

CARACTERIZACIÓN DE BALSAS DE SULFUROS EN PERFILES NO SATURADOS

Arantxa Segura¹, Patricia Acero², Carlos Ayora³

1: Grupo de Hidrología Subterránea
Departamento de Ingeniería del Terreno Cartográfica y Geofísica
Universidad Politécnica de Catalunya
Jordi Girona 1-3, 08034, Barcelona
email: asegura@ija.csic.es web: <http://www.h2ogeo.upc.es/>

2: Departamento Ciencias de la Tierra
Universidad de Zaragoza
Pedro Cerbuna 12, 50009, Zaragoza
email: patriace@unizar.es, web: <http://www.unizar.es/>

3: Institut de Diagnosi Ambiental i Estudis de l'Aigua, IDAEA
CSIC
Jordi Girona 18, 07034, Barcelona
email: caigeo@idaea.csic.es,

Palabras clave: pyrite tailings, acid mine drainage, reactive transport

RESUMEN: *La oxidación de Pirita es la principal causa de la formación de Drenaje Ácido de Mina. En la Faja Pirítica Ibérica, el cese y abandono de la actividad minera ha dejado toneladas de residuos mineros expuestos a oxidación. Debido a su tamaño de grano microcristalino estas partículas tienen gran reactividad en condiciones óxicas y son por tanto un laboratorio natural para la calibración de modelos de transporte reactivo de la zona no saturada. Este trabajo presenta los datos experimentales de distribución vertical de la composición química de los sólidos, agua capilar y de la fase gas. Su correlación entre sí será útil para calibrar un modelo predictivo que acople flujo multifase y reacciones químicas y revelan una información clave para diseñar sistemas de remediación eficientes.*

ABSTRACT: *Pyrite oxidation is the main cause for Acid Mine Drainage formation. In the Iberian Pyrite Belt, abandoned mining activities let tones of mine wastes exposed to oxidation. Due to their fine texture and the reactivity of pyrite particles under oxic conditions, these materials are a natural laboraty for calibrating reactive transport models in the unsaturated zone. We present experimental data for the chemical composition of the solid, pore water and gas phases. The data compiled will be useful to calibrate a predictive model which couples multiphase flow and chemical reaction, and are key information to design efficient remediation systems.*

1. INTRODUCCIÓN

La meteorización de sulfuros en situaciones climáticas áridas es una de las principales causas de contaminación por drenaje ácido de mina. Este proceso se agrava con aquellos factores que aceleran la oxidación, como la existencia de emplazamientos no saturados donde no hay mecanismos que controlen la libre difusión de oxígeno y la presencia de granos minerales de tamaño micrométrico, que suponen una alta superficie específica que aumenta la velocidad de las reacciones (Blowes y Jambor, 1990). Este es el caso de muchas balsas de lodos mineros y escombreras abandonadas en la Faja Pirítica Ibérica. El sulfuro mayoritario es la pirita, cuya disolución genera altas concentraciones de protones que pasan al agua drenante, promoviendo en muchos casos la movilidad de metales y metaloides altamente tóxicos (Blowes 1990; Parker et al., 1999), que llegan a contaminar la red hídrica. Aún siendo muy importante el Fe (III) como agente oxidante a pH ácidos, el oxígeno disuelto es el reactivo limitante de todas las reacciones de

disolución de pirita y de la oxidación de ión ferroso a férrico. Todo lo anterior indica que el foco más agresivo de generación de AMD se localiza en la zona no saturada de las balsas de lodos piríticos.

Los mecanismos que rigen la evolución de los lodos mineros en las balsas de residuos están determinados en gran medida por parámetros ambientales, por lo que tienen variabilidad estacional. La alternancia de episodios de lluvias con episodios de evaporación comporta importantes variaciones en las tasas de difusión de oxígeno y en la oxidación de minerales (Dold, 2003; Acero, 2007). Además, los procesos de transferencia de masa involucrados son no lineales y muy complejos, lo que hace necesario establecer un modelo de flujo, transporte y química de las reacciones que los englobe y pueda predecir el comportamiento y la evolución de los residuos.

