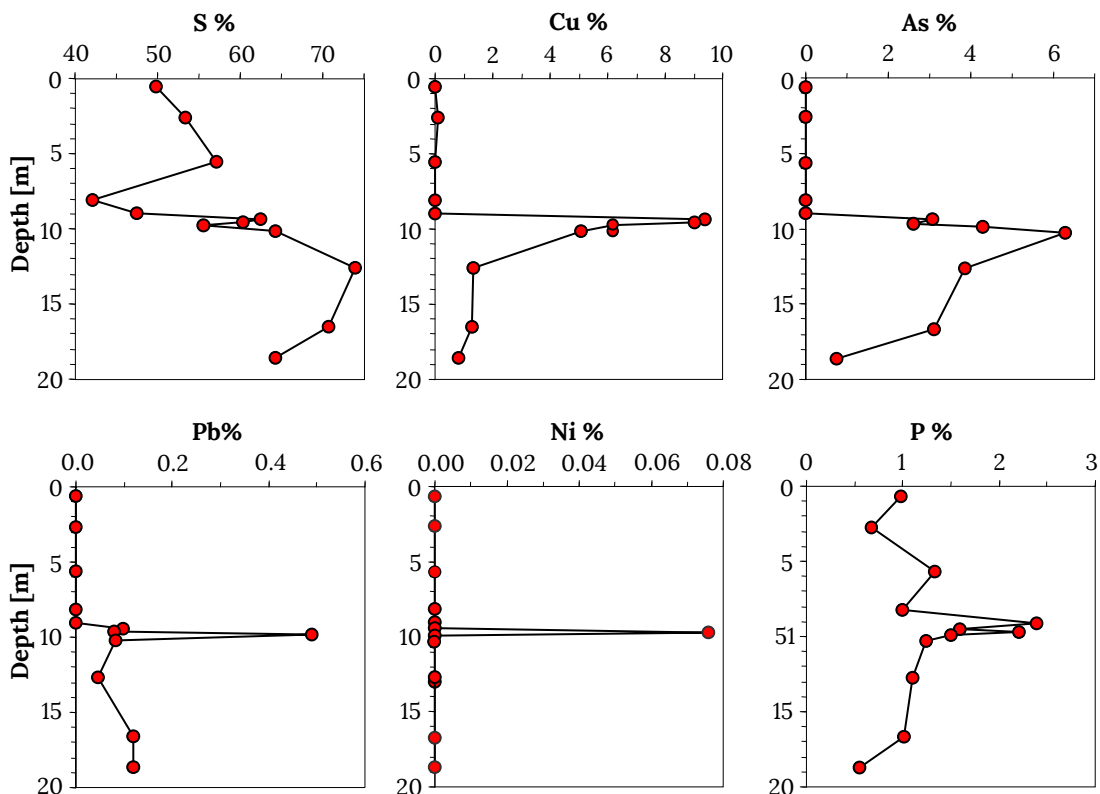
#### X-ray fluorescence

The XRF analyses on SPM-saturated filters revealed the vertical evolution of metal content in the suspended particles across the BSR layer (Fig. 5.10). The total sulphur content abruptly increases when entering the BSR layer, and reflects the formation of metal sulphides at the “reaction front” near 10 m depth. The phosphate content also shows a maximum at 10 m depth, coinciding with the N and C maxima (Fig. 5.9), which again points to an increased content of organic matter available for the SRB. The sharp increase in the contents of Cu, As, Pb and Ni (from near-zero background values to variable molar % units at a depth around 10 m) confirms the chemical nature of the sulphides formed in this layer. Although it is not evident from Figure 5.10 the exact depth at which these metals show a maximum

concentration in the SPM slightly differ (e.g., 9.4 m for Cu, 9.8 m for Pb and Ni, 10.2 m for As).



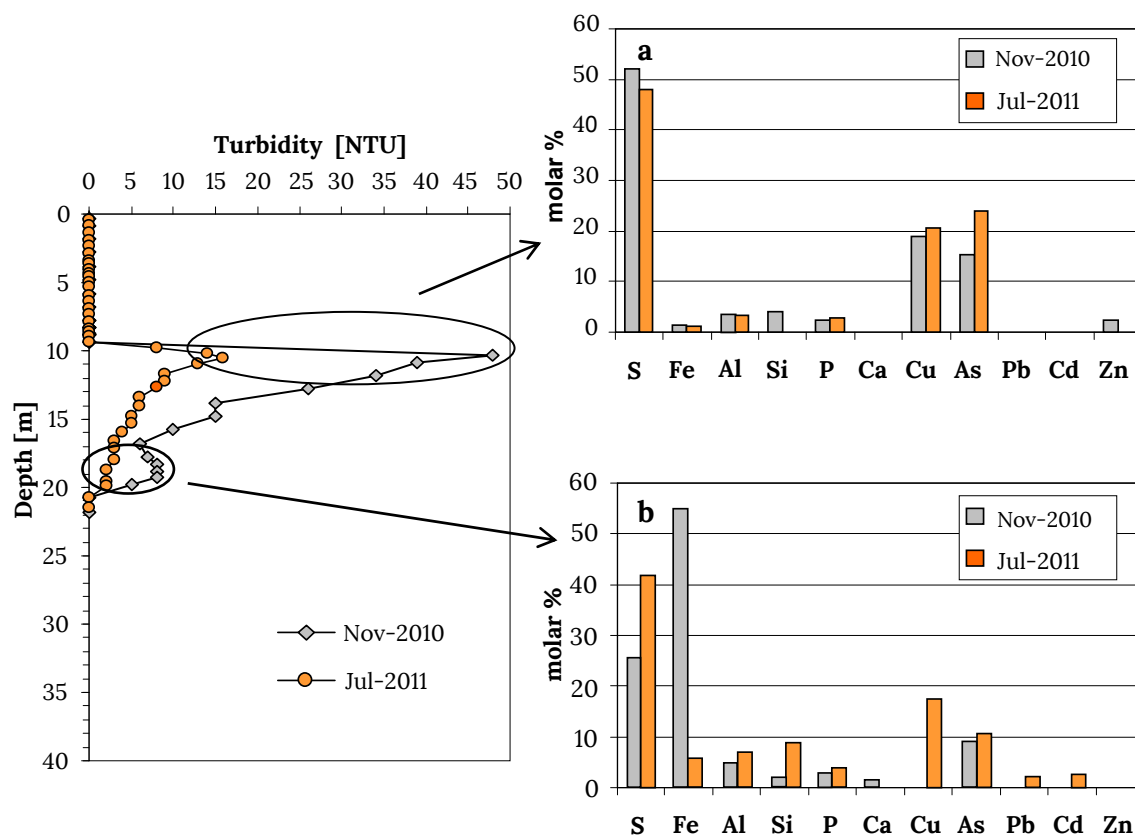
**Figure 5.9.** Variation of carbon (C), sulphur (S), nitrogen (N) and residual (other) concentration in the suspended particulate of the turbidity layer and other depths (data from September 2011).



**Figure 5.10.** Variation of S, Cu, As, Pb, Ni and P concentration (in molar %) in the SPM along the turbidity layer. Results from XRF Semi-quantitative analysis of the particulate matter retained in silica filters taken at different depths (same as in Figure 5.9).

A comparison of bulk metal concentrations observed in SPM at the two turbidity peaks is illustrated in Figures 5.11 and 5.12 for two different campaigns. The results from November 2010 are indicative of a period of intense turbidity, while the data obtained in July 2011 correspond to lower turbidity conditions.

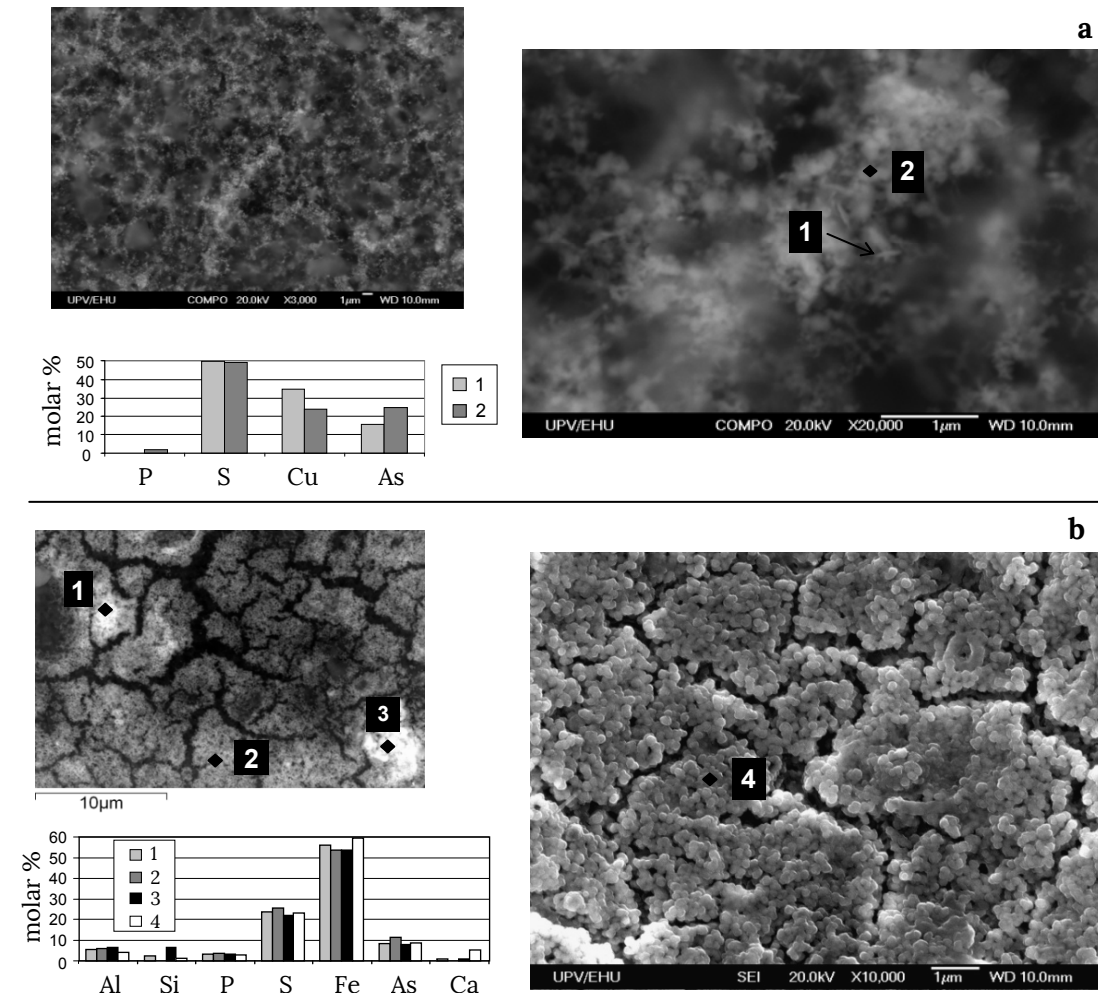
The SEM-EDS results for the first peak (10 m) show a composition dominated by S (approaching 50 molar %), Cu (20 molar %) and As (15-25 molar %). This composition suggest the widespread presence of Cu and As sulphides in the SPM. The only seasonal difference which is worth noting is a significant Zn enrichment in November 2010. SEM images from this zone of maximum turbidity (Fig. 5.12a) show bright areas (higher atomic number) which correspond to aggregates of small particles of copper and arsenic sulphides scattered into an organic- and mineral-rich matrix. Some of these copper sulphide grains show a cross-shaped morphology.



**Figure 5.11.** SEM-EDS semi-quantitative analyses of SPM retained in cellulose filters at (a) the first maximum turbidity peak, and (b) the second maximum turbidity peak, in two different seasons (November 2010 and July 2011).

In contrast, the composition of the SPM at 19 m depth showed a marked difference between both campaigns. In July 2011, the composition of the second turbidity peak was similar to that of the first peak with a slight increase in the Cd and Pb contents. However, the suspended particles recovered in November 2010 showed a remarkably different composition dominated by iron, sulphur and minor As. The average S/Fe<sub>molar</sub> ratio of this filtrate ( $\approx 2.2$ ) is intermediate between those of schwertmannite and

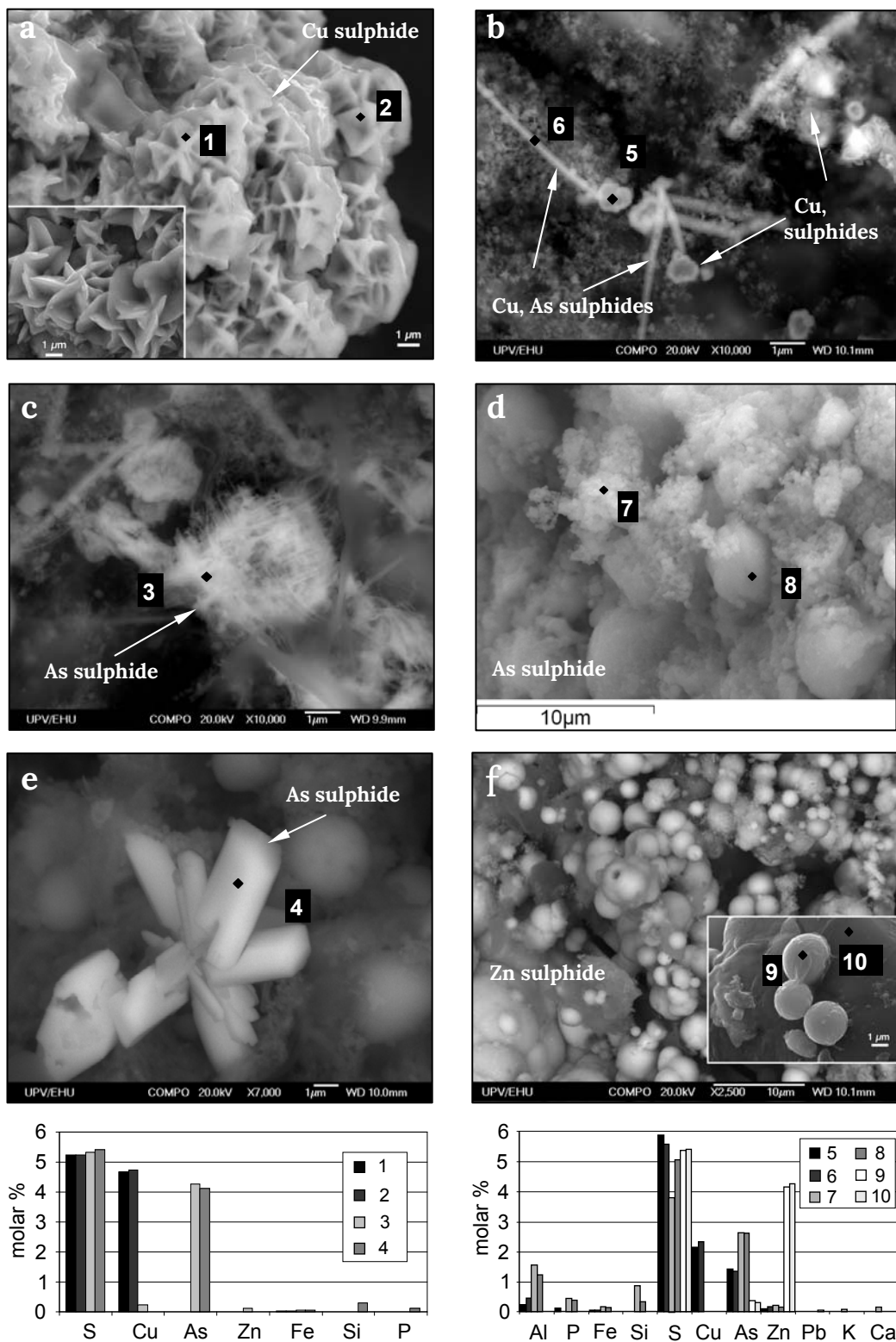
jarosite (Sánchez-España et al., 2011, 2013). Considering the anoxic conditions prevailing at this depth, these iron precipitates of the second turbidity maximum (which only occurs in periods of high turbidity) are intriguing and deserves further study. SEM images of these precipitates (Fig 5.12b) resemble the schwertmannite precipitates obtained by neutralization of mixolimnetic water samples (Chapter 6).



**Figure 5.12.** SEM images and EDS analysis of suspended particulate matter retained on a 0.45  $\mu\text{m}$  filter from water sample taken (a) at the turbidity maximum (11 m depth) in July 2011 and (b) at the second turbidity maximum (20 m depth) in November 2010.

#### 5.4.2. Composition and morphology of sulphide precipitates

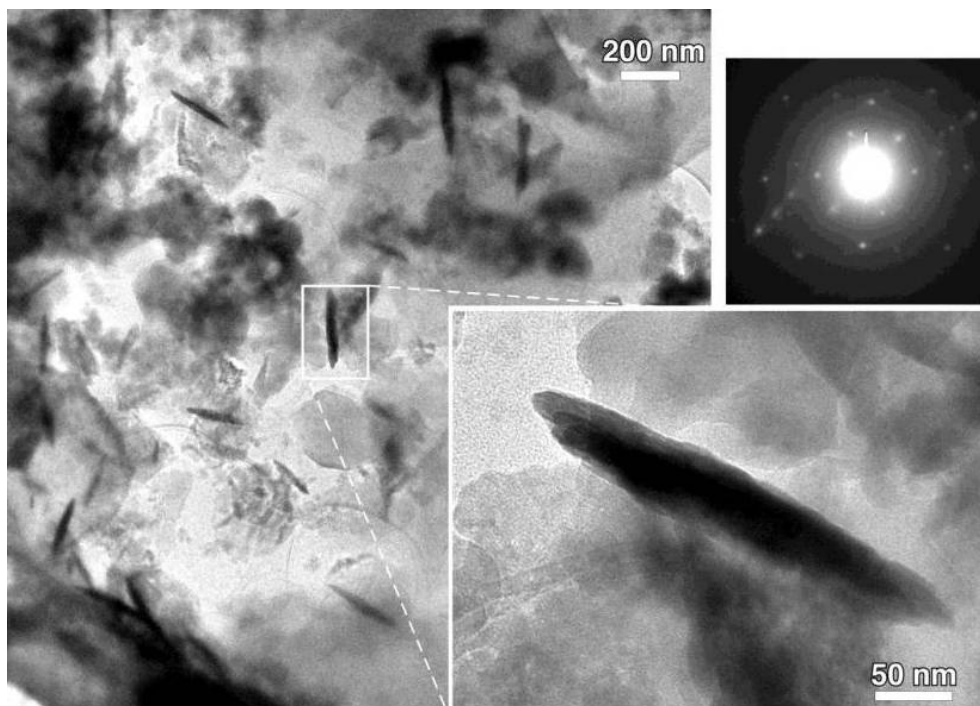
Careful examination of the SPM by scanning electron microscopy reveals that the most common sulphides formed by reaction of bacterially generated  $\text{H}_2\text{S}$  with dissolved metal(oid)s are copper, arsenic and zinc sulphides (Fig. 5.13). These metal sulphides display different morphologies, ranging from highly crystalline copper and arsenic sulphides (Fig. 5.13a and Fig. 5.13e) to poorly crystalline zinc sulphides arranged in spherical aggregates (Fig. 5.13f), along with some other crystal habits like whiskers (Fig. 5.13c), laths, rods (Fig. 5.13b) and also amorphous gel-like aggregates (Fig. 5.13d).



**Figure 5.13.** SEM images and EDS analysis of (a) copper sulphide obtained artificially by adding  $\text{Cu}^{2+}$  to a water sample from 12 m depth; (a inset) natural copper sulphides from sediment trap installed at 19 m depth; (b), (c) and (f) natural sulphides formed in precipitation traps at 11 m depth (all the particulates were deposited on a small piece of quartz); (d) and (e) arsenic sulphides retained in a sediment trap at 19 m depth. The graphs at the bottom illustrate the chemical composition of these sulphides by punctual EDS analyses (black diamonds).

Synthetic copper sulphide has been also obtained in the laboratory by adding 6 mg/L of  $\text{Cu}^{2+}$  (as  $\text{CuSO}_4$  solution) to a pit lake water sample from 12 m depth which contained  $\text{H}_2\text{S}$  but no  $\text{Cu}^{2+}$  in solution. A Cu sulphide precipitate was immediately formed, showing a tabular growth with rosette-like aggregates (Houhou et al., 2009). This crystalline morphology has been occasionally observed in some natural samples (Fig. 5.13a-inset). The obtained S/Cu molar ratio ( $\approx 1$ ) suggests that this mineral phase is probably covellite ( $\text{CuS}$ ). This mineral has also been occasionally detected by XRD and has been also found during TEM studies of SPM recovered from a mineral trap installed at 32 m depth (Fig. 5.14).

These results agree with the experimental results of Patrick et al. (1997) who reported the aging of primitive copper sulphide to a covellite-like structure where only Cu(I) is present. Luther et al. (2002) also stated that covellite only contains Cu(I) and proposes a cluster of six-membered  $\text{Cu}_3\text{S}_3$  rings as a covellite precursor. We also found abundant copper and arsenic sulphides associated with bacteria in the mineral traps installed at 11 m depth (Fig. 5.13b).



**Figure 5.14.** TEM images and selected area electron diffraction (SAED) pattern of copper precipitates (covellite) settled at 32 m depth of Cueva de la Mora pit lake (sampled in September 2011).

Arsenic sulphides show different morphologies, including web- and wire-like aggregates (Fig. 5.13c), fine granular (Fig. 5.13d), and well-formed, prismatic crystals in micrometric clusters (Fig. 5.13e). The EDS analyses provided variable S/As molar ratios, although the most common value was frequently close to S/As=1.3, which is usually diagnostic of orpiment stoichiometry ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ). Amorphous  $\text{As}_2\text{S}_3$  and orpiment are known to precipitate mainly at low pH and low sulphide concentration (Battaglia-Brunet et al., 2012; Eary, 1992; Nordstrom and Archer, 2003), and these minerals are highly sensitive to the increase of both

pH and  $\text{HS}^-$  concentration (Newman et al., 1997) due to the formation of thioarsenites (Wilkin et al., 2003). More rarely but still possible is the precipitation at low temperature of other arsenic sulphides such as realgar (AsS) or a polymorph of similar stoichiometry (O'Day et al., 2004). In contrast to the arsenic sulphides, zinc sulphides have been only identified as spherical ZnS precipitates (Fig. 5.13f). This morphology is similar to that found in finely crystalline sphalerite by Labrenz et al. (2000) or in spherules found by Gammons and Frandsen (2001) and Church et al. (2007).

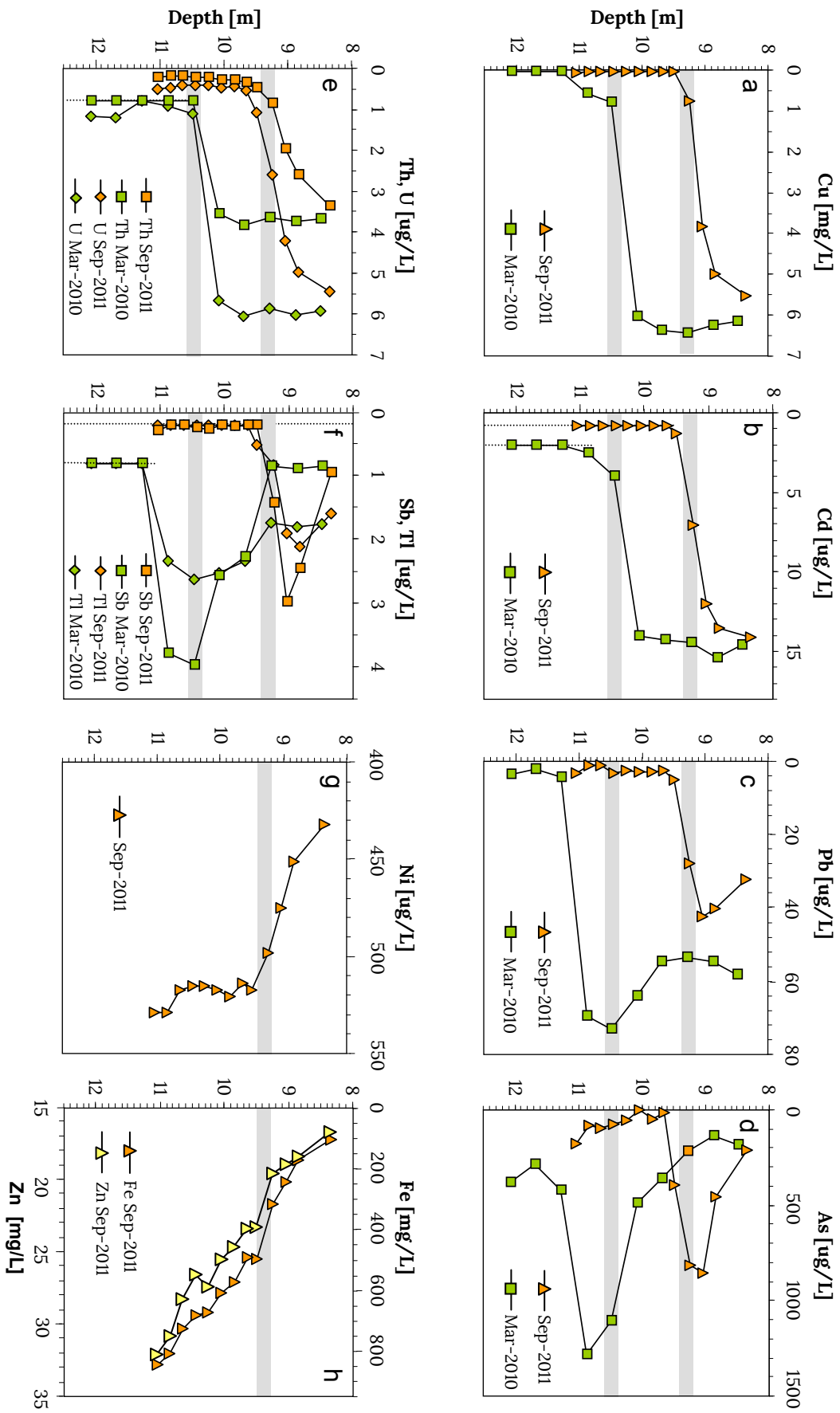
### 5.4.3. Chemical effects on water quality

#### 5.4.3.1. Effect on element concentrations

We conducted detailed vertical transects of dissolved element concentrations across the chemocline to determine the effects of bacterial  $\text{H}_2\text{S}$  production on metal(loid) concentration. The results of two samplings carried out in March 2010 and September 2011 are shown in Figure 5.15.

The evolution of conservative elements (e.g., Mg, Na, Mn, Co; see Figs. 3.14 and 3.15 in Chapter 3) was, as expected, a gradual increase in concentration along the chemocline. Conversely, the unconservative elements (i.e., those reacting with  $\text{H}_2\text{S}$  and precipitating as sulphide, including Cu, Cd, Pb and As) show a clear decrease in their respective dissolved concentrations. The most important consequence of the BSR activity in the chemocline was the total removal of Cu from the solution (Fig. 5.15a). This metal is present in the mixolimnion at concentrations of 5.5 mg/L, and decreased to near-zero values (below detection) in a depth interval of only 1 m. This is remarkable since Cu concentrations in the deep part of many pit lakes of the Iberian Pyrite Belt are usually in the order of tens to a few hundred of mg/L (Sánchez España et al., 2008a; 2013). In addition to Cu, some other trace metals and metalloids are also affected by sulphide precipitation, the most significant being Cd, Pb and As (Fig. 5.15b-d). Further, a number of trace metals present at very low concentrations (<6  $\mu\text{g/L}$ ), including U, Th, Tl and Sb, were also almost completely scavenged from the aqueous phase in this depth interval (Fig. 5.15e-f). We cannot directly relate these concentration decreases to sulphide precipitation (SI for  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  or  $\text{Tl}_2\text{S}$  were very negative) so these trace elements are probably affected by sorption and/or co-precipitation with some other sulphides that can also incorporate these elements as trace amounts, such as PbS (Blackburn and Schwendeman, 1977; Boyle, 1982).

In contrast, the content of Ni was constant from 9.5 m downwards suggesting some solubility control (Fig. 5.15g). The vertical evolution of other metals like Fe and Zn (Fig. 5.15h) remain unchanged, following the expected gradual increase in concentration along the chemocline for conservative elements. The precipitation of zinc sulphide has been demonstrated (Fig. 5.13f). However, such precipitation seems to be very limited as compared to the total amount of Zn present in the chemocline (16–32 mg/L), so that no macroscopic variation is observed in the chemical profiles.

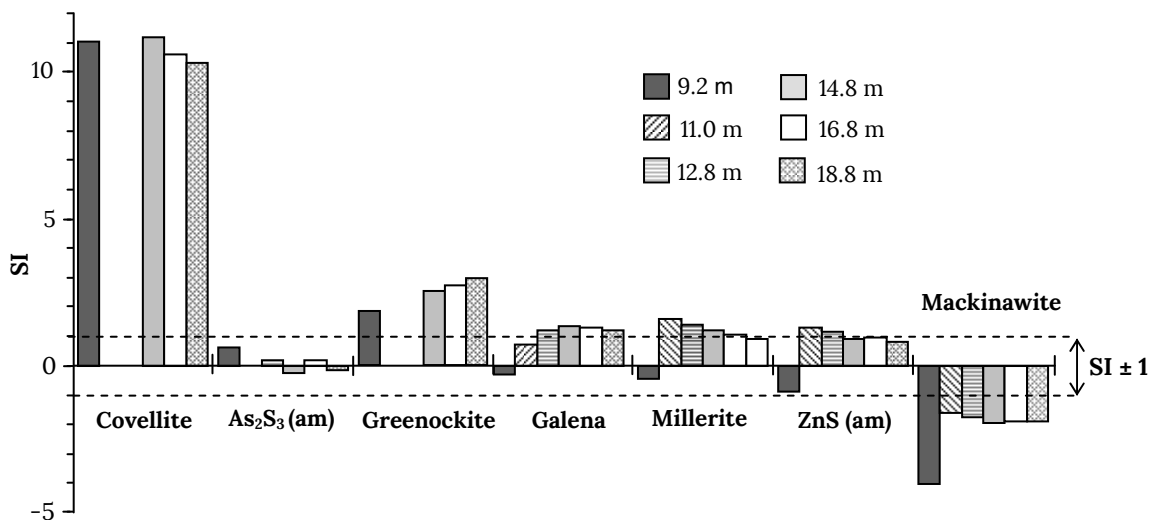


**Figure 5.15.** Vertical variation in the concentration of selected metal(loid)s throughout the chemocline, in March 2010 and September 2011. The shaded area represents the location of the turbidity maximum in these periods and dotted line marks the detection limit.



### 5.4.3.2. Equilibrium saturation calculations

The saturation index (SI) of the pit lake waters with respect to common sulphide minerals has been calculated for the turbidity layer (Fig. 5.16). These SI values vary with depth as a result of the changes of metal concentrations,  $H_2S$  content, pH and Eh.



**Figure 5.16.** Saturation index (SI) of different sulphide minerals: covellite ( $CuS$ ), amorphous  $As_2S_3$ , galena ( $PbS$ ), greenockite ( $CdS$ ), millerite ( $NiS$ ), amorphous  $ZnS$  and mackinawite ( $FeS$ ), at different depths of the turbidity layer.

The SI for copper sulphide (covellite,  $SI \sim 11$ ) at the beginning of the turbidity layer (9.2 m) showed very positive values and thus indicated supersaturation and strong tendency for precipitation. Positive SI values have been also obtained for chalcocite ( $Cu_2S$ ,  $SI = 19-20$ ), although this stoichiometry has not been observed in the SPM. The high SI values for covellite at depths below 11 m are meaningless because the concentration of this element below this depth was always close to or below the detection limit (Fig. 5.15a).

Cadmium sulphide (greenockite) also showed saturation ( $SI = 2-3$ ), whereas arsenic sulphide (poorly ordered orpiment) was near-equilibrium ( $SI \sim 0$ ). Lead, nickel and zinc sulphides (exemplified by galena, millerite, and amorphous  $ZnS$  sulphide, respectively) were undersaturated in the upper part of the BSR layer (9.2 m depth) but they showed saturation ( $SI = 1-2$ ) below 10.8 m (Fig. 5.16).

Iron sulphide (exemplified by mackinawite; Luther and Rickard, 2005) was subsaturated at all depths, and its precipitation is therefore not predicted to occur. Some other iron sulphides, including greigite and pyrite, have provided positive SI values, although none of these phases have been observed in the sediment traps or in filters. Overall, these geochemical calculations perfectly match the chemical and mineralogical findings discussed in the previous section (Fig. 5.15) in that they predict a vertical sequence of precipitation with successive stages ( $CuS > CdS > PbS > As_2S_3 > NiS > ZnS$ ).

### 5.4.3.3. Geochemical simulation

The sulphide precipitation sequence has been modeled based on the assumption that a mixolimnion sample gets into contact with H<sub>2</sub>S under reducing conditions. This simulation is not exactly a geochemical modelling of the chemocline, since chemical concentrations increase throughout this interface and not all the sulphides precipitate at the same depth. However, this approach provides useful information about the precipitating sequence. The initial solution (Table 5.1) was forced to be in equilibrium with the sulphides in successive steps, following the order of increasing solubility (Table 5.2).

**Table 5.1.** Initial conditions for the geochemical modelling of the sequential precipitation of sulphides: chemical composition, pH and temperature (T) of a mixolimnetic water sample (8.2 m depth, campaign of September 2011); Eh (according to HS<sup>-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> redox couple); initial H<sub>2</sub>S concentration of 7.4 mg/L that allowed to obtain a final H<sub>2</sub>S content of 4.1 mg/L which is the maximum value recorded in this campaign.

Major elements [mg/L]														
pH	T[°C]	Eh[mV]	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Si	S(II)	Fe	Al	Mn	Cu	Zn	Na	K	Ca	Cl
3.0	14.4	96	2500	58	6.7	105	101	20	5.6	16.5	24.5	2.1	280	14

Trace elements[µg/L]															
Be	V	Cr	Co	Ni	As	Se	Cd	Sb	Ba	Tl	Pb	U	Li	Sr	
646	2	30	946	436	118	36	14	0.9	4.9	1.6	30	5.4	193	346	

	[mol/L]
Covellite (CuS)	4.6 x 10 <sup>-13</sup>
Greenockite (CdS)	2.8 x 10 <sup>-9</sup>
Galena (PbS)	1.6 x 10 <sup>-6</sup>
Amorphous As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	3.7 x 10 <sup>-6</sup>
Millerite (NiS)	2.1 x 10 <sup>-5</sup>
Wurtzite (ZnS)	1.3 x 10 <sup>-4</sup>
Amorphous ZnS	2.7 x 10 <sup>-4</sup>
Machinawite (FeS)	1.3 x 10 <sup>-3</sup>

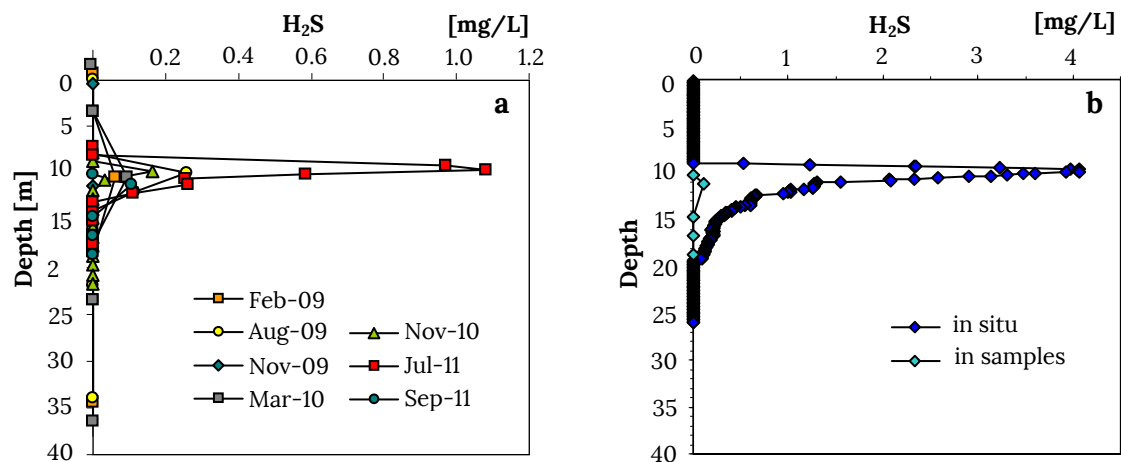
**Table 5.2.** Calculated solubility of the sulphide precipitates at pH 3 (temperature and ionic strength of a mixolimnetic water sample).

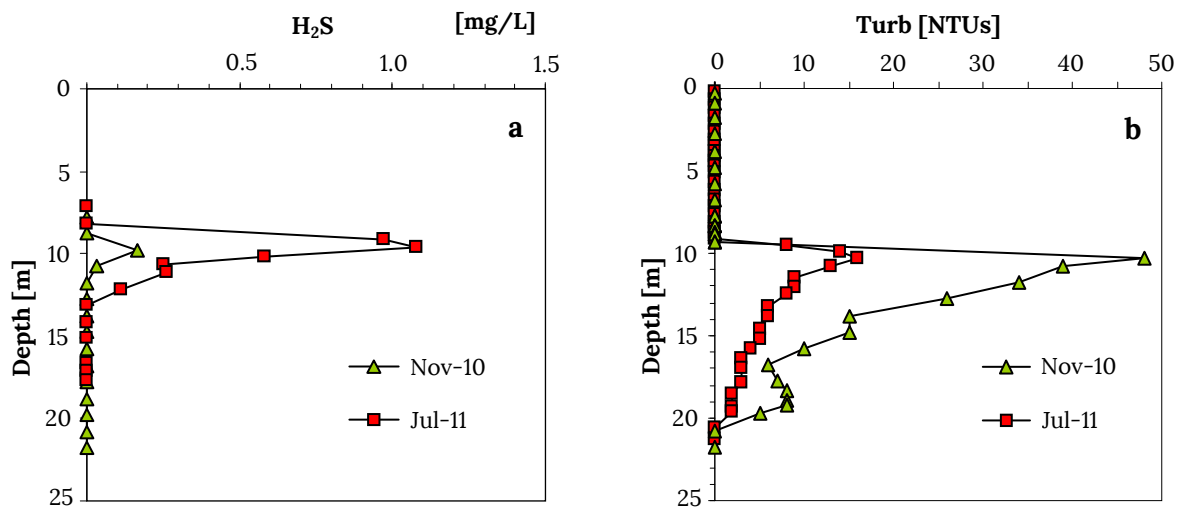
Due to its low solubility (Table 5.2), CuS is always the first sulfide to precipitate from the solution, followed by Cd and Pb sulphides (Table 5.3). Arsenic does not precipitate until Cu and Cd have been fully removed from solution. This fact agrees with the profiles shown in Figure 5.15, in which As precipitates at a higher depth than Cu or Cd. The simulation ends when NiS is at equilibrium with the solution. This metal does not completely precipitate but maintains a theoretical equilibrium concentration of 184 µg/L. In this final step, positive SI have been obtained for sphalerite and wurtzite. However, these minerals have not been considered because they would cause a decrease in Zn concentration which is not reflected in the chemical profile (Fig. 15h). Conversely, amorphous ZnS is very close to equilibrium (SI≈0), so that its precipitation is expected to occur if a larger amount of H<sub>2</sub>S is considered in the simulation.

**Table 5.3.** Results from the geochemical modelling for the sequential precipitation of sulphides considering a mixolimnetic water sample reacting with H<sub>2</sub>S under reducing conditions.

	Covellite		Greenockite		Galena		As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>		Millerite		ZnS		H <sub>2</sub> S	Wurtzite		Sphalerite	
	Cu (cuS)	Cd (CdS)	Pb (PbS)	As (am)	Ni (NiS)	Zn (am)	Zn	ZnS	Zn	ZnS	Zn	ZnS					
	mg/L	SI	μg/L	SI	μg/L	SI	μg/L	SI	mg/L	SI	mg/L	SI	mg/L	SI	mg/L	SI	
Initial conditions	5.6	12.1	14.2	2.2	30.2	0.4	118.4	1.0	437	0.2	16.6	-0.3	7.1	16.6	0.4	16.6	2.4
Covellite SI=0	0.0	0.0	14.2	2.2	30.2	0.6	118.4	1.7	437	0.4	16.6	-0.1	4.3	16.6	0.6	16.6	2.6
CdS, PbS SI=0			0.1	0.0	7.4	0.0	118.4	1.7	437	0.4	16.6	-0.1	4.3	16.6	0.6	16.6	2.6
As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> SI=0							16.9	0.0	437	0.4	16.6	-0.1	4.2	16.6	0.6	16.6	2.6
Millerite SI=0									184	0.0	16.6	-0.1	4.1	16.6	0.6	11.9	26
ZnS SI=0														11.9	0.6	8.8	0.0

These results suggest that periods of intense sulphate reduction would be characterized by an increase of turbidity due to a greater amount of Ni and Zn sulphide precipitation. This hypothesis is confirmed by a comparison of H<sub>2</sub>S concentrations and turbidity intensities recorded in different campaigns. Due to the unavoidable degasification during the sampling, the measurement of H<sub>2</sub>S in water samples by a spectrophotometer (section 5.2.2) seriously underestimates this gas concentration (Fig 5.17b). It is more reliable to perform in situ measurement with a selective probe (section 5.2.1) which provides the actual concentration of this gas in the water column. However, the above mentioned measurements allow to know the variation of H<sub>2</sub>S content in the lake along different times of year (Fig 5.17a). Figure 5.18 shows how in campaigns of higher turbidity (November 2010) are characterized by lesser amounts of H<sub>2</sub>S, while on the contrary, high H<sub>2</sub>S contents are usually associated with low turbidity (July 2011). These results seem to confirm that a intense H<sub>2</sub>S generation means a greater amount sulphide precipitates and lesser amount of H<sub>2</sub>S dissolved.

**Figure 5.17.** (a) Vertical profiles of H<sub>2</sub>S concentration obtained by the measurement in water samples along different campaigns and (b) a comparison of vertical profile obtained by an in situ probe and measured the H<sub>2</sub>S content in water samples by a spectrophotometer.



**Figure 5.18.** Vertical profiles of (a) H<sub>2</sub>S concentration and (b) turbidity (Turb), in November 2010 and July 2011. H<sub>2</sub>S measurements were recorded by spectrophotometer in water samples following the LKC 632 method.

## 5.4. Final remarks and conclusions

The sudden interruption of turbidity and H<sub>2</sub>S concentration at depths around 20 m constitutes an intriguing point that should be subject to future research. Inhibition of BSR by a high concentration of toxic metals does not seem probable. Among the different metals reported in the literature with known inhibitory effect on BSR, only Zn (~80 mg/L in layer C) exceeds the reported critical toxicity values of 25 mg/L (Hao et al., 1996). However, the concentration of this element in the BSR layer is already higher than the critical toxicity values, so that bacterial inhibition by this metal does not seem probable. The rest of metals with known toxicity for SRB were always far below the reported values for critical toxicity (e.g., 20 mg/L for Cd, 20 mg/L for Cu, 20 mg/L for Ni, 60 mg/L for Cr(III), or 75 mg/L Pb; Hao et al., 1994).

A feasible explanation for the observed removal of dissolved sulphide at depth could be related with the presence of chemical oxidants. In particular, the identification of iron precipitates at the B-C interface (second turbidity maximum) make us consider the possibility of H<sub>2</sub>S re-oxidation by Fe(III). Another possible chemical oxidant present in layer C is As(V), which has also been detected at micromolar concentrations at 18-19 m depth (*unpubl.*). The oxidation of H<sub>2</sub>S by As(V) is well-known (Chapin, 1914; Rochette and Bostick, 2000; Tallman and Shaikh, 1980) and As(V) and H<sub>2</sub>S cannot co-exist in natural waters (McCleskey et al., 2004). At pH 4, arsenate reduction by H<sub>2</sub>S is very fast (Rochette, 2000) and usually results in the precipitation of orpiment.

A final and important implication of the results presented in this study concerns to the self-mitigating capacity of this lake. The most remarkable consequence of the occurrence of H<sub>2</sub>S in the water column of Cueva de la Mora is the removal of copper in solution. Currently it is only observed an appreciable concentration of Cu (5.5 mg/L) in the mixolimnion of the lake, which is particularly relevant considering the high Cu content of the mined mineralization or the Cu concentration found in other nearby pit lakes (e.g., 25-30 mg/l in San Telmo, or 10-30 mg/l in Guadiana-Herrerías). The sulphate reduction also leads to a decrease in the solution content of As, Cd and Pb and in other trace elements such as U, Th, Tl and Sb. The solubility control of the sulphide precipitation process is exerted by Ni at low biogenic H<sub>2</sub>S production and by Zn at higher development of this process.

An imperative condition for the development of a stable BSR layer is meromixis, and the absence of Fe(III) is necessary to avoid H<sub>2</sub>S re-oxidation. The low pH and metal content is not inhibitory and the location and intensity of the primary production is the main control on the process. The development of a sharp redoxcline close to the oxycline favors sulphate reduction as it strongly reduces out-competition by Fe(III)-reducing bacteria. An enhanced and sustainable bacterial sulphate reduction is typically the target of most remediation initiatives conducted in these lakes (e.g., Geller and Schultze, 2013). Although high rates of BSR and alkalinity production have been observed in deep waters of stratified pit lakes, these effects usually disappear during turnover periods. The case of Cueva de la Mora represents a good

demonstration that BSR activity is viable under natural conditions in acidic pit lakes and can be sustained for long periods of time with autochthonous phytoplanktonic biomass as the predominant source of carbon feeding bacterial growth.

The organic products resulting from decomposition of the algal biomass are still unknown, but these organic products seem to be a suitable substrate for SRB. Therefore, and in agreement with some experimental studies (Fyson et al., 2006), a controlled eutrophication with artificial addition of nutrients (nitrate and phosphate) to the mixolimnion could be a reasonable option to indirectly lower problematic metal concentration in meromictic mine pit lake.

# Capítulo 6

## Procesos biogeoquímicos en columna de agua (II):

# Sistemas de amortiguación del pH

6.0 Summary of contents	153
6.1 Introduction	157
6.2 Materiales y métodos	161
6.2.1 Experimentación-1: aumento del pH en muestras del mixolimnion	
6.2.2 Experimentación-2: síntesis de schwertmannita por oxidación bacteriana	
6.2.3 Experimentación-3: aumento del pH en muestras del monimolimnion	
6.2.4 Experimentación-4: incubación de columna agua-sedimento	
6.2.5 Trampas de sedimento	
6.2.6 Modelización geoquímica	
6.3 Resultados	166
6.3.1 Identificación de los intervalos de amortiguación del pH	
6.3.2 Caracterización de los compuestos de hierro.	
6.3.3 Caracterización de los compuestos de aluminio	
6.3.4 Implicaciones del sistema de amortiguación de pH del hierro en la columna de agua	
6.3.5 Implicaciones del sistema de amortiguación de pH del aluminio en la columna de agua	
6.4 Conclusiones	187





## Chapter 6: Biogeochemical processes in the water column (II): Fe and Al pH buffer systems

### 6.0. Summary of contents

This chapter shows the results of several laboratory experiments on the pH-buffers provoked by iron and aluminium precipitation in pit lake waters, with the objective to (i) specify the pH-range of these systems, (ii) characterize the mineral phases, and (iii) assess their effect on the chemical composition of the lakes.

#### Experiment-1: Fe and Al pH-buffer in mixolimnetic samples

This experimentation consists of forcing the Fe and Al precipitation by increasing the pH in superficial water samples from Cueva de la Mora and San Telmo pit lakes (Table 6.2). The design of this assay was based on the acidity curves initially obtained by titration of 100 ml of 0.1  $\mu\text{m}$ -filtered sample with a solution of NaOH 0.1 M (Fig. 6.3). The pH in 2 L of 0.45  $\mu\text{m}$ -filtered sample was gradually raised by the drop-wise addition of NaOH 1M. At constant intervals of 0.2 pH units, two aliquots of the solution (30 mL) were sampled for their chemical analysis.

Figures 6.4 and 6.5 show the obtained sequence of filters, the appearance of the solutions and precipitates, along with, the decrease of dissolved Fe and Al at increasing pH. According to acidity curves, at pH 3.5 and pH 5.0 the whole solutions were filtered throughout 0.45  $\mu\text{m}$  to retain the iron and aluminium precipitates (Fe-CM, Fe-ST; Al-CM1 and Al-ST1, respectively). In the particular case of San Telmo, it was possible to obtain additional precipitates at intermediate pH values of 4.5 and 4.9 (Al-ST2 and Al-ST3).

By X-ray diffraction analyses, the iron precipitates (Fe-CM and Fe-ST) were identified as schwertmannite (Fig 6.6 and Table 6.3) and the aluminum precipitates as hydrobasaluminite (Al-CM1 and Al-ST1) and basaluminite (Al-ST2 and Al-ST3) (Fig. 6.10 and Table 6.6). The SEM-EDS analysis (Figs. 6.7

and 6.9) showed that these precipitates consisted of aggregates of spherical nanoparticles in the order of 100 nm in diameter. The molar ratios Fe/S and Al/S (provided by the chemical analysis of the solids) and the water hydration content allowed us to determine the stoichiometry of these mineral phases:

- Schwertmannite:  $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{SO}_4)_{1.4}(\text{OH})_{5.2} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$  for Fe-CM and  $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{SO}_4)_{1.5}(\text{OH})_5 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$  Fe-ST.
- Hydrobasaluminite:  $\text{Al}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_{10} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Al}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_{10} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .
- Basaluminite:  $\text{Al}_4(\text{SO}_4)_{1.2}(\text{OH})_{9.6} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Al}_4(\text{SO}_4)_{1.2}(\text{OH})_{9.6} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .

Other compositions of these mineral phases gathered from previous studies are depicted in Tables 6.5 and 6.8.

The solubility product constants for these mineral phases were estimated from the ionic activity product (IAP) in the respective range of precipitation (eqs. 6.1-6.6). We obtained the following values (the details of these calculations are described in Sánchez-España et al. (2011)):

- $\log K_{\text{Sch}} = 18.8 \pm 1.6$  for schwertmannite
- $\log K_{\text{Hyd}} = 23.9 \pm 0.7$  for hydrobasaluminite.

A comparison of the log K values obtained in this study with those provided by other authors is shown in Tables 6.5 and 6.8 and in Figure 6.8

### **Experiment-2: biogenic synthesis of schwertmannite from chemocline waters**

The study of the trace metal retention onto schwertmannite was performed by the microbially induced synthesis of this Fe-phase from an anoxic sample taken from Cueva de la Mora at 11 m depth (Table 6.9). This sample was left to oxidize under environmental conditions. This process favoured the bacterial oxidation of the dissolved iron and its precipitation as schwertmannite (eqs. 6.7-6.8). The extent of this process was followed by Eh and pH monitoring (Fig. 6.15). This assay was repeated to evaluate the copper retention by doping the sample with  $\text{Cu}^{2+}$  to get a final concentration of 5.2 mg/L. The results show that schwertmannite particles contain as principal trace components Al and Si, though these solids also show a high retention capacity of organic carbon, As, Cr, V and Sb (Fig. 6.16). On the other hand, the retention of Cu must be considered negligible.

### **Experiment-3: precipitation of aluminium in the monimolimnion**

The goal of this assay was to identify the trace elements retained in Al-phases. The pH of the sample from Cueva de la Mora taken at 20 m depth (layer C) was increased by adding 1M NaOH. At intervals of 0.5 pH units, water aliquots were sampled for their chemical analysis and at pH 5.3 the whole solutions were filtered throughout 0.45  $\mu\text{m}$  to retain the aluminium precipitates. To study the copper adsorption, the same assay was repeated with a sample taken at 11 m depth (chemocline) adding  $\text{CuSO}_4$  to the solution to get a final  $\text{Cu}^{2+}$  concentration of 6.3 mg/L.

The results obtained (Fig 6.18) show that the aluminium precipitation involves a significant decrease in silicon and arsenic (reduction of 11 and 0.6 mg /L respectively), the total removal of traces as V, Cr, and Be and a significant decrease (30-50%) of the initial content of Pb, Sb, Se and U. The Al-precipitates also show a great capacity of copper retention causing a reduction of 37% from its initial concentration.

#### **Experiment-4: incubation of water-sediment column**

The objective of this incubation was the study of the evolution of the sediment-water interface from initial oxygenic conditions. Sediment taken from the lake shore and superficial water were incubated in a cylindrical methacrylate tube. Along the wall of the tube, sampling-points were distributed at constant intervals of 2 cm from the base. Once anoxia was settled within the sediment, the microbial degradation of organic matter coupled with the reduction of iron and sulphate started provoking an increase of the pH within the sediment up to values close to 5.7 (Fig 6.14a) and the release of alkalinity into the water column.

This experiment represents a good example of the effective behaviour of the pH-buffer by Fe-precipitation. Despite the release of alkalinity from the sediment, the pH of the column was unchanged during the 291 days of incubation. However, this process resulted in a decrease of dissolved iron which mainly accumulated in the tube walls, forming a compact iron crust (Fig. 6.14c). Moreover, the reduction of iron particles in the sediment caused the diffusion of  $Fe^{2+}$  from the sediment into the water column (Fig. 6.14d), causing a decrease in the Eh value (Fig. 6.14e).

#### **Sediment traps**

Two sediment traps HYDRO-BIOS (Fig. 5.2d in Chapter 5) were installed in the lake at 7 m and 38 m depth in November 2009 and retrieved after five months. The analysis of the material retained in these traps showed that jarosite was the Fe-phase predominant in the water column (Fig. 6.12). The detection of secondary Al-compounds in water column was quite unsuccessful. The few particles found show a very variable proportion of Al, Fe, S and Si, which in many cases can be interpreted as silicates. However, these results are not conclusive due to difficulties distinguishing secondary aluminium precipitates and detrital aluminosilicate. Better results were obtained in the Guadiana-Herrerías pit lake (Table 1.4, Chapter 1) where abundant precipitates of hydrobasaluminite-basaluminite have been detected (Figs. 6.22a-b)

#### **Geochemical calculations**

The program PHREEQC Interactive (Version 3.0.5-7748) was used for the saturation index calculation using the thermodynamic data base MINTEQA4v and completed with references obtained from the

literature and from the WATEQ4f data base (Section 6.2.6). According to the saturation index results, the mixolimnion is under-saturated with respect to schwertmannite but the precipitation of this phase is predicted:

- 1) at the surface, if a more dilute layer has been formed as a consequence of intense rainfalls.
- 2) in the vicinity of the chemocline and in the water-sediment interface, when the overturn process provokes the complete re-oxygenation of the mixolimnion.

Regarding the aluminium compounds, geochemical modelling of the water column suggests that below 20 m depth, the aluminium concentration should be in equilibrium with respect to hydrobasaluminite-basaluminite (Fig. 6.17a). Other Al-phases such as alunite, kaolinite and jurbanite show super-saturation in the whole monimolimnion, and gibbsite shows a tendency to reach equilibrium with depth (Fig. 6.17c).

## 6.1. Introducción

El perfil de pH evoluciona con la profundidad (Fig. 3.9a; Capítulo 3) de forma que en el mixolimnion se registran los valores más bajos, entre 2,2 y 2,9, propios de aguas ácidas de mina oxigenadas con una cantidad significativa de Fe(III). El aumento del pH en esta parte de la columna se encuentra tamponado por la precipitación del hierro férrico.

Por el contrario, en el monimolimnion, todo el hierro en disolución se encuentra en forma ferrosa y los valores del pH, sin el efecto tampón del ión Fe(III), aumentan hasta valores cercanos a 4,5 unidades. Este incremento se efectúa escalonadamente en forma de cuatro saltos: capa A-capa B, capa C, d1-interfase D y capa D (Fig. 3.9a). Por debajo de la capa B ( $\approx 17,5$  m de profundidad) se observa que, junto con el aumento de pH, se produce un descenso en la concentración de aluminio (Fig. 3.9b). Este hecho sugiere la existencia de un segundo sistema de amortiguación del pH, provocado por la precipitación de aluminio. Este mismo descenso se registra, también, en el perfil de Si y en el de algunos metales traza como V, Cr, Se, Be, Pb Cd y U, de lo que deducimos que la evolución de estos elementos se encuentra condicionada por la precipitación del Al.

La fase férrica que tampona el aumento de pH en el mixolimnion es la schwertmannita, oxihidroxisulfato de hierro (III), cuya estequiometría ideal es  $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$ . En aguas ácidas de mina, de acuerdo con Bigham et al. (1996), la formación de este compuesto se produce en el rango de pH comprendido entre 2,8 y 4,5; sin embargo, en ambientes más cercanos a la neutralidad ( $\text{pH} \geq 6,5$ ), el hierro férrico precipita en forma de ferrihidrita ( $\text{Fe}_3\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) o una mezcla de ferrihidrita y goethita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ), mientras que en aguas más ácidas ( $\text{pH} < 2,6$ ) tiene lugar la formación de jarosita [ $(\text{H}_3\text{O}^+, \text{K}^+, \text{Na}^+)\text{Fe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ ].

La schwertmannita se caracteriza por su baja cristalinidad, el pequeño tamaño de partícula y su comportamiento metaestable con respecto a otras fases de hierro más cristalinas como jarosita y/o goethita (Bigham et al., 1996; Regenspurg et al., 2004; Acero et al., 2006; Wang et al., 2006). Debido a su elevada superficie específica ( $100\text{-}200 \text{ m}^2/\text{g}$ ; Bigham and Nordstrom, 2000) este compuesto muestra una alta capacidad de absorción de elementos como As, Cr, Mo, V, Pb, Cu, o Zn (Webster et al., 1998; Swedlund and Webster, 2001; Regenspurg and Peiffer, 2005; Jönsson et al., 2006; Sánchez-España et al., 2006). Una vez que la partícula sedimenta, los elementos traza retenidos en el precipitado pueden ser liberados de nuevo a la disolución, como consecuencia de la reducción disolutiva de partícula férrica que tiene lugar en el sedimento (Peine et al., 2000), o a la transformación mineralógica a fases más estables como la goethita (Bigham et al., 1996; Regenspurg et al., 2004; Acero et al., 2006).

