

Influencia de las condiciones de pH y tamaño de grano en la capacidad de lixiviación de As en los materiales de la aureola metamórfica del skarn granítico de Carlés (Asturias, NO de España)

L. Moreno⁽¹⁾, A. de la Losa⁽¹⁾, M. Meléndez⁽²⁾, M.L. Rodríguez⁽²⁾ y J.R. Quintana⁽³⁾

(1) Instituto Geológico y Minero de España (IGME). C/ Ríos Rosas, 23. 28003 Madrid (España)

(2) IGME. Oficina de Oviedo. C/ Matemático Pedrayes, 25. 33005 Oviedo (España)

(3) Departamento de Edafología. Universidad Complutense de Madrid. Plaza de Ramón y Cajal, s/n. 28003 Madrid (España)
E-mail: l.moreno@igme.es

RESUMEN

En este trabajo se estudia la influencia que diversas condiciones de pH y textura del medio, tienen sobre la capacidad de lixiviación de arsénico, de los materiales de la aureola metamórfica del skarn granítico de Carlés. Para ello, se han seleccionado 6 muestras con diverso contenido en arsénico pertenecientes a materiales ígneos y de la aureola con diferentes estados de alteración y tamaño de grano y se han sometido a dos ensayos batch, uno de equilibrio y otro de cinética. Como condiciones experimentales se ha decidido someter las muestras a un ambiente oxidante en contacto con la atmósfera y agitación discontinua siendo el tiempo total de contacto de 28 días. Los valores de As lixiviable obtenidos dependen claramente del material de origen, su grado de alteración inicial y la cantidad de ácido añadido a la solución extractante.

Palabras clave: arsénico, ensayos batch, lixiviación, pH, skarn

Influence of the pH and grain size conditions on the capacity of arsenic lixiviation in granitic skarn metamorphic aureole in Carlés (Asturias, NW Spain)

ABSTRACT

In this paper influence of some pH conditions and rock texture on the capacity of arsenic lixiviation from the materials of the Carlés granitic skarn metamorphic aureole has been estimated. So 6 samples with different arsenic content belonging to igneous and aureole materials with different alteration conditions and grain sizes have been selected and they have been subjected to two batch tests, one of them in equilibrium batch operation and the other one in kinetic batch operation. Experimental conditions were to subject samples to an oxidizing environment in touch with atmosphere and discontinuous shaking with a whole contact time of 28 days. Obtained values of lixiviated arsenic clearly depend on the original material, stage of initial alteration and among of acid added to extracting solution.

Key words: arsenic, batch test, leaching, pH, skarn

Introducción

El arsénico es un metaloide perteneciente al grupo V de la tabla periódica. Se suele presentar en cuatro estados de oxidación: As (-III), en compuestos gaseosos y arseniuros; As (0) en estado metálico, en determinados depósitos minerales; As (III) y As (V), presentes en la mayoría de los minerales y sales disueltas en aguas naturales. Las tres primeras formas suelen ser características de los procesos endó-

genos, reductores, mientras que la última es característica de los procesos exógenos, oxidantes. El contenido de este elemento en las rocas ígneas y metamórficas suele ser generalmente bajo, siendo mayor en rocas sedimentarias (depósitos arcillosos y concentraciones de carbón o materia bituminosa).

El As es quizás el único elemento del grupo de los metaloides susceptible de movilizarse con valores de pH característicos de las aguas subterráneas (pH=6,5-8,5) y bajo condiciones tanto oxidantes como reduc-

toras (Smedley y Kinniburgh, 2002). Las formas más estables del As disuelto en agua son: arsenito y arsenato. En la figura 1 se muestra el diagrama pH-Eh para las distintas especies de As, observándose sus dominios de predominancia.

Tanto el pH como el Eh son los factores más importantes que controlan la especiación del As. Los arsenitos [As (III)], son las especies más estables en medios reductores (Clifford y Ghurye, 2001). Dentro del rango de pH desde 4 a 9, el As (III) disuelto puede aparecer principalmente como H_3AsO_3 neutro, no experimentando sorción o procesos de intercambio. Es alrededor de 4 a 10 veces más soluble y móvil que el As (V).

