

Geoquímica y Mineralogía de las Balsas Mineras del Distrito de Monte Romero, SO España

/ DINO QUISPE-GUZMÁN (1), RAFAEL PÉREZ-LÓPEZ (1), PATRICIA ACERO-SALAZAR (2), CARLOS AYORA (3), JOSÉ-MIGUEL NIETO-LIÑÁN (1)

(1) Departamento de Geología, Universidad de Huelva. Campus 'El Carmen' s/n 21071 Huelva (España)

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

(3) Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua, IDAEA-CSIC. C/ Jordi Girona 18-26, 08034 Barcelona (España)

INTRODUCCIÓN

La exposición de sulfuros a condiciones atmosféricas da lugar a la generación de drenajes ácidos de mina (AMD), caracterizados por su bajo pH y elevadas concentraciones de contaminantes (Blowes et al., 2003). Agua, oxígeno y Fe(III) son los principales reactivos que intervienen en la oxidación de los sulfuros; además el agua es el medio en el que se desarrolla la meteorización y el agente transportador de los elementos liberados.

La Faja Pirítica Ibérica (FPI) es un claro ejemplo de un sistema afectado intensamente por la producción de AMD, especialmente por la meteorización de balsas de lodos mineros de flotación. Por su tamaño de grano fino y alta concentración de sulfuros, estos lodos son los residuos que presentan las tasas de oxidación mayores.

En este trabajo, se presentan los resultados de la caracterización geoquímica y mineralógica de las dos balsas de lodos de Cueva de la Mora, distrito minero de Monte Romero (Huelva). Esta información nos permitirá proponer un modelo conceptual para explicar la dinámica de oxidación de los sulfuros en dichas balsas.

MATERIALES Y MÉTODOS

En Cueva de la Mora, existen dos balsas de lodos diferenciables a simple vista por el color: una gris (BG) y otra amarilla (BA). Durante la actividad minera, las balsas se rellenaron con un lodo grisáceo compuesto de pirita, esfalerita, barita, cuarzo y micas.

Para este estudio se realizó una caracterización geoquímica de ambas balsas tanto en época lluviosa como en

época seca. Para ello, se realizó la extracción de agua de poro, mediante lisímetros de succión y se determinaron *in situ* las concentraciones de Fe(II)/(III), además de pH, Eh y conductividad. El análisis químico de las soluciones se llevó a cabo mediante ICP-AES y ICP-MS para elementos mayores y trazas, respectivamente. Los resultados hidroquímicos fueron modelizados con el código PHREEQC (Parkhurst & Appelo, 1999) y la base de datos WATEQ4F (Ball y Nordstrom, 1991). El fraccionamiento de los metales en el sólido se determinó mediante el esquema BCR de extracción química secuencial (Sahuquillo et al., 1999). Además, se midieron *in situ* las concentraciones de O₂(g) en los poros a distintas profundidades. Por último, la caracterización mineralógica de los residuos se realizó mediante difracción de rayos X (XRD) y microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Gas y Agua de Poro

En ambas balsas, la difusión de oxígeno atmosférico en la zona vadosa alcanza aprox. 25 cm de profundidad. En ese

intervalo, la concentración de oxígeno gas desciende gradualmente desde 20% en superficie (condiciones atmosféricas) a valores inferiores al límite de detección (0.5%). Este primer nivel corresponde por tanto al frente de oxidación de los sulfuros contenidos en el residuo minero y es la zona donde deberían producirse la mayor parte de los cambios mineralógicos e hidrogeoquímicos. A partir de ese horizonte, no hay oxígeno gas y la saturación hídrica es evidente, sugiriendo condiciones anaeróbicas de aguas estancadas o de bajo flujo.

El agua de poro en el frente de oxidación de ambas balsas está sometida a cambios cíclicos de pH y composición según las variaciones estacionales. Durante épocas secas, el pH en la zona vadosa de ambas balsas es muy ácido, con valores de hasta 1.55 y < 0.5 para la BA y BG, respectivamente. La concentración media de S y Fe ronda los 1600 y 6900 mg/L para la BA, y los 14000 y 9900 mg/L para la BG (Figs. 1 y 2). Según la modelización con PHREEQC, existe subsaturación con respecto a los posibles productos secundarios de la oxidación de los

