



**VNiVERSiDAD  
D SALAMANCA**

Trabajo de Fin de Grado

**GRADO EN GEOLOGÍA**

**CONTAMINACIÓN POR ARSÉNICO  
EN ZONAS MINERAS.  
MONITORIZACIÓN Y REMEDIACIÓN**

Melissa Calvo De Paz

Tutores: Juan Morales Sánchez Migallón

Juan Gómez Barreiro

Salamanca, julio de 2024



## **Agradecimientos**

A mis tutores, por el tiempo invertido, la paciencia y la dedicación que han mostrado en este proyecto.

A Elena Crespo Feo, por la realización de los análisis de FRX fundamentales para este proyecto.

A María, por ser mi compañera inseparable en las clases y en el campo.

A mi familia, por su amor y apoyo constante, celebrando mis logros con tanto orgullo y alegría como si fueran propios.

Este trabajo ha sido financiado parcialmente por el proyecto *"Implementación de tecnología limpias para la exploración y minería sostenible de depósitos de W-Sn-Li en el Macizo Ibérico"*. Ref.TED2021-130440B-I00 . Ministerio de Ciencia e Innovación (MICINN).

## **Resumen**

La contaminación ambiental derivada de los residuos mineros es un problema de primera magnitud a la hora de convertir a la minería en una actividad sostenible. En particular, los relaves mineros, que son los restos de la separación de minerales mediante técnicas como la flotación, pueden constituir una fuente significativa de elementos tóxicos y carcinogénicos, como es el caso del arsénico.

La meteorización y la acción de los agentes geológicos externos al actuar sobre los residuos mineros pueden dar lugar a diferentes y complejos mecanismos de liberación de estos contaminantes medioambientales, por lo que la comprensión de los diferentes procesos es una prioridad en la gestión de dichos residuos o en el diseño de acciones de remediación. El objetivo principal de este trabajo es evaluar el grado de contaminación por arsénico de un residuo minero expuesto a la intemperie, y analizar su impacto medioambiental. Asimismo, se han diseñado diferentes experimentos de tratamiento del residuo para evaluar el potencial de captura del arsénico y discutir las estrategias de remediación adecuadas.

## **Abstract**

Environmental pollution from mining waste is a major problem in making mining a sustainable activity. In particular, mine tailings, which are the remains of mineral separation by techniques such as flotation, can be a significant source of toxic and carcinogenic elements, such as arsenic.

Weathering and the action of external geological agents acting on mining waste can lead to different and complex release mechanisms of these environmental pollutants, so that the understanding of the different processes is a priority in the management of such waste or in the design of remediation actions. The main objective of this work is to evaluate the degree of arsenic contamination of a mining waste exposed to the elements, and to analyse its environmental impact. Furthermore, different waste treatment experiments have been designed to evaluate the potential for arsenic sequestration and to discuss appropriate remediation strategies.

# ÍNDICE

|                                             |    |
|---------------------------------------------|----|
| 1. INTRODUCCIÓN .....                       | 6  |
| 2. OBJETIVOS .....                          | 7  |
| 3. METODOLOGÍA.....                         | 8  |
| 3.1. Caracterización de las muestras: ..... | 12 |
| 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN. ....             | 14 |
| 5. CONCLUSIONES .....                       | 27 |
| 6. BIBLIOGRAFÍA .....                       | 29 |

## 1. INTRODUCCIÓN

La actividad minera conlleva la generación de grandes cantidades de residuos que pueden no llegar a ser gestionados de manera adecuada. Como resultado, se desencadena una extensa contaminación de suelos y sedimentos provocada por metales pesados y elementos traza, que pueden resultar extremadamente perjudiciales (Nordstrom, 1982; Campbell & Nordstrom, 2014).

En este Trabajo de Fin de Grado se ha realizado un análisis de un relave minero procedente de la provincia de Salamanca, que resulta de una flotación de arsenopirita con gasóleo llevada a cabo hace aproximadamente 30 años. La flotación es un método empleado para separar minerales con valor económico de la ganga, se trata de una técnica basada en propiedades superficiales de los propios minerales (Evdokimov & Evdokimov, 2014). La concentración significativa de arsénico procedente de este residuo podría ser considerada como un gran contaminante y generar un impacto ambiental considerable (Nriagu & Pacyna, 1988). Este residuo minero objeto del estudio estaba expuesto al aire libre, sin tratamiento alguno, susceptible a las condiciones meteorológicas habituales, lo que supone un grave problema, ya que al estar expuesto a la intemperie se han podido dar múltiples transformaciones provocadas por la movilización de los metales, que han sido atrapados en las estructuras cristalinas de los minerales que lo componen (Acero et al., 2007).

El arsénico (As) es el vigésimo elemento más común en la corteza terrestre (IARC, 1980). Es un metaloide que aparece de forma natural. Es uno de los principales componentes de más de 245 minerales y se puede hallar en diversas formas, tales como arseniatos, sulfuros, sulfosales, óxidos, silicatos, etc. (Mandal & Suzuki, 2002). Este elemento destaca por ser uno de los más tóxicos y carcinogénicos existentes (Nriagu & Pacyna, 1988, Nriagu et al., 2007). Su distribución varía significativamente en función de la composición geológica del suelo, la geografía y la actividad industrial. Como resultado, la acumulación de residuos que contienen arsénico suponen una amenaza ambiental destacable, especialmente si estos desechos han sido abandonados, debido a se pueden intensificar los riesgos para la salud pública y los ecosistemas terrestres y acuáticos (Singh et al., 2015).

El control del arsénico representa un desafío crucial en la minería actual. Las técnicas industriales para reducir los niveles de arsénico en los desechos incluyen la precipitación de scorodita ( $\text{Fe}^{3+}\text{AsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), además del uso de arsenito de calcio o del trisulfuro de arsénico (Ecometales Ltd). La scorodita se forma a partir de la oxidación de sulfuros de hierro. Es el único residuo arsenical estable y es capaz de mantener el arsénico dentro de su estructura cristalina, reteniéndolo y evitando una posible liberación de arsénico al entorno (Drahota & Filippi, 2009). Se trata de un método de cristalización industrial, relativamente complejo, donde el arsénico queda inmovilizado a partir de un proceso de fijación o encapsulación (Filippou & Demopoulos, 1997).

En este trabajo se estudiará el comportamiento del material obtenido del relave minero realizando experimentos de cristalización de carbonatos y sulfatos,

a partir de soluciones de lixiviado, con el propósito de determinar si estas sustancias son eficaces en la captura e inmovilización del arsénico, contribuyendo así al desarrollo de estrategias para una gestión adecuada de estos residuos.

Con el fin de cubrir diferentes condiciones ambientales se realizaron experimentos de alteración del residuo con agua y diferentes soluciones ácidas tratando de reproducir los procesos observados en la explotación como son la acidificación debida a la oxidación de los sulfuros presentes en el yacimiento. Por otro lado, el uso de soluciones acidificadas pueden acelerar el proceso de liberación de los elementos contaminantes de las fases presentes en el relave, y, por tanto, simularían un escenario sobre cómo se comportaría el residuo bajo condiciones adversas durante un tiempo prolongado.

Por otra parte, se ha elaborado un experimento de evaporación a partir de las soluciones de lixiviado con el fin de analizar los cambios en la composición de los cristales después de una evaporación completa de dichas soluciones.

## **2. OBJETIVOS**

El objetivo principal de este trabajo es determinar el grado de contaminación y evaluar el impacto ambiental que podría ocasionar a lo largo del tiempo si el relave no es tratado. Por otro lado, al tratarse de un residuo minero antiguo es importante comprender el grado de degradación/estabilización de este.

Para ello, se han considerado una serie de objetivos específicos como:

- Monitorizar el comportamiento del relave en diferentes condiciones de acidez ambiental, realizando experimentos de lixiviado para evaluar la cantidad de arsénico que se puede liberar.
- Estudiar los procesos de cristalización a partir de las soluciones de lixiviación utilizando sistemas de carbonatos y sulfatos, con el propósito de evaluar si estas sustancias son eficaces en la captura e inmovilización del arsénico, contribuir así al desarrollo de estrategias para una gestión adecuada de este tipo de residuos.

### 3. METODOLOGÍA

Con el fin de explorar el comportamiento de un relave minero rico en arsénico, se han llevado a cabo una serie de experimentos para evaluar tanto su potencial de liberación, como la capacidad de captación de este contaminante a través de la cristalización de fases de carbonato de calcio, por una parte, y sulfato de calcio por otra. Para ello se han realizado experimentos de cristalización siguiendo dos metodologías diferentes:

- a. Experimentos de cristalización por mezcla de soluciones concentradas en sulfatos y carbonatos a partir de las soluciones de lixiviado de un residuo minero.
- b. Experimentos de cristalización de sales por evaporación de las soluciones de lixiviado de un residuo minero.

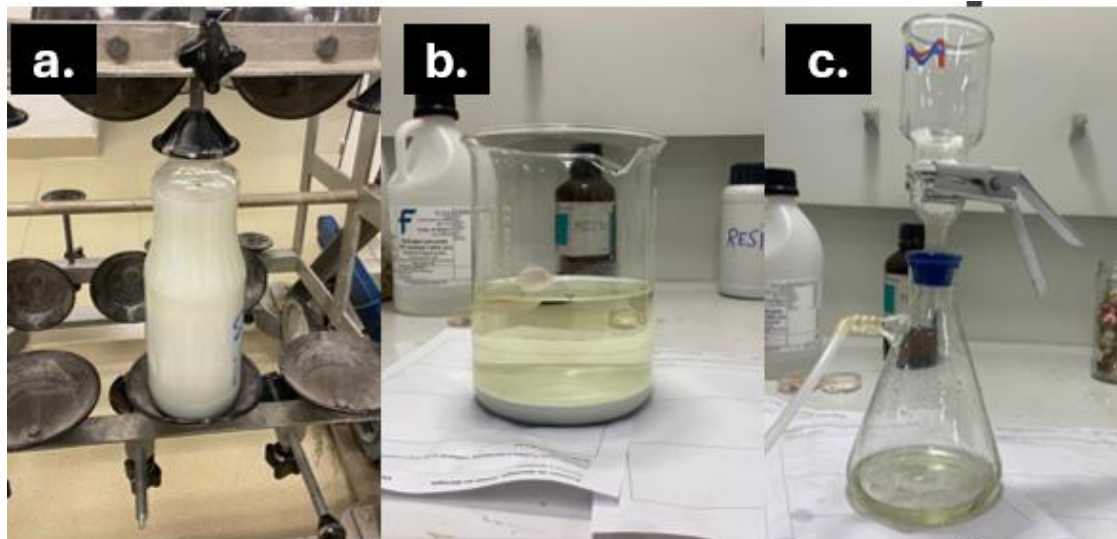
Para evaluar la liberación de arsénico, se prepararon tres soluciones de lixiviado a partir de un residuo minero, utilizando agua, por un lado, y ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , PANREAC, con 95-98% de pureza) por otro, con dos concentraciones del ácido diferentes (1 y 10%) para poder trabajar con diferentes tasas de disolución de la muestra original. Estas soluciones se identifican como lixiviado 1, lixiviado 2 y lixiviado 3, respectivamente.

