

UNIVERSIDAD DE SALAMANCA
ESCUELA POLITÉCNICA SUPERIOR DE ZAMORA
DEPARTAMENTO DE GEOLOGÍA
ÁREA DE CRISTALOGRAFÍA Y MINERALOGÍA
GRADO EN INGENIERÍA DE MATERIALES



TRABAJO DE FIN DE GRADO

**SOLIDIFICACIÓN DE RESIDUOS MINEROS CON
ARSÉNICO: CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA Y
MINERALÓGICA.**

AUTORA: DANIELLA BRENES MARÍN

TUTORA: ASCENSIÓN MURCIEGO MURCIEGO

COTUTORA: ESTHER ÁLVAREZ AYUSO

FECHA DE ADJUDICACIÓN: OCTUBRE 2021

FECHA DE PRESENTACIÓN: SEPTIEMBRE 2022

Índice

1. Resumen.....	1
2. Introducción.....	2
2.1. Actividad minera y sus residuos.....	2
2.2. Arsénico.....	5
2.3. Estabilización/Solidificación de residuos que contienen arsénico.....	9
2.3.1. Tecnología de Ceniza Fénix (Phoenix Ash Technology).....	10
2.3.2. Encapsulamiento con cemento polimérico de azufre (CPS).....	11
2.3.3. Geopolimerización.....	11
2.3.4. Cementación.....	12
2.3.5. Otras técnicas no convencionales.....	15
3. Objetivo.....	15
4. Materiales y métodos.....	15
4.1. Procedencia de los residuos.....	15
4.2. Selección, separación y preparación de las muestras de residuo.....	17
4.2.1. Solidificación de los residuos.....	18
4.3. Caracterización mineralógica y química de los residuos originales y cementados.....	20
4.3.1. Difracción de rayos X.....	20
4.3.2. Microscopía de luz polarizada.....	22
4.3.3. Microsonda electrónica (EMPA).....	24
4.4. Caracterización ambiental.....	25
4.4.1. Lixiviación.....	25
4.4.2. Potencial Neto de Neutralización y pH.....	26
4.4.3. Fraccionamiento químico.....	27
5. Resultados y discusión.....	30

5.1.	Caracterización mineralógica de los residuos originales.	30
5.1.1.	Difracción de rayos X	30
5.1.2.	Microscopía de luz polarizada.	31
5.2.	Caracterización ambiental de los residuos originales.	33
5.2.1.	Potencial neto de neutralización (NNP) y pH.....	33
5.2.2.	Fraccionamiento químico.....	33
5.2.3.	Estudios de lixiviación.....	35
5.3.	Caracterización ambiental de los residuos cementados.	35
5.4.	Caracterización mineralógica de los residuos cementados.	36
5.4.1.	Difracción de rayos X.....	36
5.4.2.	Microscopía de luz polarizada.....	41
5.4.2.1.	Residuo cementado As-2.....	41
5.4.2.2.	Residuo cementado As-4.....	44
5.4.2.3.	Residuo cementado Es-2.	47
5.4.2.4.	Residuo cementado Es-4.	48
5.4.3.	Microsonda Electrónica (EMPA).	50
5.4.3.1.	Residuo cementado As-2 (Tabla 6).....	51
5.4.3.2.	Residuo cementado As-4 (Tabla 7).....	54
5.4.3.3.	Residuo cementado Es-2 (Tabla 8).	56
5.4.3.4.	Residuo cementado Es-4 (Tabla 9).	57
5.5.	Ensayo de compresión.....	61
6.	Conclusiones	62
7.	Bibliografía	63
8.	Agradecimientos.	68
9.	Comunicaciones científicas.	69

Índice de figuras.

Fig. 1. Materias primas críticas y sus principales países proveedores	3
Fig. 2. Generación de residuos según diversas actividades económicas y hogares de la UE.	4
Fig. 3. Diagrama de Eh-pH de predominio de fases del arsénico	6
Fig. 4. Esquema de la disolución oxidativa de la arsenopirita	7
Fig. 5. Jerarquía de gestión de residuos	9
Fig. 6. Esquema del proceso de geopolimerización.....	12
Fig. 7. Localización geográfica de la mina de Barruecopardo.....	17
Fig. 8. Residuo: a) rico en arsenopirita, b) rico en escorodita	18
Fig. 9. Residuos cementados: a) rico en arsenopirita y b) rico en escorodita.....	20
Fig. 10. Muestras de los residuos originales, Es y As, antes de su reducción a tamaño polvo con el mortero de ágata.	21
Fig. 11. Equipo de difracción de rayos X Bruker D8 Advance.	22
Fig.12. Microscopio óptico de luz polarizada Nikon Eclipse E400 POL.	22
Fig.13. Láminas delgadas de: a) residuos originales, b) residuos cementados ricos en arsenopirita y c) residuos cementados ricos en escorodita.	23
Fig. 14. Equipo de microsonda electrónica.	24
Fig. 15. Esquema del estudio realizado.....	29
Fig. 16. Difractograma de la muestra de residuo rico en arsenopirita.	30
Fig. 17. Difractograma de la muestra de residuo rico en escorodita.	31
Fig. 18. Imágenes al microscopio de luz polarizada de la muestra del residuo original rico en arsenopirita.....	32
Fig. 19. Imágenes al microscopio de luz polarizada de la muestra del residuo original rico en escorodita	32
Fig. 20. Distribución del arsénico en las distintas fases/minerales del residuo rico en arsenopirita.....	33
Fig. 21. Distribución del arsénico en las distintas fases/minerales del residuo rico en escorodita	34
Fig. 22. Difractograma de residuo cementado As-1.	37

Fig. 23. Difractograma de residuo cementado As-2.	37
Fig. 24. Difractograma de residuo cementado As-3.	38
Fig. 25. Difractograma de residuo cementado As-4.	38
Fig. 26. Difractograma de residuo cementado Es-1.	39
Fig. 27. Difractograma de residuo cementado Es-2.	39
Fig. 28. Difractograma de residuo cementado Es-3.	40
Fig. 29. Difractograma de residuo cementado Es-4.	40
Fig. 30. Imágenes al microscopio de luz polarizada de la muestra As-2.	42
Fig. 31. Imágenes al microscopio de luz polarizada de la muestra As-2.	43
Fig. 32. Imágenes al microscopio de luz polarizada de la muestra As-2.	43
Fig. 33. Imágenes al microscopio de luz polarizada de la muestra As-2.	44
Fig. 34. Imágenes al microscopio de luz polarizada de la muestra As-4.	45
Fig. 35. Imágenes al microscopio de luz polarizada de la muestra As-4.	46
Fig. 36. Imágenes al microscopio de luz polarizada de la muestra As-4.	46
Fig. 37. Imágenes al microscopio de luz polarizada de la muestra Es-2.	47
Fig. 38. Imágenes al microscopio de luz polarizada de la muestra Es-2.	48
Fig. 39. Imágenes al microscopio de luz polarizada de la muestra Es-4.	49
Fig. 40. Imágenes al microscopio de luz polarizada de la muestra Es-4.	49
Fig. 41. Imágenes al microscopio de luz polarizada de la muestra Es-4.	50
Fig. 42. Imágenes de electrones retrodispersados de la Fig. 41.	60
Fig. 43. Resistencia a compresión de los residuos cementados.	61

Índice de Tablas

Tabla 1. Composición química (%) del Cemento Portland ordinario.	13
Tabla 2. Mezclas empleadas en el proceso de cementación de los residuos.	19
Tabla 3. Resumen de las etapas de la extracción secuencial.	28
Tabla 4. Caracterización ambiental de los residuos cementados.	36
Tabla 5. Resumen de fases encontradas en cada uno de los residuos cementados.	41
Tabla 6. Análisis químicos a la microsonda electrónica de la muestra As-2.	53
Tabla 7. Análisis químicos a la microsonda electrónica de la muestra As-4.	56

Tabla 8. Análisis químicos a la microsonda electrónica de la muestra Es-2	57
Tabla 9. Análisis químicos a la microsonda electrónica de la muestra Es-4.	59

1. Resumen.

La explotación minera de algunos elementos de interés económico trae asociada la generación de residuos mineros, entre ellos, la arsenopirita (FeAsS). Habitualmente estos residuos no han sido gestionados de manera correcta, por lo que suponen un riesgo por la posible liberación del arsénico al medio circundante al estar expuesto a condiciones atmosféricas. Por tanto, la acumulación de residuos que contienen arsenopirita en escombreras representa un peligro para el medio ambiente y deben tomarse medidas que aseguren su inmovilización. Una técnica comúnmente utilizada para el tratamiento de residuos mineros es la cementación. El objetivo del presente trabajo es evaluar la eficacia de la técnica de cementación para el tratamiento de diversos residuos mineros que contienen arsénico para su posible disposición en vertederos controlados de residuos o su aplicación como rellenos de minas. La investigación se basó en realizar un análisis fisicoquímico, mineralógico y ambiental de los residuos originales y los cementados. La técnica de cementación se evaluó utilizando proporciones agente cementante:residuo de 15:85 y 30:70% en peso. Se encontró que todos los residuos cementados eran aptos para su admisión en vertederos de residuos peligrosos y algunos para su admisión en vertederos de residuos no peligrosos. Se observó la formación de nuevas fases ligadas al proceso de cementación, y su posible relación con la reducción de la lixiviación de arsénico y del carácter tóxico de los residuos. Se concluye que el método de cementación es eficaz para la gestión de los residuos mineros provenientes de la mina de Barruecopardo.

Abstract.

The mining of some elements of economic interest is associated with the generation of mine wastes, including arsenopyrite (FeAsS). Usually, these wastes have not been managed correctly, and therefore pose a risk due to the possible release of arsenic into the environment when exposed to atmospheric conditions. Thus, the accumulation of arsenopyrite-containing wastes in waste dumps represents a great danger to the environment and measures must be taken to ensure its immobilization. A widely used technique for the treatment of mine waste is the cementation process. The objective of the present work is to evaluate the effectiveness of the cementation technique for the treatment of various arsenic-bearing mine wastes for their disposal in controlled waste landfills or for their application as mine backfill. This research was based on a physicochemical, mineralogical, and environmental analysis of the original and cemented mine wastes. The cementation technique was evaluated using binder:waste ratios of 15:85 and 30:70 wt.%. All the cemented wastes were found to be suitable for disposal in hazardous waste landfills, and some were found to be suitable for disposal in non-hazardous waste landfills. The formation of new phases linked to the cementation process and their possible relationship with the reduction of the leachable arsenic contents and the toxic character of mine wastes were observed. It is concluded that the cementation method is effective for the management of arsenic-bearing mine wastes from the Barruecopardo mine.

2. Introducción.

2.1. Actividad minera y sus residuos.

La minería es un elemento clave para el desarrollo de la humanidad, de hecho, una de las primeras minas conocidas es la de Ngwenya en Suazilandia (actual Esuatini), que fue aprovechada en la Edad de Piedra para la obtención de carbón (McQueen, 2012). Sin embargo, la verdadera explotación minera comienza cuando las tecnologías avanzan lo suficiente como para extraer distintos elementos químicos de las menas. Desde ese momento hasta el día de hoy, los minerales y metales están presentes en gran parte de nuestras actividades diarias.

Una parte de ellos no solo son críticos para sectores industriales clave y aplicaciones futuras, sino también para el funcionamiento sostenible de la economía (<https://www.crmalliance.eu/critical-raw-materials>). Las llamadas materias primas críticas (CRM: Critical Raw Materials) son un listado de materiales identificados por la Comisión Europea que necesitan una atención especial debido a su importancia económica y al alto riesgo que supondría una interrupción de su suministro para la UE (Fig. 1). En el año 2011 la Comisión Europea publicó una lista de materias primas críticas que es actualizada y revisada cada tres años. En el informe de 2020 se reportaron un total de 30 materias primas críticas; los elementos del grupo del platino son considerados conjuntamente como una materia prima crítica y las tierras raras como dos, ligeras y pesadas. Las materias primas críticas son utilizadas en tecnologías ambientales, electrónica de consumo, salud, fabricación de acero, exploración espacial y aviación.

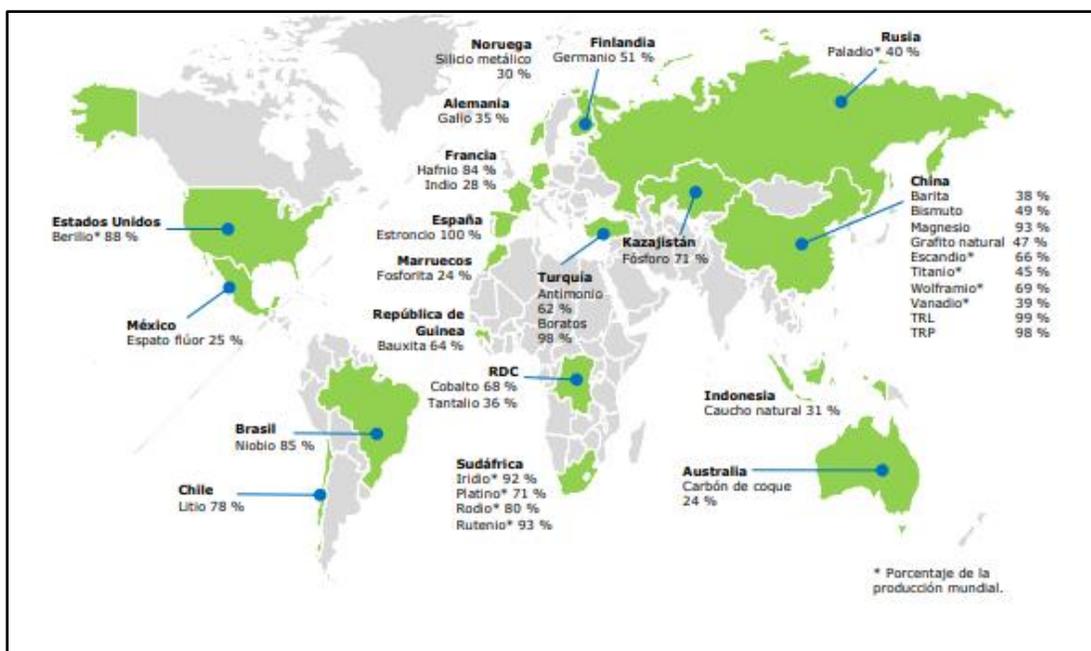


Fig. 1. Materias primas críticas y sus principales países proveedores (CE, 2020).

La demanda de tecnologías verdes ha aumentado considerablemente en los últimos años como respuesta al creciente interés por transformar nuestro modelo actual de vida a uno cuya huella de carbono sea mínima para mitigar las consecuencias del calentamiento global. Es por esto por lo que el Banco Mundial elaboró el informe “*Minerales para la acción climática: El uso intensivo de los minerales en la transición hacia la energía limpia*” del cual es posible extraer que la producción de litio, grafito y cobalto aumentará en un 500% para el año 2050, por lo que se puede deducir que la extracción minera también lo hará (Banco Mundial, 2017). Uno de los puntos clave para solventar adecuadamente este problema es optimizar los sistemas de reciclaje de estos elementos y asegurarse de que la explotación minera sea lo más sostenible posible.

Los residuos provenientes de minas y canteras (Fig. 2) representan más de un 25% de todos los residuos generados en la Unión Europea (Parlamento Europeo, 2006; Eurostat, 2018). En el pasado, la falta de un buen plan de gestión de residuos mineros ha sido vinculada a no solo problemas medioambientales sino también de salud humana. Dado que un yacimiento mineral puede contener diversas mezclas complejas de minerales en él y que estas mezclas pueden ser transformadas o alteradas substancialmente por su extracción o procesado, se

pueden encontrar distintos minerales y fases amorfas en los residuos mineros, suelos, aguas y sedimentos. Las escombreras de una mina suelen ser ricas en minerales de la ganga como los sulfuros de hierro, sílice y aluminosilicatos, también es posible encontrar metales (plomo, níquel, cadmio) y metaloides (arsénico, antimonio) que pueden ser potencialmente tóxicos (Plumlee & Morman, 2011). Según la Organización Mundial de la Salud (2018), el arsénico se encuentra en la lista de las 10 sustancias químicas más preocupantes para la salud pública. La liberación del arsénico al ambiente posibilita su introducción en el agua, suelo, aire y alimentos. La exposición crónica a este elemento produce diversas enfermedades a largo plazo como pueden ser hiperpigmentación, hipopigmentación e hiperqueratosis, la enfermedad del pie negro, diabetes, encefalopatías, entre otras. Además, este elemento se considera carcinógeno causando cáncer de hígado, vejiga, riñones y piel (Hughes, 2002). Con el fin de regular la gestión de los residuos mineros, el Parlamento Europeo puso en vigor en el año 2006 la directiva 2006/21/EC cuyo objetivo principal es prevenir o reducir cualquier efecto adverso que pueda generarse por la gestión de los residuos de la industria extractiva (Veiga et al., 2021).

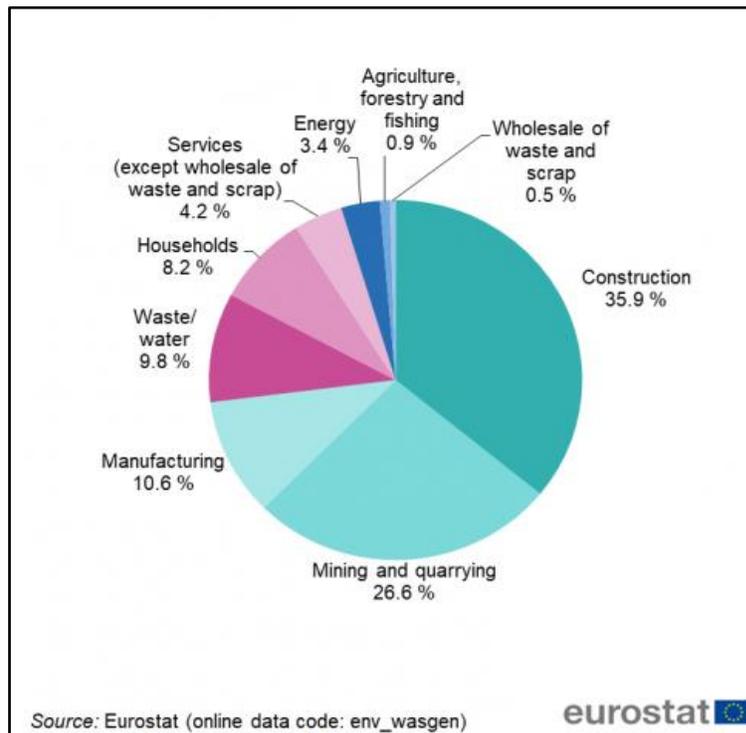


Fig. 2. Generación de residuos según diversas actividades económicas y hogares de la UE (Eurostat, 2018).

2.2. Arsénico.

El arsénico es el vigésimo elemento más abundante en la Tierra. Este metaloide aparece de manera natural en la corteza terrestre y es conocido por su alta toxicidad. Dicho elemento se encuentra presente en más de 245 minerales (Mandal & Suzuki, 2002). Es comúnmente encontrado en minerales de la ganga en la metalurgia extractiva de elementos como el oro, wolframio, cobre, plomo y otros. El arsénico se puede encontrar en distintas formas como carbonatos, óxidos, silicatos, sulfatos, sulfuros y fosfatos (Tamaki & Frankenberger Jr., 1992). Los minerales más comunes son: rejalgar (AsS), oropimente (As_2S_3) y arsenopirita (FeAsS), siendo esta última la más abundante (Mandal & Suzuki, 2002).

El arsénico se encuentra en una concentración de 2 a 5 mg/kg en la corteza terrestre y está asociado principalmente a yacimientos de rocas ígneas y sedimentarias en la forma de compuestos inorgánicos de arsénico (Matschullat, 2000).

El arsénico puede encontrarse en cuatro estados de oxidación: (-III), (0), (+III) y (+V). Los dos últimos son los más habituales en los suelos. El arsénico (V) es dominante en condiciones oxidantes mientras que el arsénico (III) está mayoritariamente presente en condiciones anaeróbicas (Álvarez-Ayuso, 2021). La forma y estado de oxidación de las especies presentes en los suelos se ve afectada principalmente por el tipo y cantidad de agentes adsorbentes, el pH y el potencial redox (Fig.3). Las especies inorgánicas comúnmente presentes en los suelos (a valores de pH normales) son H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} y H_3AsO_3 . En condiciones oxidantes, las especies inorgánicas pueden ser transformadas en especies metiladas por reacciones de metabolización bacteriana a ácido monometilarsónico (MMA), ácido dimetilarsínico (DMA) y óxido de trimetilarsina (TMA) (Mandal & Suzuki, 2002).

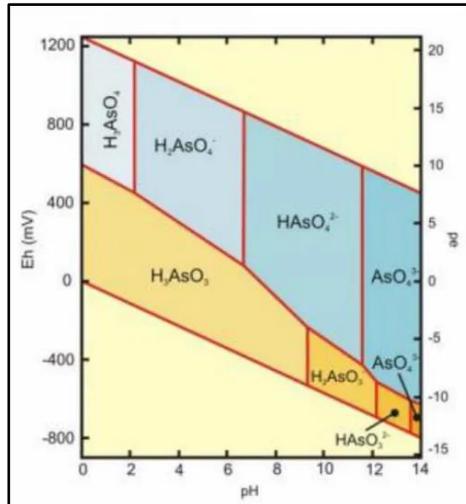


Fig. 3. Diagrama de Eh-pH de predominio de fases del arsénico (Lillo, 2008).

Las fuentes de arsénico pueden ser tanto de origen geogénico como antropogénico. Las fuentes antropogénicas se deben principalmente a la metalurgia extractiva y su procesado, producción energética, incineración de residuos, manufactura de aparatos electrónicos, industria química (pesticidas, material pirotécnico) y la industria farmacéutica (Jones, 2007).

El arsénico es considerado un elemento tóxico para los organismos y el ambiente, por ello, determinar cómo y cuánto arsénico se moviliza es primordial. La movilización por procesos geoquímicos incluye reacciones de oxidación- reducción, disolución-precipitación y adsorción-desorción (Hajalilou et al., 2011). El arsénico se encuentra naturalmente en los suelos como parte de arcillas, (oxihidr)óxidos de hierro, aluminio o manganeso (Wang & Mulligan, 2008). La mayor parte (aproximadamente el 60%) del arsénico es retenido por las fases anteriormente descritas, es decir, estas fases actúan como sumideros del metaloide, aunque también pueden actuar como fuentes de este (Wang & Mulligan, 2008). Los (oxihidr)óxidos de hierro son los principales adsorbentes de arsénico, sobre todo los compuestos con baja cristalinidad o amorfos. El arsénico (V) presenta su adsorción máxima a valores de pH de 2 a 4 mientras que para el arsénico (III) ocurre a pH de 7 a 10 (Filippou & Demopoulos, 1997). La presencia de (oxihidr)óxidos de hierro como la goethita [$\alpha\text{-Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$] y ferrihidrita [$(\text{Fe}^{3+})_2 \text{O}_3 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$] en suelos y acuíferos es común, por tanto, estos son clave en los mecanismos de inmovilización del arsénico. A su

vez, la materia orgánica naturalmente presente en los suelos puede tener un papel fundamental en la inmovilización del arsénico ya que es altamente reactiva con la superficie de los metales y de los hidróxidos metálicos. La eficiencia de la materia orgánica para inhibir o potenciar la disolución del arsénico radica en el tipo de complejo y la fuerza del enlace formados (Wang & Mulligan, 2006).

Durante la extracción minera de materias primas de interés económico (Au, Ag, Pb, W, Sb, Ni, Zn, entre otras) se producen grandes cantidades de residuos ricos en arsenopirita (FeAsS). Este mineral es estable en condiciones reductoras, sin embargo, cuando está expuesto al medio ambiente tiende a disolverse. El O₂ y Fe³⁺ son los principales agentes inorgánicos encargados de este proceso (Corkhill & Vaughan, 2009). Las reacciones que gobiernan su oxidación son las siguientes (Fig. 4):

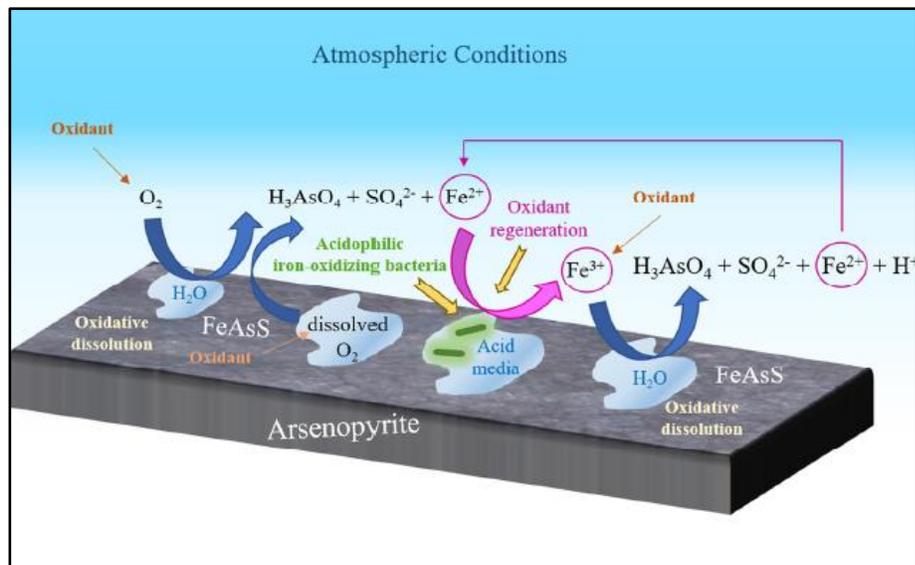


Fig. 4. Esquema de la disolución oxidativa de la arsenopirita (Álvarez-Ayuso, 2021).