En la literatura, la gran variedad de valores asociados con la constante de solubilidad de la schwertmannita ( $\log K_{sch}$  entre 7,06 y 18,5; Bigham et al., 1996; Yu et al., 1999; Kawano and Tomita, 2001; Regenspurg and Peiffer, 2005), provoca un cierto grado de incertidumbre a la hora de aplicar la modelización geoquímica en sistemas controlados por este compuesto.

En cuanto a la precipitación de aluminio en aguas ácidas de mina, se ha comprobado que produce un tamponamiento del pH en torno a 4,5-5,0 unidades. La formación de compuestos de aluminio sucede, de forma habitual, en la confluencia de drenajes ácidos de mina con cauces naturales (Kim and Kim, 2003; Nordstrom and Ball, 1986; Sánchez-España et al., 2005). Sin embargo, la identificación de las fases de aluminio y su solubilidad siguen siendo objeto de estudio.

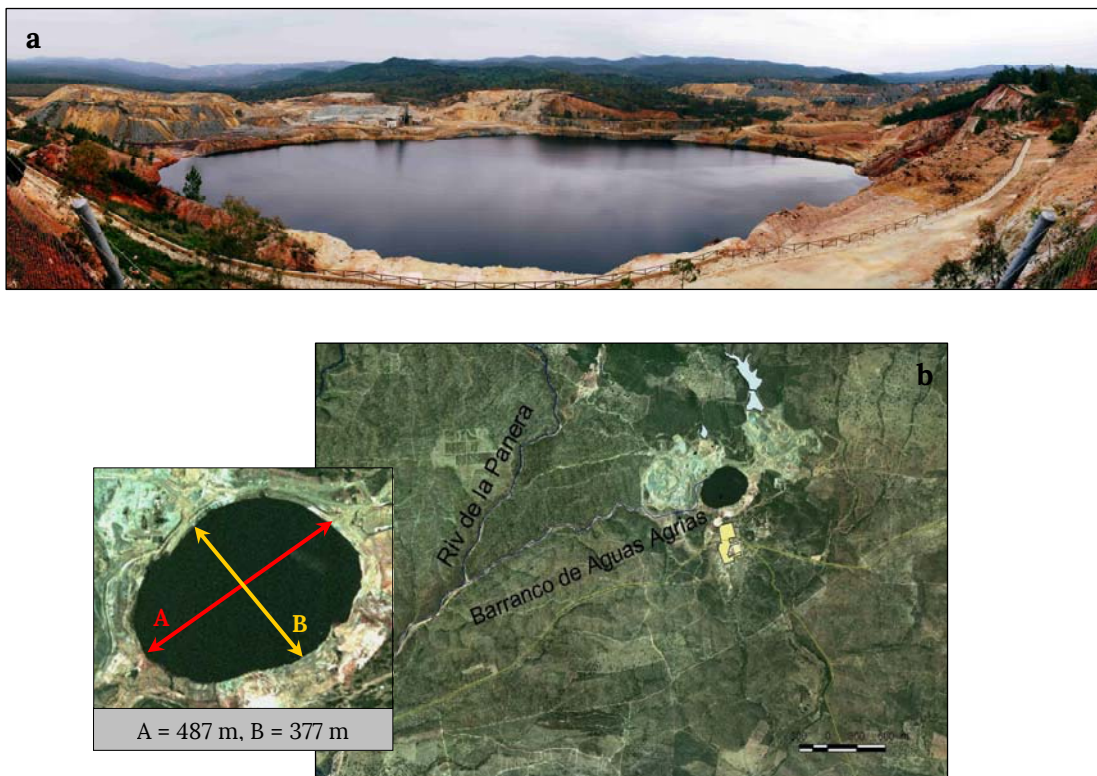
La baja concentración de aluminio en aguas naturales se encuentra controlada por la baja solubilidad de la kaolinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) y la gibbsita ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) (Nordstrom, 1982). Sin embargo, el elevado contenido en sulfato de las aguas de mina provoca la precipitación de hidroxisulfatos de aluminio de mayor solubilidad (Nordstrom and Ball, 1986). Entre estos hidroxisulfatos destacan: la alunita  $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ , natroalunita  $\text{NaAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ , basaluminita (o felsöbanyaita)  $\text{Al}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , hidrobasaluminita  $\text{Al}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_{10} \cdot 12-36\text{H}_2\text{O}$  y la jurbanita  $\text{Al}(\text{OH})\text{SO}_4$  (Singh and Brydon, 1969; Adams and Rawajfih, 1977; Clayton, 1980; Nordstrom y Alpers, 1999; Bigham and Nordstrom, 2000; Prietzel and Mayer, 2005; Sánchez-España et al., 2006; Jones et al., 2011).

Respecto a la jurbanita, existe cierta controversia. Basset and Goodwin (1949) asociaron la precipitación del aluminio a  $\text{pH} > 4,5$  con la formación de este compuesto. Asimismo, Van Breemen (1973) y Nordstrom (1982) encontraron una buena correlación entre la solubilidad del aluminio y un mineral sin identificar de estequiometría  $\text{AlOHSO}_4$ , similar a la jurbanita, por lo que fue incluido de forma sistemática en los cálculos de modelización geoquímica. Hasta ahora, sólo se ha constatado la formación de jurbanita como sulfatos eflorescentes en dos entornos naturales (Anthony and McLean, 1976; Sabelli, 1985; Bigham and Nordstrom, 2000), pero aún no se ha demostrado su formación en aguas ácidas de mina. Alegando ciertos errores en el cálculo de su solubilidad, algunos autores muestran reticencias sobre la precipitación de esta fase de aluminio (Bigham and Nordstrom, 2000).

Debido al control que los sistemas de amortiguación del pH del hierro y el aluminio ejercen sobre la composición química de la columna de agua, en este capítulo se presentan los resultados de varios ensayos de laboratorio destinados a: (i) precisar el pH de amortiguación de cada uno de estos sistemas, (ii) determinar su "zona de influencia" (entendida como espesor de la capa de agua donde éstos son activos) dentro del lago, (iii) caracterizar las fases minerales que precipitan, y (iv) evaluar el efecto que provoca su precipitación en la composición química de los lagos. Esta experimentación se realizó con muestras de agua de Cueva de la Mora y del cercano lago minero de San Telmo que a continuación se describe, incluido para contrastar los resultados obtenidos en Cueva de la Mora.

## El lago minero de San Telmo

Este lago se localiza al norte del pueblo minero de San Telmo ( $37^{\circ} 48' 06''$  N;  $6^{\circ} 57' 55''$  W), a 16 km de distancia hacia el oeste de Cueva de la Mora. La corta se originó por la explotación a cielo abierto de la masa de Santa Bárbara entre 1974 y 1989. Tras su abandono, el periodo de inundación se prolongó hasta 1995. Actualmente, representa una de las mayores acumulaciones de agua ácida de la FPI (Tabla 1.4 del Capítulo 1; Fig. 6.1a), alojando alrededor de  $8 \text{ hm}^3$ . Cuenta con una profundidad máxima de 130 m y un área superficial de  $143.600 \text{ m}^2$ , que permiten estimar una profundidad relativa del 23%. En su cara norte, recibe los lixiviados de las escombreras de estéril circundantes. A su vez, existe una salida de agua intermitente al arroyo del Barranco de Aguas Agrias que confluye, aguas abajo, con la Ribera de la Panera (Fig 6.1b).



**Figure 6.1.** (a) Panoramic view of San Telmo pit lake, photography taken by Corinna Völkner in February 2009; (b) aerial photograph taken from SIGPAC; Junta de Andalucía (<http://sigpac.mapa.es/feqa/visor/>).

El lago de San Telmo constituye un ejemplo característico de meromixis homogénea o de tipo-I. En la Figura 6.2 se observa cómo, a lo largo de los aproximadamente 70 metros que abarca la parte monitorizada del monimolimnion, los parámetros físico-químicos se mantienen constantes. Dada su estructura física, la caracterización química del lago se reduce al análisis de dos capas: el mixolimnion y el monimolimnion (Tabla 6.1).

Entre el lago de San Telmo y el de Cueva de la Mora existen notables diferencias. Quizás la más significativa sea que, en San Telmo, aproximadamente la mitad del contenido en hierro del monimolimnion se encuentra en forma férrica. Este hecho se refleja en el elevado valor del potencial redox en el monimolimnion ( $\approx 650\text{mV}$ ) e implica que, en la totalidad de la columna de agua el pH está amortiguado por la precipitación de Fe(III).

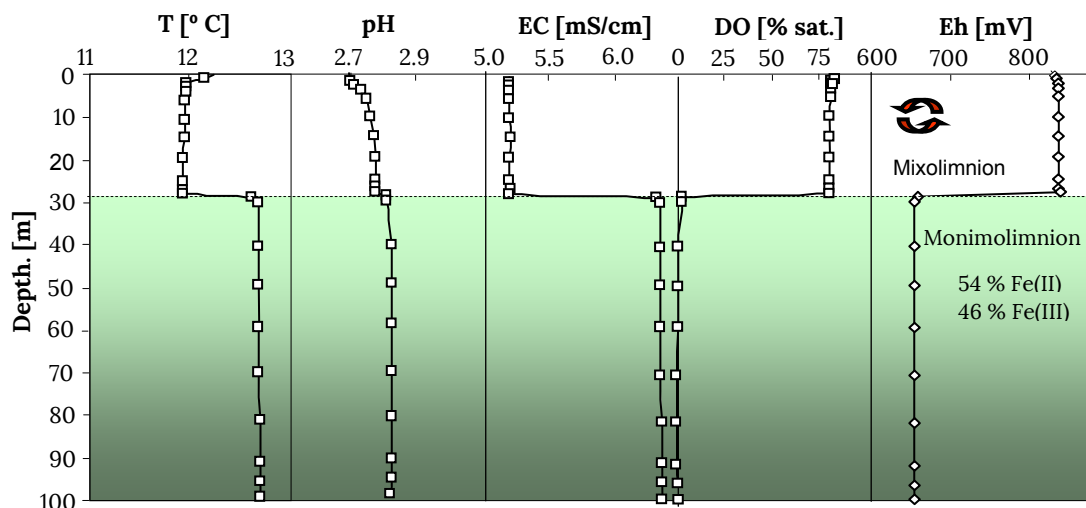


Figure 6.2. Physico-chemical profiles of San Telmo pit lake in March 2006 (taken from Sánchez-España et al., 2008a).

Table 6.1. Chemical composition of San Telmo pit lake waters, February 2009.

	Depth	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Fe	Al	Mn	Zn	Cu	Mg	Ca	Na	K	Co
	m	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
mixolimnion	0	4560	193	204	51	98	25.5	569	234	20	1.9	1.2
monimolimnion	40	4960	176	196	66	114	28.5	638	304	24	1.1	1.4

As	Ni	Be	V	Cr	Se	Mo	Ag	Cd	Sb	Ba	Tl	Pb	Th	U
μg/L	μg/L	μg/L	μg/L	μg/L	μg/L	μg/L	μg/L	μg/L	μg/L	μg/L	μg/L	μg/L	μg/L	μg/L
60	593	37	2.5	20.2	<800	<2	<0.8	259	<0.8	6.5	4.1	98.6	9.3	2.5
30	679	44	2.8	15.6	<800	<2	<0.8	285	<0.8	4.2	3.0	19.8	9.7	2.9



## 6.2. Materiales y métodos

### 6.2.1. Experimentación-1: aumento del pH en muestras del mixolimnion

Este ensayo consistió en el aumento paulatino del pH en muestras de agua del mixolimnion mediante la adición de una base. Los objetivos que se perseguían eran: (i) determinar con exactitud los intervalos de amortiguación de pH del hierro y el aluminio, (ii) caracterizar las fases minerales formadas durante la precipitación de estos dos cationes, y (iii) obtener el valor de sus constantes de solubilidad.

En esta experimentación se utilizaron muestras de agua superficial tomadas en Cueva de la Mora y en San Telmo durante la campaña de febrero del 2009. Previamente, se determinó la curva de acidez de ambas muestras mediante sendas valoraciones con NaOH 0,1 M de 100 ml de muestra filtrada a 0,1  $\mu\text{m}$ . La cantidad inicial de muestra fue de 2 litros, a la que progresivamente se le añadieron pequeñas cantidades de NaOH 1M. Cada incremento de 0,2 unidades de pH, se tomaron dos alícuotas de la disolución (30 ml) que filtradas a 0,1  $\mu\text{m}$  mediante filtros Millipore, se acidificaron con unas gotas de HNO<sub>3</sub> concentrado y se almacenaron a 4 °C hasta su posterior análisis químico. La medida del pH se realizó de forma continua con un medidor de pH CRISON (electrodo de vidrio combinado con electrodo de referencia Ag/AgCl) calibrado con patrones de pH 4,01, 7,01 y 10,01. En cada etapa de muestreo, el pH se controlaba cuidadosamente hasta que la lectura se estabilizaba completamente. La calibración del pH-metro se repitió durante el ensayo para asegurar la coherencia interna de todo el conjunto de datos. De acuerdo con la curva de acidez, a pH 3,5 se filtró toda la disolución para retener el precipitado de hierro y se continuó con el ensayo. A pH 5,01 se volvió a filtrar la disolución a fin de retener el precipitado de aluminio. En el ensayo con agua de San Telmo se recogieron muestras adicionales de precipitado a valores de pH de 4,5 y 4,8.

Los precipitados obtenidos se lavaron repetidamente con agua destilada MilliQ para evitar la formación de sales, y posteriormente se secaron a temperatura ambiente (~25 °C) durante al menos 24 h. La pérdida de humedad en los sólidos se controló diariamente pesando las muestras con una balanza de precisión. Una vez lograda la estabilidad de masa de las muestras, se realizó un calentamiento adicional en un horno durante 24 horas, a 100 °C (schwertmannita) y a 60 °C (basaluminita/hidrobasaluminita) al objeto de estimar la correspondiente pérdida de agua (H<sub>2</sub>O<sup>+100</sup> ó H<sub>2</sub>O<sup>+60</sup>) en los precipitados.

#### Análisis químico de las disoluciones

El análisis químico de las muestras se realizó en el laboratorio de análisis de aguas del Instituto Geológico y Minero de España (IGME) en Tres Cantos (Madrid):

- Mediante espectrometría de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES) con un equipo Varian Vista MPX se determinaron las concentraciones de metales. Los límites de cuantificación fueron de 5  $\mu\text{g/l}$  para Sr; 10  $\mu\text{g/l}$  para Y, Ba y Be; 20  $\mu\text{g/l}$  para Cd y Co; 25  $\mu\text{g/l}$  para Cr

y V; 50 µg/l para Li, La y Mn; 80 µg/l para Cu; 100 µg/l para As, Ce, Tl, Zn, Rb, Pb y Ni; 200 µg/l para Se; 250 µg/l para Sb; 1000 µg/l para Al, Fe, Mg, K, Ca, Na y P.

- A través de la espectrofotometría de absorción UV-Vis con un autoanalizador de flujo continuo Alliance Integral Plus se obtuvo el contenido de  $\text{SO}_4^{2-}$  y Si.

### **Análisis químico y caracterización mineralógica de los precipitados**

Los precipitados de hierro y aluminio se analizaron mediante diferentes técnicas:

- Una pequeña porción de la muestra (10-20 mg) se molió en mortero de ágata y, siguiendo el método del polvo cristalino, se analizó mediante difracción de rayos X en un equipo PANalytical X'Pert Pro con radiación Cu-K $\alpha$  (40 kV, 40 mA), monocromador de grafito explorando la región 2-80 °2 $\theta$ , con un paso de 0,02° 2 $\theta$  y 1s por paso. La identificación de las especies se discriminó con el Software X'Pert y la base de datos ICDD. Este análisis se llevó a cabo en los laboratorios del IGME en Tres Cantos (Madrid). La baja cristalinidad de estos sólidos no permitió la identificación automática de las reflexiones mediante el software X'Pert, por lo que la identificación mineralógica se efectuó de forma manual mediante comparación de las reflexiones principales (en Å o en ángulos °2 $\theta$ ) con las de fases de Al conocidas y descritas en diversos trabajos (Bannister y Hollingsworth, 1948; Clayton, 1980; Polyak y Provencio, 1998) y bases de datos cristalográficos (<http://www.mindat.org>; <http://www.webmineral.com>; etc).
- Los precipitados también se estudiaron mediante microscopía electrónica de barrido con detector de energía dispersiva (SEM-EDS) en los Servicios Generales de Investigación de la Universidad del País Vasco (SGIker). Las muestras, una vez recubiertas con una película de carbono, se analizaron con un equipo JEOL JSM 6400 con fuente de cátodo de wolframio y con JEOL JSM 7000 F con fuente de emisión. Ambos microscopios están dotados de un sistema de espectroscopía de dispersión de energías de rayos X (EDS) modelo Inca Energy 350 de Oxford Instruments.
- Otra fracción de los precipitados se analizó químicamente. Para ello se realizó una digestión de las muestras con HF, HClO $_4$ , HNO $_3$  hasta sequedad y disolución del residuo con HCl 10%. El análisis de la composición química de las disoluciones se efectuó mediante ICP-AES con un equipo Varian Vista MPX en los laboratorios del IGME en Tres Cantos (Madrid). Los límites de cuantificación para las muestras fueron: 1 µg/l para Ag, Ba, Be, S, Y, Sc y Sr; 2 µg/l para Cd, Co, Mo, V y Cr; 5 µg/l para Mn y La; 8 µg/l para Cu; 10 µg/l para As, Bi, Ce, Li, Ni, W, Zn, Nb y Pb; 20 µg/l para Tl y Rb; 100 µg/l Al, Ca, Mg, Na, P, Ti, Fe y K.
- El contenido en azufre y carbono se determinaron mediante un Analizador Elemental modelo Eltra CS-800, en los laboratorios del IGME en Tres Cantos (Madrid).

- Por último, se estimó la pérdida de volátiles por calcinación manteniendo la muestra en un horno de alta temperatura a 950 °C durante 2 h. El contenido en  $H_2O^{+950}$  se calculó a partir de la diferencia de masa por pérdida de volátiles durante la calcinación, tras la corrección del contenido en  $SO_3$  y  $CO_2$ .

### 6.2.2. Experimentación-2: síntesis de schwertmannita por oxidación bacteriana

Para evaluar la capacidad de retención de elementos traza en la schwertmannita se tomó una muestra anóxica, procedente de la quimioclina de Cueva de la Mora, cuyo contenido en los metales de interés es significativamente más elevado que en el mixolimnion, y se dejó oxidar en condiciones ambientales. Este proceso provocó la oxidación microbiana del hierro ferroso a hierro férrico que inmediatamente precipitó en forma de schwertmannita hasta alcanzar el equilibrio. Este ensayo se repitió dopando la muestra con una disolución de  $CuSO_4$ , hasta alcanzar una concentración final de 5,2 mg/l de Cu.

En este ensayo, se utilizaron 0,8 litros de muestra de agua tomada a 11 m de profundidad, en la campaña de marzo del 2011. Antes de la experimentación, el agua fue filtrada a 0,1  $\mu m$  con filtros Millipore y se extrajo una muestra para su posterior análisis químico. Durante el proceso de oxidación se monitorizaron el pH, el potencial redox, la temperatura y la masa total de la disolución a fin de controlar las pérdidas por evaporación. Transcurridos 18 días se dio por finalizado el ensayo al lograrse valores estables de pH y Eh, y se procedió a separar el precipitado obtenido mediante el filtrado de la disolución a 0,45  $\mu m$ . Se tomó muestra del agua que, al igual que la muestra inicial, se acidificó con unas gotas de  $HNO_3$  concentrado y se conservó a 4°C hasta su análisis químico. El sólido se lavó repetidamente con agua destilada para evitar la formación de sales durante el secado, y posteriormente se secó a temperatura ambiente durante al menos 24 h.

Las disoluciones se analizaron mediante:

- AAS para determinar el contenido en Na, K, Mg, Ca, Fe, Al, Cu, Mn y Zn;
- ICP-MS para el análisis de elementos traza (As, Co, Ni, Be, V, Cr, Se, Mo, Ag, Cs, Sb, Ba, Tl, Pb, Th y U)
- ICP-AES para obtener la concentración de S y Si.

Estos análisis se realizaron siguiendo las mismas especificaciones que aparecen descritas en el Apartado 3.2.6 del Capítulo 3. La composición química del precipitado se determinó mediante la digestión ácida de las muestras y análisis mediante ICP-AES y SEM-EDS como se describe en el Apartado 6.2.1.

### 6.2.3. Experimentación-3: aumento del pH en muestras del monimolimnion

Este ensayo tenía como objetivo identificar qué elementos traza permanecían retenidos en las fases de aluminio. Para ello, se partió de 0,8 litros de muestra recogida a 20 m profundidad (CM en la campaña de noviembre del 2010), y se incrementó el pH mediante la adición de NaOH 1M. Inicialmente, para evitar la

oxidación del hierro y la posterior precipitación de minerales de Fe(III) se añadió una pequeña cantidad de ácido ascórbico que provocó un bajada del pH inicial 3,7 hasta valores de 3,1. Una vez recuperado el pH inicial, cada incremento de 0,2 unidades de pH se tomó una muestra de 60 ml de la disolución que se filtró a 0,1  $\mu\text{m}$  con filtros Millipore, almacenándose a 4 °C, tras su acidificación con unas gotas de  $\text{HNO}_3$  concentrado. Cuando la disolución alcanzó un pH de 5,3, se separó el precipitado obtenido mediante la filtración de toda la muestra a 0,45  $\mu\text{m}$ . El sólido obtenido se lavó repetidamente con agua destilada y se secó a temperatura ambiente.

Las disoluciones fueron analizadas mediante las siguientes técnicas: AAS para determinar el contenido en Na, K, Mg, Ca, Fe, Al, Cu, Mn y Zn; ICP-MS para el análisis de elementos traza (As, Co, Ni, Be, V, Cr, Se, Mo, Ag, Cs, Sb, Ba, Tl, Pb, Th y U ), y con ICP-AES para obtener la concentración de S y Si. Estos análisis se realizaron siguiendo las especificaciones del Apartado 3.2.6 (Capítulo 3).

La identificación mineralógica y química del precipitado se realizó por medio de las siguientes técnicas: fluorescencia de rayos X (XRF) con un equipo PANanalytical MagiX en los laboratorios del IGME en Tres Cantos (Madrid); determinación de C y S con un analizador elemental modelo Eltra CS-800 (Apartado 6.2.1), y análisis SEM-EDS en los laboratorios de la UPV/EHU (SGIker) siguiendo el mismo procedimiento detallado en el Apartado 6.2.1.

Posteriormente, este ensayo se repitió con muestra tomada a 11 m de profundidad en marzo del 2011. En este caso la muestra fue dopada con  $\text{CuSO}_4$  hasta obtener una concentración final de  $\text{Cu}^{2+}$  de 6,3 mg/l. El pH de la disolución se elevó hasta 4,9 unidades momento en el que se retiró el precipitado. Sólo se tomaron muestra inicial y final de la disolución, que fueron analizadas de la misma forma que en las disoluciones anteriores.

#### **6.2.4. Experimentación-4: incubación de columna agua-sedimento**

El objetivo de esta incubación fue estudiar la evolución de la interfase agua-sedimento partiendo de unas condiciones óxicas. Se utilizó sedimento de la orilla del lago y agua de la parte más superficial del mixolimnion, ambas muestras fueron tomadas en la campaña de septiembre de 2011. La columna estaba compuesta por un tubo cilíndrico de metacrilato (60 cm de altura, 114 cm diámetro interior y 4 mm de espesor) sellado en su base por un tapón de goma similar a los habitualmente utilizados para preservar los testigos de sedimento. A largo de la columna se perforaron pequeños orificios a intervalos de 2 cm a partir de la base de la misma, que posteriormente se rellenaron con silicona.

El ensayo se inició con la homogenización agua-sedimento de la columna. Una vez en reposo, se diferenciaron 7 cm de sedimento y 26 cm de columna de agua. Durante el transcurso de la incubación, se extrajeron pequeñas alícuotas entre 1-2 ml, de la columna de agua y del agua intersticial del sedimento. La extracción de estas muestras se realizó mediante jeringuillas a través de los orificios de silicona. La medida del pH se determinó con un pH-metro Hach H138 miniLab Elite, calibrado previamente a pH 4,01,

7,00 y 10,1. Esta sonda (mini-pH) sólo precisa de una gota de muestra para realizar la medida y proporciona una resolución de 0,01 unidades de pH y 0,5 °C de exactitud en la medida de la temperatura, por lo que previene de cambios sustanciales en la columna debidos a la monitorización del proceso. Finalizado el tiempo de incubación (291 días), se desmontó la columna obteniendo diferentes disoluciones representativas de cada tramo de columna. En cada una de estas disoluciones se realizó la medida del potencial redox, la temperatura, el pH y la conductividad eléctrica. Adicionalmente, se determinó el contenido de Fe(II) y Fe(III) mediante un reflectómetro modelo RQflex10 de Merck (Sección 3.2.5; Capítulo 3).

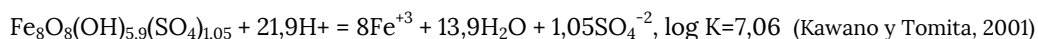
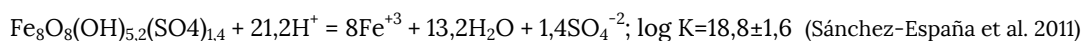
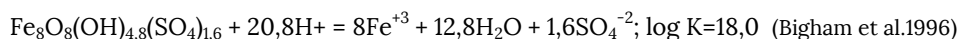
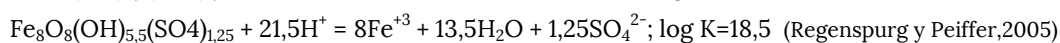
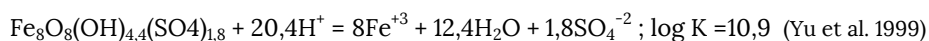
### 6.2.5. Trampas de sedimento

Dos trampas de sedimento de HYDRO-BIOS (GmbH, Kiel-Holtenau, Germany) (Fig. 5.2d) se instalaron en Cueva de la Mora a 7 y 38 m de profundidad, en la campaña de noviembre del 2009 y fueron retiradas tras cinco meses de permanencia en el lago. Estas trampas constan de un área de recepción de 150 cm<sup>2</sup> y un cuerpo cilíndrico de 56 cm de longitud que se une a un bote intercambiable de polipropileno de 250 ml. Después de su recogida, el material retenido fue lavado con agua destilada, secado a temperatura ambiente y analizado mediante SEM-EDS (Apartado 6.2.1.).

### 6.2.6. Modelización geoquímica

Los cálculos de índices de saturación que se presentan en este capítulo se realizaron con el programa PHREEQC Interactive del USGS (Versión 3.0.5-7748; Parkhurst and Appelo, 2013). Se utilizó la base de datos termodinámicos Mintq.v4 completada con referencias obtenidas de la bibliografía y de la base de datos WATEQ4f que a continuación se detallan:

- *Schwertmannita*:



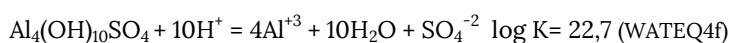
- *Goethita*:



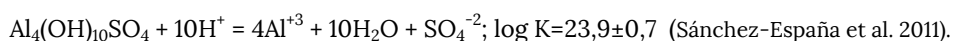
- *Jurbanita*:



- *Basaluminita*:



- *Hidrobasaluminita*:



### 6.3. Resultados

#### 6.3.1. Identificación de los intervalos de amortiguación del pH

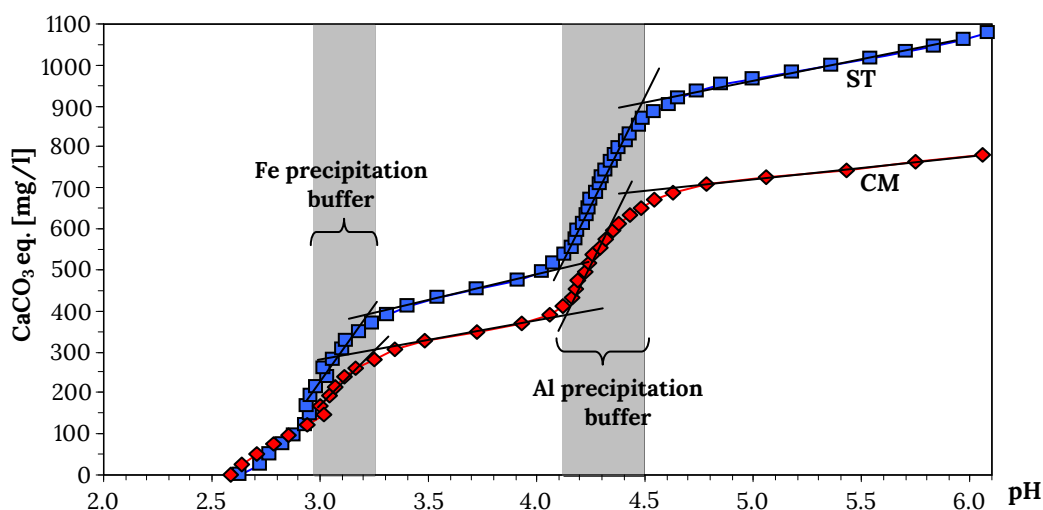
Las curvas de acidez de las muestras de Cueva de la Mora (CM) y San Telmo (ST) (Fig. 6.3) permiten identificar cuándo el aumento de pH se encuentra tamponado por la precipitación del hierro y del aluminio. Dado que en San Telmo el contenido en ambos metales es superior al de Cueva de la Mora (Tablas 6.1 y 6.2), la precipitación se inició a un pH ligeramente inferior y se necesitó añadir una mayor cantidad de base para sobrepasar ambos tampones.

**Table 6.2.** Chemical composition of surface water samples from Cueva de la Mora and San Telmo pit lakes, taken in February 2009.

	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Fe	Al	Si	Mn	Cu	Zn	Ca	Mg	Na	K	Li	Rb	Sr
	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	µg/L	µg/L	µg/L
<b>Cueva de la Mora</b>	1960	113	104	59	18	5	15	264	158	20	0.8	171	415	353
<b>San Telmo</b>	4100	195	191	36	50	26	102	388	694	17	2.4	358	1063	322

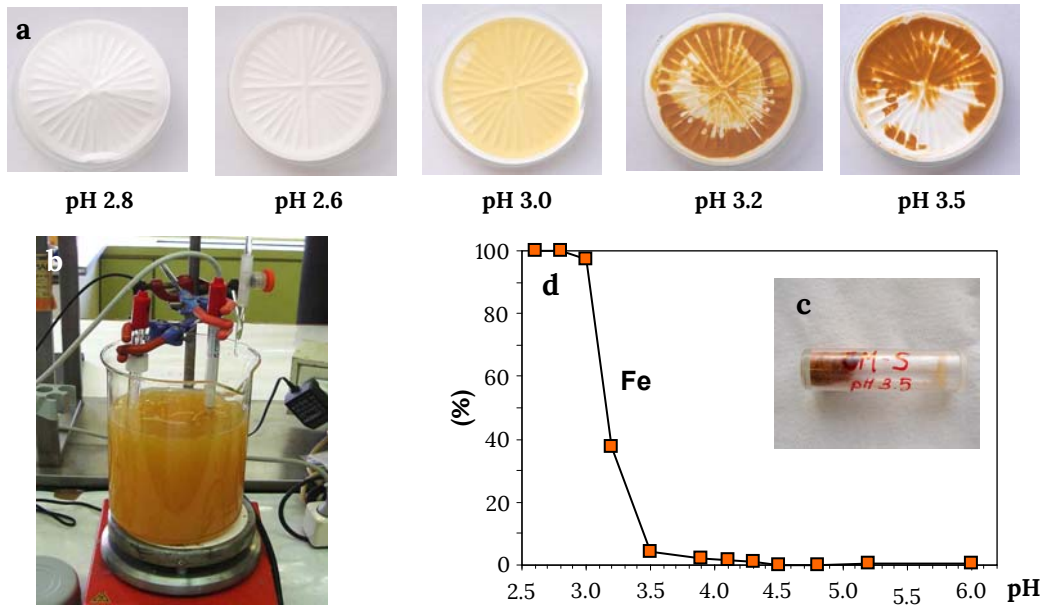
Be	Ba	Tl	Se	P	As	Sb	V	Cr	Co	Ni	Y	Cd	Pb	La	Ce
µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L
<10	<10	<100	<100	<1000	<100	<250	<25	<28	1061	501	190	<20	<100	89	246
34	<10	<100	<100	<1000	<100	<250	<25	<25	1259	620	406	261	104	284	758



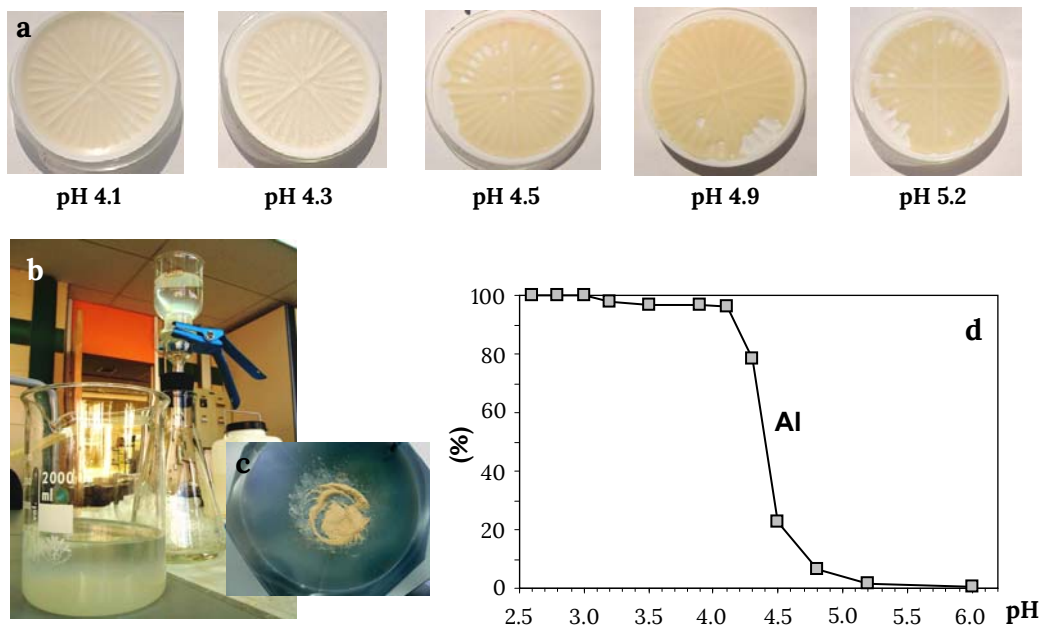
**Figure 6.3.** Acidity curves of surface water samples from Cueva de la Mora (CM) and San Telmo (ST) pit lakes.

En torno a pH 3,0 comienza la precipitación del Fe(III) (Figs. 6.3 y 6.4a). Conforme disminuye la cantidad de Fe(III) en disolución, la muestra adquiere una coloración anaranjada, cada vez más intensa, que delata la formación de schwertmannita (Fig. 6.4b-d). El precipitado sedimenta rápidamente una vez que cesa la agitación de la disolución. Este proceso reduce el contenido en hierro en disolución hasta valores entre 5-8,6 mg/l, lo que supone una precipitación del 95,7-97,8% del contenido inicial de la muestra.

Cuando se alcanzan valores próximos a pH 4,1 se produce la precipitación de aluminio y las muestras adquieren una coloración blanquecina. Este compuesto presenta una textura gelatinosa que sedimenta más lentamente que los sólidos férricos y dificulta el filtrado de la disolución (Figs. 6.5a-d).



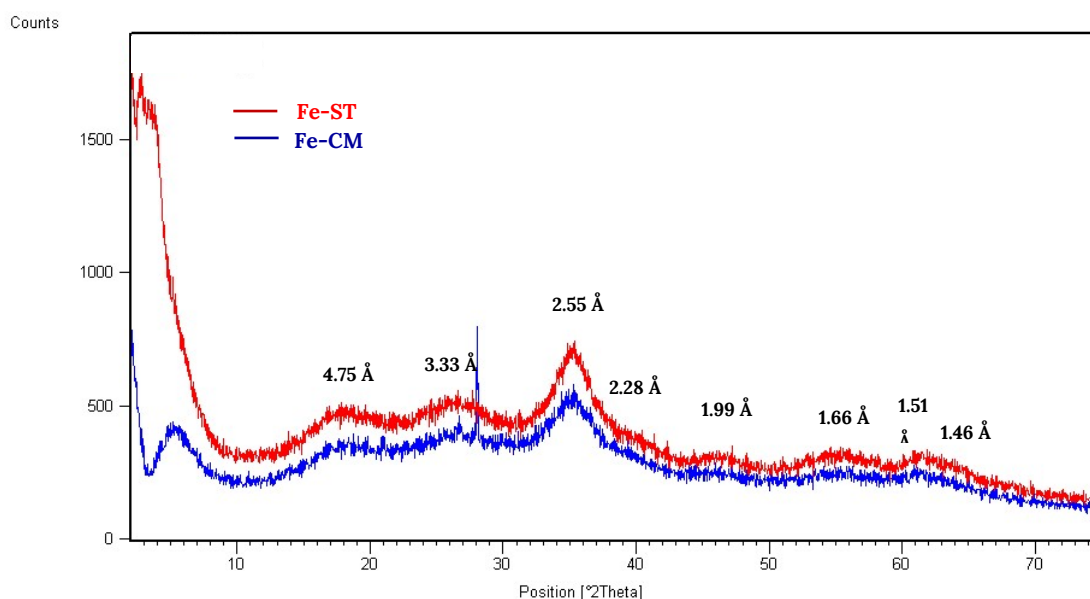
**Figure 6.4.** Experimentation-1 (pH range: 2.8-3.5): (a) sequence of filters (San Telmo); (b) solution at 3.5 pH; (c) appearance of the precipitate; (d) reduction of Fe (III) in solution by pH increase (Cueva de la Mora).



**Figure 6.5.** Experimentation-1 (pH range: 3.9-5.2): (a) sequence of filters (San Telmo); (b) solution at 5.2 pH; (c) appearance of the precipitate; (d) reduction of Al in solution by pH increase (Cueva de la Mora).

### 6.3.2. Caracterización de los compuestos de hierro.

La difracción de rayos X permitió identificar los precipitados de hierro como schwertmannita, cuya estequiometría ideal es  $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ . Los difractogramas presentan ocho bandas características cuyo espaciado, a 4,75, 3,33, 2,55 2,28, 1,99, 1,66, 1,51 y 1,46 Å (Fig 6.6, Tabla 6.3), es similar a los descritos previamente por otros autores (Bigham et al., 1990, 1994, 1996; Kawano and Tomita, 2001; Murad et al., 1994; Sánchez-España et al., 2005, 2006; Yu et al., 1999). Sin embargo, el valor del ancho a media altura de pico (FWHM) de estas bandas (Tabla 6.2) fue ligeramente inferior a la schwertmannita que originariamente caracterizó Bigham et al., (1994), lo que indica que nuestras muestras presentan un grado de cristalinidad ligeramente superior.



**Figure 6.6.** Diffraction pattern of schwertmannite obtained by the pH increase in surface samples from Cueva de la Mora (Fe-CM) and San Telmo (Fe-ST). Figure taken from Sánchez-España et al., (2011).

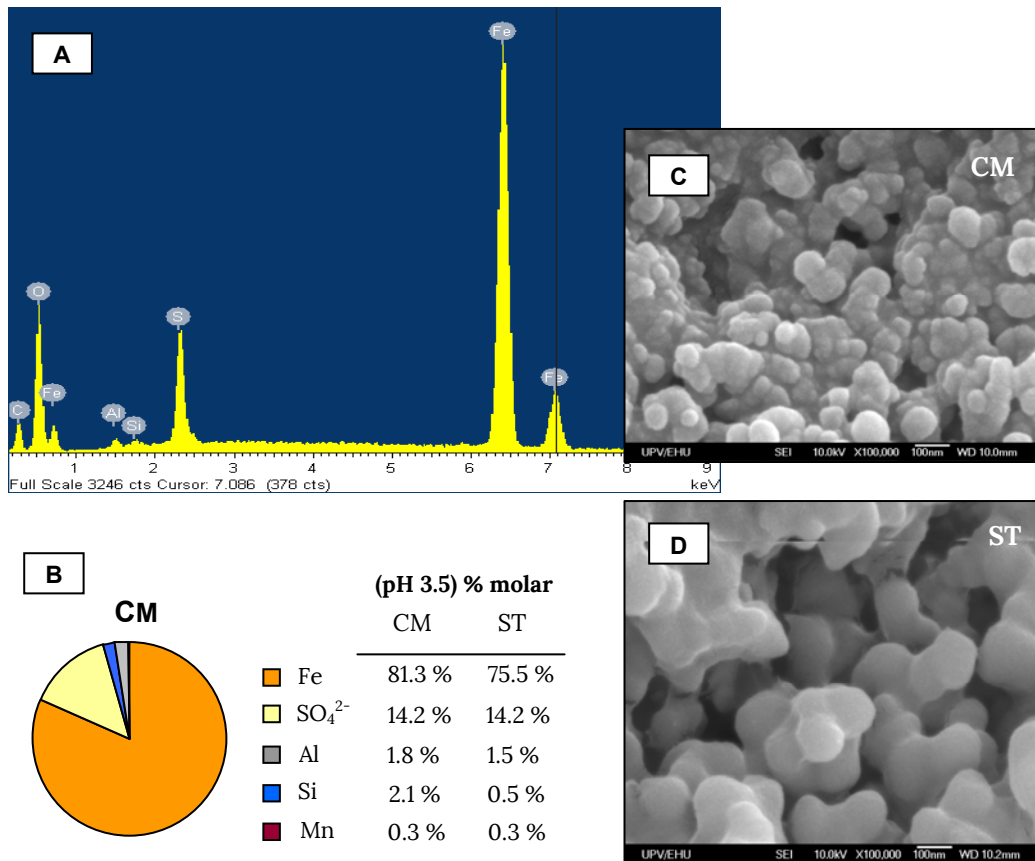
**Table 6.3.** X-ray diffraction data for the obtained schwertmannite from surface water from Cueva de la Mora (Fe-CM) and San Telmo (Fe-ST) pit lakes, modified from Sánchez-España et al., (2011).

$I/I_0$	d-spacing (Å)	FWHM (°2θ)	hkl <sup>a</sup>	$I/I_0$	d-spacing (Å)	FWHM (°2θ)	hkl <sup>a</sup>
<b>Sample Fe-CM</b>				<b>Sample Fe-ST</b>			
36	4.76	2.6	2 0 0, 1 1 1	39	4.75	2.0	2 0 0, 1 1 1
50	3.35	3.8	3 1 0	50	3.33	4.2	3 1 0
100	2.55	2.9	2 1 2	100	2.55	2.8	2 1 2
30	2.29	-	3 0 2	26	2.28	-	3 0 2
8	1.97	2.5	4 1 2	13	1.99	5.0	4 1 2
10	1.66	3.8	5 2 2	14	1.66	3.5	5 2 2
12	1.52	2.1	0 0 4	15	1.51	2.8	0 0 4
5	1.47	-	2 0 4, 5 4 2	5	1.46	-	2 0 4, 5 4 2

<sup>a</sup>As proposed by Bigham et al. (1994).



Las imágenes del precipitado, obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido, muestran agregados de partículas globulares de unos 100 nm de diámetro (Fig. 6.7c). Esta morfología contrasta con el aspecto de erizo o alfilerero (*pin-cushion*) que describen otros autores y que también encontramos entre las partículas retenidas en trampas de sedimento instaladas tanto en Cueva de la Mora como en San Telmo (Fig. 6.12). Esta diferencia textural entre uno y otro tipo de schwertmanita se atribuye a la cinética de precipitación más rápida de los ensayos de laboratorio.



**Figure 6.7.** Schwertmannite synthesized by increasing the pH in surface samples from Cueva de la Mora (CM) and San Telmo (ST): (a) EDS spectrum; (b) chemical composition of the precipitate (in molar %) obtained by acid digestion and ICP-AES analysis (the Si content was estimated from EDS analysis); (c) and (d) SEM images of the Fe-precipitates.

La schwertmannita puede presentar un contenido variable en sulfato, por lo que es más adecuado describir su composición mediante la estequiometría genérica  $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{SO}_4)_x(\text{OH})_y$  propuesta por Bigham et al., (1996), donde  $8 - x = 2y$ , siendo  $1,0 \leq y \leq 1,75$ . A partir del análisis químico del precipitado, que proporciona una relación  $\text{Fe}/\text{S}_{\text{molar}}$  de 5,3 a 5,7 (Fig 6.7b), y la estimación del agua de hidratación se deduce una estequiometría de  $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{SO}_4)_{1,4}(\text{OH})_{5,2} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$  para la schwertmannita de Cueva de Mora y de  $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{SO}_4)_{1,5}(\text{OH})_5 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$  para la de San Telmo. Estas composiciones son análogas a las schwertmannitas muestreadas en los márgenes de ríos de la FPI, cuyos cauces se encuentran afectados por AMD (Sánchez-España et al., 2005, 2006), y las obtenidas por otros autores en estudios previos (Tabla 6.4).

El contenido en metales traza de estos precipitados fue muy bajo, no excediendo del 0,6-1,0% en peso. Como principales trazas (no incluidas en el cálculo de la estequiometría) se identifican: Al (4012 ppm CM, 3253 ppm ST), Si (3450 ppm CM, 1200 ppm ST) y Mn (1380 ppm CM, 1175 ppm ST), cuyo porcentaje molar en la muestra aparece recogido en la Figura 6.7b. También se detectaron la presencia de otros elementos, pero en concentraciones muy reducidas: As (173 ppm CM, 49 ppm ST), Cu (118 ppm CM, 235 ppm ST), Mg (114 ppm CM, 59 ppm ST), Pb (54 ppm CM, 32 ppm ST), Zn (24 ppm CM, 35 ppm ST) ó K (335 ppm CM, 114 ppm ST).

**Table 6.4.** Chemical composition of the obtained schwertmannites<sup>a</sup>. Concentration range from schwertmannites previously reported by other studies .

Muestra	Fe-CM	Fe-ST	a	b	c	d	e
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	61.93	57.42	60.8-2.6	61.8-62.6	58.2-67.3	55.6-60.8	54.2-59.5
SO <sub>3</sub>	10.84	10.8	12.7-12.9	12.7-12.9	13.8-14.7	11.6-15.3	13-14.7
H <sub>2</sub> O <sup>+(100)</sup> b	8.5	8.2	9.8-10.2	9.8-10.2	-	-	-
H <sub>2</sub> O <sup>+(950)</sup> c	17.2	22.2	12.9-14.1	12.9-14.3	-	-	-
H <sub>2</sub> O± <sup>d</sup>	25.7	30.4	22.7-24.3	22.7-24.3	16.9-20.7	18.7-25.1	-
CO <sub>2</sub>	1.5	1.4	0.2-1.5	0.2-1.5	-	-	-
Total	99.97	100.02	98.8-99.9	98.8-99.9	98-103.6	98.9-100.8	99.7-100.0
Fe/S molar	5.7	5.3	4.8-4.9	4.8-4.9	4.3-4.6	3.8-5.0	4.0-4.6
Empirical formula	Fe <sub>8</sub> O <sub>8</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>1,4</sub> (OH) <sub>5,2</sub> ·13H <sub>2</sub> O	Fe <sub>8</sub> O <sub>8</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>1,5</sub> (OH) <sub>5</sub> ·17H <sub>2</sub> O	Fe <sub>8</sub> O <sub>8</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>x</sub> (OH) <sub>y</sub> ·nH <sub>2</sub> O	Fe <sub>8</sub> O <sub>8</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>1,6</sub> (OH) <sub>4,8</sub> ·10H <sub>2</sub> O	Fe <sub>8</sub> O <sub>8</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>x</sub> (OH) <sub>y</sub> ·nH <sub>2</sub> O		

References for analyses of other schwertmannites reported in the literature: **(a)** Bigham et al. (1990) (x = 1-1.5; y = 5-6) ( H<sub>2</sub>O<sup>-</sup> at 800 °C), **(b)** Bigham et al. (1994), **(c)** Yu et al (1999) (x = 1.7-1.9; y = 4.2-4.6; n= 8.2-8.6) (H<sub>2</sub>O<sup>-</sup> at 1200 °C), **(d)** Kim and Kim (2003), **(e)** Sánchez-España et al. (2006).

<sup>a</sup> After correction for impurities of trace metal content.

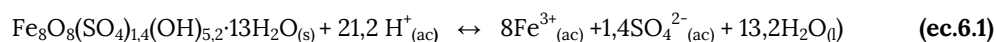
<sup>b</sup> water loss after drying at 100 °C for 24h of previously air-dried samples(~humidity).

<sup>c</sup> Water loss after drying at 950 °C for 2h (includes hydroxyl groups and hydration H<sub>2</sub>O) (calculated after correction for SO<sub>3</sub> and CO<sub>2</sub>).

<sup>d</sup> Total water content.

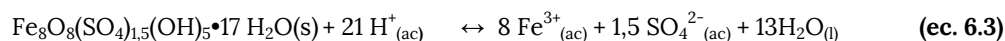
De acuerdo con las fórmulas empíricas obtenidas, el equilibrio de solubilidad y su constante asociada vienen descritas por:

Schwertmannita de Cueva de la Mora:



$$\log K_{Sh} = 8 \log a_{\text{Fe}^{3+}} + 1,4 \log a_{\text{SO}_4^{2-}} + 21,2 \text{pH} \quad \text{(ec. 6.2)}$$

Schwertmannita de San Telmo:



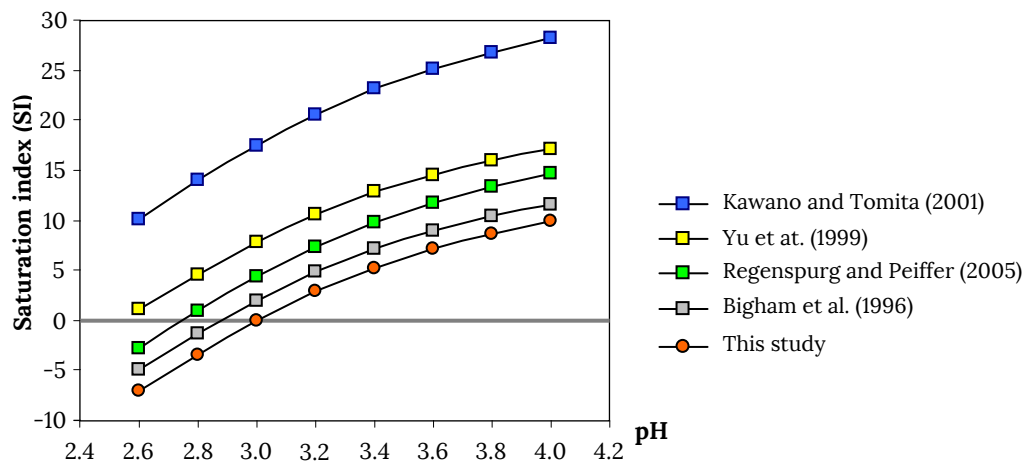
$$\log K_{Sh} = 8 \log a_{\text{Fe}^{3+}} + 1,5 \log a_{\text{SO}_4^{2-}} + 21 \text{pH} \quad \text{(ec. 6.4)}$$

Mediante el cálculo del producto iónico de actividades de la disolución en el equilibrio se obtiene para este ensayo un valor de la constante de solubilidad  $\log K_{sch} = 18,8 \pm 1,6$ . Los detalles relativos a este cálculo se encuentran descritos en Sánchez-España et al. (2011).

La simulación de este ensayo utilizando valores de  $\log K_{sch}$  obtenidos por otros autores (Tabla 6.5) y el obtenido en este estudio permite comparar las diferentes constantes de solubilidad asociadas a este compuesto. Como se observa en la figura 6.8, los valores proporcionados por Kawano y Tomita (2001) y Yu et al. (1999) no reproducen el ensayo, ya que predicen la formación de schwertmannita en todo el rango de pH. Sin embargo, las constantes estimadas por Regenspurg y Peiffer (2005), y Bigham et al. (1996) son las que más se aproximan a los resultados experimentales.

**Table 6.5.** Compilation of solubility constant values reported in the literature for schwertmannite. Table modified from Sánchez-España et al. (2011).

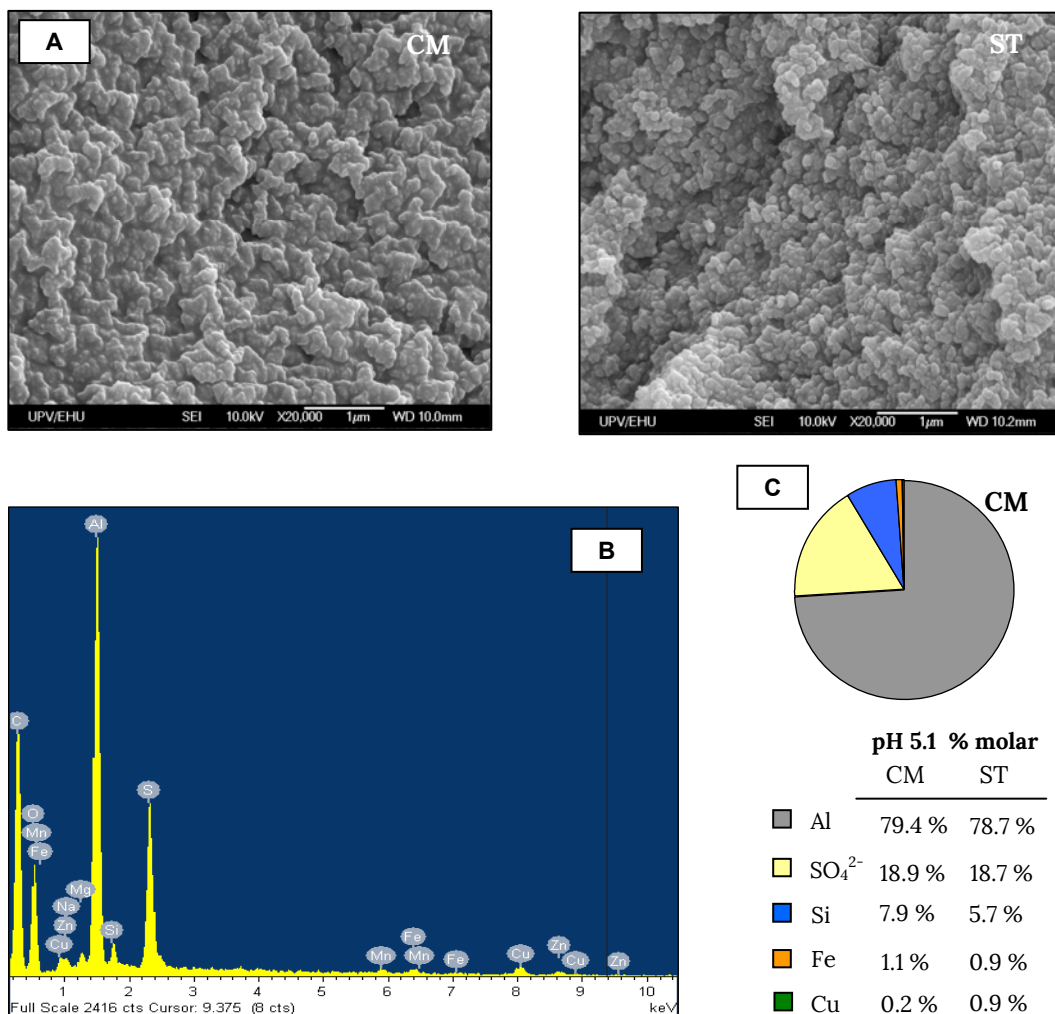
Stoichiometry	$\log K_{sh}$	pH range	T (°C)	Reference
$Fe_8O_8(SO_4)_{1.6}(OH)_{4.8} \cdot 10H_2O$	$18.0 \pm 2.5$	2.8-3.2	5-25	Bigham et al. (1996,1994)
$Fe_8O_8(SO_4)_{1.05}(OH)_{5.9}$	$7.06 \pm 0.09$	1.5-1.9	30	Kawano and Tomita (2001)
$Fe_8O_8(SO_4)_{1.74-1.86}(OH)_{4.28-4.52}$	$10.5 \pm 2.5$	2.5-4.5	10-20	Yu et al. (1999)
$Fe_8O_8(SO_4)(OH)_6$	$9.6 \pm 4.0$	2-8	25	Majzlan et al. (2004)
$Fe_8O_8(SO_4)_{1.26}(OH)_{5.45}$	$18.5 \pm 0.2$	2	20	Regenspurg and Peiffer (2005)
$Fe_8O_8(SO_4)_{1.4-1.5}(OH)_{5.0-5.2} \cdot 13-17 H_2O$	$18.8 \pm 1.6$	2.8-4.2	25	Sánchez-España et al. (2011)



**Figure 6.8.** Modeling of experimentation-1 by PHEEQC: evolution of the saturation index for shwertmannite with the increase of pH.

### 6.3.3. Caracterización de los compuestos de aluminio

Las fases de aluminio obtenidas entre pH 4,1 y 4,6 (Fig. 6.9a) presentan un aspecto similar a la schwertmannita, sin hábito cristalino definido, están formadas por agregados de partículas esféricas de aproximadamente 100 nm de diámetro. La textura de gel de este precipitado retenía, inicialmente, un elevado contenido en agua, entre 77-94% de la masa total. Este agua se evaporó transcurridos 1-3 días a temperatura ambiente. Con un calentamiento adicional de las muestras a 60 °C durante 24 h se perdió el contenido restante en agua de la muestra, que supuso entre 0,3-5,8 % de la masa. El calentamiento estándar a 100 °C se descartó, ya que en este tipo de muestras puede provocar cambios cristalográficos significativos (Kim and Kim, 2003). En nuestro caso, ensayos previos (datos no mostrados) determinaron que el calentamiento de estos compuestos amorfos de Al a 100 °C durante 2 h provocaba la formación de fases más cristalinas como alunógeno, meta-alunógeno y aluminita.



**Figure 6.9.** Aluminum phases obtained by increasing the pH (from 3.5 to 4,8) in surface samples from Cueva de la Mora (CM) and San Telmo (ST): **(a)** SEM images; **(b)** EDS spectrum; **(c)** chemical composition of the precipitates (in molar %) by acid digestion and ICP-AES analysis (Si content was estimated from the analysis of EDS).