Para la preparación de las soluciones de lixiviado mencionadas, se establecieron los siguientes procedimientos:

- **Solución de lixiviado 1:** utilizando 1 litro de  $\text{H}_2\text{O}$  desmineralizada y 100 g. del sólido del relave. Al inicio de la interacción, esta solución presentaba un pH de 3.
- **Solución de lixiviado 2:** se utilizaron 990 ml de  $\text{H}_2\text{O}$  desmineralizada y 10 ml de ácido sulfúrico para preparar la solución, y se añadieron 100 gramos del sólido del relave. En este caso, el valor del pH al inicio de la interacción era de 1.
- **Solución de lixiviado 3:** se utilizaron 900 ml de  $\text{H}_2\text{O}$  desmineralizada y 100 ml de ácido sulfúrico para preparar la solución, además de 100 gramos del sólido del relave. Al igual que en caso anterior, el pH al inicio de la interacción era de 1.

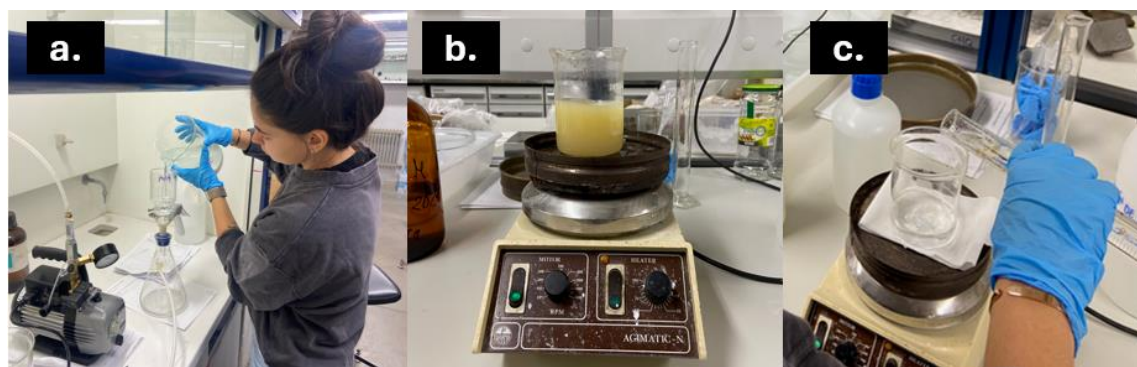
Estas mezclas fueron agitadas mecánicamente durante 24 horas, para obtener una mezcla homogénea (Fig. 1), y facilitar así la disolución de las fases más solubles. Tras esto, las mezclas fueron decantadas durante 72 horas para separar el sólido insoluble de la solución de lixiviado (Fig. 1b). Posteriormente, la parte superior de cada solución fue separada y filtrada mediante un sistema de vacío utilizando filtros de nitrocelulosa Milliopore, con un diámetro de 47mm, y una luz de malla de  $2\mu\text{m}$  (Fig. 2a).

El siguiente paso experimental consistió en preparar las soluciones de mezcla a partir de los lixiviados obtenidos. Para obtener las soluciones de carbonato de sodio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), sulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) y cloruro cálcico ( $\text{CaCl}_2$ ), se utilizaron productos químicos de grado reactivo (ACS). Se prepararon por separado las soluciones de carbonato sódico y sulfato sódico utilizando las soluciones de lixiviado para disolver los reactivos y ajustar las concentraciones a 0,5M en ambos casos. En el caso del cloruro cálcico se utilizó agua.



*Figura 1. (a) Agitador de laboratorio para la producción del lixiviado. (b) Proceso de decantación en el que se ve que la solución adquiere un color amarillento, mientras que la fase sólida se deposita en el fondo del vaso. (c) Sistema de filtración por vacío utilizado.*

Empleando un agitador magnético (Fig. 2b-c), se pasó a mezclar las soluciones de carbonato de sodio y cloruro cálcico, por un lado, y la de sulfato de sodio y cloruro cálcico, por otro. Cada uno de estos experimentos tuvo un tiempo de interacción de 15 minutos.



*Figura 2. (a) Procedimiento de filtrado empleando una bomba de vacío. (b, c): Agitador magnético.*

A continuación, se describen en detalle los procedimientos llevados a cabo para conseguir cada una de las muestras sólidas obtenidas (Fig. 3):

**MCP-1:** Se mezclaron 50 ml de solución de lixiviado 1 ( $[\text{Na}_2\text{CO}_3] = 0,5\text{M}$ ) con 50 ml de la solución de  $\text{CaCl}_2$  (0,5M). En este caso, al mezclar aproximadamente la mitad de la solución de calcio la disolución comenzó a burbujear, volviéndose turbia, y se detuvo el experimento.

**MCP-2:** Se preparó una mezcla de 50 ml de solución de lixiviado 1 ( $[\text{Na}_2\text{SO}_4 = 0,5\text{M}]$ ) con 50 ml de  $\text{CaCl}_2$  (0,5M)

**MCP-3:** Se mezclaron 50 ml de solución de lixiviado 2 ( $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,5\text{M}$ ) con 50 ml de la solución de  $\text{CaCl}_2$  (0,5M).

**MCP-4:** Se combinaron 50 ml de solución de lixiviado 2 ( $[\text{Na}_2\text{CO}_3] = 0,5\text{M}$ ) con 50 ml de la solución de  $\text{CaCl}_2$  (0,5M). La mezcla precipitó antes de lo esperado.

**MCP-5:** Se realizó una mezcla de 50 ml de solución de lixiviado 3 ( $[\text{Na}_2\text{CO}_3] = 0,5\text{M}$ ) con 50 ml de la solución de  $\text{CaCl}_2$  (0,5M). Esta mezcla tuvo un tiempo de cristalización rápido, unos 20 segundos. La muestra experimentó un cambio de color de blanco a un amarillo en alrededor 10 días.

**MCP-6:** Se realizó una mezcla de 50 ml de solución de lixiviado 3 ( $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,5\text{M}$ ) con 50 ml de la solución de  $\text{CaCl}_2$  (0,5M). Esta mezcla tuvo un tiempo de cristalización de unos 10 segundos. Después de dejar secar durante aproximadamente 10 días, esta mezcla cambió a un tono amarillento.

**MCP-7, MCP-8 y MCP-9:** Se obtuvieron muestras de los sólidos restantes de las soluciones de lixiviado 1, 2 y 3.

**MCP-11:** Se mezcló 50 ml de solución de lixiviado 3 ( $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,5\text{M}$ ) con 50 ml de la solución de  $\text{CaCl}_2$  (0,5M). La mezcla se volvió turbia, aunque no reaccionó. No se mezcló  $\text{CaCl}_2$  para evitar cualquier cristalización.



Figura 3. Fotografías de las muestras en placa de Petri tras ser filtradas.

En el caso de los experimentos de cristalización de sales por evaporación se usaron las tres soluciones de lixiviado descritas anteriormente. En este caso, cada solución se colocó en un recipiente abierto, con una lámina de plástico inclinada (Fig. 4 a-b), que se dejó al aire, dentro de una campana de humo, hasta que el líquido se evaporase por completo.

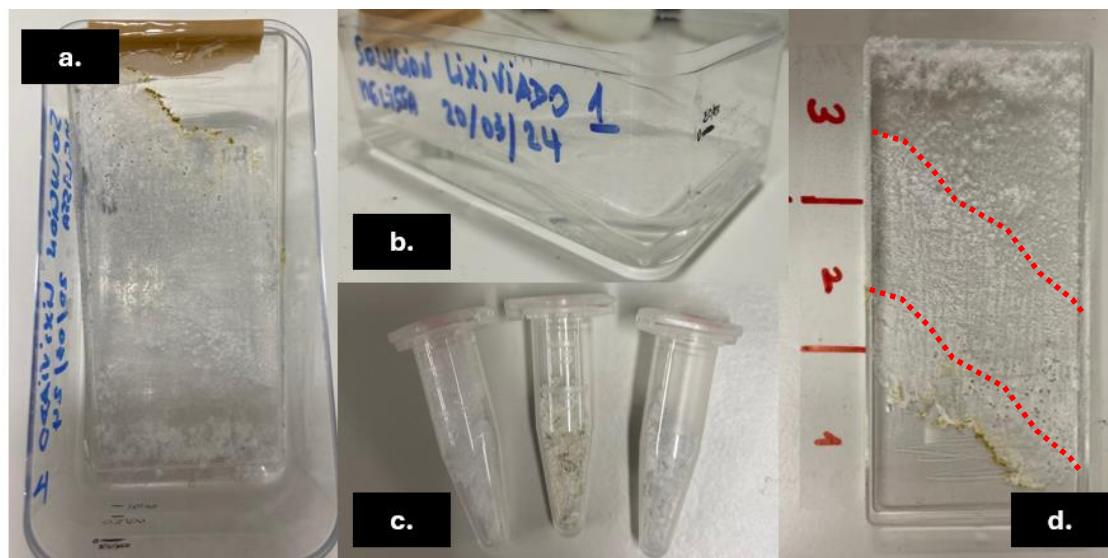


Figura 4. Procedimiento llevado a cabo para realizar el experimento de evaporación. (a) Recipiente abierto con mediciones de nivel marcadas conforme disminuía el nivel del líquido. (b) Lámina de plástico una vez evaporado el líquido al completo. (c) Delimitación de fases. (d) Tubos de ensayo con las sales almacenadas para su posterior análisis.

Durante el experimento se registraron observaciones visuales y mediciones periódicas del nivel de evaporación. Se recolectaron muestras de las distintas fases de evaporación para su análisis posterior, con el fin de estudiar tanto la naturaleza de las sales como posibles tendencias en composicionales.

