

Mineralogía de un Residuo de Zn Generado en un Tratamiento Pasivo de Aguas Ácidas

/ FRANCISCO MACÍAS SUÁREZ (1,*), RAFAEL PÉREZ-LÓPEZ (1,2), MANUEL A. CARABALLO MONGE (1), JOSÉ MIGUEL NIETO LIÑÁN (1), CARLOS AYORA IBÁÑEZ (2), GABRIELA ROMÁN-ROSS (3), RÉMI TUCOULOU (4)

(1) Departamento de Geología. Universidad de Huelva. Avda. Fuerzas Armadas s/n. Huelva 21071, España.

(2) Institute of Environmental Assessment and Water Research, CSIC, Jordi Girona 18, E-08034 Barcelona, España.

(3) AMPHOS 21 Consulting S.L. Passeig de Garcia I Fària, 49-51, 1-1, 08019 Barcelona, España.

(4) European Synchrotron Radiation Facility, 6 rue Jules Horowitz, Grenoble, France

INTRODUCCIÓN.

Los avances realizados en los últimos años en el desarrollo de sistemas de remediación pasiva, enfocados a la descontaminación de drenajes ácidos de mina (AMD) altamente contaminados por metales (típicas aguas ácidas en la Faja Pirítica Ibérica), han demostrado que el sistema de tratamiento pasivo sustrato alcalino disperso (DAS) es una excelente opción para descontaminar estas aguas (Macías et al., 2010).

El funcionamiento del sistema DAS se basa en la disolución de caliza (DAS-calizo) para la eliminación de metales trivalentes (Fe y Al) y en la disolución de magnesia (MgO) (DAS-magnésico) para eliminar divalentes (Zn, Mn, Co, Ni) (Macías et al., 2010).

La acumulación intencionada de metales en el interior de los tanques reactivos implica la movilización de una contaminación metálica disuelta hacia un residuo sólido con altas concentraciones de metales. Por lo tanto es crucial una buena gestión de estos residuos sólidos generados.

Para ello, es fundamental una caracterización mineralógica pues nos dará una primera aproximación sobre el transporte y biodisponibilidad de los contaminantes almacenados en el residuo. Sin embargo, debido al carácter criptocristalino y a la baja cristalinidad de las nuevas fases generadas, y a la coexistencia de minerales más cristalinos pertenecientes al reactivo original, la utilización de técnicas convencionales como difracción de rayos-X (DRX) está muy limitada.

El presente resumen se basa en el uso de radiación sincrotrón para la obtención simultánea de espectros de microfluorescencia de rayos-X (μ -FRX) y patrones de μ -DRX para así conseguir

información composicional y mineralógica del residuo rico en Zn generado en el DAS-magnésico de Monte Romero (Huelva).

MATERIALES Y MÉTODO.

El AMD de Monte Romero presenta un pH de 3-3.5, entre 2 y 4 mS/cm de conductividad, menos de 10% de oxígeno disuelto y más de 1800 mg/L (como CaCO₃ equivalentes) de acidez neta; contiene alrededor de 440 mg/L de Zn, 330 mg/L de Fe, 100 mg/L de Al, 15 mg/L de Mn y entre 0.1-3 mg/L de Cu, As, Co, Ni, Cd, As y Pb. El sistema de tratamiento DAS a escala piloto construido para tratar este AMD está constituido por tres secciones fundamentales: un pretratamiento natural en una laguna de 100 m³ para oxidar y precipitar gran parte del Fe y As presentes en el AMD (Macías et al., 2010). A continuación, dos tanques DAS-calizo de 3 m³ conectados en serie con cuatro decantadores de 6 m³ para eliminar el resto de Fe y As, así como la totalidad de Al, Cu, Pb y Cr (Caraballo et al., 2009). Y, por último, un tanque DAS-magnésico de 1 m³ diseñado para eliminar el resto de metales presentes en el AMD (Zn, Mn, Co y Ni) (Macías et al., 2010).

Tras la finalización de los experimentos, el tanque DAS-magnésico fue excavado y muestreado. El perfil fue estudiado mediante DRX y su composición química analizada por ICP-OES después de su digestión en ácido nítrico. Estos análisis indicaron que los 10 cm superiores del residuo eran la zona preferente de precipitación metálica compuesta principalmente por Zn y en menor proporción Mn, Ni y Co.