La interpretación de los difractogramas de estos compuestos (Fig. 6.10 y Tabla 6.6) resulta más compleja que en el caso de la schwertmannita. Los precipitados obtenidos a pH 5,1 a 5,2 (muestras de Al-CM1 y Al-ST1) corresponden a hidrobasaluminita (fórmula ideal  $\text{Al}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_{10}\cdot 12\text{-}36\text{H}_2\text{O}$ ), mostrando dos reflexiones intensas entre 4,4-4,6 Å ( $I/I_0 \sim 100\%$ ) y 12,1-12,3 Å ( $I/I_0 = 30\text{-}86\%$ ), junto con bandas anchas adicionales de muy baja intensidad en torno a 2,3 Å y 1,5 Å ( $I/I_0 = 10\text{-}18\%$ ). Sin embargo, los precipitados obtenidos a valores intermedios de pH a 4,5 y 4,8 en el agua de San Telmo (muestras Al-ST2 y Al-ST3) presentan reflexiones ligeramente desplazadas a espaciados de 9,6-9,7 Å y corresponden por tanto a basaluminita (también conocida como felsönbanyanita) de estequiometría  $\text{Al}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

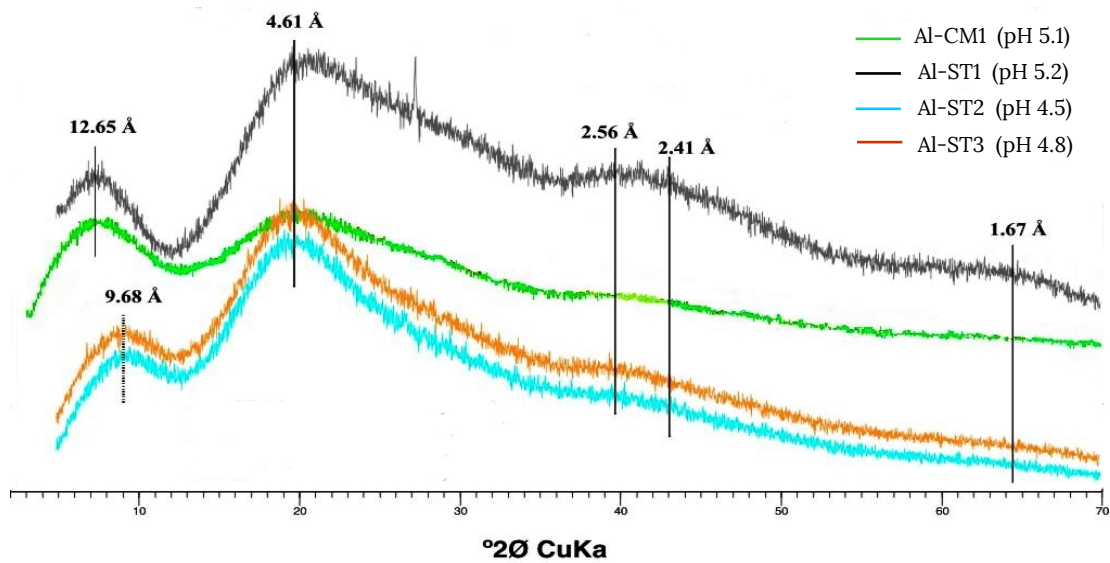


Figure 6.10. XRD patterns of synthesized hydrobasaluminites and basaluminites.

Table 6.6. X-ray diffraction data for the obtained hydrobasaluminites and basaluminites. Table modified from Sánchez-España et al., (2011).

$I/I_0$	d-spacing (Å)	FWHM ( $^{\circ}2\theta$ )	hkl <sup>a</sup>	$I/I_0$	d-spacing (Å)	FWHM ( $^{\circ}2\theta$ )	hkl <sup>a</sup>
Sample Al-CM1				Sample Al-ST1			
86	12.11	5.8	0 0 1	51	9.60	4.0	0 0 1
100	4.62	7.8	2 1 0	100	4.55	8.2	1 2 -1
10	2.25	3.0	6 1 0	10	2.30	2.6	4 2 1
12	2.10	-	2 4 2	9	2.25	-	5 2 0
10	1.46	-	-	5	1.51	-	-
Sample ST-2				Sample ST-3			
50	9.71	4.1	0 0 1	30	12.28	3.2	0 0 1
100	4.44	9	1 2 -1	100	4.37	15.0	1 2 0
8	2.3	2.8	4 2 1	18	2.2	6.0	3 4 0
10	2.26	-	5 2 0	11	1.45	5.5	-
9	1.50	-	-				

La hidrobasaluminita se deshidrata rápidamente y tiende a transformarse en basaluminita (Bigham y Nordstrom, 2000; Goemaere, 2004). De hecho, este mineral sólo se conserva durante largos periodos de tiempo si se mantiene en ambientes de humedad relativa elevada (Clayton, 1980). Dado que las muestras Al-ST2 y Al-ST3 se analizaron un día después que las muestras Al-CM1 y Al-ST1, es probable que, en todos los casos, la fase inicial de precipitación fuera la hidrobasaluminita y que las muestras Al-ST2 y Al-ST3 se deshidrataran durante el intervalo transcurrido entre la toma y el análisis de XRD (2-3 días). En consecuencia, la serie hidrobasaluminita/basaluminita debería considerarse como un continuo en el que los pequeños cambios de la composición y diferencias cristalográficas pueden suceder en un intervalo corto de tiempo.

Las estequiometrías deducidas para estos precipitados (despreciando su contenido en elementos traza) aparecen recogidas en la Tabla 6.7. En las muestras Al-CM1 y Al-ST1 la relación Al/S es 4,0 coincidiendo con la fórmula teórica, mientras que en la Al-ST2 y Al-ST3 estos ratios son algo menores (3,28 y 3,37), de lo que se deduce cierta sustitución del sulfato por grupos hidroxilos:  $Al_4(SO_4)_{1,2}(OH)_{9,6} \cdot 9H_2O$  y  $Al_4(SO_4)_{1,2}(OH)_{9,6} \cdot 10H_2O$ . La composición obtenida para hidrobasaluminita es similar a la observada en un estudio previo de neutralización de diferentes aguas de mina de la FPI (Sánchez-España et al., 2006), lo que indica cierta homogeneidad de estos compuestos formados en condiciones similares a  $pH > 4,0$ .

**Tabla 6.7.** Chemical composition of the obtained basaluminites and hydrobasaluminites

Sample	Al-CM1	Al-ST1	Al-ST2	Al-ST3	Other references <sup>c</sup>	
Mineral phase <sup>a</sup>	Hydrobasaluminite	Hydrobasaluminite	Basaluminite	Basaluminite	Hydrobasaluminite	Basaluminite
pH	5.1	5.2	4.5	4.8		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	32.12	37.36	37.92	36.63	31.7-35.9	40.5-46.4
SO <sub>3</sub>	12.36	14.30	17.80	16.75	12.3-13.4	15.3-18.2
H <sub>2</sub> O <sup>b</sup>	55.52	48.34	44.28	46.62	48.1-56.7	32.7-42.3
Total	100.00	100.00	100.00	100.00		
Al/S <sub>molar</sub>	4.00	4.03	3.28	3.37	-	3.93-4.26
Empirical formula	Al <sub>4</sub> (SO <sub>4</sub> )(OH) <sub>10</sub> ·15H <sub>2</sub> O	Al <sub>4</sub> (SO <sub>4</sub> )(OH) <sub>10</sub> ·10H <sub>2</sub> O	Al <sub>4</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>1,2</sub> (OH) <sub>9,6</sub> ·9H <sub>2</sub> O	Al <sub>4</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>1,2</sub> (OH) <sub>9,6</sub> ·10H <sub>2</sub> O	Al <sub>4</sub> (SO <sub>4</sub> )(OH) <sub>10</sub> ·12-36H <sub>2</sub> O	Al <sub>4</sub> (SO <sub>4</sub> )(OH) <sub>10</sub> ·4-7H <sub>2</sub> O

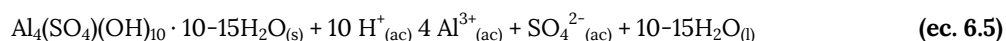
<sup>a</sup> Identified by XRD.

<sup>b</sup> Total water content.

<sup>c</sup> Concentration ranges reported for other hydrobasaluminites and basaluminites in the literature (taken from diverse sources): Bannister and Hollingsworth (1948), Basset and Goodwin (1949), Sunderman and Beck (1969), Adams and Rawajfih (1977), Clayton (1980), Bigham and Nordstrom (2000); Kim and Kim (2003), Sánchez-España et al. (2006) and Saltykov (2009).

El contenido en elementos traza alcanza un 2,2 a 2,8% en peso de las muestras Al-CM1 y Al-ST1, respectivamente, y de 3,4 a 3,2 % en peso en las muestras Al-ST2 y Al-ST3. Como trazas principales se identifican: Si (15337 ppm CM-1, 14881 ppm ST-1), Fe (4623 ppm CM-1, 4526 ppm ST-1), Cu (874 ppm CM-1, 5374 ppm ST-1) y Mn (584 ppm CM-1, 1713 ppm ST-1), cuyo porcentaje molar en la muestra aparece recogido en la Figura 6.9c. También se detecta un contenido muy minoritario de Zn (115 ppm CM-1, 645 ppm ST-1), Mg (168 ppm CM-1, 454 ppm ST-1) y K (223 ppm CM-1, 109 ppm ST-1).

El equilibrio de disolución de la hidrobasaluminita viene descrito por la ecuación 6.5:



El correspondiente producto de solubilidad asociado a esta reacción viene dado por:

$$\log K_{\text{Hib}} = 4 \log a\text{Al}^{3+} + \log a\text{SO}_4^{2-} + 10 \text{pH} \quad (\text{ec. 6.6})$$

El valor de la constante de solubilidad de la hidrobasaluminita fue calculada a partir del producto iónico de actividades en el rango de precipitación (Sánchez-España et al. 2011). El valor obtenido,  $\log K_{\text{hid}} = 23,9 \pm 0,7$ , no difiere en exceso de la constante de solubilidad que se asocia a la basaluminita en otros estudios (Tabla 6.8).

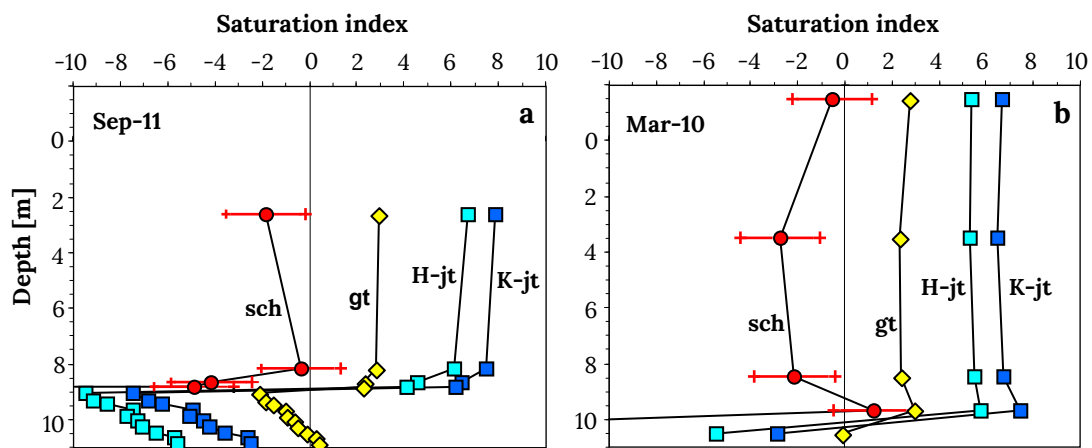
**Table 6.8.** Compilation of solubility constant values reported in the literature for hydrobasaluminite/basaluminite. Table modified from Sánchez-España et al. (2011).

Mineral	Stoichiometry	log K	pH range	T (°C)	Reference
Basaluminite	$\text{Al}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	22-23	2.8-3.2	20-30	Singh and Brydon (1969)
Basaluminite	$\text{Al}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	21.7-24.1	1.5-1.9	25	Adams and Rawajfih (1977)
Hydrobasaluminite	$\text{Al}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$23.9 \pm 0.7$	4.1-4.8	25	Sánchez-España et al. (2011)

### 6.3.4. Implicaciones del sistema de amortiguación de pH del hierro en la columna de agua

#### Localización de la precipitación de hierro en columna de agua

Al contrario de lo que cabría esperar por el valor del pH y la naturaleza férrica de sus aguas, el mixolimnion de Cueva de la Mora se encuentra subsaturado con respecto a la schwertmannita (Fig. 6.11a). Este hecho es coherente con la gran estabilidad que presentan las muestras del mixolimnion recogidas en diferentes campañas, las cuales permanecen inalteradas durante semanas e incluso meses de almacenamiento. Sin embargo, el grado de subsaturación de esta capa varía dependiendo de las condiciones climáticas. Así, en el periodo estival, la evapoconcentración que se produce en el epilimnion disminuye aún más el índice de saturación (Fig. 6.11a), debido fundamentalmente al descenso del valor de pH (2,2-2,6) que se asocia a este periodo. Todo lo contrario sucede durante el periodo de lluvias, si se individualiza en la parte superficial del lago una capa más diluida que provoca una sobresaturación eventual y la precipitación de schwertmannita. Esta situación aparece reflejada en la campaña de marzo del 2010 (Fig. 6.11b).



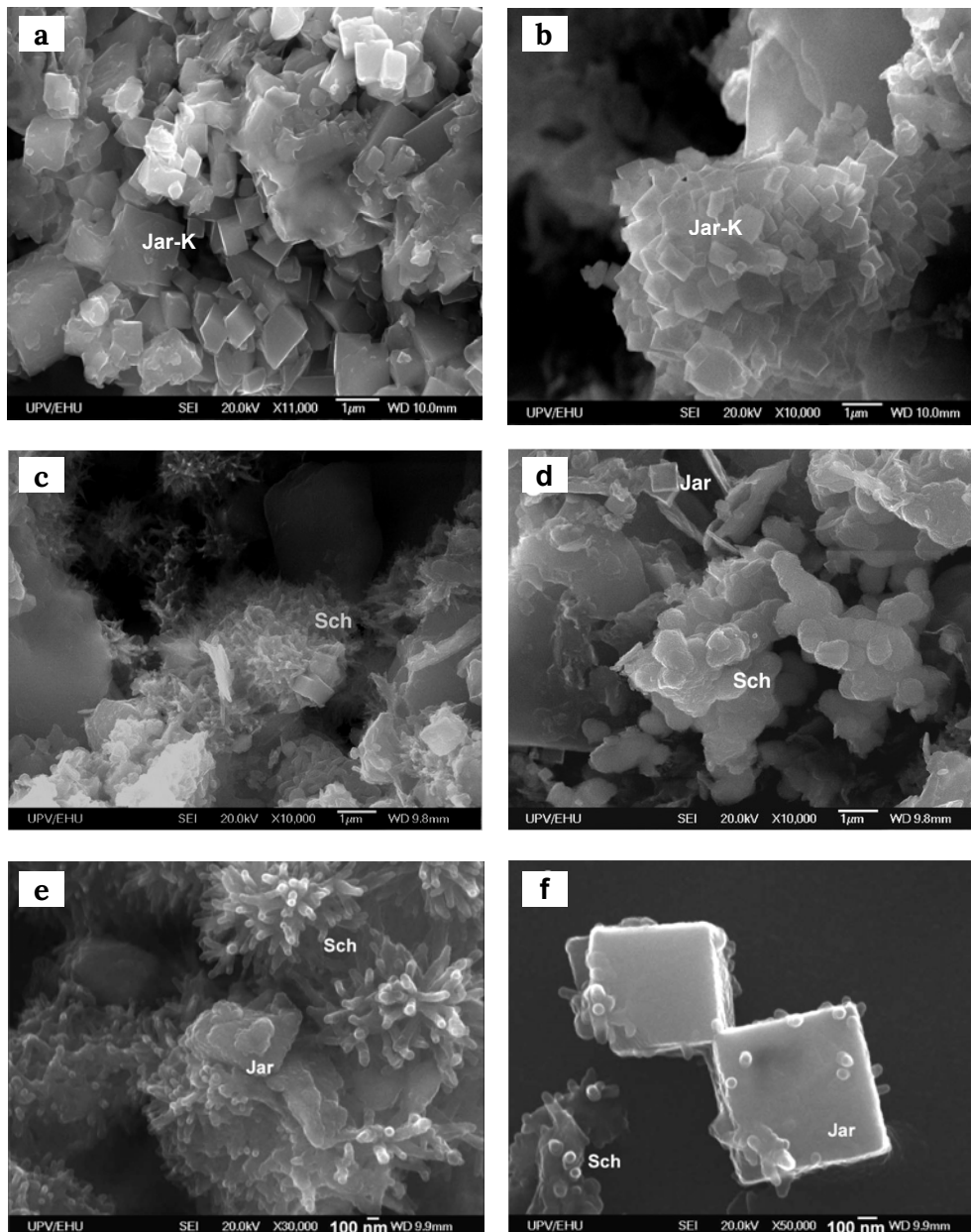
**Figure 6.11.** Vertical evolution, along the mixolimnion, of the saturation index for schwertmannite (sch), goethite (gt), hydronium-jarosite (H-jt) and jarosite (Kj), in September 2011 (a) and March 2010 (b).

Otra zona susceptible a la formación de schwertmannita son las proximidades de la quimioclina. Como se comentó en el capítulo anterior (Fig 5.6; escenario-2), como resultado del periodo de estratificación la parte más profunda del hipolimnion se vuelve anóxica. En esta zona se produce una liberación de hierro ferroso, debido a los procesos de reducción de hierro, provocando un ligero descenso de la posición de la redoxclina. En el periodo de mezcla (Fig 5.6. escenario-1) se produce la re-oxigenación de esta zona, lo que provoca la oxidación del Fe(II) y su inmediata precipitación en forma de schwertmanita. Un proceso similar tiene lugar en el sedimento localizado en el mixolimnion. La interfase agua-sedimento se vuelve anóxica durante la estratificación estival, momento en el que el proceso de reducción bacteriana de Fe (III) produce una difusión de Fe(II) desde el sedimento a la columna de agua. La reoxigenación de esta



interfase, durante el periodo de mezcla, provocará la re-precipitación de schwertmanita que se depositará de nuevo sobre el sedimento.

La schwertmannita se caracteriza por un comportamiento metaestable con respecto a fases más cristalinas como jarosita y/o goethita (Bigham et al., 1996; Bigham y Nordstrom, 2000; Acero et al., 2006). Este hecho parece explicar que apenas se detecte schwertmannita en el mixolimnion, y en cambio, justifica la presencia abundante de jarosita (Fig. 6.12a-b).

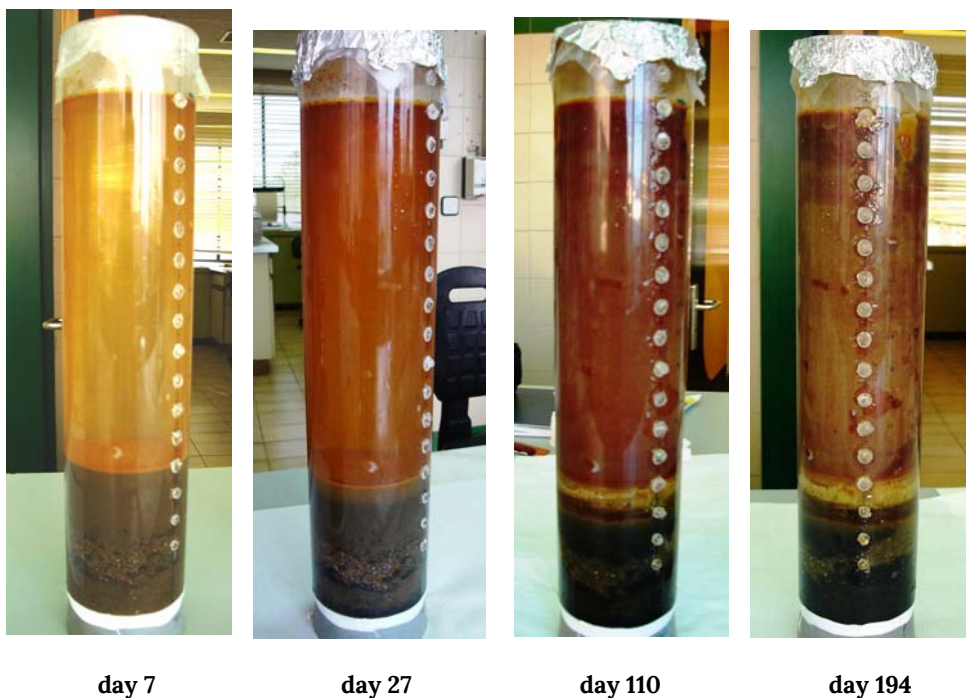


**Figure 6.12.** SEM images of ferrous precipitates retained in sediment traps installed in Cueva de la Mora: euhedral crystals of jarosite (Jar) located at 7 m (a) and 38 m depth (b); different morphologies of schwertmannite (Sch) retained at 38 m depth: (Sch) hedgehog or pincushion type (c) without defined crystal habit (d). Evidence of schwertmannite-jarosite transformation in San Telmo pit lake (e-f), both images taken from Sánchez-España et al. (2012).

Recientemente, la transformación de schwertmannita a jarosita ha sido evidenciada en la columna de agua de San Telmo (Sánchez-España et al., 2012). En las Figuras 6.12e-d, se observa la transición de la morfología tipo erizo de la schwertmannita al hábito pseudocúbico que caracteriza a la jarosita. En trampas retenidas a 38 m de profundidad en Cueva de la Mora (Fig 6.12c-d) también se observan partículas de schwertmannita junto a cristales de jarosita. De acuerdo con el estudio realizado por Acero et al. (2006) la fase final más estable del envejecimiento de la schwertmannita es la goethita. Sin embargo, tanto en la columna de agua de Cueva de la Mora como en la de San Telmo, la presencia de esta fase es muy poco habitual. Este hecho ha sido interpretado como el resultado de una alta concentración de sulfato disuelto y un bajo valor de pH durante la mayor parte del año en los dos lagos estudiados, ambos factores inhibidores de la transformación schwertmanite-goethita, y favorecedores, por el contrario, del paso de schwertmanita a jarosita (Sánchez-España et al., 2012).

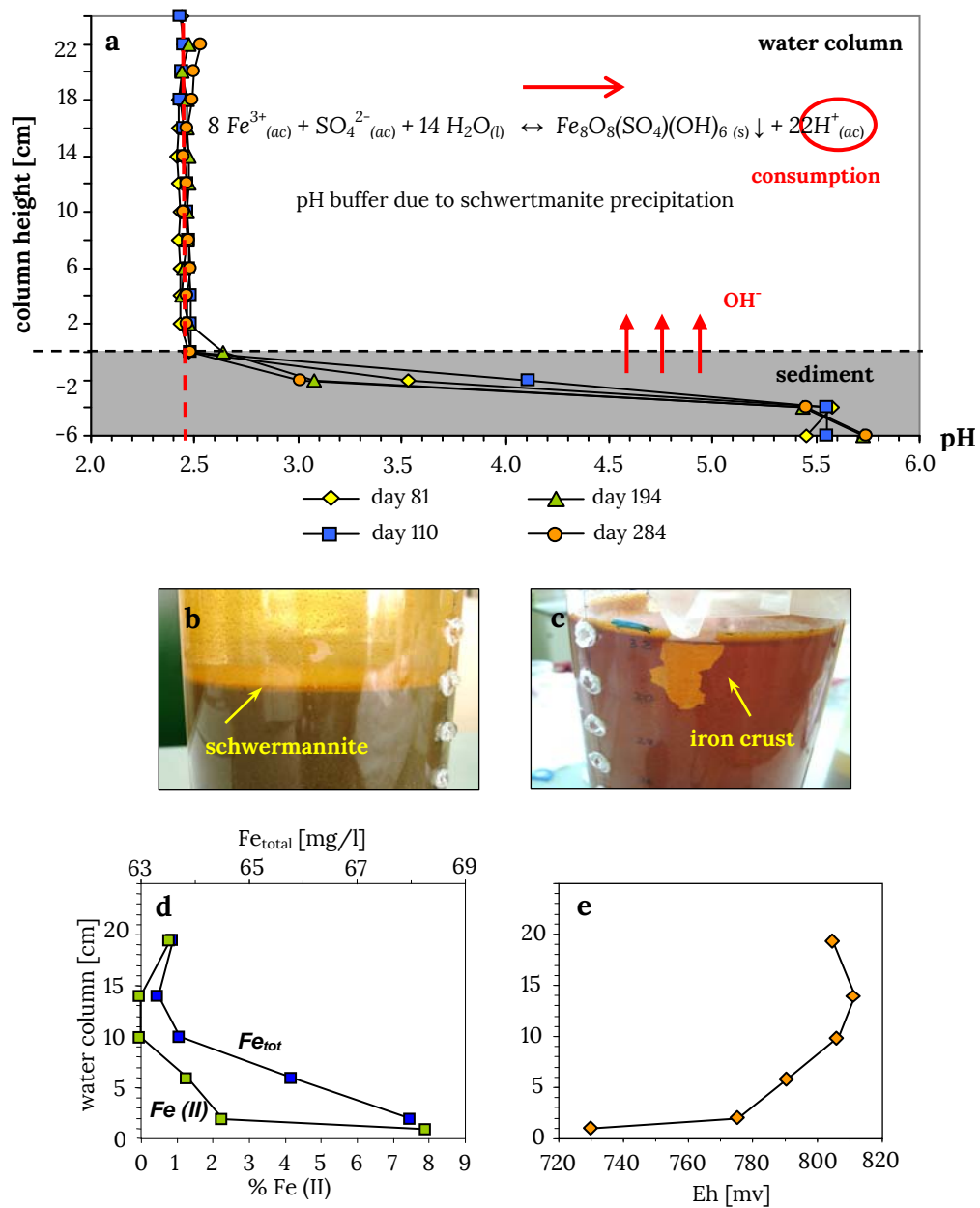
### Efectividad del tampón de hierro

La incubación de la columna de agua-sedimento permitió estudiar la evolución de esta interfase partiendo de condiciones óxicas (Fig. 6.13). Al inicio de este ensayo, se homogeneizó la muestra de agua superficial con sedimento recogido en la orilla del lago. Esta mezcla sobresaturó la columna de agua e inmediatamente comenzó la formación de schwertmannita. Este precipitado se acumuló en forma de una fina capa sobre el sedimento (Fig. 6.14b) y también quedó adherida en las paredes del tubo tiéndola de un color anaranjado a rojizo.



**Figure 6.13.** Evolution of the sediment-water column along the incubation period.

Una vez que se restableció la anoxia dentro del sedimento, la degradación de materia orgánica asociada a la reducción microbiana del hierro y del sulfato provocó un aumento del pH dentro del sedimento hasta valores cercanos a 5,7 (Fig. 6.14a) y la liberación de alcalinidad a la columna de agua. A pesar del aporte de alcalinidad, el pH de la columna permaneció inalterado durante los 291 días de incubación. Por el contrario, este proceso se tradujo en un descenso del hierro en disolución que se acumuló sobre todo en las paredes del tubo formando una compacta costra férrica (Fig. 6.14c). Por otra parte, la reducción de la partícula férrica del sedimento provocó un flujo de  $\text{Fe}^{2+}$  desde el sedimento a la columna de agua (Fig. 6.14d), causando la disminución del valor del Eh (Fig. 6.14e).



**Figure 6.14.** Water-sediment column: (a) evolution of the pH profile; (b) initial accumulation of schwertmannite on the sediment; (c) iron crust formed on the wall tube; concentration of total iron and ferrous iron (d); profile of redox potential (Eh) (e) in the water column, after 291 days of incubation.

### Retención de trazas en schwertmannita

El estudio de la capacidad de retención de trazas en la schwertmannita se realizó mediante la oxigenación de muestra procedente de la quimioclina (experimentación-2). A esta profundidad el contenido en los elementos de interés es significativamente más elevado que en el mixolimnion (Tablas 6.9 y 6.2). Para evaluar la capacidad de adsorción de cobre, el ensayo se repitió añadiendo a la muestra  $\text{CuSO}_4$  hasta alcanzar una concentración de  $\text{Cu}^{2+}$  de 5,2 mg/l.

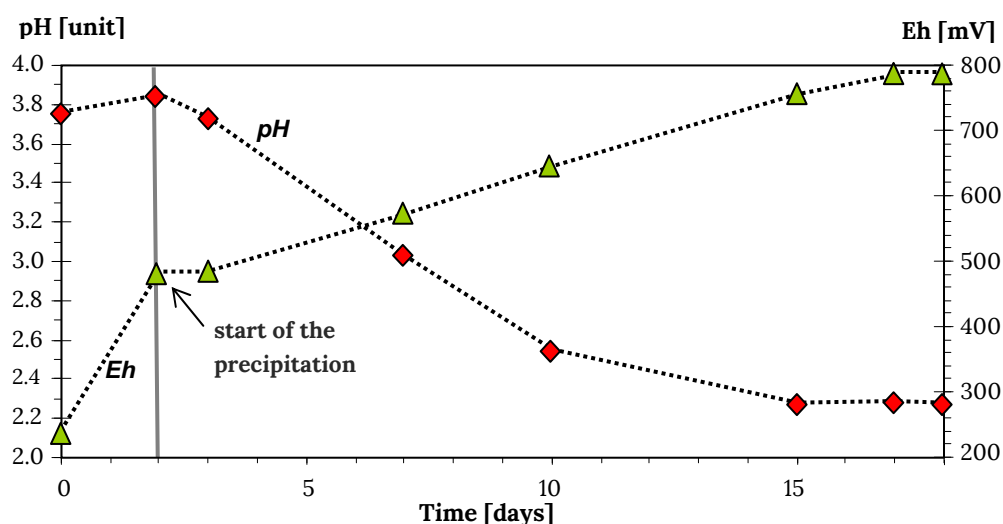
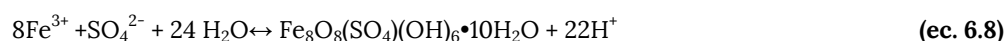
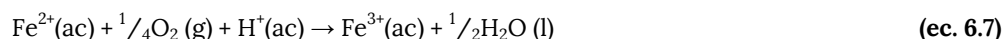
**Table 6.9.** Schwertmannite precipitation by oxygenation of ferrous sample: initial chemical composition of the sample taken at 11 m depth in the campaign in March 2011.

$\text{SO}_4^{2-}$	Fe	Al	Si	Mn	Zn	Cu	Mg	Ca	Na	K	TOC
mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
4258	945	125	55	36	31	<0.05	204	427	21	3.8	3.8

As	Co	Ni	Be	V	Cr	Se	Mo	Ag	Cd	Sb	Ba	Tl	Pb	Th	U
$\mu\text{g/L}$	$\mu\text{g/L}$	$\mu\text{g/L}$	$\mu\text{g/L}$	$\mu\text{g/L}$	$\mu\text{g/L}$	$\mu\text{g/L}$	$\mu\text{g/L}$	$\mu\text{g/L}$	$\mu\text{g/L}$	$\mu\text{g/L}$	$\mu\text{g/L}$	$\mu\text{g/L}$	$\mu\text{g/L}$	$\mu\text{g/L}$	$\mu\text{g/L}$
558	1579	576	10.1	47.3	18.4	58.2	<0.24	<0.2	2.4	1.82	17.7	<2	0.88	37	0.2

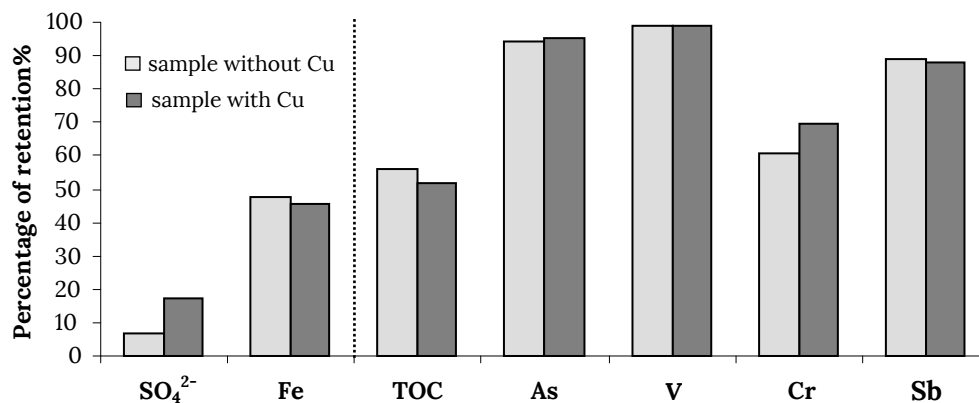
A medida que el hierro ferroso entra en contacto con el oxígeno se oxida (ec. 6.7) e inmediatamente precipita en forma de schwertmannita bajando el pH del sistema (ec. 6.8). El avance de la reacción se controla con la medida del Eh que nos marca la proporción de Fe(II)/Fe(III) en disolución. El final del ensayo se alcanza cuando la medida del pH y Eh se estabilizan (Fig 6.15).



**Figure 6.15.** Evolution of the redox potential (Eh) and pH during experimentation-2.

El análisis XRD del precipitado presentó un difractograma similar al obtenido en la experimentación-1 (Fig 6.6) por lo que se confirma la formación de schwertmannita. Como principales trazas retenidas se identificaron: Corg.=3957 ppm; Al=900 ppm, As=504 ppm, Ca=214 ppm, Zn=193 ppm y Mg=121 ppm. También podemos conjeturar la existencia de un contenido significativo en silicio, no determinado mediante digestión ácida de la muestra, ya que el silicio, cuando reacciona con HF, forma una fase volátil (SiF<sub>4</sub>). Los valores del resto de los elementos detectados en el precipitado se encontraron por debajo de las 100 ppm.

Comparando la composición inicial y final de la disolución podemos conocer el impacto que la generación de schwertmannita ha producido en la muestra. La formación de este precipitado ha supuesto la reducción del 46-48% del hierro (452-445 mg/l) y tan sólo un 7-12% del SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (Fig. 6.16). En cuanto al contenido en trazas se observa la reducción, a más de la mitad, del contenido inicial del carbono orgánico (52-56%); la desaparición del arsénico, vanadio y antimonio, junto con una considerable disminución de la concentración en cromo (70-60%). La retención de arsénico y cromo en schwertmannita se encuentra bien documentada por Regenspurg y Peiffer (2005). Estos elementos pueden permanecer adsorbidos o incorporarse en la estructura cristalina mediante la sustitución del SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> por AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup> ó CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Como no podemos alcanzar ese grado de detalle en este estudio sólo podemos limitarnos a afirmar que se encuentran retenidos en el precipitado. Sobre el vanadio y el antimonio existe menos información, pero estos metales también forman oxo-aniones y en medio ácido tienden a incorporarse sobre superficies minerales cargadas positivamente (Bigham y Nordstrom, 2000).

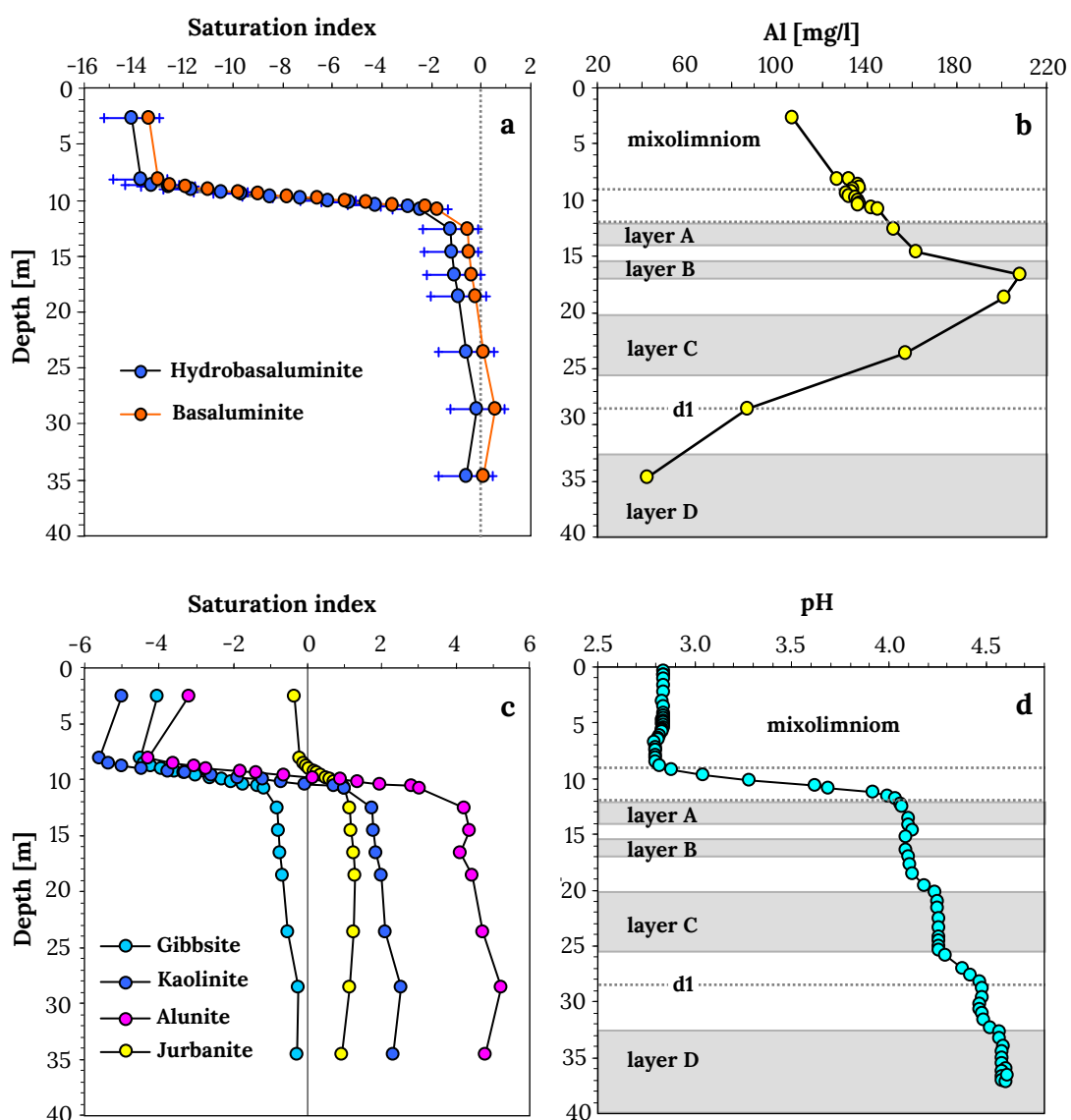


**Figure 6.16.** Percentage of retention obtained by differentiating between initial and final compositions of the water sample.

Debido a la alta concentración en la disolución inicial, la retención de elementos como Al, Mn o Zn en el precipitado, no implica una variación apreciable en su concentración. Por otra parte, la schwertmannita muestra una baja capacidad de adsorción del cobre disuelto. La adición de cobre en la muestra supuso un incremento insignificante del mismo en el precipitado, de 28 ppm a 69 ppm, que no alteró el contenido en cobre de la disolución.

### 6.3.5. Implicaciones del sistema de amortiguación de pH del aluminio en la columna de agua

Como se observa en las figuras 6.17b y 6.17d, asociado al aumento del pH se produce un descenso significativo de la concentración de aluminio disuelto en la parte inferior del lago de Cueva de la Mora (más o menos a partir del metro 20). Los índices de saturación de la basaluminite e hidrobasaluminite (Fig 6.17a) sugieren que, a partir precisamente de esta profundidad (más o menos coincidente con la capa C), la concentración de aluminio se encuentra en aparente equilibrio con la solubilidad teórica de estas fases.



**Figure 6.17.** September 2011 campaign: depth profile of saturation index for basaluminite and hidrobasaluminite (a) Gibbsite, kaolinite, Alunite and Jurbanite (b). Vertical profiles of Al concentration (c) and pH (d).

Respecto a otros compuestos de Al que habitualmente se consideran en estos ambientes (Fig. 6.17c), la totalidad del monimolimnion se encuentra sobresaturada con respecto a la alunita, kaolinita y la hipotética fase jurbanita, mientras la gibbsita muestra también una tendencia al equilibrio conforme aumenta la profundidad. Estos resultados indican que la hidrobasaluminita y basaluminita son las fases minerales que mejor describen el comportamiento del Al disuelto, controlando la movilidad de este metal en columna de agua.

Para comprobar si el descenso que se observa en el perfil de Si (Fig 3.14, Capítulo 3) y en el de metales traza como V, Se, Cr, Be, Cd, U, Tl, Pb, Sb y U (Fig. 3.15) está relacionado con la precipitación del aluminio, se realizó la experimentación-3. Este ensayo consistió en el aumento sucesivo del pH de una muestra procedente del monimolimnion tomada a 19 m de profundidad (Tabla 6.10). Los resultados obtenidos (Fig 6.18) muestran que, junto con la precipitación de aluminio, se produce un descenso significativo del contenido en silicio y arsénico (reducción de 11 y 0,6 mg/l, respectivamente). En cuanto a los elementos traza se produce la retirada total de la disolución de metales como V, Cr, y Be, y una disminución significativa (entre 30-50 %) del contenido inicial de Pb, Sb, Se y U.

**Table 6.10.** Experimentation-3: initial concentration of water sampled at 19 m depth in November 2010.

<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	<b>Fe</b>	<b>Al</b>	<b>Si</b>	<b>Mn</b>	<b>Zn</b>	<b>Cu</b>	<b>Mg</b>	<b>Ca</b>	<b>Na</b>	<b>K</b>	<b>As</b>
mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
9209	3250	154	47	77	77	<0.05	296	492	26	4.3	12

<b>Co</b>	<b>Ni</b>	<b>Be</b>	<b>V</b>	<b>Cr</b>	<b>Se</b>	<b>Mo</b>	<b>Ag</b>	<b>Cd</b>	<b>Sb</b>	<b>Ba</b>	<b>Tl</b>	<b>Pb</b>	<b>Th</b>	<b>U</b>
µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L
1972	652	11	57	6	63	<0.6	<0.5	6.5	3.9	8.9	2.2	46	<0.5	1.6

Estos resultados permiten explicar los perfiles de los elementos en la columna de agua, ya que siguen el mismo comportamiento que el Al. La única excepción fue el Cd cuya concentración no se vio afectada por el ensayo.

Esta misma experimentación se repitió con muestra procedente de la quimioclina cuya composición química aparece recogida en la tabla 6.9. En este caso, la muestra fue dopada con Cu<sup>2+</sup> hasta obtener una concentración de 6,3 mg/l. La precipitación del aluminio provocó un considerable descenso del cobre disuelto causando una reducción del 37% de su contenido en la muestra.

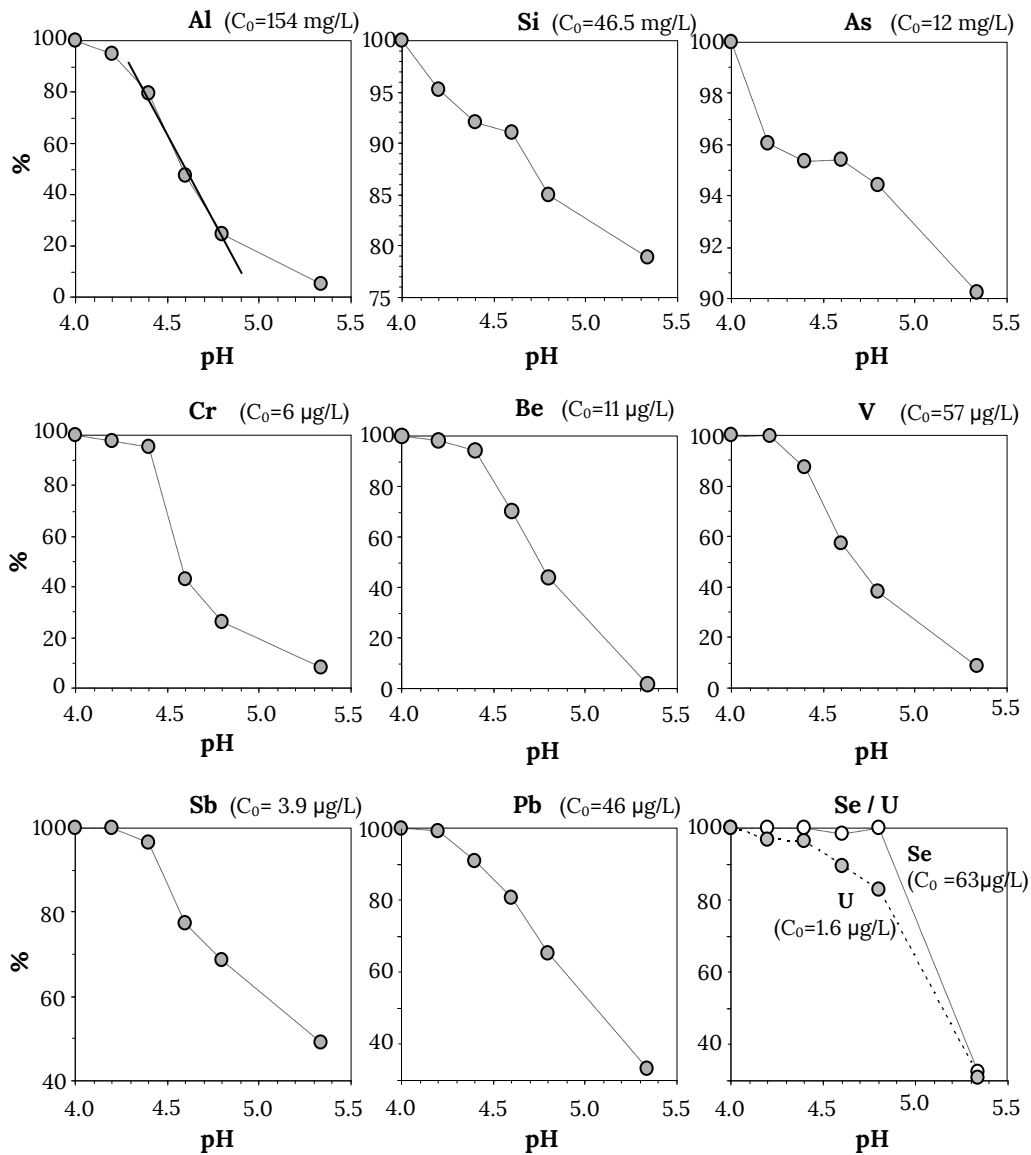


Figure. 6.18. Decrease of dissolved content throughout the experimentation-3.

La composición del precipitado (Fig.6.19) presentó una relación Al/S $\approx$  4,3 muy cercana al valor teórico de la hidrobasaluminita. Sin embargo, el contenido en hierro y silicio fue más elevado que la hidrobasaluminita obtenida en la experimentación-1 a partir de muestra del mixolimnion (Fig. 6.9c).

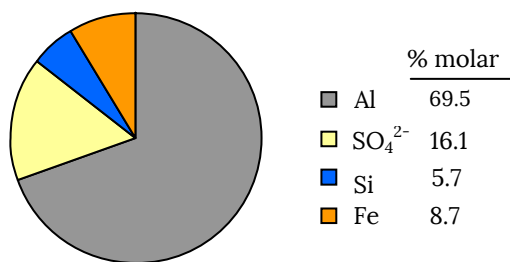


Figure. 6.19. Semi-quantitative chemical composition (FRX) of the precipitate obtained in experimentation-3.



Las imágenes obtenidas mediante SEM revelaron un aspecto muy heterogéneo del precipitado, formado por bandas de diferentes tonalidades de gris (Fig. 6.20). En este tipo de imágenes, tomadas con el detector de electrones retrodispersados (BSE), las áreas más claras corresponden a las zonas con mayor número atómico medio. Mediante un análisis de EDS, en diferentes puntos se de la superficie se asoció las franjas más claras con zonas de mayor contenido en Fe, observándose que un aumento en el contenido el hierro siempre conllevaba una disminución en aluminio (Fig. 6.20), mientras que la proporción en silicio y azufre ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) permanecía relativamente constante. Estos análisis parecen indicar que, junto a la precipitación de aluminio y la posible adsorción de Fe(II) sobre la hidrobasauminita, se forma un compuesto ferroso que guarda una relación Fe/S similar a la proporción Al/S de la hidrobasauminita.

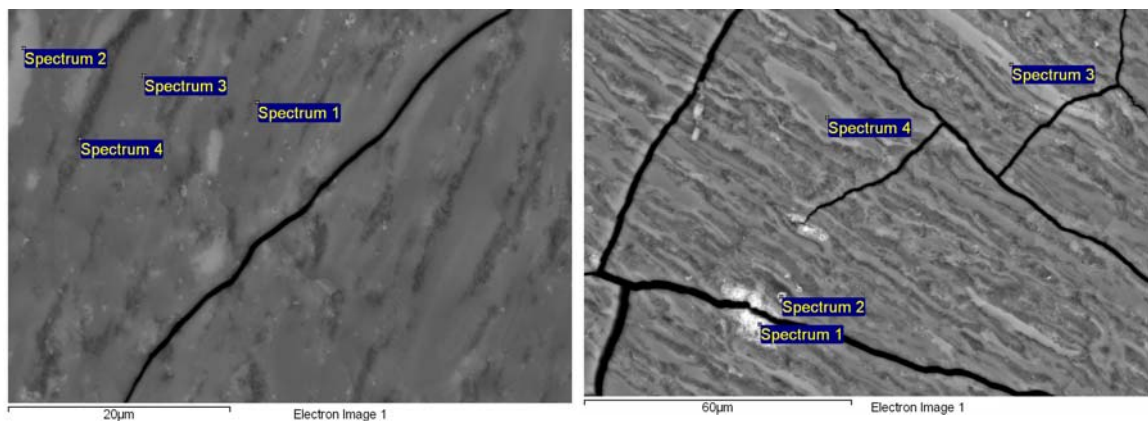


Figure 6.20. SEM images of the Al-precipitate synthesized in experimentation-3.

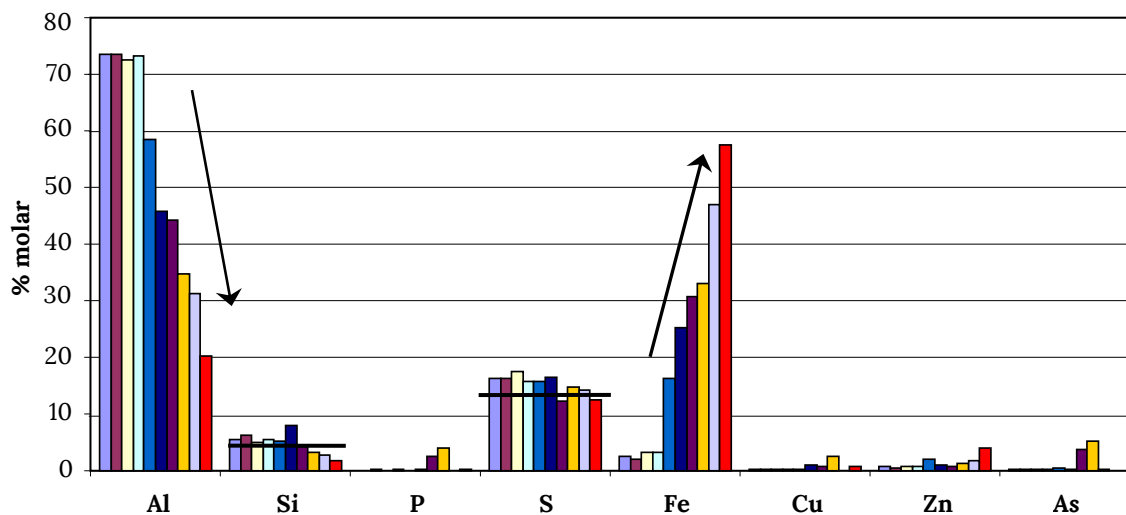
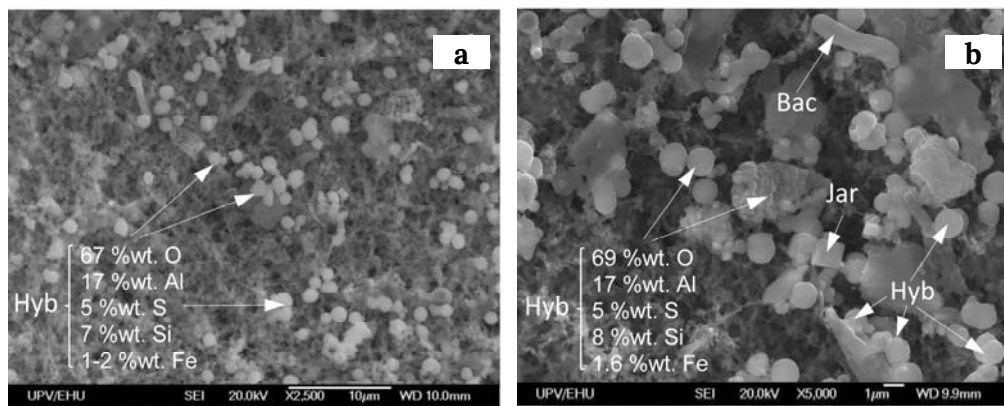


Figure 6.21. Al-precipitate obtained in experimentation-3: SEM-EDS analysis of different zones of the sample.

La detección de compuestos secundarios de aluminio en columna de agua ha sido bastante infructuosa. Las escasas partículas encontradas entre el material retenido en las trampas de sedimento muestran una proporción muy variable de Al, Fe, S y Si que, en numerosos casos, pueden interpretarse como silicatos. Sin embargo, estos resultados no son concluyentes, ya que existen dificultades para distinguir entre los compuestos de aluminio secundarios y los aluminosilicatos presentes en el material detrítico. Mejores resultados se han obtenido en la corta de Herrerías-Guadiana (Tabla 1.4; Capítulo-1), donde se ha detectado abundante hidrobasaluminita-basaluminita (Sánchez-España et al., en revisión). Estas partículas esféricas (Figs.6.22 a-b) se han localizado en la parte profunda del monimolimnion (45-50 m de profundidad) donde se existe un gradiente importante en la concentración de aluminio (de 400 a 200 mg/l), mientras que el valor de pH permanece en torno a 4,0.



**Figure 6.22.** Hydrobasaluminite particles identified in the water column of Herrerías-Guadiana pit lake. Images taken from Sánchez-España et al., in revision.

## 6.4. Conclusiones

Los ensayos realizados confirman que el aumento de pH en el mixolimnion se encuentra tamponado por la precipitación de schwertmannita,  $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{SO}_4)_{1,4}(\text{OH})_{5,2} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ . La precipitación de esta fase es previsible en: (1) la parte más superficial, si se produce la diferenciación de una capa más diluida tras periodos de intensas lluvias; (2) en la proximidades de la quimioclina, y (3) en la interfase agua-sedimento, cuando el volteo de la masa de agua provoca la re-oxigenación de la totalidad del mixolimnion.

Las partículas de schwertmannita contienen como principales componentes traza Al y Si, pero también presentan una elevada capacidad de retención de carbono orgánico, As, Cr, V y Sb. De estos resultados se deduce que los procesos de reducción bacteriana de partícula férrica provocarán un enriquecimiento de estos elementos en el agua de poro del sedimento. El comportamiento metaestable de la schwertmannita con respecto a la jarosita hace que sea esta última fase la que se detecte con mayor abundancia en columna de agua.

Un aumento de pH por encima de 4,2 provoca, en muestras del mixolimnion, la precipitación del aluminio en forma de hidrobasaluminita, que presenta una gran tendencia a deshidratarse en condiciones ambientales formando basaluminita. El periodo requerido para esta transformación es de tan sólo unos pocos días.

La modelización geoquímica de la columna de agua indica que, por debajo de la capa B, la concentración de aluminio se encuentra en equilibrio con la serie hidrobasaluminita/basaluminita. La retención de metales traza por parte de estos compuestos de aluminio explica razonablemente bien el descenso de concentración que se observa en los perfiles de Si, V, Sb, Cr, Be, Pb Se y U, pero no justifica la disminución de Cd. La hidrobasaluminita posee una fuerte capacidad de retención de cobre, de forma que la desaparición de este elemento en la columna de agua del monimolimnion, no sólo estaría provocada por la precipitación de sulfuros insolubles (ver Capítulo 4), sino, también, por su retención en compuestos secundarios de aluminio.

Como conclusión general, en este capítulo se demuestra que la geoquímica del Fe(III) y del Al no sólo influyen de manera notable sobre la evolución del pH de los lagos ácidos formados en la FPI, sino también en la concentración de numerosos metales tóxicos disueltos en el agua, teniendo por tanto una gran importancia en la evolución de la calidad del agua en estos lagos.



# Capítulo 7

## Influencia de la interacción agua-roca en la composición química del lago

7.0 Summary of contents	191
7.1 Introducción	195
7.2 Materiales y métodos	197
7.3 Resultados y discusión	198
7.3.1 Disolución ácida de las litologías	198
7.3.1.1 Composición mineralógica de las muestras de roca	
7.3.1.2 Capacidad de neutralización de las litologías	
7.3.1.3 Composición química de las disoluciones	
7.3.2 Implicaciones en el quimismo de la columna de agua	203
7.3.2.1 Desarrollo de la actividad primaria	
7.3.2.2 Perfiles de pH, CO <sub>2</sub> y Al	
7.3.2.3 Proporción Fe/S en columna de agua	
7.4 Conclusiones	206



## **Chapter 7: Influence of rock-water interaction on the lake chemical composition**

### **7.0. Summary of contents**

This chapter shows the results from an exploratory test of acidic dissolution of different rock samples from the mineralization and host rocks of Cueva de la Mora mine pit (Figs. 7.1-7.2), with the objective to clarify the origin of the major components of the water column and to assess the neutralization capacity of the host rocks.

#### **Methods**

This experiment was carried out with samples of different rock types which are abundant in the pit, including: rhyolite, grey shale, purple shale and pyrite (Fig. 7.3). Without previous grinding, each rock fragment was placed in 700 ml of Milli-Q distilled water (previously acidified to pH 2 with concentrated HCl). After 58 days, the resulted dissolution was characterized by measuring the pH, electric conductivity, redox potential and temperature. In turn, a sample of each dissolution was filtered through 0.45  $\mu\text{m}$  with Millipore filters, acidified with a few drops of concentrated  $\text{HNO}_3$  and stored at 4 °C until its chemical analysis.

