

Caracterización de residuos mineros y diseño preliminar de un sistema de acopio controlado en el distrito minero de Zaruma-Portovelo (SE Ecuador)

Mine wastes characterisation and experimental design of a controlled tailing storage in the Zaruma-Portovelo mining district (SE Ecuador)

Joaquín Delgado Rodríguez¹, Cinta Barba Brioso² y Tomasz Boski³

¹ Universidad Pablo de Olavide. Facultad de CCEE. Dpto. de Medios Físicos, Químicos y Naturales. Ctra. Utrera, km 1 – 41013, Sevilla. jmdelrod1@upo.es.

² Universidad de Sevilla. Facultad de Química. Dpto. de Cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola. C/Profesor García González, 1, 41012 Sevilla. cbarba@us.es.

³ Centre for Marine and Environmental Research (CIMA), University of Algarve, 8005-139 Faro, Portugal. tboski@ualg.pt.

ABSTRACT

Traditional mining in the Zaruma-Portovelo mining district (Ecuador) causes negative environmental impacts since significant amounts of sulfur-rich wastes (tailings) are generated and are usually released into rivers or surrounding areas. This work is based on the assumption that the geochemical-mineralogical characterization of tailings can be used to minimize the oxidation of sulfides and the acid mine drainages generation. The characterization of 3 tailings from Agapitos, Emicor and San José processing plants (acid, heterogeneous and neutral-alkaline, respectively) was carried out and they were placed in an experimental controlled storage plant covered with a reactive limestone layer to cause the formation of Fe-oxyhydroxysulphates, which should develop a limiting layer against the waste oxidation. The results after the first rainfall support this hypothesis as Fe and S concentrations increased (20cm) above the Agapitos tailings, favouring the removal of toxic metals in deep sections of the profile. In addition, controlled storage causes, in general, the inertization of waste by sulfides encapsulation processes. The mineralogical data were congruent and new mineral phases (mainly schwertmannite and jarosite) were identified when contact occurs between the alkaline and acids materials.

Key-words: mining wastes, sulfides oxidation, passive treatment system, controlled tailing storage.

RESUMEN

La minería tradicional en el distrito minero Zaruma-Portovelo (Ecuador) causa contaminación, debido a que se generan importantes cantidades de residuos ricos en sulfuros (colas o relaves) que suelen ser liberados en los ríos o depositados en zonas circundantes. Este trabajo surge con la hipótesis de que la caracterización geoquímico-mineralógica de relaves es fundamental para minimizar la oxidación de sulfuros y la generación de drenajes ácidos. Se realizó la caracterización de 3 relaves de planta de procesamiento en Agapitos, Emicor y San José (ácido, heterogéneo y neutro-alcálico, respectivamente) que se dispusieron en una parcela experimental de almacenamiento controlado cubierta con una capa reactiva de arena caliza que provocaría la formación de oxihidroxisulfatos de Fe, que constituirían una capa limitante ante la oxidación de los residuos. Los resultados tras las primeras lluvias apoyan esta hipótesis ya que las concentraciones de Fe y S aumentaron a unos 20cm por encima del relave de Agapitos, favoreciendo la retirada de metales tóxicos en zonas más profundas del perfil. Además, en general el almacenamiento controlado provoca la inertización de residuos por procesos de encapsulamiento de sulfuros. Los datos mineralógicos fueron congruentes y se identificaron fases minerales nuevas (schwertmannita y jarosita) en el contacto entre los materiales alcalinos y los ácidos.

Palabras clave: residuos mineros, oxidación de sulfuros, tratamiento pasivo, almacenamiento controlado de relaves.

