

Disolución de Galena (PbS) en Medio Acido en Presencia de Fe(III)

/ PATRICIA ACERO SALAZAR (1,*), JORDI CAMA I ROBERT (2), CARLOS AYORA (2), MARIA PILAR ASTA ANDRÉS (2)

(1) Departamento de Ciencias de la Tierra. Ciudad Universitaria. Universidad de Zaragoza. C/ Pedro Cerbuna 12. 50009, Zaragoza (España)

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

INTRODUCCIÓN.

La galena (PbS) es uno de los sulfuros metálicos más abundantes, además de ser el único mineral de Pb que tiene un amplio interés económico. La alteración y disolución de este mineral, especialmente en el entorno de las explotaciones mineras, es una de las principales fuentes de aporte de Pb a las aguas y suelos, por lo que el estudio de estos procesos tiene un indudable interés medioambiental.

Aunque la cinética de disolución de la galena a largo plazo en condiciones ácidas ya ha sido investigada en trabajos anteriores (Cama y Acero, 2005; Cama *et al.*, 2005; Acero *et al.*, 2007) el estudio de la disolución a largo plazo de este mineral en presencia de Fe(III) aún no ha sido abordado. En la práctica, este desconocimiento limita y dificulta el desarrollo de predicciones sobre el comportamiento de la galena en Drenajes Ácidos (*Acid Mine Drainage*; *AMD* o *Acid Rock Drainage*; *ARD*, en su nomenclatura inglesa), en los que, normalmente, el Fe(III) es el principal agente oxidante (en especial por debajo del nivel freático, donde el acceso de oxígeno es muy limitado).

El objetivo de este trabajo es el de comprobar los efectos que la presencia de Fe(III) produce sobre la disolución de la galena en medio ácido (pH de 1 y 2), con especial énfasis en el estudio de las variaciones en la velocidad de disolución obtenida y en la evolución de las superficies minerales expuestas a la disolución.

MATERIALES Y MÉTODOS.

Para estudiar la cinética de disolución de la galena se realizaron experimentos de flujo continuo en los que la galena finamente molida interaccionó con un caudal controlado de una solución

conocida que, tras reaccionar con el mineral, era recogida periódicamente para estudiar su evolución composicional (Fig. 1). Los experimentos se llevaron a cabo a 25°C y empleando soluciones de entrada a pH 1 y 2 preparadas con HCl diluido. A cada una de las soluciones se le añadió FeCl₃·6H₂O hasta una concentración de 200 mg L⁻¹ de Fe(III). Al final de cada experimento se recogió el mineral alterado para su estudio mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Difracción de Rayos X (DRX) e Interferometría de Barrido Vertical (IBV).

Con el objetivo de aislar los efectos causados sobre la evolución de las superficies minerales por la presencia de Fe(III) como agente oxidante, los resultados obtenidos en estos experimentos se compararon con los presentados por Acero *et al.* (2007) para la disolución de la galena en ausencia de Fe(III) a los mismos valores de pH.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Los experimentos de flujo continuo en presencia de Fe(III) se prolongaron durante más de 2000 horas. Las