Los arsenatos [As (V)] son las especies más estables en medios oxidantes (Clifford y Ghurye, 2001). El As (V) disuelto es sorbido muy eficazmente en óxidos o hidróxidos de Fe, Mn, y Al, así como en minerales de la arcilla y materia orgánica. Esto se explica porque, dentro del rango de pH desde 4 a 9, el As (V) aparece con carga negativa como $H_2AsO_4^-$ o como complejos de $HAsO_4^{2-}$, los cuales reaccionan con superficies cargadas.

Las cinéticas de oxidación-reducción del arsénico son relativamente lentas (Manning y Suárez, 2000 en Álvarez-Benedí *et al.*, 2003), y no es extraño encontrar ambos estados de oxidación en la naturaleza, si bien el As (V) es la forma más estable en condiciones naturales de aireación.

De acuerdo con diversos autores (McArthur *et al.*, 2001; Boyle *et al.*, 1998 y Hernández García y Fernández Ruiz, 2002), los principales factores que pueden controlar la concentración y la movilidad del arsénico en las aguas subterráneas son los siguientes: oxidación de sulfuros, minerales con alto contenido en arsénico, procesos de adsorción-desorción de los arsenitos/arsenatos de las arcillas (asociadas a mineralizaciones de sulfuros), procesos de adsorción-desorción en oxihidróxidos de Fe y/o Al, reacciones de hidrólisis y procesos de intercambio iónico-aniónico; desorción del As contenido en la materia orgánica. Todos estos procesos se ven favorecidos por cambios de pH del medio, así como por el estado de agregación de los materiales que contienen As.

Antecedentes y objetivos

Son numerosos los problemas ambientales relacionados con el arsénico, debido principalmente a la movilización del mismo por causas naturales (actividad volcánica, actividad biológica, etc...), así como por otros factores promovidos por la actividad humana (uso de fertilizantes y herbicidas en la agricultura, uso de combustibles fósiles, movimientos de tierra, oscilaciones en el nivel freático, etc.).

La oxidación de sulfuros que contienen As, natural o inducida por el hombre, es la causa mejor conocida de aporte de As a las aguas de drenaje y aguas subterráneas en numerosas regiones del mundo (Williams, 2000; Woo y Choi, 2001; Smedley y Kinniburgh, 2002).

El presente trabajo tiene como objetivo estudiar la capacidad potencial de lixiviación de arsénico en los materiales ígneos y de la aureola metamórfica del skarn granítico de Carlés, así como la influencia que el pH y el estado de agregación del material tienen sobre este potencial.

Para conseguir este objetivo, se han seguido cuatro fases: 1) selección de un conjunto de muestras representativas de los materiales de la aureola metamórfica y material ígneo; 2) determinación de la cantidad de arsénico en las muestras, potencialmente lixiviable; 3) estudio de la influencia del pH y del estado de agregación de la muestra en la cantidad de arsénico extraído y 4) caracterización cinética.

