

Atenuación Natural de Arsénico en el Drenaje Acido de Mina

/ MARIA PILAR ASTA ANDRES (*), JORDI CAMA i ROBERT, CARLOS AYORA IBAÑEZ

Instituto de Ciencias de la Tierra "Jaume Almera"(CSIC). C/Lluís Solé i Sabarís s/n. 08028, Barcelona (España)

INTRODUCCIÓN.

Los drenajes de aguas ácidas de mina (DAM) generados a partir de la oxidación de sulfuros metálicos y los metales asociados a ellas son un importante problema ambiental y ecológico.

La Faja Pirítica Ibérica (SO, España), una de las provincias metalogenéticas de sulfuros masivos más importantes del mundo, contiene considerables cantidades de pirita arsenical (FeS_2) (con un 0.4% de As reemplazando al S en la estructura) y minerales accesorios como la arsenopirita (FeAsS). Aunque la disolución de estos sulfuros ricos en arsénico libera elevadas concentraciones de este elemento a los drenajes ácidos, la precipitación de minerales secundarios de Fe(III), como schwertmanita, goethita y jarosita produce un proceso espontáneo de atenuación natural (Bigham et al., 1994; Fukushi et al., 2003; Acero et al., 2006).

Si bien este proceso de mitigación es bien conocido, la capacidad relativa de retención de arsénico en las distintas fases de hierro involucradas es una cuestión todavía por aclarar. Es importante discriminar qué fase sólida retiene más arsénico ya que su comportamiento posterior frente al arrastre y depósito en el fondo anóxico de embalses o sedimentos y su liberación posterior de arsénico pueden ser muy diferentes. El principal objetivo de este trabajo ha sido cuantificar la capacidad de retención de arsénico en diferentes oxihidróxidos e hidroxisulfatos de Fe(III) en el campo.

CARACTERÍSTICAS DEL SISTEMA.

Nuestro estudio se centra en las descargas ácidas que emergen de una escombrera en el área de Peña del Hierro y que forman parte de las aguas de cabecera del Río Tinto (Fig.1). Las

aguas estudiadas contienen elevadas concentraciones de acidez, sulfatos y metal(oides) (Fe, As, Co, Ni, Cu, Pb, Mn) en su mayoría tóxicas. Sin embargo, la concentración de arsénico desde los lixiviados que emergen de la escombrera, disminuye drásticamente de 11.8 mgL^{-1} a 1.7 mgL^{-1} sólo unos metros aguas abajo.

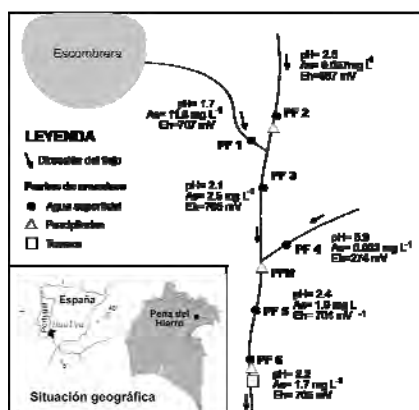


Fig. 1. Situación geográfica y esquema del arroyo y de los tributarios que confluyen en él. Situación de los puntos de muestreo de aguas y precipitados de la zona estudiada.

Características fisicoquímicas de las aguas.

Los valores de pH de las aguas se encuentran comprendidos entre 1.7, en las aguas que emergen de la escombrera y 5.9 del aporte lateral PF4, siendo éste último el más alto debido a la contribución de aguas subterráneas.

Los valores de conductividad varían entre 2 y 50 mScm^{-1} . Los rangos de Eh oscilan entre 250 y 700 mV. Los valores más extremos de pH, Eh y conductividad así como las mayores concentraciones en elementos traza, Fe, sulfato y aluminio corresponden a los lixiviados de la escombrera (PF1, Fig.1).

Según los resultados analíticos el arsénico se encuentra como As(V), y en

la mayoría de las aguas, a partir de los cálculos de especiación realizados con PHREEQC, la especie mayoritaria es H_2AsO_4^- . Únicamente en los lixiviados procedentes de la escombrera la especie más abundante es H_3AsO_4 debido a que el pH es menor a 2.

Características químicas y mineralógicas de los precipitados.

Los precipitados se distribuyen inhomogeneamente a lo largo del cauce principal, siendo mucho más abundantes a partir de la zona de mezcla de aguas de PF3 y PF4 (fig.1). Éstos tapizan el fondo del arroyo y crean diferentes niveles de terrazas travertínicas de tonos rojizos y amarillentos. Sin embargo, son inexistentes en el tramo de aguas que emergen de la escombrera y bastante escasos en la zona de PF2.

El análisis de difracción de Rayos X, (Fig. 2) muestra que los sólidos corresponden principalmente a fases poco cristalinas como schwertmannita ($\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_{4.38}(\text{SO}_4^{2-})_{1.81}$), y a jarosita ($\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ y goethita (FeOOH).

Estas nuevas fases de hierro presentan tamaños pequeños de partícula y elevadas superficies específicas ($30\text{-}110 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) que favorecen la adsorción o coprecipitación de importantes cantidades de elementos traza (como por ejemplo, el As; Tabla 1), provocando un proceso espontáneo de atenuación natural de estos elementos tóxicos.

La formación de estos precipitados se ve favorecida por un lado, por el proceso de oxidación e hidrólisis del hierro, y por otro, por la mezcla de aguas con distintas características fisicoquímicas (zona de confluencia del de PF3 y PF4; Fig. 1).

palabras clave: arsénico, drenaje ácido de mina, atenuación natural, oxihidróxidos e hidroxisulfatos de hierro

key words: arsenic, acid mine drainage, natural attenuation, oxyhydroxydes and oxyhydroxyulfates of iron

Según cálculos con PHREEQC las aguas de los arroyos están sobresaturadas con respecto a schwertmanita, jarosita y goethita. Por tanto, todos ellos podrían precipitar directamente a partir de las soluciones.