Submuestras de este nivel fueron embebidas en resina epoxy y analizadas en la línea experimental ID18F del European Synchrotron Radiation Facility

(ESRF) de Grenoble, Francia. Mapas bidimensionales (2D) fueron adquiridos escaneando las probetas, punto a punto, en aéreas de 3 mm (H) × 1.5 mm (V) con un paso de 80 μ m (703 puntos de análisis) y un tiempo de adquisición de 10 y 45 s para las medidas de DRX y FRX, respectivamente.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

El patrón de DRX convencional en los primeros 10 cm del residuo solo muestra picos de minerales contenidos en el material original (Fig. 1), si bien el propio reactivo del material original ha sido completamente consumido en esta zona pues no aparecen picos de periclusa. Sí se detectan minerales acompañantes del reactivo original, principalmente magnesita y, en menor proporción, brucita, aragonito, calcita y dolomita.

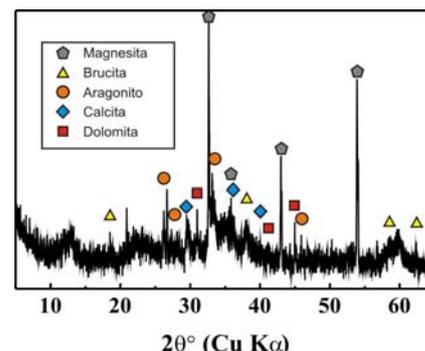


fig 1. Patrón de DRX obtenido con radiación Cu K α .

La ausencia de fases ricas en Zn en los espectros obtenidos con DRX convencional probablemente se deba al tamaño criptocristalino y a la baja cristalinidad de tales fases.

En concordancia con los análisis químicos, los 703 espectros de μ -FRX realizados corroboran la presencia de un nivel enriquecido en Zn, Mn, Co y Ni en los 10 cm superiores del tanque.

palabras clave: Radiación sincrotrón, Micro difracción de rayos-X, Microfluorescencia de rayos-X, Remediación de aguas.

key words: Synchrotron radiation, Micro-X-ray diffraction, Micro-X-ray fluorescence, Water remediation.

La figura 2 muestra mapas de μ -FRX para las concentraciones relativas de Zn, Mn, Ni y Co. En estos mapas podemos comprobar la existencia de áreas de mínima intensidad con pocos precipitados metálicos que corresponden a trozos de virutas de madera del relleno reactivo.

La distribución espacial de Zn se correlaciona altamente (y positivamente) con Co ($R^2=0.94$) y con Ni ($R^2=0.93$), sin embargo la correlación con Mn es débil ($R^2=0.52$).

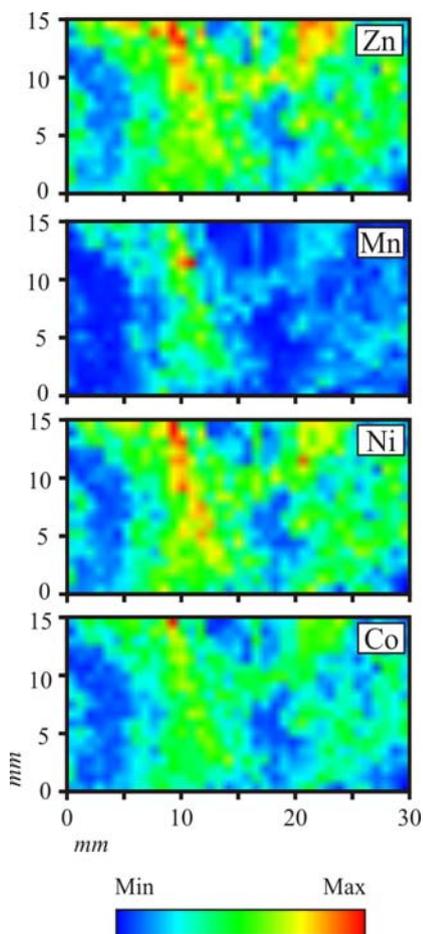


fig 2. Mapas de distribución espacial para Zn, Mn, Co y Ni obtenidos a partir de los análisis de μ -FRX.

