

CARACTERIZACION DE ROCAS CALIZAS Y SU POTENCIAL APLICACIÓN EN EL TRATAMIENTO DE LIXIVIADOS PROVENIENTES DE RESIDUOS MINEROS EN ZIMAPÁN, HIDALGO

I. Labastida-Núñez I.¹, M.A. Armienta², I. González³, F.M. Romero⁴

victoria@geofisica.unam.mx

¹Posgrado en Ciencias de la Tierra, Instituto de Geofísica, UNAM, D.F., México.

²Instituto de Geofísica, UNAM, CU, C.P. 04510, D.F., México.

³Departamento de Química, UAM-Iztapalapa, C.P. 09340, D.F., México.

⁴Instituto de Geología, UNAM, CU, C.P. 04510, D.F., México.

Introducción

Los jales mineros frecuentemente están constituidos por sulfuros metálicos como pirita (FeS_2), pirrotita (FeS_{1-x}) y en algunos sitios como Zimapán, Hidalgo por arsenopirita (FeAsS) (Romero *et al.*, 2006). La oxidación de éstos origina la formación de fases secundarias de mayor solubilidad (*e.g.* carbonatos y/o sulfatos) y condiciones de acidez que ocasionan una mayor disponibilidad de los elementos constituyentes. En zonas como Zimapán, Hidalgo, el tratamiento de los lixiviados ácidos generados por la acción del agua y el oxígeno (drenaje ácido de mina) podría llevarse a cabo con barreras geoquímicas (BG) utilizando rocas calizas como material de relleno, ya que éstas son naturalmente abundantes en la zona e incluso Romero *et al.* (2004) demostraron que son capaces de adsorber As.

En este estudio se presenta una caracterización geoquímica de los jales y los lixiviados que se pueden generar en dos presas de Zimapán, reportadas anteriormente por Méndez y Armienta (2003): San Miguel (SMN) y Compañía Minera Zimapán (CMZ); así como la caracterización de las rocas calizas nativas para su potencial empleo en BG, y se evalúa de manera preliminar, su desempeño en sistema en lotes (batch) para tratar una solución sintética con elevadas concentraciones de Fe (III).

Metodología

Se recolectaron dos muestras de jales mineros en cada presa, denominados SMNP1 y SMNP2 para los de SMN; así como CMZP1 y CMZP2 para los de

CMZ. Se tomaron también muestras de rocas que afloran en Zimapán denominadas QZ, KSS, KIT1 y KIT2, de acuerdo al mapa geológico reportado por Romero (2000).

Caracterización química.

La extracción total de metales y de As se realizó de acuerdo a la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004. La extracción de la fracción soluble y la determinación del potencial de neutralización (PN) se efectuaron con el protocolo de la NOM-141-SEMARNAT-2003. La determinación del pH se realizó de acuerdo al método EPA 9045C.

Las determinaciones de metales en solución y de As (por generación de hidruros) se llevaron a cabo por espectrometría de absorción atómica con flama. El análisis de Fe (II) se realizó por un método volumétrico (Gosch, 2006), el Fe (III) se determinó por diferencia entre el Fe total y el Fe (II). La composición química de las rocas se determinó en base seca por fluorescencia de rayos X (FRX).

Caracterización mineralógica

La caracterización mineralógica se realizó por difracción de rayos X (DRX) y con un microscopio metalográfico.

Se utilizó el programa WATEQ4F (Ball y Nordstrom, 1991) para calcular el índice de saturación (IS) de algunos minerales y el programa MEDUSA (Puigdomenech, 2009), para realizar diagramas de especiación añadiendo las K_{ps} de la lepidocrocita y schwertmanita reportadas por Cornell y Schwertmann (2003).

Tratamiento de agua.

Se trató una solución sintética con una concentración de Fe (III) de 455 mg/L a pH 2.1. Se emplearon 1.30 g de la roca denominada KSS a diferentes tamaños de partícula (en mm): a) $3.60 < f < 5.00$, b) $1.41 < f < 3.60$, c) $0.84 < f < 1.41$ d) $0.29 < f < 0.84$. El tratamiento se llevó a cabo en vasos de precipitados de 500 mL con agitación constante por 106 horas y sólo en un caso por 150 horas.