Las reacciones de oxidación de la arsenopirita pueden producir otros productos de alteración como los óxidos de arsénico, arseniatos de hierro, sulfoarsenitos y

sulfoarseniatos de hierro y arseniatos de otros metales (Drahota & Filippi, 2009). Entre los arseniatos de hierro se encuentran la scorodita ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) y los arseniatos de hierro amorfos siendo estos últimos considerados los precursores de la scorodita. La scorodita se considera un mineral importante para el control de la movilidad del arsénico debido a que requiere de relativamente poco hierro, lo cual implica un menor volumen de residuo por cantidad de As retenido (25-30%) (Paktunc et al., 2008). Bajo condiciones oxidantes la scorodita muestra su menor solubilidad a valores de pH en torno a 3 (aproximadamente 0,25 mg/L) (Paktunc & Bruggeman, 2010).

El proceso de transformación de arsenopirita a scorodita es catalizado por las bacterias *Ferrooxidans* que se encargan de oxidar el Fe^{2+} a Fe^{3+} (Dove & Rimstidt, 1985).



La alteración total de la arsenopirita a scorodita conlleva un aumento del pH del medio circundante, bajo estas condiciones, la scorodita tiende a disolverse de manera incongruente, dando lugar a la formación de (oxihidr)óxidos de hierro y arseniatos acuosos que son parcialmente retenidos por los primeros. No obstante, la disolución incongruente causa un aumento en la concentración de As en poco tiempo (Harvey et al., 2006).



Debido a la alta dependencia de la estabilidad y la solubilidad de la scorodita del potencial redox y el pH del medio, su eficacia para inmovilizar el arsénico se ve restringida. Bajo condiciones reductoras (a un potencial redox cercano o menor a 250 mV) la scorodita tiene a descomponerse a hierro (II) y arsénico (III). Además, la solubilidad de la scorodita aumenta de forma importante a valores de $\text{pH} < 2$ y > 6 (Paktunc & Bruggeman, 2010).

2.3. Estabilización/Solidificación de residuos que contienen arsénico.

La gestión de residuos peligrosos cobró importancia a partir de los años 80 (LaGrega et al., 1981); desde entonces las políticas ambientales se han vuelto mucho más estrictas en Europa y en el resto del mundo. Según la Ley 22/2011 y la Directiva 2008/35/CE se establece la siguiente jerarquía de gestión de residuos (Fig. 5).



Fig. 5. Jerarquía de gestión de residuos. Fuente: *Elaboración propia*.

Con el fin de mitigar y prevenir el impacto de los residuos mineros se han desarrollado técnicas para disminuir su peligrosidad. La técnica seleccionada dependerá de las condiciones en las que se encuentre la explotación minera, la naturaleza del residuo y la cantidad de este. Los métodos utilizados pueden ser biológicos, químicos o físicos (Nathanson, 2020).

La tecnología de estabilización/solidificación (E/S) hace referencia a los métodos que impiden o reducen la liberación de elementos nocivos hacia el medio ambiente (EPA, 2003). La solidificación de residuos se basa en la adición de uno o más agentes conglomerantes con el fin de disminuir la lixiviación de los agentes peligrosos presentes en el residuo. La estabilización del residuo implica reducir su peligrosidad mediante métodos que conviertan las formas lábiles y más fácilmente extractables de los elementos tóxicos en especies estables o menos solubles (Galiano Luna, 2013). La amplia gama de residuos para la que se puede aplicar este método la convierte en una herramienta utilizada en tres grandes campos:

1. Tratamiento de residuos para su admisión en vertederos controlados.
2. Tratamiento de residuos para su posterior aplicación en otros procesos.
3. Recuperación de suelos contaminados.

El objetivo principal de la técnica E/S es disminuir la movilización de la sustancia contaminante al ambiente que le rodea, mejorando sus propiedades/características para su disposición final en un vertedero o, en algunos casos, la posibilidad de ser reutilizado en otras aplicaciones. Para conseguir dicho objetivo es necesario que el producto monolítico generado tras el tratamiento sea inerte y estable a lo largo del tiempo. Además, debe tener una baja permeabilidad con el fin de evitar que algún fluido entre en contacto con él y se pueda dar lugar a la lixiviación de sustancias tóxicas. Por último, deberá tener la suficiente resistencia mecánica para soportar las diversas cargas a las que se encontrará sometido en el vertedero.

Actualmente existen cuatro principales tecnologías de solidificación para el tratamiento de residuos peligrosos. Entre estas se encuentran:

2.3.1. Tecnología de Ceniza Fénix (Phoenix Ash Technology).

Este proceso consiste en una solidificación utilizando ceniza volante clase C, ceniza volcánica y otros con el fin de producir ladrillos. El uso de esta ceniza se debe a que es la que cumple la norma ASTM C618-19 “Especificación estándar para ceniza volante de carbón y puzolana natural cruda o calcinada para su uso en hormigón” (American Society for Testing Materials [ASTM], 2019). Este procedimiento se lleva a cabo a temperatura ambiente y sirve para neutralizar materiales peligrosos (tóxicos y radioactivos). Este método es único ya que durante el proceso de hidratación de la mezcla ésta es simultáneamente compactada, además, su mezcla utiliza menos cantidad de agua comparada con métodos convencionales (Agencia Protección Ambiental [EPA], 1996). Esto resulta en una reducción del volumen de residuo y en una mejora de sus propiedades mecánicas (Polek, 2017). Una de las desventajas de utilizar este método es que al incorporar cenizas volantes se retarda el tiempo de curado.

2.3.2. Encapsulamiento con cemento polimérico de azufre (CPS).

El método de encapsulamiento es otro método de solidificación de residuos. Este se refiere específicamente al uso de azufre en el proceso de polimerización (Polek, 2017). Esta técnica utiliza un polímero termoplástico con un 95% de azufre y 5% de modificantes orgánicos (diciclopentadieno y oligómeros de ciclopentadieno) (Lin et al., 1995). Se mezcla el residuo a tratar junto con el CPS y se calienta a 120°C. El CPS tiene una permeabilidad similar a la del hormigón convencional y una resistencia mecánica dos veces mayor que este (Lin et al., 1995). El método de CPS es de uso común para metales como el mercurio (López-Delgado et al., 2011). Según un estudio realizado por la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos, se comprobó que el valor máximo de lixiviación del arsénico, así como de otros metales tóxicos, no supera el valor requerido por la norma EPA (1996). Algunas desventajas que presenta la técnica radican principalmente en determinar la temperatura óptima del CPS, y que durante este proceso se produce H₂S gaseoso por lo que hace que la aplicación sea menos sencilla (Darnell, 1996).

2.3.3. Geopolimerización.

La geopolimerización consiste en generar polímeros con aluminosilicatos amorfos o semicristalinos tridimensionales utilizando una sustancia alcalina que, al llevar a cabo una reacción de policondensación, forma un agente conglomerante (Fig.6). Este agente conglomerante se mezcla con los residuos a tratar y posteriormente se cura a temperaturas inferiores a 100°C. Los geopolímeros se comportan de manera similar a las zeolitas, es decir, gracias a su estructura tienen la capacidad para adsorber sustancias químicas tóxicas (Galiano Luna, 2013). Algunas de sus propiedades reseñables son: su buena resistencia mecánica en etapas tempranas del proceso de curación, baja reducción volumétrica y buena resistencia a la corrosión (Alhazmi et al. 2021). La sostenibilidad del proceso de geopolimerización respecto a procesos de solidificación convencionales como la cementación lo convierten en una técnica ideal, sin embargo, para el tratamiento de residuos con presencia de arsénico se ha observado que incrementa la liberación de arsénico al medio (Barrie et al., 2015). El hecho de que la geopolimerización no sea una técnica óptima para el tratamiento de residuos con arsénico y dé lugar a un incremento de la liberación de este

se puede deber a varias razones: la desorción del arsénico o la solubilización de minerales o fases ricas en arsénico debido a la naturaleza alcalina de las matrices, la mayor solubilidad de los compuestos que los oxoaniones forman con el sodio y la competición entre el arsénico y los silicatos por sitios de adsorción (Álvarez-Ayuso, 2021).

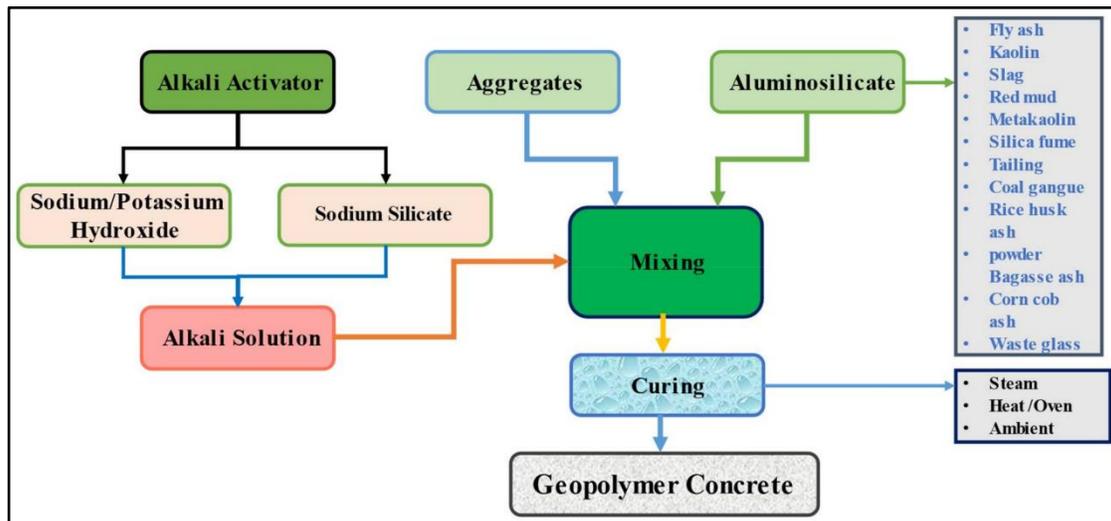


Fig. 6. Esquema del proceso de geopolimerización (Cao et al., 2022).

2.3.4. Cementación.

Una de las técnicas más comúnmente utilizadas para el tratamiento de residuos es la cementación. Esta se clasifica como un método de solidificación de residuos que, según la EPA, es la mejor tecnología existente en el mercado (Best Demonstrated Available Technology, BDAT) para tratar residuos peligrosos y tóxicos como lo pueden ser los metales pesados (Macías et al., 2012). Esta técnica consiste en mezclar el cemento Portland, agua y otros aditivos con el residuo (que actuará como árido) para así producir la reacción química del cemento y formarse silicatos y aluminatos de calcio hidratados (Galiano Luna, 2013). El propósito de la técnica es preparar el residuo para su depósito en vertederos o alternativamente para su utilización como material de relleno en minas, aunque también se ha propuesto la posibilidad de reutilizar los materiales finales obtenidos en construcción de caminos, productos de hormigón y materia prima para la producción de cementos.

El cemento Portland es un cemento hidráulico cuya composición química (Tabla 1) consiste en una mezcla de clínker, escoria de alto horno, humo de sílice, ceniza volante,

puzolana, caliza, esquistos calcinados y otros componentes minoritarios (Polek, 2017). El cemento, junto con la cal hidratada $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$, son frecuentemente empleados como matrices alcalinas debido a su disponibilidad, bajo coste y su capacidad para reducir la solubilidad de gran cantidad de sustancias inorgánicas tóxicas (Sarvinder & Pant, 2005).

Tabla 1. Composición química (%) del Cemento Portland ordinario (Choi et al., 2009).

CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	LOI
63.4	21.9	5.3	3.4	2.1	0.2	1	1.9	0.8

*LOI(Loss on ignition): Pérdida por ignición.

A su vez, se han estudiado distintas fórmulas con el fin de evaluar y mejorar la eficacia en el tratamiento de las sustancias peligrosas (Leist et al., 2000), por ejemplo:

- Cemento Portland.
- Cemento Portland y hierro (II).
- Cemento Portland y hierro (III).
- Cemento Portland y cal hidratada.
- Cemento Portland, cal hidratada y hierro.
- Cemento Portland y cenizas volantes.
- Cemento Portland y silicatos.

La proporción de cada uno de los componentes, así como de la cantidad de agua a añadir a la mezcla, se determinan en función del valor de resistencia mecánica a compresión requerido. Si se utilizan bajas proporciones de agente cementante, los valores de resistencia mecánica a compresión serán bajos (Coussy et al., 2012).

Mecanismos de inmovilización de metal(oid)es

Un rol fundamental que juega el cemento Portland es el de reaccionar con distintos elementos, entre ellos el arsénico. Debido a ello puede tener lugar: a) la producción de compuestos estables e insolubles como hidróxidos, silicatos y carbonatos, b) la incorporación del metal a la estructura del mineral y c) el encapsulamiento físico (Coussy et al., 2012). El mecanismo que produce la inmovilización de los metal(oid)es en el cemento es la sorción física

y química. La sorción física hace referencia a cuando los iones presentes en el material contaminante son atraídos por superficies de partículas para neutralizar su carga. Por otro lado, la sorción química sucede cuando existe gran afinidad entre las partículas de la mezcla de cemento y las del agente contaminante y se da una reacción química formando enlaces que, por lo general, son de tipo covalente. En la mayoría de los casos la inmovilización se da por el mecanismo de precipitación de especies con baja solubilidad (Chen et al., 2009). La formación de hidróxidos ocurre a niveles de pH óptimos para el metal(oide) y estado de oxidación específico de dicho metal(oide). A veces, la formación de carbonatos prevalece por encima de la formación de hidróxidos.

Para el caso específico de minerales ricos en arsénico la inmovilización se da por la formación de arseniatos de calcio y la sorción del arsénico a silicatos de calcio hidratados (Monhemius, 1998).

Durabilidad

La vida de los residuos cementados por E/S depende de diversos factores: la microestructura del material, permeabilidad y composición química y mineralógica (Chen et al., 2009). Cuando se encuentran expuestos al medio ambiente pueden ser alterados por el dióxido de carbono, sulfatos, cloruros, agua y agentes orgánicos presentes (Ortego et al., 1991). Esto puede hacer que se den desmineralizaciones secundarias o descomposición de éstas. A su vez, pueden tener lugar reacciones como la hidratación del material, dando lugar a grietas y pérdida de resistencia mecánica. El ataque por dióxido de carbono es el mecanismo de degradación más usual (Lange et al., 1996 citado en Chen et al., 2009). La carbonatación del hormigón causa la reducción del pH debido a la reacción entre el CO_2 y las fases presentes en la mezcla y consume el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ presente en la muestra cementada. Esto reduce la capacidad alcalina y, por tanto, se puede dar lugar a la solubilización de precipitados.

Para determinar la eficacia de la técnica de cementación para el tratamiento de residuos de arsénico se han realizado pruebas de lixiviación dinámica y estática. Las tasas de movilización de las sustancias contaminantes se determinan con el primer método mencionado mientras que los parámetros químicos se determinan con el ensayo estático (Coussy et al., 2012). En un estudio elaborado por Akhter et al. (1997) se muestra que para el caso del tratamiento del arsénico la formulación óptima para obtener un buen rendimiento en los ensayos de lixiviación

es utilizar solo cemento Portland. La inmovilización del arsénico en aproximadamente un 99% se obtiene utilizando una mezcla de cemento Portland ordinario y cal hidratada ($\geq 10\%$) (Álvarez-Ayuso, 2021). Debido a la diversidad de los compuestos del arsénico y sus específicas características, las formulaciones óptimas a utilizar variarán dependiendo de la composición del residuo rico en arsénico en particular, no siendo posible la aplicación de una formulación general sin un previo análisis del residuo a tratar (Leist et al., 2000).

2.3.5. Otras técnicas no convencionales.

En diversos estudios se ha evaluado la posibilidad de utilizar polímeros como materiales de encapsulamiento, específicamente poliestireno de alta densidad reciclado (HDPE) y Solpreno (mezcla de estireno butadieno copolímero con un contenido de 25% de estireno) (Leist et al., 2000). De estos se concluyó que el HDPE no se puede considerar apto para el tratamiento del arsénico (As_2O_3) ya que a las temperaturas requeridas para el procesado tenía lugar su sublimación. El elastómero presentó mejor rendimiento para el encapsulamiento del arsénico. Según un estudio de Carter et al. (1995) el Solpreno puede encapsular hasta un 40% de As_2O_3 , pero a partir de este valor el elastómero se vuelve difícil de trabajar.

3. Objetivo.

El objetivo de este trabajo es evaluar el tratamiento de diversos residuos mineros con presencia de arsénico mediante la técnica de cementación utilizando distintos agentes cementantes.

4. Materiales y métodos.

4.1. Procedencia de los residuos.

Los residuos objeto de estudio provienen de una antigua escombrera de la mina de Barruecopardo. Esta mina explota el yacimiento de wolframio más importante de España. Se encuentra a 2 km al sur del municipio del mismo nombre, en el NO de la provincia de Salamanca (Fig.7). El yacimiento de Barruecopardo se encuentra en la zona apical del núcleo del granito del mismo nombre y está constituido por filones de cuarzo de dirección NNE-SSO y buzamientos fuertes hacia el E, con potencias entre 2 y 30 cm, dispuestos en bandas intragraníticas paralelas. Destaca el filón maestro, que tiene una potencia de 1 a 5

m y 1400 m de longitud. La asociación mineral está compuesta por scheelita (CaWO_4), que constituye la mena, wolframita ($(\text{Fe,Mn})\text{WO}_4$), arsenopirita (FeAsS), pirita (FeS_2), marcasita (FeS_2) y otros sulfuros, en menor cantidad, junto con cuarzo, feldespato, mica y apatito.

La mina fue explotada a cielo abierto en dos periodos: en el primero (1930-1960), abriendo bancos estrechos de manera artesanal, y en el segundo (1960-1982), de manera mecanizada, procesándose cerca de 10,2 millones de toneladas. La roca que se extraía era triturada in situ y luego se llevaba a superficie para ser separada (mena y ganga) en la planta gravitacional. Como subproducto también se ha beneficiado el arsénico.

Desde 2019, Saloro S.L. lleva a cabo las nuevas labores mineras en la corta principal y alrededores con métodos de minería a cielo abierto (voladuras y excavación con maquinaria pesada) y un procesado eficiente que incluye: conminución (trituración de la roca para la liberación del mineral que contiene el wolframio, scheelita), cribado ($< 5\text{mm}$), separación o concentración, realizada por un proceso basado en la gravedad, y ensacado para su venta. Para la concentración del mineral se aprovecha el agua (1Mm^3) que había inundado la excavación minera abandonada tras su cierre en 1982. Esta agua ha sido bombeada, limpiada y almacenada en estanques para su reutilización. Las actividades de extracción y concentración se han diseñado con el fin de minimizar su impacto medioambiental y garantizar una alta recuperación de mineral (<https://www.saloro.com>).

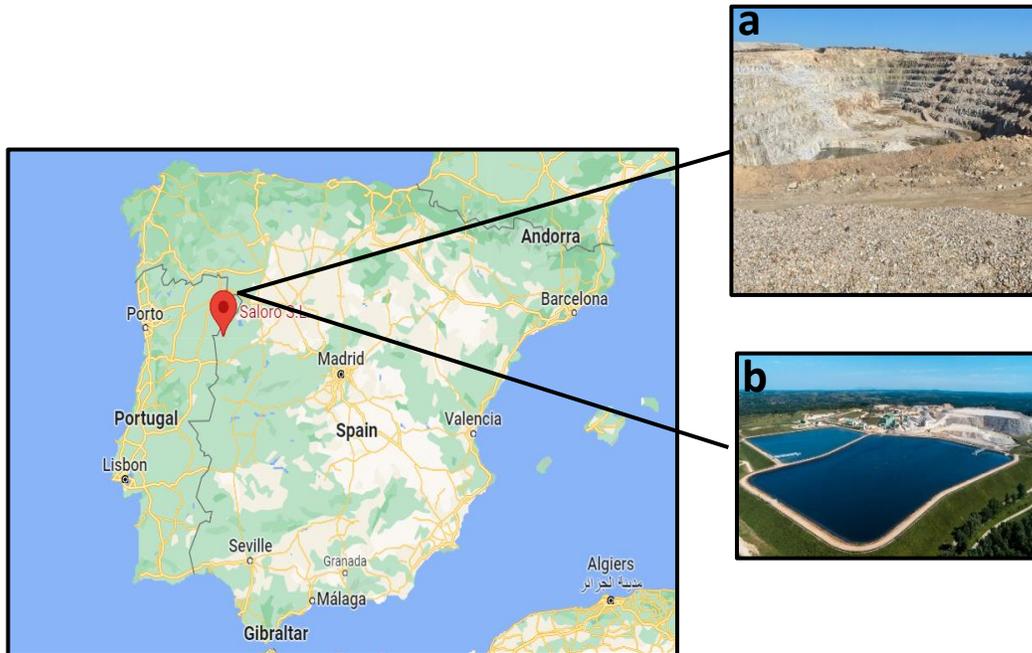


Fig. 7. Localización geográfica de la mina de Barruecopardo: a) corta actual y b) vista general de la actual explotación minera (<https://www.saloro.com>).

4.2. Selección, separación y preparación de las muestras de residuo.

Los residuos objeto de estudio se han separado en: residuos ricos en arsenopirita (FeAsS) y residuos ricos en escorodita ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), mineral producto de alteración de la arsenopirita (Fig.8). Estos fueron denominados As en el caso de los residuos ricos en arsenopirita y Es para los residuos ricos en escorodita. Se separaron ambos tipos de residuos y se procedió a prepararlos para su caracterización; para ello se ha realizado la trituration y molienda de ambas muestras hasta conseguir fracciones de tamaños de partícula: $< 5 \text{ mm}$, $< 2 \text{ mm}$ y $< 0,250 \text{ mm}$.

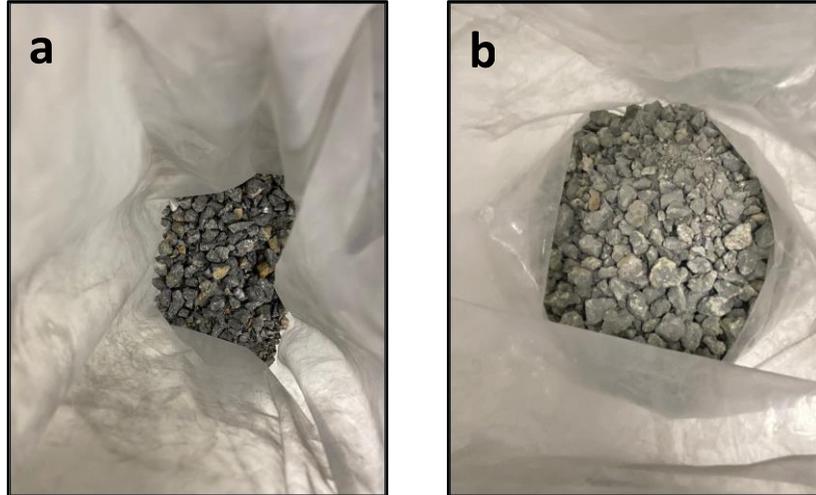


Fig. 8. Residuo: a) rico en arsenopirita, b) rico en escorodita. Fuente: *Elaboración propia*.

4.2.1. Solidificación de los residuos.

La técnica de solidificación utilizada para encapsular los dos tipos de residuos ha sido la cementación. Para ello, se utilizó como agente cementante cemento Portland CEM I 52,5 R y, en ciertos casos, mezclas de cemento Portland e hidróxido de calcio $\text{Ca}(\text{OH})_2$, usando proporciones de cemento Portland:hidróxido de calcio de 90:10%. Se probaron distintas proporciones y composiciones para determinar cuál de ellas tenía una mayor eficiencia en la inmovilización del arsénico.

Las muestras triplicadas de cada uno de los residuos, rico en arsenopirita (As) y rico en escorodita (Es), con un tamaño de partícula $< 5\text{mm}$, se mezclaron por separado con el agente cementante utilizando relaciones de agente cementante:residuo de 15:85 y 30:70% en peso. A continuación, se ha añadido agua desionizada a la mezcla sólida hasta alcanzar un porcentaje de contenido en H_2O de 10-15% en peso. Las distintas mezclas empleadas para realizar el proceso de cementación se indican en la Tabla 2.

Tabla 2. Mezclas empleadas en el proceso de cementación de los residuos.

Mezclas empleadas en el proceso de cementación						
Muestras	Cemento (g)	Cal (g)	Residuo (g)	Total de sólidos (g)	Agua (mL)	Agente cementante (% en peso)
As-1	60	0	340	400	85	15
As-2	120	0	280	400	95	30
As-3	54	6	340	400	80	15
As-4	108	12	280	400	100	30
Es-1	60	0	340	400	85	15
Es-2	120	0	280	400	95	30
Es-3	54	6	340	400	80	15
Es-4	108	12	280	400	100	30

Las pastas obtenidas se han mezclado hasta alcanzar su completa homogenización. Posteriormente, cada una de las pastas se ha vertido en un molde cilíndrico de polipropileno de dimensiones \varnothing 30 mm x 60 mm.