Son escasos los trabajos enfocados a realizar una caracterización del foco contaminante a escala natural que relacionen la distribución de la química del agua capilar con la mineralogía y la distribución de gases en la zona no saturada (Blowes y Jambor, 1990; Dold y Fontboté, 2001). La caracterización que hasta ahora se ha realizado en la región corresponde a vertidos incontrolados (Doménech et al., 2002), o a estudios de laboratorio (Acero et al., 2007), por lo que no representan la verdadera magnitud del problema ni engloban todos los factores que se ven implicados. Este trabajo presenta una caracterización de variabilidad estacional en perfiles verticales de balsas de lodos mineros piríticos y recopila todos los parámetros y reacciones implicadas a escala de campo para ser usados en el desarrollo futuro del modelo numérico de flujo multifase y transporte reactivo.

2. SITUACIÓN DE LA ZONA DE ESTUDIO

2.1 Marco geológico y geográfico

La Faja Pirítica Ibérica, localizada en el suroeste de La Península Ibérica, presenta como interés económico un complejo vulcano-sedimentario emplazado en materiales siliciclásticos y ausencia de carbonatos en el que se localizan un elevado número de cuerpos estratiformes y lenticulares de sulfuros objeto de explotación minera (Tornos, 2006). En esta región hay más de 100 explotaciones mineras abandonadas con escombreras (Fig. 1) y aproximadamente una decena de balsas de lodos piríticos, que corresponden a los puntos de almacenaje de residuos mediante procesos de flotación con floculantes. El periodo de abandono oscila entre 10 y 30 años.

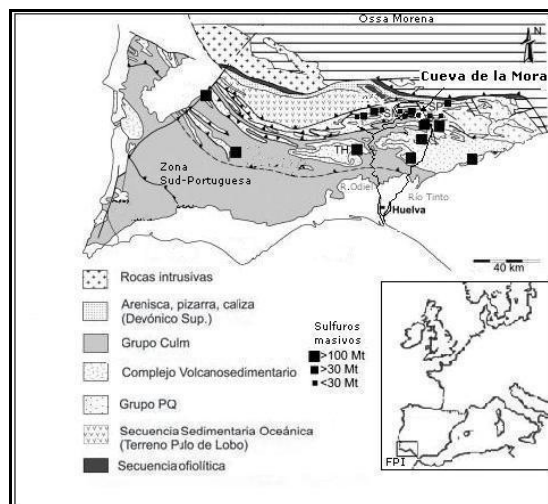


Figura 1. Encuadre geológico de la Faja Pirítica Ibérica (modificado de Tornos 2006) con la situación de los cuerpos masivos de sulfuros y en el que se sitúa la zona de estudio.

Se han escogido dos balsas de lixiviados situadas cerca de la aldea de Cueva de la Mora, perteneciente al municipio de Almonaster la Real, Huelva. Los residuos provienen del lavadero La Romerita, de la Mina del mismo nombre, y de la mina de San Telmo. Desde 1967, en estas minas se extraían principalmente plomo y zinc de un cuerpo de sulfuros. Las balsas se clausuraron en 1978 quedando expuestas a agentes atmosféricos y favoreciendo la oxidación mineral.

Las dos balsas están en la misma área geográfica y a la misma altitud. Una de las balsas (denominada BLO en el presente estudio) presenta un perfil de oxidación superficial de colores amarillentos y ocres de unos 25 cm de espesor bajo el cual el residuo minero presenta menor oxidación aparente y colores negros y grisáceos hasta el fondo de la balsa, cuya profundidad total varía entre los 2.5 y 4 m. La otra balsa (denominada en este trabajo BAL) no presenta un perfil de oxidación aparente y su profundidad varía entre 3.5 y 4.5 m. Para ambas balsas, la zona no saturada se extiende desde la superficie superior del residuo hasta una profundidad que oscila estacionalmente entre los 10 y los 150 cm, dependiendo de si predominan episodios de precipitación o de evaporación.

3. MUESTREO Y ANÁLISIS

3.1 Protocolo de muestreo

Se han realizado dos campañas de muestreo: uno de ellos en época húmeda, coincidiendo con el mes de lluvias de la región (Enero-Febrero 2008) y el otro en época seca (Septiembre 2008), durante la cual se registra también un aumento de las temperaturas en el suelo y un aumento de la tasa de evaporación. Durante dichas campañas se han realizado sondeos manuales verticales en ambas balsas, obteniendo muestras de residuo pirítico húmedo cada 40 cm y hasta una profundidad máxima de 190 cm. Además, en la zona más superficial de ambas balsas se ha tomado muestras a los 5 y 15 cm.

