

Especiación Químico-Mineralógica de As en Residuos Ricos en Pirita

/ ANTONIO J. ROMERO-BAENA*, ISABEL M. FERNÁNDEZ DEL BAÑO, ISABEL GONZÁLEZ DÍEZ, EMILIO GALÁN HUERTOS

Dpto. Cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola. Universidad de Sevilla. C/Prof. García González, nº1. 41012. Sevilla (España)

INTRODUCCIÓN

La contaminación de suelos y aguas por arsénico (As) es de gran interés por la toxicidad de este elemento. Una de las principales fuentes de As son los yacimientos de sulfuros metálicos, donde aparece como arsenopirita o asociado a pirita (*arsenian pyrite*). En ambientes superficiales estos sulfuros se oxidan y liberan los elementos traza que llevan asociados, por lo que es importante conocer la estabilidad de estas fases. La especiación química de As es otro factor a tener en cuenta, dado que As (III) es más tóxico que As (V) y además, en condiciones reductoras presenta una mayor movilidad.

En este trabajo se estudia la especiación químico-mineralógica de As en residuos ricos en pirita y su disponibilidad para valorar su peligrosidad.

MATERIALES Y MÉTODOS

El estudio químico-mineralógico se realizó sobre la fracción <2 mm de los residuos piríticos de las escombreras de Riotinto (SO de España). El análisis químico se llevó a cabo por fluorescencia de rayos X (FRX), mediante la preparación de una pastilla con 12 g de muestra y 3 g de cera como aglomerante. La mineralogía se estudió por difracción de rayos X (DRX) por el método de polvo. Para comprobar la presencia de fases accesorias y su asociación con As, la muestra se observó por microscopía electrónica de barrido (SEM) y microanálisis de rayos X por dispersión de energía (EDS), trabajando en bajo vacío con el fin de no metalizar las muestras.

La especiación química de As se estudió mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS) en la fracción <50 µm separada mediante tamizado en seco. Los espectros se

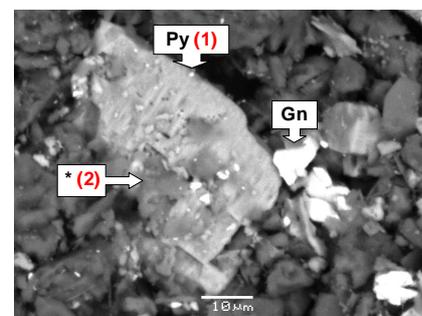
corrigieron ajustando el pico C1s a una energía de enlace (BE) de 284,6 eV.

Para valorar la disponibilidad de As se midió el pH de la muestra (relación sólido:líquido 1:2,5) y se realizaron extracciones con agua, DTPA y EDTA utilizando una relación sólido:líquido 1:10. Las soluciones sobrenadantes se analizaron mediante espectrometría de emisión atómica con fuente de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La concentración de As de la muestra es de 4050 mg/kg, presentando además altas concentraciones de Pb (6851 mg/kg), Cu (1092 mg/kg) y otros elementos traza. La mineralogía está formada mayoritariamente por pirita y cuarzo, además de trazas de mica, feldespatos, hematites, jarosita y barita. A través de SEM se observa claramente la presencia de pirita y galena (Fig. 1). A pesar de que la pirita es la principal fuente primaria de As en esta muestra, los análisis puntuales no muestran la

presencia de este elemento (Fig. 2). En cambio, el As aparece asociado a fases secundarias, posiblemente escorodita y sulfo-arseniato o arseniato amorfo (Figs. 2, 3).



1	Wt %	At %	2	Wt %	At %
Al K	0,34	0,29	Al K	6,21	5,17
Si K	2,12	1,73	Si K	12,1	9,70
S K	26,3	18,9	S K	15,3	10,8
Fe K	22,6	9,3	K K	2,37	1,37
O	48,6	69,8	Fe K	14,2	5,70
			As L	1,79	0,54
			Ba L	0,60	0,10
			O	47,4	66,7

fig 2. Microfotografía y análisis químico por EDS de (1) pirita (Py, sin As), y (2) posiblemente arseniato (*) precipitados sobre la pirita.