Las muestras fueron curadas a temperatura ambiente durante 28 días. Transcurrido este tiempo, se procedió a extraer los residuos cementados de los moldes (Fig. 9). Los residuos cementados así obtenidos fueron caracterizados para la determinación de su comportamiento lixivante siguiendo el ensayo de lixiviación EN-12457-4 (2002) y el ensayo de toxicidad TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure) descritos posteriormente. Adicionalmente, se determinó su resistencia a la compresión utilizando una máquina universal de ensayos según las normas UNE-EN-12504-1:2020 “*Ensayos de Hormigón en Estructura. Parte 1: Testigos. Extracción, examen y ensayo a compresión.*” y UNE-EN-12390-3:2020 “*Ensayos de Hormigón Endurecido. Parte 3: Determinación de la resistencia a compresión de Probetas*”.

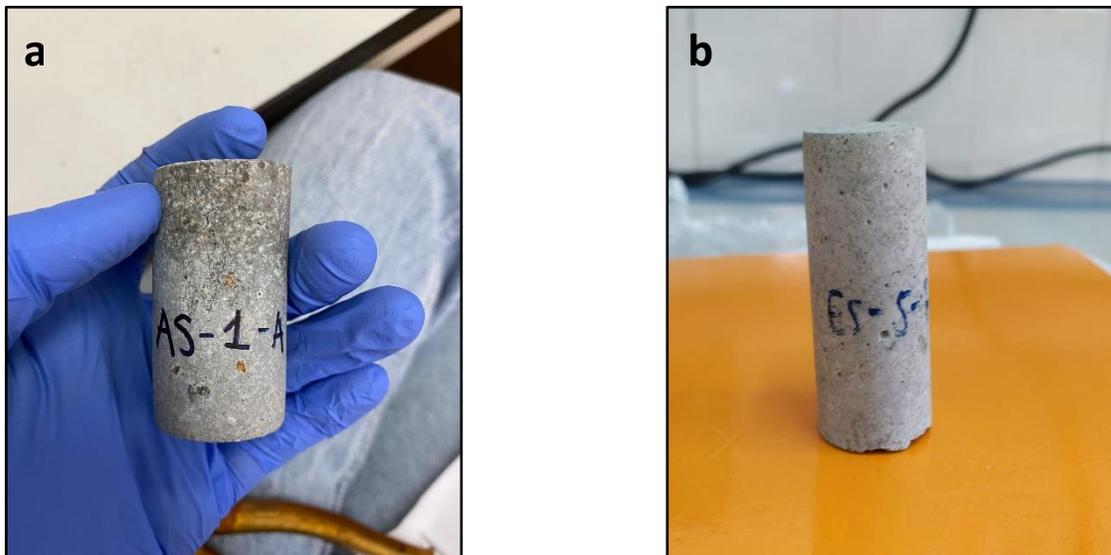


Fig. 9. Residuos cementados: a) rico en arsenopirita y b) rico en escorodita. *Fuente: Elaboración propia.*

4.3. Caracterización mineralógica y química de los residuos originales y cementados.

Para llevar a cabo dicha caracterización se utilizaron diferentes técnicas como difracción de rayos X (método de polvo), microscopía óptica de luz polarizada y microsonda electrónica.

4.3.1. Difracción de rayos X.

El análisis por difracción de rayos X tiene la finalidad de identificar las fases cristalinas presentes en la muestra. Las muestras se han reducido a polvo fino y homogeneizado en un mortero de ágata (Fig. 10). Este polvo se deposita sobre la cavidad de un portamuestras de polimetilmetacrilato (PMMA). En el caso de disponer de muy poca cantidad de muestra, el ensayo se puede realizar sobre un portamuestras de silicio monocristalino. Este tipo de portamuestras proporciona un fondo muy bajo, sobre el que es posible realizar con éxito el ensayo de cantidades de muestra muy pequeña.

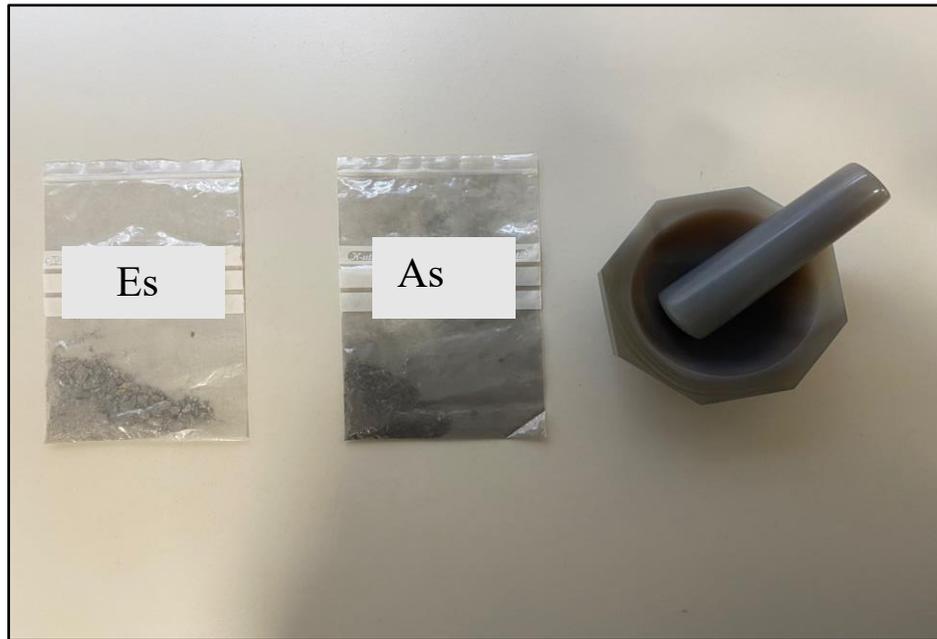


Fig. 10. Muestras de los residuos originales, Es y As, antes de su reducción a tamaño polvo con el mortero de ágata.

Las muestras se midieron en un difractor de polvo Bruker D8 Advance Eco (Fig.11), con configuración de Bragg-Brentano θ/θ . Los difractogramas se obtuvieron en modo *coupled 2 θ / θ* con radiación Cu K α (1,54060 Å), filtro de Ni de 0,2mm para eliminar la componente K β y el detector 1D LynxEye. Las medidas de las muestras se realizaron en el intervalo angular comprendido entre 3 y 70° (2 θ) siendo el tamaño de paso de 0,05° y el tiempo por paso de 1s. Las condiciones de operación del tubo fueron 40 kV y 25 mA. Los difractogramas se procesaron con el software DIFFRAC.EVA V. 4.1.1 Release 2015, realizándose la identificación de las fases presentes mediante comparación con la base de datos Powder Diffraction File 2 - 2004 (PDF2-2004) del International Centre for Diffraction Data (ICDD)

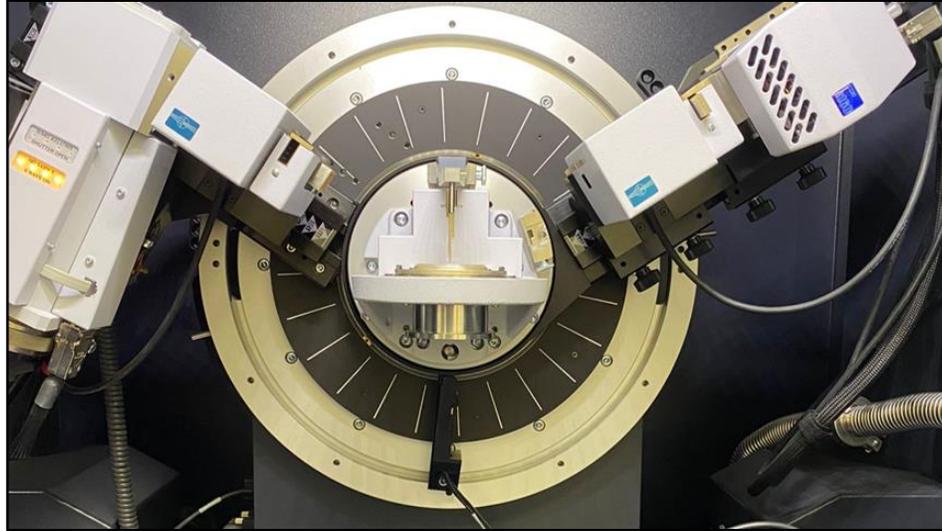


Fig. 11. Equipo de difracción de rayos X Bruker D8 Advance.

4.3.2. Microscopía de luz polarizada.

La caracterización de las fases presentes en las muestras objeto de estudio (originales y cementadas) se realizó mediante microscopía de luz polarizada en luz transmitida y luz reflejada, con un solo polarizador y con dos polarizadores, utilizando un microscopio Nikon Eclipse E400 POL equipado con una cámara digital Nikon Coolpix 900 (Fig.12). Para ello se obtuvieron láminas delgadas pulidas de cada una de las muestras (Fig.13).

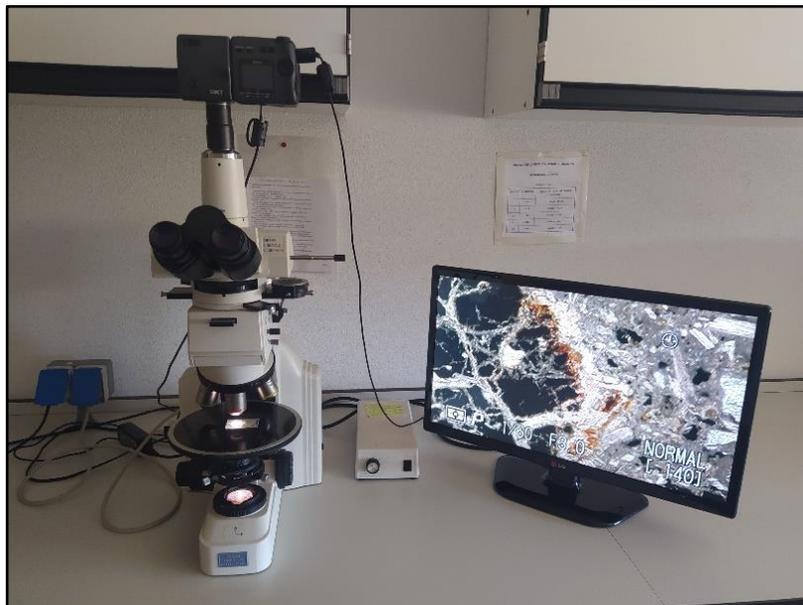


Fig. 12. Microscopio óptico de luz polarizada Nikon Eclipse E400 POL. Fuente: Elaboración propia.

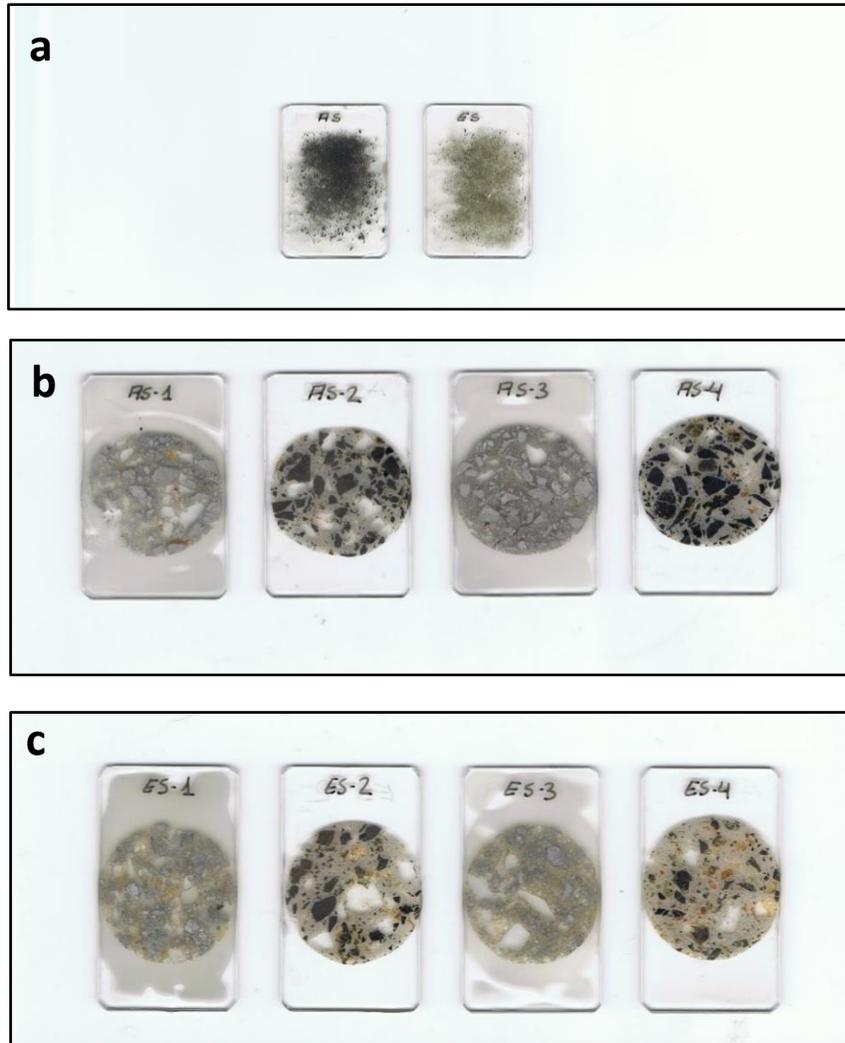


Fig. 13. Láminas delgadas de: a) residuos originales, b) residuos cementados ricos en arsenopirita y c) residuos cementados ricos en scorodita. *Fuente: Elaboración propia*

Las fotografías se obtuvieron con diferentes objetivos: 4x, 10x y 20x. En ellas se seleccionaron los puntos en los que se llevaron a cabo los análisis químicos puntuales por microsonda electrónica.

4.3.3. Microsonda electrónica (EMPA).

En la microsonda electrónica se llevaron a cabo los análisis químicos puntuales por espectroscopía de dispersión de longitud de onda (“wavelength dispersive spectroscopy”, WDS) sobre las láminas delgadas pulidas de las muestras cementadas. Estas láminas se recubrieron con carbono en un metalizador.

Se ha utilizado una microsonda marca JEOL, modelo Superprobe JXA-8900M del Centro Nacional de Microscopía Electrónica de Madrid (Fig. 14). Las condiciones de análisis han sido: voltaje 15 kV, corriente del haz 20 nA, diámetros de haz entre 1 y 5 μm y tiempo de contaje 10 s en la posición del pico y 5 s en la de cada “background”. Los elementos analizados y los patrones correspondientes utilizados (entre paréntesis) han sido: Al y Si (sillimanita), Fe (almandino), P (fluorapatito), As (arseniuro de galio), S (galena), K (feldespato potásico), Na (albita), Mn (pirolusita) y Ca (kaersutita).



Fig. 12. Equipo de microsonda electrónica. *Fuente: Elaboración propia.*

4.4. Caracterización ambiental.

El estudio ambiental de los residuos mineros comprendió la determinación de los siguientes parámetros: pH, potencial neto de neutralización (PNN), fraccionamiento químico y comportamiento lixivante.

4.4.1. Lixiviación.

La evaluación del comportamiento lixivante de los residuos se ha efectuado siguiendo dos ensayos: el ensayo de lixiviación EN-12457-4 (2002) y el ensayo de toxicidad TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure). Estos ensayos de lixiviación se utilizan principalmente para determinar la admisibilidad de los residuos en vertederos.

La norma EN-12457-4 (2002) es un ensayo de conformidad para la lixiviación de residuos granulares y lodos, desarrollado fundamentalmente para investigar los componentes inorgánicos de los residuos. De acuerdo con esta norma, las muestras de residuos a un tamaño de partícula < 5 mm se han sometido por triplicado a un periodo de agitación de 24 h con agua desionizada utilizando una relación extractante/residuo de 10 L/kg. Para ello, se ha utilizado un agitador de volteo funcionando a 10 rpm. El proceso se ha realizado a temperatura de 22°C. Transcurrido el periodo de interacción, las muestras se han centrifugado a 4000 rpm durante 10 minutos y los extractos se han filtrado previamente a su análisis a través de filtros de 0,45 μ m. Los extractos han sido analizados para la determinación de la concentración de As por espectrometría de emisión atómica por plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES), utilizando un espectrómetro Varian 720-ES.

El ensayo de toxicidad (TCLP) es una prueba diseñada para determinar la movilidad de sustancias orgánicas e inorgánicas presentes en residuos líquidos, sólidos o multifásicos. Siguiendo este ensayo, las muestras de residuos con un tamaño de partícula < 5 mm se han sometido por triplicado a un periodo de agitación de 18 h con ácido acético (pH = 4,93) utilizando una relación extractante/residuo de 20 L/kg. Para ello, se ha empleado un agitador de volteo operando a 30 rpm. El proceso se ha realizado a temperatura de 22 °C. Finalizado el periodo de interacción, las muestras se han centrifugado a 4000 rpm durante

10 minutos y los extractos se han filtrado previamente a su análisis. Los extractos han sido analizados para la determinación de la concentración de As por ICP-AES.

4.4.2. Potencial Neto de Neutralización y pH.

Estos análisis estáticos geoquímicos se utilizan para determinar el potencial del residuo sulfuroso para generar acidez.

El pH de los residuos se ha determinado utilizando el método de la pasta saturada. De acuerdo con este método, muestras representativas triplicadas de los residuos con un tamaño de partícula fino ($< 0,250$ mm) se han saturado con agua desionizada y se han dejado equilibrar durante 24 horas. Pasado este tiempo, el pH de las muestras se ha analizado potenciométricamente.

El PNN de los residuos se ha estimado como la diferencia entre el potencial de neutralización (PN) y el potencial de acidez (PA) de los residuos ($PNN = PN - PA$) expresada en kg CaCO_3/t . El PN indica la capacidad que poseen los residuos para neutralizar la acidez generada por la oxidación de sulfuros. El PN se ha determinado siguiendo el método de Sobek et al. (1978). Siguiendo este método, muestras triplicadas de los residuos a un tamaño de partícula $< 0,250$ mm se han tratado con HCl 0,1 M y se han calentado bajo agitación hasta cerca de ebullición. Posteriormente, las muestras se han neutralizado, valorando las soluciones con NaOH 0,1 M para determinar la cantidad de ácido consumido por las muestras, que se expresa como kg CaCO_3/t . El PA indica la cantidad teórica de ácido que podría ser generada si todo el contenido de azufre en forma de sulfuro en los residuos se convierte en ácido sulfúrico. El PA se calcula directamente a partir del contenido de azufre en forma de sulfuro en los residuos de acuerdo con la siguiente fórmula: $PA = 31,25 S (\%)$, que se expresa también como kg CaCO_3/t . El contenido de azufre en forma de sulfuro en los residuos se ha determinado por diferencia entre el contenido de azufre total y el presente en forma de sulfato. El primero se ha determinado por digestión de los residuos con agua regia y el segundo por digestión de éstos con HCl concentrado. En los extractos procedentes de las digestiones se ha analizado el contenido de azufre por ICP-AES.

4.4.3. Fraccionamiento químico.

El fraccionamiento químico del As en los residuos se ha establecido mediante la extracción secuencial de Drahotá et al. (2014). Esta extracción se ha desarrollado específicamente para establecer la distribución del As entre distintos minerales o fases de As. Esta extracción consta de 5 etapas, realizadas de forma consecutiva, que extraen sucesivamente: (1) el arsénico soluble, (2) el arsénico adsorbido, (3) el arsénico presente en forma de arseniatos, óxidos y oxihidroxisulfatos de hierro amorfos, (4) el arsénico presente en forma de arseniatos, óxidos y oxihidroxisulfatos de hierro cristalinos y (5) el arsénico presente en forma de sulfuros. Esta extracción se realizó con ambos residuos iniciales (el rico en escorodita y el rico en arsenopirita) con un tamaño de partícula de < 2 mm.

Primera etapa. Muestras triplicadas de ambos tipos de residuos se han extraído a una temperatura de 22 °C con agua desionizada empleando una relación residuo/extractante de 1/25 (g/mL) y un periodo de agitación de 10 horas realizado por medio de un agitador de volteo. Posteriormente, las muestras se han centrifugado a 4000 rpm durante 10 minutos.

Segunda etapa. Las muestras resultantes de la primera etapa se han extraído a una temperatura de 22°C con $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 0,01 M empleando una relación residuo/extractante de 1/100 (g/mL) y un periodo de agitación de 16 horas realizado por medio de un agitador de volteo. Posteriormente, las muestras se han centrifugado a 4000 rpm durante 10 minutos.

Tercera etapa. Las muestras resultantes de la segunda etapa se han extraído bajo condiciones de oscuridad a una temperatura de 22 °C con una solución de oxalato amónico-ácido oxálico 0,2 M ajustada a pH 3. Este proceso se ha efectuado empleando una relación residuo/extractante de 1/100 (g/mL) y un periodo de agitación de 2 horas realizado por medio de un agitador de volteo. Posteriormente, las muestras se han centrifugado a 4000 rpm durante 10 minutos.

Cuarta etapa. Las muestras resultantes de la tercera etapa se han extraído a una temperatura de 80 °C con una solución de oxalato amónico-ácido oxálico 0,2 M ajustada a pH 3. Este proceso se ha efectuado en un baño de agua empleando una relación residuo/extractante de 1/100 (g/mL) y un periodo de interacción de 4 horas. Una vez enfriadas las muestras, éstas se han centrifugado a 4000 rpm durante 10 minutos.

Quinta etapa. Las muestras resultantes de la cuarta etapa se han digerido con agua regia en una placa calefactora a una temperatura de 190°C durante 8 horas.

Los extractos resultantes de las distintas etapas, una vez filtrados a través de filtros de 0,45 µm se han analizado para la determinación de la concentración de As por ICP-AES. Un resumen de las distintas etapas del proceso de extracción se indica en la Tabla 3.

Tabla 3. Resumen de las etapas de la extracción secuencial.

Etapa de Extracción	Agente Extractante	Condiciones	Tiempo (h)
1	Agua desionizada	Agitación/T=22°C	10
2	NH ₄ H ₂ PO ₄ 0,01 M	Agitación/T=22°C	16
3	Oxalato amónico-ácido oxálico 0,2 M (pH = 3)	Agitación, oscuridad T=22°C	2
4	Oxalato amónico-ácido oxálico 0,2 M (pH = 3)	Baño de agua, T=80°C	4
5	Agua regia	Digestión, T= 190°C	8

A continuación, se presenta un esquema representativo del estudio de los residuos tanto originales como cementados (Fig.15).

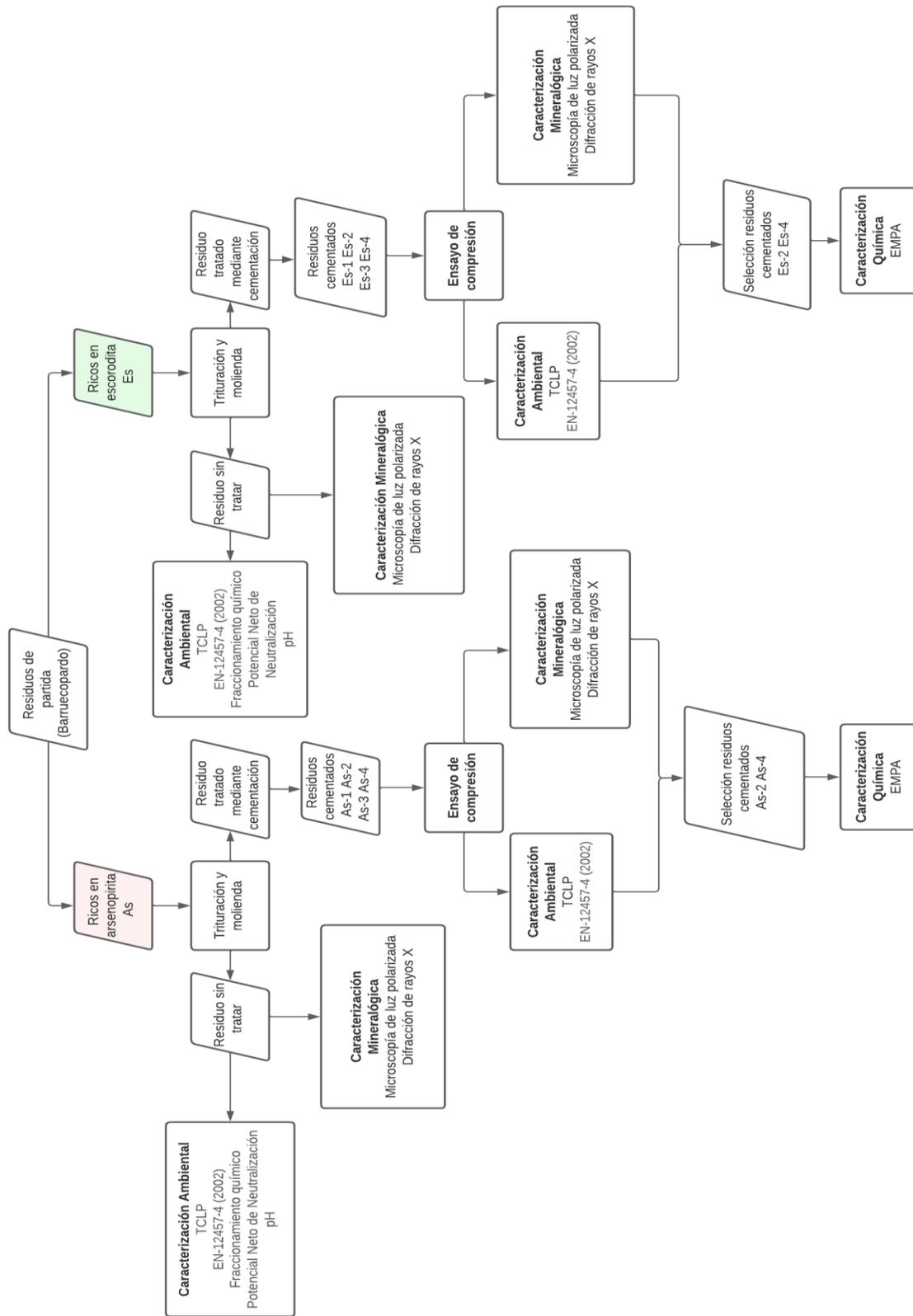


Fig. 13. Esquema del estudio realizado. Fuente: Elaboración propia.