Material y métodos

Marco geográfico y geológico

El yacimiento de Carlés se encuentra ubicado en la

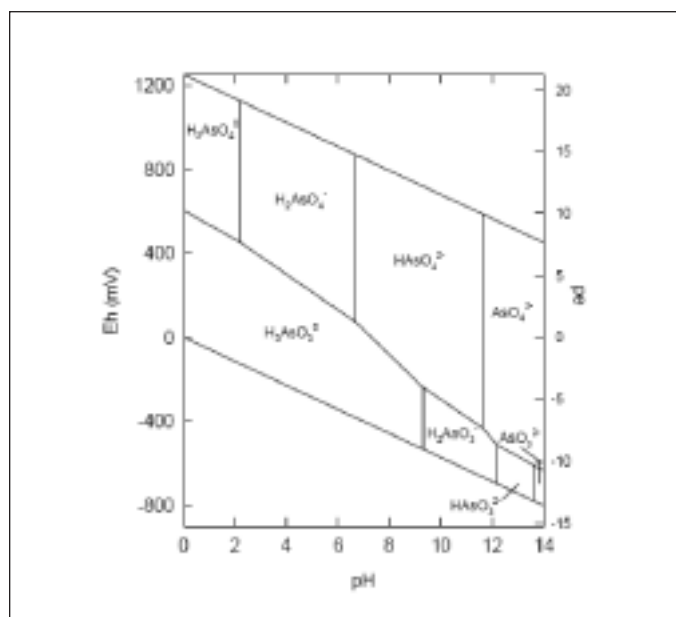


Fig. 1. Diagrama pH-Eh para las especies de arsénico en el sistema As-O₂-H₂O en condiciones estándar

Fig. 1. pH-Eh diagram of the arsenic species in the As-O₂-H₂O system in standard conditions

zona centro-occidental de Asturias, en el término municipal de Salas, se incluye en la hoja nº 27-Tineo del Mapa Topográfico Nacional a escala 1:50.000.

La granodiorita de Carlés es una intrusión tardivarisca, posiblemente emplazada durante el Carbonífero, situada en el flanco meridional de una estructura sinclinal, entre dos formaciones con litologías diferentes: las areniscas de la Formación Areniscas de Furada (Silúrico-Devónico Inferior), que la bordea por su mitad meridional, y las calizas del Grupo Rañeces (Devónico Inferior), que lo hace por su mitad septentrional. Su morfología es semiesférica (domo) y sus dimensiones reducidas (750 m de diámetro, aproximadamente). La granodiorita es de color gris oscuro y grano medio, constituida esencialmente por plagioclasa, cuarzo, feldespato potásico, biotita y anfíbol.

El metamorfismo de contacto que origina la intrusión de Carlés se considera de alto grado, dada la formación de skarn (roca calcosilicatada metasomática), la recristalización de las calizas en aquellas zonas en las que las rocas de contacto con el borde granítico son carbonatadas y el desarrollo de corneanas en donde las rocas de contacto son siliciclásticas.

El skarn forma una especie de corteza irregular en torno a la masa ígnea, cuyo desarrollo próximo coincide con la existencia de ramificaciones ígneas (lenguas de granodiorita), y su mineralogía se caracteriza por la abundancia de granates ricos en calcio, piroxenos, anfíboles, cuarzo, clorita, epidota y esfena. Su proceso de formación consta de tres etapas: la primera, térmica, con el paso de caliza a mármol; la segunda, de intercambio químico o metasomático y la tercera, hidrotermal. Los principales minerales metálicos incorporados a la paragénesis del skarn durante la etapa hidrotermal son: arsenopirita, calcopirita, magnetita, bornita, molibdenita y algo de estibina y oro, por lo que se define este skarn como un skarn de cobre-oro-arsénico (bismuto).

En la figura 2 se muestra la situación de la zona de interés y un esquema de la formación estudiada.

Ensayos y métodos analíticos

Para la realización de los ensayos se tomaron, durante una única campaña de campo llevada a cabo el 19 de noviembre de 2003, materiales ígneos y de la aureola metamórfica: granito (fresco y alterado), skarn (fresco y alterado), skarn con alto contenido en As (muestra C1193) y mármol.

Para comprobar la influencia sobre la tasa de lixiviación del grado de alteración mecánica de la mues-

