

Movilidad de metales en residuos mineros y valoración del impacto ambiental del distrito minero de São Domingos (Faja Pirítica Ibérica), SW de la Península Ibérica.

Metal mobility in mining wastes and assessment of environmental impact of the São Domingos mining district (Iberian Pyrite Belt), SW of the Iberian Peninsula.

J. Delgado ⁽¹⁾, R. Pérez-López ⁽¹⁾, A.M. Álvarez-Valero ⁽¹⁾, J.M. Nieto ⁽¹⁾, R. Sáez ⁽¹⁾ y J.X. Matos ⁽²⁾

⁽¹⁾ Departamento de Geología. Facultad de Ciencias Experimentales. Universidad de Huelva. Campus 'El Carmen' s/n. 21071-Huelva.

⁽²⁾ INETI, R. Frei Amador Arrais 39 rc, Ap. 104 7800.902 Beja, Portugal.

joaquin.delgado@dgeo.uhu.es; rafael.perez@dgeo.uhu.es; antoniomiguel.alvarez@dgeo.uhu.es.

ABSTRACT

São Domingos is one of the most emblematic Portuguese mining districts in the Iberian Pyrite Belt (IPB). The beginning of mining exploitation in the area has been dated back to pre-Roman times, remaining in activity until 1966 when it was definitely halted. The intense mining labours are reflected in the presence of a huge amount of sulphide-mining wastes and downstream production of acid mine drainage (AMD). The chemical speciation of potentially toxic elements (As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb, S, Sb and Zn) in the highly heterogeneous mine wastes from São Domingos was performed by modified BCR-sequential extraction. The oxidizable fraction is the most pollutant fraction for the environment in this type of residues. Part of this fraction is retained by precipitation of soluble secondary minerals in warm periods, moving to the bio-available fraction that is dissolved in rainy periods. Just considering the bio-available fraction, all mine wastes from São Domingos may leach up to 207031 tons of Fe, 14859 t of S, 6305 t of Pb, 3259 t of Zn, 1316 t of Mn, 1143 t of Cu, 219 t of Cr, 163 t of As, 40 t of Sb and 1.7 t of Cd. As a function of the seasonal variation, this fraction is self-fed every year by oxidation of the oxidizable fraction. Thus, the present study shows the pollutant potential of this IPB mining district and justifies the spoiled state of the fluvial courses in the region.

Key words: sulphide-mining wastes, acid mine drainage, BCR sequential extraction, potentially toxic elements

Geogaceta, 43 (2007), 59-62
ISSN: 0213683X

Introducción

La lixiviación de residuos ricos en sulfuros en las zonas mineras es una de las mayores problemáticas desde el punto de vista ambiental. Ésta produce un drenaje extremadamente ácido (AMD) con altos contenidos de elementos potencialmente tóxicos en solución. Los lixiviados son drenados por los cursos fluviales de la zona causando en ellos una degradación total.

Como ejemplo, los ríos Tinto y Odiel, dos de los principales cursos fluviales en la Faja Pirítica Ibérica (FPI), fluyen hacia el estuario de la Ría de Huelva (declarada Reserva de la Biosfera por la UNESCO en 1983), cargados de elementos contaminantes en suspensión constituyendo una de las principales fuentes de aportes de contaminantes a los océanos a nivel mundial. Olías *et al.* (2006) ha estimado la contribución de metales al Estuario de Huelva, mostrando valores medios de descarga de 7900, 5800, 3500, 1700 y 1600 t/a de Fe, Al, Zn, Cu y Mn, respectivamente.

São Domingos, localizado en la FPI (Fig. 1), es un distrito minero que se encuentra abandonado desde 1966, pero en el cual la actividad minera se remonta a épocas pre-románicas, lo que se reflejan

en la presencia de grandes acopios de residuos derivados de la extracción de masas de sulfuros, y la producción de drenaje ácido de minas aguas abajo que finalmente alcanza los cursos fluviales



Fig. 1.- Localización general del distrito minero de São Domingos (SW de la Península Ibérica).

Fig. 1.- General setting of São Domingos mining district (SW Iberian Peninsula).