5. Resultados y discusión.

5.1. Caracterización mineralógica de los residuos originales.

5.1.1. Difracción de rayos X

5.1.1.1. Residuo rico en arsenopirita.

El análisis de este residuo mediante difracción de rayos X (DRX) revela la presencia de cuarzo y arsenopirita, principalmente; también feldespatos (albita y microclina) y moscovita, con pequeñas cantidades de escorodita (Fig.16).

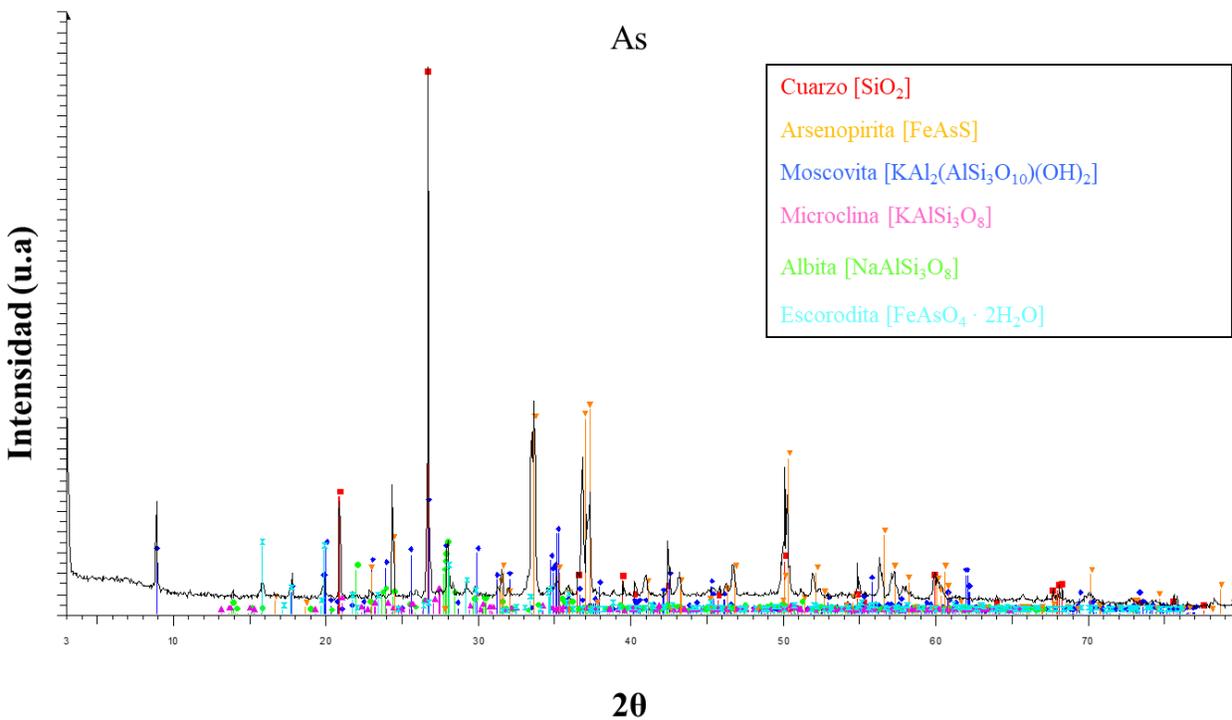


Fig. 14. Difractograma de la muestra de residuo rico en arsenopirita.

5.1.1.2. Residuo rico en escorodita.

De acuerdo con el resultado de DRX los minerales que constituyen este residuo son: moscovita (muy abundante), escorodita, arsenopirita, feldespatos y cuarzo (Fig.17).

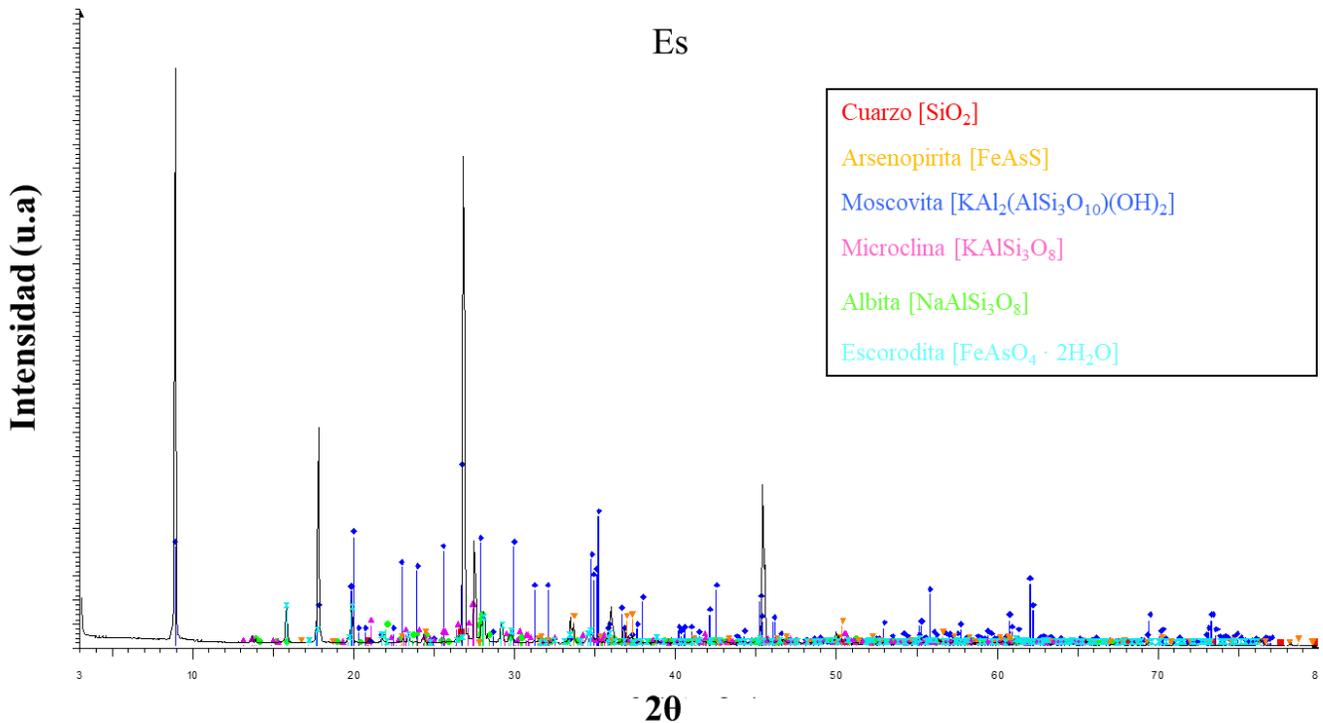


Fig. 15. Difractograma de la muestra de residuo rico en escorodita.

5.1.2. Microscopía de luz polarizada.

El estudio de las láminas delgadas pulidas de ambos tipos de residuos confirmó la presencia de los minerales previamente identificados por DRX y la existencia de fases rojizas accesorias que podrían corresponder a (oxihidr)óxidos de hierro (Figs. 18 y 19).

En el residuo con bajo grado de alteración la arsenopirita aparece en cristales subhedrales y anhedrales sin alterar o ligeramente alterados a escorodita que también aparece en cristales aislados (Fig.18). En el residuo con mayor grado de alteración son abundantes los cristales de escorodita; en algunos de ellos se conservan relictos corroídos de arsenopirita. También se observa arsenopirita sin alterar (Fig.19).

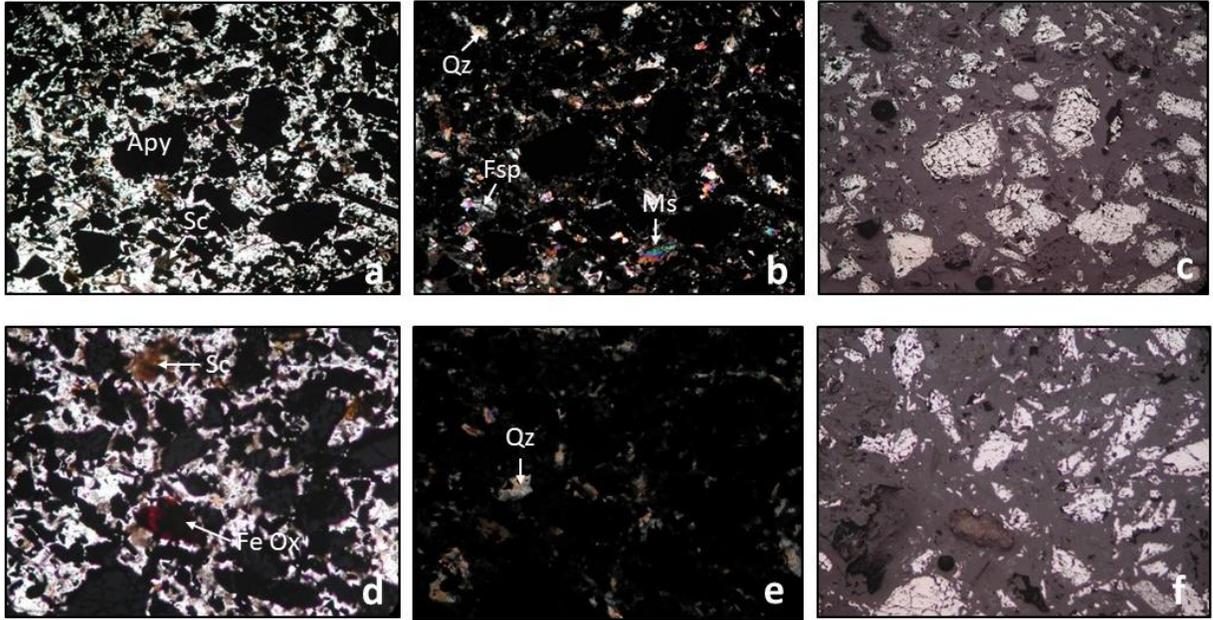


Fig. 16. Imágenes al microscopio de luz polarizada de la muestra del residuo original rico en arsenopirita. a y d: luz transmitida, un polarizador; b y e: luz transmitida, dos polarizadores; c y f: luz reflejada, un polarizador. a, b y c: x40, d, e y f: x100. Apy: arsenopirita, Fe Ox: (oxihidr)óxidos de hierro, Ms: moscovita, Qz: cuarzo, Fsp: feldespato, Sc: escorodita.

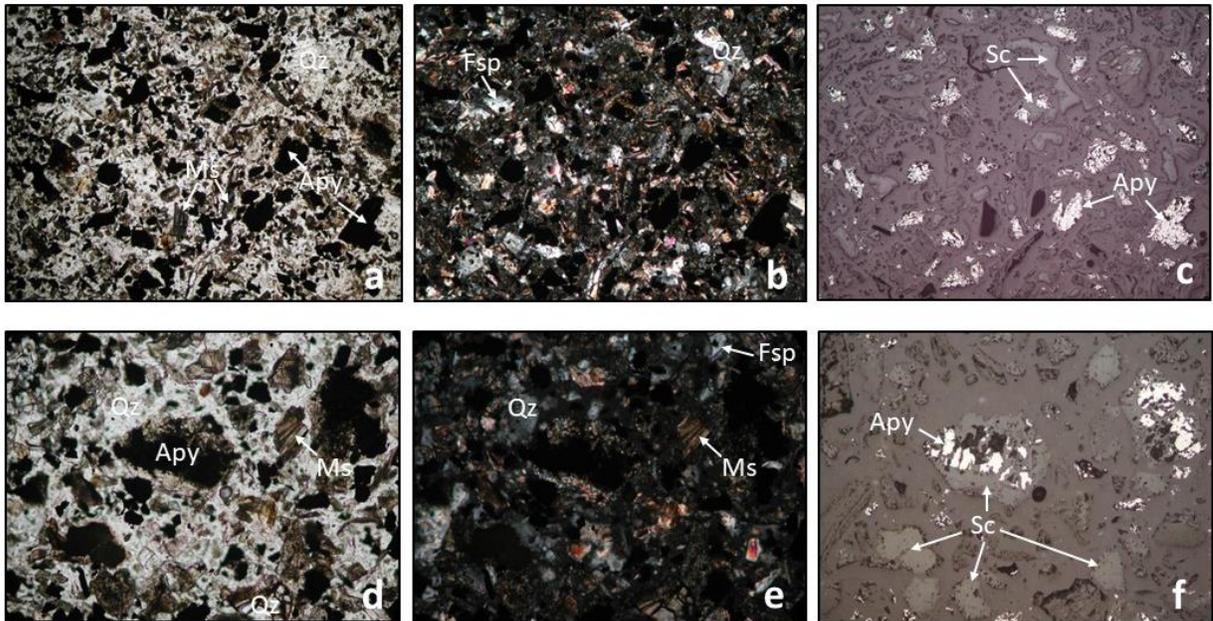


Fig. 17. Imágenes al microscopio de luz polarizada de la muestra del residuo original rico en escorodita. a y d: luz transmitida, un polarizador; b y e: luz transmitida, dos polarizadores; c y f: luz reflejada, un polarizador. a, b y c: x40, d, e y f: x100. Apy: arsenopirita, Ms: moscovita, Qz: cuarzo, Fsp: feldespato, Sc: escorodita.

5.2. Caracterización ambiental de los residuos originales.

5.2.1. Potencial neto de neutralización (NNP) y pH.

Los residuos presentaron valores negativos de potencial neto de neutralización: - 1969 kg CaCO₃/t para el residuo As y - 815 kg CaCO₃/t para el residuo Es. Ambos valores son inferiores al valor límite (-30 kg CaCO₃/t) por debajo del cual se considera que los materiales tienen potencial para generar acidez. Por otro lado, este potencial para generar acidez también es ratificado por el pH de 3,5 de ambos residuos, ya que materiales con valores de pH < 4 generalmente indican su capacidad para generar acidez.

5.2.2. Fraccionamiento químico.

5.2.2.1. Residuo rico en arsenopirita.

Según el fraccionamiento obtenido de acuerdo con la extracción secuencial de Drahotá et al. (2014), la distribución del arsénico en el residuo rico en arsenopirita mostró la siguiente secuencia (Fig.20): soluble (0,10%) < adsorbido (0,17%) < en forma de productos de alteración [arseniato y (oxihidr)óxidos de hierro] amorfos (1,59%) < en forma de productos de alteración [arseniato y (oxihidr)óxidos de hierro] cristalinos (8,54%) < en forma de sulfuros (89,60%).

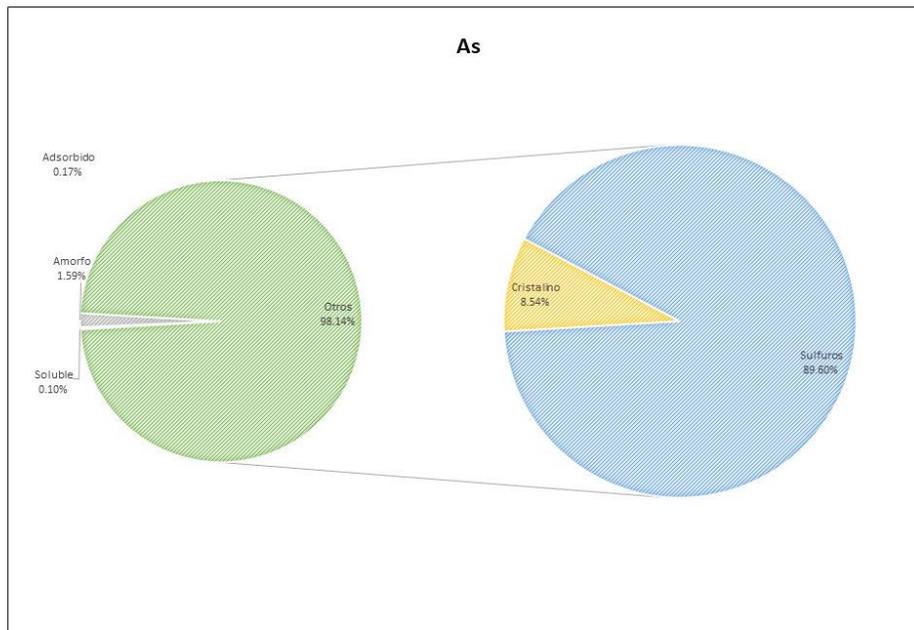


Fig. 18. Distribución del arsénico en las distintas fases/minerales del residuo rico en arsenopirita.

5.2.2.2. Residuo rico en escorodita.

En el caso del residuo rico en escorodita la secuencia de distribución del arsénico es la siguiente (Fig. 21): soluble (0,03%) < adsorbido (0,08%) < en forma de productos de alteración [arseniato y (oxihidr)óxidos de hierro] amorfos (2,54%) < en forma de productos de alteración [arseniato y (oxihidr)óxidos de hierro] cristalinos (27,71%) < en forma de sulfuros (69,63%). Se constata un aumento de la distribución del arsénico fundamentalmente en los productos de alteración cristalinos y también, aunque en mucho menor medida, en los productos de alteración amorfos, así como un descenso del arsénico soluble, adsorbido y en forma de sulfuros.

De acuerdo con los estudios mineralógicos y de distribución del arsénico, se produce una transformación de la arsenopirita principalmente a escorodita y también a (oxihidr)óxidos de hierro a medida que el proceso de alteración progresa. Igualmente, tiene lugar una disminución de las fracciones más lábiles de arsénico (soluble y adsorbido), aunque siguen representando un riesgo de liberación de arsénico al medio ambiente circundante.

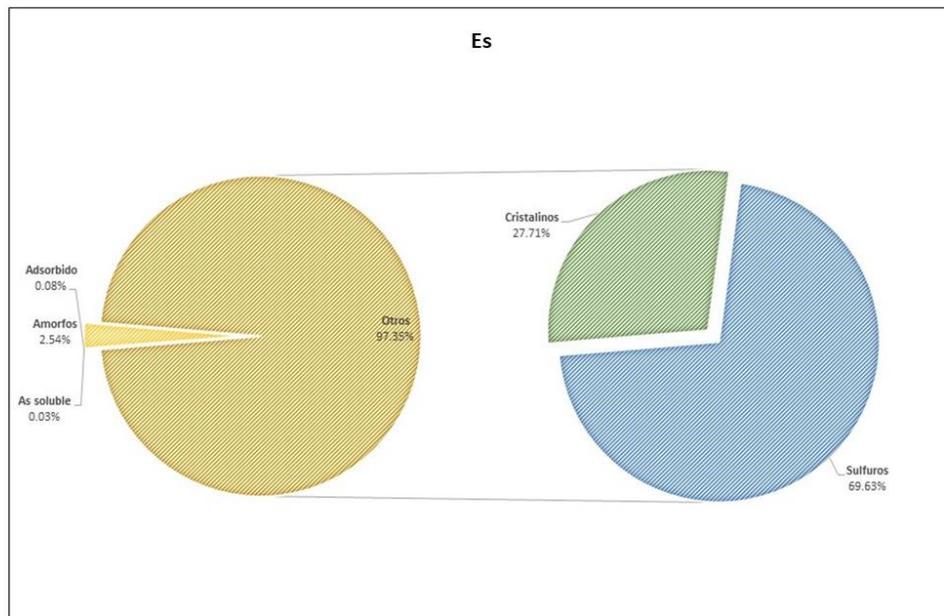


Fig. 19. Distribución del arsénico en las distintas fases/minerales del residuo rico en escorodita.

5.2.3. Estudios de lixiviación.

5.2.3.1. Residuo rico en arsenopirita.

De acuerdo con la norma EN-12457-4 (2002), el residuo rico en arsenopirita (As) posee un contenido lixiviable de arsénico de 608 mg/kg que sobrepasa el valor límite establecido (25 mg/kg) para su depósito en vertederos de residuos peligrosos (Council Decision 2003/33/EC). Según el procedimiento TCLP, la concentración de arsénico que se lixivia a partir de este residuo alcanza un valor de 13,8 mg/L que supera el valor límite establecido para la caracterización de los residuos como tóxicos (5 mg/L).

5.2.3.2. Residuo rico en escorodita.

De igual manera, de acuerdo con la norma EN-12457-4 (2002), el residuo rico en escorodita (Es) posee un contenido lixiviable de arsénico (161 mg/kg) superior a 25 mg/kg por lo que tampoco es apto para su depósito en vertederos de residuos peligrosos. Por otro lado, la concentración de arsénico que este residuo lixivia siguiendo el método TCLP es de 10,8 mg/L, es decir, también es caracterizado como tóxico. Por tanto, es necesario la aplicación de algún tipo de tratamiento que minimice los niveles de arsénico lixiviable de ambos residuos de manera que queden por debajo de los límites establecidos para su depósito en vertederos controlados y para revertir su carácter tóxico.

5.3. Caracterización ambiental de los residuos cementados.

En la Tabla 4 se indican los niveles lixiviables de arsénico en los residuos cementados obtenidos de acuerdo con las normas EN-12457-4 (2002) y TCLP. El contenido lixiviable de arsénico en los residuos ricos en arsenopirita cementados (de As-1 a As-4) muestra un rango de valores de 1,85-11,1 mg/kg. En el caso de los residuos ricos en escorodita cementados (de Es-1 a Es-4) el contenido lixiviable de arsénico ofrece valores de 0,61- 4,80 mg/kg. Todos estos contenidos están por debajo del valor límite (25 mg/kg) para la aceptación de residuos en vertederos de residuos peligrosos. Por lo tanto, los residuos cementados son aptos para su depósito en vertederos de residuos peligrosos (Council Decision 2003/33/EC).

Además, el contenido lixiviable de arsénico en los residuos cementados con Cemento Portland e hidróxido de calcio usando una relación residuo:agente cementante de 30:70% en peso (As-4 y Es-4) se encuentra por debajo del límite (2 mg/kg) para la admisión en vertederos de residuos no peligrosos (Council Decision 2003/33/EC). Adicionalmente, la concentración de arsénico liberado a partir de los residuos ricos en arsenopirita (As) y escorodita (Es) una vez cementados siguiendo el procedimiento de TCLP fue de 0,66-2,28 mg/L y 0,44-3,91 mg/L respectivamente. Estas concentraciones se sitúan por debajo del valor límite establecido para la clasificación de los residuos como tóxicos (5 mg/L), con lo que el proceso de cementación consigue revertir el carácter tóxico de los residuos originales.

Tabla 4. Caracterización ambiental de los residuos cementados.

Muestra	Contenido lixiviable de As (mg/kg) EN-12457-4 (2002)	Concentración lixiviable de As (mg/L) TCLP
As-1	11,1	2,28
As-2	5,29	1,11
As-3	6,15	0,66
As-4	1,85	0,67
Es-1	4,80	3,91
Es-2	2,14	0,90
Es-3	3,38	0,60
Es-4	0,61	0,44

5.4. Caracterización mineralógica de los residuos cementados.

5.4.1. Difracción de rayos X.

Se han obtenido los difractogramas correspondientes a los ocho residuos cementados, cuatro de los residuos ricos en arsenopirita (de As-1 a As-4) y los otros cuatro (de Es-1 a Es-4), de los residuos ricos en escorodita (Figs. 22 a 25 y 26 a 29, respectivamente). En la Tabla 5 se recogen las fases identificadas en cada uno de ellos. En todos aparecen los minerales de los residuos originales, destacando en general la abundancia de cuarzo y moscovita, la mayor proporción de arsenopirita sobre escorodita en los residuos As-1 a As-4 y a la inversa en Es-1 a Es-4, y la presencia de portlandita y ettringita, del agente cementante y del Ca(OH)_2 utilizados.

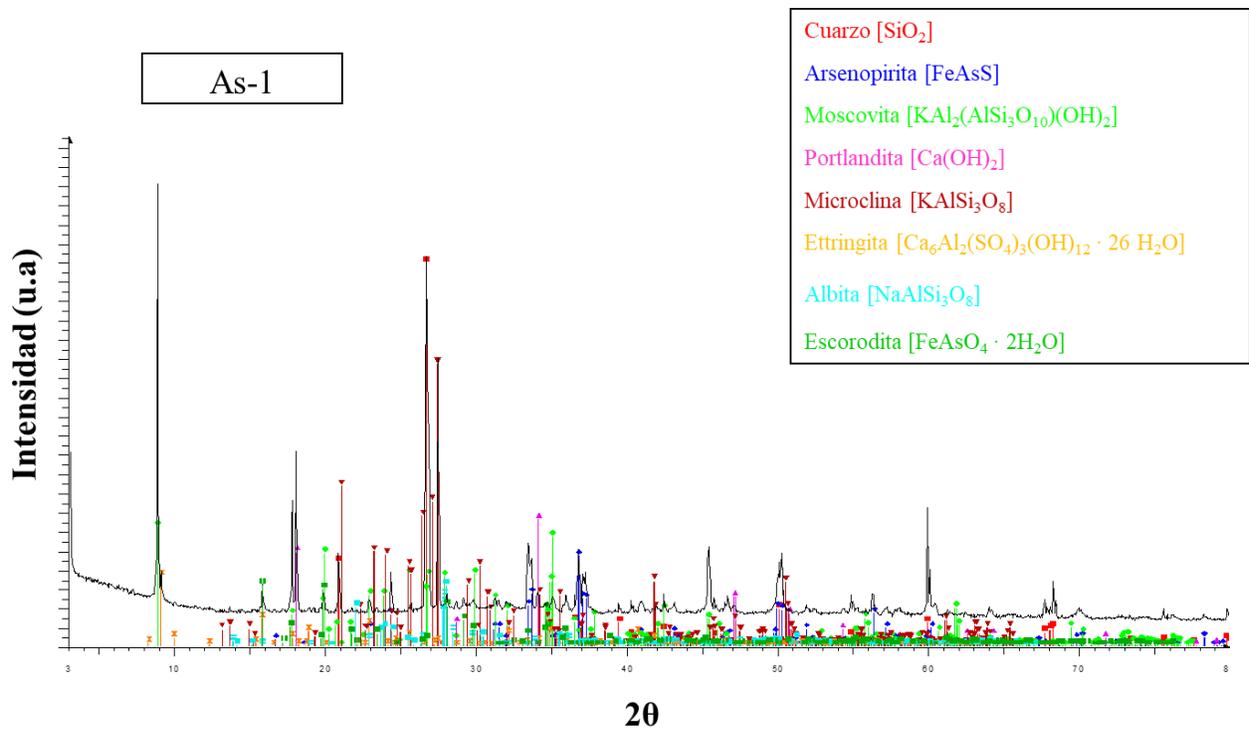


Fig. 20. Difractograma de residuo cementado As-1.

