

Incorporación de Co^{2+} , Ni^{2+} y Zn^{2+} en óxidos de Mn formados en aguas de mina

Javier Sánchez España (1), Iñaki Yusta (2*)

(1) Area de Geoquímica y Sostenibilidad Minera, Departamento de Investigación en Recursos Geológicos, Instituto Geológico y Minero de España (IGME), Calera 1, 28760, Tres Cantos, Madrid (España)

(2) Departamento de Mineralogía y Petrología, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco (UPV/EHU), Apdo. 644, Bilbao (España)

* corresponding author: i.yusta@ehu.eus

Palabras Clave: Manganeso, Oxidación, Metales traza | **Key Words:** Manganese, Oxidation, Trace metals

INTRODUCCIÓN

La capacidad de ciertos óxidos de Mn de retener cantidades importantes de metales como Co o Ni es bien conocida y ha sido descrita en diferentes ambientes que van desde nódulos de Mn formados en el océano (Post, 1999) hasta espeleotemas formados en cuevas (Yusta et al., 2009), pasando por síntesis en laboratorio (Wang et al., 2009; Yin et al., 2012). La incorporación de estos cationes en minerales de Mn es doblemente interesante por sus implicaciones tanto ambientales (atenuación natural de metales tóxicos) como económicas (concentración de elementos estratégicos). En el caso particular de las aguas de mina, la eliminación de los cationes más solubles como Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} o Ni^{2+} por métodos químicos en plantas de neutralización normalmente requiere de condiciones neutras a básicas (pH 9.0-10.0; Fig. 1). Pero mientras Mn y Zn precipitan directamente, la removilización de Co y Ni se produce fundamentalmente por incorporación a los óxidos de Mn (Sánchez-España y Yusta, 2015). Sin embargo, las condiciones de formación de estos óxidos de Mn (ej., cinética de precipitación, composición química de la solución) pueden tener una importante influencia tanto sobre el tipo de óxido formado como sobre el grado de incorporación de Co y Ni en éstos últimos. El presente estudio recoge los resultados de un reciente ensayo de laboratorio cuyo objetivo ha sido el de contribuir al estado del arte sobre estas cuestiones.

MATERIALES Y MÉTODOS

Para nuestro estudio, hemos seleccionado algunas de las aguas con mayores concentraciones en Mn (350-900 mg/L) y otros metales (ej., 400-600 mg/L Zn, 11 mg/L Co, 10 mg/L Ni) de las conocidas en España. Concretamente, se utilizaron muestras de agua de varias cortas mineras inundadas de la Faja Píritica (Huelva) y otros distritos mineros como La Unión (Corta Brunita, Murcia). Se utilizaron siempre aguas de la zona profunda, inicialmente anóxicas y con manganeso en estado reducido (Mn[II]). En todas ellas se efectuó una primera

fase de neutralización hasta pH 8.0 para eliminar otros cationes mayoritarios como Fe(III), Al o Cu, y se dejaron oxidar a T ambiente en laboratorio con agitación suave y esporádica. El pH de las soluciones se mantuvo siempre por encima de 8.0 para acelerar la oxidación del Mn[II], que requirió de varias semanas y produjo en todos los casos una suspensión coloidal de color negro. Una vez precipitado todo el Mn contenido en la solución inicial (comprobado por análisis químico de la fase acuosa mediante ICP-AES), se procedió a filtrar el precipitado obtenido, que fue posteriormente secado a T ambiente, y analizado por diversas técnicas (XRD, ICP-AES, ICP-MS, SEM-EDS). Los resultados se han comparado con datos previos obtenidos en ensayos de neutralización rápidos (pH 9.0-10.0), así como con óxidos de Mn naturales formados *in situ* en el lago minero de Reocín (pH 7.0-8.0). También se midieron los contenidos en Co, Ni y Zn de la fase acuosa antes y después de los ensayos para valorar la influencia de la precipitación de los óxidos de Mn sobre estos metales (que en todos los casos supuso su total desaparición).