### **3.1. Caracterización de las muestras:**

Para conocer la naturaleza y composición de las muestras recopiladas en cada experimento, los sólidos fueron analizados a partir de tres técnicas analíticas diferentes: difracción de rayos X (DRX), fluorescencia de rayos X (FRX) y espectrorradiometría visible del infrarrojo cercano y onda corta (VNIR-SWIR). Estas técnicas analíticas son complementarias, ofreciéndonos datos valiosos para la caracterización de la composición mineral y elemental del agregado.

Los análisis de DRX se realizaron con un BRUKER D8 Advance (Fig. 5) del Centro de Asistencia Técnica de Técnicas Geológicas de la Universidad Complutense de Madrid, que utiliza un ánodo de cobre y tiene instalado un detector SOL-X de dispersión de energías y gran área activa para la difracción de rayos X. La geometría de trabajo es Bragg-Brentano. Para el análisis de los datos obtenidos se ha utilizado el software X'Pert High Score Plus (Panalytical) con la base de datos PDF-2.

La técnica de Difracción de Rayos X es empleada para la determinación y análisis de estructuras, así como para la determinación de fases y la cuantificación de materiales cristalinos. Tras el análisis obtenemos un espectro de difracción que representa variaciones de intensidad de la señal frente a diferentes ángulos (2-theta) o espaciado interplanar. Solo aquellos planos cristalinos que cumplen la ley de Bragg difractan y quedan registrados en el espectro. Estos espectros pueden ser interpretados como una huella dactilar de cada estructura cristalina presente en la muestra, por lo que al compararlos con patrones de referencia en situaciones favorables podemos no solo identificar qué fase cristalina tenemos, sino también la proporción de esta en la muestra.

Además, se ha llevado a cabo el análisis semicuantitativo de fases mediante la Relación de Intensidades de Referencia (RIR; Chung, 1974). Este método consiste en comparar las intensidades relativas de un mineral concreto con las de un patrón interno (a menudo corindón,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) generalmente medido en una mezcla 50:50 en peso. Este proceso utiliza los RIR de los diferentes minerales para calcular las concentraciones de cada una de las fases presentes en la muestra. A pesar de ello, este método acumula errores instrumentales y aunque se aproxima bastante a los porcentajes reales, no deja de ser una técnica semicuantitativa.

Por su parte, los análisis de FRX se realizaron usando una sonda portátil X-MET8000 Expert GEO de HITACHI en la UCM (Figura 5), utilizando para la cuantificación la calibración interna del modo “Mining”, optimizado para la semicuantificación de arsénico. La técnica de FRX permite obtener datos sobre la composición química de las muestras.

En este caso, se pretende analizar tanto las muestras originales, como los excedentes de los lixiviados, así como las muestras cristalizadas mediante las diferentes técnicas. Esta técnica analiza el comportamiento de los átomos con la radiación. La radiación de alta energía impulsa a los átomos, desplazando a los electrones de sus orbitales más internos. Posteriormente, durante la relajación del átomo, es decir, cuando los electrones externos ocupan las capas internas, se genera radiación de fluorescencia de rayos X. El campo de aplicación de esta técnica es muy variado y puede utilizarse sobre cualquier elemento de número atómico mayor que 12 (Karathanasis & Hajek, 1983). La técnica de FRX genera resultados de manera rápida, con relativamente alta precisión y con un coste muy bajo.



*Figura 5. Técnicas empleadas en la caracterización de las fases sólidas recopiladas en los diferentes experimentos. Arriba a la izquierda, pistola de FRX (HITACHI). A la derecha el espectrorradiómetro ASD-FieldSpec4Hi-Res. Abajo, el difractómetro BRUKER D8 Advance.*

Además, las muestras obtenidas se analizaron mediante espectrorradiometría VNIR-SWIR mediante un FieldSpec4Hi-Res (Fig. 5), de la marca ASD, disponible en el Servicio General de Preparación de Rocas de Nucleus (USAL).

Esta técnica se basa en la medición y análisis de la radiación espectral en las bandas del Visible (VNIR: Visible and Near Infrared) y el Infrarrojo de Onda Corta (SWIR: Short-Wave Infrared). Los enlaces iónicos en moléculas de H<sub>2</sub>O y en minerales que contienen grupos OH<sup>-</sup> vibran con frecuencias ya determinadas. Cuando la radiación infrarroja que entra resuena con estas frecuencias, la energía es absorbida por el material a la longitud de onda asociada. El espectro de reflectancia resultante exhibe rasgos de absorción en longitudes de onda de enlaces particulares, lo cual facilita la identificación de minerales. La identificación de minerales mediante esta técnica se realiza por comparación entre el espectro adquirido y espectros de referencia agrupados en bases de datos. En este caso, la forma de medida fue utilizando la sonda de contacto y realizando el promedio de tres medidas.

#### **4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.**

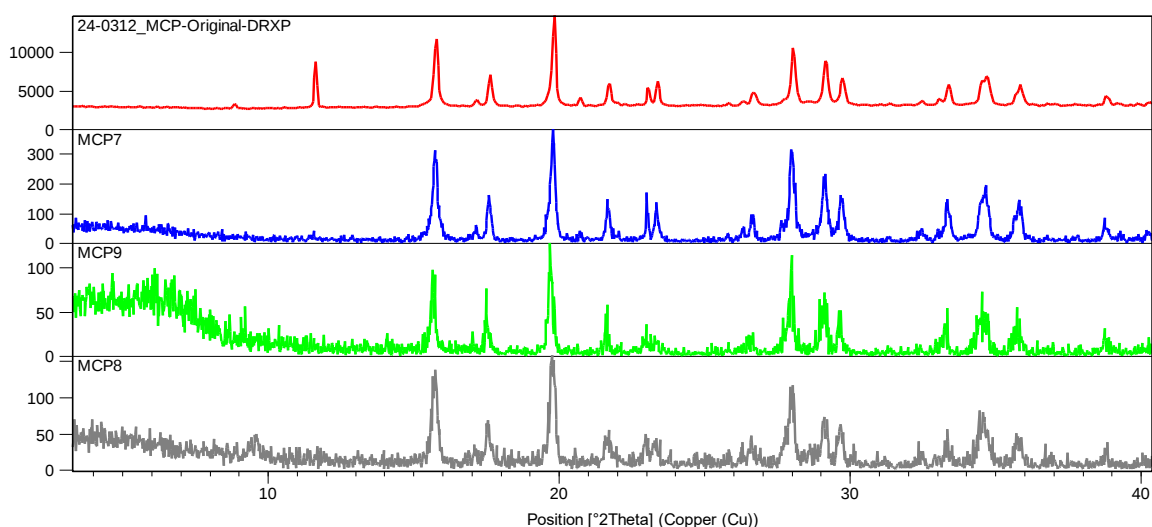
Los resultados obtenidos a partir de las técnicas analíticas se describen a continuación. Para facilitar la exposición de los resultados, se han agrupado las muestras en diferentes categorías: a) lixiviados, b) productos de cristalización a partir de carbonato y sulfato, y c) productos de cristalización mediante experimentos de evaporación.

La Figura 6 muestra el difractograma de la muestra de relave original (MCP-Original) y los difractogramas obtenidos a partir de los sólidos después de los lixiviados en agua, en ácido sulfúrico al 1% y en ácido al 10% (MCP-7 MCP-9 y MCP-8, respectivamente). La identificación de fases minerales permite relacionar la presencia de escorodita, cuarzo, plagioclasa, yeso y hematites, entre otros, típicos de los materiales de relave de la zona (ver Tabla 1). El yeso (CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O) se encuentra tanto en la muestra original (no ha sido tratada) y en la muestra MCP-7 (agua). Al mezclar el yeso con agua, (MCP-7) parte de este se disuelve, liberando iones de calcio (Ca<sup>2+</sup>) y sulfato (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) en la solución. El ácido sulfúrico, en concentraciones como 1% (MCP-9) y 10% (MCP-8), provoca la disolución del yeso. El ácido introduce más H<sup>+</sup> en la solución, lo que facilita dicha disolución.

|              | Bytownita<br>(Ca, Na)(Si, Al) <sub>4</sub> O <sub>8</sub> | Escorodita<br>(Fe <sup>3+</sup> AsO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O) | Yeso<br>(CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O) | Cuarzo<br>(SiO <sub>2</sub> ) | Hematites<br>(Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) |
|--------------|-----------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|-------------------------------|------------------------------------------------|
| MCP-Original | 45                                                        | 35                                                                   | 17                                             | 2                             | -                                              |
| MCP-7        | 56                                                        | 31                                                                   | 10                                             | 3                             | -                                              |
| MCP-9        | 76                                                        | 17                                                                   | -                                              | 4                             | 3                                              |
| MCP-8        | 74                                                        | 16                                                                   | -                                              | 10                            | -                                              |

*Tabla 1. Contenido mineralógico de la muestra original y los sólidos excedentes de los lixiviados mediante la semicuantificación a partir del método RIR de los difractogramas de las muestras.*

Destaca la presencia de hematites (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) en la muestra MCP-9, siendo puntual, sin tener cantidades significativas, según refleja el análisis semicuantitativo. En realidad, la presencia de esta fase minoritaria es completamente razonable, pero en los demás difractogramas no se pudo identificar.

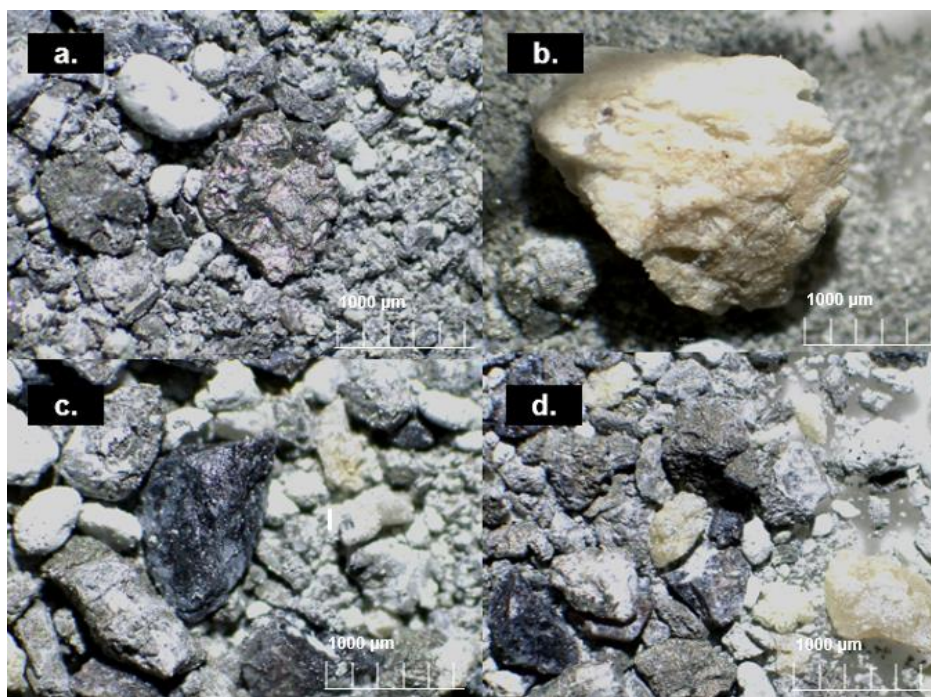


*Figura 6. Patrones de Difracción de Rayos X de las muestras sólidas MCP-Original (rojo), MCP-7 (azul), MCP-9 (verde) y MCP-8 (gris).*

Los difractogramas del grupo de las muestras sólidas recuperadas después del proceso de lixiviado (MCP-7, MCP-8, MCP-9) muestran una gran similitud, presentando las mismas reflexiones, indicando la presencia, en todas las muestras, de escorodita, bytownita y cuarzo. Los análisis cuantitativos de este grupo se encuentran detallados en la Tabla 1.