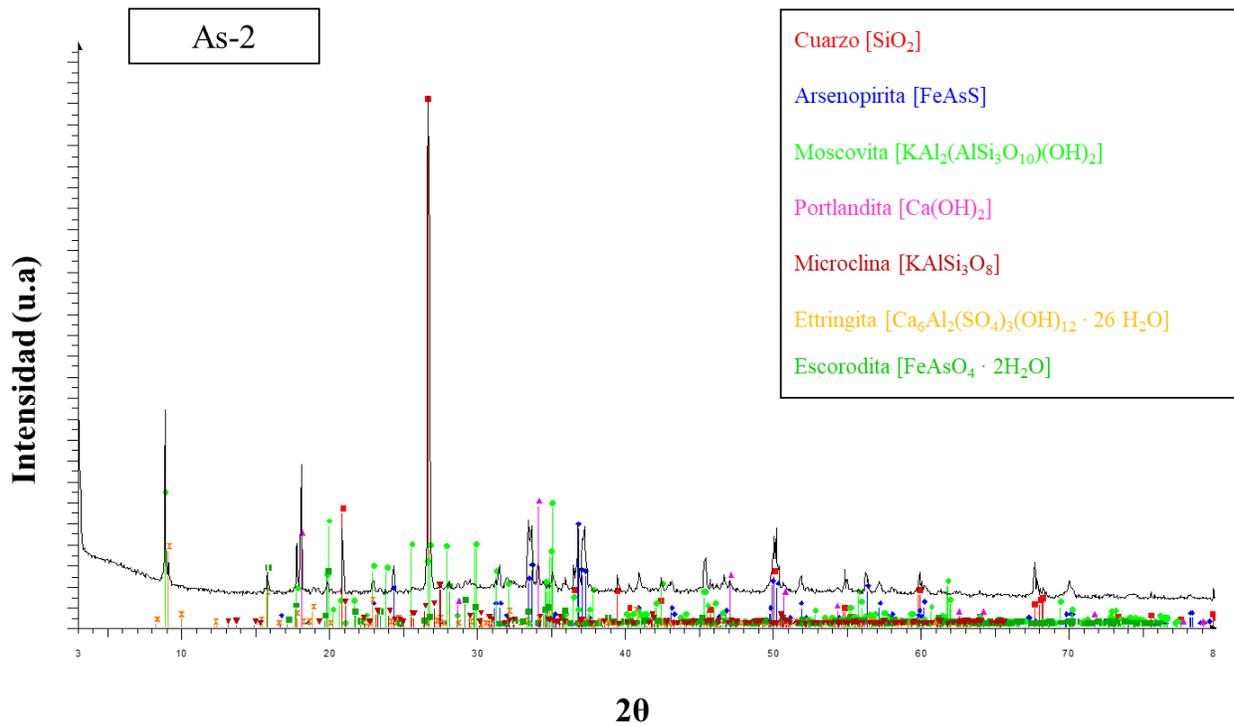


Fig. 21. Difractograma de residuo cementado As-2.

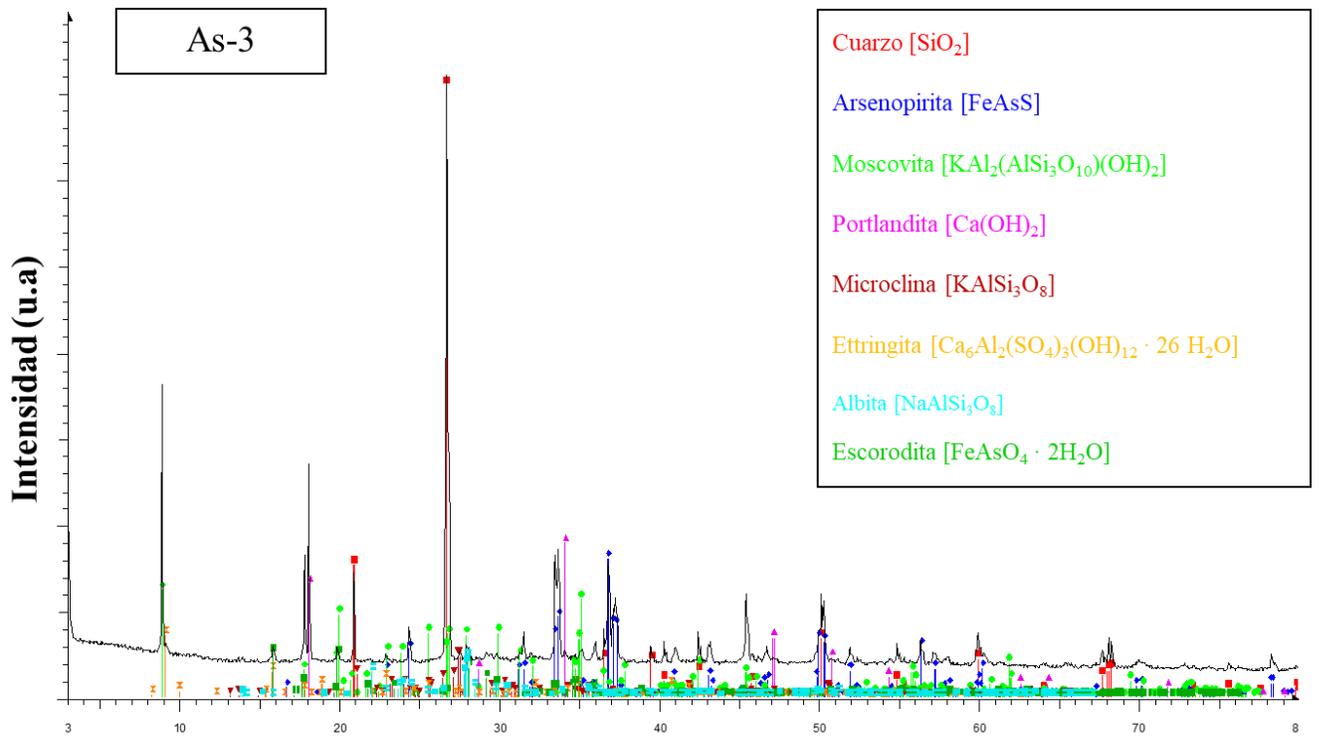


Fig. 22. Difractograma de residuo cementado As-3.

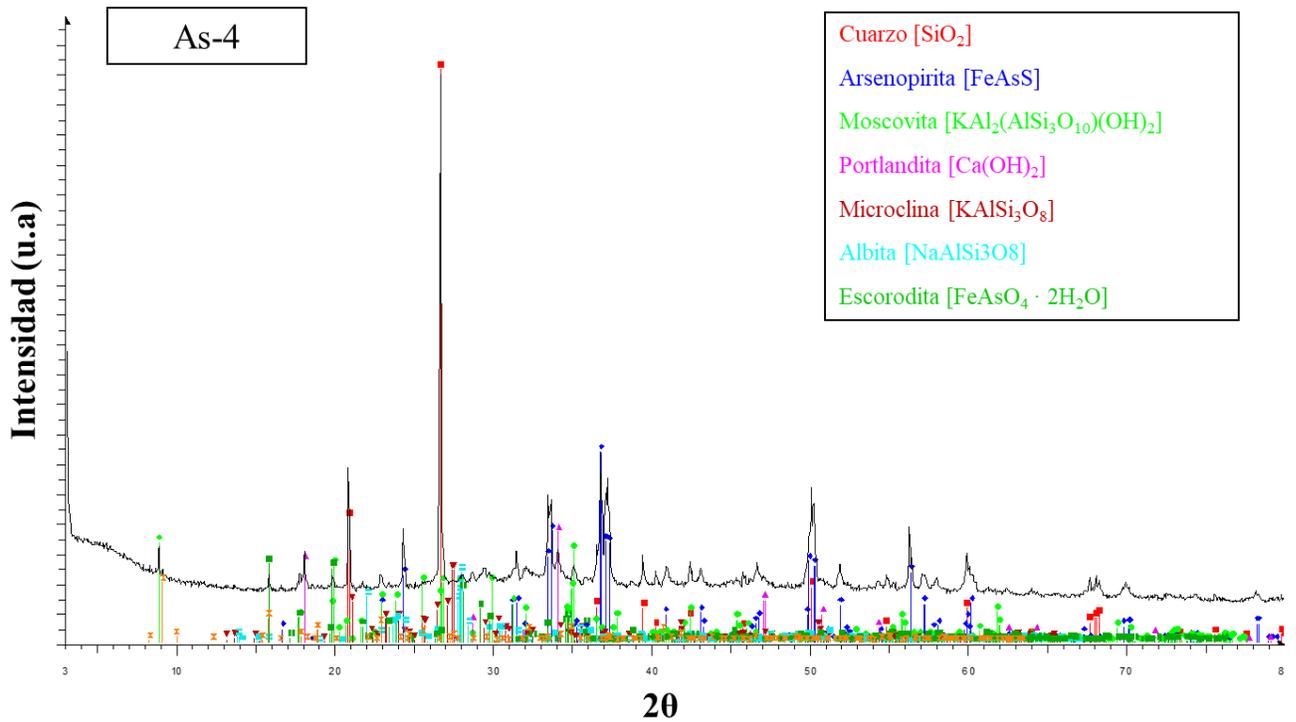


Fig. 23. Difractograma de residuo cementado As-4.

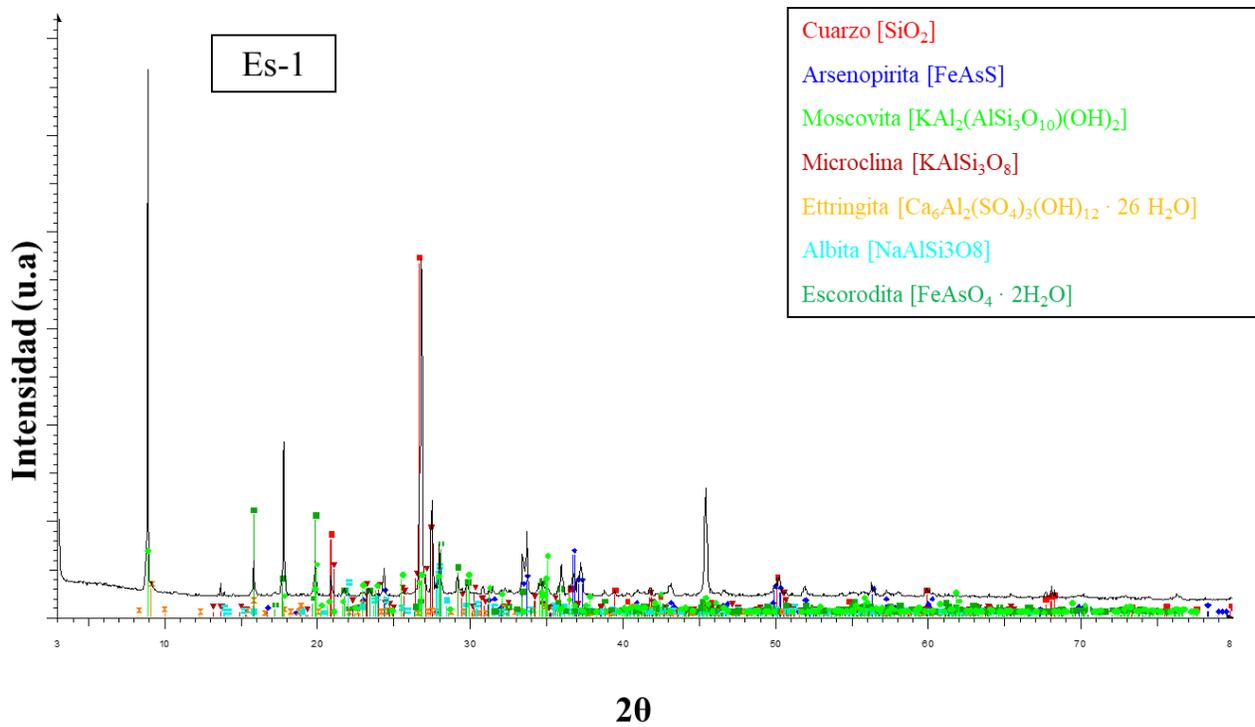


Fig. 24. Difractograma de residuo cementado Es-1.

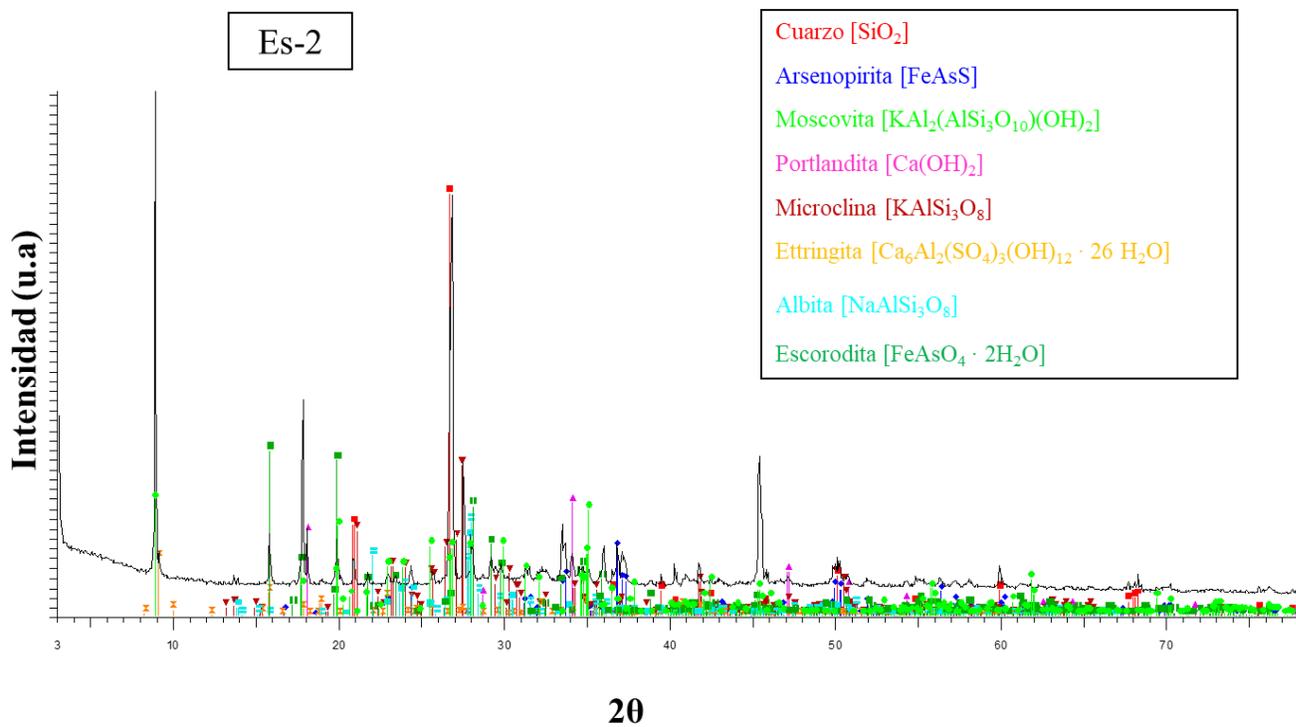


Fig. 25. Difractograma de residuo cementado Es-2.

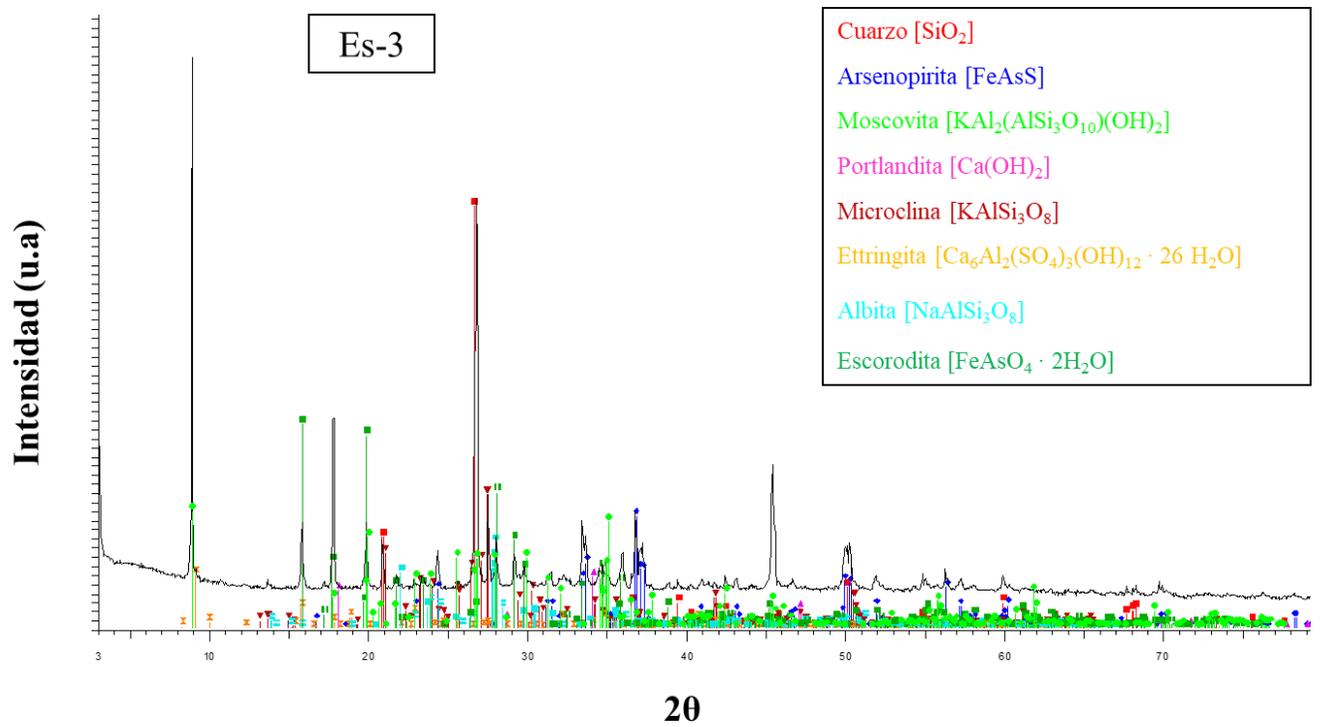


Fig. 26. Difractograma de residuo cementado Es-3.

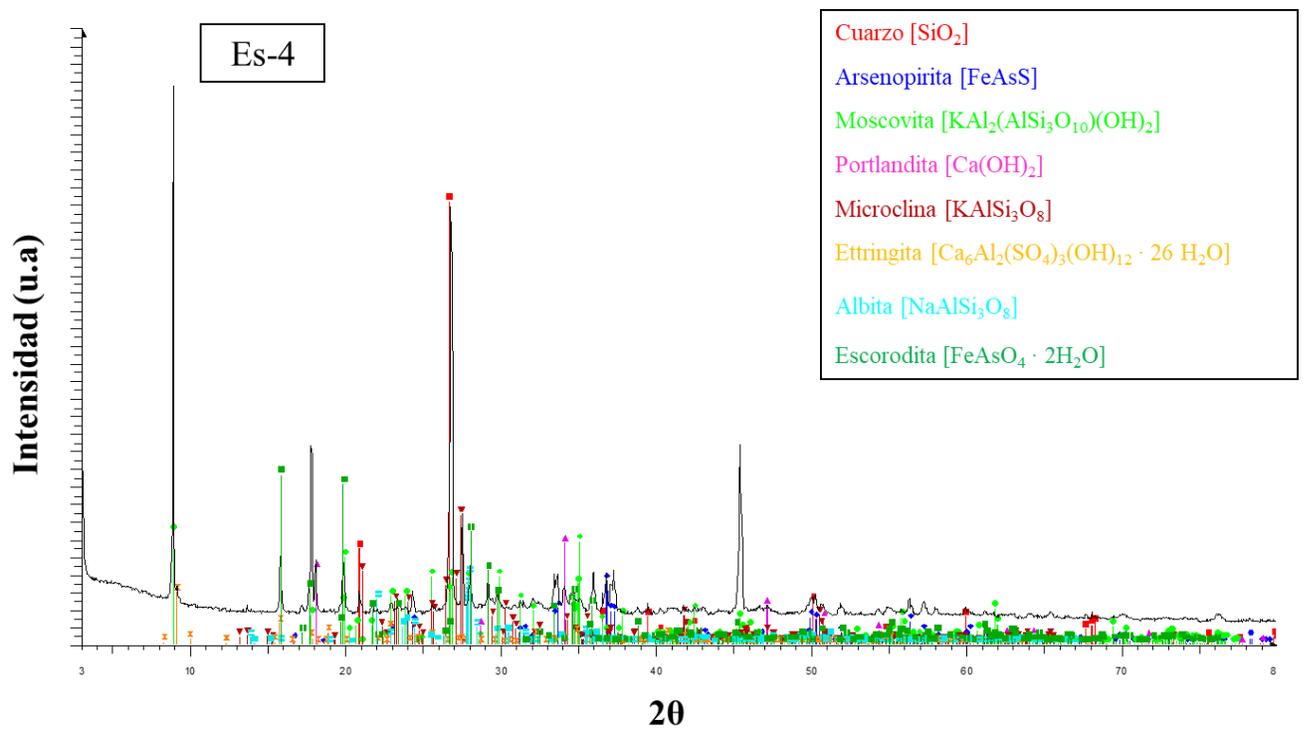


Fig. 27. Difractograma de residuo cementado Es-4.

Tabla 5. Resumen de fases encontradas en cada uno de los residuos cementados.

Muestra	Fases
As-1	Cuarzo y moscovita muy abundantes, portlandita, arsenopirita, escorodita, microclina, albita y ettringita.
As-2	Cuarzo, mayoritario, moscovita, portlandita, arsenopirita, microclina, ettringita y escorodita.
As-3	Cuarzo, mayoritario, moscovita, portlandita, arsenopirita, microclina, albita, ettringita y escorodita.
As-4	Cuarzo, mayoritario, arsenopirita, moscovita, portlandita, microclina, albita, ettringita y escorodita.
Es-1	Moscovita y cuarzo, mayoritarios, escorodita, arsenopirita, microclina, albita y ettringita.
Es-2	Moscovita y cuarzo, mayoritarios, escorodita, arsenopirita, portlandita, ettringita, microclina y albita.
Es-3	Moscovita y cuarzo, mayoritarios, escorodita, arsenopirita, portlandita, ettringita, microclina y albita.
Es-4	Moscovita y cuarzo, mayoritarios, escorodita, arsenopirita, portlandita, ettringita, microclina y albita.

5.4.2. Microscopía de luz polarizada.

El estudio al microscopio de luz polarizada tanto en luz transmitida como reflejada se centró en las láminas delgadas pulidas de las muestras As-2, As-4, Es-2 y Es-4, por ser las que presentan los valores más bajos de arsénico lixiviable.

Los minerales y fases encontrados en cada una de las muestras se indican a continuación:

5.4.2.1. Residuo cementado As-2.

La arsenopirita es el mineral más abundante, principalmente sin alterar, euهدral, subهدral y anهدral, y, en menor medida, con alteración incipiente a escorodita por los bordes y fracturas. También se observa escorodita, en algunos casos con restos de arsenopirita en su interior y aislada, moscovita, cuarzo (monocristalino y policristalino, con extinción ondulante), feldespatos y numerosas fases naranjas, rojizas y marrón rojizo casi negro, que se encuentran diseminadas en el agente cementante así como bordeando, recubriendo y rellenando fracturas en arsenopirita, escorodita, cuarzo, feldespatos y moscovita (en esta última también en los

planos de exfoliación) y que parecen estar ligadas al proceso de cementación (Figs. 30 a 33). En la Fig. 32 se muestran fases naranja-rojizas dispuestas en contacto con escorodita y también recubriéndola. Esta escorodita presenta una tonalidad amarillo-verdosa que podría deberse a la existencia de una fina película de azufre sobre ella. Asociado a la escorodita se ha observado un agregado esferulítico de tonalidades naranja-rojizas con hábito plumoso (Fig. 33, recuadro).

Las pátinas naranjas y rojizas, cuando son muy delgadas, permiten la observación de los colores de interferencia de los minerales a los que recubren, pero, si son más gruesas, al cruzar los nicoles, parecen isótropas.