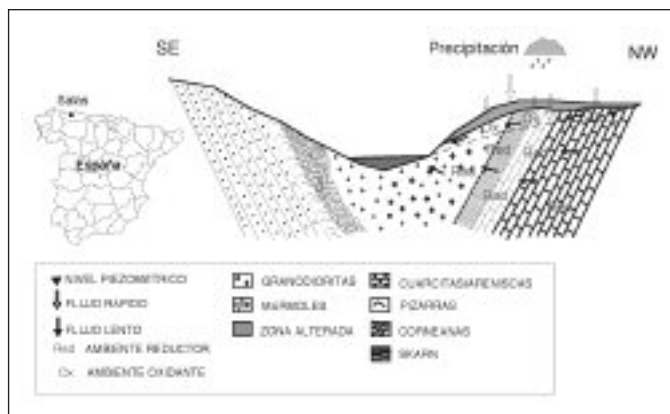


Fig. 2. Situación de Salas y esquema de la zona de interés (sin escala)
Fig. 2. Salas location and sketch of the interest zone (without scale)

tra los materiales se han sometido a molienda, diferenciándose tres tamaños de grano: < 4 mm, < 1mm y < 0,106 mm. Las muestras, desde su recepción en el laboratorio hasta su posterior análisis, se mantuvieron guardadas en bolsas de plástico, preservadas de la acción de la humedad y oxígeno atmosféricos.

Ensayos realizados

Los ensayos realizados han sido dos:

- 1) Ensayo en batch de equilibrio para la determinación de las características físico-químicas de la solución en contacto con los materiales problema después de 28 días de reacción, tomándose este período como representativo de los tiempos de tránsito en la zona donde se han tomado las muestras.
- 2) Ensayo en batch de cinética, de 25 días de duración, con el fin de determinar la influencia del tiempo de contacto en la cantidad de arsénico lixiviado.

Las condiciones experimentales básicas definidas antes de realizar los ensayos han sido las siguientes:

- 1) Tiempo de reacción, 28 días para el ensayo en batch y 25 para el de cinética.
- 2) Cantidad y estado de agregación de la muestra: se han tomado entre 5 y 50 gramos de material dependiendo de la cantidad de As que se esperaba encontrar en la muestra, así como de cada uno de los 6 materiales de referencia. Se han seleccionado tres tamaños de grano correspondientes a tres estados de agregación: < 0,106 mm, < 1 mm, < 4mm.
- 3) Características físico-químicas de la solución extractante: determinadas a través de los análisis realizados.

- 4) Relación líquido/sólido: se han puesto en contacto los materiales con 4 soluciones distintas: agua destilada, solución ácida con H₂SO₄: 1 meq, 10 meq y 50 meq.
- 5) Método y frecuencia de agitación de la muestra: las muestras se han sometido a una agitación periódica manual en intervalos de 1-6 horas, dependiendo de la duración del período de extracción.
- 6) Condiciones Redox: se han establecido condiciones oxidantes (contacto libre con la atmósfera) pues son las existentes en condiciones naturales.

Ensayos en batch de equilibrio

Estos ensayos han consistido en poner en contacto una cantidad conocida de muestra problema, entre 5 y 50 gramos, con agua destilada en botellas de polietileno, el tiempo suficiente para asegurar que los procesos de liberación de arsénico puedan actuar (en este caso 28 días). Se han tomado las muestras en tres tamaños de grano (< 0,106 mm, < 1 mm y < 4 mm), con el fin de caracterizar la influencia de la granulometría (y con ello de la superficie de contacto) tiene sobre la cesión total de arsénico. Las condiciones redox fijadas han sido de contacto libre con la atmósfera. Las muestras, previo envío al laboratorio, han sido filtradas con papel Wratten con objeto de eliminar material fino que pueda interferir en las determinaciones analíticas. Posteriormente, en aquellas muestras que seguían presentando materia en suspensión, se realizó un segundo filtrado con filtros Millipore de 0,45 µ. Se han obtenido un total de 18 muestras.

Ensayos en batch de cinética

Estos ensayos se han realizado sobre la muestra de tamaño < 1mm. Se ha puesto en contacto el material con 4 soluciones extractantes: agua destilada y soluciones de ácido sulfúrico con 1, 10 y 50 meq de ácido por litro. Se ha seleccionado ácido sulfúrico ya que es el que se produce en los procesos de oxidación de piritas. Posteriormente se ha ido extrayendo una alícuota de 10 ml según la tabla 1, obteniéndose un total de 216 muestras.