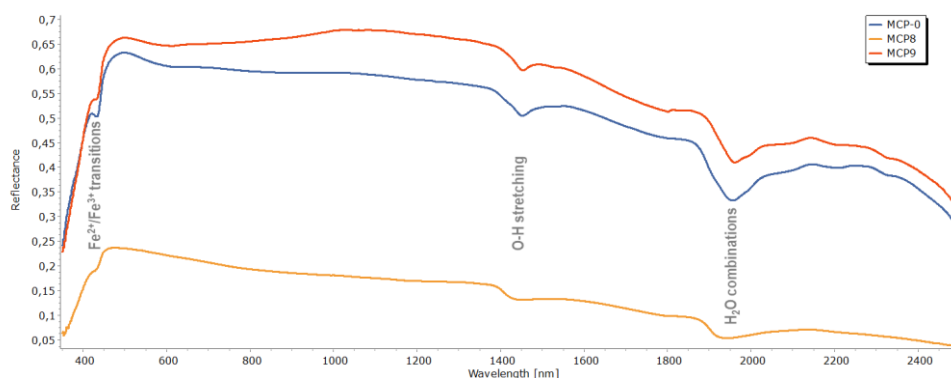
Un análisis visual mediante lupa binocular (MOTIC SMZ-171, acoplada con una cámara digital (Cámara FullHD modelo MOTICAM 1080)) ; Figura 7) permite observar que la muestra de partida contiene, además, fragmentos de pirita que no habían sido detectados a través de la difracción de rayos X.

En la imagen (a) se identifica la presencia de pirita, distinguido por su brillo metálico, y que no se pudo reconocer en los difractogramas. En la imagen (b) se reconoce un cristal de feldespato, evidente por su color blanco a beige y su estructura granosa opaca. En la imagen (c) se distingue un cristal de escorodita, característico por su color azulado, con un ligero matiz oscuro, y su textura rugosa. Finalmente, la imagen (d) revela una mezcla de todos los minerales presentes, incluyendo cuarzo (granos translúcidos claros), pirita y escorodita.



*Figura 7. Fotografías tomadas a partir de la lupa binocular de la muestra de partida.*

Los espectros VNIR-SWIR (Fig. 8) de las muestras indican la presencia de bandas de absorción en longitudes de onda de unos 440 nm, compatibles con la presencia de transiciones de  $\text{Fe}^{+2}$  y  $\text{Fe}^{+3}$  que, sumado a la presencia de agua podría ser compatible con la escorodita.



*Figura 8. Espectros de las muestras MCP-7, MCP-9 y MCP-8.*

Los resultados de FRX de todas las muestras se detallan en la Tabla 2.

| Elemento   | Original | MCP 1  | MCP 4   | MCP 5   | MCP 2   | MCP 3   | MCP 6   |
|------------|----------|--------|---------|---------|---------|---------|---------|
| <b>S</b>   | 16.7064  | 0.0597 | 32.1653 | 32.9298 | 32.6764 | 33.2465 | 30.8402 |
| <b>+/-</b> | 0.1609   | 0.0388 | 0.14    | 0.1405  | 0.138   | 0.1375  | 0.145   |
| <b>Ca</b>  | 1.5291   | 43.521 | 30.385  | 31.146  | 32.8357 | 33.5963 | 25.2549 |
| <b>+/-</b> | 0.0123   | 0.0432 | 0.0453  | 0.046   | 0.047   | 0.0477  | 0.0413  |
| <b>Cr</b>  | 0.022    |        |         | 0.0272  | 0.0203  | 0.0227  |         |
| <b>+/-</b> | 0.004    |        |         | 0.007   | 0.0069  | 0.0067  |         |
| <b>Mn</b>  | 0.0145   | 0.0183 | 0.0042  |         | 0.0062  | 0.004   |         |
| <b>+/-</b> | 0.0031   | 0.0043 | 0.0039  |         | 0.0039  | 0.0039  |         |
| <b>Fe</b>  | 25.4421  | 2.8177 | 0.135   | 0.125   | 0.0756  |         | 0.2239  |
| <b>+/-</b> | 0.0374   | 0.0172 | 0.0046  | 0.0045  | 0.0039  |         | 0.0053  |
| <b>Co</b>  | 0.0076   | 0.0057 | 0.0041  | 0.0041  | 0.0056  |         | 0.0034  |
| <b>+/-</b> | 0.0019   | 0.0019 | 0.0018  | 0.0019  | 0.0019  |         | 0.0017  |
| <b>As</b>  | 27.8047  | 0.0579 | 0.0553  | 0.0895  | 0.0451  | 0.0377  | 0.2268  |
| <b>+/-</b> | 0.0224   | 0.0009 | 0.0008  | 0.001   | 0.0008  | 0.0007  | 0.0015  |
| <b>Sr</b>  | 0.0033   | 0.0438 | 0.0068  | 0.0065  | 0.0051  | 0.008   | 0.0079  |
| <b>+/-</b> | 0.0004   | 0.0004 | 0.0002  | 0.0002  | 0.0002  | 0.0002  | 0.0002  |
| <b>Zr</b>  | 0.0301   |        | 0.0008  | 0.0008  | 0.0009  | 0.001   | 0.0006  |
| <b>+/-</b> | 0.0007   |        | 0.0001  | 0.0002  | 0.0002  | 0.0001  | 0.0001  |
| <b>Cd</b>  | 0.001    | 0.0019 | 0.0015  | 0.003   | 0.0052  | 0.002   | 0.0013  |
| <b>+/-</b> | 0.0017   | 0.0009 | 0.0008  | 0.0009  | 0.0009  | 0.0009  | 0.0008  |
| <b>Sn</b>  | 0.6247   | 0.0145 | 0.0143  | 0.0127  | 0.0148  | 0.0121  | 0.011   |
| <b>+/-</b> | 0.0041   | 0.0013 | 0.0012  | 0.0012  | 0.0012  | 0.0013  | 0.0012  |
| <b>Sb</b>  | 0.0109   | 0.0044 | 0.0041  |         | 0.0052  | 0.0038  | 0.0054  |
| <b>+/-</b> | 0.0028   | 0.0015 | 0.0014  |         | 0.0014  | 0.0014  | 0.0013  |
| <b>Ba</b>  | 0.0401   | 0.017  | 0.0147  |         | 0.0142  | 0.0167  | 0.017   |
| <b>+/-</b> | 0.0099   | 0.0046 | 0.0042  |         | 0.0044  | 0.0044  | 0.0041  |
| <b>W</b>   | 0.5145   | 0.0041 | 0.0033  | 0.005   |         |         | 0.0043  |
| <b>+/-</b> | 0.0069   | 0.0016 | 0.0014  | 0.0014  |         |         | 0.0013  |
| <b>Au</b>  | 0.0353   | 0.0028 |         | 0.0024  | 0.003   | 0.0029  | 0.0029  |
| <b>+/-</b> | 0.0029   | 0.0008 |         | 0.0007  | 0.0007  | 0.0007  | 0.0007  |
| <b>Pb</b>  | 0.0677   | 0.0877 | 0.0027  | 0.0035  | 0.0026  | 0.0028  | 0.0041  |
| <b>+/-</b> | 0.0010   | 0.0014 | 0.0005  | 0.0005  | 0.0005  | 0.0005  | 0.0005  |
| <b>Th</b>  | 0.0009   | 0.0008 | 0.0006  | 0.0006  |         | 0.0007  | 0.0009  |
| <b>+/-</b> | 0.0003   | 0.0003 | 0.0003  | 0.0003  |         | 0.0003  | 0.0002  |
| <b>U</b>   | 0.0019   |        | 0.0007  | 0.0005  | 0.0007  |         |         |
| <b>+/-</b> | 0.0012   | 0.0003 | 0.0003  | 0.0003  | 0.0003  |         |         |

Tabla 2. Resultados de FRX de las muestras sólidas. Los contenidos son en %.

Los difractogramas obtenidos a partir de las muestras derivadas de la mezcla de disoluciones en presencia de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (MCP-1, MCP-4, MCP-5) se muestran en la Figura 9. Los resultados de la identificación de fases mostraron que la muestra MCP-1 consiste en vaterita, mientras que las muestras MCP-4 y MCP-5 están formadas fundamentalmente por yeso.