3.2 Análisis de gases

Se ha usado la técnica de microsondeo, instalando un entubado extraíble de acero inoxidable que se hincó a la profundidad de muestreo deseada y que, mediante un sistema de conexiones de caucho, se conecta a una bomba manométrica con la que se genera vacío en el tubo para purgar el circuito interno y permitir la entrada de los gases presentes en los poros del suelo. Dichos gases son analizados en línea mediante un equipo analizador de gases Anagas CD98Plus, que consiste en una pequeña bomba conectada a una célula de infrarrojos (que mide la concentración de CO₂ en un rango de concentraciones de 5-10000 ± 5 ppm y la concentración de H₂S en un rango de 0-100 ± 5 ppm) y a una célula electroquímica (para medir la concentración de O₂ en un rango de 0-50 ± 0.5 % vol.). Las mediciones se han realizado cada 10 cm hasta 60 cm de profundidad, que es la profundidad máxima a la que se han encontrado cantidades suficientes de gas como para ser analizadas por la técnica empleada.

Las concentraciones de H₂S han sido inferiores que el límite de detección del analizador en ambas balsas, si bien en BAL hay evidencias olfativas de su presencia. En cuanto a la evolución de los perfiles de concentración de oxígeno, estos se encuentran principalmente controlados por la posición del nivel freático por lo que, en principio, se esperaba encontrar O₂ gas a más profundidad en épocas secas que en épocas húmedas. Sin embargo, los perfiles obtenidos (Fig. 2) muestran un agotamiento de oxígeno en BLO a los 40 cm de profundidad en el muestreo correspondiente a la época seca, mientras que en la época húmeda aún queda un 4.5% de oxígeno a 60 cm de profundidad. Finalmente, la concentración de CO₂ es inusualmente alta (Fig. 2), superando incluso el rango de medición del analizador para BAL por debajo de los 20 cm de profundidad.

3.3 Muestreo y análisis de sólidos

Se realiza con un muestreador de sólidos tipo barrena donde se va extrayendo la muestra, de unos 500-800 g, cada 20 cm de espesor y hasta el fondo de las balsas. La muestra se conserva inmediatamente en oscuridad y en frío durante un periodo no superior a 24 h para evitar la oxidación y pérdidas de humedad.

Una vez en laboratorio se procede a analizar la densidad por métodos gravimétricos y a la extracción de la fase líquida.

El estudio mineralógico de las muestras se ha realizado mediante microscopía de luz reflejada en lámina pulida, difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido (SEM) con un analizador EDS.

Los resultados de difracción de rayos X indican que los lodos de ambas balsas están constituidos principalmente por cuarzo, pirita, baritina, moscovita, clinocloro, pirofilita, yeso y jarosita. Mediante el estudio areal de los picos del espectro de difracción se ha obtenido el porcentaje aproximado en peso de cada mineral presente en la muestra tratada (Fig. 3). La identificación de los sulfuros minoritarios (esfalerita, galena y calcopirita) se ha realizado con las técnicas de microscopía y SEM.

En BLO aparece jarosita en los 40 cm más superficiales y yeso en todo el perfil, mientras que en BAL se ha encontrado yeso únicamente en el horizonte más profundo (Fig. 3). En el campo se han identificado cuerpos discontinuos de goetita en BLO en los primeros 5-10 cm.

El estudio de los lodos mineros mediante SEM ha permitido observar que los minerales se presentan en forma de agregados que provienen de los procesos de flotación con floculantes (Fig. 4a). Muchos granos minerales presentan bordes irregulares debido a la disolución (Fig. 4b). También se ha detectado precipitados de jarosita que recubren a otros granos y se evidencian hábitos fantasmas de partículas que, por su forma, podrían ser de sulfuros (Fig. 4c). En el espectro EDS se han detectado trazas de Pb y As retenidos en la jarosita (Fig. 4d).