Estas relaciones entre los metales sugieren la presencia de dos fases minerales responsables de la retirada de Zn, que también lo son de la eliminación de Co y Ni, y además una de ellas, también rica en Zn, concentraría selectivamente el Mn.

Gracias a la correlación espacial de elementos realizada, podemos seleccionar de alguno de los 703 análisis puntuales aquellas áreas previamente

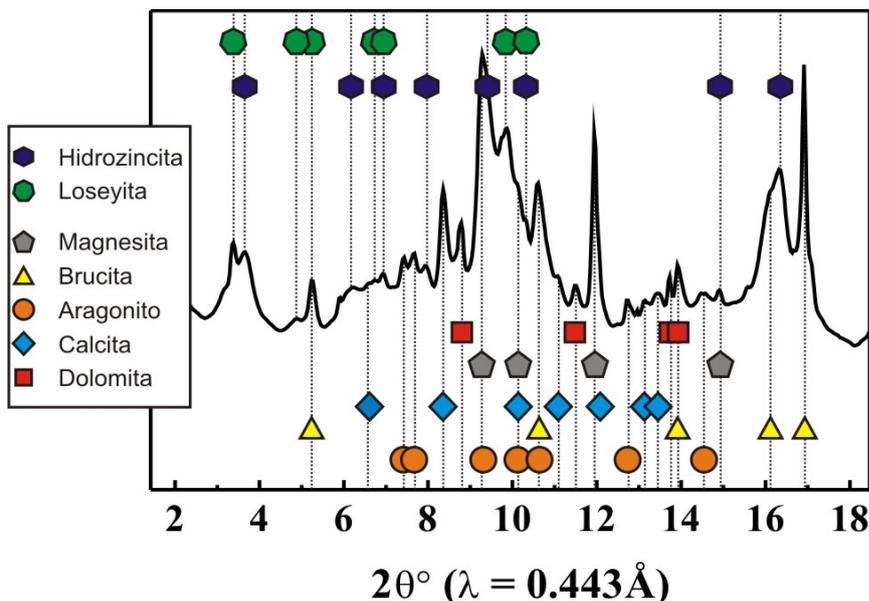


fig 3. Patrón de μ -DRX obtenido en la zona de la muestra con alta concentración de Zn y Mn.

definidas, mediante el estudio de μ -FRX, que son ricas en Zn y/o Mn, para así tratar de discriminar las dos posibles mineralogías dominantes.

La figura 3 muestra el patrón de μ -DRX obtenido en una zona de la muestra con alta concentración de Mn. Los minerales de Zn presentes en esta zona son hidrocincita ($Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$) y loseyita ($(Mn,Zn)_7(CO_3)_2(OH)_{10}$), mientras que en el resto de zonas sin alta concentración de Mn solo aparece hidrocincita como fase principal. Al igual que en el patrón de DRX convencional los minerales heredados del material original pueden ser identificados (Fig. 3).

CONCLUSIONES.

El uso de luz sincrotrón adaptada a técnicas basadas en rayos-X hace posible la obtención de información geoquímica y mineralógica en precipitados secundarios de tamaño criptocristalino y de baja cristalinidad, mediante el uso de μ -FRX y μ -DRX respectivamente.

El DAS-magnésico de Monte Romero eliminó totalmente el Zn presente en el drenaje mediante la precipitación de hidrocincita principalmente y de loseyita en menor medida. El Mn fue retenido principalmente en forma de loseyita. Ambas fases minerales controlan la retención de Co y Ni en el tanque reactivo.

AGRADECIMIENTOS.

Este estudio ha sido financiado por los proyectos CGL2010-21956-C02 del Ministerio de Ciencia e Innovación de España. Así mismo agradecer al ESRF (línea ID18F) por su asistencia durante el experimento EC-724.

REFERENCIAS.

Caraballo M.A., Rötting T.S., Macías F., Nieto J.M. y Ayora C. (2009): Field multi-step limestone and MgO passive system to treat acid mine drainage with high metal concentrations. *Appl. Geochem.*, **24**, 2301-2311.
 Macías F., Caraballo M.A., Nieto J.M. y Ayora 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.