Geogaceta, 64 (2018), 135-138
ISSN (versión impresa): 0213-683X
ISSN (Internet): 2173-6545

Recepción: 15 de febrero de 2018
Revisión: 16 de abril de 2018
Aceptación: 25 de abril de 2018

Introducción

Las áreas de minería abandonadas y los vertederos no controlados exponen toneladas de residuos ricos en sulfuros a la oxidación en condiciones atmosféricas, generando lixiviados altamente ácidos (DAM) con concentraciones extremas de metales/metaloideos y sulfatos (Delgado *et al.*, 2009). Además, los embalses de resi-

duos mineros de baja ley (en adelante relaves) son una inexorable fuente de contaminación derivada de la oxidación de sulfuros diseminados, representando uno de los principales desafíos medioambientales para la industria minera en todo el mundo, más aún tras el cese de las labores mineras (Demchak *et al.*, 2004). La minería tradicional a pequeña escala en el distrito minero Zaruma-Portovelo (El Oro, Ecuador), ha cau-

sado impactos ambientales negativos en la cuenca del río Puyango-Tumbes (Fig. 1A). Dicha problemática se debe a las ineficientes formas de producción-procesado de los yacimientos y a la falta de control por parte del Estado Ecuatoriano sobre las actividades mineras desarrolladas desde fines del siglo XIX (Guerra y Zaldumbide, 2010). De hecho, los residuos líquidos y sólidos de las plantas de procesamiento mineral suelen ser li-

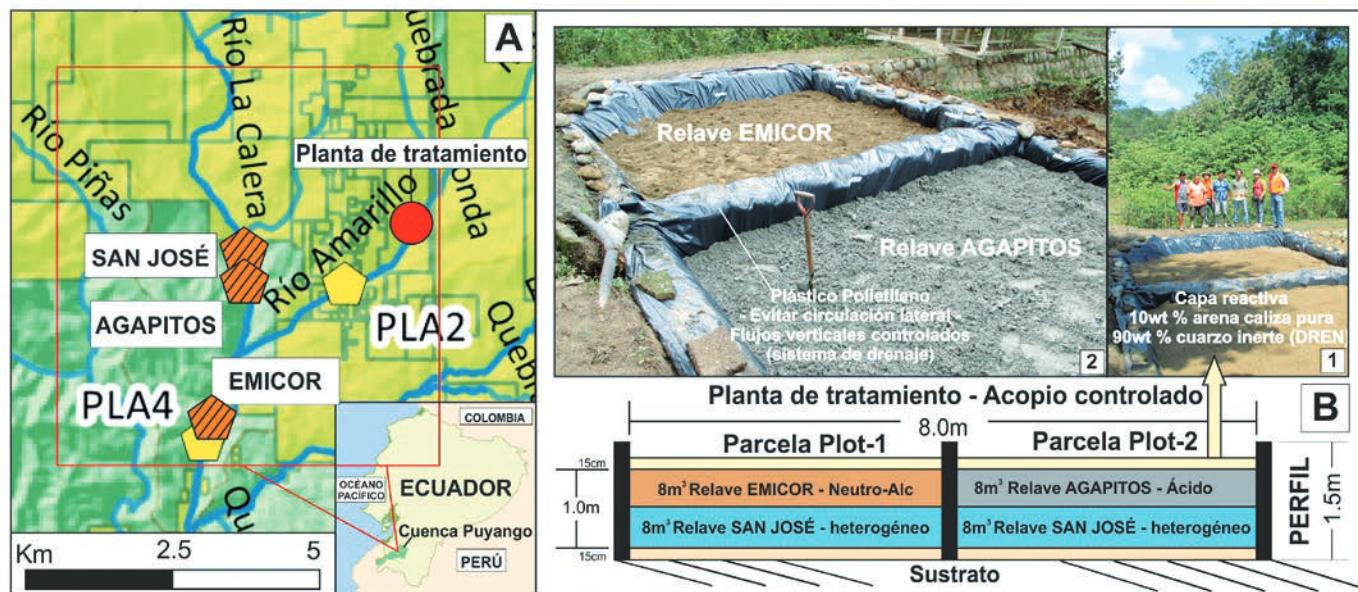


Fig. 1.- A) Mapa de localización del distrito minero Portovelo-Zaruma mostrando la principal zona localización de plantas de procesamiento mineral. Los pentágonos rayados representan los relaves en estudio y el círculo la ubicación de la planta de tratamiento de relaves. B) Fotografías y esquema de la planta de tratamiento. Ver figura en color en la web.