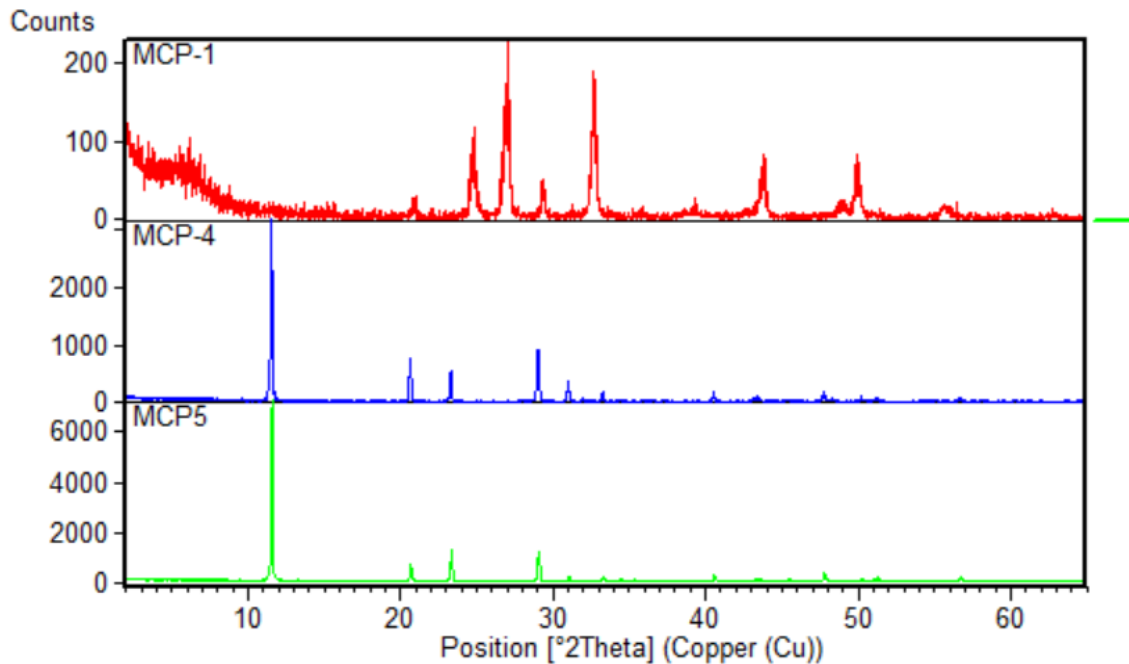


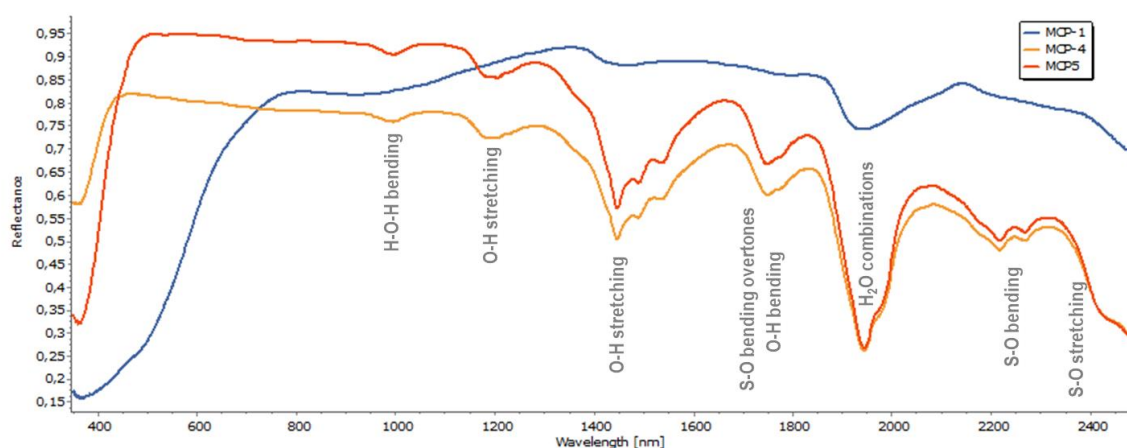
Fig. 9. Difractogramas de las muestras sólidas de las muestras MCP-1 (rojo), MCP-4 (azul), MCP-5 (verde).

A modo de resumen, cuando el lixiviado se realiza con agua, precipita el 100% de vaterita (MCP-1 y sus réplicas), y cuando se realiza con ácido sulfúrico precipita el 100% de yeso (MCP-4 y MCP-5 y sus réplicas). La vaterita es un polimorfo metaestable del carbonato cálcico, y precursor de la calcita. En laboratorio, bajo condiciones de cristalización puras la precipitación del carbonato cálcico incluye una fase inicial con productos metaestables, incluyendo una fase amorfa (ACC) y vaterita, que en poco tiempo se transforman en la fase más estable, que es la calcita (Rodríguez-Blanco et al., 2011). Según investigaciones recientes, la presencia de arsénico, incluso en concentraciones muy bajas, podría inhibir la cristalización de calcita y estabilizar así la vaterita (Morales et al., comunicación personal).

Por otro lado, la presencia de yeso en los experimentos MCP-4 y MCP-5 no es el resultado que, *a priori*, cabría esperar. En realidad, el experimento de precipitación directa por mezcla de soluciones con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  buscaba la precipitación de alguna de las fases de carbonato cálcico. La presencia de yeso en lugar de carbonato cálcico se debe a la baja solubilidad de esta fase con respecto a la solubilidad de la calcita (Reddy & Wang, 1980), lo que hace que

en presencia de azufre disponible (lo que en el caso de las soluciones procedentes del lixiviado ácido se debe al uso del ácido sulfúrico), el yeso tendría una sobresaturación mayor, por lo que la precipitación de vaterita es, si acaso, mínima. Eso sin contar que el pH <2 en estas condiciones dificulta la cristalización de cualquier carbonato, lo que hace pensar que, en estas condiciones, la cantidad de  $\text{CO}_3^{2-}$  disponible no era suficiente para hacer precipitar carbonato.

Los resultados de los análisis mediante espectroscopía IR (VNIR-SWIR) confirman la diferencia entre las muestras dominadas por vaterita y yeso. Los resultados se muestran en la Figura 7.



*Figura 7. Resultados de la espectroscopía VNIR-SWIR sobre las muestras MCP-1, MCP-4 y MCP-5. Los espectros naranja y rojo corresponden al yeso (Harrison, 2012), según la base de datos del USGS (<https://crustal.usgs.gov/speclab/>). En el caso del espectro azul, se corresponde con el espectro de la vaterita.*

Por otra parte, los resultados de FRX se detallan en la Tabla 2. Como se puede apreciar, hay varios aspectos a tener en cuenta. Los elementos mayores corroboran la presencia de vaterita en las muestras MCP-1, por un lado, y yeso en MCP-4 y MCP-5 por otro. En este sentido, cabe destacar el incremento de As que se produce en los sólidos obtenidos a partir del lixiviado en experimentos con soluciones del 10% de ácido. Por otro lado, las concentraciones de algunos elementos como Fe, Pb, Sn, Sr o Co se ven favorecidas en la precipitación de vaterita, mientras que Cd o W, se incorporan en mayor concentración en el yeso que ha cristalizado en las condiciones más ácidas.

En el caso de los experimentos consistentes en precipitación directa por mezcla de disoluciones de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y  $\text{CaCl}_2$ , los resultados son más homogéneos que en el caso anterior. Los difractogramas de las muestras obtenidas (MCP-2, MCP-3, MCP-6) se muestran en la Figura 9.

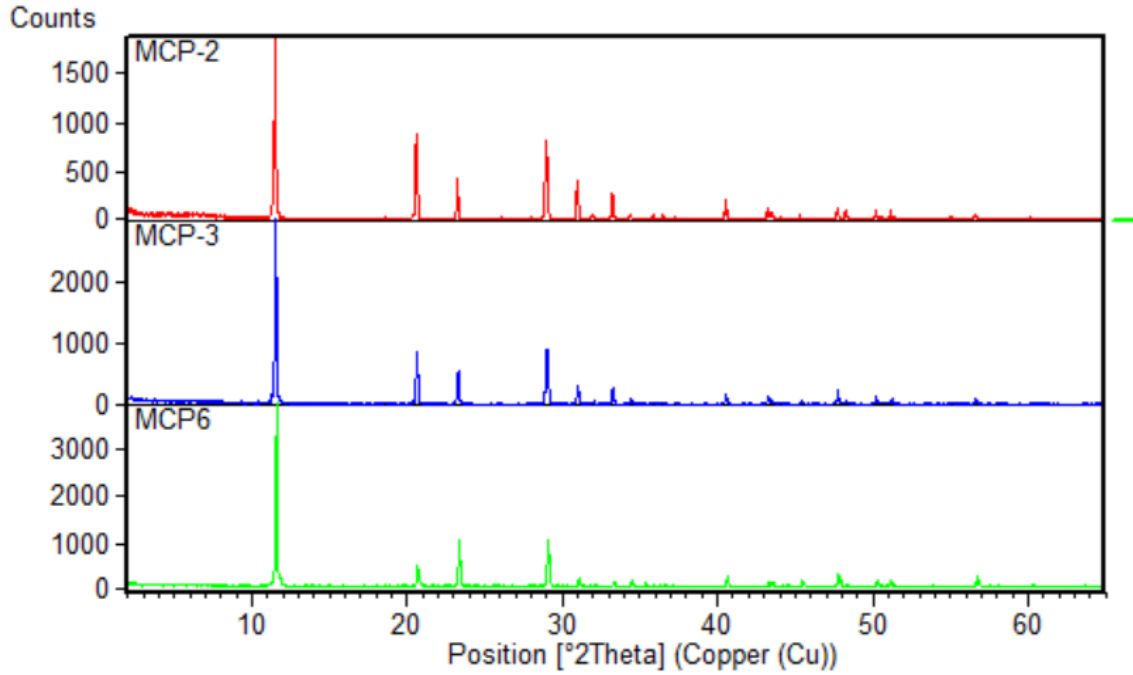


Figura 9. Patrones de Difracción de Rayos X de las muestras de precipitación directa por medio de mezcla de soluciones de sulfato y calcio, MCP-2 (rojo), MCP-3 (azul) y MCP-6 (verde)).

Como se puede apreciar, todos los difractogramas presentan los mismos picos, siendo las variaciones en las intensidades relativas probablemente un efecto de orientación preferente de los cristales. El análisis de los espectros de difracción indica que el yeso es la única fase presente en todos los casos (MCP-2, MCP-3 y MCP-6, y sus réplicas). De manera paralela, los datos del análisis mediante espectroscopía IR (VNIR-SWIR) confirman la presencia de bandas de absorción compatibles con el yeso (Fig. 10) (Kokali et al., 2017).