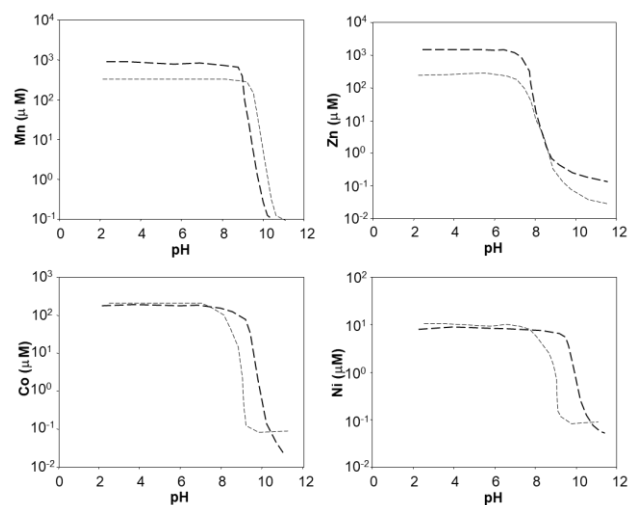


Fig 1. Evolución del contenido en Mn, Zn, Co y Ni en aguas de dos lagos mineros (Cueva de la Mora –línea fina– y San Telmo –línea gruesa–) durante un experimento de neutralización (Modificado de Sánchez-España y Yusta, 2015).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Mineralogía de las fases de Mn

El análisis por XRD de los precipitados obtenidos ha permitido identificar asbolana o manganita en los ensayos de oxidación con cinética lenta, y desautelsita en los ensayos de neutralización rápida (Tabla 1). Además, el estudio mediante SEM ha permitido observar numerosos cristales pseudo-hexagonales (1-5 μm) cuya composición (EDS) es coherente con las de todorokita y/o birnesita, aunque estos últimos no han podido ser confirmados por XRD. Esta mineralogía es coherente con la observada *in situ* en el lago minero de Reocín (López-Pamo et al., 2010) y en otros sistemas AMD (Tan et al., 2010).

Tabla 1. Mineralogía, intervalo de pH de precipitación y contenido en metales traza (ICP-MS) en óxidos de Mn formados por oxidación de Mn^{2+} en aguas de diferentes lagos mineros españoles (en laboratorio o *in situ*).

Lago	Mineralogía (DRX, SEM)	Cinética precipit.	pH	Co ppm	Ni ppm	Zn ppm
HER	Asbolana	Lenta (Lab)	8.0-9.0	833	297	196
HER	Birnesita	Lenta (Lab)	8.0-9.0	3370	1927	6421
CB	Manganita	Lenta (Lab)	8.0-9.0	53	51	569
CB	Manganita	Lenta (Lab)	8.0-9.0	9	12	327
ZP	Todorokita	Lenta (Lab)	8.0-9.0	4624	6571	2247
CM	Des	Rápida (Lab)	9.0-10.0	6566	3095	6982
ST	Des	Rápida (Lab)	9.0-10.0	2981	1601	3142
Reo	Birnesita	Lenta (<i>in situ</i>)	7.0-8.0	2125	675	10533
Reo	Birnesita	Lenta (<i>in situ</i>)	7.0-8.0	2215	390	99813
Reo	Todor., Ranc.	Lenta (<i>in situ</i>)	7.0-8.0	3099	465	85200
Reo	Birnesita	Lenta (<i>in situ</i>)	7.0-8.0	900	116	54060
Reo	Birnesita	Lenta (<i>in situ</i>)	7.0-8.0	1042	380	130000
Reo	Birn, Liti, Piro	Lenta (<i>in situ</i>)	7.0-8.0	420	311	76029

Abreviaturas: Lagos mineros: HER, Herrerías; CB, Corta Brunita; ZP, La Zarza; CM, Cueva de la Mora; ST, San Telmo; Reo, Reocín.