The chemical analysis of the solutions was obtained by: atomic absorption spectrometry (AAS) to determine the content of Na, K, Mg, Ca, Fe, Al, Cu, Mn and Zn; inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) for analysis of trace elements, including: As, Co, Ni, Be, V, Cr, Se, Mo, Ag, Cs, Sb, Ba, Tl, Pb, Th and U; inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-AES) to obtain the concentration of S and Si.

The rock samples were analyzed using X-ray diffraction (XRD) for their mineralogical identification using a PANalytical X'Pert Pro. Additional information on the chemical composition of the mineralization and

host rocks from Cueva de la Mora was obtained from Sánchez-España (2000). This information is compiled in Annex II of this dissertation.

## Results

The analysis by XRD (Table 7.1 and Annex III) showed that the shales are mainly composed of quartz and mica, with abundant chlorite and lesser contents of potassium feldspar. Both types of shales have a similar composition only differing in the content of hematite which is a characteristic of purple shales. Rhyolite is dominated by chlorite and quartz with a minor content of plagioclase and traces of mica, pyrite and calcite. The fragments of pyrite mineralization used in the experiments contained chalcopyrite and siderite as secondary minerals.

In all the solutions, the pH experienced a significant increase from the initial value pH=2, (Table 7.2):

- The greatest pH shift was achieved in the rhyolite dissolution, showing a final value above neutrality (pH = 8.5), associated with the calcite content in the sample.
- In shales, the pH raised up to 4.1 and 4.5 units, confirming that aluminosilicates act as bases decreasing the acidity of the system.
- During pyrite dissolution, the pH rose to 3.6 units which is quite unexpected. It can only be explained by the presence of carbonates (siderite) in the sample.

Figures 7.4 and 7.5 gather the chemical composition of the solution obtained in this experiment.

In addition to Fe and  $\text{SO}_4^{2-}$ , the pyrite dissolution released a significant amount of Zn, Mn, Cu, Pb and As, and trace concentrations of Cd, Sb, Cr, Ti and U. The high concentration of Pb is in contrast with the low contents of this element in the lake. This fact suggests that its concentration in the water column must have experienced a severe reduction due to the secondary sulphide precipitation and/or its adsorption onto aluminium hydroxysulphates.

The dissolution of the host rocks provided a significant concentration of sulphate (940 mg/L for rhyolite, and 550 and 410 mg/L for grey and purple shale, respectively), which reveals traces of sulphides in these rock samples. Due to the high value of the pH in these solutions, most of the dissolved metals have been precipitated. This fact limits the direct use of these analytical results to determine the influence of the chemical composition and reactivity of these rocks on the water chemistry. However, it is possible to associate the nickel in solution to the grey shale content; traces of molybdenum to rhyolite, and the phosphorus concentration to the purple shale.

## Implications for the chemical composition of the water column

These simple assays suggest that the increase of pH along the water column (reaching values near 4.5 units at the lake bottom) is probably due to the alkalinity release from carbonates and silicates present in



both the host rocks and mineralization. The accumulation of CO<sub>2</sub> in the water column (Fig. 3.11a; Chapter 3) comes mainly from the dissolution of carbonates. This conclusion is also supported by the low microbial activity in the deep sediment (Chapter 8) and the values of  $\delta^{13}\text{C}$  registered in the water column (Section 3.3.4, Chapter 3), which are coherent with a dominant inorganic source for the dissolved CO<sub>2</sub> contained in the water.

Moreover, it is also evident that aluminium comes from the acidic solution of aluminosilicates, but its final concentration in the water column is conditioned by the formation of aluminium hydroxysulphates. This precipitation is favoured by the high concentration of sulphate in the acidic water and by the pH increase caused by the release of the alkalinity of both carbonates and silicates. Other issues such as the evolution of the pH during the filling process can not be deduced from the current characteristics of the lake, as it depends on two factors whose values remain unknown:

- 1) The pH of the acidic water from the flooding of the underground levels that initially emerged in the pit. If the carbonate content of the mineralization would have been high enough to offset the acidity released by the pyrite oxidation, the pH of this water could have been greater than 3, as suggested by the result of the latter experiment. Under these conditions, the oxidation of ferrous iron would imply the reduction of the iron content by precipitation. However, if the carbonate content would have been low, the initial water that entered the pit could have been much more acidic and the pH increase would have occurred during the subsequent pit flooding. The latter scenario is suggested by the analytical results of a water sample taken from Santa Barbara shaft in 1969, two years before the closure of the mine (AFRT, 1969) (Table 7.3).
- 2) The origin of the water input through the 3<sup>rd</sup> and 2<sup>nd</sup> floors, which are responsible for the formation of layers C and B, (Fig. 2.17 in Chapter 2 and Fig. 4.20 in Chapter 4), remains unknown. This water currently shows a more acidic pH and a higher aluminium content (Fig. 3.9; Chapter 3).

Figure 7.6 shows the evolution of the ratio Fe/S throughout the water column. In layer D, this ratio reached a value of 0.74, which is relatively high if compared to the ideal stoichiometric ratio of pyrite (Fe/S = 0.5), and is even more striking if we consider the extra sulphate supply from other sulphides. This high Fe/S ratio is probably related with an iron enrichment, which seems to be associated with the dissolution of iron carbonate (siderite or ankerite) and iron silicates (chlorite), as suggested by the latter dissolution test. The C-D interface preserved a similar ratio of Fe/S as in the layer D, from this fact we can deduce that this lighter interface was formed by dilution of layer D. As we approach the surface, the Fe/S ratio decreases marking the loss of dissolved iron due to oxidation and precipitation as schwertmannite. From the sudden variation of this parameter in layer C and B it could also be inferred that these layers were formed by water inputs whose composition differed from the flooding of underground levels (layer D).



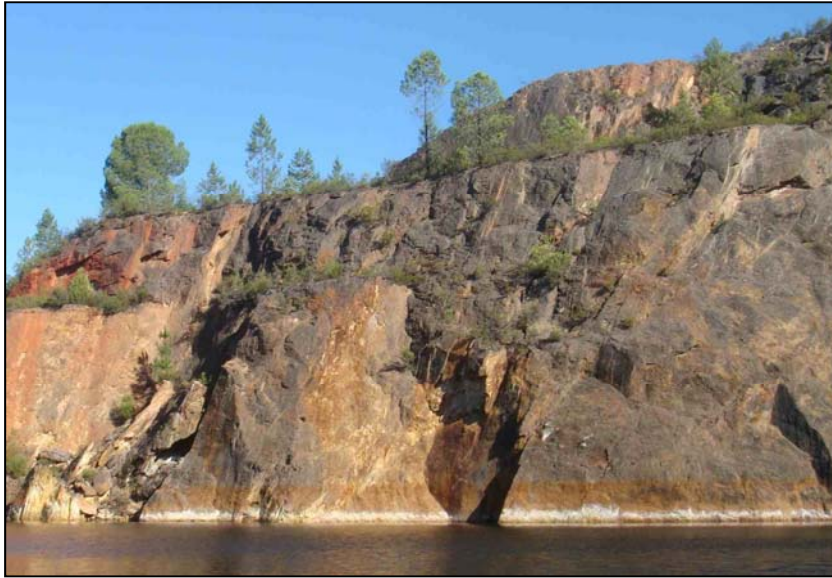
## 7.1. Introducción

La composición química del lago está caracterizada por la presencia de  $\text{SO}_4^{2-}$ , Fe, Zn, Cu, Al, Si, Mn, Mg, Ca, Na y K, como componentes mayoritarios, así como por la abundancia de As y otros elementos traza como Co, Ni, V, Se, Be, Cd, Pb, U, Th, Ba y Sb en diferentes concentraciones (ver Tabla 3.3 y Figs. 3.14–3.15 del Capítulo 3). En capítulos anteriores se han analizado los factores principales que controlan la distribución de estos elementos a través de la columna de agua: (i) las diferentes condiciones de la columna (oxidantes en el mixolimnion vs. reductoras en el monimolimnion); (ii) el proceso de llenado de la corta que provocó el aumento escalonado de los sólidos disueltos con la profundidad; (iii) la formación de sulfuros secundarios, y (iv) los sistemas de amortiguación del pH del Al y el Fe. Este capítulo retoma el proceso de la formación de aguas ácidas de mina para evaluar cómo las diferentes litologías existentes en este yacimiento han condicionado la composición química final del lago.

Las aguas ácidas de mina se originan por la disolución oxidativa de la pirita y de otros sulfuros metálicos (Apartado 1.1.2; Capítulo 1), que provoca la disminución del pH y aumenta el contenido en sulfato y hierro en disolución, junto con otros metales y metaloides. Sin embargo, la composición final de estas aguas no sólo va a depender del tipo de sulfuro de la mineralización (mineralogía, textura, tamaño de grano, reactividad), sino también de la naturaleza de la roca de caja de la mineralización. En medio ácido, la disolución de aluminosilicatos y carbonatos, ambos presentes en las rocas del yacimiento, consumen acidez y aportan a la disolución elementos adicionales como Al, Si, Mg, Fe(II), Ca, Na y K, entre otros. Como se comentó en el Apartado 1.1.3, los carbonatos presentan una rápida liberación de alcalinidad, sin embargo los silicatos muestran una cinética de disolución mucho más lenta.



**Figure 7.1.** View of the northern slope where predominate volcanic rocks of rhyolitic–dacitic composition.



**Figure 7.2.** View of the southern slope mainly composed of shales.

En la mineralización de Cueva de la Mora (Apartado 2.2; Capítulo 2), junto a la pirita (componente mayoritario) encontramos abundantes cantidades de otros sulfuros como esfalerita ( $ZnS$ ), galena ( $PbS$ ) y calcopirita ( $FeCuS_2$ ). También es común la presencia de sulfosales de la serie de la tetrahedrita-tenantita  $[(CuFe)_2Sb_4S_{13}-(CuFe)_2As_4S_{13}]$  y arsenopirita ( $FeAs_3S$ ), así como trazas de marcasita ( $FeS_2$ ) y glaucodot  $[(Co,Fe)AsS]$ . La proporción de estos sulfuros dentro del yacimiento varía notablemente entre las facies bandeadas polimetálicas y las facies piríticas masivas. En cuanto a la roca de caja, se identifican dos tipos de litologías: en el talud norte (Fig. 7.1) predominan las rocas volcánicas de composición entre riodacítica y dacítica, mientras que el talud sur se compone principalmente de pizarras (Fig. 7.2). Así pues, en la mineralogía de estas rocas dominan el cuarzo y aluminosilicatos como la clorita, mica blanca (moscovita), plagioclasa y feldespato potásico.

A continuación, se presentan los resultados de un ensayo exploratorio de disolución en medio ácido, de diferentes fragmentos de roca tomados de los taludes de la corta. Con él, se pretende esclarecer el origen de los principales componentes químicos de la columna de agua, así como valorar la capacidad de neutralización de la roca de caja.

## 7.2. Materiales y métodos

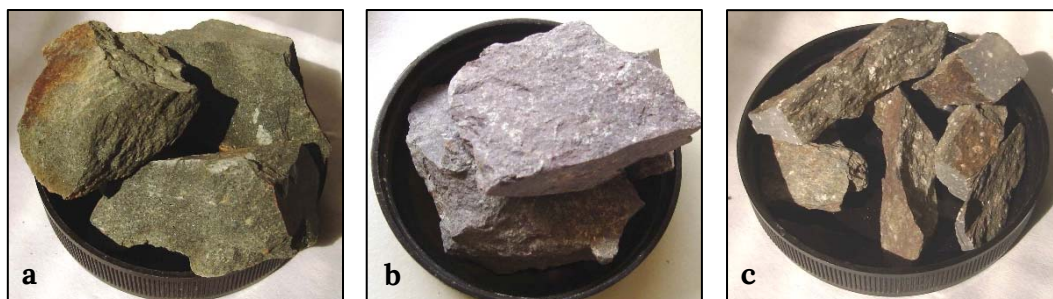
Esta experimentación se realizó con muestras representativas de las diferentes litologías presentes en la corta: riolita, pizarra gris, pizarra morada y pirita (Fig. 7.3). Sin trituración previa (únicamente machaqueo hasta conseguir una grava de tamaño de fragmento grueso y más o menos uniforme en torno a los 4-5 cm), cada tipo de fragmento de roca se puso en equilibrio con 700 ml de agua destilada Milli-Q, previamente acidulada hasta pH 2 mediante HCl concentrado. Transcurridos 58 días, se caracterizó la disolución midiendo el pH, conductividad eléctrica, potencial redox y la temperatura mediante un equipo Crison MultiMeter MM41 convenientemente calibrado con patrones estándar. A su vez, se tomó una muestra de cada una de las disoluciones que, filtrada a 0,45  $\mu\text{m}$  mediante filtros Millipore, se acidificó con unas gotas de  $\text{HNO}_3$  concentrado, conservándose a 4 °C hasta su posterior análisis químico.

### Análisis químico de las disoluciones:

La composición química de las muestras se obtuvo mediante: AAS para determinar el contenido en Na, K, Mg, Ca, Fe, Al, Cu, Mn y Zn; ICP-MS para el análisis de elementos traza As, Co, Ni, Be, V, Cr, Se, Mo, Ag, Cs, Sb, Ba, Tl, Pb, Th y U; e ICP-AES para obtener la concentración de S y Si. Estos análisis se efectuaron en el laboratorio de geoquímica del IGME siguiendo las especificaciones descritas en el Apartado 3.2.6 del Capítulo 3.

### Identificación mineralógica de las muestras de roca

La mineralogía de cada litotipo se determinó mediante difracción de rayos X en un equipo PANalytical X'Pert Pro en los laboratorios del IGME, de acuerdo con el protocolo descrito en el Apartado 6.2.1 (Capítulo 6). Información adicional sobre la composición químico-mineralógica de las litologías predominantes en Cueva de la Mora se ha obtenido del trabajo de Sánchez-España (2000) y se presenta recopilada en el Anexo II de esta memoria.



**Figure 7.3.** Rock fragments taken from Cueva de la Mora: (a) rhyolite, (b) purple shale (c) and grey shale.

## 7.3. Resultados y discusión

### 7.3.1. Disolución ácida de las litologías

#### 7.3.1.1. Composición mineralógica de las muestras de roca

Según los análisis de difracción de rayos X (Tabla 7.1 y Anexo III), los fragmentos de pizarra se componen mayoritariamente por cuarzo y mica, aunque presentan también abundante clorita y en menor proporción feldespato potásico. Ambos tipos de pizarras tienen una composición similar, pero se diferencian por el contenido de hematitas, característico de las pizarras moradas. La riolita está formada por cuarzo y clorita, con cantidades menores de plagioclasa y trazas de mica, pirlita y calcita. Asociado a la mineralización de pirlita encontramos minerales secundarios como siderita y calcopirlita.

**Table 7.1.** Mineralogical identification of the different lithologies from the deposit (diffractograms attached in Annex III).

	Main minerals	Secondary minerals	Trace minerals
<b>Purple shale</b>	Quartz, mica(*)	Chlorite	K-felspars, hematite
<b>Grey shale</b>	Quartz, mica(*)	Chlorite	K-Felspars
<b>Rhyolite</b>	Quartz, chlorite	Plagioclase	Mica(*), calcite, pyrite
<b>Pyrite</b>	Pyrite	Siderite, chalcopirite	

(\*) mica: muscovite and illite

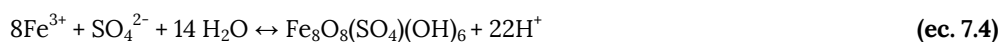
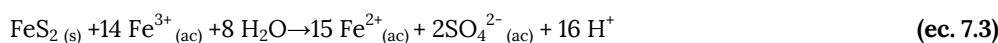
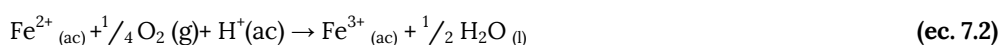
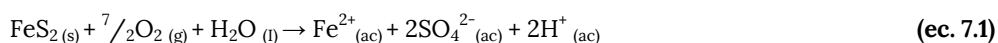
#### 7.3.1.2. Capacidad de neutralización de las litologías

En todas las disoluciones se produjo un aumento del pH respecto al valor inicial (Tabla 7.2). El mayor incremento se alcanza en la disolución de la riolita, que mostró incluso un valor final muy por encima de la neutralidad (pH=8,5), asociado al contenido de calcita en la muestra. En las pizarras, el pH se eleva hasta valores de 4,1 y 4,5, confirmando que los aluminosilicatos también actúan como bases disminuyendo la acidez del sistema.

**Table 7.2.** Initial pH (pH<sub>0</sub>), final pH (pH<sub>f</sub>), electrical conductivity (EC) and redox potential (Eh) of the dissolution assay of different rock fragments from Cueva de la Mora.

Rock sample	pH <sub>0</sub> SU	pH <sub>f</sub> SU	CE μS/cm	Eh mV
<b>Pyrite</b>	2.0	3.6	4060	445
<b>Rhyolite</b>	2.0	8.5	1175	319
<b>Grey shale</b>	2.0	4.1	764	686
<b>Purple shale</b>	2.0	4.5	651	586

En la disolución de pirita, el aumento del pH hasta 3,6 resulta bastante inesperado y sólo puede explicarse por la presencia de carbonatos (siderita) en la muestra. Las reacciones involucradas en la disolución oxidativa de la pirita se describen mediante las ecuaciones 7.1-7.4. Entre ellas, sólo la oxidación del  $\text{Fe}^{2+}$  produce un consumo de acidez (ec. 7.2). El valor del potencial redox de la disolución (Tabla 7.2) evidencia que prácticamente todo el hierro disuelto se encontraba en forma ferrosa, lo que nos indica que la formación de  $\text{Fe}^{3+}$  se encuentra contrarrestada por la precipitación en forma de schwertmannita (ec. 7.4) o bien ha sido consumida por la oxidación de la pirita (ec. 7.3). Por lo tanto, el balance global de estas reacciones debería suponer un aumento de la acidez en el sistema que se reflejaría en la disminución del pH, al contrario de lo que muestran los resultados obtenidos.



### 7.3.1.3. Composición química de las disoluciones

Las Figuras 7.4-7.5 presentan una comparativa de la composición química obtenida de la disolución de las distintas muestras de roca:

#### Roca de caja

En estas disoluciones se ha obtenido una concentración significativa de sulfato (940 mg/l para la riolita; 550 y 410 mg/l en la pizarra gris y morada, respectivamente) que delata la presencia de trazas de sulfuros en todas las muestras. Debido al elevado pH final que se alcanza en la disolución de riolita, gran parte de la carga metálica inicialmente disuelta ha precipitado. Este hecho limita la utilización directa de los resultados analíticos para determinar la composición de la roca.

En las pizarras, se obtiene una concentración significativa de silicio en solución, que indica que parte de la disolución de estas rocas ha sido congruente (Apartado 1.1.2; Capítulo 1), mientras que el bajo contenido en aluminio sólo puede ser explicado por la precipitación de hidroxisulfatos de aluminio secundarios. El ejemplo más claro lo encontramos en caso de la pizarra morada, donde se obtiene un pH final de 4,5, 25,5 mg/l de Si y 85 mg/l de Mg, pero la concentración de aluminio tan sólo alcanza 1,1 mg/l. En la pizarra gris, con un pH final de 4,1, la concentración de Al se eleva hasta 9,3 mg/l. Los propios valores de pH, en torno a 4,1-4,5, denotan tamponamiento químico debido a la hidrólisis y precipitación de este catión en forma de oxi-hidroxisulfatos, tal y como se ha descrito en el capítulo anterior.

Los resultados obtenidos (Fig. 7.4-7.5) permiten asociar el contenido de níquel en la columna de agua (Tabla 3,4; Capítulo 3) a la disolución de pizarra gris, las trazas de molibdeno con la riolita, y la

concentración de fósforo con la disolución de pizarras moradas. No obstante, esto es una simplificación y probablemente los minerales y litologías-fuente de los diferentes elementos serán múltiples.

### **Mineralización**

En la disolución de la pirita, además de Fe(II) y  $\text{SO}_4^{2-}$ , aparecen cantidades significativas de Zn, Mn, Cu, Pb y As, así como trazas de Cd, Sb, Cr, Tl y U (Fig. 7.4) resultantes de la disolución de otros sulfuros presentes en la mineralización de forma subordinada como esfalerita (ZnS), galena (PbS), calcopirita ( $\text{FeCuS}_2$ ), arsenopirita (FeAsS), entre otros. Se obtiene, también, una considerable concentración de plomo (1,5 mg/l) que resulta muy superior a la del arsénico y muy superior también a la registrada en columna de agua (64-10  $\mu\text{g/l}$ ). Esto nos hace considerar que, al igual que el cobre, el contenido de plomo en el monimolimnion puede encontrarse notablemente afectado por la precipitación de sulfuros secundarios (PbS) y/o por adsorción sobre los hidroxisulfatos de aluminio.

Resulta llamativa la elevada concentración de calcio que presenta esta disolución, que delata la presencia de carbonatos en la muestra, no detectada en su identificación mineralógica mediante DRX (Tabla 7.1), pero sí en la mineralización de Cueva de la Mora, donde junto con los sulfuros, se pueden encontrar concentraciones variables de carbonatos tipo ankerita [ $\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$ ] o calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), además de cuarzo, clorita y moscovita (Sánchez-España, 2000).

La proporción molar Fe/S=0,74, obtenida en esta disolución, supera a la estequiometría de la pirita Fe/S=0,5, por lo que podemos deducir que es significativa la aportación del Fe, procedente de carbonatos (siderita o ankerita) o de aluminosilicatos como la clorita.



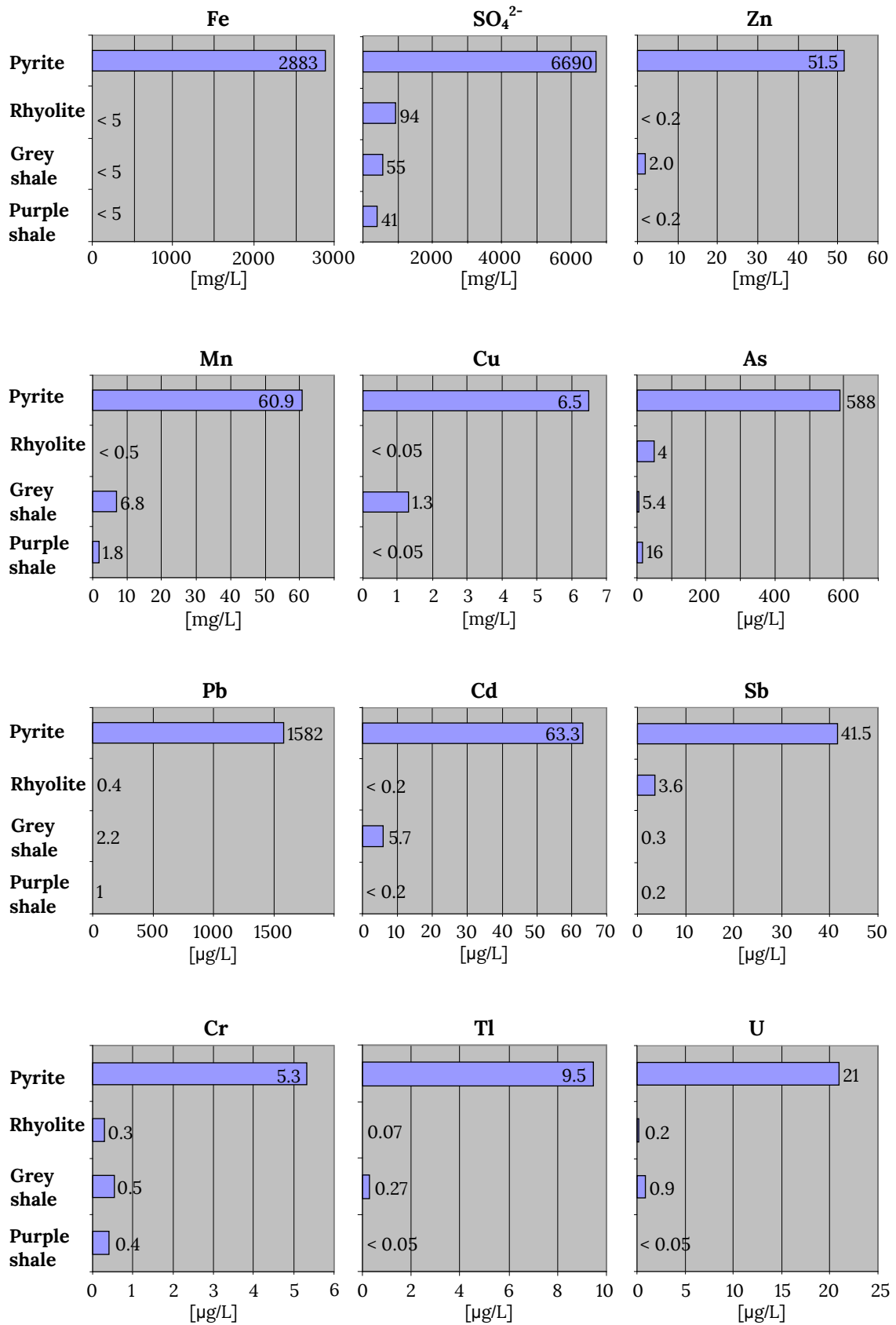


Figure 7.4. Chemical concentration of the acid solution (pH = 2) of different rock fragments.

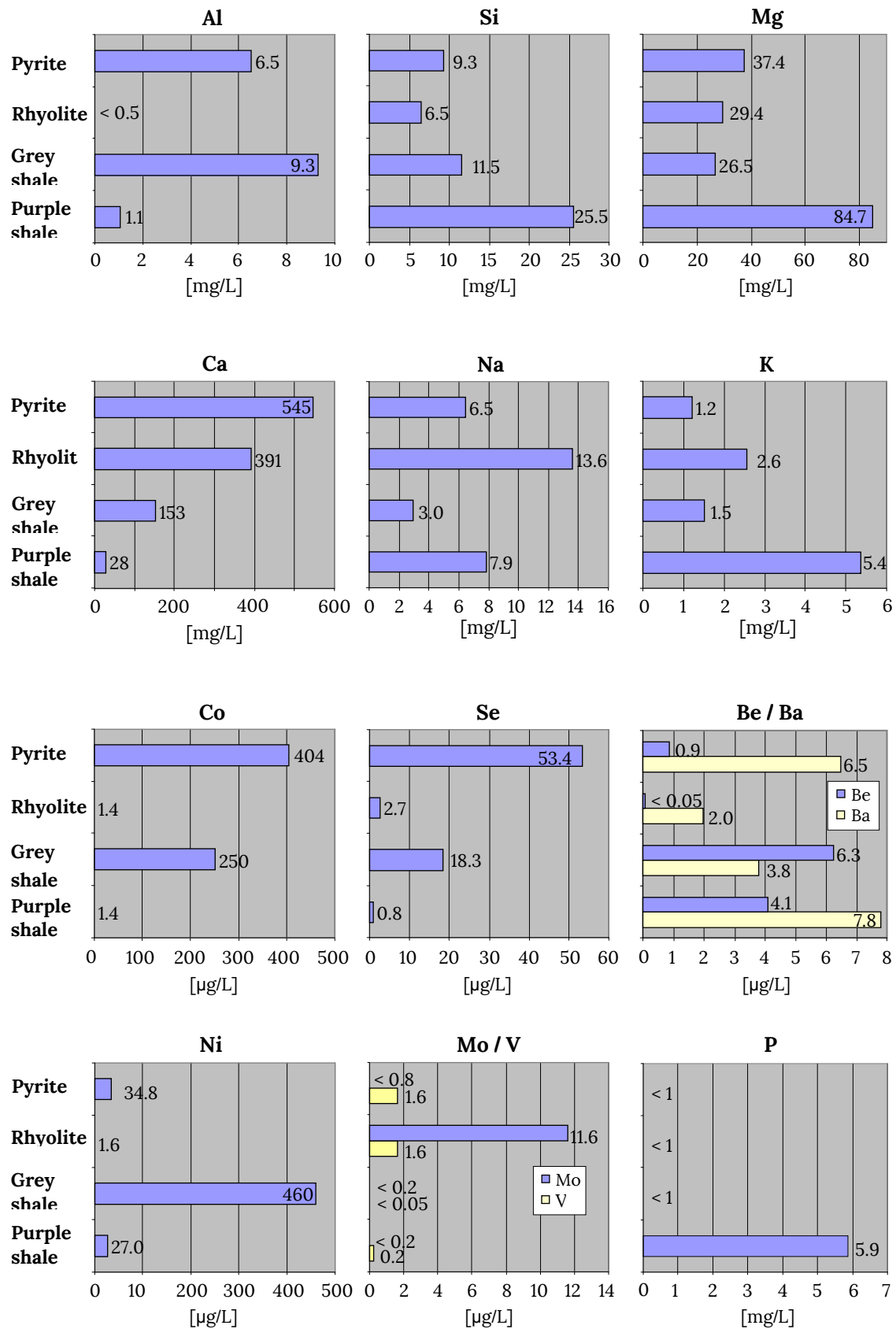


Figure 7.5. Chemical concentration of the acid solution (pH = 2) of different rock fragments.

### 7.3.2. Implicaciones en el quimismo de la columna de agua

Este ensayo, aunque exploratorio, nos ha permitido obtener algunas conclusiones relevantes sobre la composición química de la columna de agua, referidas al desarrollo de la actividad primaria, a los perfiles de pH, CO<sub>2</sub> y aluminio y a la proporción Fe/S que se registra a lo largo de la columna de agua.

#### 7.3.2.1. Desarrollo de la actividad primaria

En los lagos ácidos de mina, la producción primaria se encuentra limitada por el bajo contenido en fósforo y carbono (Nixdorf et al., 2003). A pH 3 la concentración de CO<sub>2</sub>, en equilibrio con la atmósfera es aproximadamente de 0,1 mg/l (Stumm and Morgan, 1996); esta restricción impuesta por el CO<sub>2</sub> no la encontramos en Cueva de la Mora debido a la presencia de carbonatos tanto en la roca de caja como en la mineralización. Por otra parte, las litologías de caja constituyen también una importante fuente de fósforo, el cual suele ser muy escaso en otros lagos. En el ensayo realizado se asocia este nutriente a la disolución de la pizarra morada, pero, como muestra la Tabla (II) del Anexo (II), la riolita también presenta en su composición una proporción apreciable de fósforo, que este ensayo no ha podido corroborar como consecuencia del elevado pH alcanzado en la disolución. En el mixolimnion, la concentración de ambos nutrientes se reduce drásticamente por la desgasificación del CO<sub>2</sub> y la adsorción de fósforo sobre las partículas de schwertmannita. Este hecho explica por qué la actividad primaria, perfiles de clorofila-a (Fig. 3.17c del Capítulo 3), se produce con más intensidad en las proximidades de la quimioclina, allí donde el contenido en ambos nutrientes es más elevado.

El contenido de nitrógeno de la columna de agua (tercer nutriente indispensable para el desarrollo de vida microbiana en sistemas acuosos) no se puede asociar a la composición de las litologías de este yacimiento (Sánchez-España, 2000). Sin embargo, hay que considerar que la utilización de explosivos nitrogenados, durante la vida útil de esta mina, ha podido causar un enriquecimiento de este nutriente en el lago. De acuerdo con el libro de labores de Cueva de la Mora de 1970-71 (AHPH, 1971) se empleaba regularmente amonita (compuesto por nitrato amónico) y goma 2-especial tipo B (dinitrotolueno, nitroglicol, nitrocelulosa y nitrato amónico). El consumo anual de estas sustancias era de 6 toneladas anuales, en una proporción de 190 g de explosivo por tonelada de mineral extraído.

#### 7.3.2.2. Perfiles de pH, CO<sub>2</sub> y aluminio

El ensayo realizado indica que el aumento de pH en columna de agua, hasta valores cercanos a 4,5, sería debido fundamentalmente a la alcalinidad que liberan los carbonatos y silicatos presentes, tanto en la roca de caja como en la mineralización. El contenido en CO<sub>2</sub> de la columna de agua (Fig. 3.11a; Capítulo 3) procede mayoritariamente de la disolución de carbonatos, esta conclusión se apoya también en la baja actividad microbiana en el sedimento profundo (Capítulo 8) y en los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  obtenidos (Apartado 3.3.4; Capítulo 3).

Por otra parte, se ha comprobado que el aluminio proviene de la disolución ácida de los aluminosilicatos, pero su concentración final en columna de agua está condicionada por la formación de hidroxisulfatos de aluminio. Esta precipitación es consecuencia de la elevada concentración del sulfato presente en el medio y del aumento de pH provocado por la liberación de la alcalinidad de carbonatos y silicatos.

Otras cuestiones, como la evolución del pH durante el proceso de llenado, no se pueden deducir de las características actuales del lago, ya que dependen de dos factores de los que desconocemos los valores:

1) El pH del agua ácida que afloró inicialmente en la corta, procedente de la inundación de los niveles subterráneos 180, 160, 120 y piso 5° (Figura 2.17 del Capítulo 2 y Figura 4.20 en el Capítulo 4). Si el contenido en carbonatos de la mineralización hubiera sido lo suficientemente elevado para contrarrestar la acidez propia de la formación de las aguas de mina, el pH de este agua podría haber sido superior a 3, como sugiere el ensayo realizado. Estas condiciones habrían provocado la inmediata disminución del hierro en solución tras una oxidación efectiva.

Si por el contrario, el contenido en carbonatos hubiera sido escaso, el agua inicial de entrada en la corta resultaría mucho más ácida y el incremento de pH se habría producido durante el proceso de llenado, al interaccionar con las litologías que forman los bancos de la corta. Este último escenario es semejante al que sugieren los resultados analíticos de una muestra de agua procedente del pozo Santa Bárbara tomada en 1969, obtenidos dos años antes del cierre de la mina (Tabla 7.3., AFRT, 1969).

**Table 7.3.** Chemical composition of a water sample taken from the Santa Barbara shaft in 1969. Information obtained from the Rio Tinto Archive Foundation (AFRT, 1969).

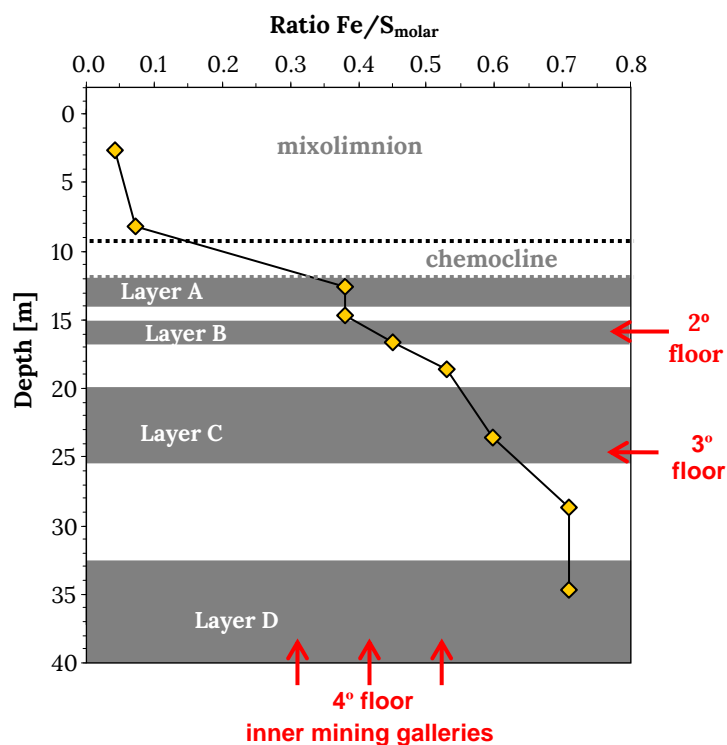
pH	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Fe total	Fe(II)	Fe(III)	SiO <sub>2</sub>	Cu	Zn	Mn	(Fe/S) <sub>molar</sub>
unit	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	
1.7	22000	7360	4880	2480	900	220	165	6.4	0.58

2) Se desconoce el origen de las entradas de agua en la corta, a través del piso 3° y 2°, que son las responsables de la formación de las capas C y B, respectivamente (Figs. 4.24-4.25; Capítulo 4). Estas aguas presentan, actualmente, un pH más ácido y un mayor contenido en aluminio (Fig. 3.9; Capítulo 3) que las capas inferiores.

### 7.3.2.3. Proporción Fe/S en columna de agua

La Figura 7.6 muestra la evolución del ratio Fe/S a lo largo de la columna de agua. La capa D presenta un valor de 0,74 que resulta muy elevado, si lo comparamos con el Fe/S=0,5 de la pirita, y aún más llamativo, si tenemos en cuenta que el contenido en sulfato también puede incrementarse por la oxidación de otros sulfuros. Este enriquecimiento del hierro en disolución lo asociamos, al igual que en

el ensayo realizado, con la disolución de otros minerales portadores de Fe como siderita, ankerita o clorita.



**Figure 7.6.** Evolution of the Fe/S ratio throughout the water column calculated from the chemical composition of 0.45  $\mu\text{m}$ -filtered water samples taken in July 2011.

En la interfase C-D se conserva un ratio similar al encontrado en la capa-D. De esto, podemos deducir que esta zona, más ligera, se ha originado por dilución con el agua que inicialmente entró en la corta. Conforme nos aproximamos a la superficie, la proporción Fe/S disminuye como consecuencia de la pérdida de hierro en disolución, debida a su oxidación y precipitación en forma de schwertmannita. De la brusca variación de este parámetro en la capa C y en la B también se puede inferir que ha habido un aporte de agua cuya composición difiere de la procedente de la inundación de niveles subterráneos (capa D).

## 7.4. Conclusiones

La disolución ácida, tanto de las litologías de caja como de la propia mineralización, parece ser el principal mecanismo de la acumulación de CO<sub>2</sub> y fósforo en el monimolimnion, que incrementan el desarrollo de la actividad primaria (fotosintética) en el mixolimnion.

A su vez, los carbonatos y aluminosilicatos de estas litologías provocan un aporte de alcalinidad al medio, provocando el aumento del pH de la columna de agua. Este incremento del pH se amortigua por la precipitación, en forma de hidroxisulfatos, del aluminio procedente de la disolución de aluminosilicatos.

La disolución de la pirita libera, además de Fe y SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, una cantidad significativa de Zn, Mn, Cu, Pb y As y un contenido en trazas de Cd, Sb, Cr, Tl y U. La elevada concentración en Pb, obtenida en el ensayo de disolución de la pirita, sugiere que la concentración de este elemento, en columna de agua disminuye significativamente debido a la formación de sulfuros secundarios y la adsorción en hidroxisulfatos de aluminio.

La presencia de carbonatos ricos en Fe (siderita, ankerita), así como de silicatos tipo clorita, aporta un contenido extra de hierro al agua del lago, obteniéndose un ratio Fe/S superior al teórico (estequiométrico) que resulta de la disolución de la pirita.

# Capítulo 8

## Caracterización y procesos en el sedimento

8.0 Summary of contents	209
8.1 Introducción: actividad microbiana en el sedimento	213
8.2 Caracterización química y mineralógica: extracción secuencial	217
8.2.1 Introducción	217
8.2.2 Materiales y métodos	218
8.2.2.1 Muestreo	
8.2.2.2 Protocolo de extracción secuencial	
8.2.2.3 Procedimientos analíticos	
8.2.3 Resultados	223
8.2.3.1 Clasificación del tipo de muestras	
8.2.3.1 Composición mineralógica	
8.2.4 Discusión	233
8.2.4.1 Alcance y mejoras en el protocolo de extracción	
8.2.4.2 Comparativa entre el sedimento somero y el profundo	
8.3 Formación de sulfuros secundarios: cálculos geoquímicos	236
8.4 Conclusiones	239





## Chapter 8: Characterization and processes of the sediment

### 8.0. Summary of contents

This chapter focuses on the pit lake sediments and shows the results of a sequential extraction procedure combined with geochemical calculations. This data set is then used to infer biogeochemical processes taking place in the sediments.

#### Material and Methods

##### Sediment samples

The sediment cores were sampled by a gravity corer UWITEC® (Mondsee, Austria) in the campaigns of September 2011 and February 2012. For this study, we worked with one core taken from the mixolimnion at 8 meters depth and two additional cores taken from the monimolimnion at depths of 35 and 38 m.

In the mixolimnetic sediment, two different layers can be distinguished: an upper layer mainly formed by a dark brown clay matrix, mixed with orange clay and fine white-grey material (Fig. 8.4a and 8.4b); the bottom layer consists of a dark grey-black material of gelatinous texture, also mixed at the top with grey clays (Figs. 8.4d, 8.4e and 8.4f). In contrast, the monimolimnetic sediment shows a very homogeneous appearance along the core which consists of brown clay material (Fig. 8.5). These cores were cut in slices to obtain representative samples from their layers according to the scheme depicted in Figure 8.6.

##### Sequential extraction protocol

The sequential extraction protocol proposed by Dold (2003a) was selected for this study, including the improvements introduced by Alvaro (2010). It consists of a seven-step sequence detailed in Table 8.2.

- Step I: water soluble fraction (0.5 g sample into 50 mL deionized H<sub>2</sub>O, shaken for 1h).

- Step II: exchangeable fraction (1M NH<sub>4</sub>-acetate, pH 4.5, shaken for 2h).
- Step III: ferric hydroxides and oxy-hydroxysulphates of low crystallinity (0.2 M NH<sub>4</sub>-oxalate, pH 3.0, shaken for 45 min in darkness).
- Step IV: ferric hydroxides and oxy-hydroxysulphates of high crystallinity (0.2 M NH<sub>4</sub>-oxalate, pH 3.0, 80 °C, occasional shaken).
- Step V: organic carbon and secondary sulphides fraction (35% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, heating at 80°C for 1h).
- Step VI: primary sulphides fraction (KClO<sub>3</sub> and HCl, followed by 4M HNO<sub>3</sub> boiling).
- Step VII: residual (silicates) fraction (HF, HNO<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub>, HCl).

### **Chemical and mineralogical analysis**

The leachates obtained from each step were filtered using 0.45 µm Millipore filters, acidified with concentrated HNO<sub>3</sub> and refrigerated at 4 °C. The chemical composition of these solutions was obtained by inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy (ICP-AES) with a Varian Vista MPX for the quantification of S, Zn, Fe, As, Cu, Al, K, Na, Ca, Mg and P. Silicon content was determined by X-ray fluorescence (XRF) in a PANalytical Axios Advanced PW4400 XRF-spectrometer

A fraction of the solid residue from each step was mineralogically identified by X-ray diffraction (XRD) and by differential X-ray diffraction (DXRD) in a Philips PW1710 diffractometer.

### **Geochemical calculations**

The program PHREEQC Interactive Version 3.0.5-7748 was used to calculate the solubility and saturation index of different secondary sulphides. Initial solutions from mixolimnion and monimolimnion were forced to be in equilibrium with different concentrations of H<sub>2</sub>S (10, 50 and 100 mg/L) and pH values (2.5, 3.0, 4.0, 5.0 and 5.5 for the mixolimnion and 4.6, 5.0 and 5.5 for the monimolimnion).

## **Results**

### **Sequential extraction:**

The chemical composition of the leachates and the mineralogical identification from each step are shown in Figures 8.8-8.9 for the upper layer from mixolimnetic sediment; Figures 8.10 and 8.11 for the deeper layer from mixolimnetic sediment; and finally, Figures 8.12 and 8.13 for the monimlimnetic sediment. In addition, the distribution of main elements throughout the different fractions is depicted in Figure 8.14 and Table 8.3.

In the mixolimnetic sediment, the upper layer is mainly formed by iron oxy-hydrosulphates: the fraction of ferric compounds of low crystallinity (35%) is associated to schwertmannite, while the fraction of Fe-compounds with high crystallinity (15%) is identified as jarosite and goethite. In the deeper layer of the mixolimnetic sediment, the predominant fraction is associated with the organic matter and secondary sulphides, which have been identified by XRD as covellite (CuS) and sphalerite (ZnS). On contrast, the monimolimnetic sediment is characterized by a high proportion of detrital materials of derived from the host rocks (mainly quartz, muscovite, chlorite and kaolinite) which accounts for 61.5% of the total sample mass and an increase in primary sulphide content from the mineralization, mainly pyrite.

From the lessons learnt during the course of this study, we suggest the following modifications for the improvement of the sequential extraction applied in this study.

- Firstly, the elimination of the second step because it interferes with the correct identification of secondary sulphides. According to Torres and Auleda (2013) and considering the results obtained, the extraction with ammonium acetate provokes the dissolution of monosulphides such as mackinawite (FeS), which obviously affects to the correct identification of the secondary sulphides from step 5.
- Secondary, it would also be advisable to test the extraction ability of primary sulphides from a 8 M HNO<sub>3</sub> solution (Pagnanelli et al., 2004). With this change of extractant, it might be avoided the partial dissolution of silicates which has been observed with the KClO<sub>3</sub> / HCl / HNO<sub>3</sub> mixture digestion (step 6).

#### **Secondary sulphide formation: geochemical calculations**

The mixolimnetic water shows positive saturation indices for Cu, Cd, Pb, Ni and Zn sulphides (Figure 8.15). For the arsenic sulphides, positive values were only observed at pH less than 4, whereas in the case of iron sulphide this occurs at pH 5 or higher. However, due to the low concentration of Cd, Pb, Ni and As (<1 mg/L; Table 8.4), we do not expect a large contribution of these sulphides in the shallow sediment. The solubility values (Table 8.5) suggest the following precipitation sequence: CuS >> ZnS > FeS. From the sequential extraction procedure we could only detect the formation of sulphides of copper and zinc but not of iron sulphides. Therefore, it is deduced that the sulphide precipitation is controlled by the zinc content in the pore water.

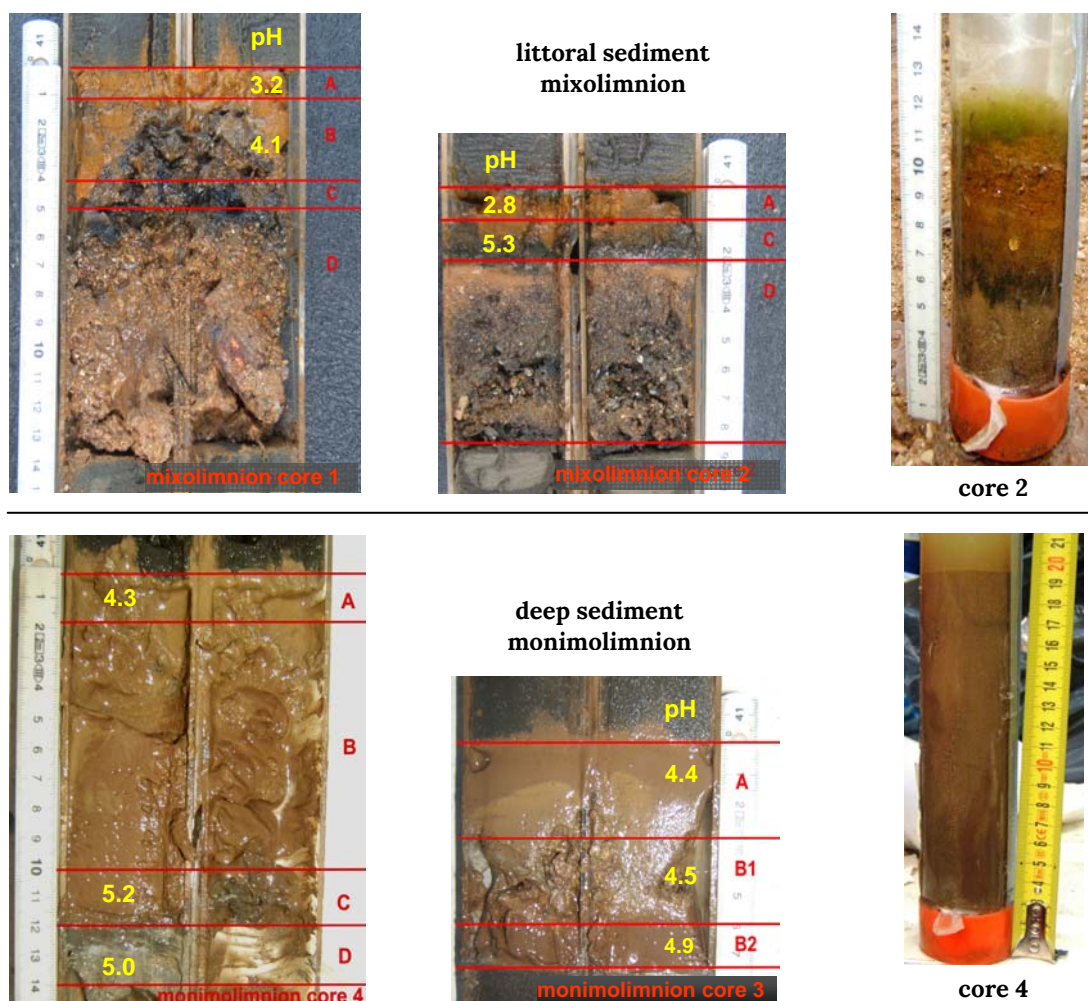
In the monimolimnetic water, the content of Cu, Pb and Ni is less than 1 mg/L (Table 8.4), which explains the non detection of these sulphides, although positive saturation indices were obtained for these phases. The arsenic sulphide formation is not expected because it is under-saturated for the whole pH range (Fig. 8.15). According to geochemical calculations, the precipitation of ZnS and FeS is expected. In the sequential extraction study, we have only identified the presence of FeS. This indicates that the sulphide precipitation is controlled by the content of Fe (II), whereas, Zn sulphides previously formed must have probably been dissolved in step 2 as it was commented above.



### 8.1. Introducción: actividad microbiana en el sedimento

En Cueva de la Mora, los procesos microbianos de reducción de Fe(III) y sulfato detectados en la columna de agua se desarrollan con mayor intensidad en el sedimento. Esta afirmación pertenece a las conclusiones del trabajo realizado por Wendt-Potthoff et al (2012) (Anexo IV) sobre la actividad microbiana en el lago de Cueva de la Mora. Puesto que, como veremos, los procesos microbianos que se desarrollan en el sedimento afectan significativamente a su composición, en la presente introducción se sintetizan los resultados obtenidos de esta investigación.

El estudio microbiano se realizó en dos testigos de sedimento de litoral (cores 1 y 2) tomados a 1 y 5 m de profundidad, para caracterizar el mixolimnion, y dos testigos de sedimento profundo (cores 3 y 4) procedentes de la zona más profunda del monimolimnion a unos 38 m (Fig. 8.1), ambos recuperados en Febrero del 2009.



**Figure 8.1.** Photographs of sediment cores from mixolimnion (core 1 and 2) and monimolimnion (core 3 and 4) taken in February 2009 for the study carried out by Wendt-Potthoff et al. (2012).

La población total bacteriana en el sedimento superó en 4 y 5 órdenes de magnitud a la registrada en columna de agua. En ambos tipos de sedimento, litoral y profundo, se detectaron bacterias que utilizan en su metabolismo tanto hierro como azufre:

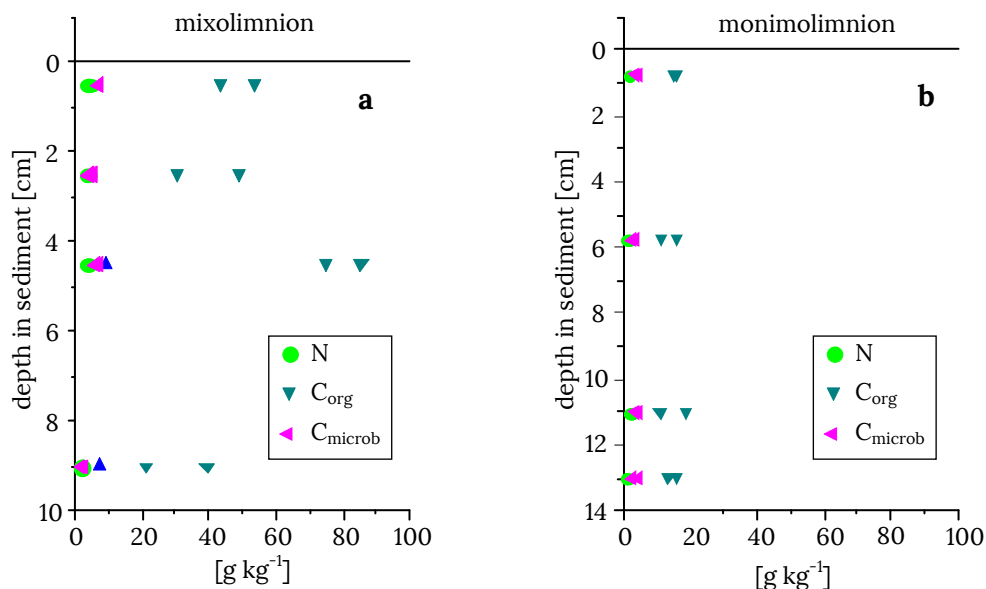
- La densidad de bacterias neutrófilas reductoras de hierro y azufre (FeRB y SRB) (Tabla 8.1) aumenta con la profundidad en ambos sedimentos, mientras que la de bacterias acidófilas reductoras de hierro (acFeRB) muestra una tendencia inversa, concentrándose sobre todo en la capa más superficial. Esta evolución es coherente con la variación del pH que tiende a aumentar en profundidad en ambos tipos de sedimento. Estas bacterias acidófilas se contabilizaron en un mayor número en el sedimento litoral, ya que presenta un pH inicial más bajo, 2,8-3,3 frente a 4,3-4,4 en el sedimento profundo (Fig. 8.1).
- Las bacterias oxidantes de azufre y de hierro (SOB y FeOB) se encuentran en una elevada concentración en el sedimento litoral, disminuyendo su número con la profundidad. La presencia de bacterias oxidantes indica claramente la existencia de un ciclo de Fe y S en este sedimento. Sin embargo, en el sedimento profundo, el contenido en estas bacterias es un orden de magnitud inferior y se reparten de forma muy homogénea a lo largo de todo el testigo. Las permanentes condiciones reductoras que caracterizan este sedimento parecen ser la causa de su menor número y escasa zonación, ya que la existencia de oxidantes adecuados se encuentra limitada.

**Table 8.1.** Quantification of bacteria by the Most Probable Number Method (mean ± 95% confidence interval). FeRB y acFeRB neutrophilic and acidophilic Fe(III) reducing bacteria SRB sulfate reducing bacteria; FeOB acidophilic Fe(II)-oxidizing bacteria; SOB acidophilic sulfur oxidizing bacteria. Taken from Wendt-Potthoff et al. (2012).

		SRB	FeRB	acFeRB	SOB	FeOB
		Cells/mL				
Mixolimnetic sediment	<b>MiA</b>	223±105	1.2±0.9 x 10 <sup>3</sup>	2.9±1.0 x 10 <sup>5</sup>	2.1±1.3 x 10 <sup>5</sup>	4.6±2.5 x 10 <sup>5</sup>
	<b>MiB</b>	6.9±2.8 x 10 <sup>3</sup>	1.6±1.0 x 10 <sup>4</sup>	9.2±6.0 x 10 <sup>3</sup>	1.4±0.5 x 10 <sup>4</sup>	1.6±2.3 x 10 <sup>4</sup>
	<b>MiC</b>	7.9±4.2 x 10 <sup>4</sup>	1.6±1.0 x 10 <sup>5</sup>	3.2±1.1 x 10 <sup>3</sup>	9.3±2.7 x 10 <sup>4</sup>	4.9±2.5 x 10 <sup>3</sup>
Monimolimnetic sediment	<b>MoA</b>	1.2±0.9 x 10 <sup>4</sup>	8.0±4.4 x 10 <sup>3</sup>	1.6±1.0 x 10 <sup>3</sup>	2.9±2.1 x 10 <sup>3</sup>	2.1±1.4 x 10 <sup>3</sup>
	<b>MoB1</b>	3.2±1.1 x 10 <sup>4</sup>	2.2±1.1 x 10 <sup>4</sup>	101±70	2.4±1.7 x 10 <sup>4</sup>	2.1±1.4 x 10 <sup>3</sup>
	<b>MoB2</b>	9.8±6.6 x 10 <sup>4</sup>	5.9±2.0 x 10 <sup>4</sup>	86±58	2.1±1.4 x 10 <sup>3</sup>	2.4±1.7 x 10 <sup>3</sup>

La incubación del sedimento, en condiciones de anoxia, permitió cuantificar una reducción de Fe(III) de 39 mol/m<sup>2</sup>d en el sedimento litoral y de 12 mol/m<sup>2</sup>d en el profundo, mientras que la cantidad de sulfato reducido alcanzó 2,971 mmol/m<sup>2</sup>d y 0,097 mmol/m<sup>2</sup>d, respectivamente. Estos valores deben considerarse como la resultante entre las reacciones de oxidación y reducción, tanto microbianas como abióticas, que se establecen en el sedimento. Los resultados ponen de manifiesto una menor intensidad de los procesos en el sedimento profundo, que puede asociarse a su menor contenido en carbono orgánico (13-25 g/kg en el sedimento del monimolimnion frente a 28-80 g/kg en el mixolimnion; Fig. 8.2). Mientras que en el sedimento profundo, el carbono orgánico parece tener un origen principalmente

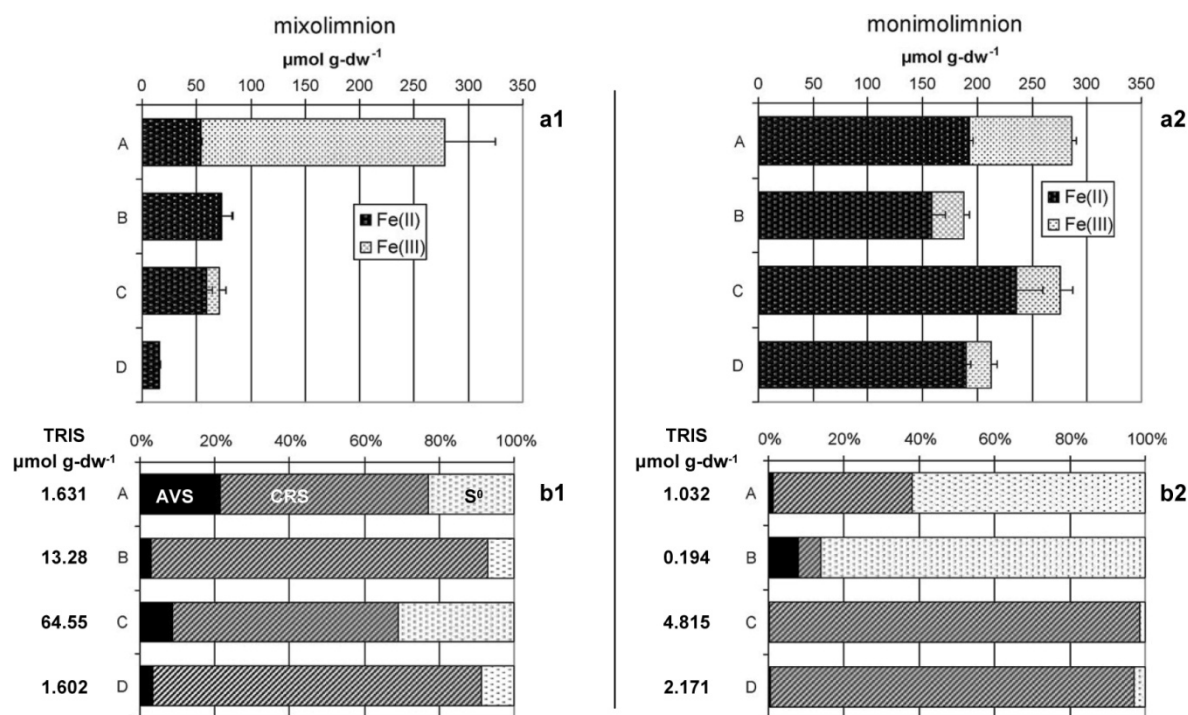
microbiano, en el mixolimnion hay que incluir otro tipo de fuentes, como la biomasa de algas bentónicas o la derivada de aportes externos al lago. El contenido en nitrógeno en ambos sedimentos resultó ser bastante similar.