Fig. 1.- A) Location of the Portovelo-Zaruma mine district showing the main areas of mineral processing. Striped pentagons represent mineral processing plants and the circle the treatment system implemented in the study area. B) Pictures and schematic design of treatment plant. See color figure in the web.

berados en los ríos o depositados en los suelos circundantes sin ninguna medida de seguridad, lo que constituye un gran impacto a las aguas y comunidades acuáticas, suelos e incluso efectos potenciales para la población (Guimarães *et al.*, 2011) derivado de la lixiviación de metales pesados. Sin embargo, los procesos altamente alcalinos como la cianuración y la flotación que se aplican en las plantas de procesamiento para extracción del oro y metales generan lixiviados y relaves con propiedades alcalinas que mitigan los procesos de oxidación de los sulfuros diseminados. Históricamente se han desarrollado estrategias para mitigar los efectos de la oxidación de sulfuros: a) adición y mezcla de un reactivo alcalino con el lodo minero para promover la neutralización de DAM (*e.g.*, Mylona *et al.*, 2000); b) tratamiento físico, que consiste en la aplicación de selladores sintéticos en los relaves para evitar la entrada de oxígeno y la infiltración de agua (*e.g.*, Romano *et al.*, 2003); c) combinando aspectos físicos y químicos, este método se basa en el autoaislamiento de los residuos mineros induciendo la formación de una capa cementada ("harpand") mediante la adición de una cubierta alcalina (Quispe *et al.*, 2013). En este sentido en los últimos años han surgido iniciativas gubernamentales (relavera "El Tablón") para la gestión de relaves generados en la zona. Sin embargo, dado que la minería tradicional a pequeña escala pre-

senta procesos de producción y fuentes metálicas muy variables, este trabajo surge con el objetivo de reafirmar que la caracterización geoquímica y mineralógica de residuos se hace necesaria en gestión ambiental de residuos mineros. Además, con el fin de mejorar las estrategias inadecuadas de manejo de relaves practicadas en el área de estudio hasta la fecha, las cuales podrían acelerar la oxidación de sulfuros favoreciendo el desarrollo de DAM, se ha implementado un sistema de tratamiento de relaves a escala piloto basado en el desarrollo del denominado "harpand".

Materiales y Métodos

En junio de 2014, basándose en datos químico-mineralógicos previos (PRODEMINCA, 1999) que demostraban la heterogeneidad de los relaves en el distrito minero Portovelo-Zaruma, se recogieron muestras de tres plantas de procesamiento mineral (Emicor, Agapitos y San José; ver Fig. 1A) para su caracterización geoquímica y mineralógica. Se llevó a cabo la instalación de una parcela experimental de 8x4x1,50m de tamaño, dividida en dos subparcelas destinadas al tratamiento y mitigación de la oxidación de sulfuros (Fig. 1B). Se colocaron los relaves en cada parcela cubierta con una "capa reactiva" de 15cm que consistió en una mezcla de 10% en peso de arena caliza (94% pureza y 0,01-2mm de tamaño de grano) y 90% de arena de cuarzo inerte como

material drenante (Fig. 1B). Se dotaron las parcelas en su base de una capa (15 cm) de arenas silíceas que servirían como material de dren (Fig. 1B). Además, se instaló un sistema de recogida de efluentes mediante tuberías para controlar las concentraciones metálicas de las aguas lixiviadas de la planta.