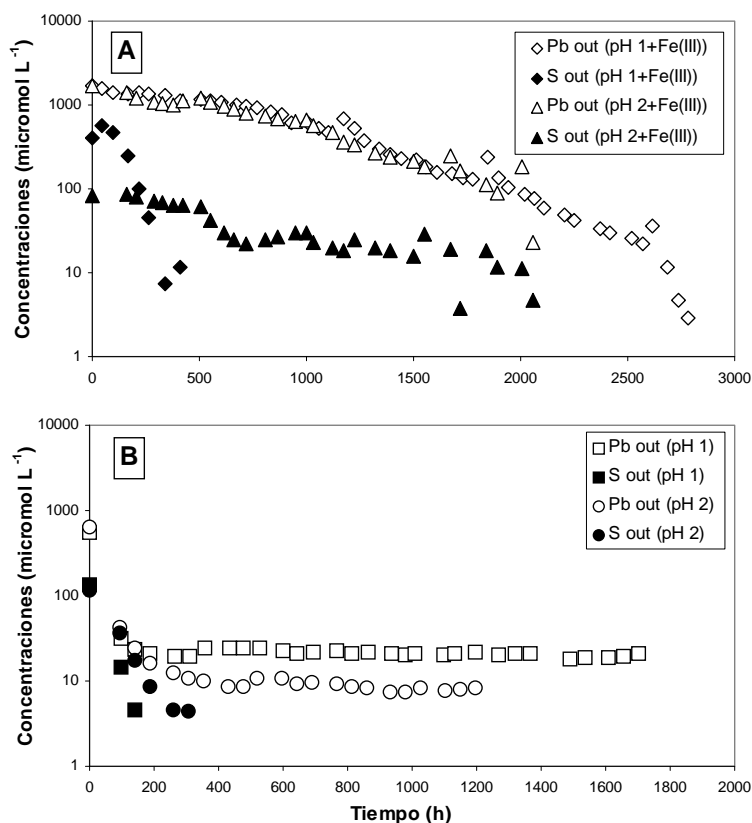


fig 1. Evolución de las concentraciones de Pb y S disueltos en los experimentos de flujo continuo a pH 1 y 2. A: Experimentos en presencia de 200 mg L⁻¹ de Fe(III) y B: experimentos sin Fe(III) presentados en Acero *et al.* (2007).

concentraciones de S y Pb disueltos alcanzaron su máximo al inicio del experimento, decreciendo desde entonces de forma continua hasta situarse por debajo del límite de detección (Fig. 1A). La relación S:Pb permaneció siempre por debajo de la proporción entre ambos elementos en la galena (1:1). Como muestra la Figura 1A, la evolución de las concentraciones de Pb y S disueltos fue prácticamente idéntica a pH 1 y 2. Este comportamiento contrasta muy claramente con los resultados en ausencia de Fe(III) de Acero et al. (2007), que indican una estabilización de la concentración de Pb en un valor constante y claramente detectable una vez transcurridas 300-400 horas de experimento (Fig. 1B).

En cuanto al estudio de la evolución de las superficies minerales durante la disolución, las imágenes obtenidas mediante Microscopía Electrónica de Barrido (Fig. 2) muestran claramente cómo la interacción con la solución ácida de entrada conteniendo Fe(III) provoca la aparición de una capa de precipitados que recubre por completo las superficies minerales sometidas a disolución. De nuevo, estas observaciones contrastan con las presentadas por Acero et al. (2007), cuyas imágenes de MEB no aportan evidencias de recubrimiento.

En consonancia con los resultados de MEB, la observación por IBV de la evolución de las superficies de galena permite observar la presencia de precipitados ya en las primeras horas de interacción. Estos precipitados forman inicialmente protrusiones aisladas que crecen y van coalesciendo progresivamente para formar una capa relativamente continua (Fig. 3).

La combinación de las observaciones

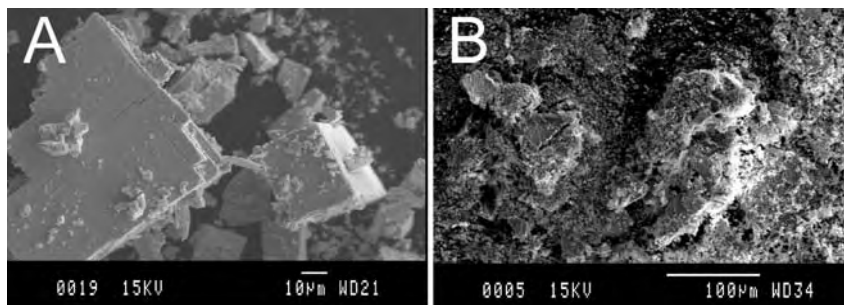


fig 2. Imágenes de los granos de galena obtenidas mediante Microscopía Electrónica de Barrido antes (A) y después (B) de los experimentos de flujo continuo en presencia de Fe(III).

experimentales con los resultados de los cálculos de especiación-solubilidad realizados con el código PHREEQC (Parkurst y Appelo, 1999) y usando la base de datos de WATEQ4f (Ball y Nordstrom, 2001) permiten descartar la precipitación generalizada de fases férricas y de anglesita ($PbSO_4$) en los experimentos en presencia de Fe(III). Por lo tanto, los precipitados superficiales únicamente pueden corresponder a polisulfuros de Pb o a S elemental, lo que concuerda con los resultados obtenidos por DRX, así como en estudios previos (De Giudici et al., 2001; Cama et al., 2005; Acero et al., 2007).

