Título: Desarrollo e implementación de sistemas de tratamiento pasivo en drenajes ácidos de mina con elevada concentración metálica (Monte Romero y Mina Esperanza)

Autor: Manuel A. Caraballo Monge

Director: Dr. D. José Miguel Nieto Liñán y Dr. D. Carlos Ayora Ibáñez

Centro: Departamento de Geología, Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Huelva, Huelva, España.

Fecha de lectura: 21 de Febrero de 2011

Tribunal: Dr. D. Manuel Prieto Rubio (Presidente), Dr. D. Manuel Olías Álvarez (Secretrario), Dr. D. Rich B. Wanty, Dra. Dña. María Clara Costa y Dr. D. Jordi Delgado (Vocales).

Calificación: Sobresaliente "Cum Laude"

Desarrollo e Implementación de Sistemas de Tratamiento Pasivo en Drenajes Ácidos de Mina con Elevada Concentración Metálica (Monte Romero y Mina Esperanza)

/ MANUEL ANTONIO CARABALLO MONGE

Departamento de Geología, Universidad de Huelva. Avenida 3 de Marzo s/n 21071, Huelva, España

RESUMEN

Se conoce como drenaje ácido de mina (AMD) a la contaminación de las aguas por metales producto de la disolución de sulfuros, esencialmente pirita. El impacto para el medio ambiente alcanzado por el AMD es devastador ya que a la toxicidad aportada por las elevadas concentraciones de metales hay que sumarle el importante descenso de pH típicamente observado en estas aguas.

La Faja Pirítica Ibérica (IPB) puede ser considerada como una de las provincias metalogenéticas más grandes del mundo, existiendo evidencias de minería en la región desde el 3.000 A.C. Las especiales características geológicas y de explotación minera de esta región hacen que el AMD aquí generado muestre una serie de peculiaridades (concentración metálica mediaextrema, enorme dispersión v ubicuidad de puntos contaminantes así como ausencia de un responsable subsidiario al margen del gobierno regional y central) que dificulta enormemente su descontaminación.

Los sistemas de tratamiento pasivo son, en la mayoría de los casos, los únicos diseños económica y medioambientalmente sostenibles para la eficiente descontaminación de los AMD generados en distritos mineros abandonados como los de la IPB. Sin embargo, la ineficiencia mostrada en la descontaminación de AMD con alta carga metálica por los sistemas de tratamiento pasivo más tradicionales motivó el desarrollo de la presente tesis, en la cual se afronta el diseño e implementación de un sistema de tratamiento pasivo capaz de descontaminar el AMD generado en la IPB.

Con el fin de disponer de las herramientas necesarias para la óptima comprensión de los procesos mineralógicos implicados en el funcionamiento del sistema de tratamiento calizo empleado, se desarrolló (en la primera parte de esta tesis) un proceso conjunto de extracciones secuenciales y difracción de rayos X diferencial (DXRD) para la caracterización de fases pobremente cristalinas (*fig. 1*). Este proceso mostró una gran eficiencia a la hora de discernir la presencia de schwertmannita en muestras que además contenían goethita. De manera complementaria permitió alcanzar un mejor conocimiento de la disolución de caliza así como de la distribución de los distintos precipitados a lo largo del perfil del material reactivo.

El funcionamiento de un sistema de tratamiento a escala de campo fue cubierto en la segunda parte de esta tesis. Para ello se diseñó e instaló en Monte Romero un sistema basado en el uso de caliza y MgO como materiales reactivos dispersados en una matriz de virutas de madera de pino.

El sistema fue capaz de retirar una acidez neta de alrededor de 2.000 mg/L como CaCO₃ equivalentes implicando un descenso en el agua de entrada



fig 1. Caracterización mineralógica de la muestra 0-1cm mediante el usos de extracciones secuenciales (SE), XRD, DXRD y SEM-EDS. Sch = schwertmannita, Gt = goethita desde 2.500 hasta 500 mg/L como $CaCO_3$ equivalentes. Esta acidez neta eliminada se corresponde con una retirada relativa cercana al 100% para Al y Cu, superior al 70% para Fe y casi del 25% para Zn, como elementos mayoritarios. La retirada relativa para los elementos minoritarios fue del 100% para As y Pb y superior al 95% para Cr.

El consumo de casi la totalidad del material reactivo presente en el tanque con DAS magnésico mostró como con el tamaño de grano seleccionado se consigue una optima disolución antes de que aparezca ningún efecto de inactivación del sustrato. No obstante, una mayor proporción de MgO en el material reactivo se hace necesaria para poder extender el tiempo de funcionamiento de dicho tanque reactivo.

El material reactivo tipo DAS magnésico mostró por primera vez en un ensayo de campo, usando AMD real, una completa retirada de metales divalentes tales como Fe(II), Zn, Cd, Co y Ni.

Además de la precipitación de schwertmannita (acompañada del envejecimiento de esta fase mineral a goethita) en la superficie del primer tangue reactivo con caliza (T1), también se observó la precipitación directa de goethita en la zona superior del material reactivo de segundo tanque calizo (T2) y el primer y único tanque reactivo con MgO (T3) en los cuales se alcanzaron rápidamente elevados valores de pH. El horizonte de Al se desarrollo tanto en T1 como en T2 aunque no pudo encontrarse ninguna fase mineral de Al cristalina. Finalmente, tan sólo T3 presentó un horizonte de precipitación de Zn. Fases minerales complejas como schulenbergita rica Zn. en $(Cu,Zn)_7(SO_4)_2(OH)_{10}\cdot 3H_2O$, y en sauconita, menor proporción $Zn_3(Si,AI)_4O_{10}(OH)_2 \cdot 4H_2O$, son propuestas como los minerales más probables responsables de la precipitación de Zn en T3.