Determinación de As total en las muestras

La determinación del contenido de As total se ha realizado mediante digestión por vía húmeda en medio fuertemente ácido. Las condiciones del ensayo han

Nº extracción	1	2	3	4	5	6
Horas	1-2-4 h	24 h	96 h	264 h	432 h	600 h
nº muestras	96	24	24	24	24	24

Tabla 1. Períodos de extracción de las muestras en los ensayos batch de cinética

Table 1. Sampling extraction periods in the kinetics batch operations

sido las siguientes (SISS, 1985): se tomaron 100 mg de muestra pertenecientes a la fracción < 2mm; se han sometido a ataque ácido en una mezcla de fluorhídrico, nítrico, perclórico (5:1:1), para posteriormente digerirlas a 100°C durante 24 horas en reactores de teflón a alta presión. El ataque ha sido total, no existiendo ningún residuo sólido. Posteriormente se procedió a la desecación en baño de arena y su redisolución con 2 ml de ácido clorhídrico 1:1; por último se enrasó en un matraz aforado a 25 ml, enviándose al laboratorio para su análisis.

El análisis químico se ha realizado mediante las siguientes técnicas: Conductividad: electrometría PTE-AG-001; pH: electrometría PTE-AG-002; Residuo seco: desecación a 180° y gravimetría PTE-AG-005; K y Na: Espectrometría de emisión atómica PTE-AG-007; Cy y Zn: Espectrometría de absorción atómica PTE-AG-008; Hg: Espectrometría de absorción atómica PTE-AG-009; As, Se, Cd, Cr, Fe, Mn, Pb: Espectrometría de absorción atómica PTE-AG-022; NH₄, HCO₃, Ca, Cl, PO₄, Mg, NO₃, NO₂, SiO₂, SO₄: Espectrometría de absorción Autoanalizador de flujo continuo. CO₃: Volumetría; CN, F: Espectrometría. Método con electrodos específicos; S⁻. Análisis cualitativo con papel de acetato de plomo y yodometría si hay presencia; Al, V: ICP/AES.

Resultados y discusión

La determinación del As total en las muestras (figura 3), revela concentraciones de arsénico muy variables, y en todos los casos muy elevadas, desde un mínimo de 0,13‰ en el skarn fresco hasta 72,13‰ en el skarn alterado. También cabe destacar la cantidad tan elevada encontrada en el mármol (2,20‰). Hay que considerar que estos valores únicamente son representativos de las muestras analizadas, y que su generalización al total del material presente, haría preciso un muestreo más exhaustivo. Así pues, diremos que las elevadas concentraciones de As se encuentran tanto en el granito más o menos alterado como en los materiales incluidos en la aureola metamórfica.

Se han representado en un Diagrama de Chadha la solución obtenida en los ensayos en batch (figura 4). Todas se encuentran dentro del grupo 5 de Chadha o muy próximo a él, que corresponde a aguas con predominio de alcalino-térreos y aniones procedentes de ácidos débiles, principalmente el carbónico, salvo dos muestras: la procedente del skarn alterado en la que la elevada proporción de sulfatos hace que el valor del eje de abcisas se mueva en valores muy negativos y la muestra que resulta del equilibrio con granito, que se ha situado en el grupo 8 debido a la elevada cantidad de potasio que, en comparación con Ca y Mg, ha sido liberada seguramente por alteración de la ortosa y otros silicatos.

Comportamiento de la granodiorita

Las aguas procedentes de materiales graníticos muestran una mineralización muy baja, y facies bicarbonatadas cálcicas o cálcico-magnésicas (figura 5), contienen cantidades variables de los cationes mayoritarios: Na, Ca, Mg, K limitadas por la resistencia del esqueleto silíceo al ataque químico del agua. Presentan una concentración variable de Fe, aunque suele ser elevada.