Pasos	Fases sólidas	Extractante	Tiempo agitación y T°
F1	soluble en agua/ácido e intercambiable	40 mL 0.11 M de CH ₃ COOH	16 h a TA
F2	Reducible	40 mL 0.5 M de HONH ₂ ·HCl (pH 2)	16 h a TA
F3	Oxidable	10 mL 8.8 M de H ₂ O ₂ (pH 2) + 10 mL 8.8 M de H ₂ O ₂ (pH 2) en frío, añadir 50 mL 1 M de NH ₄ OAc (pH 2)	1 h a TA y 1 h a 85 °C 1 h a 85 °C y 16 h a TA
R	Residual ^a	10 mL de agua regia 3:1 (12 M HCl : 15.8 M HNO ₃)	Calentamiento en placa hasta sequedad

^a La digestión del material residual no es un paso del protocolo BCR. TA: Temperatura ambiente.

Tabla I.- Método de extracción secuencial (BCR modificado) utilizado para la especiación de elementos.

Table I.- The modified BCR-sequential extraction procedure used for speciation of elements.

desembocando en la presa del Chanza.

Por tanto, es importante una buena caracterización de las propiedades mineralógicas, geoquímicas y físicas de los residuos mineros de São Domingos (Álvarez-Valero *et al.*, 2007), para establecer el riesgo potencial que supone la movilización de metales tóxicos y su posible incorporación a la cadena trófica. Así, se hace indispensable el conocimiento del estado de especiación química de los metales asociados a estos residuos (iones fácilmente intercambiables, carbonatos metálicos, óxidos, sulfuros, compuestos órgano-metálicos, iones en la estructura cristalina de un determinado mineral, etc.), que determinen su movilidad y biodisponibilidad (e.g. Yu *et al.*, 2001).

El principal objetivo de este estudio es estimar la movilidad de los principales elementos tóxicos As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb, S, Sb y Zn en todos los tipos de residuos del distrito minero de São Domingos, aplicando una extracción secuencial BCR modificada.

Materiales y métodos

Área de estudio

Pueden reconocerse dos grupos de residuos mineros en el distrito de São Domingos: (1) residuos mineros acumulados en forma de escombrera, compuestos por gossan y rocas encajantes de sulfuros diseminados (pizarras y encajantes volcánicos), y (2) residuos industriales derivados de las operaciones de procesamiento del depósito: escorias romanas y actuales, óxidos de hierro, cenizas de fundición, escombreras ricas en fragmentos y bloque de materiales piríticos, tanques de decantación, materiales derivados de procesos industriales.

Las escorias son los residuos derivados de la fundición del cuerpo cuprífero en hornos. Las cenizas de fundición derivan de la limpieza de los condensadores de alta temperatura durante el proceso de

fundición. No obstante, el método de separación del Cu más utilizado en São Domingos fue la cementación, donde los cuerpos de Cu de baja ley se tostaban en pilas y se lixiviaban con aguas ácidas para extraer el Cu, que posteriormente se precipitaba sobre laminas de hierro. Los óxidos de hierro son los productos de desecho de este proceso de tostación del cuerpo cuprífero. Las escombreras ricas en pirita son el material a tratar en estos procesos de tostación, previamente machacados o molidos en el caso de los residuos denominados pirita molida. Los tanques de decantación corresponden a restos de los residuos ricos en pirita en los cuales el proceso de lixiviado anterior prácticamente ha disuelto la pirita. Finalmente los residuos industriales son aquellos que se encuentran compactados y amontonados en capas utilizados como barrera de contención.

Recolección y preparación de muestras

En abril de 2006 se recogieron un total de 46 muestras de aproximadamente 2 kg para cada una de los diferentes residuos mineros usando una pala de polipropileno, que fueron almacenadas en bolsas de este mismo material. Una vez en el laboratorio los residuos se disgregaron, se secaron en hornos a una temperatura de 40° C para no provocar cambios mineralógicos hasta sequedad total, se homogeneizaron, tamizaron por debajo de 2 mm y se conservaron en botes de polipropileno.

