

XIV. ENSAYO DE EVOLUCIÓN HIDROQUÍMICA ASOCIADA A UN INCREMENTO DE pH: INTRODUCCIÓN DE ALCALINIDAD AL SISTEMA

El objetivo del ensayo es conocer como evoluciona la cantidad y naturaleza de los sólidos disueltos en el lago minero al introducir paulatinamente alcalinidad en el sistema. El ensayo permitirá conocer a que pH empieza a reducirse la concentración de los metales disueltos, y mediante los índices de saturación, calculados con PHREEQC, de las diferentes fases minerales, conocer si los metales están precipitando como fase mineral propia o por algún mecanismo de adsorción/absorción en los precipitados de otros metales.

El experimento consistió en tomar agua de la corta de Aznalcóllar (antes de iniciarse el vertido de la escombrera de pirita, noviembre 2005), e ir subiendo el pH en intervalos de medio punto desde el pH inicial (4,6) hasta un pH final de 8,5, se determinó finalizar en este pH por su similitud al pH alcanzado en las medidas de acidez. Tras la subida de cada intervalo de pH, se tomó una muestra de agua para su análisis, y así determinar los elementos que se mantienen disueltos o los que precipitan formando fase mineral propia o son arrastrados por los precipitados.

Los resultados analíticos obtenidos en cada intervalo de pH de este experimento, se tienen en la Tabla 14.1.

Muestra	pH	elementos mayoritarios								elementos traza				
		K	Mg	Ca	Fe	Al	Mn	Cu	Zn	Ni	Cd	Co	Pb	U
		mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
AZ-4,6-CN	4,6	17,5	1.163	527	0,56	86,8	190	36,2	830	2.282	1.638	3.898	466	36,7
AZ-5-CN	5	17,5	1.170	525	0,12	16,8	189	27,4	818	2.100	1.638	3.898	379	27,4
AZ-5,5-CN	5,5	16,4	1.197	527	<0,2	3,27	184	7,74	734	2.078	1.638	3.898	240	7,7
AZ-6-CN	6	16,4	1.170	524	<0,2	0,71	177	0,98	580	1.790	1.599	3.729	154	4
AZ-6,5-CN	6,5	16,3	1.170	534	<0,2	0,28	174	0,22	411	1.432	1.569	3.578	61,2	4
AZ-7-CN	7	16,2	1.198	531	<0,2	0,27	169	0,11	295	1.332	1.518	3.292	50,5	4
AZ-7,5-CN	7,5	16,6	1.173	531	<0,2	0,27	143	0,04	22,7	201	1.181	1.085	16,8	4
AZ-8-CN	8	16,4	1.136	511	<0,2	0,27	124	0,02	2,11	25	685	121	7,09	4
AZ-8,5-CN	8,5	16,6	1.090	511	<0,2	0,27	92,9	0,02	0,62	11	474	38	18,4	4

Tabla 14.1. Composición química del agua de la corta (noviembre-2005) según se introduce, mediante adición de NaOH 2M, alcalinidad al sistema.

El volumen de agua que se empleó en cada subida de pH fue de 400 ml. Se utilizó una solución de NaOH 2M, como aporte de alcalinidad. Tras alcanzar el pH deseado se tomó una muestra de 125 ml, filtrando a 0,45µm y acidulándose con HNO₃.

Los elementos disueltos pueden desaparecer de la solución por diferentes procesos: i) mediante la hidrólisis y su consiguiente precipitación, ii) por adsorción parcial o total de en los precipitados formados, y iii) por coprecipitación inducida por la precipitación de otros metales.

La reducción del Al disuelto al incrementarse el pH se tiene en la figura 14.1. La precipitación más intensa se da en el primer incremento de pH (4,6→5), en el cual se pierde casi el 90% del aluminio disuelto. En incrementos de pH posteriores permanece

la pérdida de este elemento pero se reduce su intensidad. A partir de pH 6, prácticamente permanece invariable su concentración.

Con la hidrólisis del aluminio se forma un precipitado en forma de hidroxisulfato, el cual, probablemente sea alunita y/o basaluminita, tal como se establece mediante la modelización geoquímica por PHREEQC (Tabla 14.2 y Anexo IV), ya que su identificación mineralógica mediante difracción de Rayos-X es prácticamente inviable debido a su bajo grado de cristalinidad.