**Figure 8.2.** Content of total nitrogen, total carbon and microbial carbon in the sediment from the mixolimnion (a) and monimolimnion (b). Total nitrogen and carbon analysis were performed by an elemental analyzer. The carbon content in microbial biomass was estimated from phospholipid phosphatase data. Figure modified from Wendt-Potthoff et al. (2012).

La concentración de Fe(III) reactivo obtenido mediante extracción con hidroxilamina permite valorar la cantidad de Fe(III) potencialmente reducible por la acción bacteriana (Lovley and Phillips, 1987). Los valores más altos se obtuvieron en la parte superior de ambos sedimentos, siendo en el mixolimnion 2,5 veces mayor que en el monimolimnion (Fig. 8.3).

El contenido en sulfuros ácidos volátiles (AVS) equivale a la suma de H<sub>2</sub>S y de monosulfuros (Hsieh and Yang, 1989), que son los productos iniciales de la sulfato-reducción bacteriana. En el sedimento del mixolimnion se obtuvo una concentración de AVS entre 6-800 veces superior a la registrada en el monimolimnion, siendo especialmente elevada en la capa C (Fig. 8.3). Este resultado concuerda con los valores más altos de sulfato-reducción obtenidos en el sedimento litoral. En las capas más profundas el sedimento del monimolimnion, D y C, la concentración total de sulfuro inorgánico reducido (TRIS) (Fig. 8.3) está dominada por la fracción de sulfuro reducible con cromo (CRS) que se asocia a los sulfuros primarios procedentes de la mineralización. Sólo en las capas más superficiales, A y B, la concentración de azufre elemental S<sup>0</sup> excedió al contenido en CRS. Este azufre elemental puede ser el resultado de la reacción entre AVS y los precipitados férricos (Canfield, 1989). En el sedimento litoral también se detecta S<sup>0</sup>, y aunque representa un menor porcentaje del TRIS, su concentración excede (exceptuando la capa A) a la del sedimento profundo, siendo especialmente elevada en la capa C.



**Figure 8.3.** (a) Reactive Fe concentration and (b) relative proportion of total reduced inorganic sulfur (TRIS): acid volatile sulfides (AVS), chromium reducible sulfur (CRS) and elemental sulfur ( $\text{S}^0$ ) in the mixolimnetic (1) and monimolimnetic (2) sediment. Error bars refer to the total reactive Fe determination. Figure modified from Wendt-Potthoff et al. (2012).

Los resultados de este estudio evidencian que existe una mayor actividad microbiana y un reciclaje biogeoquímico más intenso en el sedimento somero que en el profundo. Esta afirmación está apoyada por el mayor número de bacterias de hierro y azufre, los valores más elevados de reducción de Fe(III) y sulfato, junto con una mayor acumulación de AVS y  $\text{S}^0$  en el sedimento somero.

Teniendo en cuenta estas conclusiones, la caracterización química y mineralógica del sedimento que posteriormente se realizó y que a continuación se presenta, también se diseñó buscando las diferencias entre ambos tipos de sedimento. Para ello, se realizó la separación del sedimento en las diferentes fracciones que lo constituyen, siguiendo un procedimiento de extracción secuencial. De esta forma, se pudieron identificar los sulfuros secundarios producto de la interacción con el  $\text{H}_2\text{S}$  producido por la sulfato-reducción bacteriana, así como la precipitación de fases de aluminio que acompaña normalmente a la subida de pH provocada por la degradación de la materia orgánica.



## 8.2. Caracterización química y mineralógica: extracción secuencial

### 8.2.1. Introducción

El sedimento que originariamente se acumuló en la base de la corta estaba compuesto por material detrítico de las rocas encajantes y de la mineralización que se explotaba. El aporte de este mineral se mantiene, en nuestros días, mediante la acción continuada de las aguas de escorrentía que lavan los taludes de la corta arrastrando este material hasta el lago. Como contribuciones externas, también hay que considerar el transporte eólico de partículas finas, así como el aporte de restos de material orgánico de origen vegetal que llegan al lago. Por otra parte, el sedimento también se nutre de la sedimentación de partículas formadas *in situ* en la columna de agua. Al mismo tiempo, como se ha comentado anteriormente, la actividad microbiana modifica las condiciones físico-químicas del agua intersticial (agua de poro) y provoca la precipitación de nuevas fases. En concreto, la subida de pH que acompaña a los procesos anaerobios de reducción de Fe(III) y  $\text{SO}_4^{2-}$ , pueden inducir la precipitación de compuestos de aluminio como la hidrobasaluminita y la generación de  $\text{H}_2\text{S}$  conduce a la formación de sulfuros secundarios.

Mediante el análisis químico del sedimento podemos conocer la concentración de los elementos mayoritarios (Si, Fe, Al y S) y minoritarios (Cu, Zn, Mg, Ca, Na y K) que contienen las muestras, pero no permite distinguir entre el material detrítico, el material formado en la columna de agua y el de las nuevas fases generadas dentro del sedimento. Por otra parte, técnicas de identificación mineralógica como la difracción de rayos X (DRX) también adquieren una aplicación limitada en este tipo de sedimento. El material detrítico (cristalino y mucho más abundante) proporciona picos intensos y definidos, enmascarando la señal del material autígeno que suele ser de baja cristalinidad.

Para poder caracterizar adecuadamente este tipo de muestras es necesario aplicar, por tanto, la metodología de la extracción secuencial. Ésta consiste en someter al sedimento a una sucesión de etapas de extracción en las que se disuelven selectivamente cada una de las fracciones del mismo (Chao, 1984). El análisis químico de los lixiviados permite conocer el mineral disuelto en cada etapa. A su vez, este procedimiento se completa con el análisis por DRX del residuo sólido de cada extracción, al objeto de obtener la identificación mineralógica. Esta última técnica se potencia mediante la difracción de rayos X diferencial (DXRD) que permite procesar difractogramas de etapas consecutivas y generar el "difractograma virtual" de las fases que se disuelven (Schulze, 1981; Dold, 2003b).

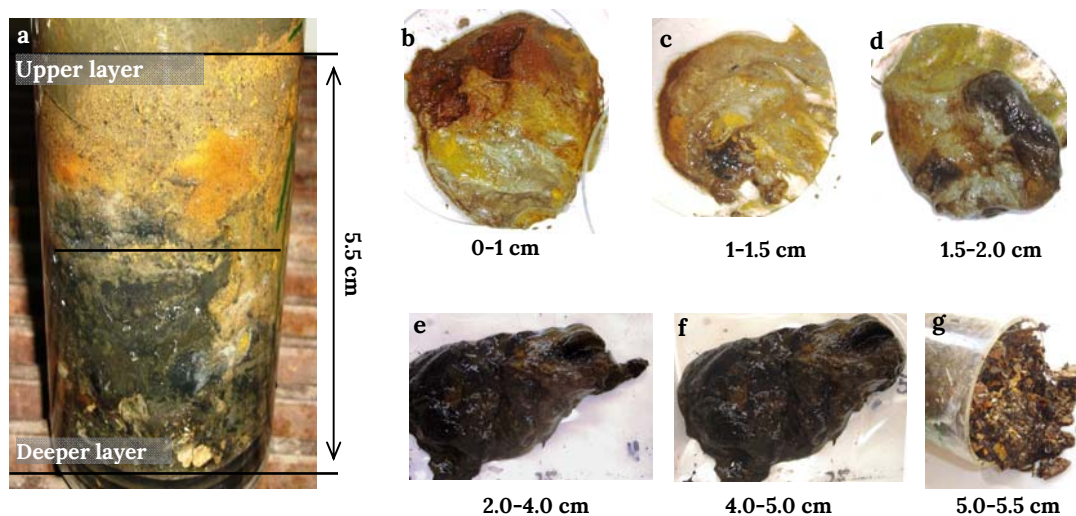
El objetivo de la aplicación de la extracción secuencial en muestras de sedimento de Cueva de la Mora es la diferenciación entre el material detrítico y las nuevas fases minerales formadas tanto en columna de agua como por la acción de la actividad microbiana. De esta forma, se pueden evaluar las diferencias existentes entre el sedimento del mixolimnion y el acumulado en el monimolinion, ya que ambos comparten el mismo detrítico de base, pero evolucionan en condiciones físico-químicas diferentes.

## 8.2.2. Materiales y métodos

### 8.2.2.1. Muestreo

El sedimento del lago se muestreó mediante un sacatestigos por gravedad UWITEC® (Mondsee, Austria) en las campañas de septiembre 2011 y febrero 2012. Los testigos obtenidos se sellaron y conservaron a 4 °C hasta su apertura en el laboratorio. Para este estudio, se trabajó con un testigo de sedimento tomado en la zona del mixolimnion a 8 m de profundidad y dos más procedentes del monimolimnion a 35 y 38 m. Los tres testigos tenían un diámetro de 8,2 cm y una longitud de columna de 5,5 cm, 3,5 cm y 18 cm, respectivamente.

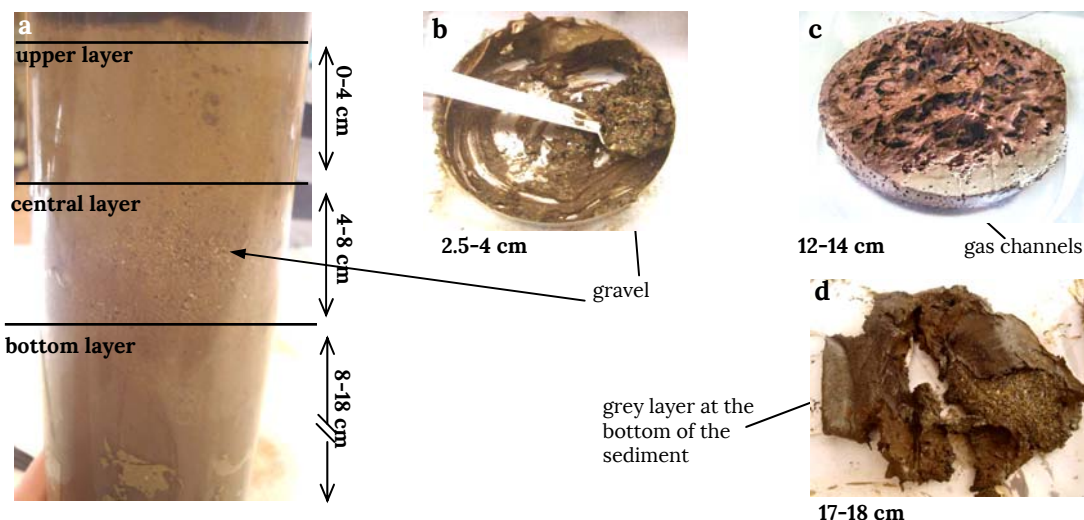
En el testigo somero, como así llamaremos al sedimento del mixolimnion, se aprecian diferentes capas (Fig 8.4a). La capa superior está formada principalmente por una matriz arcillosa marrón oscura que, tanto en la parte superior como en la inferior, se mezcla con arcillas anaranjadas y material fino de tonalidad variable entre gris y blanco (Figs. 8.4b y 8.4c). La capa inferior contiene un material gris oscuro-negro de textura gelatinosa que, en la parte superior, se encuentra también mezclado con arcillas grisáceas (Figs. 8.4d, 8.4e y 8.4f).



**Figure 8.4.** Mixolimnetic sediment core taken at 8 m depth (February 2012).

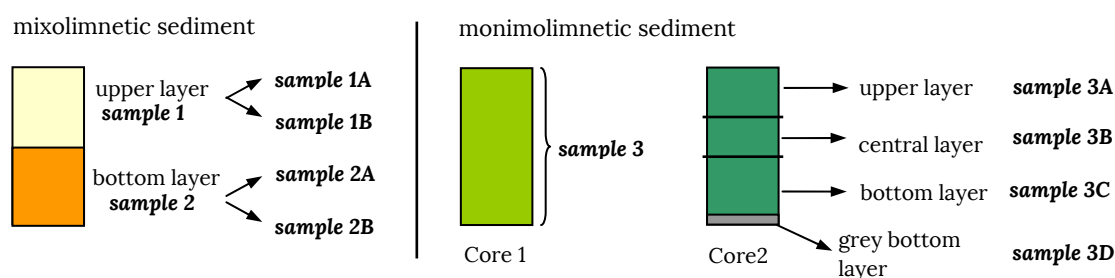
Por el contrario, los testigos de sedimento profundo presentan un aspecto muy homogéneo en toda la longitud de la columna y están constituidos por material arcilloso de color marrón (Fig 8.5). En una primera inspección del sedimento profundo-2, se puede identificar una zona central de acumulación de gravilla, pero una vez abierto, observamos que esta textura se encuentra repartida por todo el sedimento. La única singularidad que se puede diferenciar, dentro de esta matriz tan homogénea, es el desarrollo de una finísima capa de textura arcillosa y color gris en la base del sedimento (Fig. 8.5d). En la

figura 8.5c, se muestra la formación de oquedades provocadas por la despresurización y consiguiente liberación de gas (CO<sub>2</sub>) durante el muestreo.



**Figure 8.5.** Monimolimnetic sediment core-2 taken at 38 m depth (February 2012).

Para la extracción secuencial, se desechó la fracción grava de la base de los testigos (Fig. 8.4g) y se seleccionaron tres muestras representativas de la capa superior somera (muestra 1), capa inferior somera (muestra 2) y del conjunto del sedimento profundo (muestra 3). A su vez, debido a que el sedimento somero presentaba un elevado grado de mezcla entre las distintas fases, se incluyeron una serie de muestras de detalle, seleccionadas atendiendo principalmente a criterios de color y textura (Fig. 8.4). En la parte superior se separó la matriz arcillosa marrón (muestra 1A) de la capa gris inmediatamente inferior (muestra 1B). En la capa inferior del sedimento somero se intentó diferenciar la fase grisácea (muestra 2A) y la fase negra (muestra 2B). Del mismo modo, el testigo profundo 2 fue seccionado para obtener muestra de la capa superior (muestra 3A), intermedia (muestra 3B) e inferior (muestra 3C), y también se incluyó una muestra de la fina capa grisácea identificada en la base de este testigo (muestra 3D). Todas estas muestras se dejaron secar al aire a temperatura ambiente y se molieron con un mortero de ágata.



**Figure 8.6.** Scheme of the sediment samples used in the sequential extraction procedure.

Para la extracción secuencial se tomó una cantidad inicial de muestra 0,5 g. Las muestras 1, 2 y 3 se analizaron por duplicado. En esta segunda tanda de análisis, se partió de 1,5 g de muestra y tras cada etapa se separó parte del residuo sólido para su análisis mediante DRX.

### 8.2.2.2. Protocolo de extracción secuencial

El protocolo seleccionado para la extracción fue el propuesto por Dold (2003a) siguiendo las mejoras realizadas por Álvaro (2010). Este esquema, a su vez, es una adaptación de los protocolos originales de Tessier et al. (1979), Sondag (1981) y Hall (1996) para el estudio de estériles mineros (Dold y Fontboté, 2002, 2001). Su ejecución permite separar siete fracciones específicas cuyas características aparecen resumidas en la tabla 8.2.

**Table 8.2.** Sequential extraction procedure for mining wastes developed by Dold (2003a), including later modifications proposed by Alvaro (2010). RT: room temperature

	Fraction	Procedure	Preferentially dissolved minerals
I	Water-soluble	0.5 g sample into 50 mL deionized H <sub>2</sub> O shake for 1 h, at RT	Water soluble sulphates
II	Exchangeable	1 M NH <sub>4</sub> -acetate pH 4.5 shake for 2 h at RT	Calcite, vermiculite-type-mixed layer, adsorbed and exchangeable ions
III	Fe(III) oxyhydroxides	0.2 M NH <sub>4</sub> -oxalate pH 3.0 shake for 1 h in darkness, at RT	(2 lines) ferrihydrite, schwertmannite, and partial dissolution of jarosite
IV	Fe(III) oxides	0.2 M NH <sub>4</sub> -oxalate pH 3.0 heat in water bath at 80 °C for 2 h	(6 lines) ferrihydrite, goethite, jarosite and hematite
V	Organics and secondary sulphides	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 35% heat in water bath for 1h	Organics, chalcocite, covellite,
VI	Primary sulphides	Combination of KClO <sub>3</sub> and HCl, folowed by 4M HNO <sub>3</sub> boiling	Pyrite, chalcopyrite, galena, sphalerite and sulphosalts
VII	Residual	HNO <sub>3</sub> , HF, HClO <sub>4</sub> , HCl digestion	Silicates, residual

La elección de este esquema se basó en la posibilidad de diferenciar entre: i) oxi-hidróxidos de baja cristalinidad y cristalinos, ii) sulfuros secundarios (producto de la sulfato-reducción microbiana) y sulfuros primarios procedentes de la mineralización.

A continuación se detallan cada uno de los pasos de extracción, considerando que en cada una de las siete etapas se parte de 0,5 g de fase sólida. En la práctica, el volumen de extractante en cada etapa está condicionado por la masa de residuo sólido obtenido de la etapa precedente, por lo que debe de ser recalculado para mantener la misma proporción sólido/extractante que se describe en el protocolo.

- Paso 1: Fracción soluble en agua

Se toma 0,5 g de muestra y se añaden 50 ml de agua desionizada manteniéndose en agitación durante 1 hora a temperatura ambiente (Fanfani et al., 1997; Ribet et al., 1995).

- Paso 2: Fracción adsorbida e intercambiable

Se añaden 50 ml de acetato amónico 1M (disolución previamente ajustada a un pH de 4,5 con ácido acético) sobre el residuo obtenido en la etapa (I) y se mantiene en agitación continua durante 2 horas a temperatura ambiente (Cardoso Fonseca and Martin, 1986; Gatehouse et al., 1977; Sondag, 1981).

- Paso 3: Fracción ligada a hidróxidos y oxi-hidroxisulfatos de Fe de baja cristalinidad

Se añade al residuo de la etapa (II) 50 ml de oxalato amónico 0,2 M ajustado a pH 3,0 con ácido oxálico y se mantiene con agitación continua durante 45 minutos (Álvaro, 2010), en oscuridad, a temperatura ambiente (Cardoso Fonseca y Martin, 1986; Dold, 2003b; Sondag, 1981).

- Paso 4: Fracción ligada a hidróxidos y oxi-hidroxisulfatos de Fe cristalinos

Se añaden 50 ml de oxalato amónico 0,2 M ajustado a pH 3 con ácido oxálico, al residuo obtenido en la etapa anterior y se mantiene a 80 °C con agitación ocasional.

- Paso 5: Fracción ligada a sulfuros secundarios y a la materia orgánica

Se añaden 50 ml de peróxido de hidrógeno 35 % sobre el residuo de la etapa (IV) y se mantiene a 80 °C durante una hora (Fanfani et al., 1997; Gatehouse et al., 1977). La adición del disolvente debe realizarse en pequeñas fracciones para evitar una reacción violenta indeseada y la consiguiente pérdida de muestra.

- Paso 6: Fracción ligada a sulfuros primarios

Se disuelven 750 mg de clorato potásico en 5 ml de ácido clorhídrico 12 M y se añade el residuo de la etapa (V), se agita y se añade a continuación 10 ml de ácido clorhídrico 12 M. Después de 30 minutos, se añaden 15 ml de agua, se agita y se centrifuga durante 10 minutos. Se extrae el sobrenadante y se lleva a un matraz. El residuo se ataca con 10 ml de ácido nítrico 4M, en baño de agua a 90 °C durante 20 minutos. Se centrifuga durante 10 minutos y el sobrenadante se añade al matraz aforado con el lixiviado de la mezcla  $\text{KClO}_3/\text{HCl}$  (Chao and Sanzalone, 1977; Hall et al., 1996).

- Paso 7: Fracción ligada a silicatos

El residuo de la etapa anterior se introduce en un reactor de teflón. Sobre él, se añaden 5 ml de ácido fluorhídrico concentrado, 1 ml de ácido nítrico concentrado, y 1,5 ml de ácido perclórico concentrado. Se calienta en una placa calefactora a unos  $140 \pm 5$  °C hasta sequedad y el residuo se recoge con ácido clorhídrico al 10%, enrasando a 100 ml (Tessier et al., 1979).

En algunas muestras, no se consiguió la disolución total de la muestra obteniéndose un residuo con alto contenido en titanio, que se identificó mediante DRX como rutilo y anatasa, dos polimorfos de  $\text{TiO}_2$ .

▪ Concentración total

Se toma 0,5 g de la muestra original, se introduce en un reactor de teflón y se ataca igual que la fracción ligada a los silicatos (paso VII).

Para minimizar las pérdidas de muestra por manipulación, la extracción secuencial se realizó directamente en tubos de centrífuga de 45 ml para una cantidad inicial de muestra de 0,5 g y en botes de centrífuga de 200 ml para las muestras de 1,5 g.

Después de cada etapa, el eluyente se separa del residuo sólido mediante centrifugación durante 30 min a 7000 rpm (tubos) y 5000 rpm (botes). La solución sobrenadante se filtra con filtros Millipore de 0,45  $\mu\text{m}$  y se acidifica con  $\text{HNO}_3$  almacenándose en matraces de vidrio hasta su análisis. El residuo sólido se somete a un proceso de 2-3 lavados con agua desionizada, centrifugando durante 10 min a 7000 rpm (tubos) y a 5000 rpm (botes). Una vez lavado, el residuo sólido se deja secar al aire y se pesa en una balanza con precisión de décima de miligramo, antes de someterse a la acción del siguiente reactivo. Para el análisis de los resultados suponemos que la pérdida de muestra, en el proceso de lavado, fue la misma en todas las muestras.

### 8.2.2.3. Procedimientos analíticos

#### Análisis químico

El análisis de la composición química de los lixiviados fue realizado mediante ICP-AES con un equipo Varian Vista MPX en los laboratorios del IGME en Tres Cantos (Madrid). Los límites de cuantificación para las muestras fueron 5000  $\mu\text{g/l}$  para S, 1000  $\mu\text{g/l}$  para Si y P, 100  $\mu\text{g/l}$  para Zn y As, 80  $\mu\text{g/l}$  para Cu  $\mu\text{g/l}$  y 1  $\mu\text{g/l}$  para Al, Fe, K, Na, Ca y Mg.

Debido a que el silicio forma una fase volátil cuando reacciona con HF ( $\text{SiF}_4$ ), su contenido en residuo sólido de la etapa VI y en las muestras totales, se determinó por fluorescencia de rayos X (FRX) en un espectrómetro PANalytical Axios Advanced PW4400 XRF (tubo SST-mAX de Rh de 4 kW) en los Servicios Generales de Investigación de la Universidad del País Vasco (SGIker). Las muestras se analizaron en forma de perla, obtenidas tras la fusión en un microhorno de inducción (perladora perl'X3) de una mezcla de 0,2 g de muestra con 3,8 g de fundente (Spectromelt A12, Merck).

Para comprobar la eficiencia de la metodología aplicada se determinó el porcentaje de recuperación para cada elemento calculando el cociente de la suma de concentraciones obtenidas en las 7 etapas dividido por su contenido en la muestra total. A pesar del intensivo lavado al que fue sometido el residuo sólido

de cada etapa, se ha conseguido un aceptable grado de recuperación:  $79\pm 12$  para el S,  $61\pm 18$  para el Si,  $80\pm 9$  para el Fe,  $50\pm 11$  para el Al,  $73\pm 15$  para el Cu,  $92\pm 7$  para el Zn,  $51\pm 11$  para el K,  $60\pm 7$  para el Na,  $61\pm 6$  para el Mg y  $88\pm 5$  para el Ca. En elementos como el As y P, el valor de la suma de las fracciones fue superior al valor total.

### **Identificación mineralógica mediante difracción de rayos X**

En las muestras 1, 2 y 3, una parte del residuo sólido obtenido en cada una de las etapas de extracción fue molida con un mortero de ágata hasta obtener un polvo ultrafino adecuado para su análisis por DRX. Este análisis se realizó en los Servicios SGIker, con un equipo Philips PW1710 con radiación Cu-K $\alpha$  y monocromador de grafito explorando la región 5-70 °2 $\theta$ , en "step-scan" de 0,018 °2 $\theta$  y 1 s por paso. La corrección del desplazamiento angular entre los espectros de difracción de las distintas etapas se basó en la reflexión 3,34 Å del cuarzo presente en todas las muestras analizadas. La identificación de fases se realizó por búsqueda de picos en la base de datos PDF2 mediante el software X'pert HighScore (PANalytical). Para la obtención de los espectros DXRD fue necesario aplicar un ajuste de escala multiplicando por un factor k variable entre 0,2 y 1,0. Este factor se determinó por el método prueba/error basado en la aparición de picos espurios negativos o por la presencia de fases comunes en ambos difractogramas (Schulze 1981, 1994).

## **8.2.3. Resultados**

### **8.2.3.1. Clasificación del tipo de muestras**

De acuerdo con la naturaleza de su fracción mayoritaria (Fig. 8.7), observamos que, en la capa superior del sedimento somero predominan los oxi-hidroxisulfatos de Fe, mientras que en la capa inferior es la fracción asociada a la materia orgánica y sulfuros secundarios la que se encuentra en una mayor proporción. Por el contrario, el sedimento profundo está constituido principalmente por silicatos.

El análisis detallado del sedimento somero superior revela que la presencia de oxi-hidroxisulfatos de hierro se concentra en la matriz arcillosa marrón de la muestra 1A, mientras que la muestra 1B presenta una composición comparable a la capa somera inferior, muestras 2A y 2B. En el sedimento profundo, se constata una gran homogeneidad en toda la columna siendo las muestras 3, 3A, 3B y 3C muy similares entre sí. En cuanto a la fina capa grisácea que se desarrolla en el fondo de este sedimento (muestra 3D), su origen se atribuye a la acumulación de detríticos finos procedentes de la antigua explotación, ya que la proporción de sulfuros primarios en esta muestra aumenta con respecto a la composición media del sedimento. Esta última capa podría corresponder a la superficie de la primitiva plataforma de trabajo de la corta.

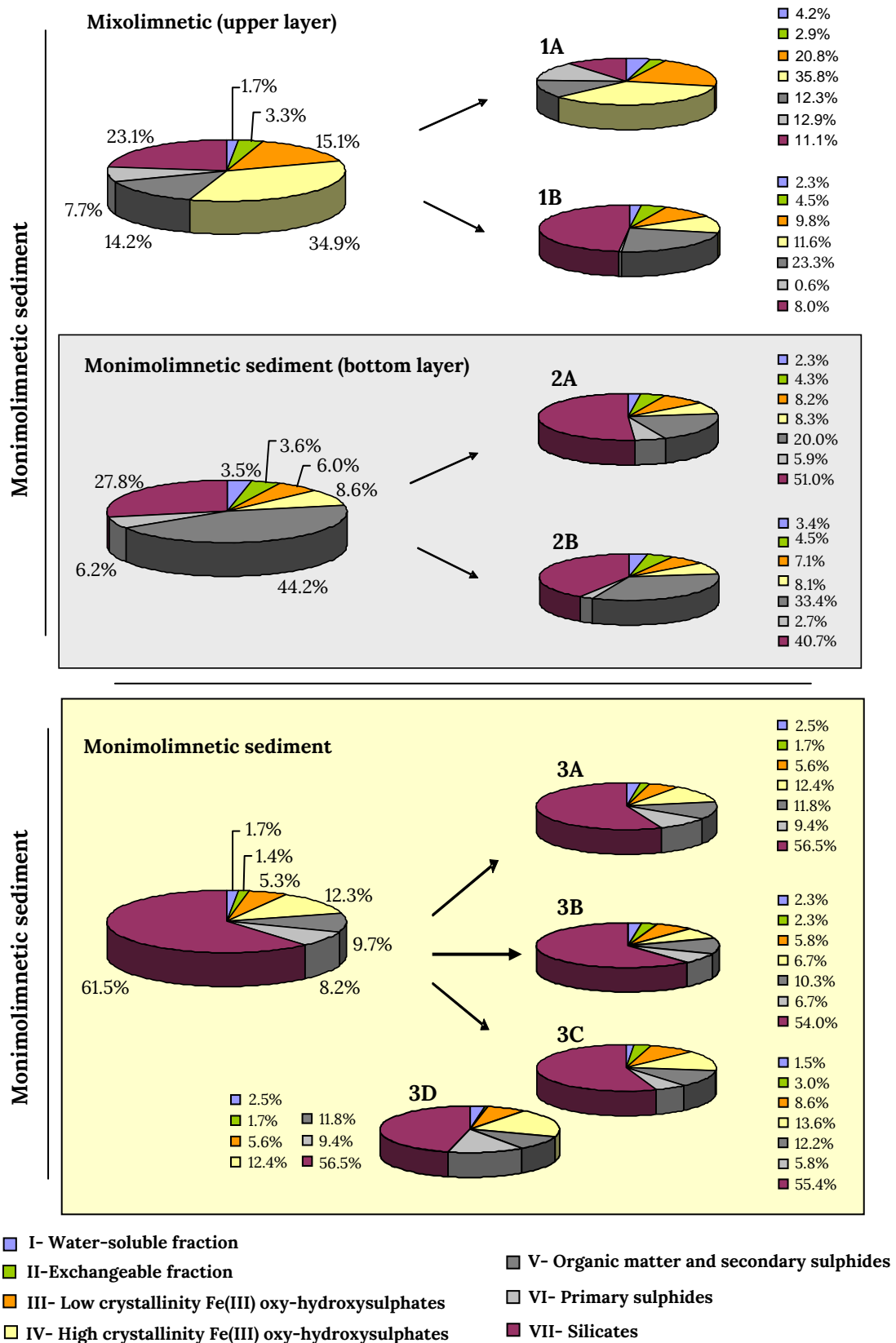


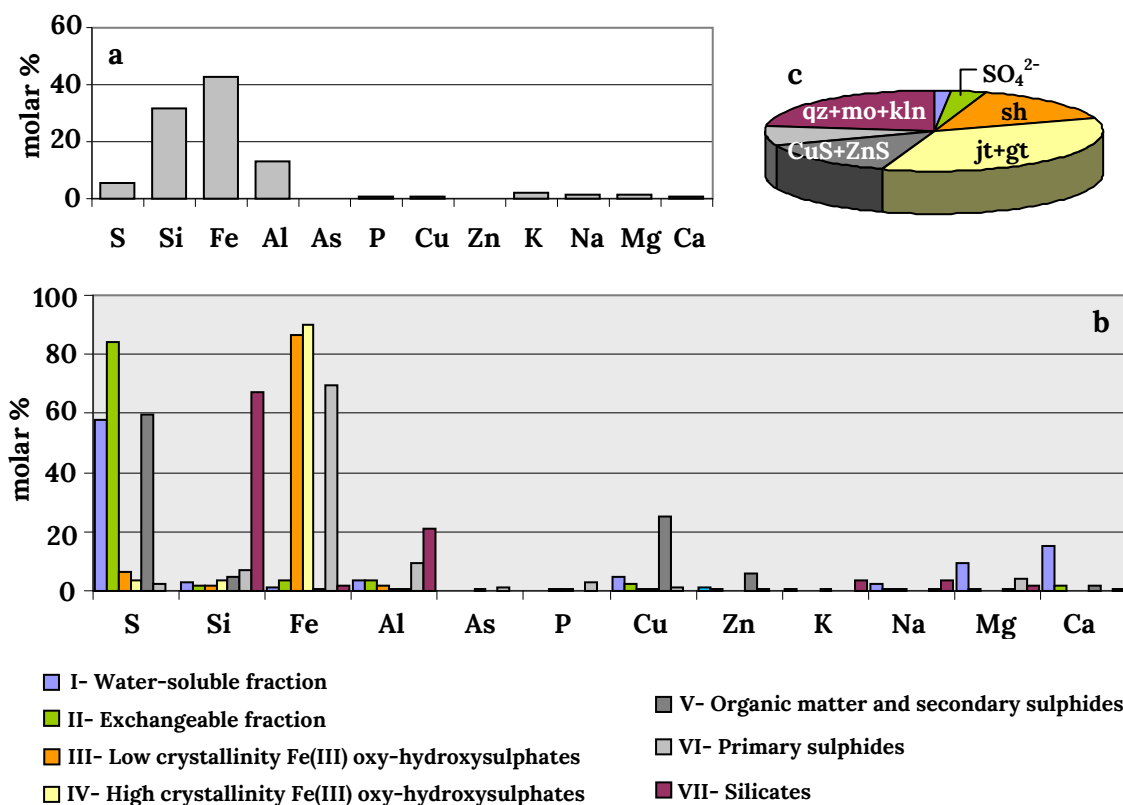
Figure 8.7. Content of different mineralogical fractions in the shallow and deep sediment, deduced from the dissolved mass in each sequential extraction step.



### 8.2.3.2. Composición mineralógica

#### Capa superior del sedimento somero

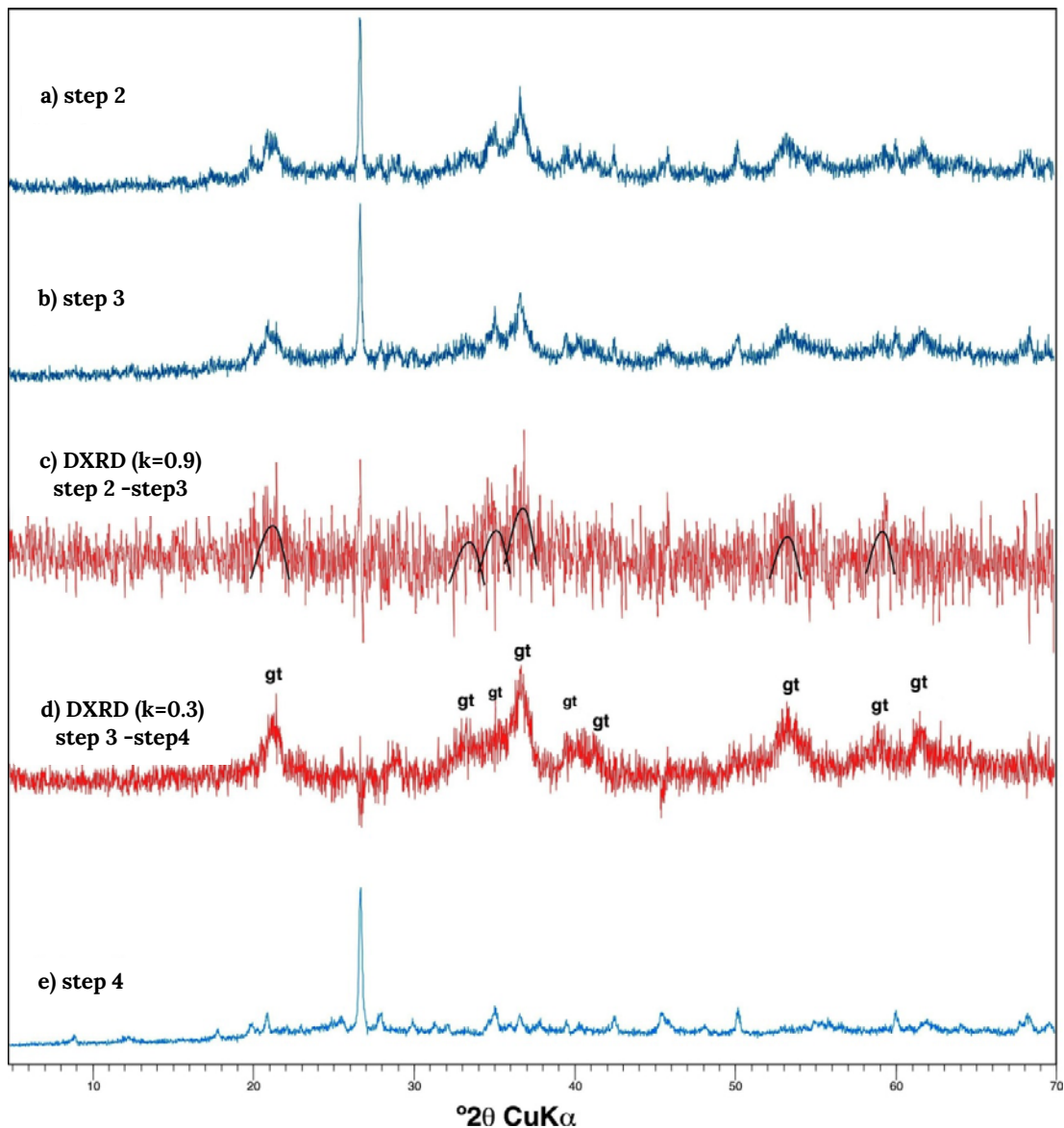
En esta capa, la suma de las fracciones de oxi-hidroxisulfatos de hierro de alta y baja cristalinidad constituye el 50% de la masa de la muestra (Fig. 8.8). El análisis de DRX identifica que la fase cristalina de esta muestra está compuesta mayoritariamente por cuarzo, moscovita, caolinita y goethita (FeO(OH)), junto a proporciones menores de jarosita (posiblemente con composiciones intermedias de la serie jarosita–hidroniojarosita ( $K-H_3O^+$ )Fe<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>). Las reflexiones características de las fases portadoras de Fe desaparecen tras la etapa IV (Fig. 8.9).



**Figure 8.8.** Upper layer of the mixolimnetic sediment: (a) chemical composition of the total sample; (b) chemical composition of the fractions obtained by sequential extraction, (a y b average of duplicate samples); (c) mineral composition of each fraction (qz: quartz; mo: muscovite; kln kaolinite; gt: goethite; jt: jarosite-hydroniumjarosite; sh: schwertmannite).

La fracción ligada a los precipitados de hierro de baja cristalinidad, se asocia con la presencia de schwertmannita Fe<sub>8</sub>O<sub>8</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>1,4</sub>(OH)<sub>5,2</sub> (Capítulo 6), aunque el ratio molar Fe/S<sub>molar</sub>=13 obtenido (Fig. 8.8b) es mayor que los valores teóricos de esta fase (Fe/S<sub>molar</sub>=5,3-8). En este caso, los altos valores Fe/S se deben a la disolución de goethita de baja cristalinidad en la etapa III (Fig. 8.9) y a la desorción de sulfato procedente de la schwertmannita durante en la etapa II (Caraballo et al., 2009b).

El mayor contenido en oxi-hidroxisulfatos de hierro cristalinos (35%) frente a los de baja cristalinidad (15%) se atribuye a la inestabilidad de la schwertmannita, que tiende a transformarse en goethita (Bigham et al., 1996) y/o jarosita (Acero et al., 2006; Sánchez-España et al., 2012), y a la mayor tendencia de los compuestos de baja cristalinidad a re-disolverse por la acción de las bacterias reductoras de hierro(III) (Lovley and Phillips, 1986).



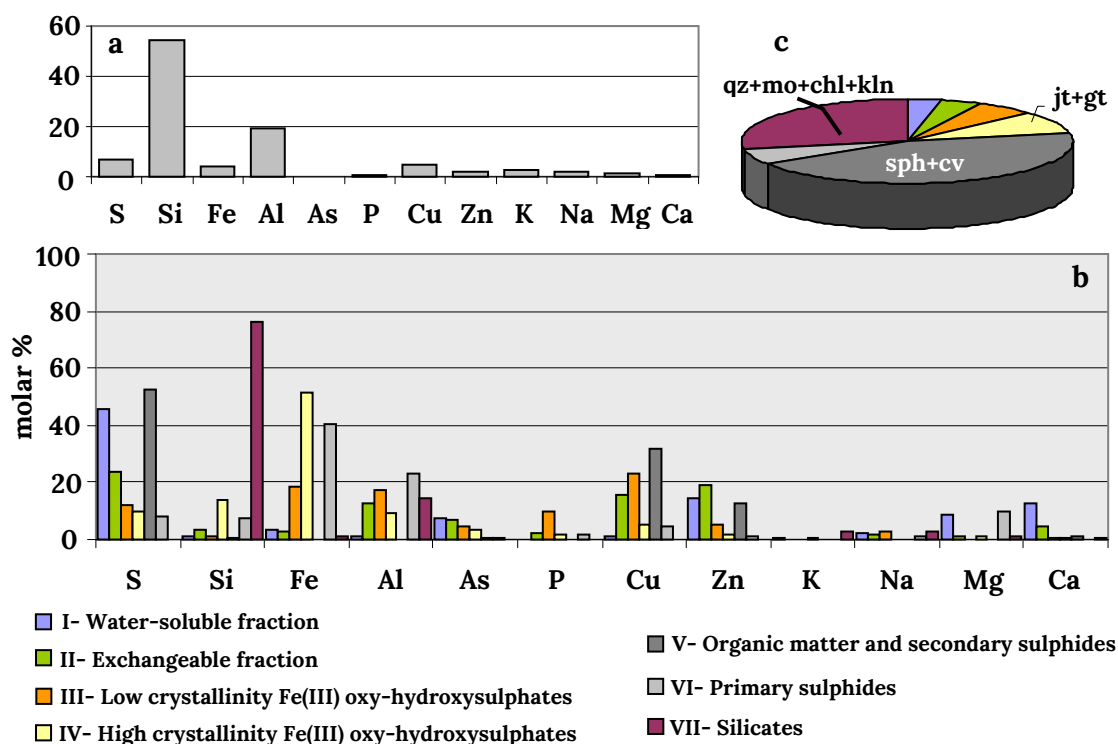
**Figure 8.9.** XRD analysis of the upper layer from the mixolimnetic sediment: diffractograms of solid residual from: step 2 (a), step 3 (b), step 4 (e); DXRD diffractograms obtained by difference a-b, with indication of some broad peaks of schwertmannite (c), and b-e (d). (gt: goethite; jt: jarosite-hydroniumjarosite).

En cuanto al resto de las fracciones, el lixiviado de la etapa V, ligado a la digestión de los sulfuros secundarios, muestra la disolución de sulfuros de cobre y zinc (Fig. 8.8b). En la fase VI, asociada a los sulfuros primarios, llama la atención el bajo contenido en azufre disuelto, sólo un 3%, y la elevada

concentración en Fe, que supone el 20% del contenido total de hierro de la muestra (Fig. 8.14 y Tabla 8.3). Estos resultados nos llevan a concluir que la cantidad de sulfuros primarios en esta muestra es mínima y que el ataque ácido con  $\text{KClO}_3/\text{HCl}/\text{HNO}_3$  ha provocado la disolución parcial de silicatos (e.g. clorita) liberando Fe a la disolución. La disolución parcial de silicatos producida por este extractante también fue advertida por Chao and Sanzalone (1977). Finalmente, como detritos procedentes de las litologías encajantes (fase VII), el análisis de DRX identifica principalmente cuarzo, moscovita, caolinita, ( $\pm$ feldespatos) que son todos minerales propios de las riolitas, dacitas y pizarras que afloran en los taludes de la corta minera.

### Capa inferior del sedimento somero

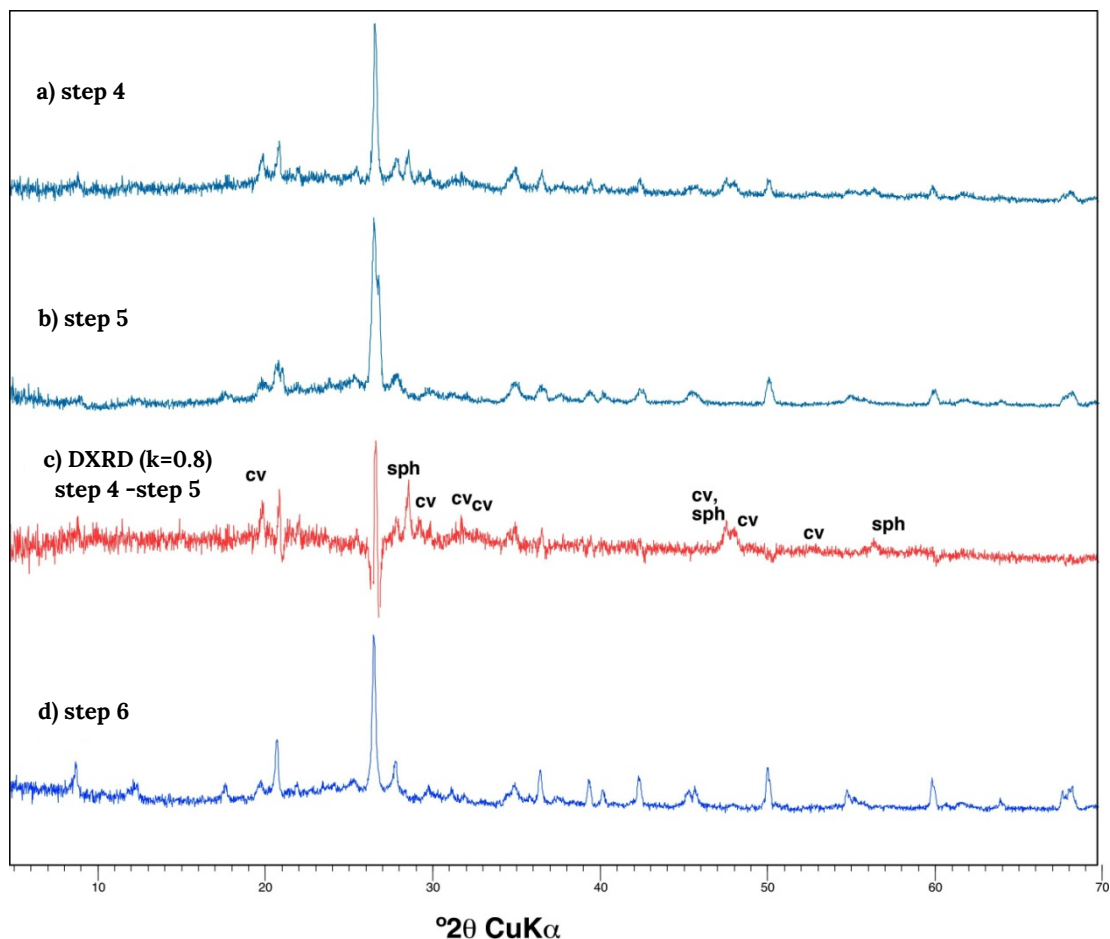
La fase mayoritaria de esta capa es la asociada a la materia orgánica y a los sulfuros secundarios (Fig. 8.10). Estos sulfuros se han identificado mediante DXRD como covelita ( $\text{CuS}$ ) y esfalerita ( $\text{ZnS}$ ) (Fig 8.11).



**Figure 8.10.** Lower layer of the mixolimnetic sediment: (a) chemical composition of the total sample; (b) chemical composition of the fractions obtained by sequential extraction (a y b average of duplicate sample); (c) mineralogical composition of each fraction (qz: quartz; mo: muscovite; chl: chlorite; kln kaolinite; jt: jarosite-hydroniumjarosite; gt: goethite; sph: sphalerite, cv: covellite).

Como compuestos cristalinos de hierro se han identificado jarosita y goethita. En la fracción correspondiente a los oxihidroxisulfatos de Fe (tanto de alta como de baja cristalinidad) aparece una cantidad significativa de aluminio que sugiere la acumulación de compuestos secundarios de Al. Estos compuestos probablemente correspondan a oxi-hidroxisulfatos como felsöbanyaita o hidrobasaluminita,

que precipitan en respuesta al aumento del pH en el agua intersticial. La presencia de Al en la fracción más cristalina podría corresponder a otras fases, ya comentadas en el Capítulo 6, como la alunita o la gibbsita. Estas observaciones deducidas de la extracción secuencial sobre la movilidad del Al suponen un importante salto cualitativo con respecto a lo observado hasta la fecha, donde no se había podido detectar con seguridad la presencia de fases secundarias de Al.



**Figure 8.11.** XRD analysis of the bottom layer from the mixolimnetic sediment: diffractograms of solid residual from: step 4 (a), step 5 (b), step 6 (d); DXRD diffractogram obtained by difference a-b (c) (cv: covelite; sph: sphalerite).

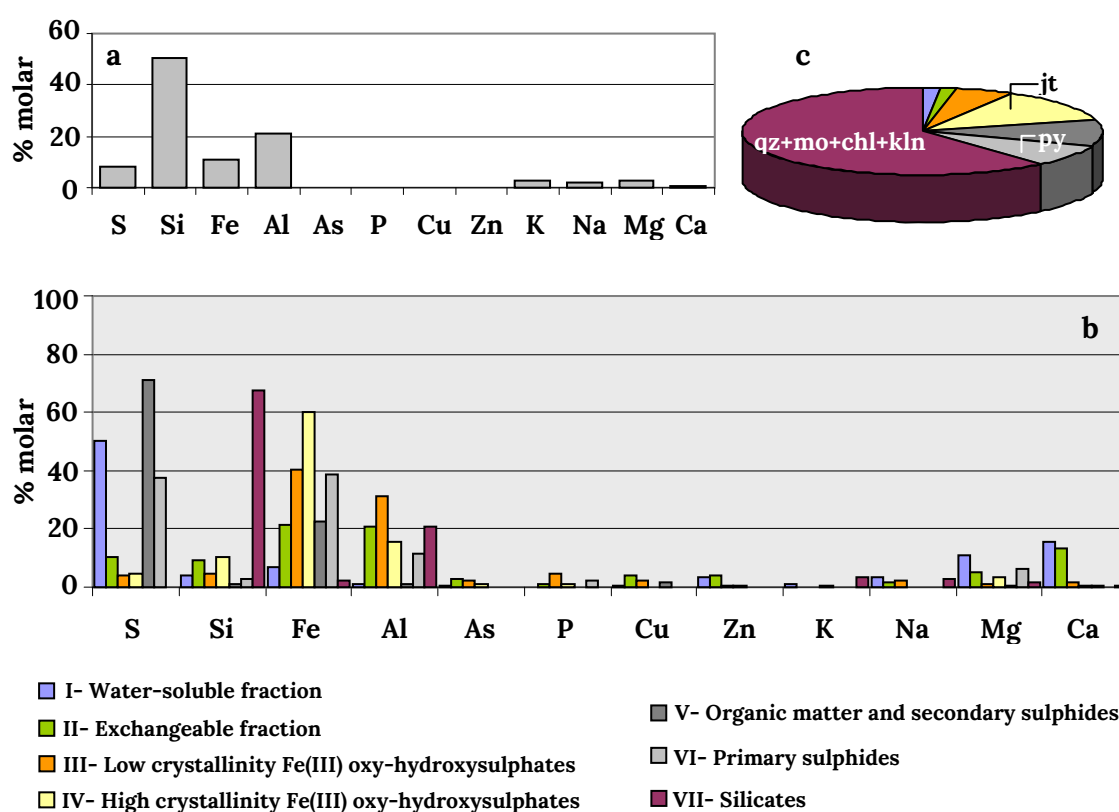
Los resultados más llamativos de la extracción secuencial de esta muestra son los obtenidos en el paso III. En esta etapa, la concentración molar de cobre disuelto es superior a las concentraciones de hierro y aluminio. Similares resultados se obtienen en la muestra 2B (19,4% Cu, 23,2% Fe, 21,2% Al) y algo diferentes para la muestra 2A (12,5% Cu, 39,1% Fe, 17,5% Al). El origen de este cobre será objeto de futuros estudios, puesto que actualmente no se ha podido identificar la fase mineralógica a la que pertenece.

Al igual que en la capa superior, la composición química del lixiviado obtenido en la etapa VI, no puede atribuirse principalmente a una disolución de sulfuros primarios. Su alto contenido en Fe y el aumento

en las concentraciones de Al, Si y Mg (Fig. 8.10) indican que se ha producido una disolución parcial de silicatos. Por último, el detrítico procedente de las rocas encajantes está formado, al igual que en el caso anterior, por cuarzo, moscovita y cantidades menores de caolinita ± clorita ± feldespato.

### Sedimento profundo

Este sedimento se caracteriza por una elevada proporción de material detrítico de las rocas encajantes (Fig. 8.12c), principalmente cuarzo, moscovita, clorita y caolinita, que supone el 62% de la masa total de la muestra (Fig. 8.7), y por un aumento en el contenido de sulfuros primarios procedentes de la mineralización, mayoritariamente piritita (Fig. 8.13).

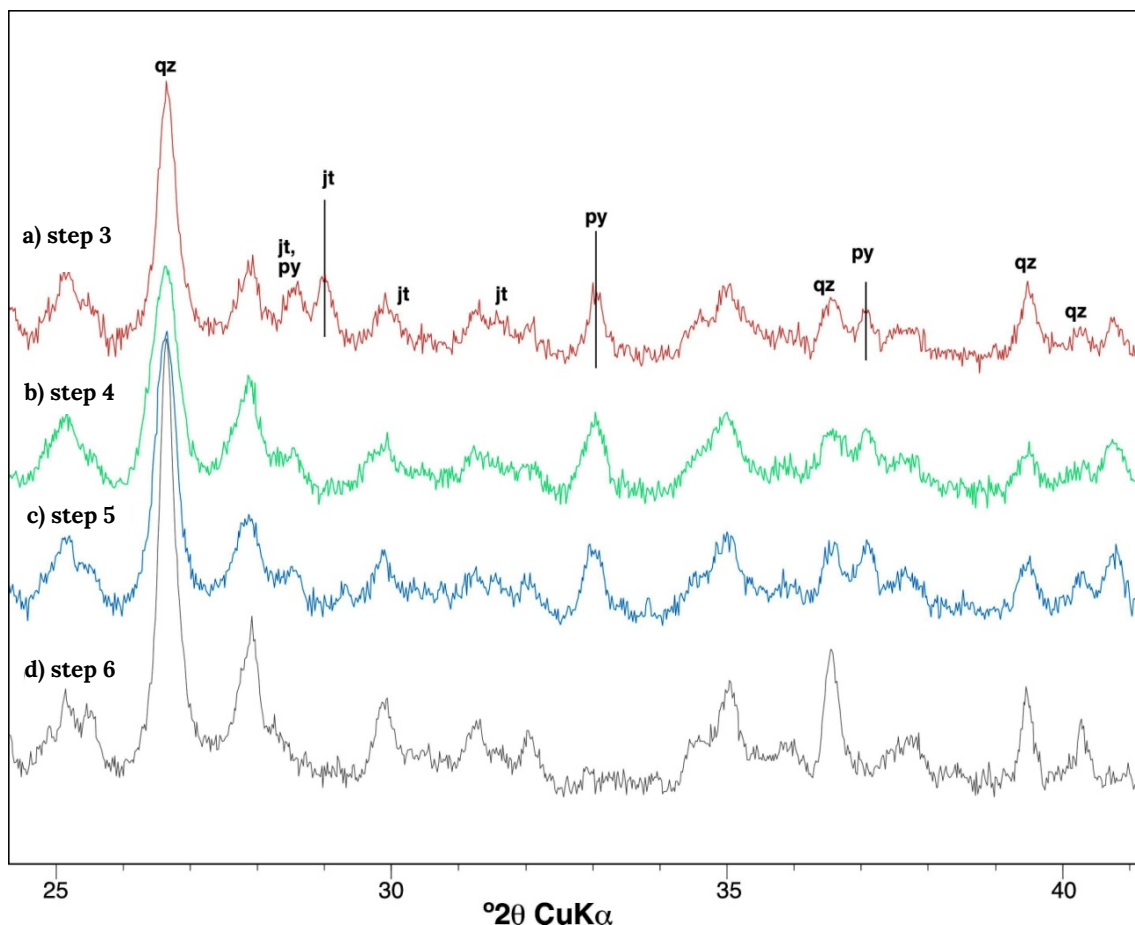


**Figure 8.12.** Monimolimnetic sediment: (a) chemical composition of the total sample; (b) chemical composition of the fractions obtained by sequential extraction (a and b average of duplicate sample); (c) mineralogical composition of each fraction (qz: quartz; mo: muscovite; chl: chlorite; kln kaolinite; jt: jarosite-hydroniumjarosite; py: pyrite).