Resultados preliminares

Caracterización de jales y sus lixiviados.

Los resultados de la caracterización de jales indicaron que el pH fue de 7.06 en SMNP1 y de 3.7 en SMNP2; mientras que se midió un pH de 2.26 en CMZP1 y

de 2.21 en CMZP2. La presa SMN presentó la mayor concentración total de As alcanzando valores de 85,000 mg/kg en SMNP1 y de 26,352 en SMNP2; ambos valores son mayores que los medidos en CMZ, ya que en este sitio se encontraron valores de 5,897 mg/kg para CMZP1 y de 4,705 mg/kg en CMZP2. Contrariamente a lo observado en la concentración total, la concentración móvil de As fue mayor en la presa CMZ, con valores de 212 y 777 mg/kg para CMZP1 Y CMZP2 respectivamente; mientras que SMN alcanzó valores de 2.85 y 154.26 mg/kg para SMNP1 y SMNP2 respectivamente. El Pb total fue mayor en la presa de jales de CMZ, con valores entre 4,875 y 5,225 mg/kg para CMZP1 y CMZP2 respectivamente; mientras que en la presa SMN se encontraron valores entre 3,200 y 1,675 para SMNP1 y SMNP2 respectivamente. La concentración móvil de Pb fue escasa en ambas presas de jales, con 3 y 4 mg/kg para SMNP1 y CMZP1 respectivamente y debajo del límite de detección en SMNP2 y CMZP2.

Caracterización de rocas

Primeramente se realizó la caracterización mineralógica, cuyos resultados mostraron la presencia de calcita en todas las muestras recolectadas. Posteriormente, la determinación del PN, así como del Ca^{2+} total por vía húmeda y por FRX permitió calcular la Capacidad de Neutralización Promedio (CNP) de las rocas. La CNP como CaCO_3 para las rocas recolectadas fue de 189.7 kg/ton para QZ, 636.7 kg/ton para KSS, 773 kg/ton para KIT1 y 884 kg/ton para KIT2. Los análisis de los metales y del As totales permitieron identificar que éste último se encuentra debajo del límite de detección; mientras que la roca QZ presentó la mayor concentración de Zn (265 mg/kg) y de Pb (19 mg/kg) en comparación con el resto de las rocas. La roca KSS presentó una concentración 17 y 12 mg/kg; mientras que la roca KIT1 de 14 y 9 mg/kg y la roca KIT2 de 43 y 10 mg/kg para Zn y Pb respectivamente.

Tratamiento de agua

Para iniciar los experimentos de tratamiento del agua contaminada se eligió la muestra KSS y se analizó de manera preliminar, el efecto del Fe (III) en las partículas de la misma. Para ello, se preparó una solución sintética con una concentración de Fe (III) de 455 mg/L, aproximada a la máxima concentración de Fe (III) medida en los jales CMZP2. Los resultados indicaron que sólo con el tamaño de partícula menor se obtuvo un incremento en el pH de la solución

(Figura 1). No se observó un incremento en el pH para el resto de los tamaños de partícula analizados.

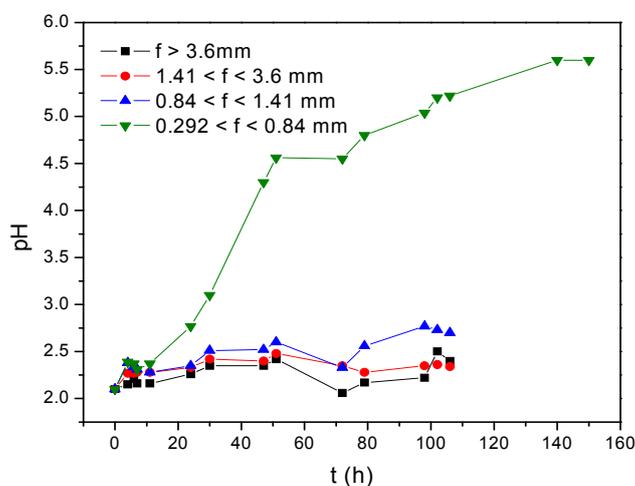


Figura 1. Evolución del pH durante el tiempo de duración del experimento (106 h), excepto ▼ (150 h).