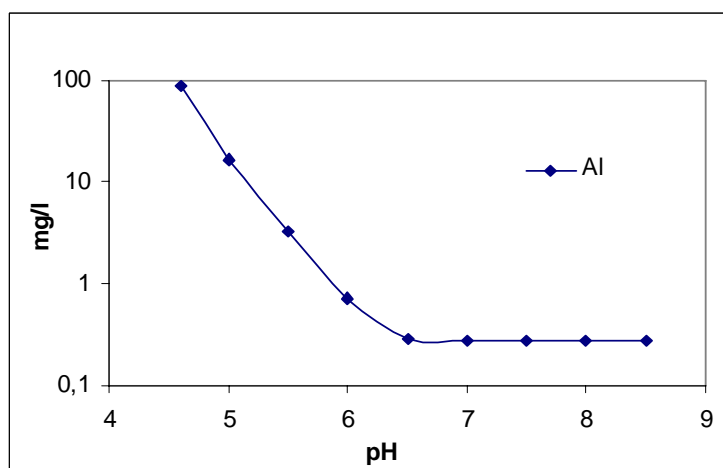


Figura 14.1. Reducción de la concentración de Al disuelto en el agua de la corta según se va incrementando el pH. A un pH de 6,5 todo el Al está precipitado.

En la Tabla 14.2 se tiene el valor del índice de saturación que presentan en el lago los diferentes minerales de aluminio. Las fases minerales susceptibles de precipitar al presentar sobresaturación ($IS > 0$) son alunita, basaluminita y jurbanita. Si bien, según [Sánchez et al. \(2006\)](#), los precipitados de aluminio en aguas de mina de la Faja Pirítica probablemente estén formados principalmente por basaluminita.

Mineral	Formula	IS
minerales de Al		
Alunita	$KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$	8,31
Basaluminita	$Al_4SO_4(OH)_{10}$	3,42
Jurbanita	$AlOHSO_4$	1,54
Gibsita	$Al(OH)_3$	0,27

Tabla 14.2. Índices de saturación (IS), calculados por PHREEQC, de diferentes minerales de Al en el agua de la corta de Aznalcóllar (noviembre de 2005).

La basaluminita presenta unas características desde el punto de vista mineralógico especiales, tal como, una baja cristalinidad y un tamaño de grano muy pequeño, además

de una alta superficie específica (Bigham y Nordstrom, 2000; Bigham *et al.*, 1996) por lo cual, es capaz de eliminar del medio por adsorción, otros metales disueltos.

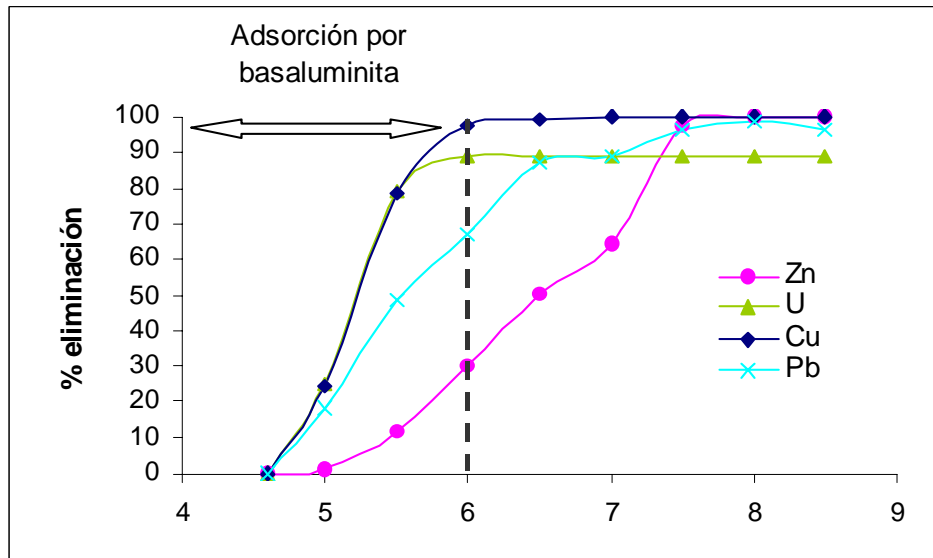


Figura 14.2. Reducción porcentual de la concentración (RPC) de metales disueltos en el agua de la corta, según se aumenta el pH por adición de NaOH. La reducción porcentual de la concentración (RPC) se ha obtenido por medio de la ecuación $RPC = [(C_{inicial} - C_{final}) / C_{inicial}] \times 100$, donde $C_{inicial}$ es la concentración inicial de cada uno de los elementos y C_{final} es la concentración del elemento a un pH objetivo.

Esta capacidad de adsorción, que presenta la basaluminita, se ha observado en algunos elementos como Zn, Pb y U, los cuales pueden formar especies aniónicas bisulfatadas ($Zn(SO_4)_2^-$, $Pb(SO_4)_2^-$ y $UO_2(SO_4)_2^-$). Estas especies aniónicas están presentes en la solución de manera significativa (21%, 18% y 52% para Zn, Pb y U respectivamente, ver Tabla 14.3), las cuales al presentar carga negativa tienden a ser adsorbidas por las superficies minerales cargadas positivamente a bajos pH (Dzomback y Morel, 1990; Smith, 1999), y como consecuencia de estas propiedad química, elementos muy conservativos como Zn, Cd y U, bajo estas condiciones, pueden ser parcial o totalmente adsorbidos y retenidos en la fase sólida formada (Sánchez *et al.*, 2006).