La figura 6 muestra la proporción de las especies mayoritarias en función de la superficie de contacto (granulometría). Se observa que el grado de alteración del material ensayado es determinante de la naturaleza de las especies que serán lixiviadas, así, a mayor grado de alteración menor cantidad de solutos lavados, ya que las sales más solubles o minerales menos resistentes ya han sido retirados. La conductividad eléctrica es mayor en las muestras con menor tamaño de grano (< 0,106 mm: 95 $\mu\text{S}/\text{cm}$), alcanzándose el mínimo en el material alterado (20 $\mu\text{S}/\text{cm}$). También se observa que las especies provenientes de minerales más resistentes (sílice y aluminio), aumentan su concentración según aumenta la superficie de contacto o la alteración del mineral. La cantidad de As en las muestras analizadas depende directamente de la superficie de contacto y del grado de alteración del granito, así que mientras que en la muestra alterada se extraen 8030 mg/kg, en la muestra de granulometría más grosera (< 4mm) se extraen 1480 mg/kg.

En las figuras 7 y 8 se han representado las curvas de estabilización, donde se observa un comportamiento muy diferente según se trate de granito fresco o alterado. En el material sin alterar, que presenta una notable resistencia al ataque químico, la cantidad de As extraído depende casi linealmente del tiempo de reacción, sólo las soluciones más fuertemente ácidas han sido capaces de retirar cantidades significati-

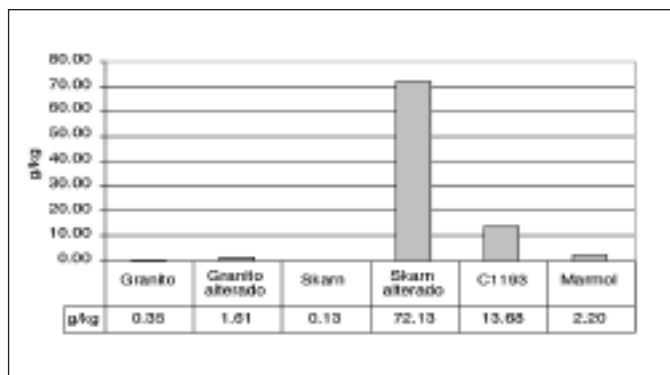


Fig. 3. Máxima cantidad de arsénico lixiviable en el material de referencia en condiciones de alteración total de la muestra
 Fig. 3. Maximum quantity of leached arsenic in the reference material in sample total alteration conditions

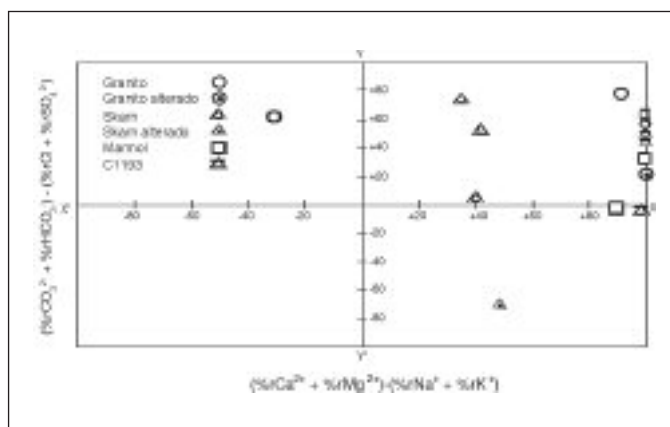


Fig. 4. Diagrama de Chadha de las muestras de equilibrio
 Fig. 4. Chadha Diagram of the equilibrium samples