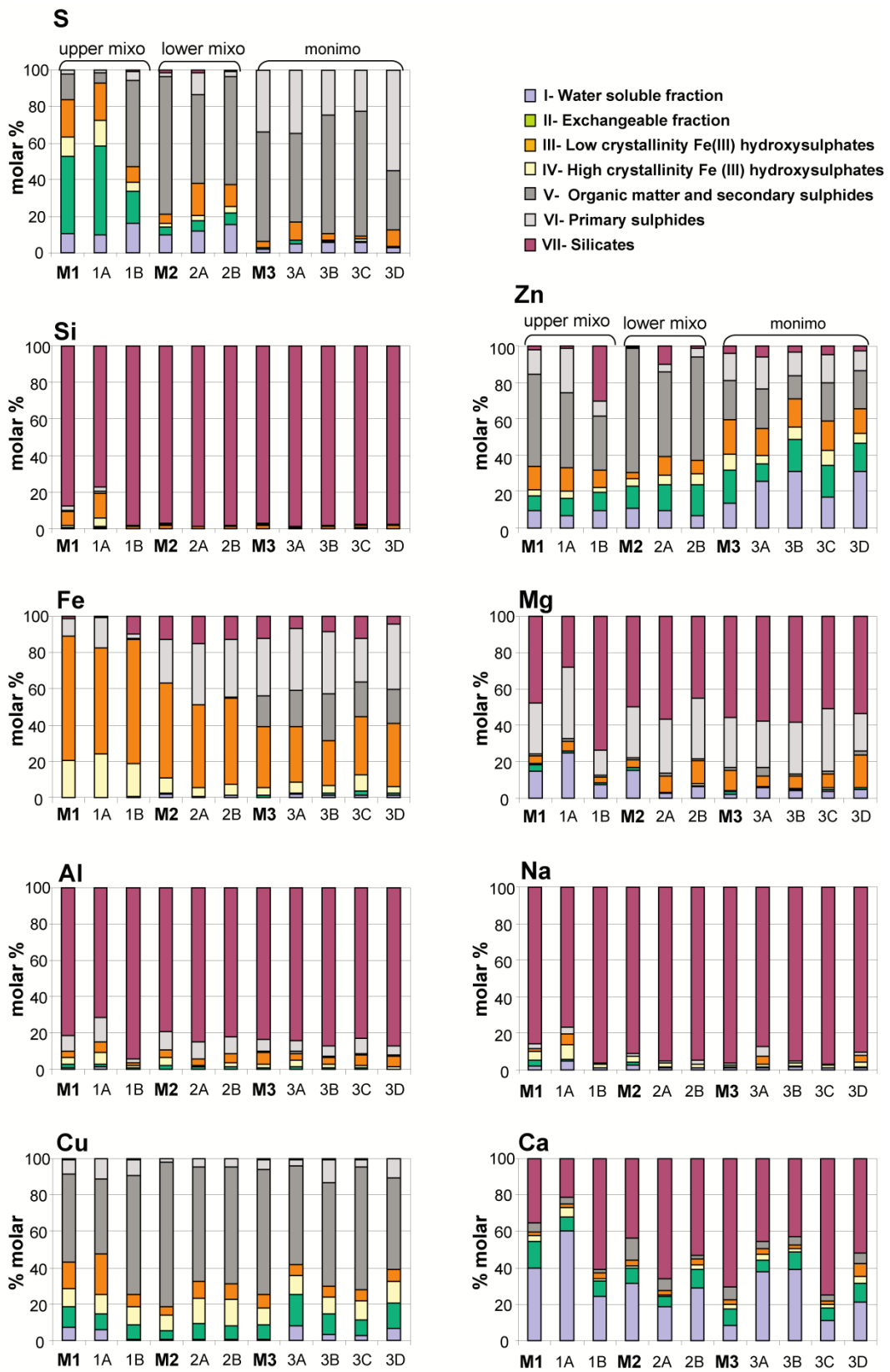
La proporción  $Fe/S_{molar}=1$  obtenida en el lixiviado ligado a la disolución de sulfuros primarios (Fig. 8.12b), supera a la asociada a la piritita  $Fe/S_{molar}=0,5$ . Este hecho, unido a las concentraciones de Al, Mg y Si registradas en esta fracción, nos hace considerar que, como en muestras anteriores, también se ha producido la disolución de silicatos como la clorita. Esta disolución se confirma al comprobar que en esta etapa se disuelve un 21-34% del contenido total de Mg (Fig 8.14 y Tabla 8.3), elemento que está asociado exclusivamente a la fase silicatada. Los sulfuros secundarios de este sedimento están

constituidos por sulfuros de hierro (Fig 8.12b) que por su baja cristalinidad no presentan una huella evidente en los espectros de DRX (Fig. 8.13). Como fases cristalinas de oxihidroxisulfato de hierro se ha identificado jarosita-hidroniojarosita.

En este sedimento también se ha registrado una acumulación de aluminio en los lixiviados de las etapas III y IV. Estos compuestos podrían corresponder tanto a oxi-hidroxisulfatos de Al que precipitan en la columna de agua y posteriormente sedimentan, como a compuestos formados en las propias aguas intersticiales. Las proporciones de aluminio en los lixiviados son superiores a las de la capa inferior del sedimento somero. Esta observación concuerda con el quimismo y estratificación existentes en el lago, puesto que en la zona profunda del lago, el pH oscila entre 4,2 y 4,5, y por tanto favorece la precipitación de felsöbanyaita/hidrobasaluminita y otros hidroxisulfatos similares. Por el contrario, el sedimento somero está en contacto con agua más ácida (pH entre 2,5 y 3,1), y, consecuentemente, la formación de compuestos de Al únicamente es posible en las aguas intersticiales, donde el pH es más alto.



**Figure 8.13.** XRD analysis of monimolimnetic sediment (sample 3D): diffractograms of solid residual from: step 3 (a), step 4 (b), step 5 (c); step 6 (d), with presence of quartz, muscovite ± chlorite ± albite fraction (jt: jarosite-hidroniumjarosite; py: pyrite; qz: quartz).



**Figure 8.14.** Distribution of major elements in the different fractions obtained by sequential extraction in the upper layer from the mixolimnetic sediment (M1, 1A, 1B), lower layer from the mixolimnetic sediment (M2, 2A and 2B) and the deep sediment (M3, 3A, 3B and 3D). See values in Table 8.3.

<b>Element</b>		<b>M1</b>	<b>1A</b>	<b>1B</b>	<b>M2</b>	<b>2A</b>	<b>2B</b>	<b>M3</b>	<b>3A</b>	<b>3B</b>	<b>3C</b>	<b>3D</b>
<b>S</b> molar %	I	10.6	10.2	16.2	9.9	11.9	15.7	2.0	5.2	5.6	5.3	3.1
	II	42.3	48.0	17.7	3.9	6.0	6.3	0.5	1.5	0.9	1.0	0.4
	III	10.8	14.0	4.8	2.7	2.6	3.5	0.5	0.5	0.3	1.3	0.3
	IV	20.3	20.6	8.5	5.0	17.5	12.0	3.0	9.5	3.6	1.8	8.8
	V	13.7	5.6	47.0	75.0	48.8	58.7	60.2	48.5	64.7	68.1	32.6
	VI	2.1	1.7	5.0	2.1	11.7	2.9	33.7	34.6	24.8	22.5	54.8
	VII	0.1	0.0	0.8	1.4	1.5	0.8	0.1	0.1	0.2	0.0	0.0
<b>Si</b> molar %	I	0.2	0.5	0.0	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0
	II	0.3	0.7	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.0	0.1	0.0
	III	1.3	4.5	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1
	IV	7.6	13.6	1.0	1.7	0.8	0.9	1.5	0.6	0.8	1.3	1.6
	V	0.4	1.1	0.1	0.1	0.0	0.1	0.3	0.0	0.1	0.2	0.0
	VI	2.1	2.4	0.2	0.6	0.4	0.3	0.6	0.3	0.5	0.6	0.7
	VII	88.0	77.2	98.4	97.3	98.6	98.5	97.4	98.7	98.4	97.7	97.5
<b>Fe</b> molar %	I	0.0	0.0	0.5	1.6	0.4	1.1	0.2	1.5	1.3	1.3	1.3
	II	0.2	0.2	0.2	0.9	0.1	0.3	0.9	0.7	1.2	2.4	1.0
	III	20.1	23.5	18.0	8.2	4.6	5.5	4.2	6.1	4.2	9.0	3.6
	IV	69.0	58.9	68.7	52.3	45.8	47.9	33.7	31.1	24.8	32.1	35.0
	V	0.0	0.0	0.3	0.3	0.1	0.3	17.3	19.9	26.0	19.2	18.5
	VI	9.6	16.8	2.8	24.1	34.1	32.1	31.9	34.0	34.4	24.0	36.5
	VII	1.0	0.4	9.5	12.5	14.8	12.7	11.8	6.8	8.2	12.0	4.0
<b>Al</b> molar %	I	0.7	1.2	0.1	0.3	0.2	0.1	0.0	0.1	0.0	0.1	0.0
	II	2.0	2.0	0.8	2.1	0.9	1.6	0.7	1.3	0.6	0.4	0.3
	III	4.1	6.3	1.2	3.9	1.3	2.2	2.3	3.7	1.9	1.8	1.0
	IV	3.5	5.6	1.7	4.8	3.6	4.5	6.5	3.2	3.8	5.6	6.0
	V	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.7	1.5	0.5	0.8	0.4
	VI	8.3	13.2	2.0	9.5	8.7	9.3	6.6	5.7	6.2	8.7	5.2
	VII	81.4	71.7	94.3	79.4	85.3	82.3	83.2	84.4	86.9	82.6	87.1
<b>Cu</b> molar %	I	7.5	6.2	0.8	0.4	0.7	0.5	0.7	7.9	3.2	2.7	6.8
	II	10.8	8.3	8.1	4.7	8.7	7.8	7.7	17.3	11.4	8.9	13.9
	III	9.8	10.3	9.6	8.9	14.1	14.0	9.4	10.3	9.4	10.1	11.5
	IV	15.2	22.6	6.4	4.7	8.9	8.8	7.1	6.3	5.9	6.3	6.9
	V	48.2	41.4	65.8	79.2	62.9	64.2	69.0	54.1	56.9	67.6	50.2
	VI	7.9	10.9	9.0	2.1	4.4	4.6	5.5	3.8	12.6	3.4	10.5
	VII	0.4	0.2	0.4	0.1	0.3	0.2	0.6	0.4	0.7	1.0	0.2
<b>Zn</b> molar %	I	9.2	6.7	9.7	11.0	9.5	6.8	13.3	25.3	31.4	16.9	30.8
	II	8.4	9.7	9.6	11.9	14.4	17.1	18.7	9.7	17.3	17.7	16.1
	III	3.5	3.8	3.2	4.2	5.5	5.6	8.6	5.1	6.8	8.1	5.1
	IV	12.9	13.2	9.4	3.5	9.7	7.9	19.1	14.5	15.2	16.4	13.7
	V	50.5	40.9	29.7	67.8	46.9	56.6	21.5	21.9	13.1	20.5	21.1
	VI	13.6	24.1	8.1	1.1	4.1	4.4	14.6	17.8	13.1	15.6	10.7
	VII	1.8	1.7	30.3	0.5	9.8	1.7	4.2	5.8	3.1	4.8	2.5
<b>Ca</b> molar %	I	39.8	60.5	24.6	31.5	18.3	29.1	8.0	37.7	38.8	10.9	20.9
	II	14.9	7.3	8.2	8.5	5.7	9.9	8.9	6.6	9.8	6.8	10.5
	III	2.9	4.9	1.5	1.3	1.1	2.7	3.0	3.4	1.8	2.2	4.1
	IV	2.2	2.0	2.6	2.7	2.1	3.5	2.7	2.8	2.0	2.0	6.6
	V	5.1	4.3	2.2	12.5	6.5	1.8	7.0	3.9	4.8	3.0	6.2
	VI	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	VII	35.0	21.0	60.9	43.5	66.3	53.0	70.4	45.5	42.7	75.0	51.7
<b>Mg</b> molar %	I	14.7	24.6	7.4	15.2	2.7	6.2	2.3	5.7	4.3	3.6	4.6
	II	3.7	1.1	1.0	1.5	0.4	0.9	1.4	0.4	0.6	1.3	1.1
	III	0.4	0.1	0.0	0.1	0.3	0.7	0.7	0.3	0.1	0.8	0.4
	IV	4.2	5.2	3.3	4.5	8.7	12.8	10.7	5.6	7.1	7.4	17.7
	V	1.4	1.8	1.0	0.9	1.5	1.2	1.7	4.7	1.3	1.7	2.2
	VI	28.0	38.9	13.6	28.1	29.6	33.3	27.4	25.6	28.4	34.4	20.8
	VII	47.6	28.2	73.7	49.7	56.8	44.9	55.7	57.7	58.2	50.7	53.3
<b>Na</b> molar %	I	2.4	5.0	0.9	2.6	0.9	1.0	0.8	1.1	1.6	0.9	1.0
	II	2.8	1.0	0.4	1.5	0.6	0.3	0.5	0.4	0.6	0.3	0.7
	III	4.8	7.6	2.1	3.7	2.3	2.0	1.5	1.8	1.5	1.4	2.6
	IV	1.5	6.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	4.2	0.0	0.0	3.7
	V	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	VI	3.2	3.6	0.4	1.4	0.8	2.0	0.9	5.4	1.0	0.6	1.5
	VII	85.4	76.8	96.2	90.9	95.3	94.8	96.2	87.2	95.3	96.8	90.5

**Table 8.3.** Distribution of major elements in the different fractions obtained by sequential extraction of the upper layer from the mixolimnetic sediment (**M1, 1A, 1B**), lower layer from the mixolimnetic sediment (**M2, 2A and 2B**) and the deep sediment (**M3, 3A, 3B and 3D**). The extracted amount in each of the steps element has been expressed as percentage of the total molar content of that element in the sample.



## 8.2.4. Discusión

### 8.2.4.1. Alcance y mejoras en el protocolo empleado para la extracción

Mediante la extracción secuencial logramos una mejor comprensión de la naturaleza de los sedimentos, al poder caracterizar cada una de las fracciones de las que se compone. Este grado de detalle no se alcanza mediante un análisis químico de la muestra total. Por ejemplo, un análisis químico total del sedimento somero superior (Fig. 8.8a) revela un mayor contenido de hierro que en el resto del sedimento (Figs. 8.10a y 8.14a) y los resultados de DRX pueden identificar, en estas muestras, la presencia de goethita y jarosita, pero sin una extracción secuencial, quedaría sin cuantificar la contribución de oxihidroxisulfatos de hierro de baja cristalinidad como la schwertmannita. Del mismo modo, esta metodología permite diferenciar entre sulfuros primarios y secundarios, confirmar la presencia de Al asociado a la fracción de oxihidróxidos e hidroxisulfatos de baja y alta cristalinidad, además de cuantificar el contenido en silicatos. Esta información no se logra sin una separación previa de las diferentes fracciones que forman la muestra.

Sin embargo, la gran cantidad de detrítico cristalino que contiene el sedimento de Cueva de la Mora complica el tratamiento e interpretación de los espectros de difracción. Esta limitación afecta directamente a la identificación mineralógica de compuestos de baja cristalinidad o que se encuentran en una escasa proporción dentro de la muestra, como es el caso de la hidrobasaluminita.

El protocolo de extracción seleccionado se puede simplificar suprimiendo las etapas que no contribuyen directamente a la caracterización mineralógica, como es la etapa inicial asociada a fracción soluble. Esta medida no implica eliminar el lavado previo de las muestras, ya que es necesario para evitar la precipitación de las "sales terciarias", como yeso o epsomita, que se forman durante el secado del sedimento y que pueden provocar una incorrecta interpretación de los resultados.

El lixiviado obtenido el paso II (fracción adsorbida e intercambiable) presenta problemas de interpretación. En la muestra somera superior, esta fracción parece estar claramente asociada con la liberación de  $\text{SO}_4^{2-}$  absorbido en la schwertmannita (Fig. 8.8b). De acuerdo con los resultados de Caraballo et al. (2009b), la cantidad de S adsorbido en la schwertmannita puede llegar a alcanzar hasta el 72% del contenido total de S de este compuesto. Estos resultados coinciden con los trabajos previos de Bigham et al. (1996) y Regenspurg (2002), que cifran en torno a 2/3 del total el sulfato adsorbido sobre la superficie de este mineral, siendo el resto estructural. La goethita también adsorbe sulfato en su superficie (Webster et al., 1998; Cornell and Schwertmann, 2003), pero en una proporción significativamente menor. Las pequeñas concentraciones de calcio disueltas en el sedimento somero inferior y profundo (Figs. 8.8b y 8.10b) se asocian, en esta etapa, a la disolución de trazas de carbonatos presentes en la roca de caja. En este sentido, Sánchez-España (2000) describe la presencia de calcita, dolomita y ankerita en la mineralización de este yacimiento.

Sin embargo, en las muestras del sedimento somero inferior y del sedimento profundo, la naturaleza del lixiviado obtenido en esta etapa II, presenta incertidumbres en la interpretación de los resultados. En el sedimento somero inferior, la extracción con acetato amónico provoca la puesta en disolución de Al, Cu y Zn y en el sedimento profundo se disuelven Fe, Al y Si (junto con pequeñas proporciones de Cu y Zn).

Dold (2003a) asocia la lixiviación de Cu y Zn en esta etapa, con la liberación de estos metales desde posiciones intercapa en estructuras tipo vermiculita formadas por alteración de la biotita. En el sedimento de Cueva de la Mora, la biotita no está presente, pero sí otros filosilicatos como clorita y caolinita que podrían estar liberando estos cationes al medio, incluyendo Fe, Al y Si, además de metales traza como Cu y Zn.

Por otra parte, Torres y Auleda (2013) han demostrado que la extracción con acetato amónico produce la disolución de monosulfuros como la mackinawita (FeS). Este hecho puede explicar que en el sedimento profundo, donde es previsible la formación de mackinawita, aparezca una elevada concentración de hierro. De la misma forma, la disolución parcial de sulfuros de cobre y zinc secundarios explicaría la lixiviación de Cu y Zn, detectada en muestras de sedimento somero inferior. Dado que la etapa II interfiere en la correcta identificación mineralógica de los sulfuros secundarios, sería conveniente optimizar el esquema de extracción secuencial eliminando esta etapa del protocolo.

Entre las mejoras que se pueden introducir en el protocolo de extracción se sugiere incluir una etapa adicional, previa al paso V, que permita extraer la fracción de la materia orgánica, tal como proponen Torres y Auleda (2013). Esta extracción se realiza mediante una disolución 0,5M de NaOH (Sposito et al., 1982). También sería aconsejable probar la capacidad de extracción de sulfuros primarios de una disolución 8M de HNO<sub>3</sub> (Pagnanelli et al., 2004). Con este cambio de extractante quizás se evite la disolución parcial de silicatos que se ha observado con el ataque de la mezcla KClO<sub>3</sub>/HCl/HNO<sub>3</sub>.

#### **8.2.4.2. Comparativa entre el sedimento somero y el profundo**

El sedimento somero se caracteriza por presentar dos capas con características mineralógicas netamente diferenciadas: en la parte más superficial se detecta la acumulación de precipitados férricos, mientras que en la zona más profunda está formada principalmente por sulfuros secundarios producto del proceso de sulfato-reducción bacteriana. El sedimento profundo, sin embargo, mantiene una composición muy homogénea en toda la columna del sedimento, mayoritariamente compuesta por silicatos.

Durante el periodo de estratificación del mixolimnion, la anoxia que se establece en el sedimento, se traslada también a la columna de agua situada por encima de él. Con la ruptura de la estratificación, debido al volteo de la masa de agua, se produce una re-oxigenación de toda la columna de agua del mixolimnion. En la interfase agua-sedimento, el nuevo aporte de oxígeno será nuevamente consumido

en la oxidación del hierro ferroso, que precipitará, inmediatamente en forma de schwertmannita acumulándose en el sedimento. El destino de la schwertmannita será un balance entre su transformación a fases más estables como goethita o jarosita y su re-disolución debido a la acción de las bacterias reductoras de hierro (III). La proporción de fase cristalina, por tanto, aumentará con respecto a la de baja cristalinidad hasta el siguiente período de mezcla del mixolimnion.

Por el contrario, el sedimento profundo, que permanece aislado de las variaciones mixolimnéticas, mantiene inalteradas sus condiciones reductoras y de anoxia. La acumulación de oxi-hidrosulfatos de hierro sólo proviene de la sedimentación desde la columna de agua de partículas de schwertmannita y jarosita, por lo que presenta un menor contenido (17,3% frente al 35,6% del sedimento somero total).

Como sulfuros secundarios producto de la sulfato-reducción, se han detectado CuS y ZnS en el sedimento somero, sin embargo, en el sedimento profundo precipitan sulfuros de hierro (FeS amorfo o mackinawita) que suelen sufrir posteriormente un proceso de piritización (Huerta-Diaz et al., 1998). Esta fracción representa alrededor de un 30% del sedimento somero, no llegando al 10% en el sedimento profundo.

### 8.3. Formación de sulfuros secundarios: cálculos geoquímicos

Los sulfuros secundarios, formados como consecuencia de la interacción del H<sub>2</sub>S biogénico con el agua de poro del sedimento, presentan una diferente naturaleza en el sedimento somero y en el profundo. En el primer caso predominan los sulfuros de cobre y de zinc, mientras que en el segundo abundan los sulfuros de hierro.

Estos resultados plantearon algunos interrogantes:

- La posible precipitación de FeS, en el sedimento somero debido al aumento de pH que se observaba a lo largo de este testigo (Fig. 8.1).
- La formación de ZnS y As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, en el sedimento profundo. Dado que las concentraciones de Zn y As en la parte más profunda de la columna de agua alcanzan los 100 mg/l y 17 mg/l, respectivamente (Tabla 8.4), el agua intersticial en este sedimento debe contener una cantidad significativa de ambos elementos.

**Table 8.4.** Temperature and chemical composition of samples taken at 8.2 and 34 m depth in September 2011.

Depth	T	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Fe	Mn	Zn	Al	Cu	Na	K	Mg	Ca	Si	As
m	° C	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
<b>8.2</b>	14.4	2516	105	20.1	16,5	101	5,6	24.9	0.2	157	280	58	0.12
<b>34</b>	18.5	14542	5998	112.0	100.7	30	0.1	56.3	4.5	369	503	33	17.0

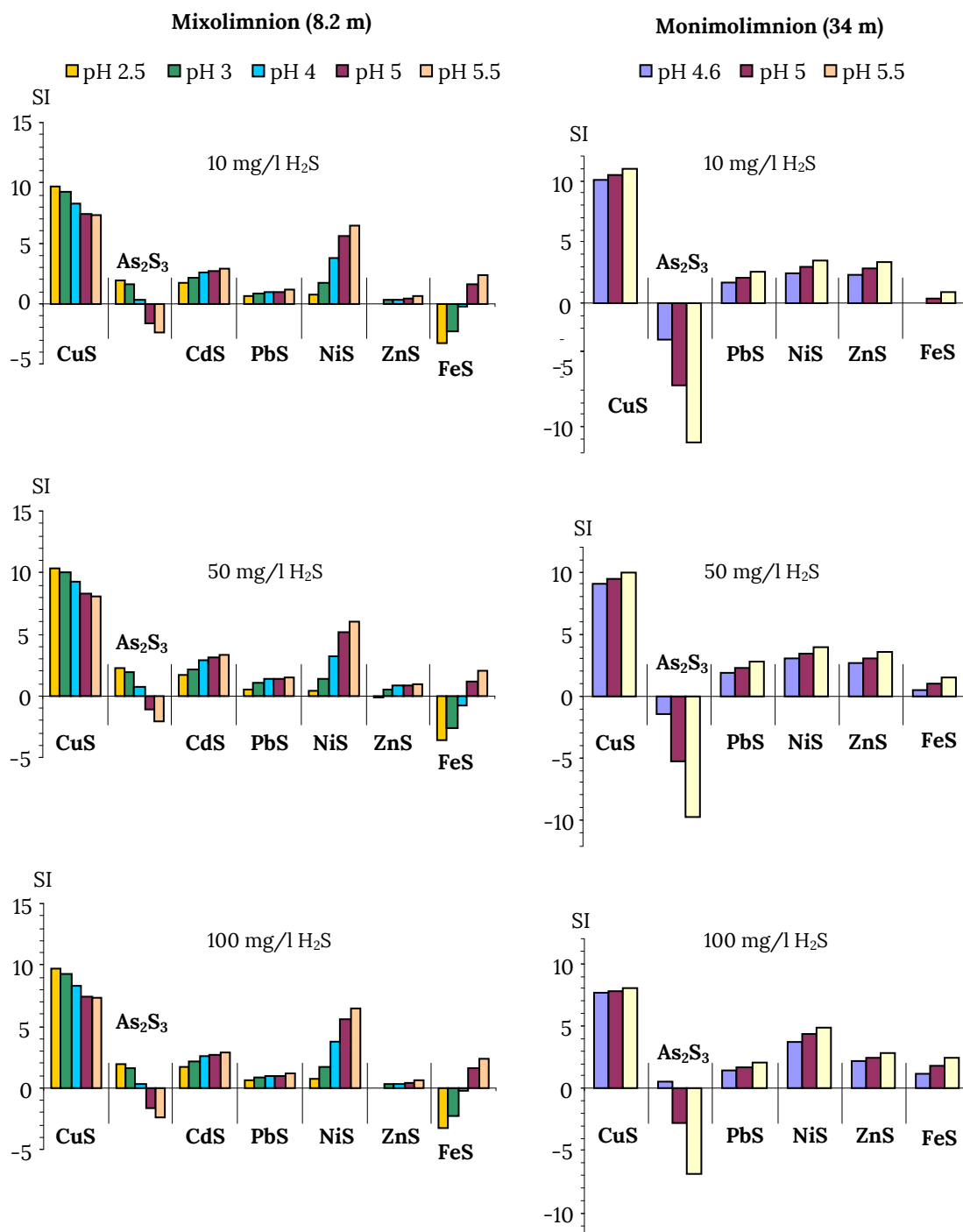
  

Depth	Co	Ni	Be	V	Cr	Se	Mo	Ag	Cd	Sb	Ba	Tl	Pb	Th	U
m	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L
<b>8.2</b>	964	436	6.2	2.0	29.9	36.4	<0.2	<0.2	14.2	0.9	4.9	1.6	30.4	3.3	5.4
<b>34</b>	2463	792	3.9	1.5	1.2	27	<0.6	<0.5	2.0	0.6	7.8	1.6	10.7	<0.5	<0.5

Para dar respuesta a estas cuestiones, se simuló mediante PHREEQC (siguiendo las mismas especificaciones que aparecen descritas en el apartado 5.2.5. del Capítulo 5) el equilibrio entre muestras de agua del mixolimnion a 8,2 m y del monimolimnion a 34 m con diferentes cantidades de H<sub>2</sub>S (10, 50 y 100 mg/l). El pH de estos sistemas se estableció de acuerdo con los rangos medidos en los sedimentos (Fig. 8.1): 2,5, 3, 4, 5 y 5,5 en el mixolimnion; 4,6 y 5 en el monimolimnion, incluyendo en este último el valor adicional de 5,5 para estudiar su posible evolución. El valor de Eh en todos los equilibrios se estimó mediante el par S(-2)/S(6).

Los índices de saturación de los diferentes sulfuros obtenidos en estos equilibrios informan sobre la tendencia a precipitar bajo diferentes condiciones de pH y contenido de H<sub>2</sub>S (Fig. 8.15), mientras que los valores de solubilidad muestran el orden de la secuencia de precipitación (Tabla 8.5). Estos cálculos permiten extraer conclusiones sobre la formación de sulfuros secundarios en el sedimento, pero no se pueden considerar como una modelización geoquímica de su agua intersticial. ya que la composición

que presenta actualmente el agua de poro del sedimento es el resultado de varias décadas de evolución, donde además de la precipitación de sulfuros, otros procesos como la reducción disolutiva de precipitados de hierro y la precipitación de fases de aluminio han provocado su modificación.



**Figure 8.15.** Calculated saturation indices of covellite CuS, amorphous arsenic sulfide (As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>), greenockite (CdS), amorphous zinc sulfide (ZnS) and mackinawite (FeS) for water samples from 8.2 and 34 m depth in equilibrium with different concentrations of H<sub>2</sub>S.

En el sedimento somero, encontramos índices de saturación positivos en los sulfuros de Cu, Cd, Pb, Ni y Zn (Figura 8.15). Para el sulfuro de As la sobresaturación sólo se observa a pH inferiores a 4, mientras que en el caso del sulfuro de hierro esto ocurre a partir de pH 5. Sin embargo, debido a que la concentración de Cd, Pb, Ni y As se encuentra a nivel de traza (<1 mg/l; Tabla 8.4), es razonable que no hayamos detectado ninguno de estos sulfuros en el sedimento.

La secuencia de precipitación que sugieren los valores de solubilidad (Tabla 8.5) sería  $CuS \gg ZnS > FeS$ . Sin embargo, mediante la extracción secuencial sólo se ha detectado la formación de sulfuros de cobre y zinc, de lo que deducimos que la precipitación de sulfuros se encuentra controlada por el contenido en zinc en el agua de poro.

**Table 8.5.** Variation of solubility of different sulfides with pH in water samples from the mixolimnion (8.2 m) and from monimolimnion (34 m).

	mixolimnion				monimolimnion		
	pH 3 [mol/L]	pH 4 [mol/L]	pH 5 [mol/L]	pH 5.5 [mol/L]	pH4 [mol/L]	pH5 [mol/L]	pH 5.5 [mol/L]
Covellite (CuS)	$4.6 \times 10^{-13}$	$8.3 \times 10^{-14}$	$3.8 \times 10^{-8}$	$6.1 \times 10^{-8}$	$5.7 \times 10^{-5}$	$6.7 \times 10^{-5}$	$7.5 \times 10^{-5}$
Greenockite (CdS)	$2.8 \times 10^{-9}$	$2.1 \times 10^{-10}$	$3.1 \times 10^{-6}$	$3.2 \times 10^{-6}$	$5.4 \times 10^{-5}$	$5.9 \times 10^{-5}$	$6.6 \times 10^{-5}$
Galena (PbS)	$1.6 \times 10^{-6}$	$1.5 \times 10^{-7}$	$3.2 \times 10^{-6}$	$3.3 \times 10^{-6}$	$5.4 \times 10^{-5}$	$5.9 \times 10^{-5}$	$6.6 \times 10^{-5}$
Amorphous $As_2S_3$	$3.7 \times 10^{-6}$	$8.6 \times 10^{-6}$	$2.5 \times 10^{-5}$	$6.2 \times 10^{-6}$	$7.8 \times 10^{-6}$	$2.5 \times 10^{-5}$	$6.1 \times 10^{-5}$
Millerite (NiS)	$2.1 \times 10^{-5}$	$2.2 \times 10^{-6}$	$3.3 \times 10^{-6}$	$3.3 \times 10^{-6}$	$5.4 \times 10^{-5}$	$5.9 \times 10^{-5}$	$6.6 \times 10^{-5}$
Amorphous ZnS	$2.7 \times 10^{-4}$	$3.4 \times 10^{-5}$	$6.2 \times 10^{-6}$	$3.6 \times 10^{-6}$	$5.9 \times 10^{-5}$	$5.9 \times 10^{-5}$	$6.6 \times 10^{-5}$
Wurzite (ZnS)	$1.3 \times 10^{-4}$	$1.4 \times 10^{-5}$	$3.7 \times 10^{-6}$	$3.4 \times 10^{-6}$	$5.5 \times 10^{-5}$	$5.9 \times 10^{-5}$	$6.6 \times 10^{-5}$
Sphalerite (ZnS)	$8.3 \times 10^{-6}$	$8.5 \times 10^{-7}$	$3.2 \times 10^{-6}$	$3.3 \times 10^{-6}$	$5.4 \times 10^{-5}$	$5.9 \times 10^{-5}$	$6.6 \times 10^{-5}$
Amorphous FeS	$1.3 \times 10^{-3}$	$8.1 \times 10^{-4}$	$8.0 \times 10^{-4}$	$7.8 \times 10^{-4}$	$2.3 \times 10^{-3}$	$2.2 \times 10^{-3}$	$2.2 \times 10^{-3}$
Mackinawite (FeS)	$1.3 \times 10^{-3}$	$7.5 \times 10^{-4}$	$7.3 \times 10^{-4}$	$7.0 \times 10^{-4}$	$1.3 \times 10^{-3}$	$1.1 \times 10^{-3}$	$1.1 \times 10^{-3}$

En el sedimento profundo, el contenido en Cu, Pb y Ni es menor de 1 mg/l (Tabla 8.4), lo que explica que no detectemos ninguna contribución de estos sulfuros, aunque muestren índices de saturación positivos. La formación de sulfuros de arsénico no es previsible, ya que se encuentra subsaturado para todo el rango del pH de este sedimento (Fig. 8.15). Esto se debe a que la solubilidad de los sulfuros de arsénico, ya sean amorfas o cristalinas (rejalgar y oropimente), aumenta con el incremento de pH (Tabla 8.5).

De acuerdo con los cálculos obtenidos es previsible la precipitación de ZnS y FeS. En la extracción secuencial hemos identificado solo la presencia de FeS en esta fracción. Este hecho parece indicar que la precipitación de sulfuros se encuentra controlada por el contenido en Fe(II) y que, los sulfuros de Zn que previamente deben de haberse formado, probablemente se han disuelto en la fase asociada a la fracción adsorbida e intercambiable como anteriormente se ha comentado.

## 8.4. Conclusiones

A pesar de compartir el mismo detrítico de base, sulfuros primarios, cuarzo y aluminosilicatos, el sedimento somero y profundo presentan una composición diferente. Esto se debe a que su evolución se desarrolla en zonas del lago con características físico-químicas marcadamente distintas.

El sedimento profundo muestra una composición muy homogénea en todo el testigo. La suma de las fracciones asociadas a los silicatos y a los sulfuros primarios alcanza el 70% de la masa total (Fig. 8.7), por lo que podemos afirmar que este sedimento está formado principalmente por material detrítico. El sedimento somero, por el contrario, muestra una gran diferencia respecto a la composición basal detrítica que sólo representa 32% de la masa total. En él se distingue una capa superficial férrica formada principalmente por oxi-hidrosulfatos de hierro (57%) y una capa profunda cuya fase mayoritaria es la fracción asociada a los sulfuros secundarios y a la materia orgánica (44%).

El bajo grado de alteración que presenta el sedimento profundo concuerda con una menor intensidad de los procesos reducción de Fe(III) y de sulfato. La menor actividad microbiana en este sedimento responde a un escaso contenido en carbono orgánico (principalmente de origen microbiano) y en Fe(III) reducible. Debido a las permanentes condiciones reductoras, el aporte de hierro férrico sólo puede proceder de la sedimentación de partículas férricas procedentes de zonas más superficiales de la columna de agua.

Dentro del sedimento somero, se han podido identificar de forma muy clara los ciclos biogeoquímicos de Fe y S. La sucesión de periodos de estratificación y mezcla en el mixolimnion, aseguran el aporte de precipitados frescos de hierro que junto con un mayor contenido en carbono orgánico biodisponible favorecen el desarrollo de la actividad microbiana.

La naturaleza de los sulfuros secundarios está condicionada por la localización del sedimento. Los sulfuros de cobre y zinc predominan en el sedimento somero, aunque se prevé la formación de sulfuros de hierro si se produce una mayor generación de  $H_2S$ . En el sedimento profundo, se han identificado solamente sulfuros de hierro, aunque consideramos que debe existir también una contribución de sulfuros de zinc, que desafortunadamente se habría disuelto, previamente, en la etapa asociada a la fracción adsorbida e intercambiable. Debido a que la solubilidad de los sulfuros de arsénico aumenta con el incremento de pH, no es previsible la formación de estos precipitados en el sedimento profundo.





# Chapter 9

## Conclusions

<b>9.1 General conclusions</b>	<b>243</b>
9.1.1 Characterization of the water column	
9.1.2 Physical structure of the water column	
9.1.3 Biogeochemical processes in the water column	
9.1.4 Chemical composition of the water column	
9.1.5 Processes and characterization of the sediments	
<b>9.2 Final remarks</b>	<b>248</b>



## 9.1. General conclusions

### 9.1.1. Characterization of the water column

The water column of Cueva de la Mora lake consists of three layers of different physicochemical characteristics: mixolimnion, chemocline and monimolimnion.

The **mixolimnion** extends from the surface up to a depth of 9 m, this layer is influenced by the seasonal changes and weather conditions (thermal range in the surface: 9–29 °C). These fluctuations provoke an annual cycle formed by the succession of a stratification and a mixing period. The stratification begins in the spring and shows its maximum development during July, August and September. At this time, it can be distinguished in three layers: **epilimnion**, **metalimnion** and **hypolimnion**. The mixing period reaches its peak in February, when the lowest temperature is recorded and there is a complete overturn of this layer. In this period, it is also possible to find a lighter superficial layer after intense rainfalls.

This layer is completely oxygenated and ferric, due to its contact with the atmosphere. However, at the end of the stratification period, the oxygen from the hypolimnion is depleted as a result of several months of isolation. This fact causes the oxycline to elevate its position up to 1.5 meters with respect to the mixing period. The intense primary production development in this layer is associated with the carbonate and phosphorus content of the host rock. In the mixolimnion, these nutrient concentrations are lower due to CO<sub>2</sub> degassing and the phosphorus adsorption onto schwertmannite. This fact provokes the photosynthetic activity to move deeper, closer to the chemocline where there is higher concentration of these nutrients.

The **chemocline** is located below the mixolimnion. This layer is an interface between the oxic and anoxic water columns, showing a thickness of 3 m. This interface shows a constant gradient of conductivity and variable gradients of temperature. In this layer, a high microbial activity takes place where degradation of organic matter is coupled with the reduction of ferric iron and sulphate.

The **monimolimnion** starts at a depth of 12 m and extends to the lake bottom. As this layer is isolated from the rest of the water body, it remains physically and chemically unmodified throughout the year. This layer is permanently stratified in four sub-layers: A (12–14m), B (15.5–17m), C (20–25.5m) and D (33–38.5m), in which the temperature and the conductivity increase with depth. Each sub-layer can be considered as an independent system; all sharing the same reductive and anoxic conditions, but showing different chemical composition, temperature and pH. This zone of the water column is totally ferrous and also shows a staircase increase of pH with depth, reaching a value close to 4.5 units near the lake bottom.

### 9.1.2. Physical structure of the water column

The study of the water body by means of hydrological balance calculations and stable and radiogenic isotopic composition ( $\delta^{18}\text{O}_w$ ,  $\delta^2\text{H}_w$ ,  $^3\text{H}_w$ ) in the different layers concludes that Cueva de Mora is a discharge lake, where the stratification of the monimolimnion was likely developed during the flooding process and has remained unchanged since then.

The connection of the mine pit with different levels of underground galleries seems to be the most critical aspect behind the development of the multi-layer structure in the monimolimnion.

On the other hand, the calculations of the stability ratio ( $R_p$ ) reveal that double diffusive convection has probably triggered the occurrence of layer A in the upper part of the monimolimnion. This process seems to be favoured by the cooling of the mixolimnion during the last stage of its turnover period.

### 9.1.3. Biogeochemical processes in the water column

#### (1) Iron pH-buffer system

In the mixolimnion, the pH increase is buffered by schwertmannite ( $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{SO}_4)_{1.4}(\text{OH})_{5.2}\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ ) precipitation. This process is predicted: (1) at the surface, if a more dilute layer has been formed as a consequence of intense rainfalls; (2) in the vicinity of the chemocline and in the water-sediment interface, when the turnover process provokes the complete re-oxygenation of the mixolimnion. Schwertmannite contains as principal trace components Al and Si, but also has a high retention capacity of organic carbon, As, Cr, V and Sb. These results suggest that in the sediment the bacterial iron-reduction will cause the enrichment of these elements. The meta-stable behaviour of schwertmannite with respect to jarosite makes this latter phase predominant in the water column.

#### (2) Bacterial sulphate reduction and sulphide precipitation in the water column

In the water column, the spontaneous generation of  $\text{H}_2\text{S}$  has been identified, which is a product of bacterial sulphate reduction. The occurrence of  $\text{H}_2\text{S}$  is always detected at the lower part of the redoxcline, exactly when the redox potential (Eh) decreases to values below 400 mV.  $\text{H}_2\text{S}$  shows a maximum concentration that progressively decreases to near-zero values at around 20 m depth, coinciding with the beginning of layer C. The interaction of the biogenic  $\text{H}_2\text{S}$  with the metal(loid)s in solution provokes the precipitation of secondary sulphides which form a turbidity band. The turbidity profile follows essentially the same shape as the  $\text{H}_2\text{S}$  profile. However, when turbidity is very intense, a second peak of turbidity appears at the interface between layers B and C, whose origin remains unknown.

The low pH and metal content are not inhibitory for the bacterial sulphate-reduction. However, this process seems to be controlled by:

- The location and intensity of the primary production. High turbidity values were always accompanied by high chlorophyll-a concentration close to the redoxcline.
- The competitive effect of the Fe(III)-reduction process located just above the sulphate-reduction zone. We deduce that this effect is smaller when the distance between the oxycline and redoxcline is shorter.

The most relevant consequence of this process is the complete removal of Cu from the solution and a net decrease in trace elements such as As, Cd, Pb, U, Th, Tl and Sb. According to the detailed sampling of the chemocline and geochemical calculations, the sulphide precipitation follows the sequence: CuS > CdS > PbS > As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> > NiS > ZnS. The solubility control of the sulphide precipitation process is exercised by Ni at low biogenic H<sub>2</sub>S production and by Zn at a higher development of this process.

In the water column, several secondary sulphides have been identified: copper sulphides in the form of rosette-like aggregates, different morphologies of arsenic sulphides (fine granular, web- and wire-like aggregates, prismatic crystal) and zinc sulphides arranged in spherical aggregates.

The research conducted in the pit lake of Cueva de la Mora confirms that the activity of sulphate reducing bacteria in acidic mining lakes can be supported by autochthonous phytoplankton biomass. As a consequence, the incentive of primary activity through the addition of nutrients may be a reasonable option for the enhancement of this process in meromictic pit lakes.

### **(3) Aluminum pH-buffer system**

The aluminium content of the lake is generated from the acidic dissolution of aluminosilicates present in the host rocks, but its final concentration in the water column is controlled by the solubility of Al hydroxysulphates. The precipitation of secondary Al-compounds is a consequence of the high content of sulphate in the water column and the increase in pH caused by the release of the alkalinity from carbonates and silicates. When the pH exceeds 4.2 units, aluminium precipitates as hydrobasaluminite. This compound experiences dehydration and transformation to basaluminite, under ambient conditions.

Geochemical modelling of the water column suggests that in the deep part of the lake (from 20 m depth to the lake bottom), the aluminium concentration is in equilibrium with respect to hydrobasaluminite-basaluminite. The retention of traces in these aluminium hydroxysulphates explains the decreasing concentration with depth of Si, V, Sb, Cr, Be, Pb and U, but does not justify the decrease in Cd. As hydrobasaluminite shows a strong capacity to retain copper, the disappearance of this element in the monimolimnion may not only be caused by the precipitation of insoluble sulphides, but also by its retention in secondary aluminium compounds.

### 9.1.4. Chemical composition of the water column

The water column contains as major components:  $\text{SO}_4^{2-}$ , Fe, Zn, Cu, Al, Si, Mn, Mg, Ca, Na and K, and as trace elements (at concentrations <1 ppm) Co, Ni, V, Se, Be, Cd, Pb, U, Th, Th, Ba and Sb. These elements can be classified into two categories based on the shape of the vertical profiles:

- *Conservative.* The profile shows a staircase increase of concentration along the monimolimnion, similar to the conductivity profile. The increase along the water column is especially high in  $\text{SO}_4^{2-}$  (from 2.1 g/L in the surface and about 14.5 g/L in the bottom layer), Fe (from  $\approx 100$  mg/L to 6000 mg/L) and As (from 34 mg/L to  $\approx 17000$  mg/L). Such profiles are also seen for Mg, Zn, Mn, Ca, K, Co and Ni.
- *Non conservative.* The concentration of these elements is modified by secondary sulphides and/or by Al oxy-hydrosulphate precipitation. The elements involved in one of these two processes have a horizontal "V" shape with a well-defined maximum in its intermediate part (e.g. Al, V, Se, Be), while those which are affected by both processes show profiles with two distinct peaks (e.g. Pb, Cd, Sb, Tl, U).

Exceptions to this classification are found with copper, due to the intensity of those processes which provoke its total depletion in the monimolimnion; and with arsenic, which despite its stepped profile, its concentration in the chemocline is drastically reduced as a consequence of its precipitation in sulphide form.

### 9.1.5. Processes and characterization of the sediments

Despite sharing the same detrital material as basic components, the shallow and deep sediments of the pit lake show different chemical and mineralogical compositions because they are located in areas with markedly distinct physicochemical characteristics.

The deep sediment shows a very homogeneous composition: 70% of the total mass consists of primary sulphides and silicates that suggests a low degree of alteration. The lower intensity of the microbial Fe (III) and sulphate reduction responds to a lower content of carbon and reducible-Fe (III).

In contrast, the shallow sediment shows a great difference with respect to the detrital material, which represents only 32.4% of the total mass. This sediment shows a ferric surface layer, consisting mainly of iron oxy-hydrosulphates (56.6%), and a deep layer whose major fraction is associated with the content of secondary sulphides and organic matter (44.2%). Inside this sediment, intense biogeochemical cycles of Fe and S are established. The alternation of stratification and mixing periods ensures the input of fresh iron precipitates, that together with a higher carbon content favours the development of microbial activity.

The nature of the secondary sulphides formed in the sediments also varies between both types of sediments. Copper and zinc sulphides dominate the shallow sediment, although the formation of iron sulphides is also expected when higher H<sub>2</sub>S is generated.

On the other hand, in deep sediments, iron sulphides have only been identified, though we consider that the precipitation of zinc sulphides must have been also produced. Due to the increased solubility of arsenic sulphides with increasing pH, the formation of these precipitates is not expected in the deep sediment.

## 9.2. Final remarks

At the beginning of this study, we wondered about the main factors that provoked the unique characteristics of Cueva the Mora pit lake. According to the obtained results, three main factors can be pointed out:

- The connection of the mine pit with different levels of underground galleries.
- The nutrient enrichment of the water column due to the content in carbonates and phosphates of the host rock and mineralization, as well as nitrogen (initially associated with the use of explosives during the mining activities).
- The morphology of the lake basin, which allows the chemocline to be located at shallow depths, thus facilitating the development of photosynthetic activity near this interface, where there is a greater accumulation of nutrients.

In turn, the development of microbial sulphate-reduction in the water column is not only due to the amount and quality of biomass provided by the primary production, but also, to the totally ferrous iron content in the monimolimnion. This latter characteristic could be the result of a fast flooding of the lake basin facilitated by its small size, and/or by the ferric iron precipitation due to the pH increase.

From this study we conclude that the physicochemical characteristics of a mining lake are the result of many different aspects apart from purely chemical processes: ore and host rock mineralogy, microbial metabolisms present in the lake, hydraulic aspects controlling the pit flooding, or the original mine design. This study presents an overview of all these factors in Cueva de la Mora and, given the peculiarities of this system, this doctoral thesis can be a good starting point for future projects interested in the further study of:

- Bacterial reduction of iron and sulphate at low pH.
- Formation of aluminous phases in acidic waters.
- Development of double diffusive convection in mine lakes.





# **Referencias bibliográficas**



- Acero**, P., Ayora, C., Torrentó, C., Nieto, J.M., **2006**. The behavior of trace elements during schwertmannite precipitation and subsequent transformation into goethite and jarosite. *Geochim. Cosmochim. Ac.* 70, 4130–4139. doi:10.1016/j.gca.2006.06.1367.
- Adams**, F., **Rawajfih**, Z., **1977**. Basaluminite and alunite: a possible cause of sulfate retention by acid soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 41, 686–692.
- AFRT-1**, Archivo Fundación Río Tinto, C00099 (IECA 1988010849). Mina Cueva de la Mora / The Huelva Copper and Sulphur Mines- Plano de labores subterráneas y perfil longitudinal de los pozos de Santa Bárbara y San Alberto [ca.191\_].
- AFRT-2** , Archivo Fundación Río Tinto, C00101 (ICA 1988010850). Mina Cueva de la Mora, plano de la corta Cueva de la Mora, escala 1:500, [ca. 195\_].
- AFRT**, Archivo Fundación Río Tinto, Companhia Portuguesa das Minas de Huelva. Noticias sobre la mina de pirita de hierro cobriza Cueva de la Mora. Comprendiendo desde el principio de su explotación hasta el 31 de Diciembre de 1882. Escritas para la Exposición Minera celebrada en Madrid en 1883. Sevilla **1883**.
- AFRT**, Archivo Fundación Río Tinto, P. Petit, “Informe sobre las minas Cueva de la Mora y Monte Romero”, París 1 de septiembre de **1903**.
- AFRT**, Archivo Fundación Río Tinto, Fondo documental de la Sociedad Francesa de Piritas de Huelva, legajo 3 - Aguas Teñidas (Cueva de la Mora). Historia de la Cia des Mines de Ciuvre de Huelva (Huelva Copper and Sulphur Mines Ltd.), **1905**.
- AFRT**, Archivo Fundación Río Tinto, Fondo documental de la Sociedad Francesa de Piritas de Huelva, legajo 3 - Aguas Teñidas (Cueva de la Mora). Informe de Frederic Goüin sobre Cueva de la Mora, (Huelva Cooper and Sulphur Mines Ltd.), **1912**.
- AFRT**, Archivo Fundación Río Tinto, Fondo documental de la Sociedad Francesa de Piritas de Huelva, legajo 3. Informe-Memoria sobre la Mina Cueva de la Mora, termino municipal de Almonaster la Real, provincia de Huelva, **1938**.
- AFRT**, Archivo Fundación Río Tinto, legajo 2383. Industria Minera. Gestión y relaciones varias con otras minas. Mina Cueva de la Mora (Cobres y Piritas Cueva de la Mora S.A.). Informe Mina “Cueva de la Mora” (septiembre **1955**).
- AFRT**, Archivo Fundación Río Tinto, C00105. Plano de la parte noroeste de la corta Escala 1:500, **1959**.
- AFRT**, Archivo Fundación Río Tinto, libros 1605-1606. Libro de resultados de analíticos de muestras de Cueva de la mora, **1969**.
- AHPH**, Archivo Histórico Provincial de Huelva, Delegación Provincial del Ministerio de Industria, signatura 14291/003. Informe emitido por el ingeniero Jorge de Portuondo y Loret de Mola, con motivo del abandono de las labores en la zona del Pozo Enrique, situado en la mina de Cueva de la Mora, The Huelva Copper and Sulphur Mines Limited, **1918**.

- 
- AHPH**, *Archivo Histórico Provincial de Huelva*, Delegación Provincial del Ministerio de Industria, signatura 14301/014. Plan de labores para 1969/70 del grupo de minas de piritas titulado Olvido (Cobre y Piritas de Cueva de la Mora, **1969**).
- AHPH**, *Archivo Histórico Provincial de Huelva*, Delegación Provincial del Ministerio de Industria, signatura14301/014. Plan de labores para 1970/71 del grupo de minas de piritas titulado Olvido (Cobre y Piritas de Cueva de la Mora, **1970**).
- Alazard**, D., Joseph, M., Battaglia-Brunet, F., Cayol, J.-L., Ollivier, B., **2010**. Desulfosporosinus acidiphilus sp. nov.: a moderately acidophilic sulfate-reducing bacterium isolated from acid mining drainage sediments. *Extremophiles* 14, 305–12. doi:10.1007/s00792-010-0309-4.
- Álvarez**, M.T., Crespo, C., Mattiasson, B., **2007**. Precipitation of Zn(II), Cu(II) and Pb(II) at bench-scale using biogenic hydrogen sulfide from the utilization of volatile fatty acids. *Chemosphere* 66, 1677–83. doi:10.1016/j.chemosphere.2006.07.065.
- Álvarez**, A., **2010**. Mineralogía y geoquímica de sulfatos secundarios en ambientes de drenaje ácido de mina. Implicaciones ambientales en el área minera del yacimiento de San Miguel (Faja Pirítica Ibérica). Tesis doctoral. Universidad del País Vasco (UPV-EHU).
- Amils**, R., González-Toril, E., Fernández-Remolar, D., Gómez, F., Rodríguez, N., Durán, C., **2002**. Interaction of the sulfur and iron cycles in the Tinto River ecosystem. *Reviews in Environmental Science & Bio/Technology* 1, 299–309.
- Anthony**, J.W., **McLean**, J.W., **1976**. Jurbanite, a new post-mine aluminum sulfate mineral from San Manuel, Arizona. *Am. Mineral.* 61, 1–4.
- Aparicio**, F.J., **1999**. Fundamentos de hidrología de superficie. Limusa, Mexico, 210 p.
- Bannister**, F.A., **Hollingsworth**, S.E., **1948**. Two new British minerals. *Nature* 162 (4119), 565.
- Barland**, K., **1991**. Trapped seawater in two Norwegian lakes: Kilevannet, a “new” lake with old trapped seawater, and Rorholtfjorden. *Aquat. Sci.* 53, 90–98.
- Basset**, H., **Goodwin**, T.H., **1949**. The basic aluminum sulfates. *J. Chem. Soc.* 2239–2279.
- Battaglia-Brunet**, F., Crouzet, C., Burnol, A., Coulon, S., Morin, D., Jouliau, C., **2012**. Precipitation of arsenic sulphide from acidic water in a fixed-film bioreactor. *Water Res.* 46, 3923–33. doi:10.1016/j.watres.2012.04.035.
- Bigham**, J.M., Schwertmann, U., Carlson, L., Murad, E., **1990**. A poorly crystallized oxyhydroxysulfate of iron formed by bacterial oxidation of Fe(II) in acid mine waters. *Geochim. Cosmochim. Ac.* 54, 2743–2758. doi:10.1016/0016-7037(90)90009-A.
- Bigham**, J.M., Carlson, L., Murad, E., **1994**. Schwertmannite, a new iron oxyhydroxysulphate from Pyhäsalmi, Finland, and other localities. *Mineralogical Magazine* 58, 641–648. doi:10.1180/minmag.1994.058.393.14.
- Bigham**, J.M., Schwertmann, U., Traina, S.J., Winland, R.L., Wolf, M., **1996**. Schwertmannite and the chemical modeling of iron in acid sulfate waters. *Geochim. Cosmochim. Ac* 60, 2111–2121.

- Bigham, J.M., Nordstrom, D.K., 2000.** Iron and aluminium hydroxysulfates from acid sulfate waters. *Rev. Mineral. Geochem.* 40, 351–403.
- Bijmans, M.F.M., van Helvoort, P.-J., Dar, S.A., Dopson, M., Lens, P.N.L., Buisman, C.J.N., 2009.** Selective recovery of nickel over iron from a nickel-iron solution using microbial sulfate reduction in a gas-lift bioreactor. *Water Res.* 43, 853–61. doi:10.1016/j.watres.2008.11.023.
- Blackburn, W.H., Schwendeman, J.F., 1977.** Trace elements substitution in galena. *Canadian Mineralogist* 15, 365–373.
- Blodau, C., Peiffer, S., 2003.** Thermodynamics and organic matter : constraints on neutralization processes in sediments of highly acidic waters. *Applied Geochemistry* 18, 25–36.
- Blodau, C., 2006.** A review of acidity generation and consumption in acidic coal mine lakes and their watersheds. *Sci. Total Environ.* 369, 307–32. doi:10.1016/j.scitotenv.2006.05.004.
- Boehrer, B., Schultze, M., 2006.** On the relevance of meromixis in mine pit lakes, in: Barnheisel, R.I. (Ed.), Proceeding of the 7<sup>th</sup> International Conference on Acid Rock Drainage (ICARD). American Society of Mining and Reclamation, Lexington, KY, pp. 200–213.
- Boehrer, B., Schultze, M., 2008.** Stratification of lakes. *Reviews of Geophysics* 46 (2), RG2005. doi:10.1029/2006RG000210.
- Boehrer, B., Dietz, S., von Rohden, C., Kiwel, U., Jöhnk, K.D., Naujoks, S., Ilmberger, J., Lessmann, D., 2009.** Double-diffusive deep water circulation in an iron-meromictic lake. *Geochemistry Geophysics Geosystems* 10, 1–7. doi:10.1029/2009GC002389.
- Boehrer, B., Herzsprung, P., Schultze, M., Millero, F.J., 2010.** Calculating density of water in geochemical lake stratification models. *Limnol. Oceanogr-Meth.* 8, 567–574. doi:10.4319/lom.2010.8.567.
- Boehrer, B., Diesing, S.C., 2011.** Calculating electrical conductance at low pH. In: Rao, Y.R., Ackerman, J.D. (Eds.), 15th Workshop on Physical Processes in Natural Waters Burlington, Canada, pp. 12–13.
- Boehrer, B., Kiwel, U., Rahn, K., Schultze, M., 2014.** Chemocline erosion and its conservation by freshwater introduction to meromictic salt lakes. *Limnologica* 44, 81–89. doi:10.1016/j.limno.2013.08.003.
- Boyle, R.W., 1982.** Geochemical processes for thorium and uranium. *Developments in economic geology.* Elsevier, Amsterdam.
- Bøyum, A., 1973.** Salsvatn , a Lake with Old Sea Water. *Schweizerische Zeitschrift für Hydrol.* 35, 262–277.
- Brandt, A., Fernando, H.J.S., 1995.** Double Diffusive Convection, in: AGU (Ed.), *Geophysical Monograph* 94. Washington, D.C.
- Brugam, R.B., Gastineau, J., Ratcliff, E., 1995.** The neutralization of acidic coal mine lakes by additions of natural organic matter: a mesocosm test. *Hydrobiologia* 316, 153–159. doi:10.1007/BF00016896.
- Brugam, R.B., Stahl, J.B., 2000.** The potential of organic matter additions for neutralizing surface mine lakes. *Trans. Illinois State Acad. Sci.* 93, 127–144.