Por último, la velocidad estimada mediante un modelo de esferas de volumen y área variable (*shrinking core model*) para los experimentos realizados en presencia de Fe(III) es entre uno y dos órdenes de magnitud más elevada que la obtenida por Acero et al. (2007) a los mismos valores de pH pero en ausencia de Fe(III).

CONCLUSIONES.

Los experimentos de flujo continuo han permitido observar que la disolución de galena en medio ácido es notablemente más rápida en presencia de Fe(III). La interacción con estas soluciones,

similares a las halladas en Drenajes Ácidos de Roca o de Mina, genera sobre las superficies minerales una capa rica en azufre que las recubre por completo.

AGRADECIMIENTOS.

Este trabajo ha sido realizado gracias a la financiación de los proyectos CTM2006-28151-E/TECNO y CTM2007-66724-C02-01/TECNO del Ministerio de Ciencia y Tecnología del Gobierno de España. Los autores agradecen la asistencia técnica de Rafael Bartolí, Mercè Cabanes, Silvia Martínez y Josep Elvira del Instituto de Ciencias de la Tierra "Jaume Almera"-CSIC (Barcelona, España) y el apoyo de Rolf A. Arvidson y A. Luttge (Universidad de Rice, Houston).

REFERENCIAS.

- Acero, P., Cama, J. y Ayora, C. (2007): Rate law for galena dissolution in acidic environment. *Chem. Geol.*, **245**, 219-229.
- Ball, J. y Nordstrom, D.K. (1991). *User's manual for Wateq4f with revised thermodynamic database and test cases for calculating speciation of major, trace and redox elements in natural waters*. U.S. Geological Survey Water-Resources Investigation Report, 91-183.
- Cama, J. y Acero, P. (2005). Dissolution of minor sulphides present in a pyritic sludge at pH 3 and 25 °C. *Geol. Acta*, **3**, 15-26.
- Cama, J., Acero, P., Ayora, C. y Lobo, A. (2005). Galena surface reactivity at acidic pH and 25°C based on flow-through and in situ AFM experiments. *Chem. Geol.*, **214** (3-4), 309-330.
- De Giudici, G. y Zuddas, P. (2001): In situ investigation of galena dissolution in oxygen saturated solution: Evolution of surface features and kinetic rate. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **65** (9), 1381-1389.
- Parkhurst, D.L. y Appelo, C. (1999): *User's guide to PHREEQC (version 2), A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations*. U.S. Geological Survey Water-Resources Investigation Report 99-4259, 312 p.

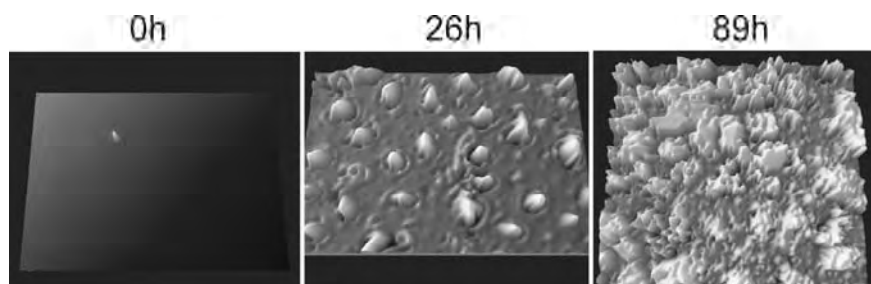


fig 3. Imágenes obtenidas por Interferometría de Barrido Vertical de la evolución de las superficies de galena durante las primeras horas de interacción con soluciones ácidas en presencia de Fe(III), en las que se puede observar la aparición de protuberancias de precipitados que coalescen progresivamente hasta formar una capa continua. El tamaño del área observada es de 160 x 120 micras.