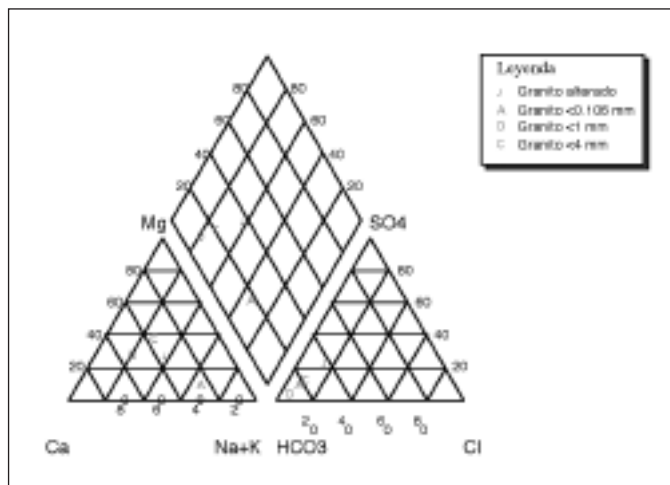


Fig. 5. Diagrama de Piper de las soluciones de equilibrio con materiales graníticos
 Fig. 5. Piper diagram of the equilibrium solutions with granitic materials

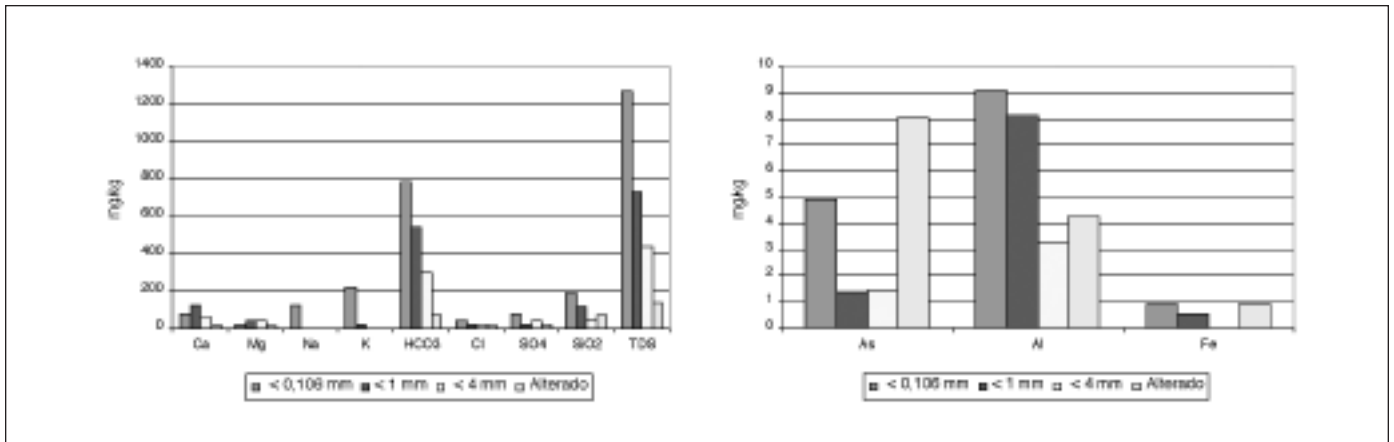


Fig. 6. Cantidad de solutos extraídos por la solución en contacto con granito
 Fig. 6. Extracted solutes quantity into the solution in contact with granites