La caracterización preliminar de los sólidos se realizó en los laboratorios INIGEMM (Institucional de investigación Geológico Minero Metalúrgico, Ecuador) mediante difracción de rayos X (DRX; Bruker AXS modelo D8 Advance) y los elementos mayores y trazas fueron medidos por espectroscopía de plasma (ICP-OES; Optima 8300, Perkin Elmer) previa digestión de las muestras. Para tal fin, las muestras fueron secadas a 30°C, disgregadas, homogeneizadas y almacenadas convenientemente. Una vez instalada la planta se completaron dos campañas de muestreo estacionales (julio y octubre de 2014) para monitorizar el tratamiento. Se recogieron sondeos cortos con tubos de polietileno de 1m, realizando el vacío con una bomba de succión. Se tomaron muestras de las interfaces entre las diferentes capas de ambas parcelas (capa reactiva-relave superior y relave superior-relave inferior). Además, se recogieron muestras secundarias cada 10cm para monitorizar los flujos verticales metálicos. *In situ*, las muestras fueron analizadas por equipos portátiles de difracción y fluorescencia de rayos X (DRX/XRF; Thermo Scientific Niton XL3t y Olympus TERRA Portable XRD) para la validación de resultados.

La determinación de posibles fases minerales presentes y análisis semi-cuantitativo de fases cristalinas se realizó con el software *XPowder*.

Resultados y discusión

Caracterización preliminar

Los resultados químico-mineralógicos preliminares obtenidos por INIGEMM antes de la instalación de la planta (Tabla I) ponen de manifiesto que el relave Emicor tiene un mayor contenido en minerales alcalinos (calcita, hidrotalcita, actinolita y dolomita) (18%) que Agapitos (2,6%) y San José (13,5%). Estos datos son congruentes con los análisis que muestran mayor concentración de Ca (14%) y menor concentración de S y Fe (1,67% y 4,42%) (Ver Tabla I). Así, el relave Emicor se consideró como neutro-alcalino. Por otra parte, el relave San José contiene mayor proporción de minerales sulfurosos (pirita, arsenopirita, calcopirita y yeso, con concentraciones de S y Fe de 11,5 y 13,7%). Estos datos, sin embargo, no han sido congruentes con estudios anteriores (PRODEMINCA, 1999), de manera que fue considerado un relave heterogéneo pro-

veniente de una planta que procesa rocas de diferentes yacimientos. Por último, Agapitos con 5,77% de Ca, 3,34% de S y 5,33% de Fe, contenían un 2,3% de minerales sulfurosos y cantidades insuficientes de minerales alcalinos (2,6%) para neutralizar acidez, de manera que ha sido considerado como residuo potencialmente ácido. Partiendo de estas bases, los relaves fueron dispuestos en la parcela (Fig. 1B) intentando aprovechar su diferente naturaleza para mitigar los procesos de oxidación de sulfuros.

Gradientes geoquímicos temporales

La caracterización geoquímica de las parcelas experimentales en ambas estaciones no muestra diferencias significativas en la concentración absoluta de metales. Sin embargo, durante el segundo muestreo (estación húmeda, 23/07/2014) pudo observarse un horizonte de unos 6cm de precipitados probablemente de oxihidróxidos de hierro (17-23cm de profundidad) en la parcela-2 (Agapitos, franja coloreada de la Fig. 2). Estos podrían derivar de la activación de flujos metálicos tras las primeras lluvias. De hecho, el estudio detallado de los perfiles de la parcela-2 (Fig. 2), permite identificar un aumento en las concentraciones de Fe, S y un descenso de As, Cu, Pb y Zn entre los muestreos de las dos estaciones (20cm, donde se observó el horizonte "ocre" posible precursor del "harband"). Así mismo, se observa una disminución de las concentraciones en las siguientes zonas del perfil de Agapitos entre la estación seca y húmeda. Por tanto, los materiales reactivos colocados en la parte superior de las parcelas, debido al gradiente geoquímico por flujos verticales, probablemente activó una superficie reactiva sobre los materiales ácidos que provocaría la precipitación de oxihidróxidos-oxihidroxisulfatos de Fe, de baja cristalinidad tipo schwertmannita y jarosita que retienen acidez y metales tóxicos (Hudson-Edwards *et al.*, 1999). Con el tiempo, podrán madurar hacia óxidos de Fe cristalinos (e.g., ferrihidrita y goethita) creando una superficie cementada "Harband" (Lottermoser y Ashley, 2006). Este actuará de material sellante inhibiendo la difusión de O_2 y la percolación del agua de escorrentía por cementación, mitigando así la oxidación y "encapsulando" el residuo minero (Kohfahl *et al.*, 2011).