En el agente cementante, que parece isótropo, no se han podido identificar portlandita y ettringita, presentes en el difractograma de rayos X, posiblemente debido a su reducido tamaño (micrométrico a milimétrico). Cabe destacar la existencia de zonas incoloras en él, sobre todo, bordeando a arsenopirita (Fig. 30d) y a las fases rojizas (Figs. 32 y 33a) y también en parches dentro del agente cementante (Fig. 31d). La formación de estas zonas parece estar relacionada con el proceso de cementación.

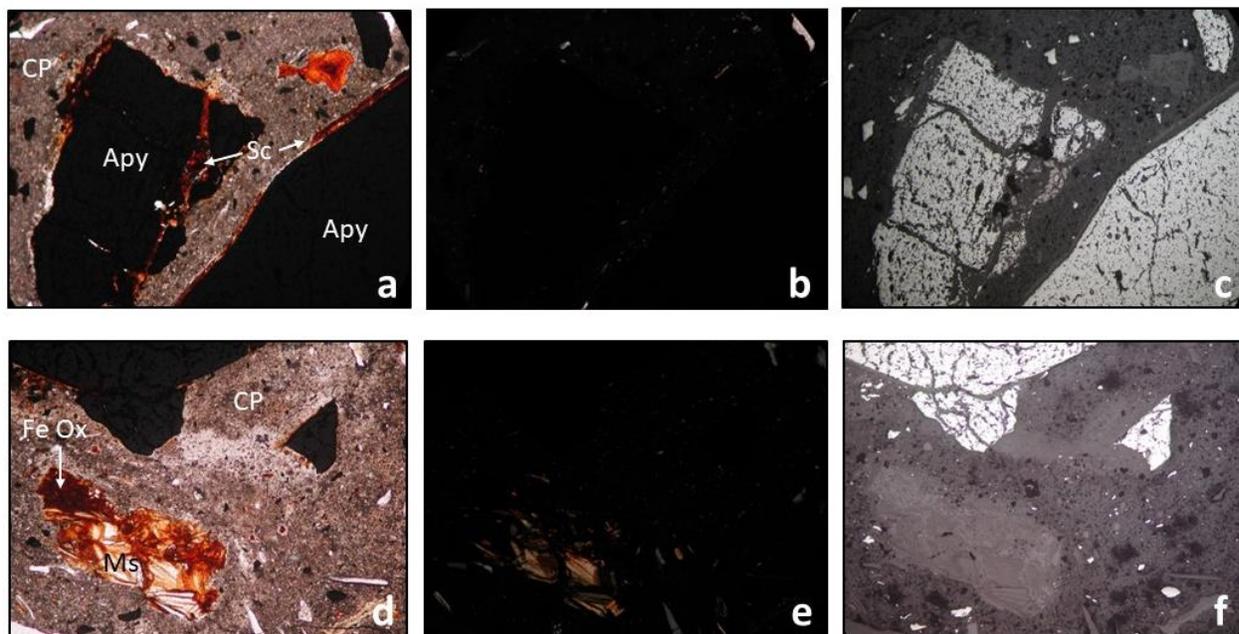


Fig. 28. Imágenes al microscopio de luz polarizada de la muestra As-2. a y d: luz transmitida, un polarizador; b y e: luz transmitida, dos polarizadores; c y f: luz reflejada, un polarizador. x100. Apy: arsenopirita, Fe Ox: (oxihidr)óxidos de hierro, Ms: moscovita, Qz: cuarzo, Fsp: feldespato, Sc: escorodita, CP: cemento Portland.

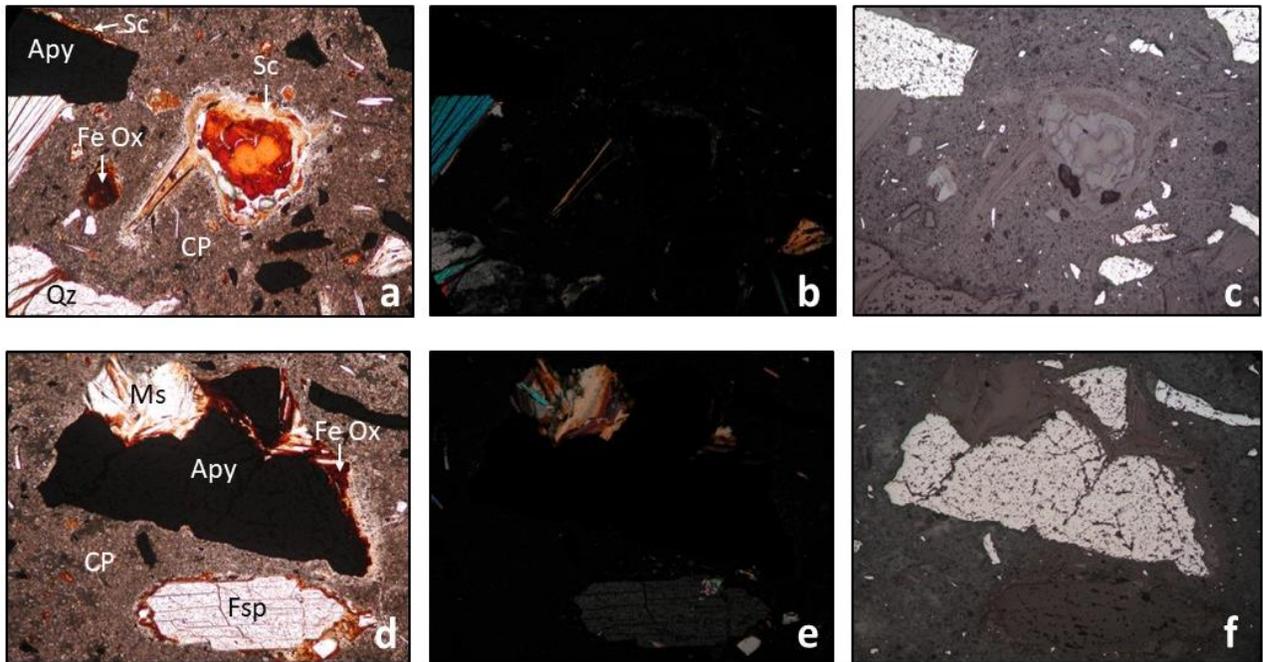


Fig. 29. Imágenes al microscopio de luz polarizada de la muestra As-2. a y d: luz transmitida, un polarizador; b y e: luz transmitida, dos polarizadores; c y f: luz reflejada, un polarizador. x100. Apy: arsenopirita, Fe Ox: (oxihidr)óxidos de hierro, Ms: moscovita, CP: cemento Portland, Sc: escorodita recubierta por pátinas naranja-rojizas.

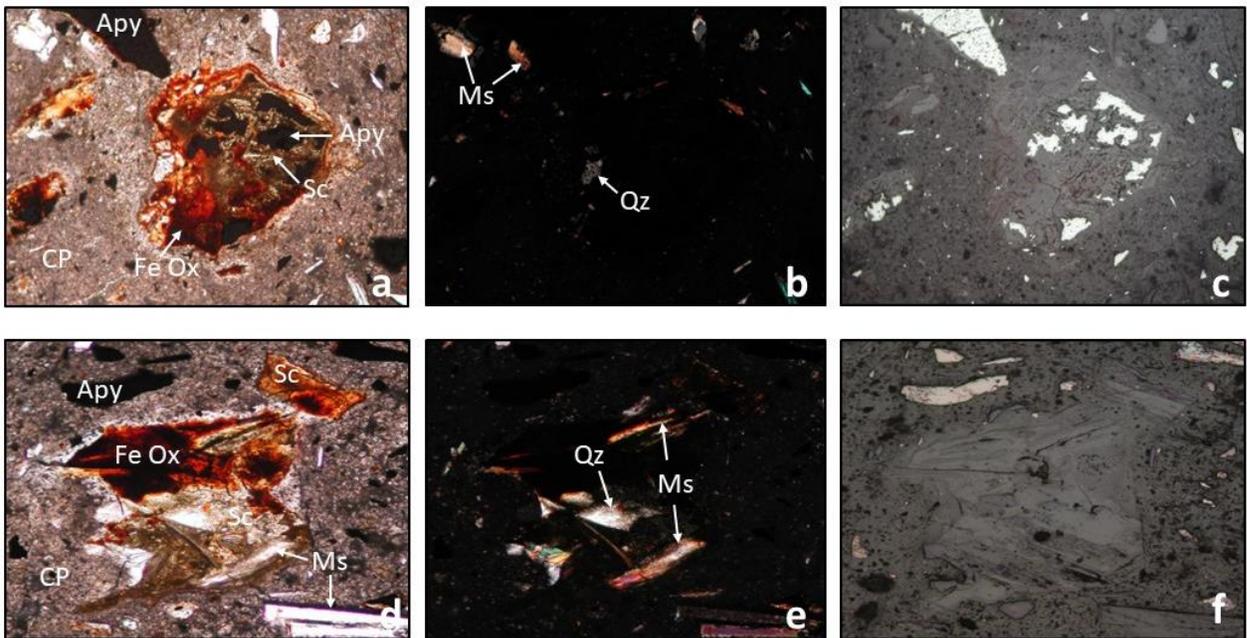


Fig. 30. Imágenes al microscopio de luz polarizada de la muestra As-2. a y d: luz transmitida, un polarizador; b y e: luz transmitida, dos polarizadores; c y f: luz reflejada, un polarizador. a, b y c: x100. d, e y f: x20. Apy: arsenopirita, Fe Ox: (oxihidr)óxidos de hierro, Ms: moscovita, Qz: cuarzo, Sc: escorodita con y sin pátinas naranja-rojizas, CP: cemento Portland.

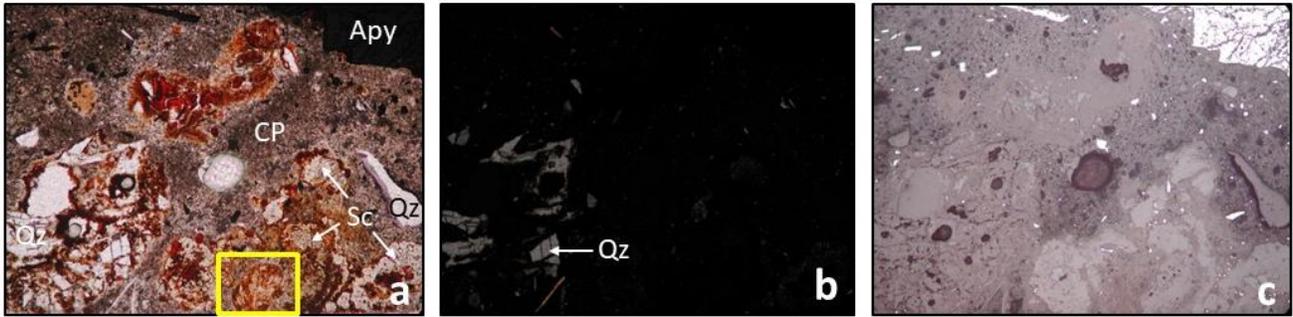


Fig. 31. Imágenes al microscopio de luz polarizada de la muestra As-2. a: luz transmitida, un polarizador; b: luz transmitida, dos polarizadores; c: luz reflejada, un polarizador. x100. Apy: arsenopirita, Qz: cuarzo, CP: cemento Portland, Sc: escorodita.

5.4.2.2. Residuo cementado As-4.

Al igual que en la muestra anterior, la arsenopirita es el mineral más abundante y aparece sobre todo sin alterar, en ocasiones, con una fina capa de escorodita a su alrededor y a lo largo de fracturas y, más raramente, en cristales más alterados (Fig. 34), incluso, reemplazados pseudomórficamente por escorodita. Este mineral presenta hábito microcristalino y, a veces, esferulítico.

Se distinguen también fases de tonalidades naranjas y rojizas, que parecen isótropas, algunas de ellas en agregado de láminas de forma esférica (Fig. 34a), otras con hábito plumoso, en bordes y fracturas en arsenopirita (Figs. 35a) y también en el borde de fases de color rojo intenso, craqueladas, que están próximas a arsenopirita (Figs. 34d y 36 izquierda).

Se observan finas películas naranja-rojizas sobre escorodita, cuarzo y moscovita. En un borde de arsenopirita hay una zona con distintas tonalidades (marronácea, rojiza y negruzca), con aspecto craquelado, que parece corresponder a escorodita (al cruzar los nicols, se observan sus colores de interferencia) con películas de las tonalidades indicadas (Figs. 35d y 36 derecha).

Aparecen zonas incoloras en el contacto entre el agente cementante y las fases naranjas y rojizas (Fig.36) y también parches incoloros en el agente cementante (Fig. 35d).

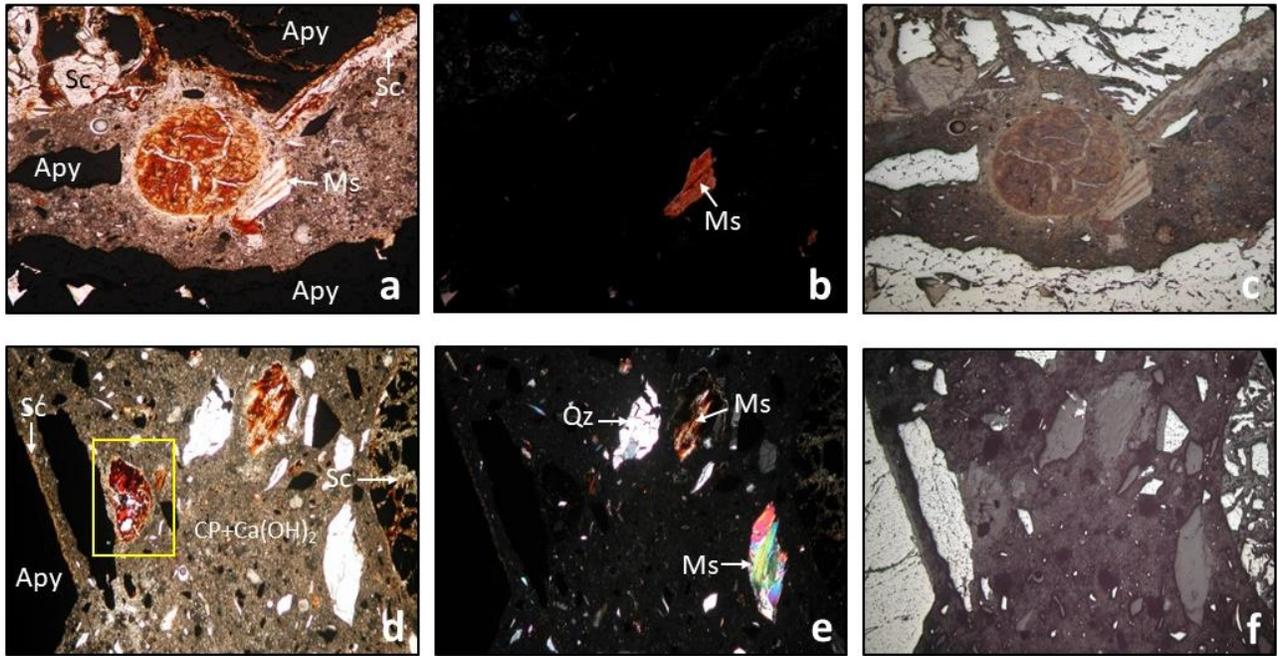


Fig. 32. Imágenes al microscopio de luz polarizada de la muestra As-4. a y d: luz transmitida, un polarizador; b y e: luz transmitida, dos polarizadores; c y f: luz reflejada, un polarizador. a, b y c: x100. d, e y f: x40. Recuadro: ver detalle en Fig. 36 (izquierda). Apy: arsenopirita, Ms: moscovita, Qz: cuarzo, CP+Ca(OH)₂: cemento Portland+Ca(OH)₂, Sc: escorodita con y sin pátinas naranja-rojizas.

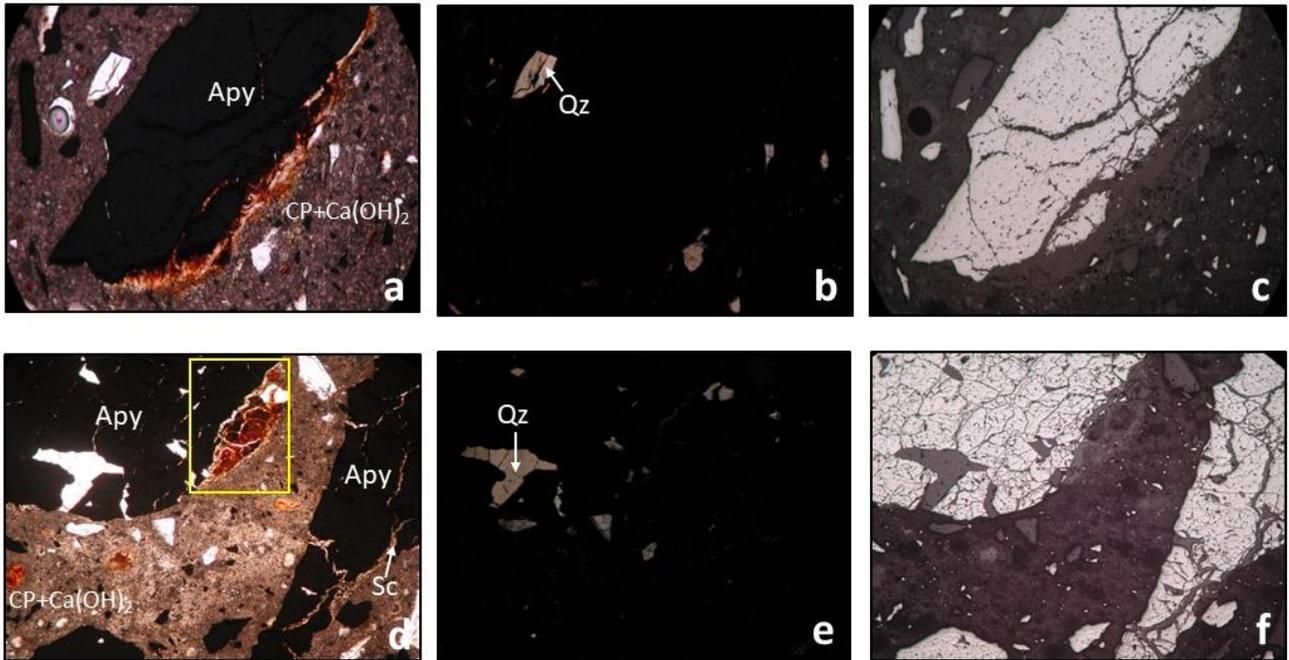


Fig. 33. Imágenes al microscopio de luz polarizada de la muestra As-4. a y d: luz transmitida, un polarizador; b y e: luz transmitida, dos polarizadores; c y f: luz reflejada, un polarizador. a, b y c: x100. d, e y f: x40. Recuadro: ver detalle en Fig. 36 (derecha). Apy: arsenopirita, Qz: cuarzo, Sc: escorodita, CP+Ca(OH)₂: cemento Portland+Ca(OH)₂.

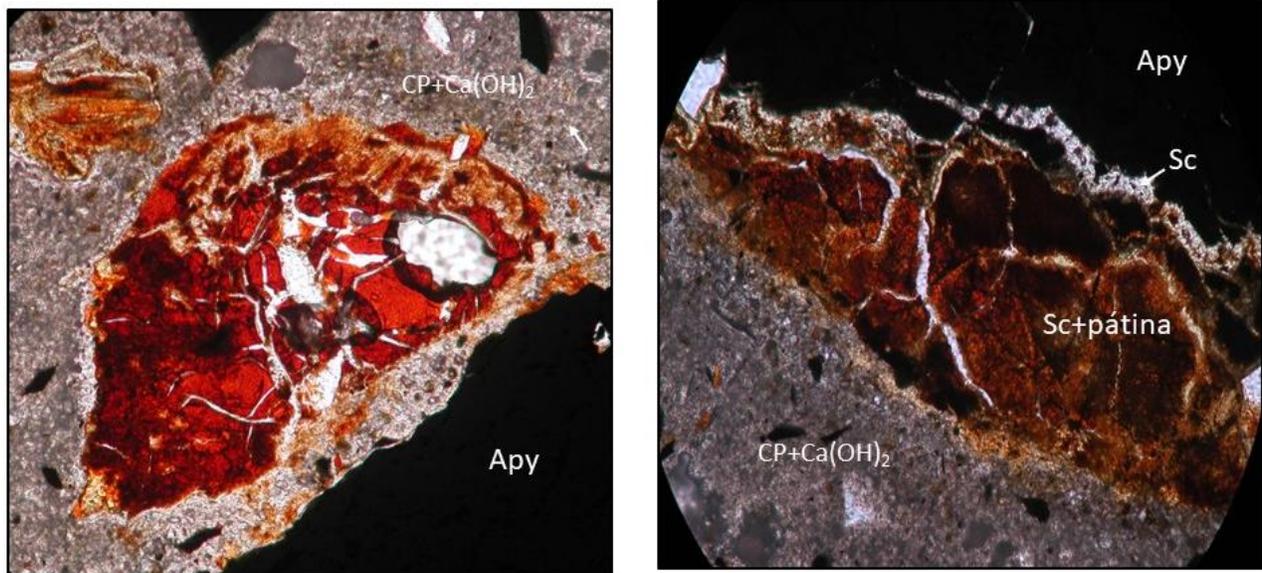


Fig. 34. Imágenes al microscopio de luz polarizada de la muestra As-4. Detalle de la Fig. 34d (x200, izquierda) y de la Fig. 35d (x100, derecha). Apy: arsenopirita, CP+Ca(OH)₂: cemento Portland+Ca(OH)₂, Sc: escorodita.

5.4.2.3. Residuo cementado Es-2.

La arsenopirita se encuentra más alterada a escorodita que en las dos muestras anteriores; esta alteración tiene lugar por los bordes y a lo largo de fracturas y también siguiendo determinadas direcciones cristalográficas de la arsenopirita (Figs. 37 y 38). La escorodita presenta hábito microcristalino y esferulítico. Sobre ella se disponen finas películas, de tonalidades naranjas y rojizas, bajo las cuales se distinguen los colores de interferencia de la escorodita cuando se observan en nicoles cruzados (Fig. 38a y b). Estas películas también bordean y recubren granos de cuarzo y moscovita. Sobre la escorodita también se han observado parches de color marrón rojizo oscuro constituidos por cuarzo, moscovita, agente cementante y pátinas rojas (Fig. 38d).

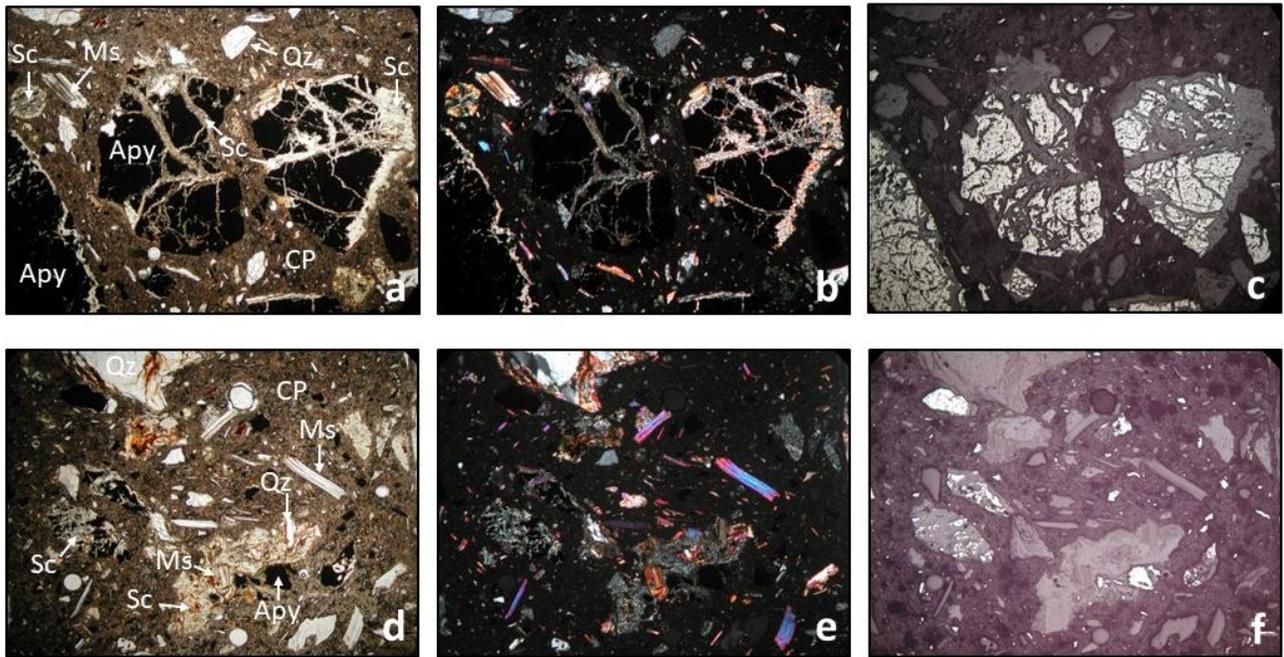


Fig. 35. Imágenes al microscopio de luz polarizada de la muestra Es-2. a y d: luz transmitida, un polarizador; b y e: luz transmitida, dos polarizadores; c y f: luz reflejada, un polarizador. x100. Apy: arsenopirita, Ms: moscovita, Qz: cuarzo, CP: cemento Portland, Sc: escorodita.