- 
- Caraballo**, M.A., Rötting, T.S., Macías, F., Nieto, J.M., Ayora, C., **2009a**. Field multi-step limestone and MgO passive system to treat acid mine drainage with high metal concentrations. *Appl. Geochem.* 24, 2301–2311. doi:10.1016/j.apgeochem.2009.09.007.
- Caraballo**, M. a., Rötting, T.S., Nieto, J.M., Ayora, C., **2009b**. Sequential extraction and DXRD applicability to poorly crystalline Fe- and Al-phase characterization from an acid mine water passive remediation system. *American Mineralogist* 94, 1029–1038.
- Cardoso Fonseca**, E., **Martin**, H., **1986**. The selective extraction of Pb and Zn in selected mineral and soil samples, application in geochemical exploration (Portugal). *Journal of Geochemical Exploration* 26, 231–248. doi:10.1016/0375-6742(86)90074-9.
- Carrasco Martiáñez**, I., **2000**. Historia de la Faja Pirítica Ibérica. *Bocamina* 5, 8–49.
- Castro**, J.M., **Moore**, J.N., **2000**. Pit lakes: their characteristics and the potential for their remediation. *Environmental Geology* 39, 1254–1260.
- Chang**, I.S., Shin, P.K., Kim, B.H., **2000**. Biological treatment of acid mine drainage under sulphate-reducing conditions with solid waste materials as substrate. *Water Res.* 34, 1269–1277.
- Chao**, T.T., **Sanzolone**, R.F., **1977**. Chemical dissolution of sulfide minerals. *Journal of Research of the U.S. Geological Survey* 5, 409–412.
- Chao**, T.T., **1984**. Use of partial dissolution techniques in geochemical exploration. *Journal of Geochemical Exploration* 20, 101–135.
- Chapin**, R.M., **1914**. The reduction of arsenic acid to arsenious acid by thiosulphuric acid. *Journal of Agricultural Research* vol I (6), 515–517.
- Checa Espinosa**, M., Carrasco Martiáñez, I., Muñoz López-Astilleros, A., Gómez Delgado, B., **2000**. Minería y actualidad en la Faja Pirítica Ibérica. *Bocamina* 5, 62–92.
- Christensen**, B., Laake, M., Lien, T., **1996**. Treatment of acid mine water by sulfate-reducing bacteria; results from a bench scale experiment. *Water Res.* 30, 1617–1624.
- Chow**, V.T., Maidment, D.R., Mays, L.W., **1988**. *Applied Hydrology*. McGraw-Hill, New York, p 498.
- Church**, C.D., Wilkin, R.T., Alpers, C.N., Rye, R.O., McCleskey, R.B., **2007**. Microbial sulfate reduction and metal attenuation in pH 4 acid mine water. *Geochemical Transactions* 8, 10–24. doi:10.1186/1467-4866-8-10.
- Clayton**, T., **1980**. Hydrobasaluminite and basaluminite from Chickerell, Dorset. *Mineralogical Magazine* 43, 931–937.
- Clark**, I.D., **Fritz**, P., **1997**. *Environmental Isotopes in Hydrology*. Lewis Publishers, New York, p 328.
- Connell**, W.E., **Patrick**, W.H., **1968**. Sulfate reduction in Soil: effects of redox potential and pH. *Science* 159, 86–87.

- Cornell, R.M., Schwertmann, U., 2003.** The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses, 2<sup>nd</sup> edition. Wiley-VCH, Weinheim.
- Deines, P., 1980.** The isotopic composition of reduced organic carbon, in: Fritz, P., Fontes, J.C. (Eds.), Handbook of Environmental Geochemistry: The Terrestrial Environment. Vol 1. Elsevier, Amsterdam, pp. 329–406.
- Del Don, C., Hanselmann, K.W., Peduzzi, R., Bachofen, R., 2001.** The meromictic alpine Lake Cadagno: Orographical and biogeochemical description. *Aquat. Sci.* 63, 70–90. doi:10.1007/PL00001345.
- Deligny, E., 1863.** Apuntes históricos sobre las minas cobrizas de la Sierra de Tharsis (Tharsis, Baética), *Revista Minera XVI*, 21p.
- Des Marais, D., 2001.** Isotopic evolution of the biogeochemical carbon cycle during the Precambrian, in: Valley, J., Cole, D. (Eds.), Stable Isotope Geochemistry. *Rev. Mineral. Geochem.* 43. pp. 555–578.
- Diaz-Teijeiro, M.F., Rodríguez-Arévalo, J., Castaño, S., 2009.** La Red Española de Vigilancia de Isótopos en la Precipitación (REVIP): distribución isotópica espacial y aportación al conocimiento del ciclo hidrológico. *Ingeniería Civil* 155, 87–97.
- Dietz, S., Lessmann, D., Boehrer, B., 2012.** Contribution of solutes to density stratification in a meromictic lake (Waldsee/Germany). *Mine Water Environ.* 31 (2), 129–137.
- Diez-Ercilla, M., 2010.** Study of redoxcline of Cueva de la Mora acidic pit lake (Iberian Pyrite Belt), in: Walter, N. (Ed.), CAREX Publication #10. CAREX Project Office, European Science Foundation, Strasbourg Cedex, France, pp. 24–28.
- Diez-Ercilla, M., Sánchez-España, J., Yusta, I., Wendt-Potthoff, K., Koschorreck, M., 2014.** Formation of biogenic sulphide in the water column of an acidic pit lake: biogeochemical controls and effects on trace metal dynamics. *Biogeochemistry* 121, (3), 519–536. doi:10.1007/s10533-014-0020-0.
- Dold, B., Fontboté, L., 2001.** Element cycling and secondary mineralogy in porphyry copper tailings as a function of climate, primary mineralogy, and mineral processing. *Journal of Geochemical Exploration* 74, 3–55.
- Dold, B., Fontboté, L., 2002.** A mineralogical and geochemical study of element mobility in sulfide mine tailings of Fe oxide Cu – Au deposits from the Punta del Cobre belt, northern Chile. *Chemical Geology* 189, 135–163.
- Dold, B., 2003a.** Speciation of the most soluble phases in a sequential extraction procedure adapted for geochemical studies of copper sulfide mine waste. *Journal of Geochemical Exploration* 80, 55–68. doi:10.1016/S0375-6742(03)00182-1.
- Dold, B., 2003b.** Dissolution kinetics of schwertmannite and ferrihydrite in oxidized mine samples and their detection by differential X-ray diffraction (DXRD). *Applied Geochemistry* 18, 1531–1540.
- Doshi, S., 2006.** Bioremediation of acid mine drainage using sulfate-reducing bacteria. NNEMS Rep. EPA, US Environ. Prot. Agency, Washington. 65.

- 
- Dowling**, J., Atkin, S., Beale, G., Alexander, G., **2004**. Development of the Sleeper Pit Lake. *Mine Water Environ.* 23, 2–11. doi:10.1007/s10230-004-0038-y.
- Doyle**, G., **Runnels**, D., **1997**. Physical limnology of existing mine pit lakes. *Mining Engineering* 49 (12), 76–80.
- Estadística Minera de España, 1891-1892** tomo II p 141. Datos estadísticos correspondientes al año económico de 1891-92 y año natural de 1892. Dirección General de Agricultura, Industria y Comercio. Comisión Ejecutiva de Estadística Minera.
- Estadística Minera, 1915** p 212-213. Dirección General de Agricultura, Industria y Comercio. Comisión Ejecutiva de Estadística Minera.
- Eary**, L.E., **1992**. The solubility of amorphous As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> from 25 to 90oC. *Geochim. Cosmochim. Ac.* 56, 2267–2280.
- Evans**, W.C., Kling, G.W., Tuttle, M.L., Tanyileke, G., **1993**. Gas buildup in Lake Nyos, Cameroon: The recharge process and its consequences. *Appl. Geochem.* 8, 207-221.
- Falagán** C., Sanchez-España J., Johnson D.B., **2014**. New insights into the biogeochemistry of extremely acidic environments revealed by a combined cultivation-based and culture-independent study of two stratified pit lakes. *FEMS Microbiol. Ecol.* 87, 231-243.
- Fanfani**, L., Zuddas, P., Chessa, A., **1997**. Heavy metals speciation analysis as a tool for studying mine tailings weathering. *Journal of Geochemical Exploration* 58, 241-248. doi:10.1016/S0375-6742(96)00059-3.
- Fernández Caliani**, J.C., **2008**. Una aproximación al conocimiento del impacto ambiental de la minería en la Faja Pirítica Ibérica. *Macla* 10, 24–28.
- Fisher**, R., **2002**. Limnology of the meromictic Island copper mine pit lake. PhD-thesis. Universtiy of British Columbia, Vancouver, Canada.
- FMR-1**, Mina Cueva de la Mora. 14 Planos de perfiles transversales de La Corta. *Fondo Mina Reocín*, Geología, Huelva, 11-17. Biblioteca de la Universidad de Cantabria, División de Ingeniería de Minas y Energía.
- FMR**, López Romero, F.; Segura Martín, M., Memoria sobre la mina Cueva de la Mora. Escuela de Capataces, Facultativos de Minas y Fábricas Metalúrgicas de Huelva. Curso Académico 1936-37, septiembre de **1937**. *Fondo Mina Reocín*, Geología, Huelva, 11-4. Biblioteca de la Universidad de Cantabria, División de Ingeniería de Minas y Energía.
- FMR**, Fernández Álvarez, G., Informe de cubicación de la mina Cueva de la Mora, 30 de abril de **1969a**. *Fondo Mina Reocín*, Geología, Huelva, 10-7. Biblioteca de la Universidad de Cantabria, División de Ingeniería de Minas y Energía.
- FMR**, Informe sobre La Corta de Cueva de la Mora. Incluye planos de planta, 15 de noviembre de **1969b**. *Fondo Mina Reocín*, Geología, Huelva, 11-16. Biblioteca de la Universidad de Cantabria, División de Ingeniería de Minas y Energía.
- FMR**, Actividades mineras de Asturiana de Zinc, S.A. (AZSA), **1971**. *Fondo Mina Reocín*, Empresa, AZSA, 10-5. Biblioteca de la Universidad de Cantabria, División de Ingeniería de Minas y Energía.



- FMR**, Actividades mineras de Asturiana de Zinc, S.A. (AZSA), **1973**. Fondo Mina Reocín, Empresa, AZSA, 13-6. Biblioteca de la Universidad de Cantabria, División de Ingeniería de Minas y Energía.
- Friedli**, H., Lotscher, H., Oeschger, H., Stauffer, B., **1986**. Ice core record of the  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  ratio of atmospheric  $\text{CO}_2$  in the past two centuries. *Nature* 324, 237-238.
- Frömmichen**, R., Kellner, S., Friese, K., **2003**. Sediment conditioning with organic and/or inorganic carbon sources as a first step in alkalinity generation of acid mine pit lake water (pH 2-3). *Environ. Sci. Technol.* 37, 1414-1421. doi:10.1021/es026131c.
- Fyson**, A., Nixdorf, B., Kalin, M., **2006**. The acidic lignite pit lakes of Germany—Microcosm experiments on acidity removal through controlled eutrophication. *Ecological Engineering* 28, 288-295. doi:10.1016/j.ecoleng.2006.06.012.
- Gammons**, C.H., **Frandsen**, A.K., **2001**. Fate and transport of metals in  $\text{H}_2\text{S}$ -rich waters at a treatment wetland. *Geochemical Transactions* 2, 1-15. doi:10.1039/b008234l.
- García**, C., Moreno, D.A., Ballester, A., Blázquez, M.L., González, F., **2001**. Bioremediation of an industrial acid mine water by metal-tolerant sulphate-reducing bacteria. *Miner. Eng.* 14, 997-1008.
- Gatehouse**, S., Russell, D.W., van Moort, J.C., **1977**. Sequential soil analysis in exploration geochemistry. *Journal of Geochemical Exploration* 8, 483-494.
- Geller**, W., Klapper, H., Schultze, M., **1998**. Natural and antropogenic sulphuric acidification of lakes, in: Geller, W., Klapper, H., Salomons, W. (Eds.), *Acidic Mining Lakes*. Springer Berlin Heidelberg, pp. 3-15.
- Geller**, W., Koschorreck, M., Wendt-Potthoff, K., Bozau, E., Herzsprung, P., Büttner, O., Schultze, M., **2009**. A pilot-scale field experiment for the microbial neutralization of a holomictic acidic pit lake. *Journal of Geochemical Exploration* 100, 153-159. doi:10.1016/j.gexplo.2008.04.003.
- Geller**, W., **Schultze**, M., **2013a**. Remediation and management of acidified pit lakes and outflowing water, in: Geller, W., Schultze, M., Kleinmann, R., Wolkersdorfer, C. (Eds.), *Acidic Pit Lakes: The Legacy of Coal and Metal Surface Mines*, Environmental Science and Engineering. Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, pp. 225-263. doi:10.1007/978-3-642-29384-9.
- Geller**, W., Schultze, M., Kleinmann, B., Wolkersdorfer, C. (Eds.), **2013**. *Acidic pit lakes. The legacy of coal and metal surface mines*. Springer Berlin Heidelberg.
- Goemaere**, E., **2004**. Hydrobasaluminite : a new occurrence in Belgium. *Geologica Belgica* 7/1-2, 71-76.
- Gómez Martínez**, J.A., **2011**. Ferrocarriles mineros onubenses de ancho inferior al métrico (I), *Revista de Historia Ferroviaria*, 15, 7-63.
- Gonçalves**, M.M.M., da Costa, a C. a, Leite, S.G.F., Sant'Anna, G.L., **2007**. Heavy metal removal from synthetic wastewaters in an anaerobic bioreactor using stillage from ethanol distilleries as a carbon source. *Chemosphere* 69, 1815-20. doi:10.1016/j.chemosphere.2007.05.074.
- González-Toril**, E., Gómez, F., Rodríguez, N., Fernández-Remolar, D., Zuluaga, J., Marín, I., Amils, R., **2003a**. Geomicrobiology of the Tinto River, a model of interest for biohydrometallurgy. *Hydrometallurgy* 71,

---

301-309. doi:10.1016/S0304-386X(03)00169-5.

**González-Toril, E., Llober-Brossa, E., Casamayor, E.O., Amann, R., Amils, R., 2003b.** Microbial Ecology of an Extreme Acidic Environment , the Tinto River. *Applied and Environmental Microbiology* 69, 4853-4865. doi:10.1128/AEM.69.8.4853.

**Gonzalo y Tarín, J., 1888.** Descripción física, geológica y minera de la Provincia de Huelva. Memorias de la Comisión del Mapa Geológico de España. Imprenta y Fundición de Manuel Tello, Madrid.

**Gutián F., Villasante B., Abbad J.,1916.** Memorias sobre el aprovechamiento industrial de los yacimientos de pirita ferrocobrizada de la provincia de Huelva. Publicación del Consejo de Minería.

**Gyure, R. a, Konopka, A., Brooks, A., Doemel, W., 1987.** Algal and bacterial activities in acidic (pH 3) strip mine lakes. *Applied and Environmental Microbiology* 53, 2069-76.

**Halbwachs, M., Sabroux, J.-C., Grangeon, J., Kayser, G., Tochon-Danguy, J.-C., Felix, A., B'ear, J.-C., Villeveille, A., Vitter, G., Richon, P., Wüest, A., Hell, J., 2004.** Degassing the "Killer Lakes" Nyos and Monoun, Cameroon. *Eos* 85, 281-288. doi:10.1029/2004EO300001.

**Hall, G.E.M., Vaive, J.E., Beer, R., Hoashi, M., 1996.** Selective leaches revisited, with emphasis on the amorphous Fe oxyhydroxide phase extraction. *Journal of Geochemical Exploration* 56, 59-78. doi:10.1016/0375-6742(95)00050-X.

**Hao, O.J., Huang, L., Chen, J.M., Buglass, R.L., 1994.** Effects of metal additions on sulfate reduction activity in wastewaters. *Toxicol. Environ. Chem.* 46, 197-212. doi:10.1080/02772249409358113.

**Hao, O., Chen, J., Huang, L., Buglass, R.L., 1996.** Sulfate- reducing bacteria. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 26, 155-187.

**Hongve, D., 1980.** Chemical stratification and stability of meromictic lakes in the Upper Romerike district. *Schweizerische Zeitschrift für Hydrol.* 42, 171-195.

**Hongve, D., 1997.** Cycling of iron , manganese , and phosphate in a meromictic lake. *Limnol. Oceanogr.* 42, 635-647.

**Houhou, J., Lartiges, B.S., Montarges-Pelletier, E., Sieliechi, J., Ghanbaja, J., Kohler, A., 2009.** Sources, nature, and fate of heavy metal-bearing particles in the sewer system. *Sci. Total Environ.* 407, 6052-6062. doi:10.1016/j.scitotenv.2009.08.019.

**Hsieh, Y.P., Yang, C.H., 1989.** Diffusion methods for the determination sulfur species in sediments. *Limnol. Oceanogr.* 34, 1126-1130.

**Huerta-Diaz, M.A., Tessier, A., Carignan, R., 1998.** Geochemistry of trace metals associated with reduced sulfur in freshwater sediments. *Applied Geochemistry* 13, 213-233.

**Hutchinson, R.J., 1957.** A treatise on limnology. Volume1. Geography, physics and chemistry. Wiley & Sons, New York.

**IMAA, 1997.** Informe de Medio Ambiente en Andalucía 1997. Junta de Andalucía.

- Imboden, D.M., Wüest, A., 1995.** Mixing mechanisms in lakes, in: Lerman, A., Imboden, D.M., Gat, J.R. (Eds.), *Physics and Chemistry of Lakes*. Springer, Berlin Heidelberg, p. 334.
- Johnson, D.B., Bridge, T. a M., 2002.** Reduction of ferric iron by acidophilic heterotrophic bacteria: evidence for constitutive and inducible enzyme systems in *Acidiphilium* spp. *Journal of Applied Microbiology* 92, 315–21.
- Johnson, D.B., Hallberg, K.B., 2003.** The microbiology of acidic mine waters. *Research in Microbiology*. 154, 466–73. doi:10.1016/S0923-2508(03)00114-1.
- Johnson, D.B., 2003.** Chemical and Microbiological Characteristics of mineral spoils and drainage waters at abandoned coal and metal mines. *Water, Air, and Soil Pollution* 3, 47–66. doi:10.1023/A:1022107520836.
- Johnson, D.B., Hallberg, K.B., 2005.** Acid mine drainage remediation options: a review. *Sci. Total Environ.* 338, 3–14. doi:10.1016/j.scitotenv.2004.09.002.
- Jones, A.M., Collins, R.N., Waite, T.D., 2011.** Mineral species control of aluminum solubility in sulfate-rich acidic waters. *Geochim. Cosmochim. Ac.* 75, 965–977. doi:10.1016/j.gca.2010.12.001.
- Jong, T., Parry, D.L., 2003.** Removal of sulfate and heavy metals by sulfate reducing bacteria in short-term bench scale upflow anaerobic packed bed reactor runs. *Water Res.* 37, 3379–89. doi:10.1016/S0043-1354(03)00165-9.
- Jönsson, J., Sjöberg, S., Lövgren, L., 2006.** Adsorption of Cu ( II ) to schwertmannite and goethite in presence of dissolved organic matter. *Water Res.* 40, 969–974. doi:10.1016/j.watres.2006.01.006.
- Kaksonen, a H., Riekkola-Vanhanen, M.L., Puhakka, J. a, 2003.** Optimization of metal sulphide precipitation in fluidized-bed treatment of acidic wastewater. *Water Res.* 37, 255–66.
- Karakas, G., Brookland, I., Bohrer, B., 2003.** Physical characteristics of Acidic Mining Lake 111. *Aquat. Sci.* 65 (3), 297–307. <http://dx.doi.org/10.1007/s00027-003-0651-z>.
- Kawano, M., Tomita, K., 2001.** Geochemical modeling of bacterially induced mineralization of schwertmannite and jarosite in sulfuric acid spring water. *American Mineralogist* 86, 1156–1165.
- Kelley, D.E., Fernando, H.J.S., Gargett, A.E., Tanny, J., Özsoy, E., 2003.** The diffusive regime of double-diffusive convection. *Progress in Oceanography* 56, 461–481. doi:10.1016/S0079-6611(03)00026-0.
- Kim, J.J., Kim, S.J., 2003.** Environmental, mineralogical, and genetic characterization of ochreous and white precipitates from acid mine drainages in Taebaeg, Korea. *Environ. Sci. Technol.* 37, 2120–2126. doi:10.1021/es026353a.
- Kimura, S., Hallberg, K.B., Johnson, D.B., 2006.** Sulfidogenesis in low pH (3.8–4.2) media by a mixed population of acidophilic bacteria. *Biodegradation* 17, 159–67. doi:10.1007/s10532-005-3050-4.
- Kleeberg, A., 1998.** The quantification of sulfate reduction in sulfate-rich freshwater lake - a means for predicting eutrophication process of acidic mining lakes? *Water, Air, and Soil Pollution* 108, 365–374.

- 
- Kling**, G.W., Tuttle, M.L., Evans, W.C., **1989**. The evolution of thermal structure and water chemistry in lake Nyos. In *The Lake Nyos event and natural CO<sub>2</sub> degassing*; Le Guern, F., Sigvaldason, G., Eds.; J. Volcanol. Geotherm. Res. 39, 151-165.
- Koschorreck**, M., Frömmichen, R., Herzsprung, P., Wendt-Potthoff, K., **2002**. Functions of straw for in situ remediation of acidic mining lakes. *Water, Air, and Soil Pollution: Focus* 2, 97-109.
- Koschorreck**, M., Wendt-Potthoff, K., Geller, W., **2003**. Microbial sulfate reduction at low pH in sediments of an acidic lake in Argentina. *Environ. Sci. Technol.* 37, 1159-62.
- Koschorreck**, M., Wendt-Potthoff, K., Bozau, E., Herzsprung, P., Geller, W., Schultze, M., **2007**. In situ neutralization of acidic pit lakes: processes in the sediment and limiting factors, in: Cidu, R., Frau, F. (Eds.), *IMWA Symposium 2007: Water in Mining Environments*. Cagliari, Italy, pp. 215-219.
- Koschorreck**, M., **2008**. Microbial sulphate reduction at a low pH. *FEMS Microbiol. Ecol.* 64, 329-42. doi:10.1111/j.1574-6941.2008.00482.x.
- Küssel**, K., **2003**. Microbial cycling of iron and sulfur in acidic coal mining lake sediments. *Water, Air, and Soil Pollution* 3, 67-90.
- Labrenz**, M., Druschel, G.K., Thomsen-Ebel, T., Gilbert, B., Welch, S.A., Kemner, K.M., Logan, G.A., Summons, R.E., De Stasio, G., Bond, P.L., Lai, B., Kelly, S.D., Banfield, J.F., **2000**. Formation of sphalerite (ZnS) deposits in natural biofilms of sulfate-reducing Bacteria. *Science* 290, 1744-1747. doi:10.1126/science.290.5497.1744.
- Lawrence**, R.W., **Scheske**, M., **1997**. A method to calculate the neutralization potential of mining wastes. *Environ. Geol.* 32, 100-106.
- Leistel**, J.M., Marcoux, E., Thiéblemont, D., Quesada, C., Sánchez, A., Almodóvar, G.R., Pascual, E., Sáez, R., **1998**. The volcanic-hosted massive sulphide deposits of the Iberian Pyrite Belt: review and preface to the thematic issue. *Mineralium Deposita* 33, 2-30. doi:10.1007/s001260050130.
- Lewis**, A.E., **2010**. Review of metal sulphide precipitation. *Hydrometallurgy* 104, 222-234. doi:10.1016/j.hydromet.2010.06.010.
- Linberg**, R., **Runnells**, D., **1984**. Ground water redox reactions: an analysis of equilibrium state applied to Eh measurements and geochemical modeling. *Science* 225, 925-927.
- López-Archilla**, A.I., **Amils**, R., **1999**. A Comparative Ecological Study of Two Acidic Rivers in Southwestern Spain. *Microbial Ecology* 38, 146-156. doi:10.1007/s002489900165.
- López-Archilla**, A., **2005**. Riotinto: un universo de mundos microbianos. *Ecosistemas* 2, 1-13.
- López-Pamo**, E., Sánchez-España, J., Díez-Ercilla, M., Santofimia, E., Reyes, J., **2009**. Cortas Mineras Inundadas de la Faja Piritica: Inventario e Hidroquímica. Serie Medio Ambiente nº 13, Medio ambiente. IGME.
- Lovley**, D.R., **Phillips**, E.J., **1986**. Organic matter mineralization with reduction of ferric iron in anaerobic sediments. *Applied and Environmental Microbiology* 51, 683-689.

- Lovley, D.R., 1987.** Organic matter mineralization with the reduction of ferric iron: A review. *Geomicrobiology Journal*. 5, 375–399. doi:10.1080/01490458709385975.
- Lovley, D.R., Phillips, E.J.P., 1987.** Rapid assay for microbially reducible ferric iron in aquatic sediments. *Applied and Environmental Microbiology* 53, 1536–40.
- Lovley, D.R., 1991.** Dissimilatory Fe(III) and Mn(IV) reduction. *Microbiological Reviews* 55 (2), 259–287. doi:10.1016/S0065-2911(04)49005-5.
- Lund, M., McCullough, C., Yuden, Y., 2006.** In-situ coal pit lake treatment of acidity when sulfate concentrations are low, in: Barnhisel, R. (Ed.), Proceedings of the 7<sup>th</sup> ICARD. Lexington, USA, pp. 1106–1121.
- Luther, G.W., Rickard, D.T., 2005.** Metal sulfide cluster complexes and their biogeochemical importance in the environment. *Journal of Nanoparticle Research* 7, 389–407. doi:10.1007/s11051-005-4272-4.
- Luther, G.W., Theberge, S.M., Rozan, T.F., Rickard, D., Rowlands, C.C., Oldroyd, A., 2002.** Aqueous copper sulfide clusters as intermediates during copper sulfide formation. *Environ. Sci. Technol.* 36, 394–402.
- Macías, F., Caraballo, M.A., Nieto, J.M., Rötting, T.S., Ayora, C., 2012.** Natural pretreatment and passive remediation of highly polluted acid mine drainage. *Journal of Environmental Management* 104, 93–100. doi:10.1016/j.jenvman.2012.03.027.
- Macías Suárez, F., Caraballo Monge, M.A., Nieto Liñán, J.M., Ayora Ibáñez, C., 2010.** Tratamiento Pasivo Piloto de un Drenaje Ácido de Mina con Alta Carga Metálica en Monte Romero (Faja Pirítica Ibérica ). *Macla* 13, 143–144.
- Majzlan, J., Navrotsky, A., Schwertmann, U., 2004.** Thermodynamics of iron oxides: Part III. Enthalpies of formation and stability of ferrihydrite ( $\sim\text{Fe}(\text{OH})_3$ ), schwertmannite ( $\sim\text{FeO}(\text{OH})_{3/4}(\text{SO}_4)_{1/8}$ ), and  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, 1049–1059.
- Margalef, R., 1983.** Limnología. Ed. Omega, Barcelona.
- McCleskey, R.B., Nordstrom, D.K., Maest, A.S., 2004.** Preservation of water samples for arsenic (III/V) determinations: an evaluation of the literature and new analytical results. *Applied Geochemistry* 19, 995–1009. doi:10.1016/j.apgeochem.2004.01.003.
- McCullough, C.D., 2008.** Approaches to remediation of acid mine drainage water in pit lakes. *International Journal of Mining, Reclamation and Environment* 22, 105–119. doi:10.1080/17480930701350127.
- Meier, J., Babenzien, H.-D., Wendt-Potthoff, K., 2004.** Microbial cycling of iron and sulfur in sediments of acidic and pH-neutral mining lakes in Lusatia (Brandenburg, Germany). *Biogeochemistry* 67, 135–156.
- Meier, J., Piva, A., Fortin, D., 2012.** Enrichment of sulfate-reducing bacteria and resulting mineral formation in media mimicking pore water metal ion concentrations and pH conditions of acidic pit lakes. *FEMS Microbiol. Ecol.* 79, 69–84. doi:10.1111/j.1574-6941.2011.01199.x.
- Muyzer, G., Stams, A.J.M., 2008.** The ecology and biotechnology of sulphate-reducing bacteria. *Nat. Rev. Microbiol.* 6, 441–454. doi:10.1038/nrmicro1892.

- 
- Murad**, E., Schwertmann, U., Bigham, J.M., Carlson, L., **1994**. Mineralogical characteristics of poorly crystallized precipitates formed by oxidation of Fe<sup>2+</sup> in acid sulfate waters, in: Alpers, C.N., Blowes, D.W. (Eds.), *Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation*. ACD Symposium Series. pp. 190–200.
- Murray**, C.N., **Riley**, J.P., **1971**. The solubility of gases in distilled water and sea water-IV. Carbon dioxide. *Deep Sea Res.* 18, 533–541. doi:10.1016/0011-7471(71)90077-5.
- Nash**, W. G., *The Rio Tinto Mine: its history and romance*. Simpkin Marshall Hamilton Kent & Co Ltd. London, **1904**. 235 p.
- Newman**, D.K., Beveridge, T.J., Morel, F.M.M., **1997**. Precipitation of arsenic trisulfide by *Desulfotomaculum auripigmentum*. *Applied and Environmental Microbiology* 63, 2022–2028.
- Newman**, F.C., **1976**. Temperature steps in lake Kivu: a bottom heated saline lake. *Journal of Physical Oceanography* 6, 157–163.
- Nieto**, J.M., Sarmiento, A.M., Ollás, M., Canovas, C.R., Riba, I., Kalman, J., 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. *Environment International* 33, 445–55. doi:10.1016/j.envint.2006.11.010.
- Nieto**, J.M., Sarmiento, A.M., Canovas, C.R., Ollás, M., Ayora, C., **2013**. Acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt: 1. Hydrochemical characteristics and pollutant load of the Tinto and Odiel rivers. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 20, 7509–7519. doi:10.1007/s11356-013-1634-9.
- Nixdorf**, B., Lessmann, D., Deneke, R., **2005**. Mining lakes in a disturbed landscape: Application of the EC Water Framework Directive and future management strategies. *Ecol. Eng.* 24, 67–73. doi:10.1016/j.ecoleng.2004.12.008.
- Nixdorf**, B., Krumbek, H., Jander, J., Beulker, C., **2003**. Comparison of bacterial and phytoplankton productivity in extremely acidic mining lakes and eutrophic hard water lakes. *Acta Oecologica* 24, S281–S288. doi:10.1016/S1146-609X(03)00031-6.
- Nordstrom**, D.K., Jenne, E.A., Ball, J.W., **1979**. Redox equilibria of iron in acid mine waters, in: Jenne, E.A. (Ed.), *Chemical Modeling in Aqueous Systems: Speciation, Sorption, Solubility and Kinetic*. American Chemical Symposium Series 93. American Chemical Society, Washington, D.C., pp. 51–79.
- Nordstrom**, D.K., **1982**. The effect of sulfate on aluminum concentrations in natural waters: some stability relations in the system Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O at 298 K. *Geochim. Cosmochim. Ac.* 46, 681–692.
- Nordstrom**, D.K., **Ball**, J.W., **1986**. The geochemical behavior of aluminum in acidified surface waters. *Science* 232, 54–56.
- Nordstrom**, D.K., **Southam**, G., **1997**. Geomicrobiology of sulfide mineral oxidation, in: Ribbe, P.H. (Eds.), *Geomicrobiology: Interactions between microbes and minerals*. Reviews in Mineralogy and Geochemistry v.35. M. Mineralogical Society of America, pp. 361–390.

- Nordstrom, D.K., Alpers, C.N., 1999.** Geochemistry of acid mine waters, in: Plumber, G.S., Logsdon, M.J. (Eds.), *The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits-Part A: Society of Economic Geologist Reviews in Economic Geology, Volume 6A.* Society of Economic Geologists, Littleton, CO, pp. 133-160.
- Nordstrom, D.K., 2000.** Aqueous redox chemistry and the behavior of iron in acid mine waters, in: Wilkin, R.T., Ludwig, R.T., Ford, G.G. (Eds.), *Proceedings of the Workshop on Monitoring Oxidation-Reduction Processes for Ground-Water Restoration, Dallas, Texas, April 25-27-2000.* Environmental Protection Agency EPA/600/R-02/002, Cincinnati. OH.US, pp. 43-47.
- Nordstrom, D.K., Archer, D., 2003.** Arsenic thermodynamic data and environmental geochemistry, in: Welch, A., Stollenwerk, K. (Eds.), *Arsenic in Ground Water.* Kluwer Publisher, pp. 1-26. doi:10.1007/0-306-47956-7\_1.
- Nordstrom, D., Wilde, F., 2005.** Reduction-Oxidation Potential (Electrode Method), in: *National Field Manual for the Collection of Water Quality Data, U.S. Geological Survey Techniques of Water Resources Investigation, Book 9, Chapter A6, Section 6.5.* US Geological Survey, Reston, VA.
- Ñancucheo, I., Johnson, D.B., 2012.** Selective removal of transition metals from acidic mine waters by novel consortia of acidophilic sulfidogenic bacteria. *Microbial Biotechnology* 5, 34-44. doi:10.1111/j.1751-7915.2011.00285.x.
- O'Day, P.A., Vlassopoulos, D., Root, R., Rivera, N., 2004.** The influence of sulfur and iron on dissolved arsenic concentrations in the shallow subsurface under changing redox conditions. *PNAS: Proceedings of National Academy of Science of USA*, 101, 13703-13708. doi:10.1073/pnas.0402775101.
- Olías, M., Cánovas, C.R., Nieto, J.M., Sarmiento, a. M., 2006.** Evaluation of the dissolved contaminant load transported by the Tinto and Odiel rivers (South West Spain). *Appl. Geochem.* 21, 1733-1749. doi:10.1016/j.apgeochem.2006.05.009.
- Olías, M., Nieto, J.M., 2012.** El impacto de las minerías en los ríos Tinto y Odiel a lo largo de la historia. *Revista de la Sociedad Geológica de España* 25, 177-192.
- Pagnanelli, F., Moscardini, E., Giuliano, V., Toro, L., 2004.** Sequential extraction of heavy metals in river sediments of an abandoned pyrite mining area: pollution detection and affinity series. *Environmental Pollution* 132, 189-201.
- Park, B.T., Wangerud, K.W., Fundingsland, S.D., Adzic, M.E., Lewis, N.M., 2006.** In situ chemical and biological treatment leading to successful water discharge from Anchor Hill Pit Lake gilt edge mine superfund site, South Dakota, in: Barnhisel, R. (Ed.), *Proceedings of the 7th ICARD.* ASMR, Lexington, USA, pp. 1065-1069.
- Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J., 2013.** Description of input and examples for PHREEQC version 3-A computer program for speciation, batch-reactions, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations., in: *Groundwater Book 6, Modeling Techniques.* U.S. Geological Survey, Denver, Colorado, p. 497.

- 
- Patrick**, R.A.D., Mosselmans, J.F.W., Charnock, J.M., England, K.E.R., Helz, G.R., Garner, C.D., Vaughan, D.J., **1997**. The structure of amorphous copper sulfide precipitates: An X-ray absorption study. *Geochim. Cosmochim. Ac* 61, 2023–2036. doi:10.1016/S0016-7037(97)00061-6.
- Peine**, A., Tritschler, A., Küsel, K., Peiffer, S., **2000**. Electron flow in an iron-rich acidic sediment—evidence for an acidity-driven iron cycle. *Limnol. Oceanogr.* 45, 1077–1087. doi:10.4319/lo.2000.45.5.1077.
- Pinedo Vara**, I., **1963**. Piritas de Huelva: su historia, minería y aprovechamiento. Ed. Summa, Madrid, p 1003.
- Plumlee**, G.S., Smith, K.S., Montour, M.R., Ficklin, W.H., Mosier, E.L., **1999**. Geologic controls on the composition of natural waters and mine waters draining diverse mineral-deposit types, in: Plumlee, G.S., Logsdon, M.J. (Eds.), *The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits—Part B: Case Studies and Research Topics. Reviews in Economic Geology*. Vol. 6B. Society of Economic Geologists, Littleton, CO, pp. 373–432.
- Polyak**, V.J., **Provencio**, P., **1998**. Hydrobasaluminite and aluminite in caves of the Guadalupe Mountains, New Mexico. *J. Cave Karst Studies* 60, 51–57.
- Postgate**, J.R., **1984**. *The sulphate-reducing bacteria*, second. ed. Cambridge University Press, Cambridge, UK.
- Prescott**, L.M., Harley, J.P., Klein, D.A., **2003**. *Microbiología*. Madrid.
- Prietzl**, J., Mayer, B., **2005**. Isotopic fractionation of sulfur during formation of basaluminite, alunite, and natroalunite. *Chemical Geology* 215, 525–535. doi:10.1016/j.chemgeo.2004.06.048.
- Regenspurg**, S., **2002**. Characterization of schwertmannite–geochemical interactions with arsenate and chromate and significance in sediments of lignite opencast lakes. PhD thesis. University of Bayreuth.
- Regenspurg**, S., Brand, A., Peiffer, S., **2004**. Formation and stability of schwertmannite in acidic mining lakes. *Geochim. Cosmochim. Ac.* 68, 1185–1197. doi:10.1016/j.gca.2003.07.015.
- Regenspurg**, S., **Peiffer**, S., **2005**. Arsenate and chromate incorporation in schwertmannite. *Applied Geochemistry* 20, 1226–1239. doi:10.1016/j.apgeochem.2004.12.002.
- Ribet**, I., Ptacek, C.J., Blowes, D.W., Jambor, J.L., **1995**. The potential for metal release by reductive dissolution of weathered mine tailings. *Journal of Contaminant Hydrology* 17, 239–273.
- Rochette**, E.A., Bostick, B.C., Guangchao, L., Fendorf, S., **2000**. Kinetics of Arsenate Reduction by Dissolved Sulfide. *Environ. Sci. Technol.* 34, 4714–4720.
- Rodrigo**, M.A., Miracle, M.R., Vicente, E., **2001**. The meromictic Lake La Cruz ( Central Spain ). Patterns of stratification. *Aquat. Sci.* 63, 406–416.
- Rogozin**, D., **Degermendzhi**, A., **2008**. Hydraulically-operated thin-layer sampler for sampling heterogeneous water columns. *Journal of Siberian Federal University. Biology* 2, 111–117.
- Rötting**, T.S., Caraballo, M.A., Serrano, J.A., Ayora, C., Carrera, J., **2008**. Field application of calcite Dispersed Alkaline Substrate (calcite-DAS) for passive treatment of acid mine drainage with high Al and metal concentrations. *Applied Geochemistry* 23, 1660–1674. doi:10.1016/j.apgeochem.2008.02.023.



- Rowe, O.F., Sánchez-España, J., Hallberg, K.B., Johnson, D.B., 2007.** Microbial communities and geochemical dynamics in an extremely acidic, metal-rich stream at an abandoned sulfide mine (Huelva, Spain) underpinned by two functional primary production systems. *Environmental Microbiology* 9(7), 1761–71.
- Rubio, C., Dupuy de Lôme, E., de Gorostizaga, J., 1927.** Les Reserves mondiales en pyrites: information faite per initiative du Bureau du XIVe Congrès Géologique International Espagne, 1926. Vol II. Gráficas Reunidas, Madrid.
- Rücker, J., Fyson, A., Deneke, R., Packroff, G., 1998.** Meromiktische Seen mit saurem Mixolimnion-eine Besonderheit der Lausitzer Bergbaufolgelandschaft (Meromictic lakes with an acid mixolimnion-a peculiarity of the Lusatian mining landscape), in: Tagungsbericht. pp. 239–243.
- Sabelli, C., 1985.** Refinement of the crystal structure of jurbanite,  $\text{Al}(\text{SO}_4)(\text{OH})\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . *Zeitschrift für Kristallographie* 173, 33–39.
- Sainz, A., Grande, J.A., de la Torre, M.L., 2004.** Characterization of heavy metal discharge into the Ria of Huelva. *Environment International* 30, 557–66. doi:10.1016/j.envint.2003.10.013.
- Saltykov, V.F., 2009.** Hydrobasaluminite from clays of the middle Aptian (Saratov Region). *Zapiski RMO (Proceedings of the Russian Mineralogical Society.)* 1, 72–83.
- Sánchez-España, F.J., Velasco F., 1999.** Constraints on the Hercynian metamorphism at the NE IPB: ores petrography and phyllosilicate crystallinity. In: Stanley et al. (eds.) *Mineral Deposits: Processes to Processing; Proceedings of the 5th Biennial SGA Meeting and 10<sup>th</sup> quadrennial IAGOD symposium*, London, UK, 22–25 August, pp. 975–978.
- Sánchez-España, J.F., 2000.** Mineralogía y geoquímica de los yacimientos de sulfuros masivos en el área Nor-oriental de la Faja Pirítica Ibérica, San Telmo–San Miguel–Peña del Hierro, Norte de Huelva, España. Tesis doctoral. Universidad del País Vasco, Bilbao.
- Sánchez-España, J., Velasco, F., Yusta, I., 2002.** Hydrothermal alteration of felsic volcanic rocks associated with massive sulfide deposition. *Applied Geochemistry* 15 (9), 1265–1290.
- Sánchez-España, J., Pamo, E.L., Santofimia, E., Aduvire, O., Reyes, J., Baretino, D., 2005.** Acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt (Odiel river watershed, Huelva, SW Spain): Geochemistry, mineralogy and environmental implications. *Appl. Geochem.* 20, 1320–1356. doi:10.1016/j.apgeochem.2005.01.011.
- Sánchez-España, J., López Pamo, E., Santofimia Pastor, E., Reyes Andrés, J., Martín Rubí, J.A., 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. doi:10.1007/s10498-005-6246-7.
- Sánchez-España, J., Santofimia, E., González-Toril, E., San Martín-Úriz, P., López-Pamo, E., Amils, R., 2007.** Physicochemical and microbiological stratification of a meromictic, acidic mine pit lake (San Telmo, Iberian Pyrite Belt), in: *Proceedings of INMA Symposium 2007: Water in Mining Environmets*. Cagliari, Italy.
- Sánchez España, J., López Pamo, E., Santofimia Pastor, E., Diez Ercilla, M., 2008a.** The acidic mine pit lakes of the Iberian Pyrite Belt: An approach to their physical limnology and hydrogeochemistry. *Appl.*

---

*Geochemistry* 23, 1260–1287. doi:10.1016/j.apgeochem.2007r.12.036.

- Sánchez-España, J., 2008b.** Acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt : an overview with special emphasis on generation mechanisms, aqueous composition and associated mineral phases. *Macla* 10, 34–43.
- Sánchez España, J., López Pamo, E., Diez, M., Santofimia, E., 2009.** Physico-chemical gradients and meromictic stratification in Cueva de la Mora and other acidic pit lakes of the Iberian Pyrite Belt. *Mine Water Environ.* 28, 15–29. doi:10.1007/s10230-008-0059-z.
- Sánchez-España J., Yusta I., Diez-Ercilla M., 2010.** A SEM-EDS study of a mine pit lake turbidity layer: biogeochemical and environmental aspects. *Macla* 13:193–194.
- Sánchez-España, J., Yusta, I., Diez-Ercilla, M., 2011.** Schwertmannite and hydrobasaluminite: A re-evaluation of their solubility and control on the iron and aluminium concentration in acidic pit lakes. *Applied Geochemistry* 26, 1752–1774. doi:10.1016/j.apgeochem.2011.06.020.
- Sánchez-España, J., Yusta, I., López, G. a., 2012.** Schwertmannite to jarosite conversion in the water column of an acidic mine pit lake. *Mineralogical Magazine* 76, 2659–2682. doi:10.1180/minmag.2012.076.7.03.
- Sánchez-España, J., Diez, M., Santofimia, E., 2013.** Mine pit lakes of the Iberian Pyrite Belt: Some basic limnological, hydrogeochemical and microbiological considerations, in: Geller, W., Schultze, M., Kleinmann, B., Wolkersdorfen, C. (Eds.), *Acidic Pit Lakes: The Legacy of Coal and Metal Surface Mines. Environmental Science and Engineering / Environmental Science.* Springer Berlin Heidelberg, pp. 315–342.
- Sánchez-España, J., Boehrer, B., Yusta, I., 2014a.** Extrem CO<sub>2</sub> concentrations in acidic pit lakes provoked by water/rock interaction. *Environ. Sci. Technol.* 48, 4237–81.
- Sánchez-España, J., Diez-Ercilla, M., Pérez-Cerdán, F., Yusta, I., Boyce, A.J., 2014b.** Hydrological investigation of a multi-stratified pit lake using radioactive and stable isotopes combined with hydrometric monitoring. *Journal of Hydrology* 511, 494–508.
- Sand, W., Gehrke, T., Jozsa, P., Schippers, A., 2001.** (Bio)chemistry of bacterial leaching–direct vs. indirect bioleaching. *Hydrometallurgy* 59, 159–175.
- Santofimia, E., López-Pamo, E., Reyes, J., 2012.** Changes in stratification and iron redox cycle of an acidic pit lake in relation with climatic factors and physical processes. *Journal of Geochemical Exploration* 116–117, 40–50. doi:10.1016/j.gexplo.2012.03.004.
- Schippers, A., Jozsa, P., Sand, W., 1996.** Sulfur Chemistry in Bacterial Leaching of Pyrite. *Applied and Environmental Microbiology* 62, 3424–3431.
- Schippers, A., Sand, W., 1999.** Bacterial Leaching of Metal Sulfides Proceeds by Two Indirect Mechanisms via Thiosulfate or via Polysulfides and Sulfur Bacterial Leaching of Metal Sulfides Proceeds by Two Indirect Mechanisms via Thiosulfate or via Polysulfides and Sulfur. *Applied and Environmental Microbiology* 65, 7–10.
- Schmid, M., Lorke, A., Dinkel, C., Tanyileke, G., Wüest, A., 2004.** Double-diffusive convection in Lake Nyos, Cameroon. *Deep-Sea Res. Part I*, 51, 1097–1111. doi:10.1016/j.dsr.2004.02.010.

- Schmid**, M., Halbwegs, M., Wüest, A., **2006**. Simulation of CO<sub>2</sub> concentrations, temperature, and stratification in Lake Nyos for different degassing scenarios. *Geochemistry Geophysics Geosystems* 7, 1–14. doi:10.1029/2005GC001164.
- Schmid**, M., Busbridge, M., Wüest, A., **2010**. Double-diffusive convection in Lake Kivu. *Limnol. Oceanogr.* 55, 225–238.
- Schultze**, M., Duffek, A., **2003**. Experiences in neutralising acidic pit lakes by flooding with river water, in: Spiers, G., Beckett, P., Conroy, H. (Eds.), *Sudbury 2003 - Mining and the Environment*. Sudbury, Ontario (Canada), pp. 56–61.
- Schultze**, M., Geller, W., **2009**. Management of water quality in German pit lakes, in: *Proceedings of Securing the Future and 8<sup>th</sup> ICARD*. Skelleftea, Sweden, pp. 1–16.
- Schultze**, M., Geller, W., Benthaus, F.-C., Jolas, P., **2011**. Filling and management of pit lakes with diverted river water and with mine water – German experiences, in: McCullough, C.D. (Ed.), *Mine Pit Lakes: Closure and Management*. ACG Australian Centre for Geomechanics, pp. 107–120.
- Schulze**, D.G., **1981**. Identification of soil iron oxides minerals by differential X-ray diffraction. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 45, 437–440.
- Schulze**, D.G., **1994**. Differential X-ray diffraction analysis of soil material. In: J. E. Amonette and L. W. Zelazny (eds.) *Quantitative methods in soil mineralogy*. *Soil Sci. Soc. Amer. Miscellaneous Publication* 412–428.
- Sherlock**, E.J., Lawrence, R.W., Poulin, R., **1995**. On the neutralization of acid rock drainage by carbonate and silicate minerals. *Environ. Geol.* 25, 43–54.
- Singer**, P.C., **Stumm**, W., **1970**. Acidic mine drainage: the rate-determining step. *Science* 167, 1121–1123.
- Singh**, S.S., **Brydon**, J.E., **1969**. Solubility of basic aluminum sulfates at equilibrium in solution and in presence of montmorillonite. *Soil Science* 107, 12–16.
- Sondag**, F., **1981**. Selective extraction procedures applied to geochemical prospecting in an area contaminated by old mine workings. *Journal of Geochemical Exploration* 15, 645–652.
- Sorensen**, J.A., **Glass**, G.E., **1987**. Ion and temperature dependence of electrical conductance for natural waters. *Anal. Chem.* 59, 1594–1597. doi:10.1021/ac00140a003.
- Sposito**, G., Lund, L.J., Chang, A.C., **1982**. Trace Metal Chemistry in Arid-zone Field Soils Amended with Sewage Sludge: I. Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb in Solid Phases. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 46, 260–264.
- Strøm**, K., **1961**. A second lake with old sea-water at its bottom. *Nature* 189, 913.
- Strøm**, K., **1963**. Trapped sea water. *New Sci.* 274, 384–386.
- Strömberg**, B., **Banwart**, S.A., **1999**. Experimental study of acidity-consuming processes in mining waste rock: some influences of mineralogy and particle size. *Appl. Environ. Microbiol.* 14, 1–6.

- 
- Stumm, W., 1984.** Interpretation and measurement of redox intensity in natural waters. *Schweizerische Zeitschrift für Hydrol.* 46, 291–296. doi:10.1007/BF02538067.
- Stumm, W., Morgan, J.J., 1996.** Aquatic Chemistry, 3<sup>rd</sup> ed. Wiley & Sons, New York, USA.
- Sunderman, J.A., Beck, C.W., 1969.** Hydrobasaluminite from Shoals, Indiana. *Am. Mineral.* 54, 1363–1373.
- Swedlund, P., Webster, J., 2001.** Cu and Zn ternary surface complex formation with SO<sub>4</sub> on ferrihydrite and schwertmannite. *Applied Geochemistry* 16, 503–511. doi:10.1016/S0883-2927(00)00044-5.
- Tallman, D.E., Shaikh, A.U., 1980.** Redox stability of inorganic arsenic(III) and arsenic(V) in aqueous solution. *Anal. Chem.* 52, 196–199. doi:10.1021/ac50051a047.
- Tanaka, M., Girard, G., Davis, R., Peuto, A., Bignell, N., 2001.** Recommended table for the density of water between 0 °C and 40 °C based on recent experimental reports. *Metrologia* 38 (4), 301–309.
- Tessier, A., Campbell, P.G., Bisson, M., 1979.** Sequential extraction procedure for speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* 51, 844–851.
- Thompson, D.B., 2006.** The Rational Method. Internal report, Texas Tech University, p 7.
- Tittel, J., Bissinger, V., Gaedke, U., Kamjunke, N., 2005.** Inorganic carbon limitation and mixotrophic growth in *Chlamydomonas* from an acidic mining lake. *Protist* 156, 63–75. doi:10.1016/j.protis.2004.09.001.
- Tornos, F., González Clavijo, E., Spiro, B., 1998.** The Filón Norte orebody (Tharsis, Iberian Pyrite Belt): a proximal low-temperature shale-hosted massive sulphide in a thin-skinned tectonic belt. *Mineralium Deposita*, 33, 150–169.
- Tornos, F., 2008.** La Geología y Metalogenia de la Faja Pirítica Ibérica. *Macla* 10, 13–23.
- Torres, E., Auleda, M., 2013.** A sequential extraction procedure for sediments affected by acid mine drainage. *Journal of Geochemical Exploration* 128, 35–41. doi:10.1016/j.gexplo.2013.01.012.
- Torres, E., Ayora, C., Ruíz, C., Sarmiento, A.M., 2010.** Geochemical controls of two water reservoirs that receive acid mine drainage in the Odiel basin. *Macla* 13, 215–216.
- Toscano, M., Sáez, R., Almodóvar, G.R., 2000.** Carbonatos hidrotermales asociados al depósito de sulfuros masivos “Masa Valverde” (Faja Pirítica Ibérica): Características texturales y geoquímicas. *Cadernos do Laboratorio. Xeolóxico de Laxe* 25, 423–425.
- Totsche, O., Fyson, A., Steinberg, C.E.W., 2006.** Microbial alkalinity production to prevent reacidification of neutralized mining lakes. *Mine Water Environ.* 25, 204–213. doi:10.1007/s10230-006-0134-2.
- Tributsch, H., 2001.** Direct versus indirect bioleaching. *Hydrometallurgy* 59, 177–185.
- Turner, J.S., 1973.** Buoyancy Effects in Fluids. Cambridge University Press, Cambridge, UK.
- van Breemen, N., 1973.** Dissolved aluminium in acid sulfate soils and acid mine waters. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 37, 694–697.

- van Geen**, A., Adkins, J.K., Boyle, E.A., Nelson, C.H., Palanques, A., **1997**. A 120 yr record of widespread contamination from mining of the Iberian pyrite belt. *Geology* 25, 291–294.
- van Hille**, R.P., A. Peterson, K., Lewis, A.E., **2005**. Copper sulphide precipitation in a fluidised bed reactor. *Chem. Eng. Sci.* 60, 2571–2578. doi:10.1016/j.ces.2004.11.052.
- Velasco** F., Sánchez-España F.J., Pesquera, A., Almodovar, G.R. **1998**. A new sulphur isotopic study of some IPB deposits: evidence of a textural control on the sulphur isotope composition. *Mineralium Deposita* 33–8, 4–18.
- von Rohden**, C., Boehrer, B., Ilmberger, J., **2010**. Evidence for double diffusion in temperate meromictic lakes. *Hydrol. Earth Syst. Sci.* 14, 667–674.
- Wang**, H., Bigham, J.M., Tuovinen, O.H., **2006**. Formation of schwertmannite and its transformation to jarosite in the presence of acidophilic iron-oxidizing microorganisms. *Materials Science and Engineering C* 26, 588–592. doi:10.1016/j.msec.2005.04.009.
- Webster**, J.G., Swedlund, P.J., Webster, K.S., **1998**. Trace Metal Adsorption onto an Acid Mine Drainage Iron(III) Oxy Hydroxy Sulfate. *Environ. Sci. Technol.* 32, 1361–1368. doi:10.1021/es9704390.
- Wendt-Potthoff**, K., Koschorreck, M., Diez Ercilla, M., Sánchez España, J., **2012**. Microbial activity and biogeochemical cycling in a nutrient-rich meromictic acid pit lake. *Limnologia* 42, 175–188. doi:10.1016/j.limno.2011.10.004.
- Wetzel**, R.G., **2001**. *Limnology: Lake and River Ecosystems*, 3<sup>rd</sup> ed. Academic Press, San Diego, p 1006.
- Wilhelm**, E., Battino, R., Wilcock, R.J., **1977**. Low-pressure solubility of gases in liquid water. *Chemical Reviews* 77, 219–262.
- Wilkin**, R.T., Wallschla, D., Ford, R.G., **2003**. Speciation of arsenic in sulfidic waters. *Geochemical Transactions* 4, 1–7. doi:10.1039/b211188h.
- Wilton**, M.J., Lawrence, G.A., Eng, P., **1998**. The evolution of the Island Copper Mine pit lake, in: 22<sup>nd</sup> Annual British Columbia Mine Reclamation Symposium. Teh Technical and Research Committee on Reclamation, Penticton, pp. 173–182.
- Wolkersdorfer**, C., **Bowell**, R., **2004**. Contemporary reviews of mine water studies in Europe, Part 1. *Mine Water Environ.* 23, 162–182.
- Younger**, P.L., Banwart, S.A., Hedin, R.S., **2002**. *Mine water: hydrology, pollution, remediation*. Kluwer Academic Publisher.
- Yu**, J.-Y., Heo, B., Choi, I.-K., Cho, J.-P., Chang, H.-W., **1999**. Apparent solubilities of schwertmannite and ferrihydrite in natural stream waters polluted by mine drainage. *Geochim. Cosmochim. Ac.* 63, 3407–3416. doi:10.1016/S0016-7037(99)00261-6.
- Yusta**, I., Sánchez-España, J., Diez-Ercilla, M., Falagan, C., **2011**. Sampling devices for monitoring dissolution and precipitation reactions in acidic mine lakes: sediment traps vs. precipitation traps. *Macla* 15, 201–202.