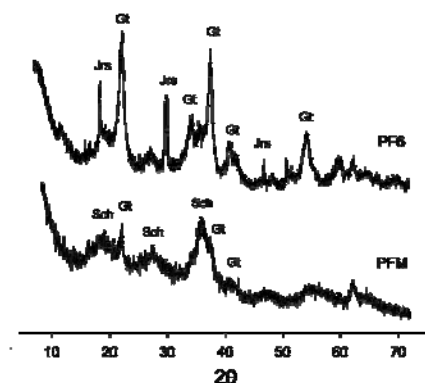


fig 2. Difractogramas de los precipitados del fondo del arroyo. El patrón PF6 es representativo tanto del sedimento fresco como de la terraza. El patrón PFM es el correspondiente a los precipitados formados en la zona de mezcla de aguas.

Mientras goethita y jarosita son fases estables, schwertmanita es conocida por ser metaestable y transformarse con el tiempo a goethita y jarosita (Acero et al., 2006).

ATENUACIÓN NATURAL DEL ARSÉNICO.

Retención de arsénico en los precipitados de hierro

El proceso de remoción de arsénico desde las soluciones a los nuevos precipitados de hierro del fondo de los arroyos se hace evidente al comparar los contenidos de arsénico en aguas y sólidos. Mientras las concentraciones máximas en las aguas son de aproximadamente 11.8 mgL^{-1} , los contenidos en los precipitados son de hasta 6600 mgkg^{-1} . Por tanto, el contenido de arsénico en los precipitados es incluso tres órdenes de magnitud mayor que en el drenaje, indicando la distribución selectiva de arsénico en el sólido. Esta retención de arsénico por oxihidróxidos e hidroxisulfatos de hierro está favorecida por la carga superficial positiva de estas fases minerales a pH menores a 3 (Stumm, 1992) y por la negativa de la especie mayoritaria de arsénico en el agua (H_2AsO_4^-).

La caracterización química y mineralógica de los sólidos del área estudiada pone de manifiesto que las concentraciones más elevadas de arsénico se encuentran asociadas a

Agua					Sólido				
Muestra	pH	mg L^{-1}		$\mu\text{g L}^{-1}$	Muestra	Composición mineralógica	mg g^{-1}		
		Fe	SO_4^{2-}	As			Fe	SO_4^{2-}	As
PF2	2.5	553	4452	57	PF2	Qtz, Gt, Ill	159	6	335
PF5	2.4	3885	15005	1921	PFM	Sch, Gt	393	153	6606
PF6	2.2	3465	13478	1767	PF6-fresco	Jrs, Gt	732	214	849
					PF6-terrazza	Jrs, Gt	508	110	699

Tabla 1. Composición química de las aguas y de los sedimentos en cada punto de muestreo. Los datos de los sólidos se han obtenido a partir de digestión de los precipitados y la mineralogía mediante difracción de Rayos X.

precipitados formados principalmente por schwertmanita, en la zona de mezcla de aguas (PFM), mientras que aquellas constituidas por una mezcla de goethita y jarosita retienen contenidos menores de arsénico (por ejemplo, precipitados frescos y terraza PF6) (Tabla 1).

Por tanto, la capacidad de retención de arsénico es diferente para las distintas fases de hierro formadas, siendo la schwertmanita la que mayor capacidad presenta. De tal modo que la efectividad de esta retención y de la atenuación natural depende de la fase de hierro formada.

Como se comentó previamente, la schwertmanita es metaestable. Los experimentos de laboratorio muestran que la transformación de schwertmanita a goethita y jarosita con menor capacidad de adsorción, libera As al medio (Acero et al., 2006). De la comparación entre PFM y PF6 fresco se puede concluir que la atenuación natural de arsénico en los drenajes ácidos es debida fundamentalmente a la precipitación de schwertmanita. De la comparación entre PF6 fresco y PF6 terraza se puede concluir que la recristalización de los precipitados puede liberar algo de arsénico, aunque este hecho requiere suponer que todo el sistema ha evolucionado de forma estacionaria.

AGRADECIMIENTOS.

Este trabajo ha sido financiado por los proyectos CTM2006-28151-E y CTM2007-66724-C02/01/TECNO.

Agradecemos la asistencia técnica a Eva Pelegrí y Antoni Padró de los Servicios Científico Técnicos de la UB, M. José Ruiz del Departamento de Química Analítica de la UB y Josep Elvira del Instituto de Ciencias de la Tierra "Jaume Almera". Asimismo a Patricia Acero, Clara Torrentó, Manuel Caraballo,

Aguasanta M. Sarmiento y José Miguel Nieto por su ayuda durante el muestreo de campo.

REFERENCIAS.

- Acero P., Ayora C., Torrentó C., Nieto J.M. (2006): The role of trace elements during schwertmannite precipitation and subsequent transformation into goethite and jarosite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**, 4130-4139.
- Bigham, J.M., Carlson, L., Murad, E. (1994): Schwertmannite, a new iron oxyhydroxysulphate from Pyhasalmi, Finland, and other localities. *Miner. Magazine*, **58**, 641-648.
- Fukushi K, Sasaki M., Sato T., Yanese N., Amano H., Ikeda H. (2003): A natural attenuation of arsenic in drainage from an abandoned arsenic mine dump. *Appl. Geochem.* **18**, 1267-1278.
- Stumm W. (1992): *Chemistry of the Soil-Water Interaction*. Wiley and Sons, New York.