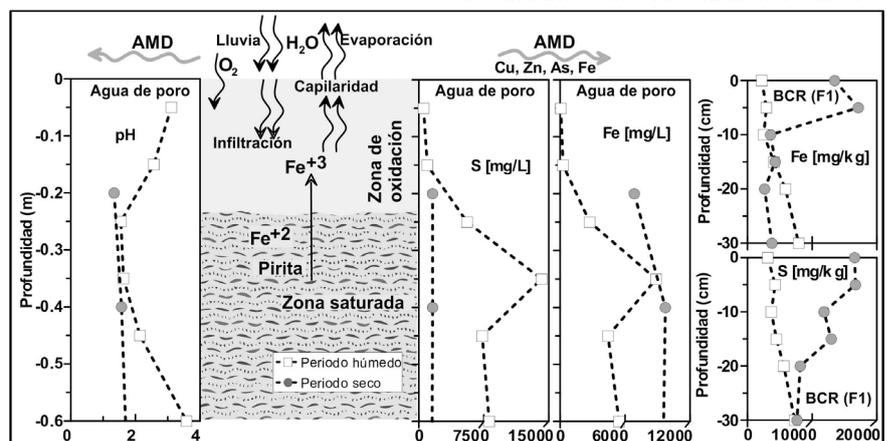


fig 1. Procesos de oxidación en la balsa BA de lodo pirítico de Cueva de la Mora.

palabras clave: Drenaje ácido de mina, Balsas de lodos, Oxidación de sulfuros, Faja Pirítica Ibérica, Huelva

key words: Acid mine drainage, Tailing dams, Sulfide oxidation, Iberian Pyrite Belt, Huelva

resumen SEM/SEA 2012

* corresponding author: dinolucio.quispe@dgeo.uhu.es

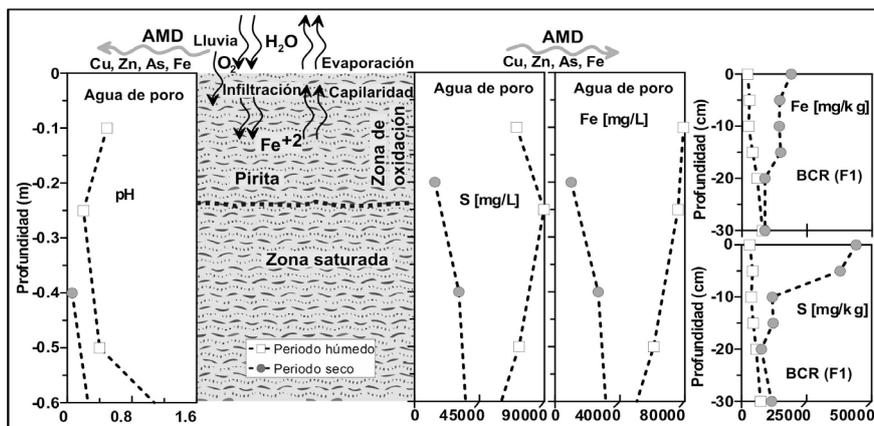


fig 2. Procesos de oxidación en la balsa BG de lodo pirítico de Cueva de la Mora.

sulfuros; es decir, oxi-hidroxisulfatos de Fe. Como resultado de la concentración por evaporación, únicamente precipitan en las zonas más superficiales de ambas balsas sales evaporíticas que se solubilizan en el primer paso de la extracción secuencial (BCR-F1; Figs. 1 y 2) y que actúan como reservorio temporal de S, Fe, y otros elementos minoritarios como As, Cu y Zn.

Durante épocas húmedas, sin embargo, se observa un comportamiento opuesto en el frente de oxidación de ambas balsas. En la BA, el pH aumenta y llega a alcanzar valores de hasta 3.2 debido al efecto de dilución por la entrada de agua de lluvia. La concentración promedio de S y Fe ronda los 760 y 170 mg/L, respectivamente. Estos valores son inferiores a los observados en época seca debido no sólo al citado efecto de dilución sino también a consecuencia del aumento de pH, que causa la sobresaturación del agua de poro con respecto a oxi-hidroxisulfatos de Fe tales como schwertmannita ($SI > 2.2$), goethita ($SI > 4.3$) y jarosita ($SI > 0.9$). El descenso de las concentraciones por la precipitación potencial de productos secundarios de la oxidación contrarrestaría el aumento por la disolución de las sales evaporíticas solubles precipitadas en época estival.