# Annex I

**Chemical composition of the different layer identified in the water column  
(data from September 2011): speciation of the main components.**





	Epilimnion		Hypolimnion		Layer A		Layer B		Layer C		Layer D	
	M	%	M	%	M	%	M	%	M	%	M	%
<b>Al</b>	<b>3.98E-03</b>		<b>4.72E-03</b>		<b>5.67E-03</b>		<b>7.78E-03</b>		<b>5.90E-03</b>		<b>1.59E-03</b>	
AlSO <sub>4</sub> <sup>+</sup>	2.92E-03	73.3	3.40E-03	72.0	3.88E-03	68.4	5.11E-03	65.7	3.67E-03	62.2	9.12E-04	57.3
Al <sup>3+</sup>	5.37E-04	13.5	6.76E-04	14.3	1.15E-03	20.2	1.92E-03	24.7	1.75E-03	29.6	5.70E-04	35.8
Al(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	5.22E-04	13.1	6.44E-04	13.6	6.23E-04	11.0	7.27E-04	9.3	4.61E-04	7.81	9.93E-05	6.24
AlOH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1.77E-06	0.04	1.12E-06	0.02	1.76E-05	0.31	2.11E-05	0.27	2.01E-05	0.34	9.86E-06	0.62
AlHSO <sub>4</sub> <sup>2+</sup>	6.69E-07	0.02	8.08E-07	0.02	3.17E-07	0.01	3.86E-07	<0.01	5.48E-07	0.01	6.05E-07	0.04
Al(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	5.04E-09	<0.01	1.24E-09	<0.01	5.37E-08	<0.01	7.42E-08	<0.01	3.91E-08	<0.01	4.84E-09	<0.01
Al(OH) <sub>3</sub>	3.88E-13	<0.01	4.31E-14	<0.01	1.94E-10	<0.01	2.49E-10	<0.01	5.40E-10	<0.01	1.37E-09	<0.01
Al(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	5.96E-16	<0.01	5.71E-17	<0.01	5.31E-12	<0.01	7.30E-12	<0.01	2.42E-11	<0.01	1.40E-10	<0.01
<b>As (III)</b>	<b>1.66E-22</b>		<b>2.91E-19</b>		<b>4.79E-06</b>		<b>8.28E-06</b>		<b>2.71E-06</b>		<b>3.84E-07</b>	
H <sub>3</sub> AsO <sub>3</sub>	1.66E-22	99.9	2.91E-19	99.9	4.76E-06	99.4	8.27E-06	99.9	2.71E-06	100	3.84E-07	100
H <sub>4</sub> AsO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	1.48E-25	0.09	2.83E-22	0.1	2.51E-10	0.01	4.41E-10	0.01	1.04E-10	<0.01	7.34E-12	<0.01
H <sub>2</sub> AsO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	9.35E-29	<0.01	1.10E-25	<0.01	3.64E-11	<0.01	6.89E-11	<0.01	3.55E-11	<0.01	1.19E-11	<0.01
HAsO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	2.14E-40	<0.01	1.62E-37	<0.01	1.17E-21	<0.01	2.53E-21	<0.01	2.12E-21	<0.01	1.70E-21	<0.01
AsO <sub>3</sub> <sup>3-</sup>					6.79E-33	<0.01	1.74E-32	<0.01	2.45E-32	<0.01	4.81E-32	<0.01
AsS(OH)(HS) <sup>-</sup>					3.08E-08	0.64	6.81E-09	0.08				
As <sub>3</sub> S <sub>4</sub> (HS) <sub>2</sub> <sup>-</sup>					1.88E-13	<0.01	1.84E-15	<0.01				
<b>As (V)</b>	<b>4.53E-07</b>		<b>4.88E-07</b>		<b>1.03E-05</b>		<b>4.96E-05</b>		<b>1.56E-04</b>		<b>2.31E-04</b>	
H <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	3.65E-07	80.66	3.96E-07	81.2	1.02E-05	98.7	4.90E-05	98.8	1.55E-04	99.0	2.29E-04	99.0
H <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub>	8.76E-08	19.34	9.17E-08	18.8	1.14E-07	1.10	5.21E-07	1.05	1.11E-06	0.7	1.48E-06	0.64
HAsO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	3.00E-11	0.01	3.01E-11	0.01	1.73E-08	0.17	9.18E-08	0.19	4.49E-07	0.3	7.70E-07	0.33
AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	1.14E-19	<0.01	9.00E-20	<0.01	1.25E-15	<0.01	7.81E-15	<0.01	6.32E-14	<0.01	4.99E-13	<0.01
<b>Si</b>	<b>8.98E-04</b>		<b>9.60E-04</b>		<b>9.01E-04</b>		<b>9.28E-04</b>		<b>7.16E-04</b>		<b>5.60E-04</b>	
H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>	8.98E-04	100	9.60E-04	100	9.01E-04	100	9.28E-04	100	7.16E-04	100	5.60E-04	100
H <sub>3</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1.06E-10	<0.01	7.71E-11	<0.01	1.48E-09	<0.01	1.68E-09	<0.01	2.06E-09	<0.01	3.90E-09	<0.01
H <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	7.81E-21	<0.01	2.92E-21	<0.01	1.20E-18	<0.01	1.59E-18	<0.01	3.32E-18	<0.01	1.66E-17	<0.01

	Epilimnion		Hypolimnion		Layer A		Layer B		Layer C		Layer D	
	M	%	M	%	M	%	M	%	M	%	M	%
<b>Ca</b>	<b>5.48E-03</b>		<b>7.01E-03</b>		<b>9.24E-03</b>		<b>1.07E-02</b>		<b>1.13E-02</b>		<b>1.28E-02</b>	
Ca <sup>2+</sup>	3.54E-03	64.6	4.58E-03	65.4	5.50E-03	59.6	6.04E-03	56.3	5.99E-03	53.1	6.48E-03	50.5
CaSO <sub>4</sub>	1.92E-03	35.0	2.40E-03	34.3	3.74E-03	40.4	4.69E-03	43.7	5.30E-03	47.0	6.35E-03	49.5
CaHSO <sub>4</sub> <sup>+</sup>	2.01E-05	0.37	2.47E-05	0.35	2.07E-06	0.02	2.65E-06	0.02	2.17E-06	0.02	1.36E-06	0.01
CaOH <sup>+</sup>	2.30E-13	<0.01	2.69E-13	<0.01	5.53E-12	<0.01	5.76E-12	<0.01	7.68E-12	<0.01	1.57E-11	<0.01
<b>Mg</b>	<b>4.95E-03</b>		<b>6.48E-03</b>		<b>8.61E-03</b>		<b>1.08E-02</b>		<b>1.21E-02</b>		<b>1.55E-02</b>	
Mg <sup>2+</sup>	3.02E-03	60.9	4.22E-03	65.2	5.08E-03	59.0	5.92E-03	55.0	6.18E-03	50.9	8.39E-03	54.0
MgSO <sub>4</sub>	1.93E-03	39.1	2.26E-03	34.8	3.53E-03	41.0	4.83E-03	44.9	5.96E-03	49.1	7.13E-03	46.0
MgOH <sup>+</sup>	4.03E-12	<0.01	2.20E-12	<0.01	4.36E-11	<0.01	5.26E-11	<0.01	8.38E-11	<0.01	2.29E-10	<0.01
<b>Na</b>	<b>1.03E-03</b>		<b>1.09E-03</b>		<b>9.11E-04</b>		<b>9.00E-04</b>		<b>1.28E-03</b>		<b>2.50E-03</b>	
Na <sup>+</sup>	1.01E-03	97.2	1.06E-03	97.2	8.71E-04	95.6	8.51E-04	94.5	1.19E-03	93.1	2.28E-03	91.1
NaSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	2.83E-05	2.81	3.09E-05	2.85	3.98E-05	4.37	4.96E-05	5.50	8.80E-05	6.90	2.25E-04	8.97
<b>K</b>	<b>4.77E-05</b>		<b>2.26E-05</b>		<b>2.02E-04</b>		<b>7.15E-05</b>		<b>1.05E-04</b>		<b>1.33E-04</b>	
K <sup>+</sup>	4.59E-05	96.3	2.18E-05	96.5	1.91E-04	94.8	6.68E-05	93.4	9.63E-05	91.8	1.19E-04	89.3
KSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1.77E-06	3.72	7.88E-07	3.49	1.06E-05	5.26	4.72E-06	6.61	8.69E-06	8.28	1.42E-05	10.7
<b>Mn(II)</b>	<b>2.79E-04</b>		<b>3.67E-04</b>		<b>6.80E-04</b>		<b>1.03E-03</b>		<b>1.36E-03</b>		<b>2.09E-03</b>	
Mn <sup>2+</sup>	1.88E-04	67.2	2.56E-04	69.8	4.36E-04	64.2	6.29E-04	60.9	7.86E-04	57.6	1.13E-03	54.0
MnSO <sub>4</sub>	9.16E-05	32.8	1.11E-04	30.2	2.43E-04	35.8	4.04E-04	39.1	5.79E-04	42.4	9.59E-04	46.0
MnOH <sup>+</sup>	1.81E-12	<0.01	1.04E-12	<0.01	2.93E-11	<0.01	4.30E-11	<0.01	8.01E-11	<0.01	2.58E-10	<0.01
Mn(OH) <sub>3</sub> <sup>-</sup>	5.48E-31	<0.01	5.90E-31	<0.01	6.57E-27	<0.01	9.43E-27	<0.01	3.30E-26	<0.01	3.92E-25	<0.01
<b>Mn(III)</b>	<b>1.73E-15</b>		<b>3.58E-17</b>		<b>9.27E-25</b>		<b>2.36E-24</b>		<b>5.92E-24</b>		<b>1.08E-23</b>	
Mn <sup>3+</sup>	1.73E-15	100	3.58E-17	100	9.27E-25	100	2.36E-24	100	5.92E-24	100	1.08E-23	100
<b>Mn(VI)</b>												
MnO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>												
<b>Mn(VII)</b>	<b>4.80E-39</b>											
MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	4.80E-39	100										

	Epilimnion		Hypolimnion		Layer A		Layer B		Layer C		Layer D	
	M	%	M	%	M	%	M	%	M	%	M	%
<b>S(VI)</b>	2.14E-02		2.54E-02		4.57E-02		6.79E-02		9.75E-02		1.54E-01	
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1.19E-02	55.5	1.38E-02	54.3	2.63E-02	57.60	3.76E-02	55.36	5.37E-02	55.07	8.23E-02	53.48
AlSO <sub>4</sub> <sup>+</sup>	2.92E-03	13.6	3.40E-03	13.4	6.42E-03	14.04	1.26E-02	18.59	2.56E-02	26.23	5.29E-02	34.37
MgSO <sub>4</sub>	1.93E-03	9.03	2.40E-03	9.45	3.88E-03	8.49	5.11E-03	7.53	5.96E-03	6.11	8.39E-03	5.45
CaSO <sub>4</sub>	1.92E-03	8.96	2.26E-03	8.87	3.74E-03	8.17	4.83E-03	7.12	5.30E-03	5.43	6.48E-03	4.2
HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	9.68E-04	4.52	1.42E-03	5.57	3.53E-03	7.7	4.69E-03	6.90	3.67E-03	3.77	9.59E-04	0.62
FeSO <sub>4</sub> <sup>+</sup>	8.96E-04	4.18	9.62E-04	3.78	1.15E-03	2.51	1.92E-03	2.83	1.75E-03	1.79	9.12E-04	0.59
Al(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	5.22E-04	2.43	6.44E-04	2.53	2.43E-04	0.53	4.12E-04	0.61	5.79E-04	0.59	6.38E-04	0.41
Fe(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1.11E-04	0.52	1.88E-04	0.74	2.31E-04	0.50	4.04E-04	0.59	5.23E-04	0.54	5.70E-04	0.37
MnSO <sub>4</sub>	9.16E-05	0.43	1.11E-04	0.44	8.05E-05	0.18	1.37E-04	0.20	2.39E-04	0.25	4.11E-04	0.27
ZnSO <sub>4</sub>	7.09E-05	0.33	9.42E-05	0.37	5.48E-05	0.12	1.04E-04	0.15	9.62E-05	0.10	2.25E-04	0.15
NaSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	2.83E-05	0.13	3.56E-05	0.14	3.98E-05	0.09	4.96E-05	0.07	8.80E-05	0.09	6.50E-05	0.04
CuSO <sub>4</sub>	2.58E-05	0.12	3.16E-05	0.12	1.06E-05	0.02	8.76E-06	0.01	1.27E-05	0.01	1.42E-05	0.01
CaHSO <sub>4</sub> <sup>+</sup>	2.01E-05	0.09	3.09E-05	0.12	4.40E-06	0.01	4.72E-06	0.01	8.69E-06	0.01	1.32E-05	0.01
Zn(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	7.09E-06	0.03	2.47E-05	0.10	3.83E-06	0.01	4.64E-06	0.01	5.46E-06	0.01	6.93E-06	<0.01
FeHSO <sub>4</sub> <sup>2+</sup>	6.28E-06	0.03	1.17E-05	0.05	2.07E-06	<0.01	2.65E-06	<0.01	3.13E-06	<0.01	2.21E-06	<0.01
NiSO <sub>4</sub>	2.10E-06	0.01	1.12E-05	0.04	1.93E-06	<0.01	2.65E-06	<0.01	2.20E-06	<0.01	1.36E-06	<0.01
KSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1.77E-06	0.01	1.48E-06	0.01	1.60E-06	<0.01	1.79E-06	<0.01	2.17E-06	<0.01	6.36E-07	<0.01
SrSO <sub>4</sub>	1.39E-06	0.01	8.08E-07	<0.01	5.81E-08	<0.01	7.85E-07	<0.01	6.96E-07	<0.01	4.97E-07	<0.01
FeSO <sub>4</sub>	7.60E-07	<0.01	7.88E-07	<0.01	5.37E-08	<0.01	1.91E-07	<0.01	8.83E-08	<0.01	9.88E-08	<0.01
AlHSO <sub>4</sub> <sup>2+</sup>	6.69E-07	<0.01	7.36E-07	<0.01	4.67E-08	<0.01	7.42E-08	<0.01	4.46E-08	<0.01	4.15E-08	<0.01
LiSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	5.86E-07	<0.01	6.69E-07	<0.01	6.59E-09	<0.01	5.12E-08	<0.01	3.91E-08	<0.01	4.09E-08	<0.01
PbSO <sub>4</sub>	9.03E-08	<0.01	4.50E-07	<0.01	6.07E-09	<0.01	3.80E-08	<0.01	2.44E-08	<0.01	3.07E-08	<0.01
CdSO <sub>4</sub>	4.25E-08	<0.01	8.51E-08	<0.01	3.89E-09	<0.01	1.23E-08	<0.01	2.32E-08	<0.01	2.97E-08	<0.01
BaSO <sub>4</sub>	2.51E-08	<0.01	5.09E-08	<0.01	3.15E-09	<0.01	1.03E-08	<0.01	1.66E-08	<0.01	1.21E-08	<0.01
UO <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.35E-08	<0.01	2.10E-08	<0.01	8.03E-10	<0.01	6.21E-09	<0.01	1.46E-08	<0.01	4.84E-09	<0.01
FeHSO <sub>4</sub> <sup>+</sup>	8.99E-09	<0.01	1.58E-08	<0.01	6.60E-10	<0.01	3.22E-09	<0.01	3.91E-09	<0.01	1.19E-09	<0.01
Pb(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	5.79E-09	<0.01	8.41E-09	<0.01	1.81E-12	<0.01	2.36E-09	<0.01	1.68E-09	<0.01	7.63E-10	<0.01
Cd(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	5.73E-09	<0.01	6.33E-09	<0.01	1.03E-20	<0.01	1.87E-09	<0.01	1.57E-11	<0.01	1.71E-11	<0.01
UO <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	1.58E-09	<0.01	1.77E-09	<0.01	4.93E-22	<0.01	1.04E-09	<0.01	5.33E-22	<0.01	9.76E-24	<0.01
Ni(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1.39E-09	<0.01	5.56E-10	<0.01	<0.01	<0.01	5.99E-12	<0.01	1.84E-23	<0.01	2.66E-25	<0.01
U(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	3.50E-34	<0.01	9.46E-31	<0.01	<0.01	<0.01	9.25E-21	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
USO <sub>4</sub> <sup>2+</sup>	1.64E-35	<0.01	5.75E-32	<0.01	<0.01	<0.01	3.79E-22	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01

	Epilimnion		Hypolimnion		Layer A		Layer B		Layer C		Layer D	
	M	%	M	%	M	%	M	%	M	%	M	%
<b>Fe(II)</b>	2.32E-06		1.18E-04		1.78E-02		3.22E-02		6.01E-02		1.15E-01	
Fe <sup>2+</sup>	1.56E-06	66.9	8.18E-05	69.4	1.14E-02	64.0	1.95E-02	60.7	3.45E-02	57.4	6.18E-02	53.9
FeSO <sub>4</sub>	7.60E-07	32.7	3.56E-05	30.2	6.42E-03	36.0	1.26E-02	39.3	2.56E-02	42.6	5.29E-02	46.1
FeHSO <sub>4</sub> <sup>+</sup>	8.99E-09	0.39	4.50E-07	0.38	4.40E-06	0.02	8.76E-06	0.03	1.27E-05	0.02	1.32E-05	0.01
FeOH <sup>+</sup>	1.86E-13	<0.01	4.40E-12	<0.01	1.02E-08	<0.01	1.76E-08	<0.01	4.59E-08	<0.01	1.82E-07	<0.01
Fe(OH) <sub>2</sub>	8.12E-22	<0.01	7.86E-21	<0.01	3.18E-16	<0.01	5.82E-16	<0.01	2.35E-15	<0.01	2.18E-14	<0.01
Fe(OH) <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2.45E-29	<0.01	2.05E-28	<0.01	1.71E-22	<0.01	3.35E-22	<0.01	2.06E-21	<0.01	4.35E-20	<0.01
Fe(HS) <sub>2</sub>					2.22E-10	<0.01	4.25E-11	<0.01				
Fe(HS) <sub>3</sub> <sup>-</sup>					2.36E-16	<0.01	1.65E-17	<0.01				
<b>Fe(III)</b>	1.18E-03		1.82E-03		1.41E-08		4.21E-08		2.11E-07		1.20E-06	
FeSO <sub>4</sub> <sup>+</sup>	8.96E-04	75.7	1.42E-03	77.8	3.89E-09	27.6	1.23E-08	29.3	4.46E-08	21.2	9.88E-08	8.25
Fe(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1.11E-04	9.42	1.88E-04	10.3	8.03E-10	5.71	3.22E-09	7.65	1.46E-08	6.93	4.15E-08	3.46
FeOH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1.05E-04	8.91	1.04E-04	5.68	4.00E-09	28.5	1.16E-08	27.4	5.49E-08	26.1	8.16E-07	68.1
Fe <sup>3+</sup>	4.82E-05	4.07	8.98E-05	4.93	2.00E-10	1.42	5.61E-10	1.33	1.77E-09	0.84	3.35E-09	0.28
Fe(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1.31E-05	1.10	1.12E-05	0.62	5.17E-09	36.8	1.44E-08	34.2	9.47E-08	44.9	2.36E-07	19.7
FeHSO <sub>4</sub> <sup>2+</sup>	6.28E-06	0.53	8.11E-06	0.45	1.81E-12	0.01	5.99E-12	0.01	1.57E-11	0.01	1.71E-11	<0.01
Fe <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> <sup>4+</sup>	1.46E-06	0.12	2.26E-06	0.12	4.87E-15	<0.01	4.57E-14	<0.01	1.08E-12	<0.01	1.79E-11	<0.01
Fe <sub>3</sub> (OH) <sub>4</sub> <sup>5+</sup>	1.98E-08	<0.01	4.94E-08	<0.01	1.02E-19	<0.01	3.00E-18	<0.01	4.86E-16	<0.01	6.48E-14	<0.01
Fe(OH) <sub>3</sub>	9.04E-10	<0.01	3.44E-10	<0.01	3.94E-12	0.03	1.12E-11	0.03	1.08E-10	0.05	1.99E-09	0.17
Fe(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	6.50E-16	<0.01	1.61E-16	<0.01	3.72E-17	<0.01	1.16E-16	<0.01	1.77E-15	<0.01	7.89E-14	<0.01
<b>Zn</b>	1.87E-04		2.53E-04		5.68E-04		9.85E-04		1.25E-03		1.58E-03	
Zn <sup>2+</sup>	1.09E-04	58.3	1.47E-04	58.2	2.78E-04	48.8	4.35E-04	44.1	4.88E-04	39.0	5.27E-04	33.4
ZnSO <sub>4</sub>	7.09E-05	37.9	9.42E-05	37.2	2.31E-04	40.6	4.12E-04	41.8	5.23E-04	41.8	6.38E-04	40.5
Zn(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	7.09E-06	3.79	1.17E-05	4.64	5.48E-05	9.64	1.37E-04	13.9	2.39E-04	19.1	4.11E-04	26.1
ZnOH <sup>+</sup>	4.53E-11	<0.01	2.73E-11	<0.01	8.47E-10	<0.01	1.34E-09	<0.01	2.20E-09	<0.01	5.18E-09	<0.01
Zn(OH) <sub>2</sub>	3.08E-16	<0.01	3.47E-16	<0.01	2.07E-13	<0.01	3.03E-13	<0.01	6.32E-13	<0.01	2.54E-12	<0.01
Zn(OH) <sub>3</sub> <sup>-</sup>	8.04E-25	<0.01	8.55E-25	<0.01	1.05E-20	<0.01	1.63E-20	<0.01	5.09E-20	<0.01	4.46E-19	<0.01
Zn(OH) <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1.52E-34	<0.01	1.56E-34	<0.01	4.28E-29	<0.01	7.31E-29	<0.01	3.50E-28	<0.01	6.75E-27	<0.01
Zn(HS) <sub>2</sub>					5.26E-06	0.93	9.25E-07	0.09				
Zn(HS) <sub>3</sub> <sup>-</sup>					7.42E-13	<0.01	4.78E-14	<0.01				

	Epilimnion		Hypolimnion		Layer A		Layer B		Layer C		Layer D	
	M	%	M	%	M	%	M	%	M	%	M	%
<b>Cu(I)</b>	8.36E-17		1.61E-15		1.05E-09		4.97E-10		3.37E-10			
Cu <sup>+</sup>	8.36E-17		1.61E-15		1.05E-09		4.97E-10		3.37E-10			
<b>Cu(II)</b>	7.13E-05	100.0	8.79E-05	100.0	2.38E-06	100.0	1.44E-06	100.0	9.65E-07	100.0		
Cu <sup>2+</sup>	4.55E-05	63.8	5.63E-05	64.0	9.43E-07	39.6	7.40E-07	51.5	4.97E-07	51.5		
CuSO <sub>4</sub>	2.58E-05	36.2	3.16E-05	36.0	7.85E-07	32.9	6.96E-07	48.4	4.69E-07	48.5		
CuOH <sup>+</sup>	1.86E-10	<0.01	2.08E-10	<0.01	5.78E-11	<0.01	6.13E-11	<0.01	7.44E-11	0.01		
Cu(OH) <sup>2</sup>	2.14E-13	<0.01	2.20E-13	<0.01	1.09E-12	<0.01	1.59E-12	<0.01	3.75E-12	<0.01		
Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	1.99E-14	<0.01	1.01E-14	<0.01	8.87E-16	<0.01	1.15E-15	<0.01	2.02E-15	<0.01		
Cu(OH) <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.06E-23	<0.01	1.03E-23	<0.01	1.12E-21	<0.01	2.44E-21	<0.01	1.25E-20	<0.01		
Cu(OH) <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2.52E-33	<0.01	2.37E-33	<0.01	6.31E-30	<0.01	2.11E-29	<0.01	2.39E-28	<0.01		
Cu(HS) <sub>3</sub> <sup>-</sup>					6.54E-07	27.5						
<b>S(II)</b>					1.260E-05		4.057E-06					
H <sub>2</sub> S					7.295E-06	57.91	2.43E-06	59.9				
Zn(HS) <sub>2</sub>					5.261E-06	41.76	9.25E-07	22.8				
AsS(OH)(HS) <sup>-</sup>					3.076E-08	0.24	6.81E-09	0.17				
HS <sup>-</sup>					9.786E-09	0.08	3.59E-09	0.09				
Pb(HS) <sub>2</sub>					8.734E-10	0.01	3.54E-10	0.01				
Fe(HS) <sub>2</sub>					2.215E-10	<0.01	4.25E-11	<0.01				
Zn(HS) <sub>3</sub> <sup>-</sup>					7.424E-13	<0.01	4.78E-14	<0.01				
As <sub>3</sub> S <sub>4</sub> (HS) <sub>2</sub> <sup>-</sup>					1.878E-13	<0.01	1.84E-15	<0.01				
S <sub>5</sub> <sup>2-</sup>					2.551E-14	<0.01	1.02E-14	<0.01				
S <sub>6</sub> <sup>2-</sup>					2.202E-14	<0.01	8.32E-15	<0.01				
S <sub>4</sub> <sup>2-</sup>					1.554E-14	<0.01	6.27E-15	<0.01				
Fe(HS) <sub>3</sub> <sup>-</sup>					2.355E-16	<0.01	1.65E-17	<0.01				



# Annex II

**Additional information on the chemical composition of the mineralization and host rocks from Cueva de la Mora taken from Sánchez-España (2000).**





**Table 1-Annex II.** Main components of different volcanic rock samples from Cueva de la Mora Mine.

		SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
		%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Dacitic rock	CM-4	67.69	0.34	17.83	2.47	0.01	0.69	0.03	0.47	4.7	0.04
Dacitic roc	CM-8	67.72	0.26	13.62	2.53	0.01	0.62	0.07	1.82	6.72	0.11
Rhyolite	CM-4	72.89	0.33	16.71	0.44	0.01	0.74	0.01	0.43	4.73	0.02
Rhyolite	CM-8	65.59	0.27	18.02	2.95	0.04	5.97	0.31	2.52	0.99	0.02
Rhyolite	CM-23	62.16	0.28	17.23	3.49	0.2	4.88	0.98	0.75	5.72	0.05
Black shales	BSH7	72.19	0.50	11.27	5.19	0.20	2.47	0.02	0.03	3.45	0.05
Black shales	BSH8	70.32	0.49	10.65	5.59	0.22	2.54	0.01	0.04	3.05	0.05
Black shales	BSH9	73.32	0.43	9.693	4.89	0.03	1.54	0.03	0.03	3.44	0.09
Black shales	BSH10	70.11	0.40	11.252	5.28	0.06	2.31	0.04	0.03	3.59	0.06

**Table 2-Annex II.** Traces content of different volcanic rock samples from Cueva de la Mora Mine.

		As	Ba	Co	Cr	Cs	Cu	F	Ni	Pb	Rb	S	Sn	Sr	V	Y	Zn	Zr	Ga	Th	La	Ce	Hf	Nd	Nb
		ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Dacitic rock	CM-4	136	2427	35	6	3	37	920	0	1657	133	1686	12	39	29	17	78	324	37	0	37	522	13	77	37
Dacitic roc	CM-8	243	581	39	4	15	139	659	3	27	153	10681	1	36	23	53	17	172	19	12	36	113	3	40	36
Rhyolite	CM-4	73	2442	35	12	3	37	1056	1	1538	151	1851	6	39	30	14	76	316	51	6	24	173		63	7
Rhyolite	CM-8	109	418	10	17	0	3	2852	9	16	31	654	0	139	15	135	356	363	26	12	66	162		61	24
Rhyolite	CM-23	32	616	16	4	42	18	2655	14	13	301	112	2	101	24	76	125	355	26	11	47	117		45	18
Black shales	BSH7	114	292	10	90	6	128	403	20	21	124	2082	2	14	134	8	74	97	17	7	42	73	-16	31	17
Black shales	BSH8	115	264	8	89	-12	60	317	24	17	110	2555	-5	13	129	5	68	92	17	5	40	71	-15	30	9
Black shales	BSH9	236	262	22	75	-6	42	661	7	44	134	6075	-5	12	109	7	37	86	16	9	41	69	-15	29	18
Black shales	BSH10	126	288	24	69	1	70	682	51	10	140	824	-4	11	110	12	85	88	16	7	28	58	-17	26	5

**Table 3-Annex II.** Chemical composition of banded polymetallic facies (CM10) and pyritic massive facies (CM11, CM14, CM16 and CM17) from Cueva de la Mora Mine.

	<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>TiO<sub>2</sub></b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>MnO</b>	<b>MgO</b>	<b>CaO</b>	<b>S</b>	<b>Ba</b>	<b>Sr</b>	<b>As</b>	<b>Sb</b>	<b>Pb</b>	<b>Zn</b>	<b>Cu</b>	<b>Sn</b>	<b>Ag</b>	<b>Au</b>	<b>Bi</b>	<b>Hg</b>	<b>Ni</b>	<b>Co</b>	<b>Cd</b>
	%	%	%	%	%	%	%	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
<b>CM10</b>	9.79	2.76	11.66	0.04	0.38	0.66	25.83	203	14	4770	4410	228000	305000	19400	1	435	508	1	170360	2	15	780	
<b>CM11</b>	6.92	0.02	50.25	0.26	0.35	7.01	34.98	620	29	5040	68	512	1204	4900	86	4	5	14	1442	2	173	16	
<b>CM14</b>	0.97	0.37	46.56	0	0.02	0.31	41.51	6960	55	1900	150	820	12500	83900	30	39	1310	183	11290	13	349	37	
<b>CM16</b>	0.16	0.04	50.55	0.03	0.03	0.05	39.8	34	0	10600	273	1020	3430	15400	19	9	0	46	3397	2	121	8	
<b>CM17</b>	1.32	0.02	56.79	0	0.03	0.52	40.22	8660	73	5110	131	2700	6260	8020	8	10	93	28	4372	2	50	19	

**Table 4-Annex II.** Chemical composition of selected pyritic samples from Cueva de la Mora Mine.

	<b>S</b>	<b>Fe</b>	<b>Bi</b>	<b>Ni</b>	<b>Co</b>	<b>Ag</b>	<b>As</b>	<b>Au</b>	<b>Cu</b>	<b>Mn</b>	<b>Cd</b>	<b>Hg</b>	<b>Ge</b>	<b>Zn</b>	<b>Total</b>
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
<b>CM-10</b>	53.82	47.19	0.04	0.03	0.04	0.00	0.00	0.00	0.04	0.04	0.00	0.00	0.01	0.00	101.12
<b>CM-10n</b>	52.92	47.50	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.22	0.02	0.00	0.00	0.00	0.06	100.70
<b>CM-10o</b>	53.11	47.65	0.21	0.01	0.04	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.21	101.02

**Table 5-Annex III.** Chemical composition of selected sphalerites from Cueva de la Mora Mine.

	<b>S</b>	<b>Mn</b>	<b>Fe</b>	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>	<b>Cd</b>	<b>Hg</b>	<b>% Total</b>	<b>% FeS</b>
	%	%	%	%	%	%	%	%	%
<b>CM-10</b>	33.54	0.03	0.32	0.06	66.17	0.29	0.00	100.41	0.50
<b>CM-10</b>	33.50	0.00	0.23	0.16	66.14	0.22	0.00	100.25	0.36
<b>CM-10</b>	33.04	0.03	0.34	0.01	66.51	0.08	0.00	100.06	0.54
<b>CM-10</b>	33.23	0.05	0.31	0.05	66.44	0.17	0.09	100.34	0.49
<b>CM-10</b>	32.93	0.09	0.32	0.03	66.41	0.23	0.04	100.50	0.50
<b>CM-10</b>	33.22	0.06	0.29	0.05	66.77	0.15	0.00	100.54	0.46
<b>CM-10</b>	33.34	0.04	0.30	0.02	67.02	0.13	0.00	100.85	0.47

**Table 6-Annex III.** Chemical composition of selected sulfosalts from Cueva de la Mora Mine.

	<b>S</b>	<b>Fe</b>	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>	<b>As</b>	<b>Ag</b>	<b>Sn</b>	<b>Sb</b>	<b>Hg</b>	<b>Pb</b>	<b>Bi</b>	<b>Total</b>
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
CM-10a	27.03	1.74	41.12	6.46	13.04	0.65	0.04	9.49	0	0	0	99.57
CM-10b	26.8	1.56	40.58	6.67	10.98	0.84	0	11.51	0.02	0	0.12	99.08
CM-10c	27.02	1.56	40.74	6.51	11.16	0.82	0.05	10.84	0	0	0	98.69
CM-10d	27.35	1.63	40.7	6.88	11.75	0.78	0.08	11.01	0	0	0.13	100.32
CM-10e	26.81	1.6	40.47	6.47	12.17	0.73	0.08	11.06	0	0	0.03	99.41
CM-10f	27.07	1.63	40.75	6.54	11.68	0.65	0.09	10.75	0	0	0.17	99.33
CM-10g	27.22	1.82	40.8	6.29	11.67	0.85	0.05	10.66	0	0	0	99.35
CM-10h	26.67	1.62	40.64	6.6	12.51	0.76	0.01	10.68	0.04	0.01	0.07	99.62
CM-10i	26.83	1.71	40.62	6.4	12.2	0.79	0.02	10.8	0	0	0.11	99.48
CM-10j	26.83	1.56	40.51	6.67	11.39	0.8	0.09	12.01	0.21	0	0	100.07
CM-10k	26.86	2.15	40.49	6.72	10.74	0.87	0.03	11.11	0	0	0.04	99.02
CM-10l	26.86	2.27	40.35	5.75	10.92	0.84	0.01	11.16	0	0	0	98.15
CM-10m	26.87	2.08	40.05	5.97	12.18	0.7	0.08	10.78	0	0	0.03	98.75
CM-10p	27.07	1.86	40.62	7.05	12.79	0.91	0	10.44	0	0	0.06	100.82
CM-10	27.57	1.65	41.19	6.7	12.22	n.a.	0	10.17	0	0	0.11	99.5
CM-10	27.58	1.89	41.02	6.67	13.35		0.04	10.19	0.04	0	0	100.74
CM-10	27.09	2.02	40.97	6.22	11.73		0.03	9.91	0.03	0	0.04	97.97
CM-10	27.4	1.99	41.6	6.07	14.13		0.02	9.04	0	0	0	100.25
CM-10	27.08	1.92	41.17	6.11	12.4		0	9.7	0.02	0.01	0.11	98.38
CM-10	27.41	1.77	41.3	6.41	11.13		0	10.1	0	0	0.03	98.12
CM-10	26.93	1.86	40.51	6.35	12.01		0.05	10.34	0.05	0	0.04	98.05
CM-10	26.93	1.86	40.51	6.35	12.01		0.08	10.34	0.08	0	0	98.08

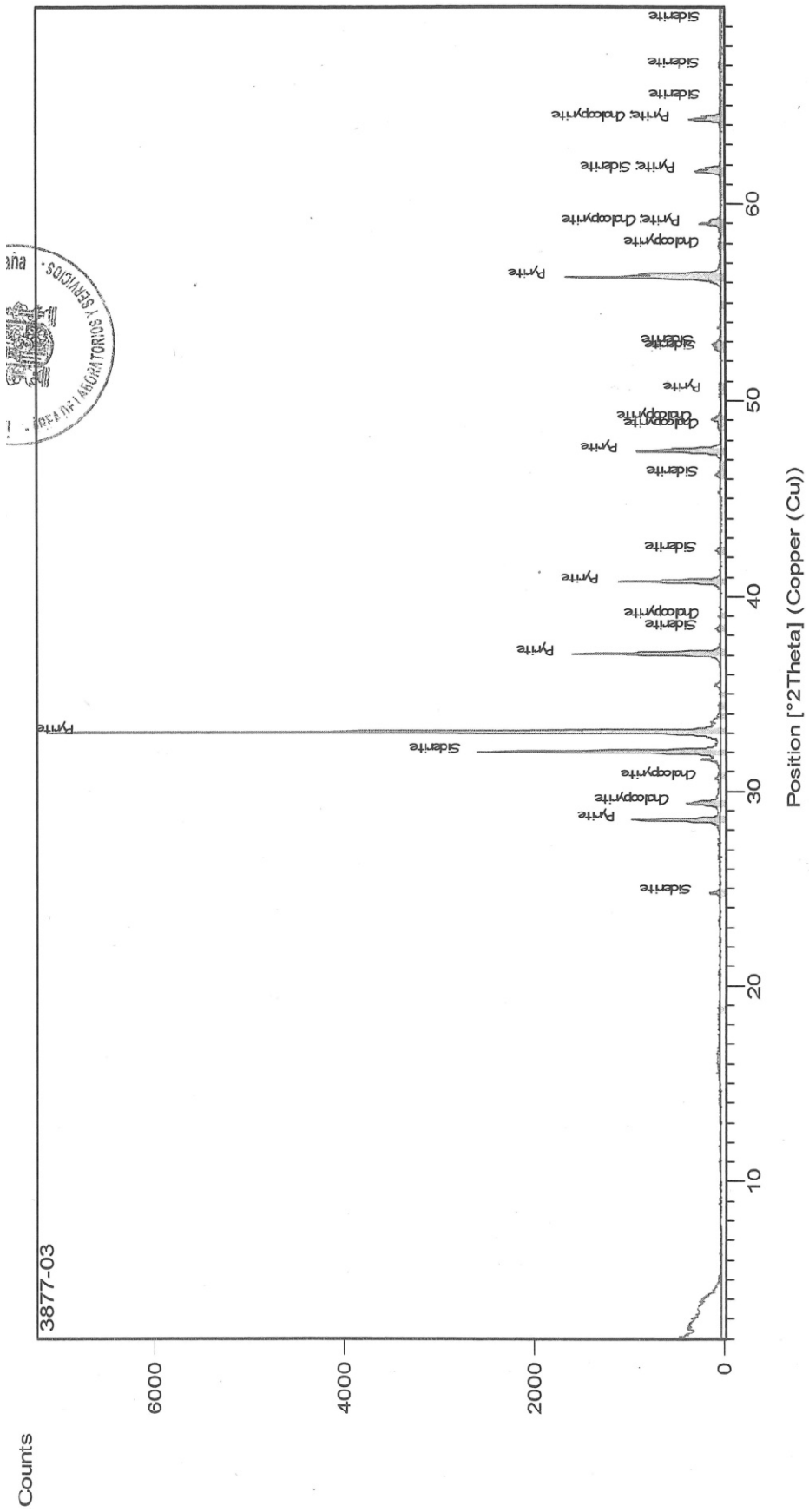


# **Annex III**

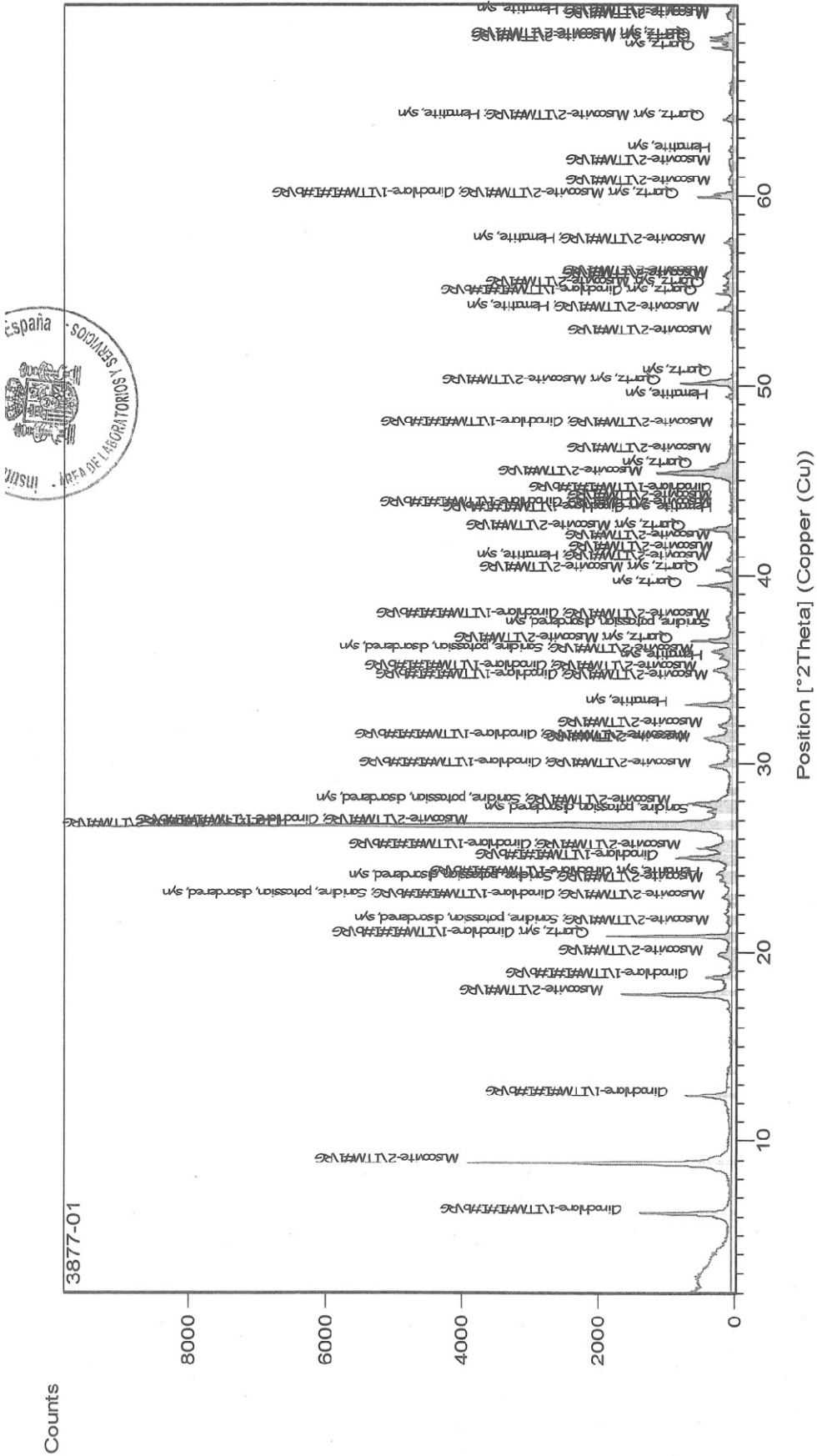
**X-ray diffraction analysis of different lithologies  
from Cueva de la Mora mine**



# Pyrite



# Rhyolite









# Annex IV

Papers published on international journals related with this thesis:

- Sánchez-España, J., Yusta, I., Diez-Ercilla, M., 2011. Schwertmannite and hydrobasaluminite: A re-evaluation of their solubility and control on the iron and aluminium concentration in acidic pit lakes. *Applied Geochemistry* 26, 1752–1774.
- Wendt-Potthoff, K., Koschorreck, M., Diez-Ercilla, M., Sánchez-España, J., 2012. Microbial activity and biogeochemical cycling in a nutrient-rich meromictic acid pit lake. *Limnologica* 42, 175–188.
- Sánchez-España, J., Diez-Ercilla, M., Pérez-Cerdán, F., Yusta, I., Boyce, A.J., 2014. Hydrological investigation of a multi-stratified pit lake using radioactive and stable isotopes combined with hydrometric monitoring. *Journal of Hydrology* 511, 494–508.
- Diez-Ercilla, M., Sánchez-España, J., Yusta, I., Wendt-Potthoff, K., Koschorreck, M., 2014. Formation of biogenic sulphide in the water column of an acidic pit lake: biogeochemical controls and effects on trace metal dynamics. *Biogeochemistry* 121 (3), 519-536.





## Schwertmannite and hydrobasaluminite: A re-evaluation of their solubility and control on the iron and aluminium concentration in acidic pit lakes

Javier Sánchez-España<sup>a,\*</sup>, Iñaki Yusta<sup>b</sup>, Marta Diez-Ercilla<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Unidad de Mineralogía e Hidrogeoquímica Ambiental (UMHA), Instituto Geológico y Minero de España (IGME), Ríos Rosas, 23, 28003 Madrid, Spain

<sup>b</sup> Unidad de Mineralogía e Hidrogeoquímica Ambiental (UMHA), Departamento de Mineralogía y Petrología, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco (UPV/EHU), Apdo. 644, E-48080 Bilbao, Spain

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 29 July 2010

Accepted 15 June 2011

Available online 26 June 2011

Editorial handling by R. Fuge

### ABSTRACT

The solubility of schwertmannite and hydrobasaluminite and their control on the concentration of Fe(III) and Al in acid-sulfate aqueous systems has been re-examined through a series of titration experiments with waters from two acidic pit lakes (Cueva de la Mora and San Telmo) from the Iberian Pyrite Belt in SW Spain. The work also includes a microscopic study (SEM-EDS) of natural Fe(III) precipitates found in the water column of both lakes. The microscopic study of natural precipitates confirms that schwertmannite constitutes a major control of Fe<sup>3+</sup> concentration in the lakes at pH ~ 3.0, whereas jarosite may also be abundant at near-surface conditions and is typical of low pH (<2.5). Goethite is eventually found, although it basically results from ageing of less stable precursor phases. The titration study comprised chemical analysis of waters sampled at increments of 0.2 pH units in the pH range 2.6–10.0, along with chemical (ICP-AES, XRF) and mineralogical (XRD, SEM, EDS, TEM) analysis of the resulting precipitates at different pH values (3.5, 4.5, 4.8, 5.2). The experimental results indicate that the precipitation of a highly hydrated schwertmannite (with empirical formula Fe<sub>8</sub>O<sub>8</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>x</sub>(OH)<sub>y</sub>·nH<sub>2</sub>O, where x = 1.4–1.5, y = 5.0–5.2, and n = 13–17) strongly buffers the solutions in the pH range of 3.0–3.5 and appears to control the aqueous concentration of Fe<sup>3+</sup> up to pH ~ 5. Precipitation of Al<sup>3+</sup> also constitutes an important buffering system at pH 4.2–4.7 and is controlled by the formation of poorly crystalline hydrobasaluminite (with empirical formula Al<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>)(OH)<sub>10</sub>·15H<sub>2</sub>O), which is highly unstable in low relative humidity conditions and tends to dehydrate to basaluminite (Al<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>1.2</sub>(OH)<sub>9.6</sub>·9–10H<sub>2</sub>O). Removal rates for Fe<sup>3+</sup> and Al<sup>3+</sup> by precipitation of these two minerals approached 96–98% at pH 3.5 and 5.2, respectively. The obtained compositional stoichiometries, along with computation of the activities of Fe<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and H<sup>+</sup> in solution, allowed the calculation of ionic activity products (log IAP) and solubility product constants (log K<sub>sp</sub>) for the precipitating phases. The solubility product constants have been deduced by two independent approaches. The first one averages ionic activity products obtained for a given pH range, whereas the second one deduces log K<sub>sp</sub> values from linear regression lines in ion activity–pH plots. Both methods tend to converge and give log K<sub>sp</sub> = 18.8 ± 1.7 for schwertmannite, and log K<sub>sp</sub> = 23.9 ± 0.7 for hydrobasaluminite. In the pH range 5–9, the results are compatible with additional solubility controls from ferrihydrite and an amorphous to nano-crystalline Al(OH)<sub>3</sub> phase on the aqueous concentrations of Fe and Al, respectively, although formation of these latter compounds could not be demonstrated. The present work confirms the results originally obtained for schwertmannite solubility and reports a reliable solubility product constant for freshly precipitated hydrobasaluminite. Integration of the resulting log K<sub>sp</sub> values in the MINTEQ.V4 database and the PHREEQCI geochemical modeling program provides a precise description of the geochemical behaviour of Fe and Al in these acidic pit lakes.

© 2011 Elsevier Ltd. All rights reserved.

## 1. Introduction

### 1.1. Background and scope

A careful characterization of the Fe<sup>III</sup> and Al compounds (oxyhydroxides, oxy-hydroxysulfates) that commonly form in aqueous

systems affected by mine-related pollution (acid mine drainage, acidic mine pit lakes) is fundamental to understanding many biogeochemical processes. The most typical minerals are schwertmannite, jarosite and ferrihydrite in Fe<sup>III</sup>-bearing systems (hereafter, Fe<sup>III</sup> denotes total ferric iron, whereas Fe<sup>3+</sup> represents the free aqueous ion) and basaluminite/hydrobasaluminite in Al-bearing systems (Nordstrom and Alpers, 1999; Bigham and Nordstrom, 2000). (Note that basaluminite is a microcrystalline variety of felsöbányaite, Farkas and Pertlik, 1997; Jambor et al., 1998;

\* Corresponding author.

E-mail address: [j.sanchez@igme.es](mailto:j.sanchez@igme.es) (J. Sánchez-España).



## Microbial activity and biogeochemical cycling in a nutrient-rich meromictic acid pit lake

Katrin Wendt-Potthoff<sup>a,\*</sup>, Matthias Koschorreck<sup>a</sup>, Marta Diez Ercilla<sup>b</sup>, Javier Sánchez España<sup>b</sup>

<sup>a</sup> UFZ Helmholtz Centre for Environmental Research, Brückstr. 3a, D-39114 Magdeburg, Germany

<sup>b</sup> Instituto Geológico y Minero de España (IGME), Alenza, 1, 28003 Madrid, Spain

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 29 December 2010

Received in revised form 7 October 2011

Accepted 24 October 2011

#### Keywords:

Meromixis

Pit lake

Sulphate reduction

Iron reduction

Sediment

Bacteria

Nutrients

### ABSTRACT

Microbial activity, abundance and biomass, and biogeochemical cycling of iron, sulphur and carbon were studied in the extremely acidic (pH 2.5–4.3), meromictic, nutrient-rich pit lake Cueva de la Mora in Spain. The goal was to find out (1) if the relatively high nutrient content influenced plankton abundance in the water column and alkalinity-producing microbial processes in the sediments compared to other acid pit lakes, and (2) if sediments in the shallow, mixed and the deep, stagnant parts of the lake exhibited differences in microbial activities and geochemical sediment composition related to meromixis. We hypothesised that redox cycling was more intense in the mixed part and higher amounts of reduced components would accumulate in the stagnant part. Especially phytoplankton biomass, CO<sub>2</sub> production, and sulphate reduction were indeed higher than reported from typical acid pit lakes and were rather within the range of neutral or weakly acidic lakes, which can be attributed to the relatively high nutrient contents of Cueva de la Mora. Even in the monimolimnion, anaerobic processes occurred mainly in the sediments. Sediments from the mixed and stagnant parts of the lake differed markedly in their biogeochemistry. Mixolimnetic sediments showed high iron and sulphate reduction rates, and they appeared to undergo substantial recycling, as supported by reactive Fe, relation between gross sulphate reduction rate and net accumulation of reduced sulphur, and viable counts of iron and sulphur bacteria. Monimolimnetic sediments exhibited lower anaerobic microbial activities, and surprisingly they accumulated more Fe(II) than mixolimnetic sediments, but less reduced sulphur and carbon. This might be explained by a strong separation of the two water bodies, resulting in comparably less input of energy (light) and allochthonous matter into the monimolimnion. Regarding the total extent of alkalinity-generating microbial processes, their net effect is not sufficient to neutralise the lake within decades.

© 2011 Elsevier GmbH. All rights reserved.

### Introduction

Most biogeochemical processes that lead to special chemical conditions in meromictic lakes are also relevant for element cycling in holomictic lakes, although in the latter case these processes are much more difficult to study due to fast recycling of reaction products (Hongve, 1997). Due to their morphometry and special history, meromixis is often reported from pit lakes (Boehrer and Schultze, 2006). Pit lakes form in remaining voids after opencast mining of lignite or metals. Due to oxidation of sulphide minerals in adjacent rocks or dumps, their waters are often strongly acidic (pH < 4) and rich in sulphate, iron and other metals (Geller et al., 1998; Castendyk and Eary, 2009). Due to the acid pH, carbon is dissolved as CO<sub>2</sub> in the waters and tends to gas out. This process is intensified by photoreduction of ferric iron coupled with photo-oxidation of organic matter (Herzsprung et al., 1998; Sánchez España et al.,

2008), so phytoplankton might become carbon-limited near the lake surface (Tittel et al., 2005). In addition, the high iron content of pit lakes waters leads to precipitation and sedimentation of ferric minerals, which adsorb phosphorus, thereby removing it from the water column. As a consequence, most acid pit lakes are oligotrophic (Kleeberg and Grüneberg, 2005). There are studies indicating that these limitations are more inhibitory to colonisation and productivity of acid lakes than the extremely low pH itself (Woelfl et al., 2000; Wendt-Potthoff and Koschorreck, 2002). We therefore hypothesise that an acid pit lake with high nutrient levels may develop higher phytoplankton densities, and consequently generate more easily degradable organic carbon compared to a nutrient-poor lake. This organic carbon will then fuel more intense heterotrophic microbial processes such as sulphate reduction in the sediments, thereby also replenishing the inorganic carbon pool of the mixed surface layer.

Microbes of the iron and sulphur cycle do not only colonise extremely acidic environments, but their metabolic activity shapes these habitats. Of special importance in moderate-temperature environments are the iron oxidisers *Leptospirillum ferrooxidans*,

\* Corresponding author. Tel.: +49 391 8109810; fax: +49 341 459810.  
E-mail address: [katrin.wendt-potthoff@ufz.de](mailto:katrin.wendt-potthoff@ufz.de) (K. Wendt-Potthoff).



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Hydrology

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/jhydrol](http://www.elsevier.com/locate/jhydrol)

## Hydrological investigation of a multi-stratified pit lake using radioactive and stable isotopes combined with hydrometric monitoring



Javier Sánchez-España<sup>a,\*</sup>, Marta Diez Ercilla<sup>a</sup>, Fernando Pérez Cerdán<sup>a</sup>, Iñaki Yusta<sup>b</sup>, Adrian J. Boyce<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Instituto Geológico y Minero de España (IGME), c/Calera 1, 28760 Tres Cantos, Madrid, Spain

<sup>b</sup> Departamento de Mineralogía y Petrología, Universidad del País Vasco, Apdo. 644, E-48080 Bilbao, Spain

<sup>c</sup> Scottish Universities Environmental Research Centre, East Kilbride G75 0QF, Scotland, UK

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 22 March 2013

Received in revised form 17 October 2013

Accepted 1 February 2014

Available online 10 February 2014

This manuscript was handled by Laurent Charlet, Editor-in-Chief, with the assistance of Tamotsu Kozaki, Associate Editor

#### Keywords:

Pit lake

Acid mine water

Stratification

Groundwater dynamics

Flooding history

Stable isotopes

### SUMMARY

The internal configuration and hydrological dynamics of meromictic pit lakes is often complex and needs to be studied by different tools including stable and radiogenic isotopes. This study combines a multi-isotopic approach ( $^3\text{H}_w$ ,  $\delta^2\text{H}_w$ ,  $\delta^{18}\text{O}_w$ ,  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ ) with meteorological, hydrological and hydrochemical monitoring to deduce the flooding history and hydrological dynamics of a meromictic and deeply stratified pit lake (Cueva de la Mora mine, SW Spain). The mine system is complex and includes horizontal galleries, shafts and large rooms physically connected to the mine pit. Specific conductance and temperature profiles obtained in the pit lake draw a physical structure with four monimolimnetic sub-layers of increasing density with depth. This characteristic stratification with m-scale layers separated by sharp transitional zones is rather unusual in other pit lakes and in most natural lakes. Tritium abundance in the different layers indicates that the deep lake water entered the pit basin between 1971 and 1972 which is coincident with the dates of mine closure. The oxygen and deuterium isotope composition of the different layers describes a marked and stable stratification, with an increasing evaporative influence towards the lake surface and a minimal influence of groundwater flow on the structure and composition of the monimolimnion. This study reveals that the initial stages of flooding (via influx of metal- and sulfate-loaded mine drainage from underlying galleries at different depths) may be essential to imprint a layered physical structure to pit lakes which would be very difficult to explain merely by physical processes. After reaching its present water level and morphology, the monimolimnion of this pit lake seems to have remained essentially isolated and chemically unmodified during decades.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

Pit lakes are a very special case of artificial lake formed after the abandonment and later flooding of open-pit mines by the influx of different waters (e.g., groundwater, precipitation, surface runoff, river water, acid mine drainage from adjacent mine galleries; Geller et al., 1998). Due to strong density gradients provoked by the elevated sulfate and metal contents of mine water input at depth, and also to their high depth to surface ratio (which normally exceeds those found in natural lakes) circulation currents cannot reach the bottom and these lakes may become *meromictic* (Anderson et al., 1985; Doyle and Runnells, 1997; Boehrer and Schultze, 2008). The form of the lake basin is not the only prerequisite for

meromixis and the presence and influx of waters of different chemistry and density appears to be essential to form and sustain meromixis (Schultze and Boehrer, 2009). In meromictic lakes, the bottom-most part of the water mass (so-called *monimolimnion*), does not mix with the upper, seasonally-mixed layer (known as *mixolimnion*) for at least one hydrological year (Walker and Likens, 1975; Wetzel, 2001; Boehrer and Schultze, 2008). Because of its isolation from the atmosphere, elevated concentrations of reduced species ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ) and gases ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ ) may accumulate in the monimolimnion as a result of diverse biogeochemical processes. This type of lake offers a good opportunity to study the biogeochemical cycling of nutrients and metals across the redoxcline (e.g., Boehrer and Schultze, 2008; Wendt-Potthoff et al., 2012), often within a precisely defined timescale.

One of the highest concentrations of acidic pit lakes resulting from surface metal mining in Europe is presently observed in the Iberian Pyrite Belt (IPB), SW Spain, where more than 80 different mines have been exploited since Pre-Roman times until present-day

\* Corresponding author. Address: Unidad de Mineralogía e Hidrogeoquímica Ambiental (UMHA), Instituto Geológico y Minero de España (IGME), c/Calera 1, 28760 Tres Cantos, Madrid, Spain. Tel.: +34 91 7287218.

E-mail address: [j.sanchez@igme.es](mailto:j.sanchez@igme.es) (J. Sánchez-España).

# Formation of biogenic sulphides in the water column of an acidic pit lake: biogeochemical controls and effects on trace metal dynamics

Marta Diez-Ercilla · Javier Sánchez-España ·  
Iñaki Yusta · Katrin Wendt-Potthoff ·  
Matthias Koschorreck

Received: 4 June 2014 / Accepted: 29 July 2014 / Published online: 8 August 2014  
© Springer International Publishing Switzerland 2014

**Abstract** Production of H<sub>2</sub>S by bacterial sulphate reduction in the water column of Cueva de la Mora pit lake (SW Spain) may favour an important self-mitigating capacity with respect to metal pollution. The interaction of bacterially produced H<sub>2</sub>S with dissolved metal(loid)s provokes the precipitation of various sulphides, which in turn form a 10 m-thick turbidity layer below the redoxcline. The main goal of this study was to identify the main factors driving the formation of these sulphide precipitates and their impact on the pit lake water quality. Given the severe

geochemical conditions found in this lake (low pH, high metal concentrations), our findings may be relevant for a wide spectrum of environmental systems where BSR-based biotechnologies are applied. The water column has been studied by spatially resolved samplings and detailed chemical analyses, physico-chemical profiling and geochemical modelling. The suspended particulate matter forming the turbidity has been chemically and mineralogically characterized. Our results suggest that the low pH (3.0–4.0) and the high metal concentrations are not inhibitory for the sulphate-reducing bacteria (SRB). The intensity of sulphide precipitation seems to be closely related with the activity of SRB, which in turn appear to depend on the availability of organic carbon produced in the photic zone. The relative location of oxygen and iron gradients and the redoxcline thickness are influencing the development of the sulphate reducing zone. The most common sulphides are CuS, As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> and ZnS, though formation of some other minor phases (PbS, CdS, NiS) has been also detected and/or deduced by geochemical calculations. Metal sulphide precipitation has provoked a complete removal of Cu from the monimolimnion (though it is still present at concentrations of 5.5 mg/L in the mixolimnion) and a net decrease in highly toxic trace metals (Cd, Pb, U, Th) and metalloids (As, Sb).

---

Responsible Editor: Mark Brush

**Electronic supplementary material** The online version of this article (doi:10.1007/s10533-014-0020-0) contains supplementary material, which is available to authorized users.

---

M. Diez-Ercilla · J. Sánchez-España (✉)  
Unidad de Mineralogía e Hidrogeoquímica Ambiental  
(UMHA), Instituto Geológico y Minero de España,  
C/Calera 1, Tres Cantos, 28760 Madrid, Spain  
e-mail: j.sanchez@igme.es

I. Yusta  
Unidad de Mineralogía e Hidrogeoquímica Ambiental  
(UMHA), Departamento de Mineralogía y Petrología,  
Universidad del País Vasco UPV/EHU, Apdo 644,  
48080 Bilbao, Spain

K. Wendt-Potthoff · M. Koschorreck  
UFZ - Helmholtz Centre for Environmental Research,  
Brückstr. 3a, 39114 Magdeburg, Germany

**Keywords** Acidic pit lakes · Metal pollution ·  
Bacterial sulphate reduction · Sulphur cycling ·  
Sulphide precipitation · Turbidity · Self-mitigation







ZTF-FCT