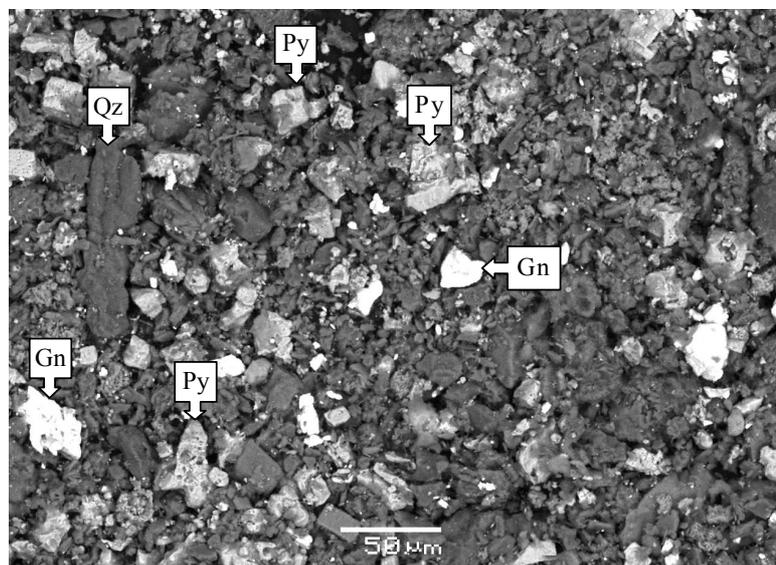
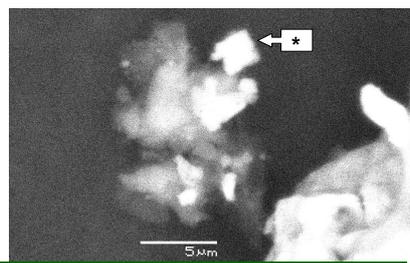


fig 1. Imagen de SEM mostrando las principales fases. Py: pirita; Gn: galena; Qz: cuarzo.

palabras clave: arsénico, especiación, XPS.

key words: arsenic, speciation, XPS.



	Wt%	At%
Al K	1,72	1,78
Si K	8,42	8,36
S K	7,49	6,51
Fe K	22,75	11,36
As L	23,31	8,68
O	36,31	63,31

fig 3. Imagen SEM-EDS de arseniato o sulfo-arsenato de hierro (*), posiblemente escorodita.

El análisis por XPS en la región correspondiente a S2p muestra dos picos con una BE de 161,6 eV y 169,2 eV (Fig. 4), que se asocian a los estados de oxidación de S-, característico de la pirita (Kim et al., 2014), y SO₄²⁻ de los productos de oxidación de la pirita.

La señal de Fe2p encontrada a 706,4 eV es congruente con la presencia de Fe(II)-S correspondiente a la pirita. Los picos obtenidos a 712,0 y 725,6 eV y el pico satélite a 719,4 son congruentes con la presencia de Fe(III) (Frau et al., 2010), asociado a los productos de oxidación de la pirita como jarosita, goethita o hematites. El pico correspondiente al electrón 2p_{3/2} (712 eV) es similar al atribuido por Frau et al. (2010) a la escorodita, lo que sugiere la presencia de Fe(III) unido a As(V) en la escorodita u otros arseniatos.

El espectro de As3d aparece a 45,6 eV (Fig. 4), correspondiente a As(V), indicando que está principalmente formando escorodita y otros arseniatos o sulfo-arseniatos secundarios. Debido a la anchura del pico, puede interpretarse

la influencia de otro pico a ~44,2-44,4 eV, que podría atribuirse a la presencia de As(III) (Nesbitt et al., 1995). No obstante, no se observa la presencia de picos a 41,2 eV asociados a As(-I), que indicarían que está asociado al sulfuro.

Debido a que el XPS es una técnica de análisis superficial (20-50Å), los resultados indican que el arsénico contenido en la pirita se oxida rápidamente y se transforma en As(V), siendo la oxidación del hierro y el azufre más lenta, en congruencia con lo observado por otros autores (Nesbitt et al., 1995; Kim et al., 2014).

Disponibilidad de As

La disponibilidad de As es del 8% en agua y DTPA, y del 37% en EDTA (Fig. 5), lo que es mucho mayor que lo observado en otros suelos mineros (López et al., 2008). Asimismo, el pH de la muestra es de 1,9. Esta movilidad indica que las fases secundarias que contienen As no son muy estables en las condiciones de pH actuales, lo que es congruente con la presencia de arseniatos y sulfo-arseniatos fácilmente solubles, además de escorodita. La alta movilidad observada en EDTA puede ser debida a la formación de quelatos de Fe, destruyéndose así los arseniatos de hierro y movilizándose el As. Sólo el As asociado a pirita parece quedar en la fracción residual.