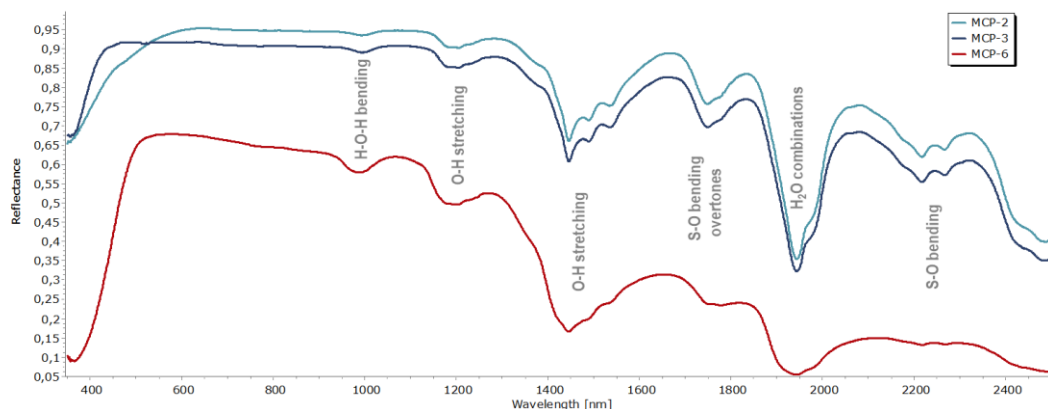


Figura 10. Espectros de absorción tomados sobre las muestras MCP-2, MCP-3 y MCP-6.

En este caso, la composición elemental tras los análisis de FRX (ver Tabla 2) muestran que los yesos que precipitan en condiciones más ácidas incorporan una cantidad mayor de elementos como el As, Sr, Fe, Nb, Ba, Pb, entre otros. Al contrario, los yesos que cristalizan a partir del lixiviado en agua concentran elementos como Cd, Sn, Au, entre otros.

Algunas de estas tendencias son opuestas entre carbonatos y sulfatos de calcio. Por ejemplo, en el caso del Sr, es posible observar que, bajo condiciones similares, la vaterita es capaz de incorporar más Sr que cualquier yeso. Este es un fenómeno conocido que, de hecho, se emplea en la monitorización de residuos radiactivos. Se basa en que, durante su precipitación, la calcita es capaz de secuestrar cantidades moderadas de uno de los isótopos radioactivos de Sr ( $^{90}\text{Sr}^{2+}$ ), por lo que su análisis se puede emplear por ejemplo en el estudio de la movilidad de radionucleidos en aguas subterráneas para controlar la radiotoxicidad en humanos (Littlewood et al., 2017). En el caso del arsénico, bajo condiciones de pH ácido y en presencia de hierro, existe una tendencia a ser retenido en sulfatos (jarosita y schwertmannita, sobre todo) en concentraciones más altas que las que se alcanzan en este trabajo (Campbell & Nordstrom, 2014)

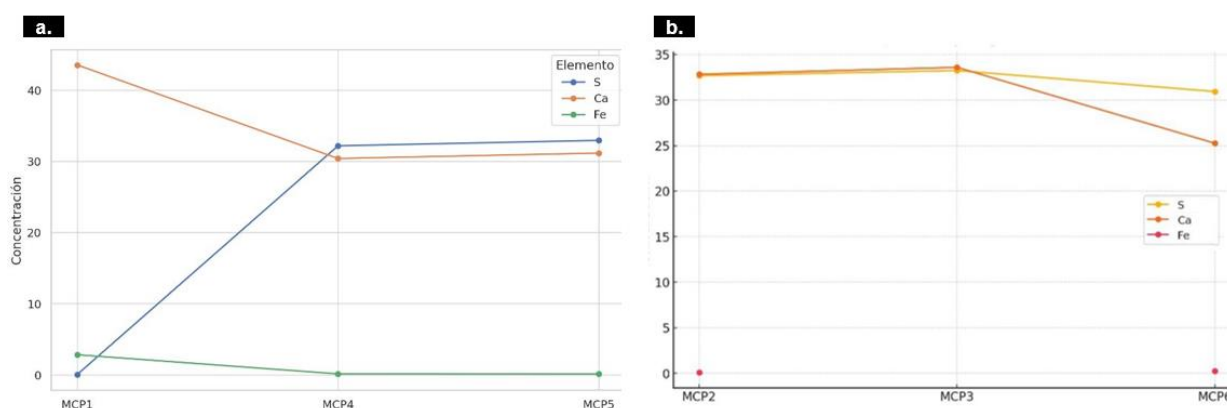


Figura 11. (a-b) Gráfico de líneas que representa las concentraciones de los elementos S, Ca, F de las muestras MCP-1, MCP-4, MCP-5 (carbonatos) y MCP-2, MCP-3 y MCP-6 (sulfatos), respectivamente.

En los gráficos (a-b) se muestra la concentración de Ca, Fe y S de las muestras a partir de carbonato (a) y de sulfato (b).

Las muestras con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , presentan concentraciones más bajas de azufre (S), mientras que las muestras con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , tienen concentraciones más altas de S. Por tanto, cuando se usa  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  en lugar de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , la reacción principal involucra la formación de carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ), lo cual no aporta sulfatos, y eso explicaría la concentración más baja.

En ambas series se muestra una tendencia decreciente de calcio (Ca), esto puede ser debido a que en aquellas muestras realizadas con las soluciones de lixiviado 2 y 3, el calcio precipita como sulfato de calcio, (yeso). Ambas series presentan una concentración de hierro (Fe) baja.

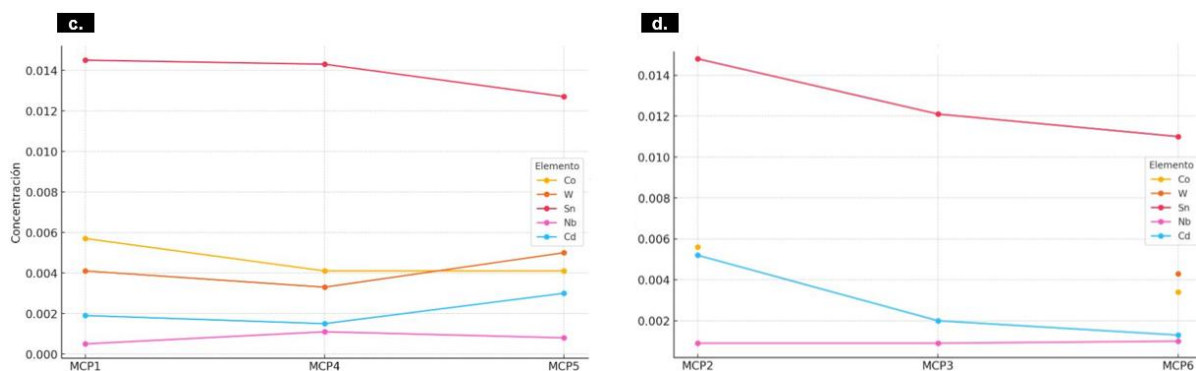


Figura 12. (c-d) Representación de las diferentes concentraciones de los elementos Co, W, Sn, Nb y Cd de las muestras MCP-1, MCP-4, MCP-5 y MCP-2, MCP-3 y MCP-6. Se han seleccionado estos elementos porque son aquellos que presentan cantidades significativas en las muestras según se detalla en la Tabla 2.

En el gráfico de las muestras MCP-1, MCP-4 y MCP-5 (c), el estaño (Sn) muestra concentraciones relativamente altas, y, por tanto, se incorpora eficientemente en el precipitado de carbonato. El resto de los elementos (W, Cd, Nb, Co) están presentes en menores concentraciones, lo cual podría deberse a su solubilidad limitada en las condiciones de precipitación del carbonato.

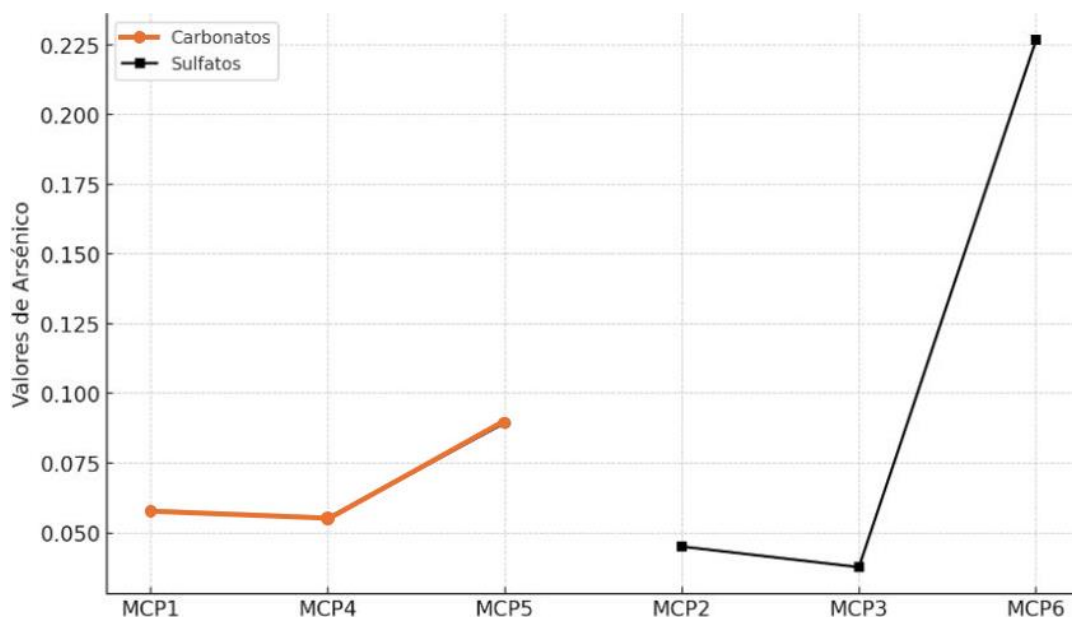


Figura 13. Representación gráfica de la concentración de As en las muestras MCP-1 a MCP-6.

Los resultados de las muestras MCP-2, MCP-3 y MCP-6 (d), reflejan una concentración del estaño (Sn) variable entre las diferentes muestras, siendo más alta en MCP-2. Esto sugiere que el estaño se incorpora de manera efectiva en las condiciones de precipitación de sulfatos, aunque en menor cantidad que en

el caso de los carbonatos. La ausencia de datos para W en MCP-2 y MCP-3 y para Co en MCP-3 refleja que estos elementos no se incorporan significativamente.

En las muestras con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (MCP-1, MCP-4 y MCP-5), las fases resultantes (vaterita y yeso, según las condiciones), atrapan arsénico, dando lugar a concentraciones de arsénico relativamente bajas en comparación con la muestra original. No obstante, esto solo ocurre en aquellas muestras donde el lixiviado es neutro o con una baja acidez (MCP-1, MCP-4) (Tabla 2). Sin embargo, cuando el lixiviado se hace en condiciones más ácidas (MCP-5 y MCP-6), este elemento se incorpora en mayor cantidad en las fases cristalizadas. Esto podría ser porque el arsénico se libera mejor en medios ácidos (Harvey et al., 2006).