Contenido de Co^{2+} , Ni^{2+} y Zn^{2+}

Los mayores contenidos en Co^{2+} , Ni^{2+} y Zn^{2+} medidos por ICP-MS en muestra total corresponden a aquellas con aparente presencia de birnesita o todorokita (Tabla 1). La incorporación de estos cationes parece estar favorecida por estructuras tipo túnel de ambos minerales (Post, 1999; Yin et al., 2012). En comparación, las muestras con presencia de manganita mostraron valores notablemente más bajos, lo cual podría estar relacionado tanto con el menor contenido en Co y Ni del lago de Corta Brunita, como con la estructura cristalina de este mineral. Los minerales formados en los ensayos de neutralización rápida (con desautelsita confirmada por XRD), y los precipitados naturales formados en Reocín (birnesita, todorokita, ranciecita, litioforita, pirocroita) mostraron valores igualmente altos o incluso mayores de estos tres metales (Tabla 1). En el primer caso, el mayor contenido metálico puede obedecer al pH de precipitación, más elevado (9.0-10.0), mientras que en el segundo caso, una cinética de oxidación más lenta, y quizá la mediación de microorganismos, podrían explicar la mayor capacidad de retención de Co, Ni, y sobre todo, de Zn (Wang et al., 2009).

Los análisis puntuales obtenidos mediante SEM-EDS revelan una gran variabilidad en función, aparentemente, de la composición inicial de la solución (Fig. 2). Se han medido contenidos de estos metales muy altos en cristales obtenidos en muestras de agua de La Zarza (0.5-1.2% Co, 1.2-3% Ni, y 0.2-0.9% Zn) y concentraciones casi indetectables en cristales de composición similar obtenidos en aguas de Corta Brunita (Fig. 2).

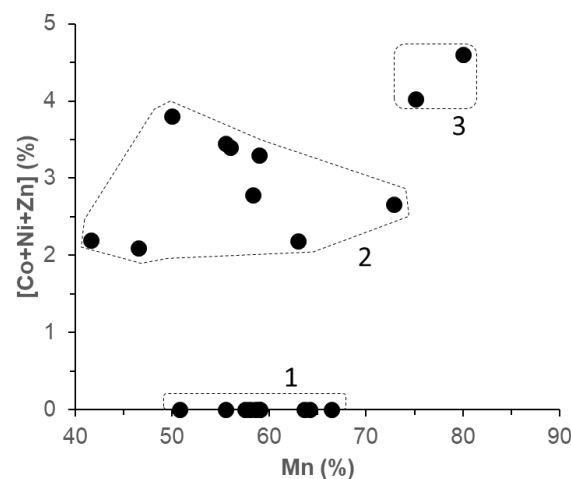


Fig. 2. Contenido en $[\text{Co}+\text{Ni}+\text{Zn}]$ frente a contenido en Mn medidos por SEM-EDS en cristales de óxidos de Mn formados en diferentes aguas de mina: 1, Brunita y Herrerías; 2 y 3, La Zarza.

REFERENCIAS

- López-Pamo, E., Sánchez-España, J., Santofimia, E., Reyes, J., Martín Rubí, J.A. (2010): Limnología físico-química del lago formado durante la inundación de la corta de Reocín, Cantabria. *Informe inédito*, Instituto Geológico y Minero de España, Madrid, 101 p.
- Post J.E. (1999): Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **96**, 3447-3454.
- Sánchez-España, J., Yusta, I. (2015): Low-crystallinity products of trace metal precipitation in neutralized pit lake waters without ferric and aluminous adsorbent: Geochemical modelling and mineralogical analyses. *Mineral. Mag.*, **79**(3), 781-798.
- Tan, H., Zhang, G., Heaney, P.J., Webb, S.M., Burgos, W.D. (2010): Characterization of manganese oxide precipitates from Appalachian coal mine drainage treatment systems. *App. Geochemistry*, **25**, 389-399.
- Wang, W., Shao, Z., Liu, Y., Wang, G. (2009): Removal of multi-heavy metals using biogenic manganese oxides generated by a deep-sea sedimentary bacterium – *Brachybacterium* sp. Strain Mn32. *Environ. Evolution. Microbiology*, **155**, 1989-1996.
- Yin, H., Tan, W., Zheng, L., Cui, H., et al. (2012): Characterization of Ni-rich hexagonal birnessite and its geochemical effects on aqueous $\text{Pb}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ and As(III). *Geochem. Cosmochim. Acta*, **93**, 47-62.
- Yusta, I., Castellano, A., Aranburu, A., Velasco, F. (2009): Absorción de metales en espeleotemas de Mn-Al-Fe de la Cueva de Lazalday (Zarate, Alava). *Macla*, **11**, 203-204.