Los buenos resultados obtenidos en los ensayos de campo promovieron el desarrollo en Mina Esperanza de un sistema de tratamiento pasivo de AMD a escala real. De este modo la tercera parte de esta tesis se encargó del control y caracterización de dicho sistema a lo largo de sus 20 meses de funcionamiento.

La elevada porosidad y conductividad hidráulica mostrada por el material reactivo tipo DAS calizo permitió al sis-



fig 2. A) Localización y vista esquemática en planta del sistema de tratamiento pasivo de Mina Esperanza. Puntos de muestreo: 1=bocamina, 2=entrada del tanque reactivo, 3=sobrenadante del tanque reactivo, 4=salida del tanque reactivo, 5=entrada decantador y 6=salida decantador. B) Perfil esquemático del tanque reactivo

tema tratar un elevado caudal (oscilando entre los 43 y 86 m³/día) durante 20 meses sin sufrir ningún problema serio de atasco.

El diseño elegido para las cascadas conectando la bocamina con el tanque reactivo (*fig. 2*) ofrece una superficie con un flujo lento que promueve el establecimiento de bacterias ferro-oxidantes y algas, las cuales aceleran significativamente el proceso de oxidación de hierro ferroso a hierro férrico, incrementando así la retirada de hierro en la superficie del tanque reactivo.

El hierro fue el principal metal retirado en el sistema, mostrando una retirada que osciló entre 170 y 620 mg/L en función de la eficiencia del sistema en cada momento. Se alcanzaron valores de retirada media tan elevados como 144 ± 9 mg/L de Al, 16 ± 6 mg/L de Cu, 40 ± 4 mg/L de Si, 490 ± 75 µg/L de As, 73 ± 9 µg/L de Cd, 28 ± 6 µg/L de Cr, 85 ± 50 µg/L de Ni, 10 ± 3 µg/L de Ti y 94 ± 18 µg/L de V.

Tanto la acidez neta de entrada como la

acidez retirada en el sistema mostraron valores un orden de magnitud por encima de lo observado en una comparativa realizada con más de 80 sistemas de tratamientos pasivos convencionalmente usados en USA para tratar AMD. En lo que respecta a la retirada de carga de acidez, expresada en g·(m²·día)⁻¹, se alcanzaron valores 10 veces superiores al valor comúnmente aceptado de 40 g·(m²·día)⁻¹ usado como criterio de diseño para los sistemas de tratamiento pasivos.

Igualmente se estudió el detalle de los procesos mineralógicos e hidroquímicos involucrados en la eliminación de metales pesados en el interior del material reactivo.

Tres horizontes de precipitación diferentes pudieron observarse en el interior del material reactivo, induciendo (desde la superficie a la base) una importante retirada de Fe, una eliminación total de Al y una apreciable retirada de Zn.

Se observó como la migración hacia el fondo del horizonte de Fe forzó la redi-

solución de parte de los precipitados de Al generados con anterioridad, así como que la zona de precipitación de Zn fue inducida por la generación de un ambiente reductor en la base del material reactivo.

El perfil de precipitación de Fe entre O y 20 cm de profundidad evolucionó desde schwertmannita pura (*fig. 3*) hasta una mezcla de schwertmannita y goethita en la parte más profunda. La relación molar Fe/S observada para schwertmannita en este estudio queda comprendida entre los valores inferiores del rango de 4,6-8,3 propuesto por estudios anteriores, ofreciendo una estequiometría de $Fe_8O_8(OH)_{4.56}(SO_4)_{1.72}:nH_2O.$

Las relaciones molares de Al/S (desde 3,37 hasta 4,96) observadas en las muestras estudiadas están muy cercanas al valor teórico de 4 para basaluminita, (Al₄(SO₄)(OH)₁₀·5H₂O, siendo esta fase mineral la única que pudo ser detectada a la salida del tanque reactivo. Una tendencia decreciente de los precipitados de Al a lo largo del perfil también pudo ser observada.

En base a los distintos estudios mineralógicos que se llevaron a cabo, "green rust" sulfatado pobremente cristalino y con una importante sustitución de Fe por Zn es propuesta como la fase mineral más plausible para la retirada de Zn, Ni y Co en el fondo del material reactivo (*fig. 3*).

En cuanto al funcionamiento del material reactivo se vio como la conductividad hidráulica inicial de aproximadamente 6 m/día disminuyó a valores cercanos a 1 m/día hacia el final del tratamiento, permaneciendo en estos valores durante los últimos 8 meses de funcionamiento. Estos datos sugieren que el sistema podría alargar su duración sin sufrir grandes problemas por perdida de conductividad hidráulica.

La completa disolución de caliza a lo largo del perfil de precipitación de Fe corrobora la elevada eficiencia en el consumo de caliza por parte del sistema, previo a la aparición de ningún proceso de inactivación del sustrato reactivo. Sin embargo, se observó una considerable cantidad de caliza sin disolver desde 85 hasta 250 cm de profundidad, lo cual puede ser atribuido a la precipitación de yeso e hidrobasaluminita en su superficie, aislándola del medio acuoso.



fig 3. Imágenes obtenidas con EPMA de los precipitados desarrollados en las diferentes zonas del material reactivo en Mina Esperanza, desde el fondo hacia la superficie: A) zona de Fe; B) zona de Al y C) zona de Zn