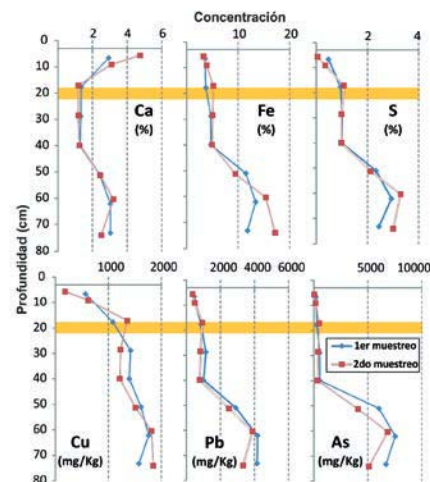


Fig. 2.- Evolución estacional de los perfiles de concentración de mayores (%) y metales (mg/kg) en la parcela experimental Plot-2. Ver figura en color en la web.

Fig. 2.- Seasonal trend of mayor (%) and metal profile concentrations (mg/kg) from de experimental Plot-2. See color figure in the web.

Aunque no tan evidentes, procesos de encapsulamiento del material sulfuroso pudieron observarse en la parcela-1 afectando al relave San José (promovidos por el aporte de Ca del relave Emicor y/o la capa reactiva).

Los datos mineralógicos obtenidos de parcela-2 indican que la capa reactiva superior presenta un 8,5% de calcita, similar al de instalación de la planta (10% arena calcita y 90% arena), con una mineralogía típica de las arenas locales: cuarzo (54%), moscovita (28%) y albita (8,5%). Por su parte, Agapitos (28,86cm) se caracteriza por minerales heredados de la roca madre como cuarzo (58%), moscovita (13%), pirita/calcopirita (4,8%), feldespato-K (2,1%), albita (1,7%) y clorita (1,3%). Además, se observó la presencia de calcita (14%) e hidrotalcita (2,3%), relacionadas con las elevadas concentraciones de Ca detectadas en dicho nivel (>6%), probablemente lixiviado de la capa reactiva.

La figura 3A, interfase capa reactiva-relave Agapitos, (17.75cm de profundidad, parcela-2), al igual que ocurría en la parcela-1 (Emicor, no ploteado), sigue mostrando signos evidentes del material original procesado en la planta como cuarzo (qtz; 74,8%), jacobsita (jb; 9,1%), pirita (py; 8,1%) y moscovita (msc; 6,8%). Por otra parte, la posible presencia de fases neoformadas amorfas o de baja cristalinidad (no cuantificadas, detalle Fig. 3A) como schwertmannita (sch) y Pb-jarosita (jar) evidencian no solo la oxidación de los relaves en superficie, sino el inicio de la neutraliza-

Relave	AGAPITOS	EMICOR	SAN JOSÉ
Mineralogía (%)	(Estudio Preliminar 26/05/2014)		
Cuarzo	60,6	36,8	42,2
Albita-Anortita	4,2	12,1	6,2
Moscovita	13,1	8,1	10,9
Clorita	12,3	7,2	6,4
K-Feldespato	2,2	9,3	-
Kaolinita	-	7,1	-
Calcita	1,5	13,2	5,9
Hidrotalcita	-	2,3	0,4
Dolomita	1,1	-	7,2
Actinolita	-	2,5	-
Pirita	1,6	1,0	6,9
Calcopirita	0,7	0,20	0,3
Arsenopirita	-	-	1,5
Esfalerita	-	-	-
Anhidrita	-	-	-
Yeso	-	-	0,5
Otros	2,7	0,2	11,6
Elementos Mayoritarios (%)			
Fe	5,33	4,42	13,7
Ca	5,77	14,0	2,13
S	3,34	1,67	11,5

Tabla I.- Caracterización preliminar de relaves desde el punto de vista químico-mineralógico (en rojo minerales que generan acidez y en verde minerales alcalinos). Tabla en color en la web.