Según análisis granulométricos mediante dispersión láser, el 90% de las partículas presentan un tamaño inferior a 48.6 μm y, en general, su tamaño varía entre 10-50 μm (Pérez-López, 2006).

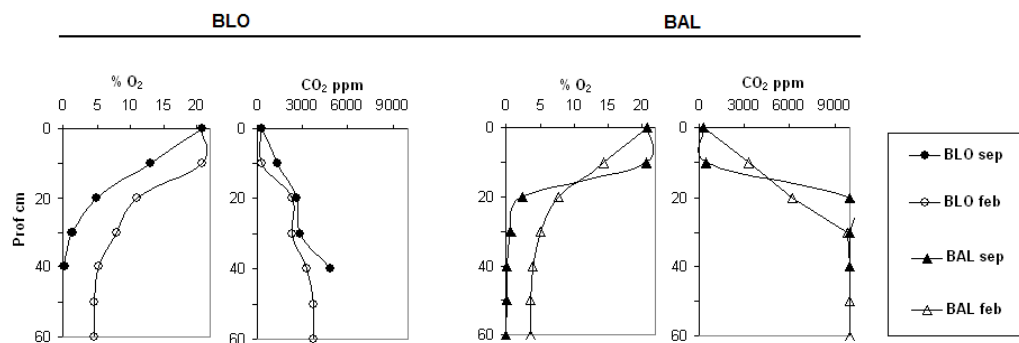


Figura 2. Distribución de gases en los perfiles de BAL y BLO

3.4 Extracción de la fase líquida

Las muestras se han tratado dentro de una caja de guantes con flujo de argón. El agua capilar se extrae con microlisímetros de succión controlada 0.1 kPa MicroRhizon con membrana de fibra de vidrio y de tamaño de poro 0.1 μm . El agua extraída se ha introducido en un tubo de muestras de vacío para evitar la oxidación y se han conservado en oscuridad a 4 °C. Para las muestras de superficie se ha realizado la extracción mediante la técnica de estrujado o squeezing (Patterson et al. 1978; Fernández-Díaz et al. 2004), donde se realiza un ensayo de compresión vertical simple de 50 kPa con succión controlada. La muestra se extrae directamente del tubo de vacío por un tubo drenante de acero inoxidable, extrayéndose entre 4 y 8 ml de muestra. 2 ml son destinados a la medición de pH-Eh con un pHmetro Crison y Emetro Hanna 9025 con electrodos de membrana de vidrio y soluciones buffer de pH 2 y 7, Eh 200 y 467 mV. La medición se realiza inmediatamente para evitar alteraciones. Para determinar la concentración de elementos mayoritarios y traza, mediante la técnica ICP-AES y ICP-MMS se ha empleado 1 ml de muestra y se ha analizado a diluciones 1:100 y 1:320. La relación $\text{FeII}/\text{Fe}_{\text{tot}}$ se determina por espectrofotometría, Viollier et al. (1999). La concentración de Fe III se obtiene por diferencia entre la concentración de Fe(II) y Fe_{tot} .

Los valores de pH medidos en las aguas de poro de ambas balsas se encuentran siempre por debajo de 4, siendo notablemente inferiores en BAL que en BLO (Fig. 5). Para cada balsa, el pH varía poco a lo largo