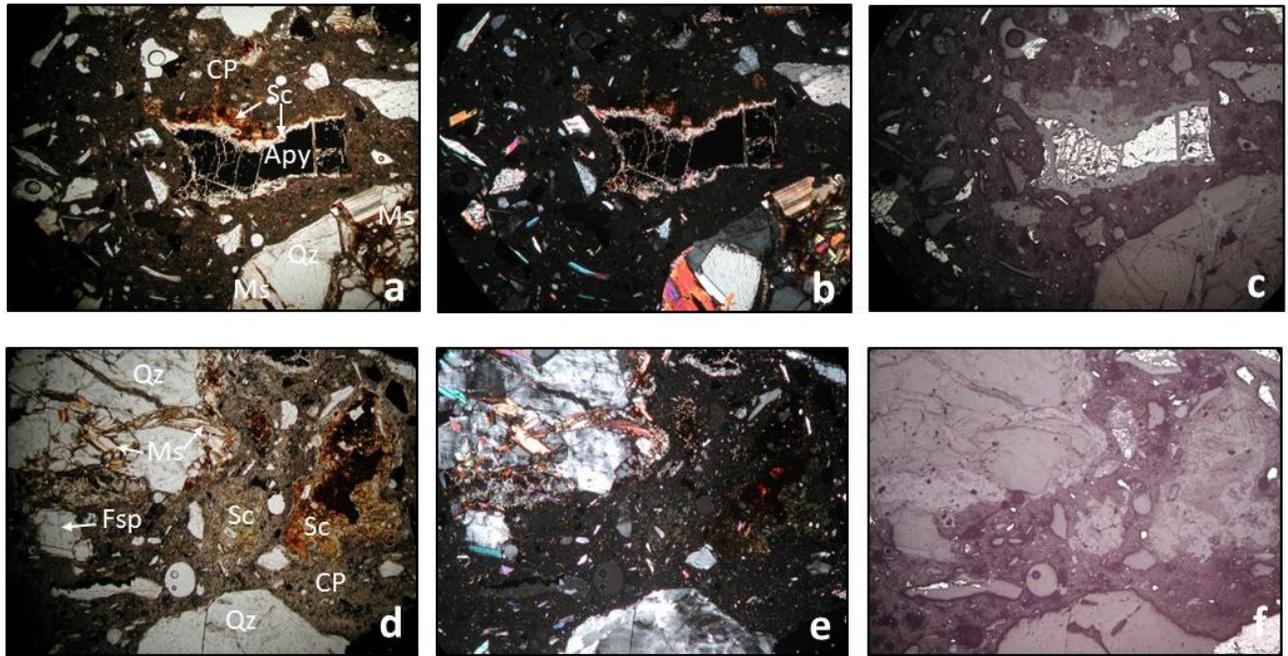


Fig. 36. Imágenes al microscopio de luz polarizada de la muestra Es-2. a y d: luz transmitida, un polarizador; b y e: luz transmitida, dos polarizadores; c y f: luz reflejada, un polarizador. x100. Apy: arsenopirita, Ms: moscovita, Qz: cuarzo, Fsp: feldespato, CP: cemento Portland, Sc: escorodita con y sin pátinas.

5.4.2.4. Residuo cementado Es-4.

Arsenopirita parcial y totalmente alterada a escorodita por los bordes, fracturas y siguiendo determinadas direcciones cristalográficas (Figs. 39 y 40). Escorodita bordeada y recubierta por películas discontinuas de tonalidades naranjas y rojizas (Fig. 39d). Estas mismas películas recubren agregados de cuarzo y moscovita.

Granos de color rojizo finamente dispersos en el agente cementante. En la Fig. 41 se muestran en detalle dos de ellos, de mayor tamaño, con tonalidades marrón-rojizas. El de la derecha presenta una grieta concéntrica y varias radiales y el de la izquierda aparece craquelado de forma irregular. Podría tratarse de grietas o fisuras por retracción formadas en el proceso de fraguado. De acuerdo con la observación en nicols cruzados parece que lo que subyace bajo las tonalidades marrón-rojizas es escorodita, ya que se observan sus colores de interferencia ligeramente modificados por dichas tonalidades. Por tanto, se trataría de escorodita recubierta por pátinas con estas tonalidades. En la imagen de la

izquierda están presentes relictos de arsenopirita posiblemente alterada a escorodita que ha sido recubierta por películas o pátinas de las citadas tonalidades durante el proceso de cementación. Alrededor de estos granos se observan zonas claras (incoloras) en el agente cementante.

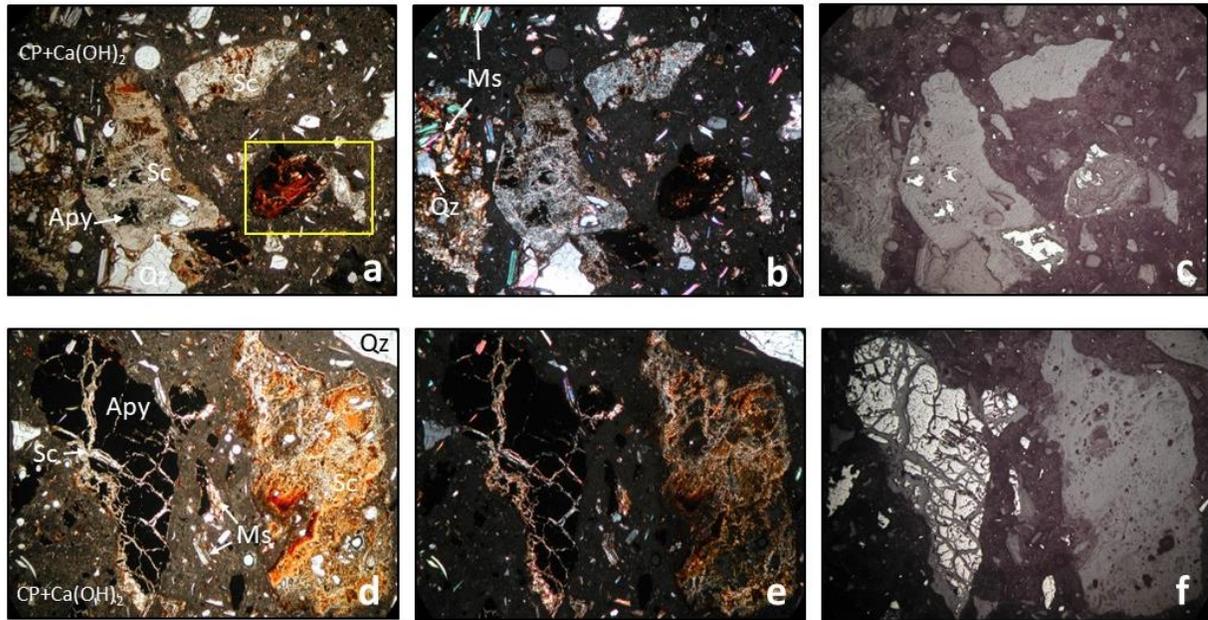


Fig. 37. Imágenes al microscopio de luz polarizada de la muestra Es-4. a y d: luz transmitida, un polarizador; b y e: luz transmitida, dos polarizadores; c y f: luz reflejada, un polarizador. x40. Recuadro: ver detalle en Fig. 41 (izquierda). Apy: arsenopirita, Ms: moscovita, Qz: cuarzo, CP+Ca(OH)₂: cemento Portland+Ca(OH)₂, Sc: escorodita.



Fig. 38. Imágenes al microscopio de luz polarizada de la muestra Es-4. a: luz transmitida, un polarizador; b: luz transmitida, dos polarizadores; c: luz reflejada, un polarizador. x40. Recuadro: ver detalle en Fig. 41 (derecha). Apy: arsenopirita, Ms: moscovita, Qz: cuarzo, CP+Ca(OH)₂: cemento Portland+Ca(OH)₂, Sc: escorodita.

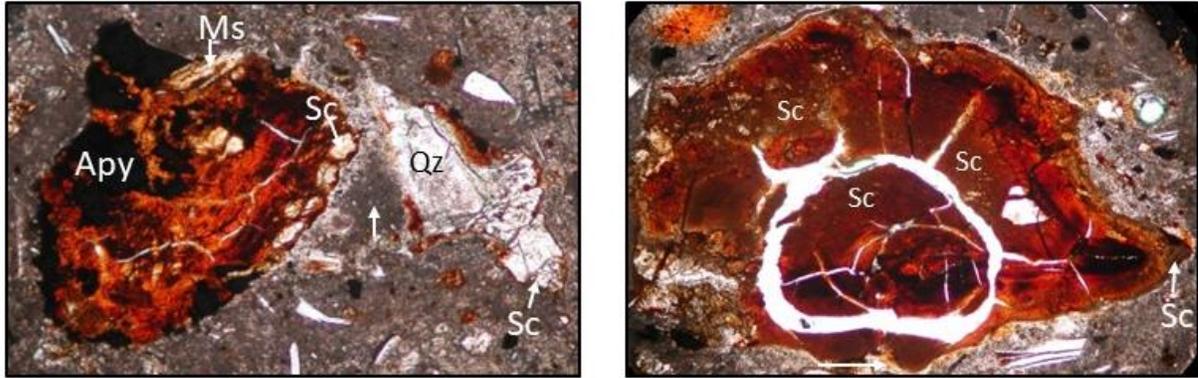


Fig. 39. Imágenes al microscopio de luz polarizada de la muestra Es-4. Detalle de la Fig. 39a (x100 izquierda) y de la Fig. 40a (x100 derecha). Apy: arsenopirita, Ms: moscovita, Qz: cuarzo, Sc: escorodita.

Las fases naranjas, rojizas y marrón rojizas, que se encuentran finamente dispersas en el agente cementante y también bordeando, recubriendo y en fracturas dentro de arsenopirita, escorodita, cuarzo, feldespato y moscovita (también en los planos de exfoliación de esta) en el conjunto de residuos cementados no han sido detectadas en difracción de rayos X. Esto puede ser debido a que están presentes en cantidades inferiores al 5% o a que, en algunos casos, sean amorfas. La portlandita y la ettringita, identificadas en estas muestras mediante difracción de rayos X, no han sido observadas al microscopio de luz polarizada, posiblemente debido a su reducido tamaño (micrométrico).

5.4.3. Microsonda Electrónica (EMPA).

Los análisis a la microsonda electrónica se realizaron sobre las láminas delgadas pulidas de los residuos cementados As-2, As-4, Es-2 y Es-4, que han sido las que menos arsénico han lixiviado.

No se han realizado análisis químicos puntuales de los residuos originales ya que estos han sido previamente estudiados (Murciego et al., 2011 y Murciego et al., 2019).

5.4.3.1. Residuo cementado As-2 (Tabla 6).

Los análisis realizados sobre **escorodita** (n=4) presentan contenidos de Fe_2O_3 entre 33,50 y 34,16% y de As_2O_5 entre 43,19 y 47,45%. El contenido de P_2O_5 alcanza un máximo del 1,71% y el de CaO , del 3,10%.

Los análisis llevados a cabo sobre **fases de color rojo oscuro** (n=2) (Fig. 30) revelan contenidos de Fe_2O_3 del 52,96 y 69,09% y de As_2O_5 del 7,28 y 5,95%. En el de mayor contenido en As es mayor el contenido en Ca (CaO : 6,97%). Parece tratarse de (oxihidr)óxidos de Fe hidratados (HFO: Hydrated Ferric Oxides). Otras **fases de color rojo y rojo-negrusco ligadas a escorodita** (Figs. 32 y 33) presentan contenidos de Fe_2O_3 entre 42,90 y 48,94%, de CaO entre 5,41 y 13,25 y de As_2O_5 entre 4,17 y 17,21%, siendo en dos de ellos los contenidos de SiO_2 elevados. Por los altos contenidos en Fe se han incluido como (oxihidr)óxidos de Fe, pero también podrían ser interpretados como mezclas.

Las **fases de color naranja y rojizas** (Figs. 30 y 31) sobre las que no se ha colocado abreviatura identificativa, denominadas en la Tabla 6 como fases Fe-Ca-As presentan contenidos de Fe_2O_3 entre 26,66 y 39,16%, de CaO entre 22,18 y 27,38% y de As_2O_5 entre 6,21 y 11,49%. Se desconoce a qué pueden corresponder, pero, a priori, se podría descartar que se tratara de mezclas.

Fase esférica de color naranja-rojizo, constituida por laminillas con hábito plumoso (Fig. 33) presenta una composición Fe-As-Ca (Fe_2O_3 : 23,47%, As_2O_5 : 23,43% y CaO : 14,58%), indicativa de un posible arseniato de Fe y Ca.

Fase de color rojo rellenando fractura en arsenopirita (Fig. 31a), de composición As-Fe-Ca (As_2O_5 : 27,26, Fe_2O_3 : 24,92 y CaO : 23,68%). Comúnmente las fracturas en la arsenopirita están rellenas de escorodita por lo que este análisis podría interpretarse como escorodita más pátina rojiza. En este caso la pátina sería lo suficientemente gruesa como para no permitir ver los colores de interferencia de la escorodita al cruzar los nicoles. Aun así, no se descarta que pueda tratarse de un arseniato de Fe y Ca.

En el **borde incoloro** alrededor de arsenopirita y de fases rojas en contacto con el agente cementante, así como en **parches incoloros** dentro del agente cementante (Figs. 30d, 32a, 31d) se han realizado 4 análisis. Se trata de fases de Ca-As (CaO entre 26,37 y 40,16% y

As₂O₅ entre 21,49 y 33,53%), posibles arseniatos de calcio. Un pequeño **grano de tono anaranjado** (Fig.33a) parece tratarse, también, de un arseniato de calcio (CaO:31,90 y As₂O₅: 32,15%).

Salvo la escorodita, el resto de fases analizadas (no se descarta que se trate de mezclas en algunos casos) pueden considerarse productos formados durante el proceso de cementación.

Los análisis sobre el agente cementante, cemento Portland, cuyos constituyentes principales son cal, sílice, alúmina, óxido de hierro y magnesia, muestran la siguiente composición: 25,05 y 28,72% de CaO, 8,30 y 11,34% de SiO₂, 7,18 y 8,68% de Al₂O₃, 4,09 y 3,82% de Fe₂O₃ y MgO: 3,97 y 2,29% de MgO.

Tabla 6. Análisis químicos a la microsonda electrónica de la muestra As-2.

As-2											
Nº de Análisis	Fase/Mineral Identificado	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	As ₂ O ₅
1	Escorodita	0,03	0,16	33,5	<l.d.	3,1	0,11	0,22	0,22	0,3	45,34
2	Escorodita	1,65	0,68	33,63	0,04	0,54	0,47	1,93	1,71	2,36	43,19
3	Escorodita	0,16	0,11	34,16	0,01	0,08	0,15	0,31	0,16	1,39	46,85
4	Escorodita	<l.d.	0,01	33,65	<l.d.	0,09	0,21	1,72	0,12	1,51	47,45
5	Fase de Fe-Ca-As	0,48	0,99	31,85	0,26	25,78	0,05	0,12	0,02	8,05	8,38
6	Fase de Fe-Ca-As	0,57	0,7	31,57	0,22	23,23	0,06	0,13	0,03	7,25	7,62
7	Fase de Fe-Ca-As	1,8	0,25	39,16	<l.d.	22,18	0,01	0,34	0,05	0,89	6,95
8	Fase de Fe-Ca-As	1,27	0,8	26,66	0,09	24,48	0,02	0,03	0,01	4,66	6,21
9	Fase de Fe-Ca-As	1,2	0,54	31,75	0,09	22,35	0,06	0,18	0,12	2,91	10,4
10	Fase de Fe-Ca-As	2,14	0,49	29,78	0,05	27,38	0,05	0,16	0,14	1,37	11,49
11	Fase de Fe-As-Ca	1,07	1,19	23,47	0,12	14,58	0,8	3,34	0,16	0,67	23,43
12	Fase de As-Fe-Ca	1,02	0,52	24,92	0,07	23,68	0,54	1,3	0,2	3,47	27,26
13	(Oxihidr)óxidos de Fe	0,54	1,41	69,09	0,04	0,78	0,96	1,24	1,4	0,35	5,95
14	(Oxihidr)óxidos de Fe	2,36	0,8	52,96	0,23	6,97	0,22	1,2	<l.d.	4,25	7,28
15	(Oxihidr)óxidos de Fe	2,24	0,58	48,94	0,03	13,25	0,08	0,37	0,14	1,74	8,89
16	(Oxihidr)óxidos de Fe	9,18	1,17	43,53	0,07	8,02	0,96	3,75	0,55	0,2	6,71
17	(Oxihidr)óxidos de Fe	16,61	0,67	42,9	0,03	5,41	0,76	3,39	0,01	3,43	4,17
18	(Oxihidr)óxidos de Fe	0,78	0,39	47,63	0,03	8,42	0,74	3,8	0,14	0,45	17,21
19	Zonas incoloras en agente cementante	8,92	3,81	4,62	0,65	33	0,38	1,27	0,61	1,88	25,97
20	Zonas incoloras en agente cementante	6,6	1,63	1,13	0,21	40,16	0,18	0,8	0,14	1,75	33,53
21	Zonas incoloras en agente cementante	2,75	0,97	0,51	0,51	28,17	0,1	0,48	0,06	1,01	25,95
22	Zonas incoloras en agente cementante	10,05	3,67	0,85	16,31	26,37	0,38	1,33	0,09	2,69	21,49
23	Fase de As-Ca	0,79	0,52	0,81	<l.d.	31,9	0,12	0,37	0,16	0,58	32,15
24	Agente cementante	11,34	8,68	3,82	2,29	28,72	0,04	0,16	0,11	3,7	1,73
25	Agente cementante	8,3	7,18	4,09	3,97	25,05	0,13	0,29	0,09	4,34	3,85

5.4.3.2. Residuo cementado As-4 (Tabla 7)

Los análisis realizados sobre **escorodita** (n= 9), que reemplaza a la arsenopirita por los bordes y a lo largo de fracturas, muestran contenidos de Fe_2O_3 y As_2O_5 comprendidos entre 33,37 y 35,29% y entre 45,40 y 48,77%, respectivamente. Hay que destacar el elevado contenido en P_2O_5 (4,40%) en uno de ellos; podría tratarse de fosfoescorodita, descrita por Murciego et al. (2011).

Debido a la similar naturaleza química del As (V) y el P (V) es posible la sustitución de uno por el otro (Strawn, 2018). Cuando hay mayor disponibilidad de fósforo, se puede reemplazar total o parcialmente el ión arseniato (AsO_4^{3-}) por el ión fosfato (PO_4^{3-}), esto provoca que se dé la movilización del arsénico (Cao & Ma, 2004). Debido a la composición química de esta muestra se puede tratar de fosfoescorodita, un término intermedio en la serie de solución sólida escorodita ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)-strengita ($\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Las **fases de color marrón rojizo**, localizadas en el borde de arsenopirita (Figs. 35d y 36, n=3), presentan contenidos de Fe_2O_3 comprendidos entre 31,35 y 33,77%, de As_2O_5 , entre 40,27 y 41,97% y de CaO y K_2O entre 1,80 y 4,01% y entre 3,28 y 5,83%, respectivamente. Se trata de arseniatos de Fe hidratados que podrían corresponder a una mezcla de escorodita y pátina ya que al microscopio se observan los colores de interferencia de la escorodita enmascarados por dicha pátina.

Los análisis llevados a cabo sobre una fase **de color rojo intenso** (Figs. 34d y 36), próxima al borde de un cristal de arsenopirita, ponen de relieve que se trata de (oxihidr)óxidos de Fe (contenidos de Fe_2O_3 de 51,11 y 54,34, de As_2O_5 , de 14,58 y 15,87%, y de CaO, del 10%).

Se han realizado 3 análisis en **fases de color naranja con hábito plumoso** localizadas en el borde de la fase de color rojo intenso (Figs. 34d y 36). Los contenidos de CaO en ellas varían entre 20,58 y 38,61 y los de As_2O_5 , entre 22,18 y 39,37%. Podría tratarse de arseniatos de Ca. En fases naranja-rojizas, también de aspecto plumoso en el borde de arsenopirita (Fig. 35a) se han efectuado dos análisis (contenidos de CaO: 15,49 y 18,01% y de As_2O_5 : 24,45 y 24,81%). Podría tratarse también de arseniatos de calcio.

En una **fase esférica** con grietas por retracción en el borde de arsenopirita (Fig. 34a): la parte más rojiza corresponde a una fase de Fe-As-Ca-(K) y la parte amarilla, a una fase de As-Ca-Fe-(K).

En la zona incolora del **agente cementante** (Figs. 34a y 35d) se han efectuado dos análisis que ponen de manifiesto la posible formación de arseniatos de calcio (CaO: 34,48 y 37,36%, As₂O₅: 29,19 y 38,27%) en el proceso de cementación de estos residuos.

En el material cementante destacan los contenidos en Ca, Si, Al y Mg; el de arsénico es muy bajo (0,57% de As₂O₅).

Tabla 7. Análisis químicos a la microsonda electrónica de la muestra As-4.

As-4											
Nº de Análisis	Fase/Mineral Identificado	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	As ₂ O ₅
1	Escorodita	<Ld.	0,23	35,11	0,02	0,28	0,06	0,18	0,26	0,61	47,42
2	Escorodita	0,56	2,26	33,37	0,03	0,1	0,06	0,1	0,1	1,31	48,39
3	Escorodita	0,02	<Ld.	33,99	0,02	0,34	0,37	1,57	0,16	2,23	46,2
4	Escorodita	0,03	0,49	34,94	<Ld.	0,13	0,03	0,48	1,67	0,26	47,42
5	Escorodita	0,06	0,12	34,34	0,03	0,07	0,01	0,03	0,75	0,06	48,77
6	Escorodita	0,07	2,24	34,21	0,02	0,14	0,01	0,06	4,4	0,09	45,4
7	Escorodita	0,62	0,1	34,67	0,02	0,04	0,2	0,27	0,34	1,33	48,6
8	Escorodita	0,07	0,32	35,29	<Ld.	0,08	0,17	0,18	0,2	1,03	48,41
9	Escorodita	0,24	0,7	34,79	<Ld.	0,34	0,36	0,33	0,12	1,83	47,09
10	Escorodita con pátina	0,55	0,21	31,94	0,06	1,8	0,98	3,94	0,36	1,49	41,97
11	Escorodita con pátina	0,04	2,3	31,35	0,06	3,21	1,34	5,83	0,29	3,32	40,27
12	Escorodita con pátina	0,21	1,02	33,77	0,02	4,01	0,86	3,28	0,51	1,28	41,23
15	(Oxihidr)óxidos de Fe	0,42	1,71	51,11	0,12	10,13	0,73	2,15	<Ld.	0,91	15,87
16	(Oxihidr)óxidos de Fe	0,48	1,19	54,34	0,21	10,68	0,65	1,3	0,11	0,23	14,58
18	Fases de As y Ca	0,04	0,38	3,07	<Ld.	20,58	0,36	0,86	0,34	0,24	22,18
19	Fases de As y Ca	0,05	0,26	3,18	<Ld.	21,45	0,33	0,96	0,38	0,12	23,94
20	Fases de As y Ca	1,09	0,47	1,19	0,45	38,61	0,39	0,89	0,15	0,23	39,37
21	Fases de As y Ca	0,01	2,47	1,2	0,02	18,01	0,64	2,46	0,21	0,26	24,81
22	Fases de As y Ca	0,36	3,68	8,86	0,06	15,49	0,94	3,51	0,25	0,33	24,45
23	Fase de Fe-As-Ca-(K)	0,98	2,98	26,93	0,14	13,04	0,6	4,55	0,16	0,45	22,77
24	Fase de As-Ca-Fe-(K)	0,11	1,52	7,27	0,05	18,26	0,59	3,2	0,11	0,32	27,28
25	Zona incolora en agente cementante	9,74	3,02	1,12	0,17	34,48	0,26	2,35	0,09	0,59	29,19
26	Zona incolora en agente cementante	0,6	0,62	3,43	0,46	37,36	0,54	1,19	1,12	0,33	38,27
27	Material cementante	16,36	5,89	1,86	4,13	23,94	0,11	0,23	0,16	3,55	0,57

5.4.3.3. Residuo cementado Es-2 (Tabla 8).

Los contenidos de Fe₂O₃ y de As₂O₅ en **escorodita** (11 análisis) varían entre 34,23 y 37,61% y entre 43,29 y 51,08%, respectivamente. Los contenidos más elevados en Fe₂O₃ corresponden a escorodita con pátina rojiza (Fig. 38a). El contenido máximo en P₂O₅ es del 2,41%.

Se han analizado las **finas pátinas de tonalidad marrón rojiza** que recubren filosilicatos y escorodita detectándose en ellas la presencia de Fe₂O₃, Al₂O₃, SiO₂, CaO, K₂O y As₂O₅ (un contenido del 11,34% en las primeras y 3,51% en las segundas).

Un análisis sobre el **agente cementante** revela la existencia de SiO₂-CaO-(Al₂O₃-MgO- Fe₂O₃), con contenidos de As₂O₅ del 0,68%, y otro sobre una **zona incolora en el agente cementante**, contenidos del 45,18% de Fe₂O₃, 8,84% de CaO y 10,19% de As₂O₅. El alto contenido de Fe₂O₃ puede ser debido a que el análisis se ha efectuado en parte sobre un (oxihidr)óxido de Fe de algunas micras dentro de esta zona incolora.

Tabla 8. Análisis químicos de la muestra Es-2.