Discusión

La detección de calcita, identificada por DRX, en el punto SMNP1 mantiene el pH neutro; sin embargo, el potencial neto de neutralización de estos jales fue de 0.15, debajo de la referencia indicada en la NOM-141-SEMARNAT-2003, por lo que estos jales se consideran potenciales generadores de drenaje ácido de mina. En el caso de SMNP2 el pH ácido, así como la presencia de yeso identificado por DRX, indican que los sulfuros metálicos se están oxidando, hecho que favorece la movilidad de As en este punto. En el caso de CMZ el valor del pH y la proporción de As móvil sugieren que estos jales se encuentran en un estado de alteración mayor respecto a SMN. A pesar del pH ácido, el Pb se encuentra estable y por lo tanto es poco soluble en la presa CMZ, ya que en ambos puntos se identificó por DRX la plumbojarosita ($\log K = -25.5$) cuya formación se ve favorecida en CMZP1 ($IS=18.77$).

Los análisis de las rocas permitieron identificar que QZ contiene la menor concentración de $CaCO_3$ (<10 %) e incluso la mayor concentración de Zn y de Pb, los cuales pueden ser liberados durante la disolución de la roca al neutralizar la acidez de los lixiviados, este hecho lleva a descartar esta roca como material de relleno en una barrera geoquímica. La calcita es el principal

constituyente en las rocas KSS (<60 %), KIT1 (<70 %) y KIT2 (<80 %), hecho que aunado a la ausencia de As en las mismas, permite proponerlas para tratar los lixiviados provenientes de los jales.

Los resultados del tratamiento de agua sugieren que en la mayoría de los casos la precipitación del Fe (III) podría pasivar la superficie de las partículas, ocasionando la pérdida de su reactividad. Las observaciones al microscopio permitieron identificar dos tipos de hidróxidos de hierro, unos de tono rojizo y otros de tono naranja (Figura 2). Según la modelación geoquímica, los hidróxidos pueden atribuirse a lepidocrocita o bien a schwertmanita (Figura 3).

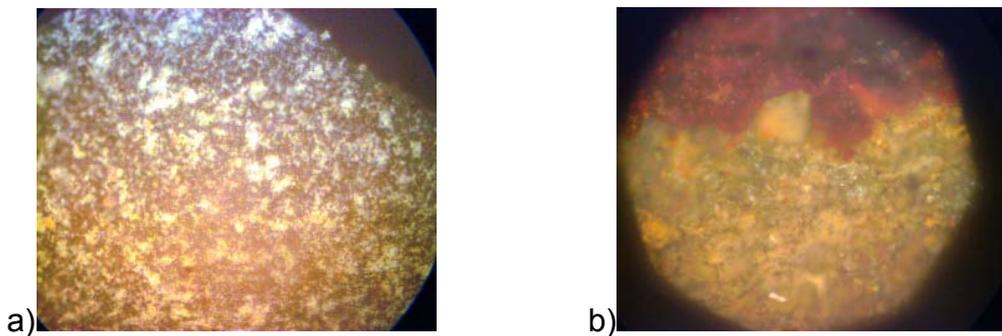


Figura 2. Partículas de la roca KSS, antes del tratamiento (a) y después del tratamiento de agua (b).