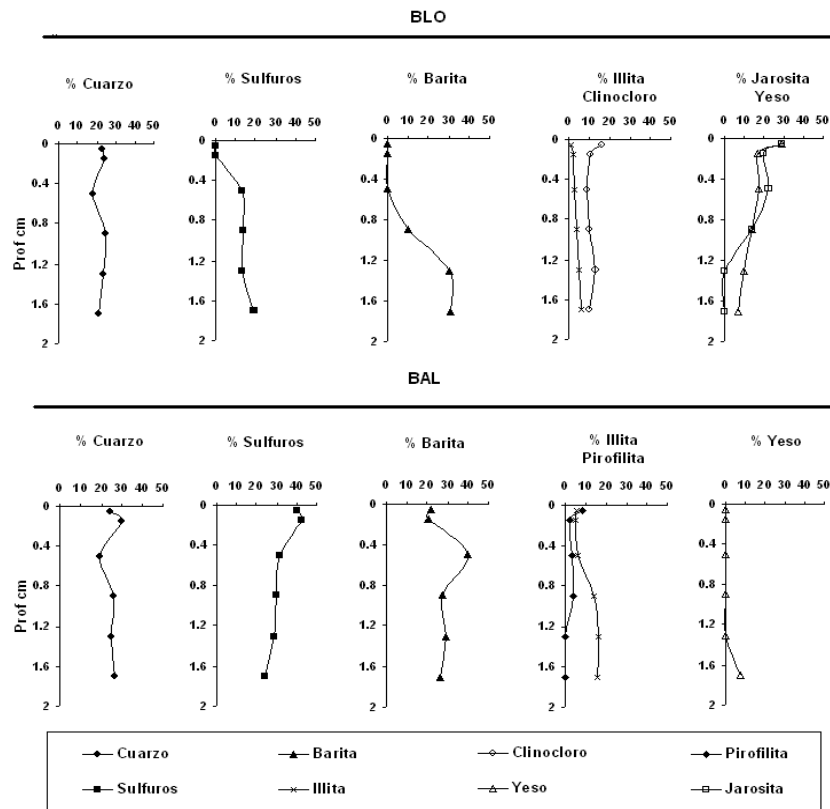


Figura 3. Composición mineralógica de los lodos.

del perfil durante las dos épocas de muestreo. El pH en la zona más superficial de BAL se encuentra fuera de la recta de calibración (pH probablemente negativo) y por tanto se debe contrastar con otros medios de análisis como volumetrías de precisión y modelos numéricos de especiación química. En todo caso, se observa una tendencia general en ambas balsas de disminución de pH hacia la superficie, excepto en BLO en época de lluvia, en cuyo muestreo se aprecia un aumento de pH en la zona superficial como consecuencia de la dilución de aguas de poro por la entrada de agua de lluvia.

Las concentraciones de la mayor parte de solutos mayoritarios aumentan en la época seca y disminuyen hacia superficie. No obstante en BAL, las concentraciones del Fe y los sulfatos en BAL aumentan, lo que se puede atribuir a la mayor disolución de pirita, (Fig. 5). En BLO no sucede así ya que en los primeros 20 cm no hay sulfuros, bien por sus bajas proporciones iniciales o por un agotamiento por disolución. El ión Ca disminuye en la zona superficial de BLO en época seca, comportamiento inverso al general. BLO presenta variaciones de las concentraciones de solutos a lo largo del perfil vertical que BAL no experimenta. En BAL la distribución de solutos en general tiene una tendencia estacionaria.

Las concentraciones de algunos elementos traza aumentan ligeramente hacia la zona superficial, como As en la zona más superficial del perfil de BLO en época seca. Otros disminuyen claramente hacia la misma zona (ej. Pb, Ni, Ti). En el caso del Co, apenas se observan variaciones con la profundidad para una misma balsa (Fig. 6).

La distribución de las especies Fe(II)/Fe(III) es similar en ambas campañas para cada una de las balsas (Fig. 7). En época seca, el Fe(II) es predominante en todo el perfil de las dos balsas y Fe(III) disminuye con respecto a la época de lluvias. En época húmeda predomina el Fe(III) hasta los 70 cm en BLO y 1 m en BAL. Por debajo de esta profundidad predomina claramente el Fe(II). Durante la campaña de septiembre, por el contrario, se observa un claro predominio del Fe(II) en toda la sección.