Esquema de extracción secuencial

El procedimiento para el desarrollo de la extracción secuencial aplicada se resume en la tabla I, y una descripción detallada puede encontrarse en numerosos trabajos (e.g. Rauret *et al.*, 1999; Sahuquillo *et al.*, 1999). En la fracción 1 (F1) se liberan los metales intercambiables y aquellos solubles en agua o en condiciones débilmente ácidas. Esta fracción

contiene los elementos más móviles de los residuos, siendo la más biodisponible y por tanto la más peligrosa para el medio ambiente. Las fracciones 2 y 3 (F2 y F3) también pueden suponer un riesgo, dependiendo de las condiciones ambientales, así, los elementos asociados a óxidos de Fe y Mg y a los sulfuros y materia orgánica pueden liberarse por cambios en las condiciones redox. Finalmente la fracción 4 (F4) se corresponde con aquellos metales fuertemente asociados con la estructura cristalina de los minerales, y que por tanto no son liberados de los residuos mineros.

Resultados

Los valores porcentuales de la extracción para S, Fe, As, Cd, Cr, Cu, Mn, Pb, Zn y Sb de todos los residuos mineros de São Domingos en cada uno de los pasos de la extracción secuencial se muestran en la figura 2.

Metales y S en la fracción disponible (F1+F2+F3) de la **pirita molida** suponen dos veces el contenido en la fracción residual (F4) (Fig. 2a). Las mayores concentraciones de contaminantes (Cr (100%), Mn (100%), Zn (85%), Cu (74%), S (72%), Cd (60%), Fe (55%), Pb (38%), As (24%) y Sb (6%)) son liberadas en la fracción disponible (principalmente en fracción soluble en agua/ácido), por lo que son las más peligrosas desde el punto de vista ambiental. Además se han determinado contenidos significativos de otros metales como Pb (36%) en la fracción reducible (F2), o Zn (33%) y Cu (31%) en la fracción oxidable (F3).

Los **bloques de pirita masiva** también muestran altos contenidos de metales en la fracción móvil con respecto a la fracción residual (Fig. 2b), presentándose en orden de abundancia: Cr (100%), Mn (85%), Zn (74%), S (40%), Cu (36%), Pb (35%), Cd (33%), Fe (33%) y Sb (2%).

Los valores porcentuales de Mn, Zn, Cu, S, Fe y Pb lixiviados en la fracción F1 son 79, 55, 21, 14, 10 y 3%, respectivamente. Todo el Sb (2%) y gran parte del Pb (30%) de la fracción móvil se asocia a la fracción reducible. El As se encuentra en su totalidad en la fracción residual, y por lo tanto no supone un riesgo para el medio ambiente.

Los metales lixiviados en la fracción móvil de las **cenizas de fundición** (Fig. 2c), son Cu (52%), Pb (51%), Zn (49%), S (34%), Fe (31%), Cd (16%) y As (8%). Sin embargo, si tenemos en cuenta el orden de abundancia en la F1, ese orden cambia a: Zn (31%), S (26%), Cu (24%), Cd (7%) y As (2%), constituyendo una