Es-2											
Nº de Análisis	Fase/Mineral Identificado	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	As ₂ O ₅
1	Escorodita	0,04	0,85	34,58	<ld.	0,02	<ld.	0,03	0,98	0,33	47,21
2	Escorodita	<ld.	0,07	34,5	<ld.	0,35	0,16	0,11	0,03	0,94	48,56
3	Escorodita	0,01	<ld.	35,26	<ld.	0,17	0,01	0,26	0,04	0,63	43,29
4	Escorodita	0,11	0,21	34,89	0,04	0,03	0,02	0,11	0,56	0,28	49,6
5	Escorodita	0,46	<ld.	34,94	0,01	0,04	0,14	0,4	0,02	0,69	48,95
6	Escorodita	0,6	0,4	34,9	0,03	0,67	0,25	1,22	1,27	1	45,41
7	Escorodita	0,73	0,38	34,82	0,02	0,85	0,24	2,01	0,94	1,29	44,71
8	Escorodita	0,01	1,03	34,23	0,03	0,04	<ld.	0,05	2,41	0,16	47,61
9	Escorodita	0,1	0,15	34,66	0,01	0,05	0,13	0,19	0,73	0,49	49
10	Escorodita+Pátina	<ld.	0,09	37,61	<ld.	0,4	0,09	0,14	0,07	1,07	51,08
11	Escorodita+Pátina	0,01	0,01	35,64	<ld.	0,9	0,13	0,16	0,15	0,81	48,26
12	Pátina marrón-rojiza sobre filosilicato	10,05	6,87	31,36	0,17	8	0,57	4,47	0,67	0,2	11,34
13	Pátina marrón-rojiza sobre escorodita	26,17	18,61	15,39	0,76	2,97	0,23	5,63	0,16	0,19	3,51
14	Zona incolora en agente cementante	4,01	1,26	45,18	0,02	8,84	0,57	1,43	0,01	1,39	10,19
15	Agente cementante	21,88	5,5	2,22	3,18	20,1	0,2	0,29	0,09	1,33	0,68

5.4.3.4. Residuo cementado Es-4 (Tabla 9).

Se han efectuado 12 análisis químicos puntuales sobre **escorodita**, con relictos de arsenopirita en algunos casos. Su contenido en Fe₂O₃ oscila entre 33,48 y 36,98% (el valor máximo corresponde al análisis realizado en una parte de escorodita con pátina rojiza) y el

de As_2O_5 , entre 42,68 y 50,72%. Cabe destacar la presencia de CaO y K_2O en algunos de los análisis, llegando a ser del 3,35 y 2,36%, respectivamente.

En el **grano de tonalidades marrón-rojizas con grietas por retracción** (Figs. 40 y 41 derecha), los análisis realizados en la zona de borde y centro de tonalidad marrón corresponden a escorodita y el llevado a cabo en zonas de color más oscuro parece corresponder a una mezcla de escorodita subyacente y pátina (Fe-As(K-Ca)). Un análisis en el borde, en una zona turbia de color amarillento en contacto con el agente cementante, resultó un posible arseniato de Ca (CaO : 31,54% y As_2O_5 : 30,09%). Los análisis de otro **grano de tonalidad rojiza**, craquelado, con restos de arsenopirita en su interior (Figs. 39a y 41 izquierda) revelan una composición Fe-As-S-Ca , que podría corresponder a una mezcla de arsenopirita, escorodita y pátina.

En las imágenes de electrones retrodispersados de ambos granos (Fig. 42), obtenidas con la microsonda electrónica, se observan claramente las grietas que presentan.

Bordeando a estos granos se observan **zonas incoloras** que presentan composiciones ricas en Ca , con contenidos variables en As ; uno de los análisis podría tratarse de un arseniato de calcio (CaO : 39,55% y As_2O_5 : 38,07%).

Tabla 9. Análisis químicos a la microsonda electrónica de la muestra Es-4.

Es-4											
Nº de Análisis	Fase/Mineral Identificado	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	As ₂ O ₅
1	Escorodita	0,42	<ld.	35,16	0,03	<ld.	<ld.	0,1	0,17	0,66	49,8
2	Escorodita	<ld.	<ld.	35,15	0,03	0,05	<ld.	0,05	0,08	0,4	50,72
3	Escorodita	0,19	0,28	34,74	<ld.	2,44	0,17	0,68	0,95	1,73	42,87
4	Escorodita	0,04	<ld.	35,89	<ld.	0,09	<ld.	0,05	0,11	0,32	49,26
5	Escorodita	0,09	0,39	35,42	0,03	3,35	0,37	2,36	0,2	0,74	42,68
6	Escorodita	0,05	0,31	33,48	<ld.	2,99	0,32	1,25	0,34	0,86	43,79
7	Escorodita	0,03	0,41	36,98	0,04	2,27	0,11	0,91	<ld.	0,43	44,86
8	Escorodita	0,01	0,41	36,2	<ld.	0,34	0,01	0,13	0,06	0,27	48,81
9	Escorodita	0,03	<ld.	34,97	0,04	0,05	0,02	0,09	0,24	0,55	50,12
10	Escorodita	<ld.	<ld.	35,11	0,01	0,41	0,08	0,24	0,04	0,96	49,06
11	Escorodita	0,01	<ld.	35,65	<ld.	0,03	0,01	0,07	0,2	0,52	49,82
12	Escorodita	0,03	1,17	34,6	0,01	0,2	0,04	0,06	0,18	1	48,73
13	Fe-As (K-Ca) (mezcla)	0,37	0,54	38,98	0,08	5,09	0,69	6,5	0,35	0,13	24,66
14	Fe-As-S-Ca (mezcla)	0,21	0,65	29,87	<ld.	9,22	0,36	1,41	0,94	14,9	29,62
15	Fe-As-S-Ca (mezcla)	1,03	0,59	26,36	0,03	12,72	0,36	1,66	0,45	11,91	17,81
16	Fase de As-Ca	3,6	0,87	5,19	0,11	31,54	0,1	1,06	0,26	3,89	30,09
17	Zona incolora en agente cementante	7,86	21,31	11,26	3,78	46,49	0,15	0,19	0,04	0,66	0,42
18	Zona incolora en agente cementante	5,72	1,75	0,79	0,25	39,55	0,17	1,03	0,1	0,37	38,07
19	Zona incolora en agente cementante	9,94	11,97	5,39	0,85	26,82	0,3	1,31	0,73	0,9	13,17

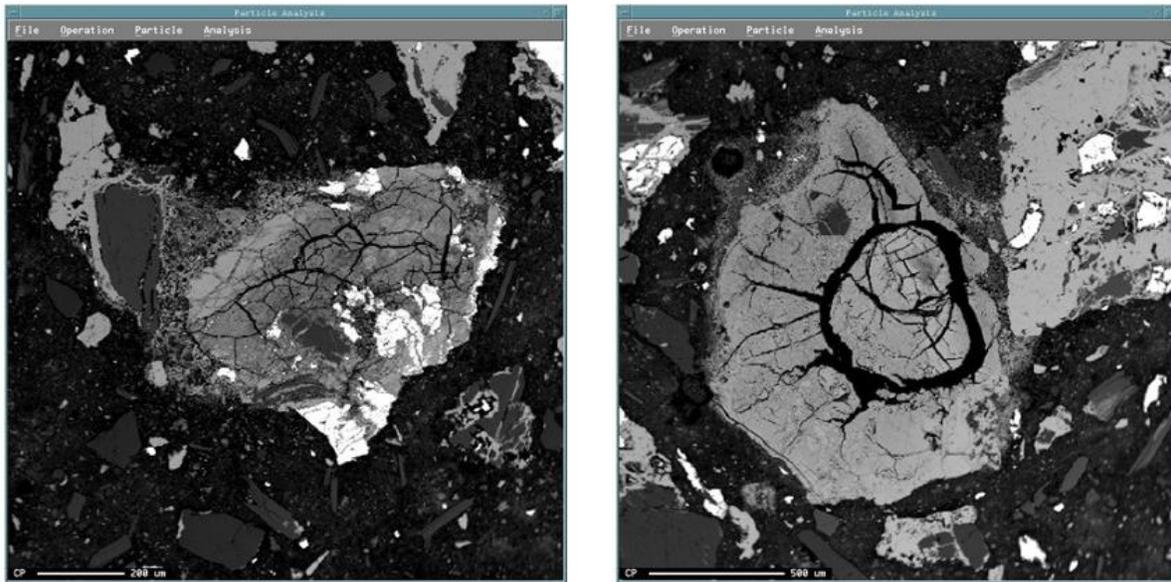


Fig. 40. Imágenes de electrones retrodispersados de la Fig. 41.

De acuerdo con los resultados obtenidos en los análisis químicos puntuales realizados, la escorodita, las fases Fe-Ca-As, Fe-As-Ca±(K) y As-Fe-Ca±(K) (estas dos últimas posibles arseniatos de Fe y Ca), (oxihidr)óxidos de Fe y arseniatos de calcio (tanto en fases discretas como en zonas incoloras del agente cementante) podrían ser los responsables de la disminución del arsénico lixiviable en los residuos cementados estudiados.

Liu et al. (2007) pusieron de manifiesto la efectividad del Ca^{2+} incrementando la precipitación de (oxihidr)óxidos de hierro (III) y sus subsecuentes efectos sobre la coprecipitación de arsénico con ellos. La presencia de calcio incrementa el potencial de carga cero (ζ) de los (oxihidr)óxidos férricos, más significativamente a pH más alto. El calcio aparentemente facilita la agregación de “flocs” (copos) de (oxihidr)óxido férrico, incrementando el máximo de ζ . Estos efectos positivos contribuyen a reducir los efectos adversos resultantes de la presencia de silicatos e incrementa la eliminación del arsénico por coprecipitación con (oxihidr)óxidos férricos bajo diferentes condiciones. Además, el efecto del Ca^{2+} facilitando la precipitación del Fe^{3+} (y, por tanto, proporcionando más precipitados sólidos para el arsénico) es predominante a la hora de favorecer la

eliminación del arsénico en comparación con el del aumento de la carga superficial. El calcio juega un papel importante en la coprecipitación del arsénico con los (hidro)óxidos férricos en presencia de silicato. A su vez, otros autores como Antelo et al. (2015) describieron la relevante presencia de iones de calcio a valores de pH > 8,5 y el papel de estos iones en la mejora de la adsorción de los arseniatos y fosfatos en la ferrihidrita. Por último, Brothe Jr. & Brown (1999) mencionan en su estudio la aparición de arseniatos de calcio en muestras solidificadas con cemento Portland + Ca(OH)₂; los arseniatos de calcio mencionados son estables a pH > 12 y juegan un papel importante en la inmovilización del arsénico.

5.5. Ensayo de compresión.

Los ensayos de compresión se efectuaron de acuerdo con las normas UNE-EN-12504-1:2020 y UNE-EN-12390-3:2020. Los residuos cementados mostraron valores de resistencia a la compresión en un rango de 0,37-22,8 MPa (Fig. 43). Las muestras que presentaron un mejor comportamiento mecánico a compresión fueron As-2 y Es-2, es decir, aquellas en las que la relación agente cementante:residuo era de 30:70% en peso. En cualquier caso, todos los residuos cementados desarrollaron resistencias a la compresión superiores a las consideradas adecuadas para mantener su integridad física bajo las presiones de sobrecarga habituales en los vertederos (0,35 MPa; Choi et al., 2009).

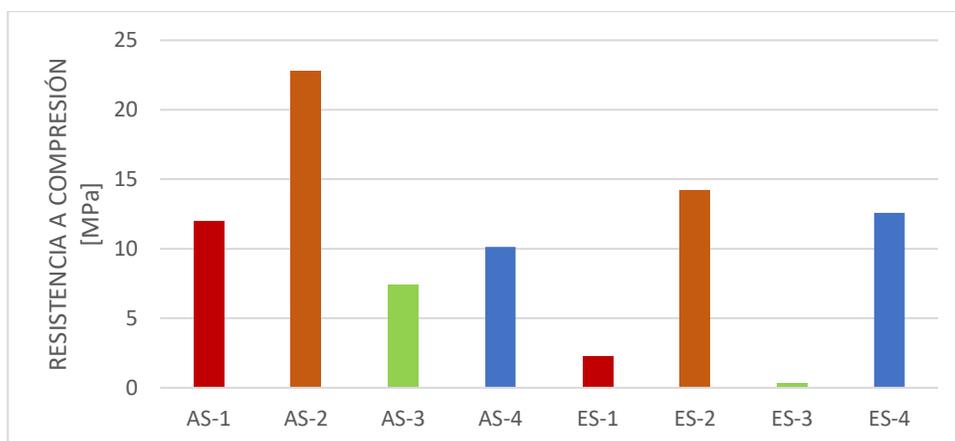


Fig. 41. Resistencia a compresión de los residuos cementados.

6. Conclusiones

El presente trabajo experimental se ha centrado en la evaluación de la técnica de cementación para el tratamiento de residuos mineros con presencia de arsénico y su posterior depósito en vertederos controlados de residuos o futura aplicación como materiales de relleno de mina.

De acuerdo con los resultados obtenidos mediante los análisis fisicoquímicos, mineralógicos y ambientales se puede concluir que:

- Los procesos de cementación basados en cemento Portland ordinario e hidróxido de calcio (90:10% en peso) han demostrado su viabilidad para tratar residuos mineros con arsenopirita en diferentes grados de alteración.
- Una relación agente cementante:residuos mineros de 30:70% en peso incluyendo hidróxido de calcio en la mezcla cementante resultó adecuada para reducir su contenido de As lixiviable a niveles inferiores al límite de aceptación en vertederos de residuos no peligrosos y para invertir su carácter tóxico.
- La escorodita, así como las fases Fe-Ca-As, Fe-As-Ca±(K) y As-Fe-Ca±(K), (oxihidr)óxidos de Fe y arseniatos de calcio podrían ser los responsables de la disminución del arsénico lixiviable en los residuos cementados estudiados.
- La formación de las fases Fe-Ca-As, Fe-As-Ca±(K) y As-Fe-Ca±(K), (oxihidr)óxidos de Fe y arseniatos de calcio parece estar ligada al proceso de cementación.
- La incorporación de calcio (como cal hidratada) a la formulación química potencia la inmovilización del arsénico, haciendo que los residuos cementados con Cemento Portland + Ca(OH)₂ tuvieran una menor lixiviación de arsénico.
- Los residuos cementados desarrollaron resistencias a la compresión superiores a las consideradas adecuadas para mantener su integridad física bajo las presiones de sobrecarga habituales en los vertederos.

7. Bibliografía

- Agencia de Protección Ambiental . (1992). *EPA Test Method 1311 - TCLP, Toxicity Characteristic Leaching Procedure*.
- Agencia de Protección Ambiental. (1996). *Stabilization/Solidification Process for Mixed Waste*. Germantown.
- Agencia de Protección Ambiental. (2003). *Guía para el Ciudadano sobre Solidificación/Estabilización*.
- Akhter, H., Butler, L., Branz, S., Cartledge, F., & Tittlebaum, B. (1990). Solidification/stabilization of arsenic salts: Effects of long cure times. *Journal of Hazardous Materials* , 145.
- Alhazmi, H., Shah, S. A., Anwar, M. K., Raza, A., Ullah, M. K., & Iqbal, F. (2021). Utilization of Polymer Concrete Composites for a Circular Economy: A Comparative Review for Assessment of Recycling and Waste Utilization . *Polymers*.
- Álvarez-Ayuso, É. (2021). Stabilization and encapsulation of arsenic-/antimony-bearing mine waste: Overview and outlook of existing techniques. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*.
- Asociación Española de Normalización . (2019). *Norma UNE-EN 12390-3*. Madrid.
- Asociación Española de Normalización. (2020). *Norma UNE-EN 12504-1*. Madrid.
- Banco Mundial. (2017). *Minerales para la acción climática: El uso intensivo de los minerales en la transición hacia la energía limpia*. Retrieved from <https://documents1.worldbank.org/curated/en/207371500386458722/pdf/117581-WP-P159838-PUBLIC-ClimateSmartMiningJuly.pdf>
- Barrie, E. C., Adriaens, R., Hollanders, S., Garcés, D., Paredes, C., Pontikes, Y., . . . Machiels, L. (2015). Potential of inorganic polymers (geopolymers) made of halloysite and

volcanic glass for the immobilisation of tailings from gold extraction in Ecuador. *Applied Clay Science*, 109-110.

Benzaazoua, M., Brussi re, B., Demers, I., Aubertin, M., Fried,  ., & Blier, A. (2008). Integrated mine tailings management by combining environmental desulphurization and cemented paste backfill: Application to mine Doyon, Quebec, Canada. *Minerals Engineering* , 330-340.

Cao, R., Fang, Z., Jin, M., & Shang, Y. (2022, Marzo 24). *Application of Machine Learning Approaches to Predict the Strength Property of Geopolymer Concrete*. Retrieved from Materials: <https://doi.org/10.3390/ma15072400>

Chen, Q., Tyrer, M., Hills, C., Yang, X., & Carey, P. (2008). Immobilisation of heavy metal in cement-based solidification/stabilisation: A review. *Waste Management*, 390-403.

Choi, W.-H., Lee, S., & Park, J. (2009). Cement based solidification/stabilization of arsenic-contaminated mine tailings. *Waste Management*, 1766-1771.

Comisi n Europea. (2020). *Comunicaci n de la comisi n al parlamento europeo, al consejo, al comit  econ mico y social europeo y al comit  de las regiones*. Retrieved from <https://ec.europa.eu/docsroom/documents/42849/attachments/2/translations/en/renditions/native>

Corkhill, C., & Vaughan, D. (2009). Arsenopyrite oxidation - A review. *Applied Geochemistry*, 2343-2361.

Coussy, S., Paktunc, D., & Rose, J. B. (2012). Arsenic speciation in cemented paste backfills and synthetic calcium–silicate–hydrates. *Minerals Engineering*, 51-61.

Critical Raw Materials Alliance. (n.d.). Retrieved from What are critical raw materials?: <https://www.crmalliance.eu/critical-raw-materials>)

Darnell, G. (1996). Sulfur polymer cement, a final waste form for radioactive and hazardous wastes. *Conference 3. International Symposium on Stabilization/Solidification of hazardous, radioactive and mixed wastes*. Williamsburg, Virginia.

- Dove, P. M., & Rimstidt, J. D. (1985). The Solubility and Stability of Scorodite. *American Mineralogist*, 838-844.
- Drahota, P., Grösslová, Z., & Kindlová, H. (2014). Selectivity assessment of an arsenic sequential extraction procedure for evaluating mobility in mine wastes. *Analytica Chimica Acta*, 34-35.
- European Committee for Standardization. (2002). *European Standard EN 12457- 4*.
- Eurostat. (2018). *Estadística sobre la generación de residuos de la Unión Europea*. Retrieved from https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Waste_statistics#Total_waste_generation
- Filippou, D., & Demopoulos, G. P. (1997). Arsenic immobilization by controlled scorodite precipitation. *Journal of The Minerals, Metals & Materials Society (TMS)*, 52-55.
- Galiano Luna, Y. (2013, Diciembre). *Estudio de la Estabilización/Solidificación de Residuos Industriales Mediante la Tecnología de Geopolímeros Basados en Cenizas Volantes procedentes de centrales térmicas*. Retrieved from https://idus.us.es/bitstream/handle/11441/53930/D_T.PROV61.pdf?sequence=4&isAllowed=y
- Hajalilou, B., Mosaferi, M., Khaleghi, F., Jadidi, S., B, V., & E., F. (2011). Effects of Abandoned Arsenic Mine on Water Resources Pollution in North West Iran. *Health Promotion Perspectives*.
- Hughes, M. F. (2002). Arsenic toxicity and potential mechanisms of action. *PubMed*, 1-16. Retrieved from Pub.
- Jones, F. (2007). A Broad View of Arsenic. *Poultry Science*, 2-14.
- Lange, L., Hills, C., & Poole, A. (1996). The effect of accelerated carbonation on the properties of cement-solidified waste forms. *Waste Management*, 757-763.
- Leist, M., Casey, R., & Caridi, D. (2020). The management of arsenic wastes: problems and prospects. *Journal of Hazardous Materials*, 125-138.

- Lillo, J. (2008). *Peligros geoquímicos: Arsénico de origen natural en las aguas*. Retrieved from https://www.researchgate.net/publication/266597632_Peligros_geoquimicos_Arsenico_de_origen_natural_en_las_aguas
- Lin, S.-L., Lai, J. S., & Chian, E. S. (1995). Modifications of sulfur polymer cement (SPC) stabilization and solidification process. *Waste Management*, 441- 447.
- López-Delgado, A., López Gómez, F. A., Alguacil, F. J., & Alonso Gámez, M. (2011). Procedimiento de estabilización de mercurio líquido mediante cemento polimérico de azufre, vía sulfuro de mercurio.
- Lottermoser, B. (2010). *Mine Wastes-Characterization, Treatment and Environmental Impacts*. Heidelberg: Springer.
- Macías, A., Goñi, S., Guerrero, A., & Fernández, E. (1999). *Inmovilización/solidificación de residuos tóxicos y peligrosos en matrices de cemento*. Retrieved from <https://digital.csic.es/bitstream/10261/215796/1/Solidificaci%C3%B3n%20de%20residuos%20t%C3%B3xicos%20y%20peligrosos%20en%20matrices%20de%20cemento.pdf>
- Mandal, B., & Suzuki, K. T. (2002). Arsenic round the world: a review. *Talanta*, 201-235.
- Materials, A. S. (2019). *ASTM C618-19*. Retrieved from Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete: <https://www.astm.org/c0618-19.html>
- Matschullat, J. (2000). Arsenic in the geosphere — a review. *Science of the Total Environment*, 297-312.
- McQueen, K. (2012). The importance of future of mining history: an australian perspective. *Earth Sciences History*, 316-230.
- Monhemius, J. (1998). The Scorodite Process: a technology for the disposal of arsenic in the 21st century. In P. Swash, *Effluent Treatment in the Mining Industry* (pp. 119-161). Concepción: University of Concepción, Concepción, Chile.

- Murciego, A., Álvarez-Ayuso, E., Aldania, S., Sanz Arranz, A., Medina, J., Rull, F., & Villar-Alonso, P. (2019). Characterization of secondary products in arsenopyrite-bearing mine wastes: influence of cementation on arsenic attenuation . *Journal of Hazardous Materials*.
- Murciego, A., Álvarez-Ayuso, E., Pellitero, E., Rodríguez, M. A., García-Sánchez, A., Tamayo, A., . . . Rubin, J. (2011). Study of arsenopyrite weathering products in mine wastes from abandoned tungsten and tin exploitations. *Journal of Hazardous Materials*, 590-601.
- Paktunc, D., & Bruggeman, K. (2010). Solubility of nanocrystalline scorodite and amorphous ferric arsenate: Implications for stabilization of arsenic in mine wastes. *Applied Geochemistry* , 674-683.
- Paktunc, D., Dutrizac, J., & Gertsman, V. (2008). Synthesis and phase transformations involving scorodite, ferric arsenate and arsenical ferrihydrite: Implications for arsenic mobility. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2649-2672.
- Parlamento Europeo. (2006). *Directiva sobre la gestión de residuos de las industrias extractivas*. Retrieved from <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/ALL/?uri=celex:32006L0021>
- Plumlee, G. S., & Morman, S. (2011). Mine Wastes and Human Health. *Elements*, 399.
- Polek, D. (2017). Solidification of hazardous waste as a part of the raw material recovery process. *E3S Web of Conferences* .
- Saloro S.L. . (n.d.). *Saloro*. Retrieved from Barruecopardo: www.saloro.com
- Sarvinder Singh, T., & Pant, K. (2005). Solidification/stabilization of arsenic containing solid wastes using portland cement, fly ash and polymeric materials. *Journal of Hazardous Materials*.
- Tamaki, S., & Frankenberger Jr, W. (1992). Environmental Biochemistry of Arsenic. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* .

- Tamayo, R., Espinoza-González, R., Gracia, F., & Pereiro Rodrigues-Filho, U. (2019). As(III) Removal from Aqueous Solution by Calcium Titanate Nanoparticles Prepared by the Sol Gel Method. *MDPI: Nanomaterials*.
- Veiga Simao, F., Chambart, H., & Cappuyns, V. (2021). Mining Waste: A Potential Ceramic Resource. *Revista de la Sociedad Española de Mineralogía*, 4.
- Wang, S., & Mulligan, C. (2006). Effects of natural organic matter on arsenic release from soils and sediments into groundwater. *Environmental Geochemistry and Health* , 197-214.
- Wang, S., & Mulligan, C. (2008). Speciation and surface structure of inorganic arsenic in solid phases: a review. *Environment International*, 867-879.
- Wang, S., & Mulligan, C. N. (2006). Occurrence of arsenic contamination in Canada: Sources, behavior and distribution. *Sciences of Total Environment* , 701-721.

8. Agradecimientos.

El presente estudio se ha realizado en el marco del proyecto TERMET (RTI2018-095433-B-I00) financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación (MCIN), España/Agencia Estatal de Investigación (AEI), España/Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER), Unión europea, y el proyecto “CLU-2019-05 – IRNASA/CSIC Unidad de Excelencia” financiado por la Junta de Castilla y León (España) y cofinanciado por la Unión europea (FEDER) “Europe drives our growth”.

Además, agradezco a la doctora María Natividad Antón Iglesias (Universidad de Salamanca) por permitir la realización de los ensayos de compresión y por su asesoramiento, en el Laboratorio de Construcción y Agronomía de la EPS de Zamora y al Servicio de Difracción de Rayos X de la Universidad de Salamanca por la ayuda brindada.

9. Comunicaciones científicas.

Una gran parte de los resultados de este Trabajo de Fin de Grado ha sido aceptada por el Comité Científico de la XXXIX Reunión Científica de la Sociedad Española de Mineralogía, celebrada en Baeza del 28 de junio al 1 de julio de 2022, y publicada en dos comunicaciones en la revista MACLA N°26 (ISSN:2659-9864).