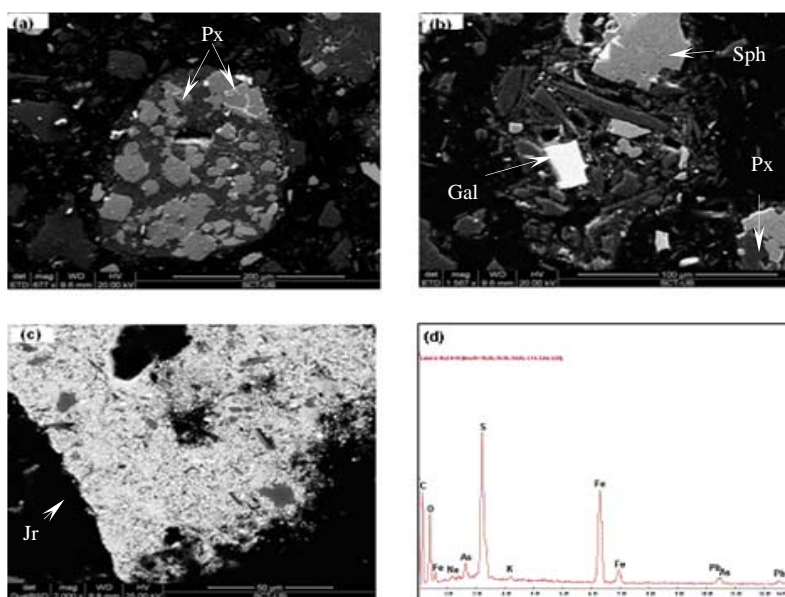


Figura 4. Morfología de los agregados de partículas que constituyen los lodos. (a) BLO profundidad 40-60cm, agregado con partículas de Pirita; (b) BAL profundidad 0-10cm, agregado con partículas de Galena, Pirita y Esfalerita; (c) BLO profundidad 0-10cm, agregado de partículas de Jarosita; (d) espectro de energía de una partícula de Jarosita en (c). Abreviaturas Jr: Jarosita, Q: Cuarzo, Px: Pirita, Gal: Galena, Sph: Esfalerita.

4. CONCLUSIONES

Los datos registrados de oxígeno muestran un agotamiento en la época seca, mientras que en la época húmeda aún queda un 4.5% de oxígeno a 60 cm de profundidad (Fig. 2). Este comportamiento muestra que la disolución biocatalizada de Pirita y el consumo de oxígeno se aceleran en verano, de ahí que los valores de oxígeno registrados sean menores. Las altas concentraciones de CO_2 pueden atribuirse a la oxidación de materia orgánica proveniente de los espumantes empleados en la flotación de la pirita.

En cuanto a la distribución de solutos, (Fig. 5), la comparación de los resultados obtenidos en ambas campañas permite apreciar muy claramente un efecto de dilución de las concentraciones en superficie por los eventos de lluvia, así como un aumento en profundidad debido a los mecanismos de transporte. Los datos obtenidos durante la campaña en época seca para BLO han mostrado una disminución de la concentración de Ca, que evidencia precipitación de yeso. Los datos de pH, en la zona superficial muestran un aumento que se ha registrado en BLO y una disminución progresiva en BAL, relacionados al aumento de Fe y Sulfatos registrados en BAL, nos sugieren que hay una continua disolución de pirita mientras en BLO está relacionado con la ausencia de sulfuros.

Los datos de distribución de las especies Fe dan información complementaria a la difusión de oxígeno y permiten completar el inventario de reacciones oxidativas. En época húmeda predomina el Fe(III) hasta los 70 cm en BLO y 1 m en BAL, datos coherentes con los perfiles que indican un agotamiento de oxígeno aproximadamente a esas profundidades (Fig. 2). El predominio de Fe(II) a partir de estas profundidades queda justificado por la ausencia del oxígeno como agente oxidante. La disminución de Fe(III), unida al hecho de que las concentraciones de CO_2 son mayores en época seca que en época húmeda, sugieren que la disminución de la proporción de Fe(III) y el aumento del Fe(II) están relacionados con la reducción de Fe(III) a expensas de la oxidación de materia orgánica de los productos de flotación.

Las diferencias entre campañas para cada balsa, y entre las balsas nos dejan claro que el modelo es complejo, con una variabilidad estacional donde las reacciones oxidativas y los mecanismos de disolución/precipitación mineral se acoplan entre sí.