Table I.- Chemical-mineralogical preliminary characterization of the tailing under study. In red minerals generating acidity and in green alkaline minerals. Colour table on the web.

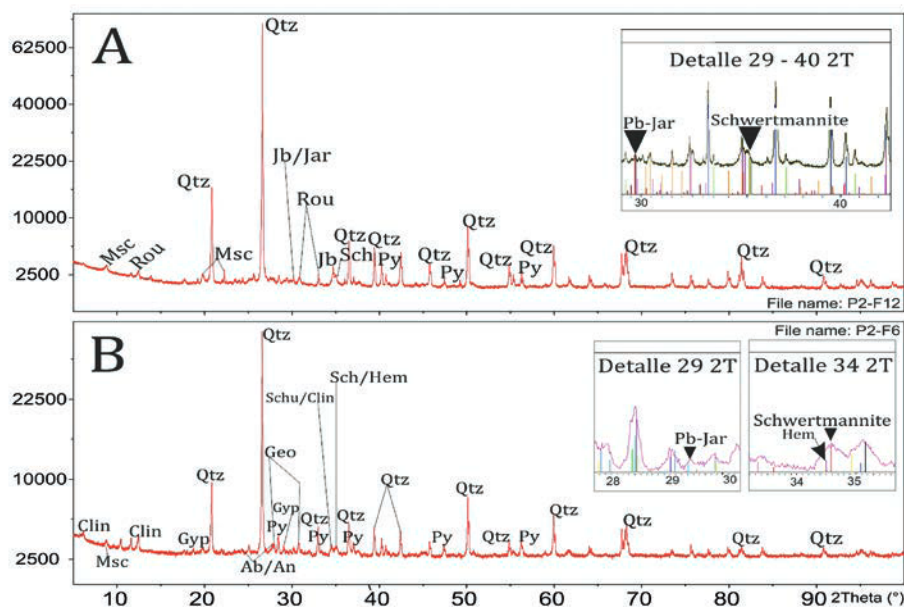


Fig. 3.- Mineralogía del perfil de contacto entre los diferentes horizontes de la parcela-2. A) Capa reactiva superior y el relave Agapitos (prof.: 17,75cm). B) Contacto entre los relaves Agapitos y San José (prof.: 51,06cm). Las abreviaturas de minerales se recogen en el texto.

Fig. 3.- Mineralogy of the contact profile between the layers of plot-2: A) upper reactive layer and the Agapitos tailings (prof. 17,75cm). B) Contact between the Agapitos and San José tailings (prof.: 51.06cm). Mineral abbreviations shown in the text.

ción de dicho proceso por el aporte cálcico de la capa reactiva. La identificación de nuevas fases carbonatadas ricas en Fe y Mn (rouvilleita, rou; 1,2%) apoyan la teoría. Esta mineralogía secundaria resultado de la interacción de los fluidos intersticiales, elimina elementos como Fe, Al, Mn, As, Pb y Cu de la solución, evitando que dichos elementos sean lixiviados e incorporados a los cursos de aguas. Prueba de ello es que las aguas de dren en el muestreo no presentan valores anómalos de metales.

La mineralogía más compleja ha sido determinada en el contacto inferior entre los relaves (51,06cm de profundidad, Fig. 3B). Aparte de Qtz (56,6%), albita-anortita (ab/an; 8%), msc (1,8%), clinocoro (clin; 5,3%) y grenalita (gre; 2,9%), presentes como relictos de la mineralogía del material de cantera, dominan sulfuros como py, esfalerita (sp) y geocronita (geo) en porcentajes de 9,7, 1,9 y 1,5%, respectivamente. La mineralogía pone de manifiesto la peligrosidad ambiental del relave de San José, y su potencial de generación de acidez.