En las muestras con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , cristalizadas a partir de agua o de solución ácida al 1% (MCP-2, MCP-3), las concentraciones de arsénico en los sólidos son menores que en las muestras con carbonatos. No obstante, cuando el lixiviado se realiza en condiciones más ácidas (MCP-5 y MCP-6) la concentración de As en los cristales de yeso es muy superior, sugiriendo que los sulfatos pueden ser más efectivos en la remoción de As en condiciones ácidas.

En el caso de MCP-5, la cantidad sería inferior, ya que la cantidad de azufre actuaría como factor limitante en la reacción, y en ese caso estaría ligado a la concentración del azufre en el ácido sulfúrico empleado. Sin embargo, cuando al añadir  $\text{SO}_4^{2-}$  como reactivo, la cantidad de As que se incorpora al yeso es unas 5 veces mayor. La incorporación de arsénico en la estructura del yeso fue estudiada anteriormente por autores como Zhang et al. (2015)

Esto indicaría que cuando el As se encuentra disponible en disolución, las distintas fases de carbonatos y sulfatos pueden incorporar este elemento en su estructura cristalina. En este caso, dada la estabilidad de la scorodita, la cantidad de As liberado es muy reducida, y no se ha podido establecer una tasa de incorporación en dichas fases. Para ello, habría que determinar cuál es la cantidad que se incorpora en el sólido frente a la cantidad disponible en la solución.

Si en las muestras se hubiese encontrado arsenopirita, como se pensaba inicialmente, este relave se hubiese considerado como un residuo mineral altamente contaminante, dado que la exposición ambiental prolongada de arsenopirita da lugar a procesos de oxidación que liberan arsénico en forma de iones solubles en agua (Nriagu et al., 2007; Nordstrom, 2008). Sin embargo, al haber scorodita, el arsénico se encontraría en una fase cristalina mucho más estable, por lo que la movilidad de este elemento es muy baja. Esto indica que, en la actualidad, el relave es muy estable en términos geoquímicos y no libera arsénico, por lo que su peligrosidad en este aspecto es muy baja.

La ausencia de arsenopirita en el residuo minero plantea cuestiones relevantes desde el punto de vista de la estabilización de este tipo de residuos. No hay evidencias de que el relave estudiado haya sido tratado para favorecer

su estabilización. De hecho, los procedimientos de cristalización de escorodita en los años (1980s) en los que había actividad en la explotación minera consistían fundamentalmente en mezclar los lixiviados de As con  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  a temperaturas próximas a  $160^\circ\text{C}$  (Dutrizac & Jambor, 1988), no existiendo evidencias de dicho tratamiento *in situ*. Existen en la actualidad tratamientos alternativos para conseguir escorodita que incluyen la cristalización hidrotermal en autoclave (Ruonala et al., 2009). La posibilidad de que el proceso de estabilización natural por formación de escorodita durante décadas es una posibilidad que debe evaluarse en el futuro con nuevos experimentos.

En cuanto a los resultados de DRX de las fases de sales obtenidas mediante evaporación de las soluciones de lixiviado se muestran en la Figura 11 han sido analizadas con las mismas técnicas.

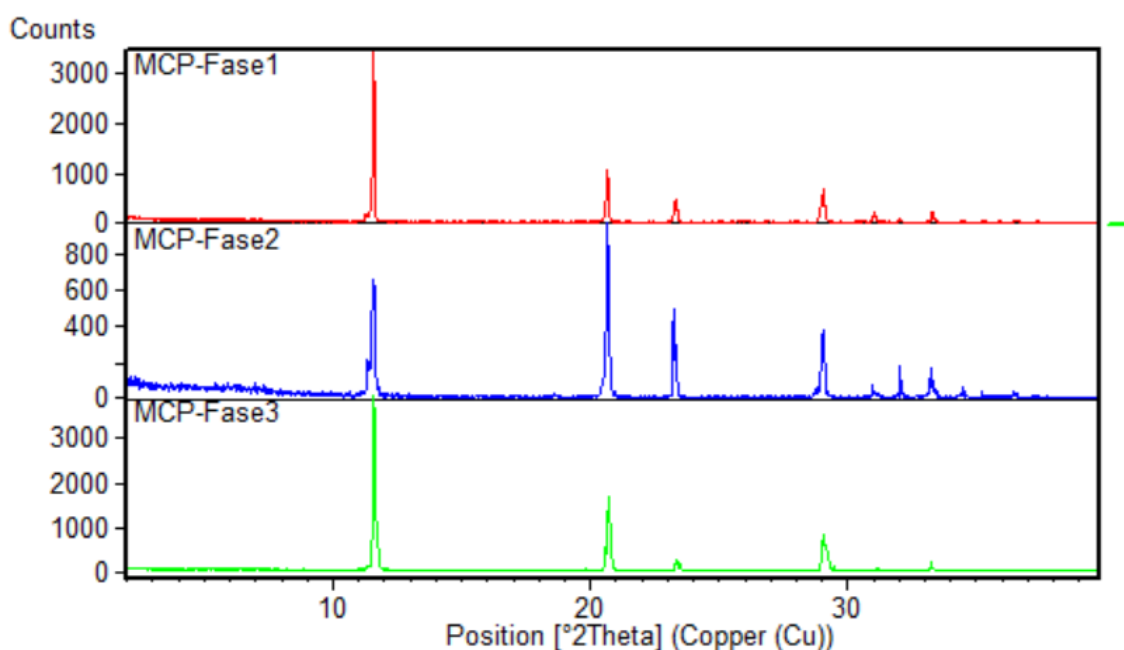


Figura 14. Difractogramas de las fases de evaporación de sales del lixiviado 1. Fase 1 (rojo), Fase 2 (azul) y Fase 3 (verde)

Se puede observar que todos los difractogramas exhiben picos o reflexiones idénticos. Estas reflexiones son indicativas de la presencia de yeso. El análisis semicuantitativo realizado en estos experimentos es definitivo: en todos los casos (fase 1, fase 2 y fase 3), en todas las fases precipita el 100% de yeso. Los resultados de FRX de las sales obtenidas mediante estos experimentos se muestra en la Tabla 3.

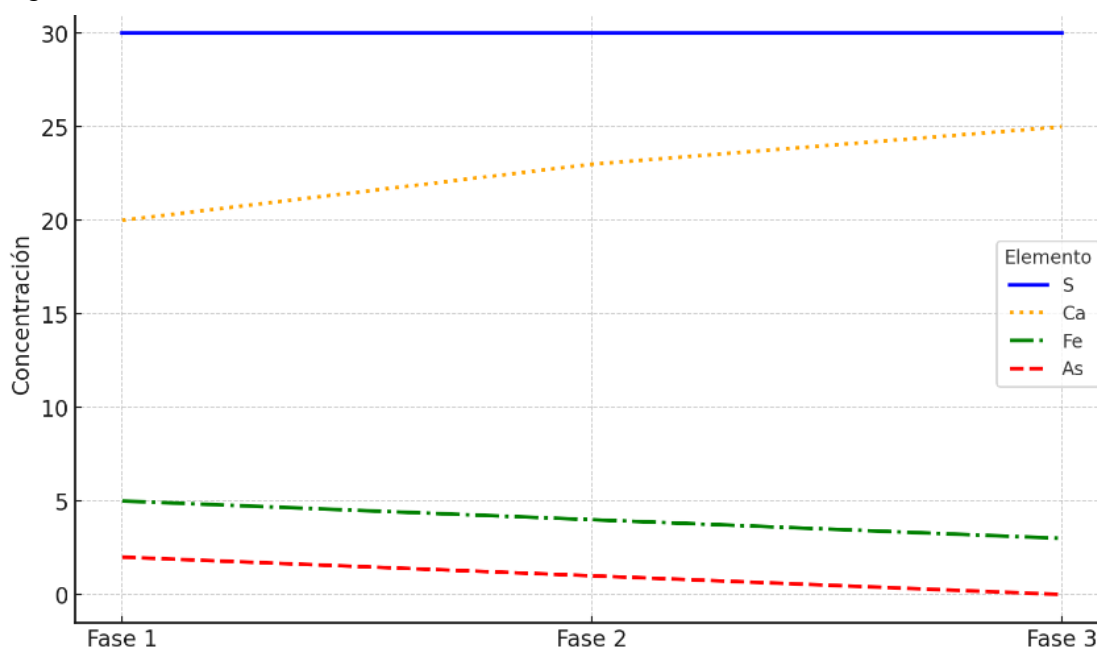
| Elemento         | FASE 1                   | FASE 2                   | FASE 3                   |
|------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| <b>S</b><br>+/-  | <b>30,1286</b><br>0,1464 | <b>32,0811</b><br>0,1418 | <b>31,7821</b><br>0,1404 |
| <b>Ca</b><br>+/- | <b>20,7786</b><br>0,0377 | <b>27,9293</b><br>0,0436 | <b>29,0911</b><br>0,0442 |
| <b>Mn</b><br>+/- | <b>0,0254</b><br>0,0037  | <b>0,0116</b><br>0,0039  | <b>0,0095</b><br>0,0038  |
| <b>Fe</b><br>+/- | <b>4,0339</b><br>0,0192  | <b>1,3973</b><br>0,0122  | <b>0,357</b><br>0,0066   |
| <b>Co</b><br>+/- | <b>0,0082</b><br>0,0017  |                          |                          |
| <b>As</b><br>+/- | <b>0,142</b><br>0,0012   | <b>0,0497</b><br>0,0008  | <b>0,0863</b><br>0,001   |
| <b>Sr</b><br>+/- | <b>0,0369</b><br>0,0004  | <b>0,0306</b><br>0,0004  | <b>0,0093</b><br>0,0002  |
| <b>Zr</b><br>+/- | <b>0,0009</b><br>0,0002  |                          | <b>0,0009</b><br>0,0001  |
| <b>Nb</b><br>+/- | <b>0,0008</b><br>0,0002  |                          | <b>0,0008</b><br>0,0002  |
| <b>Mo</b><br>+/- | <b>0,0009</b><br>0,0003  | <b>0,0009</b><br>0,0003  | <b>0,0007</b><br>0,0003  |
| <b>Cd</b><br>+/- | <b>0,0038</b><br>0,0008  | <b>0,0044</b><br>0,0008  | <b>0,0025</b><br>0,0008  |
| <b>Sn</b><br>+/- | <b>0,0089</b><br>0,0012  | <b>0,011</b><br>0,0012   | <b>0,0121</b><br>0,0012  |
| <b>Sb</b><br>+/- | <b>0,0039</b><br>0,0014  | <b>0,0054</b><br>0,0014  | <b>0,0059</b><br>0,0014  |
| <b>Ba</b><br>+/- | <b>0,0163</b><br>0,0043  | <b>0,0149</b><br>0,0043  | <b>0,0145</b><br>0,0042  |
| <b>W</b><br>+/-  | <b>0,0041</b><br>0,0016  | <b>0,0041</b><br>0,0015  | <b>0,0026</b><br>0,0014  |
| <b>Au</b><br>+/- |                          | <b>0,0035</b><br>0,0007  | <b>0,0021</b><br>0,0007  |
| <b>Pb</b><br>+/- | <b>0,0614</b><br>0,0011  | <b>0,0513</b><br>0,001   | <b>0,0222</b><br>0,0008  |