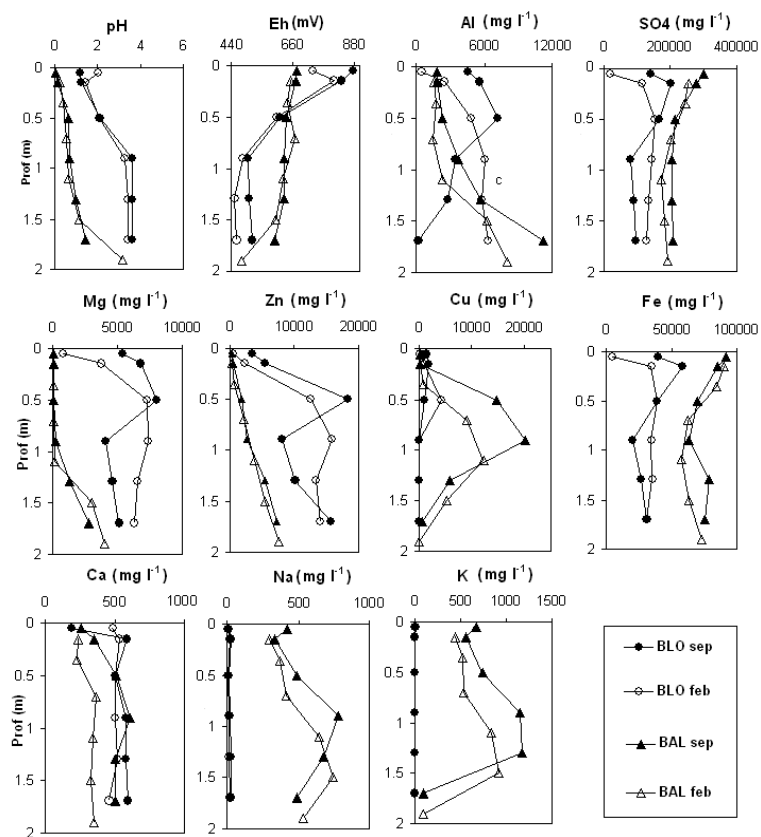


Figura 5. Distribución de la concentración de elementos mayoritarios para cada balsa y en las dos campañas de muestreo.

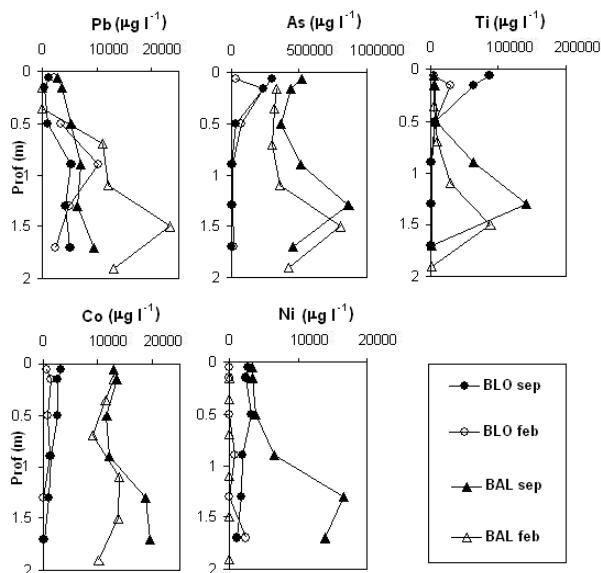


Figura 6. Distribución de la concentración de elementos minoritarios para cada balsa y en las dos campañas de muestreo.

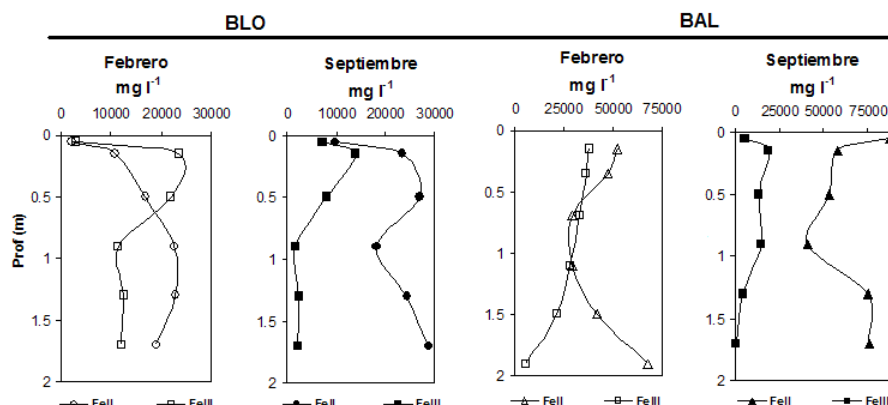


Figura 7. Distribución de especies FeII/FeIII en los perfiles de las dos balsas.