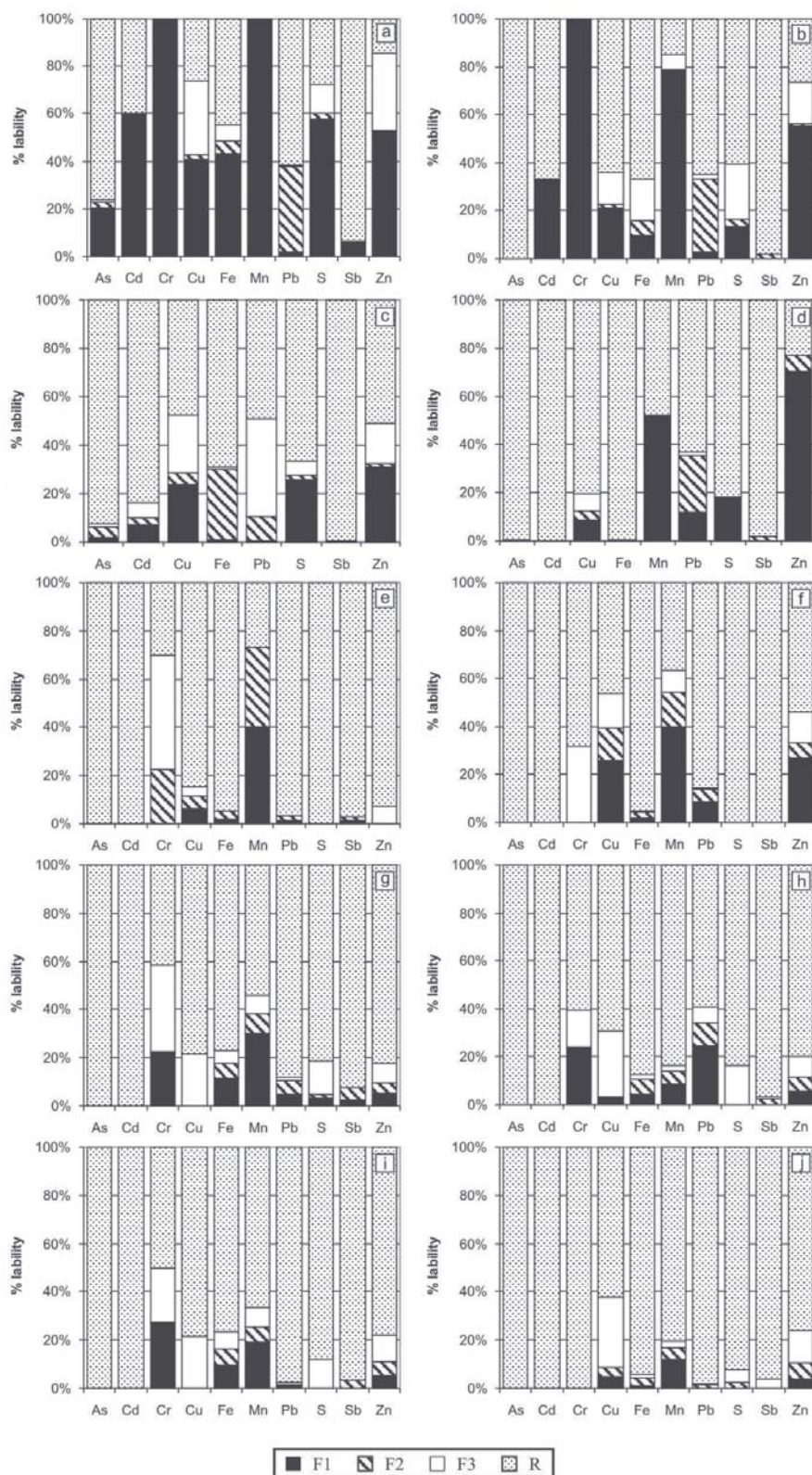


Fig. 2.- Porcentaje de As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb, S, Sb y Zn obtenidos en cada paso de la extracción secuencial para (a) pirita molida, (b) pirita masiva, (c) cenizas de fundición, (d) óxidos de Fe, (e) residuos del gossan, (f) rocas encajantes, (g) escorias modernas, (h) escorias romanas, (i) tanques de lixiviación y (j) rellenos industriales.

Fig. 2.- Percentage of As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb, S, Sb and Zn extracted in each step of the sequential extraction procedure for (a) brittle pyrite, (b) pyrite blocks, (c) smelting ashes, (d) iron oxides, (e) gossan wastes, (f) country rocks, (g) modern slag, (h) roman slag, (i) leaching tanks and (j) industrial landfill.

importante amenaza para el medio ambiente. Las cenizas de fundición presentan altos contenidos de Fe (29%) y Pb (10%) en la fracción reducible, y de Pb (41%), Cu (24%) y Zn (17%) en la fracción oxidable.

Las muestras de **óxidos de hierro** están formadas principalmente por hematitas (>95%) (Fig. 2d), sugiriendo que los metales analizados aparecen en la fracción residual (fuertemente ligados a la estructura cristalina). De hecho, casi todo el contenido de Cd, As, Fe y Sb se encuentran en la fracción residual. Sin embargo, las muestras de óxidos de hierro contienen concentraciones significativas de Zn (71%), Mn (52%), S (18%), Pb (12%) y Cu (9%) en F1, lo que incrementa su potencial de contaminación. También presentan altas concentraciones de Pb (24%) en la fracción ligada a los óxidos de Fe y Mn.

Los **residuos de gossan** y las **rocas encajantes** se derivan del proceso de extracción del yacimiento y están compuestos principalmente por minerales silicatados. As, Cd, Fe, S y Sb aparecen prácticamente en la fracción residual. Las rocas encajantes se caracterizan por altos contenidos de Mn (64%), Cu (54%), Zn (46%), Cr (32%) y Pb (14%) (Fig. 2f). Los residuos de gossan muestran concentraciones de metales asociadas a la fracción biodisponible de Mn (40%), Cu (6%), Fe (2%), Pb (1%) y Sb (1%), importantes contenidos de Mn (33%) y Cr (23%) asociados a la fracción reducible, y concentraciones de Cr (47%) y Zn (7%) en la fracción oxidable (Fig. 2e).