*Tabla 3. Resultados de FRX de las fases de sales por evaporación.*

Los resultados de la evaporación de las sales realizadas con las soluciones de lixiviado 2 y 3 (ácido 1% y 10%, respectivamente) no están disponibles, ya que en el momento de redactar esta memoria no se han evaporado completamente a pesar de llevar en marcha aproximadamente 3 meses. Esto puede deberse a que el ácido sulfúrico no es un compuesto volátil, presenta un punto de ebullición alto, una densidad elevada y una tendencia a formar enlaces de hidrogeno, que se relaciona con una viscosidad significativa, por tanto, presenta una tasa de evaporación baja. Además, en una solución ácida hay una mayor concentración de iones  $H^+$ . Estos iones interactúan con las moléculas de agua a través de enlaces de hidrógeno y fuerzas electrostáticas, lo que dificulta que las moléculas de agua se liberen en forma de vapor (Haynes, 2016).

Se ha observado que, al estar en un medio ácido, los cristales que van apareciendo se disuelven al manipularlas a temperatura ambiente, y no llegan a solidificar. Se intentó estabilizar las muestras sometiéndolas a una temperatura de  $50^{\circ}C$  en una estufa durante más de 96 horas, pero este procedimiento no fue exitoso, generando una pasta endurecida pero poco cristalina.

*Figura 14. Distribución de elementos en las diferentes fases de cristalización durante la*



*evaporación de la solución de lixiviado con agua.*

Durante el experimento, la solución se evaporó, formando cristales que luego se dividieron en tres fases (Fase 1, Fase 2 y Fase 3) y se analizaron por separado para determinar la concentración de elementos químicos. En la Figura 14 aparecen los elementos con concentraciones más significativas.

La concentración de azufre (S) se mantiene constante en todas las fases (alrededor del 30%). Esto indica que el azufre cristalizó de manera uniforme durante todo el experimento de evaporación.

El calcio aumenta gradualmente, desde un 20% en la Fase 1 a 27% en la Fase 3. De manera que el calcio permaneció en la solución más tiempo, y se concentró en las últimas etapas del experimento. La concentración de hierro (Fe) disminuye gradualmente, de manera que tiende a incorporarse rápidamente en las primeras fases. La concentración de arsénico (As) en las sales que cristalizaron en primer lugar (0,14%) y su posterior disminución, indicaría que la mayor parte del As se incorporó en la primera fase, igual que el Fe.

Sin embargo, la variación en la composición de calcio en las sales y la evolución en la intensidad relativa de los picos de los difractogramas obtenidos a partir de ellas, podría indicar la evolución en la cristalización de las sales, y que podrían ser no solo yeso. Para comprender este fenómeno habría que realizar más experimentos en esta línea, y escalar más el experimento para poder obtener una cantidad mayor de sólido (cantidad mínima analizable) y poder establecer una mayor diferencia entre fases.

## **5. CONCLUSIONES**

Se ha llevado a cabo el estudio de un residuo minero procedente de un relave antiguo (1980s) generado por flotación de arsenopirita en gasóleo, expuesto a la intemperie desde entonces. El estudio buscaba caracterizar la composición de este y el grado de disponibilidad de As mediante diversos experimentos de lixiviación que simulan condiciones ambientales plausibles en el entorno de la explotación (distintos grados de acidificación de los fluidos). Los resultados han puesto de manifiesto que:

- Pese a la elevada concentración de arsénico en el relave minero, su disponibilidad es muy baja al encontrarse retenido en fases minerales poco solubles (p.e. escorodita). En consecuencia, el As presenta una baja movilidad, reduciendo significativamente la posibilidad de contaminar y el residuo presenta un riesgo ambiental muy bajo en cuanto a la liberación del As.
- Los resultados de cristalización de carbonatos y sulfatos de calcio en presencia de arsénico revelan la posibilidad de incorporar pequeñas concentraciones de este contaminante en aquellas fases. Dicha incorporación podría favorecer la estabilización de algunas fases minerales, como es el caso de los vaterita.

- La composición química del relave en su estado actual refleja las características de un residuo minero que ha sido sometido a tratamiento con el fin de evitar una posible contaminación, sin embargo, no existe evidencia alguna de que este proceso haya sido realizado a lo largo de estos años, por lo que es razonable asumir que se trata de un proceso de estabilización/remediación natural que deberá ser investigado en el futuro.
- Los resultados de este trabajo ponen de manifiesto que la evaluación de los residuos mineros debe realizarse en profundidad para diferenciar residuos potencialmente activos y pasivos incluyendo no solo estudios de composición elemental de elementos tóxicos como el As, relativamente frecuentes en la actualidad, sino también la determinación del estado en el que dichos elementos tóxicos se encuentran en el residuo minero, para lo cual es fundamental incorporar determinaciones de las fases minerales y evaluar experimentalmente su estabilidad.

## 6. BIBLIOGRAFÍA

1. Acero, P., Ayora, C., Cama, J., & Carrera, J. (2007). Weathering of pyritic tailings in unsaturated columns: experimental and reactive transport modeling. In IMWA Symposium.
2. Campbell, K. M., & Nordstrom, D. K. (2014). Arsenic speciation and sorption in natural environments. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 79(1), 185-216.
3. Chung, F.H. (1974). Quantitative Interpretation of X-ray Diffraction Patterns. I. Matrix-flushing method of quantitative multi-component analysis. *J. Appl. Crystallogr.* 7, 519–525.
4. Drahota, P., & Filippi, M. (2009). Secondary arsenic minerals in the environment: a review. *Environment international*, 35(8), 1243-1255.
5. Evdokimov, S. I., & Evdokimov, V. S. (2014). Metal recovery from old tailings. *Journal of Mining Science*, 50(4), 800-808.
6. Dutrizac, J. E., & Jambor, J. L. (1988). The synthesis of crystalline scorodite,  $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . *Hydrometallurgy*, 19(3), 377-384.
7. Filippou, D., & Demopoulos, G. P. (1997). Arsenic immobilization by controlled scorodite precipitation. *Jom*, 49, 52-55.
8. Haynes, W. M. (Ed.). (2016). *CRC handbook of chemistry and physics*. CRC Press.
- Harvey, M. C., Schreiber, M. E., Rimstidt, J. D., & Griffith, M. M. (2006). Scorodite dissolution kinetics: implications for arsenic release. *Environmental science & technology*, 40(21), 6709-6714.
9. Nordstrom, K. D. (1982). Aqueous pyrite oxidation and the consequent formation of secondary iron minerals. *Acid sulfate weathering*, 10, 37-56.
10. Littlewood, J. L., Shaw, S., Peacock, C. L., Bots, P., Trivedi, D., & Burke, I. T. (2017). Mechanism of enhanced strontium uptake into calcite via an amorphous calcium carbonate crystallization pathway. *Crystal Growth & Design*, 17(3), 1214-1223.
11. Mandal, B. K., & Suzuki, K. T. (2002). Arsenic round the world: a review. *Talanta*, 58(1), 201-235.
12. Nriagu, J. O., Pacyna, J. M. (1988) Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils with trace metals. *Nature* 333, 134–139. DOI: 10.1038/333134a0.

13. Nriagu, J. O., Bhattacharya, P., Mukherjee, A. B., Bundschuh, J., Zevenhoven, R., & Loeppert, R. H. (2007). Arsenic in soil and groundwater: an overview. *Trace Metals and other Contaminants in the Environment*, 9, 3-60.
14. Reddy, M. M., & Wang, K. K. (1980). Crystallization of calcium carbonate in the presence of metal ions: I. Inhibition by magnesium ion at pH 8.8 and 25 C. *Journal of Crystal Growth*, 50(2), 470-480.
15. Rodríguez-Blanco, J. D., Shaw, S., & Benning, L. G. (2011). The kinetics and mechanisms of amorphous calcium carbonate (ACC) crystallization to calcite, via vaterite. *Nanoscale*, 3(1), 265-271.
16. Ruonala, M., Leppinen, J. & Miettinen, V. (2009) Method for removing arsenic in the form of scorodite. Patente Europea cód. ES2696988T3. Disponible en el siguiente enlace.
17. Singh, R., Singh, S., Parihar, P., Singh, V. P., & Prasad, S. M. (2015). Arsenic contamination, consequences and remediation techniques: a review. *Ecotoxicology and environmental safety*, 112, 247-270.
18. Karathanasis, A. D., & Hajek, B. F. (1983). Transformation of smectite to kaolinite in naturally acid soil systems: Structural and thermodynamic considerations. *Soil Science Society of America Journal*, 47(1), 158-163.
19. Kokaly, R.F., Clark, R.N., Swayze, G.A., Livo, K.E., Hoefen, T.M., Pearson, N.C., Wise, R.A., Benzel, W.M., Lowers, H.A., Driscoll, R.L., and Klein, A.J., 2017, USGS Spectral Library Version 7: U.S. Geological Survey Data Series 1035, 61 p.,
20. Zhang, D., Yuan, Z., Wang, S., Jia, Y., & Demopoulos, G. P. (2015). Incorporation of arsenic into gypsum: Relevant to arsenic removal and immobilization process in hydrometallurgical industry. *Journal of Hazardous Materials*, 300, 272–280. doi:10.1016/j.jhazmat.2015.07.015

### **Webgrafía:**

<https://ecometales.cl/ecometales/noticias/arsenico/tratamiento-y-disposicion-del-arsenico-en-mineria>

<https://www.mindat.org/>

<https://www.cna-spectroscopy.ca/mindatabase>

<https://crustal.usgs.gov/speclab/QueryAll07a.php>

<https://rruff.info/>

<https://www.atsdr.cdc.gov/>