CONCLUSIÓN

Durante la oxidación de la pirita el arsénico presente en su estructura se oxida rápidamente a As(V) cuando está en la superficie del mineral, precipitando en forma de escorodita o arseniatos y sulfo-arseniatos de hierro. Por otro lado, Fe y S también se oxidan pero lo hacen más lentamente,

observándose la presencia de Fe(II) y S(-I). Los arseniatos formados presentan una alta movilidad en EDTA, y también en agua, por lo que fácilmente pasarán a las aguas de escorrentía.

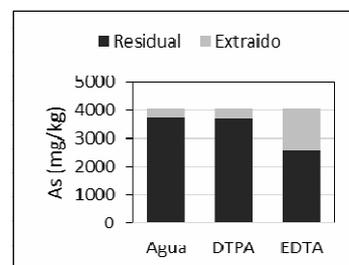


fig 5. Extracción de As con agua, DTPA y EDTA.

AGRADECIMIENTOS.

Proyectos P09-RNM-5163 (Junta de Andalucía, CGL2008-06270-C02-02/CLI (Ministerio de Ciencia e Innovación), y Grupo RNM135 "Mineralogía Aplicada". Los análisis se han realizado en los servicios centrales de investigación de la Universidad de Sevilla (CITIUS).

REFERENCIAS

- Frau, F., Addari, D., Atzei, D., Biddau, R., Cidu, R., Rossi, A. (2010): Influence of major anions on As(V) adsorption by synthetic 2-line ferrihydrite. Kinetic investigation and XPS study of the competitive effect of bicarbonate. *Water Air Soil Pollut.* **205**, 25-41
- Kim, E.J., Yoo, J.C.; K Baek, J.C. (2014): Arsenic speciation and bioaccessibility in arsenic-contaminated soils: Sequential extraction and mineralogical investigation. *Environ. Pollut.*, **186**, 29-35.
- López, M., González, I., Romero, A. (2008). Trace Elements Contamination of Agricultural Soils Affected By Sulphide Exploitation (Iberian Pyrite Belt, SW Spain). *Environ. Geol.*, **54**, 805-18
- Nesbitt, HW; Muir, J; Prawn, AR (1995). "Oxidation of arsenopyrite by air and air-saturated, distilled water, and implications for mechanism of oxidation". *Geochim. Cosmochim. Acta*, **59**, 1773-1786.

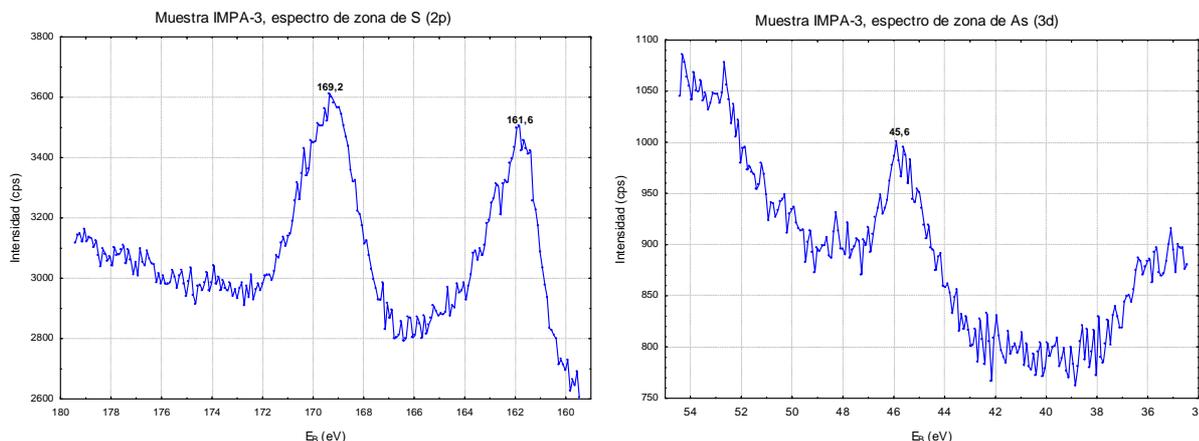


fig 4. Análisis por XPS en las zonas correspondientes a S2p y As3d.