Los contenidos relativos de metales asociados a la fracción potencialmente más tóxica para el medio ambiente (fracción biodisponible) de las **escorias modernas** son: Mn (30%), Cr (22%), Fe (11%), Pb (5%), Zn (5%), S (3%) y Sb (3%), mientras que para las **escorias romanas** son: Cr (24%), Pb (24%), Mn (9%), Zn (6%), Fe (5%) y Cu (3%). Ambos tipos de escorias muestran altos contenidos de Cr (15-35%), Cu (~25%), S (~15%) y Zn (8%) relacionados con la fracción de los sulfuros, y todo el contenido en As y Cd relacionados con la fracción residual.

Por último, los residuos potencialmente menos contaminantes en São Domingos son los **tanques de decantación** y **vertederos industriales** (Fig. 2i, j).

Discusión y Conclusiones

El AMD contamina el curso principal de los ríos de esta región (Nieto *et al.*, 2007), aunque todos los contaminantes

Residuo	(m ³)	(Mt)	Elementos (t)									
	Volumen	Masa	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Pb	S	Sb	Zn
Escorias modernas	1097170	5	0	0	128	13	93687	458	1192	3667	18	1456
Escorias romanas	84519	0.3	0	0	4	10	1839	10	557	0	0	1
Cenizas de fundición	55936	0.1	43	1.4	0	3	10	0	16	2273	3	14
residuos de gossan	1783572	4	0	0	0	35	12908	104	1317	0	17	0
encajante	2840819	7	0	0	0	733	16088	284	2763	0	0	106
Óxidos de Fe	7212	0.04	0	0	0	1.2	3	1.7	25	28	0	1
Pirita masiva	8056	0.03	0	0.02	0.2	9	373	1.7	3	387	0	9
pirita molida	80140	0.2	120	0.3	3	94	8513	5	32	8504	1.9	122
Tanques de Lixiviado	1523060	4	0	0	83	0	59137	250	320	0	0	1269
residuos industriales	5012650	11	0	0	0	245	14472	201	80	0	0	281
IMPACTO TOTAL	12493134	32	163	1.7	219	1143	207031	1316	6305	14859	40	3259

Tabla II.- Toneladas de elementos biodisponibles contenidos en cada residuo minero, calculado en base a los resultados de la extracción secuencial y al ratio masa/volumen inferido a partir de un sistema de información geográfica.

Table II.- Amount (tons) of bio-available metals contained in each mining waste calculated base on both results of the sequential extraction and mass/volume ratio inferred by a Geographical Information System.

lixiviados por la oxidación de residuos no alcance el curso de las aguas naturales. Los drenajes generalmente están sobresaturados en minerales secundarios que precipitan secuestrando altas concentraciones de elementos potencialmente tóxicos, destacando schwertmannita, jarosita, basaluminita y algunas sales eflorescentes de sulfatos metálicos como la copiapita.

La jarosita ha sido identificada por DRX en la mayoría de los residuos de São Domingos (excepto en las cenizas de fundición y óxidos de hierro), el resto de minerales asociados al AMD están presentes en todos los residuos (Álvarez-Valero *et al.*, 2007), pese a que algunos no sean fácilmente reconocibles por DRX debido a su baja cristalinidad y baja proporción respecto a otras fases detectables. La mayoría de estos minerales son altamente solubles tanto en agua como en soluciones ligeramente ácidas, por los que se asocian principalmente a la fracción 1 de la extracción secuencial.

Para evaluar el potencial de polución de los residuos, es importante considerar: (1) la cantidad absoluta de cada contaminante liberado, e.g. las cenizas de fundición sólo lixivian alrededor de un 2% de As, pero supone entorno a 320 mg/kg; y (2) la relación masa/volumen, e.g. los vertederos industriales son el residuo menos peligroso, pero sin embargo es el más volumétrico (Álvarez-Valero *et al.*, 2007). La cantidad máxima de contaminantes biodisponibles han sido estimados teniendo en cuenta estos dos factores en la tabla II, mostrando el alto potencial de contaminación de São Domingos. Así, el orden de peligrosidad de los residuos es: *escorias modernas* > *tanques de lixiviado* > *roca de basamento* > *pirita triturada* >

vertederos industriales > *residuos de gossan* > *escorias romanas* > *cenizas de fundición* > *bloques de pirita* > *óxidos de hierro*.