El aporte de alcalinidad es contrastada por presencia de fases secundarias como yeso (gyp; 2,6%). Dicho aporte favorece la neutralización de metales por precipitación-coprecipitación junto a oxihidróxidos u oxihidroxisulfatos y queda patente además la presencia de costras carbonatadas que "encapsulan" (Kohfahl *et al.*, 2011) a los minerales sulfurosos del relave. El análisis de los difractogramas denota la presen-

cia de schwertmannita y Pb-jarosita (en muy bajas proporciones). Estas fases minerales de baja cristalinidad (no cuantificadas) podrán con el tiempo madurar hacia fases más estables y de mayor cristalinidad tipo hematitas (hem), la cual, aunque en proporciones muy bajas (0,5%), podría estar presente en la muestra (Fig. 3B, detalle). Además, se ha detectado en ambas parcelas (relave SAN JOSÉ) la presencia de schuetteita (schu; $\text{Hg}_3(\text{SO}_4)_2\text{O}_2$, 3,7%), que podría ser resultado del exceso de Hg durante los procesos de amalgamación en la planta de tratamiento y su posterior precipitación con el sulfato liberado en condiciones oxidantes.

Conclusiones

Este trabajo pone de manifiesto la importancia del estudio geoquímico y mineralógico de residuos mineros antes de cualquier plan de almacenamiento.

La gran heterogeneidad de los relaves mineros de Portovelo-Zaruma, además, permite que las propiedades alcalinas derivadas de los métodos de procesamiento puedan ser utilizadas en favor de un acopio controlado de relaves. Esto reduciría la generación incipiente de DAM en el área debida al vertido incontrolado de lodos mineros con sulfuros diseminados y a la ausencia de un plan de actuación medioambiental sostenible.

Se demuestra que sistemas de tratamiento pasivo (con bajo coste y poco mantenimiento)

y la correcta caracterización de residuos permiten controlar la oxidación incipiente de residuos mineros en Ecuador y por tanto minimizar la generación de DAM, pudiendo ser implementadas dichas metodologías de manera eficiente en la minería ecuatoriana. Estudios químico-mineralógicos detallados mediante técnicas complementarias de caracterización (SEM-EDS y extracciones secuenciales) se están desarrollando para entender los procesos de retención metálica en las fases minerales neo-formadas.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido desarrollado en el marco de proyecto "Prometeo" financiado por el Ministerio de Educación, Ciencia y Tecnología Ecuatoriano y el INIGEMM. Los autores agradecen expresamente a los editores y revisores sus comentarios, los cuales han mejorado sustancialmente el manuscrito.

Referencias

- Delgado, J., Sarmiento, A., Condeso De Melo, M. y Nieto, J. (2009). *Water Air Soil Pollution* 199(1), 323-41.
- Demchak, J., Skousen, J. y McDonald, L.M. (2004). *Journal of Environmental Quality* 33, 656-668.
- Guerra, M. y Zaldumbide, D. (2010). *Revista Latinoamericana De Estudios Socioambientales* 7, 35-37.
- Guimarães, J.R.D., Betancourt, O., Rodríguez-Miranda, M., Barriga, R., Cueva, E. y Betancourt, S. (2011). *Science of the Total Environment* 409, 5026-5033.
- Hudson-Edwards, K.A., Schell, C. y Macklin, M.G. (1999). *Applied Geochemistry* 14, 1015-1030.
- Kohfahl, C., Graupner, T., Fetzner, C., Holzbecher, E. y Pekdeger, A. (2011). *The Science of the Total Environment* 409, 3197-3205.
- Lottermoser, B.G. y Ashley, P.M. (2006). *Environmental Geology* 50, 835-846.
- Mylona, E., Xenidis, A. y Paspaliaris, I. (2000). *Minerals Engineering* 13, 1161-1175.
- PRODEMICA. (1999). En: *Monitoreo ambiental de las áreas mineras en el sur del Ecuador 1996-1998*. Proyecto de Desarrollo Minero y Control Ambiental, Swedisch Environmental Systems, Quito, 154 pp.
- Quispe, D., Pérez-López, R., Acero, P., Ayora, C., Nieto, J.M. y Tucoulou, R. (2013). punto 355, 45-55.
- Romano, C.G., Mayer, K.U., Jones, D.R., Ellerböck, D.A. y Blowes, D.W. (2003). *Journal of Hydrology* 271, 171-187.