En la figura 14.2 se puede observar como a un pH de 6, donde ya ha precipitado todo el Al en forma de basaluminita, se ha eliminado de la solución casi el 100% de U, el 70% del Pb y el 30% de Zn. Porcentajes de reducción similares para estos metales, se han observado en un experimento de neutralización de diferentes aguas de mina de la Faja Pirítica (Sánchez *et al.*, 2006). Aunque en el caso de Aznalcóllar cabe destacar una mayor eliminación de Zn. Los cálculos efectuados con el PHREEQC no han mostrado ninguna fase mineral de estos elementos sobresaturada ($IS > 0$), por lo que se deduce que estos metales están siendo retirados de la solución mediante procesos de adsorción.

El cobre disuelto a un pH de 5,5 se reduce en un 80% respecto a su valor inicial (36 mg/l), y a un pH de 6 desaparece totalmente de la solución. La curva de eliminación respecto al pH es muy similar a la del U (Figura 14.2). Este comportamiento se ha observado también en otras aguas de mina de la Faja Pirítica (Sánchez *et al.*, 2006).

Elemento	Especie	moles	%
Al	total	0,003219	100
	AlSO ₄ ⁺	0,002045	64
	Al(SO ₄) ₂ ⁻	0,0009438	29
	Al ⁺³	0,000198	6
Cd	total	0,00001473	100
	Cd ⁺²	0,000006587	45
	Cd(SO ₄) ₂ ⁻²	0,000004137	28
Cu(II)	total	0,0005753	100
	Cu ⁺²	0,0003113	54
	CuSO ₄	0,0002639	46
Ni	total	0,00003922	100
	NiSO ₄	0,0000202	52
	Ni ²⁺	0,00001895	48
	Ni(SO ₄) ₂ ⁻²	6,085E-08	0
Pb	total	0,000002271	100
	PbSO ₄	0,000001421	63
	Pb ⁺²	0,000000446	20
	Pb(SO ₄) ₂ ⁻²	4,039E-07	18
Zn	total	0,01282	100
	ZnSO ₄	0,005876	46
	Zn ⁺²	0,004276	33
	Zn(SO ₄) ₂ ⁻²	0,002669	21
U	total	1,527E-07	100
	UO ₂ (SO ₄) ₂ ⁻²	8,004E-08	52
	UO ₂ SO ₄	5,07E-08	33
	UO ₂ ⁺²	1,97E-08	13

Tabla 14.3. Especies químicas disueltas de algunos metales en la corta de Aznalcóllar, datos en moles y en porcentaje. Datos obtenidos por PHREEQC (noviembre de 2005).

La eliminación de este elemento, se puede deber a la adsorción parcial por basaluminita (a pesar de la ausencia de especies aniónicas de este metal, Tabla 14.3), o a su precipitación como brocantita (Cu₄(OH)₆SO₄) o antelerita (Cu₃(OH)₄SO₄), ya que los índices de saturación de estos dos minerales indican sobresaturación a partir de un pH 5,7 (Anexo IV), por lo que se cree que todo el Cu eliminado hasta pH 5,5 es por adsorción de basaluminita y el 20% de pérdida entre los pHs de 5,5 a 6 ha podido transcurrir por ambos procesos, es decir, adsorción y/o precipitación.

Para elementos tan conservativos a este pH, como son el Ni, Cd, Co, Zn y Mn, se ha podido observar cierta reducción en el medio (p.ej. ~10% para el Mn y ~30% para el Zn, Figura 14.3). Estas pérdidas cabe atribuir las a la adsorción de los precipitados de Al ante la ausencia de fases minerales en sobresaturación.