Las sales de sulfatos metálicos de los residuos de São Domingos se originan por la fuerte evaporación durante la primavera y el verano (periodo de nuestro), así, una parte de los contaminantes es retenida por la precipitación de las sales evaporíticas, pasando a formar parte de la fracción biodisponible que se redissuelve durante los periodos de lluvia, aumentando el nivel contaminante en los cursos fluviales (Cánovas *et al.*, 2007). Sin embargo esta contaminación no es sólo cíclica, ya que la presencia de sulfuros garantiza la constante producción de AMD en la fracción oxidable. Aunque los residuos procedentes de los óxidos de hierro, tanques de lixiviado, vertederos industriales, residuos de gossan y roca de basamento no contienen sulfuros en cantidades detectables por DRX, su potencial de contaminación viene dado por la circulación de AMD a través de ellos que puede favorecer la precipitación de las sales metálicas solubles.

Como se mencionaba en la introducción, Olías *et al.*, (2006) han estimado la carga total de contaminantes transportada por los ríos Tinto y Odiel al Golfo de Cádiz. La cantidad de metales biodisponibles en São Domingos representaría aproximadamente: 94, 81, 66, 24 y 15% de Zn, Mn, Cu, S y Cd transportada por ambos ríos al año. Asimismo, comparando estos datos con las estimaciones publicadas por GESAMP (1987) del flujo global de metales disueltos transportados por los ríos a los océanos, la carga fluvial de São Domingos representa un 17% y 60

% del flujo global de Cu y Zn respectivamente.

Este estudio representa el primer paso de una investigación dinámica, centrada en la elaboración de futuros planes de remediación en São Domingos, y otros distritos mineros de la FPI. Tras establecer la contribución de peligrosidad de los residuos al medio, el siguiente paso sería la aplicación de un tratamiento para remediación como los descritos en Pérez-López *et al.*, (2007a, b).

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Educación y Ciencia dentro del proyecto REN2003-09590-C04-03, y por la Unión Europea en el marco del proyecto e-EcoRisk.

Referencias

- Álvarez-Valero, A.M., Pérez-López, R., Capitán, M.A., Matos, J., Nieto, J.M., Sáez, R., Delgado, J. y Caraballo, M. (2007). *Environmental Geology*. En prensa.
- Cánovas, C.R., Olías, M., Nieto, J.M., Sarmiento, A.M. y Cerón, J.C. (2007). *Science of The Total Environment*, 373, 363-382.
- GESAMP. (1987). *Reports and Studies No. 32*. IMO/FAO/UNESCO/WMO/WHO/IAEA/UN/UNEP Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Pollution. Paris.
- Nieto, J.M., Sarmiento, A.M., Olías, M., Cánovas, C.R., Riba, I., Kalman, J. y Delvals, T.A. (2007). *Environment international*, 33, 445-455.
- Olías, M., Cánovas, C.R., Nieto, J.M. y Sarmiento, A.M. (2006). *Applied Geochemistry*, 21, 1733-1749.
- Pérez-López, R., Nieto, J.M. y Almodóvar, G.R. (2007a). *Applied Geochemistry*, 22, 1919-1935.
- Pérez-López, R., Cama, J., Nieto, J.M. y Ayora, C. (2007b). *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 71, 1921-1934.
- Rauret, G., López-Sánchez, J.F., Sahuquillo, A., Rubio, R., Davidson, C., Ure, A.M. y Quevauviller, Ph. (1999). *Journal of Environmental Monitoring*, 1, 57-61.
- Sahuquillo, A., Lopez-Sanchez, J.F., Rubio, R., Rauret, G., Thomas, R.P., Davidson, C.M. y Ure, A.M. (1999). *Analytical Chimica Acta*, 382, 317-327.
- Yu, K.C., Tsai, L.J., Chen, S.H. y Ho, S.T. (2001). *Water Research*, 35, 2417-2428.