Agradecimientos. El trabajo se ha financiado mediante el proyecto del plan Nacional de I+D: CT2007-66724-C02 y la beca de Formación a la Investigación FI 2008 Modalidad A num exp: 2008FI_A 00686. Agradecemos la asistencia analítica de Mercé Cabanes, Rafael Bartolí, Josep Elvira, el Laboratorio de Geotécnica de la Universidad Politécnica de Catalunya y Els Seveis Científic Tècnics de la Universidad de Barcelona. También al soporte de trabajo en campo del departamento de Geología de la Universidad de Huelva, en especial a Rafael López así como a Patricia Acero de la Universidad de Zaragoza, por su apoyo y aportes a la metodología de análisis.

REFERENCIAS

- Acero, P., Ayora, C., Carrera, J. (2007). Coupled thermal, hydraulic and geochemical evolution of pyritic tailings in unsaturated columns experiments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71 (5325-5338).
- Acero, P., PhD Thesis (2007): Weathering of sulfides and natural attenuation of acid mine waters. Department of Geotechnical engineering and Geosciences. Technical University of Catalonia.
- Al, T., Blowes, D., Martin, C., Cabri, L. and Jambor, J. (1997). Aqueous geochemistry and analysis of pyrite surfaces in sulfide-rich mine tailings. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61(12):2353-2366.
- Ayora, C., Baretino, D., Domènech, C., Fernández, López palmo, E., Olivella S., de Pablo, J., Saalnik, M.W. (2001). Meteorización de los lodos piríticos de Aznalcóllar. *Boletín Geológico y Minero. Vol. Especial*, 137-162.
- Blowes, D.W. and Jambor, J.L. (1990). The pore-water geochemistry and the mineralogy of the vadose zone of sulfide tailings, *Waite-Amulet, Quebec, Canada. Appl. Geochem.*, 5(3):327-346.
- Blowes, D.W. (1990). The geochemistry, hydrogeology and mineralogy of decommissioned sulfide tailings: A Comparative Study. PhD Thesis. *University of Waterloo, Ontario, Canada*.
- Dold, B. and Fontboté, L. (2001). Element cycling and secondary mineralogy in porphyry copper tailings as a function of climate, primary mineralogy, and mineral processing. *J. Geochem. Expl.*, 74(1-3):3-55.
- Dold, B. (2003). Speciation of the most soluble phases in a sequential extraction procedure adapted for geochemical studies of copper sulfide mine waste. *J. Geochem. Expl.*, 80(1):55-68.
- Domènech, C., De Pablo, J. y Ayora, C. (2002a). Oxidative dissolution of pyritic sludge from the Aznalcóllar mine (SW Spain). *Chemical Geology* 190, 339-353.
- Fernández-Díaz, A., Baeyens, B., Bradbury, M. and Rivas, P. (2004). Analysis of the porewater chemical composition of a spanish compacted bentonite used in an engineered barrier. *Phys. Chem. Miner. Earth*, 29(1):105-118.
- Parker, G. y Robertson, A. (1999). Acid Drainage. A critical review of acid generation from sulfide oxidation: Processes, treatment and control. *Australian Minerals & Energy Environment Foundation, Occasional Paper no. 11*, 227 pp.
- Patterson, R.J., Frappe, S.K., Dykes, L.S. and McLeod, R.A. (1978). Coring and squeezing technique for detailed study of subsurface water chemistry. *Can. J. of Earth Sci.*, 15(1):162-169.
- Pérez-López, R., Cama, J., Nieto, J.M. and Ayora, C. (2007). The iron-coating role on the oxidation kinetics of a pyritic sludge doped with fly ash. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 71(8):1921-1934.
- Tornos, F. (2006): Environment of formation and styles of volcanogenic massive sulfides: *The Iberian Pyrite Belt. Ore Geology Reviews*, 28, 259-307.
- Viollier E., Inglett E.W., Hunter K., Roychoudhury A.N., Van Cappellen P. (1999). The ferrozine method revisited: Fe(II)/Fe(III) determination in natural waters. *Applied Geochemistry* 15 (2000), 785-790.