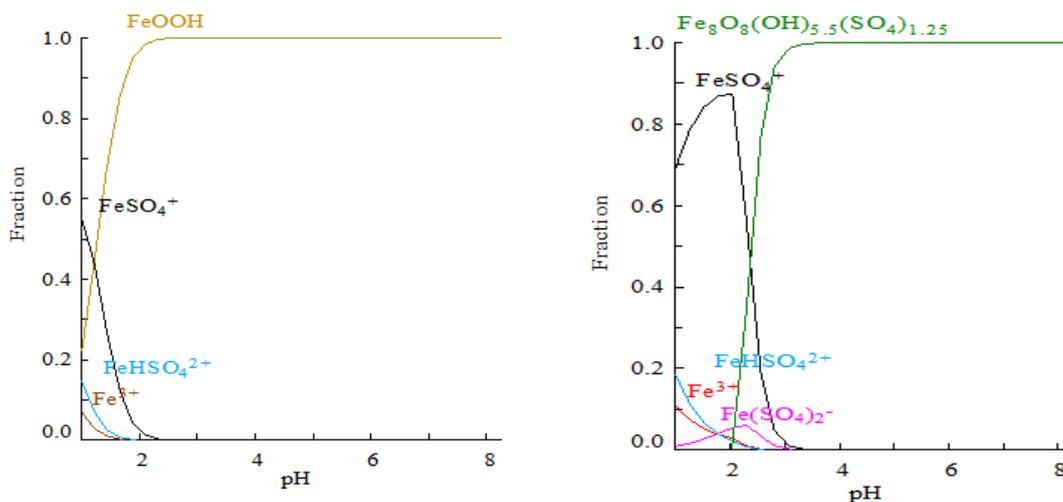


Figura 3. Diagramas de especiación con respecto al pH: a) dominio de la lepidocrocita, b) dominio de la schwertmanita.

Conclusiones preliminares

Los resultados obtenidos permiten concluir que la concentración total de As es mayor en la presa de jales SMN que en CMZ; sin embargo, el As es más móvil en la presa CMZ debido a un mayor estado de alteración de los sulfuros. La roca QZ presentó la mayor concentración de Zn y de Pb y el menor contenido

de CaCO_3 , por ello se descarta para estudios posteriores. El resto de las rocas pueden ser utilizadas para tratar los lixiviados de los jales. Los resultados preliminares de tratamiento, sugieren que si se utiliza la roca KSS para tratar soluciones con una concentración de 455 de Fe (III) se necesitan partículas entre 0.29 y 0.84 mm, ya que con un mayor tamaño se favorece la pasivación de la superficie antes de su disolución. Las fases minerales que pasivan la superficie pueden atribuirse a lepidocrocita y/o schwertmanita.

Referencias citadas

- Ball J.W., Nordstrom D.K. (1991) User's manual for WATEQ4F with revised database. US Geological Survey Open-file report 91-183.
- Cornell R. M., Schwertmann U. (2003) The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses, Ed. Wiley-VCH, Alemania, pp. 215-216.
- Gosch Rosa (2006) Estudio cinético de la lixiviación férrica de un concentrado de zinc, bajo regeneración *in-situ* de Fe (II) con peróxido de hidrógeno, tesis de maestría, Instituto de Metalurgia, UASLP, S.L.P., México.
- Méndez M., Armienta M.A. (2003) Arsenic phase distribution in Zimapán mine tailings, Mexico, Geofísica internacional, 42, 131-140.
- Puigdomenech I. (2009) Make equilibrium diagrams using sophisticated algorithms, Stockholm, Swedden, www.kemi.kth.se/medusa
- Romero F.M. (2000) Interacción de aguas contaminadas con arsénico con rocas calizas de Zimapán, Hidalgo, tesis de maestría, Instituto de Geofísica, UNAM, México D.F, México.
- Romero F.M., Armienta M.A., Carrillo-Chávez A. (2004) Arsenic sorption by carbonate-rich aquifer material, a control on arsenic mobility at Zimapán, México, Archives of environmental contamination and toxicology, 47, 1-13.
- Romero F.M., Armienta M.A., Villaseñor G., González J.L. (2006) Mineralogical constraints on the mobility of arsenic in tailings from Zimapán, Hidalgo, México, International Journal of Environment and Pollution, 26, 23-40.