En la BG, por el contrario, el pH del agua de poro en épocas húmedas, aunque aumenta, sigue siendo inferior a 1. La concentración de S y Fe presenta valores promedios en torno a 70750 y 79000 mg/L, respectivamente (Fig. 2). Los valores de pH son tan ácidos que el agua de poro no está sobresaturada en minerales secundarios en épocas lluviosas, manteniendo en solución su carga contaminante. Este hecho junto con la disolución de sales evaporíticas justifica que las concentraciones de

solutos en la zona vadosa de la BG sean superiores en época húmeda a las observadas en época seca, a diferencia de lo que ocurre en la BA.

Por debajo de la zona de oxidación de ambas balsas, la composición química del agua de poro (Figs. 1 y 2) no está afectada por las variaciones estacionales y el pH aumenta hasta alcanzar aprox. 3.5 en la zona más profunda de la BA.

Mineralogía

Los resultados de la modelización termodinámica del agua de poro en la zona vadosa de ambas balsas concuerdan con la caracterización mineralógica. En el frente de oxidación de la BA se observan productos secundarios de la oxidación de pirita, como la jarosita, reconocida mediante DRX y SEM-EDS; y oxi-hidroxisulfatos de Fe pobremente cristalinos, reconocidos únicamente mediante SEM-EDS. La precipitación de estos minerales secundarios durante la época húmeda sería responsable del color amarillento de la zona de oxidación de esta balsa. Además, este nivel está relativamente enriquecido en componentes del material estéril que se encuentra como impureza en el lodo pirítico tales como moscovita, cuarzo, barita y clinocloro.

En la zona vadosa de la BG, en consonancia con los resultados de la modelización geoquímica realizada con PHREEQC, no se observan productos secundarios de la oxidación de los sulfuros. La no precipitación de fases férricas explica la ausencia de un nivel ocre de oxidación reconocible a simple vista en esta balsa.

La explicación a la evolución diferenciada del proceso de oxidación en ambas balsas radica en la

composición mineralógica del lodo pirítico original (determinada en la zona saturada). Desconocemos si existió algún tipo de variación en los procesos de concentración de la mena, pero el lodo pirítico procedente de la flotación que se depositó en la BG presenta concentraciones de pirita muy superiores (aprox. 75%) a las observadas en el lodo pirítico de la BA (aprox. 30%).

El mayor porcentaje de pirita en la BG conlleva un mayor grado de oxidación y, por tanto, lixiviados más ácidos ($pH < 1$) y con mayor carga de contaminantes potencialmente tóxicos durante todo el año. Los valores de pH son tan ácidos incluso en épocas húmedas que no permiten la precipitación de minerales secundarios en la zona de oxidación. Esto hace suponer que parte de la carga de contaminantes generada por esta balsa, al no ser retenida por precipitación de oxi-hidroxisulfatos de Fe, puede ser evacuado por las aguas meteóricas y afectar a los cursos fluviales adyacentes. De forma contraria, el contenido más bajo de pirita en la BA genera lixiviados que pueden alcanzar un pH de aprox. 3 en épocas lluviosas, permitiendo la precipitación de minerales secundarios de hierro en el frente de oxidación. La precipitación de estos productos secundarios junto con los procesos de adsorción y co-precipitación puede reducir parcialmente la liberación de elementos contaminantes al medioambiente circundante.

REFERENCIAS

Ball, J.W., Nordstrom, D.K., (1991): *User's manual for WATEQ4F, with revised thermodynamic data base and test cases for calculating speciation of major, trace, and redox elements in natural waters*. US Geol. Surv. Open-File Rep. 91-183.

Blowes, D.W., Ptacek, C.J., Jambor, J.L., Weisener, C.G. (2003): *The geochemistry of acid mine drainage*. In: Lollar, B.S. (Ed.), *Treatise on Geochemistry 9* (Holland, H.D., Turekian, K.K., Exec. Eds.), *Environmental Geochemistry*, Elsevier, 149-204.

Parkhurst, D.L. & Appelo, C.A.J. (1999): *User's guide to PHREEQC. A computer program for speciation, reaction path, 1D-transport, and inverse geochemical calculations*. US Geol. Surv. Water Res. Inv. Rep. 99-4259.

Sahuquillo, A., López-Sánchez, J.F., Rubio, R., Rauret, G., Thomas, R.P., Davidson, C.M., Ure, A.M. (1999): *Use of a certified reference material for extractable trace metals to assess sources of uncertainty in the BCR three-stage sequential extraction procedure*. *Analytica Chimica Acta* **382**, 317-327.