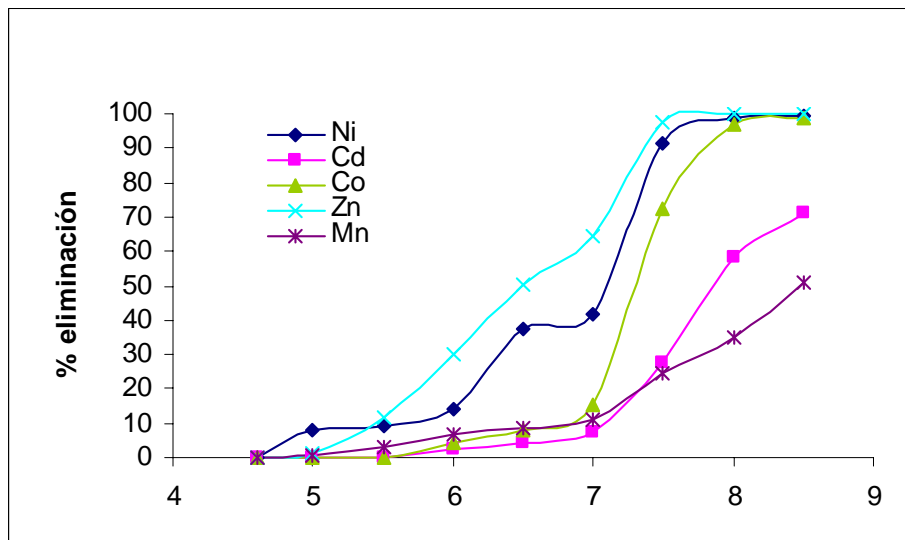


Figura 14.3. Reducción porcentual de la concentración de metales (Ni, Cd, Co, Zn y Mn) en el agua de la corta, al incrementarse el pH mediante adición de NaOH (noviembre de 2005).

A un pH de 7 se tiene una pérdida del 60% de Zn y del 40% de Ni, ambos elementos presentan una curva de adsorción muy similar, los demás elementos siguen por debajo del 10-15% de pérdida (Figura 14.3). Esta pérdida tan importante de Zn puede deberse principalmente a la precipitación como un hidroxisulfato (p.ej. $Zn_4(OH)_6SO_4$) y la pérdida de Ni a la adsorción de este elemento en los precipitados de Zn.

En el intervalo de pH, de 7 a 8,5 (pH final del experimento) se observó un incremento en el porcentaje de pérdida del Mn (~40% en el intervalo, Figura 14.3), debido a la precipitación de Mn como óxidos e hidróxidos. A partir de pH 7,0 se ha observado, (datos obtenidos por PHREEQC Anexo IV), la sobresaturación de diferentes minerales de Mn como; pirolusita, nsutita y birnesita (MnO_2), hausmanita (Mn_3O_4), manganita ($MnOOH$) y bixbyita (Mn_2O_3). También se produce la pérdida total del Zn, antes de alcanzar un pH de 8, por precipitados tipo $Zn_4(OH)_6SO_4$ o ZnO , los cuales también han presentado sobresaturación a partir de pH 7.

A un pH de 8,5, también se observa una pérdida total de Co y Ni, y un 70% de Cd (Figura 14.3) debido a la eliminación por adsorción de los precipitados de manganeso, y/o por los precipitados de Zn. Tras finalizar el experimento se conoce que todavía existe en disolución Mn (~50%) y Cd (~30%), por lo que para su completa eliminación del medio habría que subir más el pH.

La acidez debida a la hidrólisis del abundante Zn (830 mg/l) y Mn (190 mg/l), a un pH comprendido entre 7 y 8, se puede visualizar en la curva de valoración de la figura 14.4. En esta gráfica se observa el incremento de la pendiente de la curva de valoración que provoca las mencionadas hidrólisis en este intervalo de pHs.

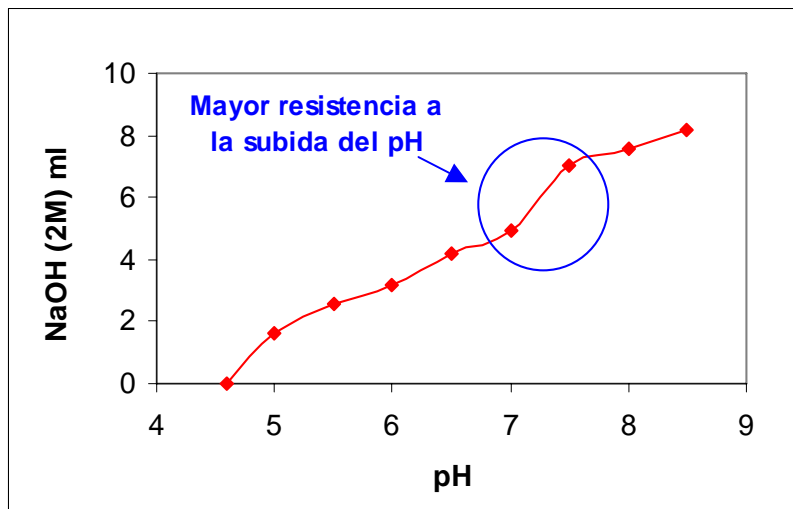


Figura 14.4. Relación entre el hidróxido sódico añadido (NaOH 2M) y el incremento del pH en el ensayo. El incremento de la pendiente entre un pH 7 y 8 se debe a la hidrólisis del abundante Zn y Mn.

Este experimento ha sido muy interesante ya que ha permitido conocer la solubilidad real de los elementos presentes en la corta.