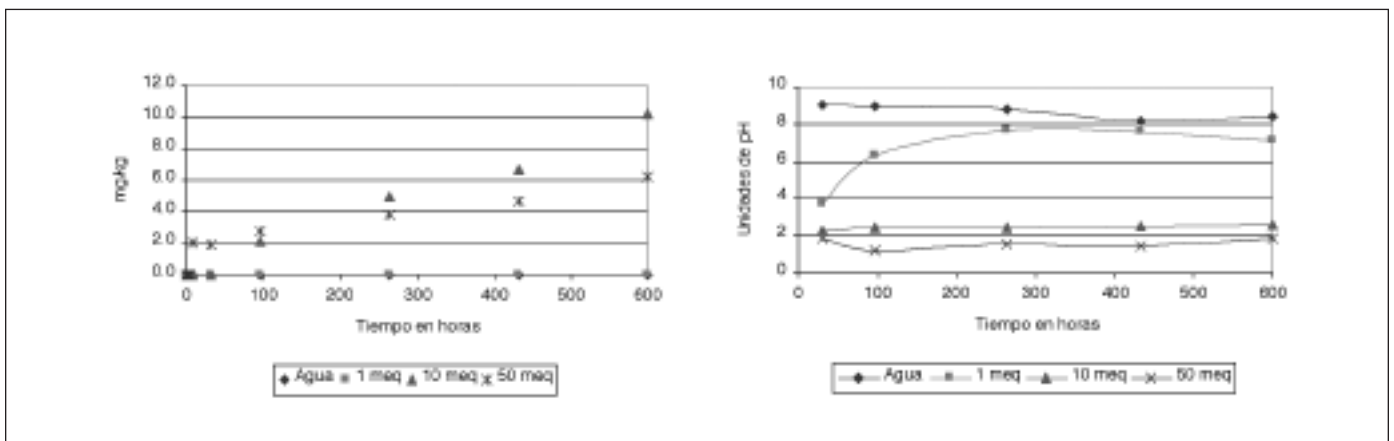


Fig. 7. Curvas de extracción de arsénico (mg As por kg de material) del granito con agua destilada y con soluciones de ácido sulfúrico conteniendo 1, 10 y 50 meq de ácido por litro de disolución
 Fig. 7. Arsenic extraction curves (mg As / kg of material) of granite with distilled water and with sulfuric acids solutions (1, 10, and 50 meq of acid by litre of solution)

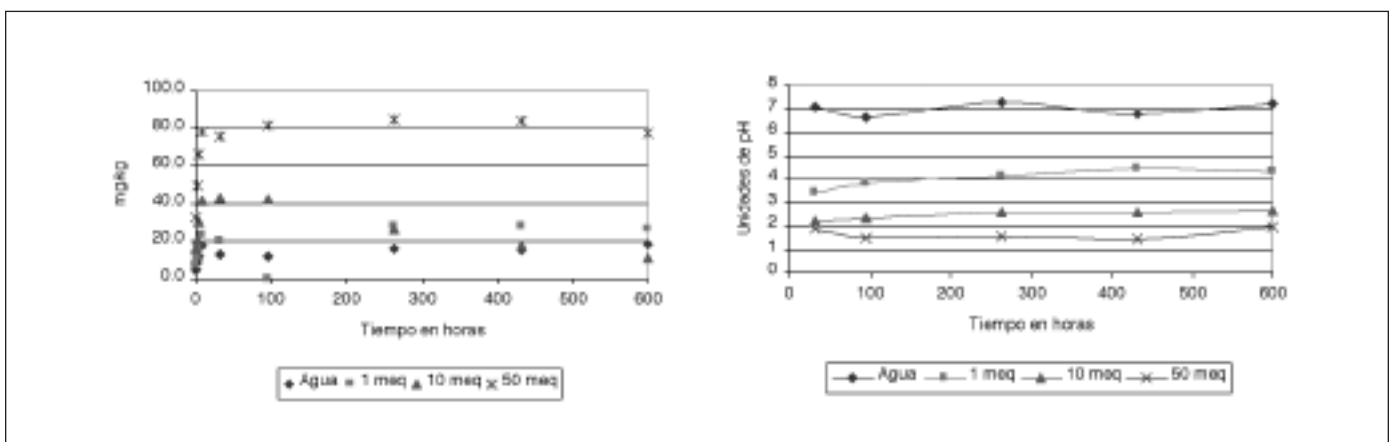


Fig. 8. Curvas de extracción de arsénico (mg As por kg de material) del granito alterado con agua destilada y soluciones de ácido sulfúrico conteniendo 1, 10 y 50 meq de ácido por litro de disolución
 Fig. 8. Arsenic extraction curves (mg As / kg of material) of altered granite with distilled water and with sulfuric acids solutions (1, 10, and 50 meq of acid by litre of solution)

vas de arsénico, aunque siempre por debajo de 10 mg/kg. En cuanto al pH, se ha observado en el caso del agua destilada valores alcalinos, y con 1 meq de ácido, valores entorno a la neutralidad. En las extracciones con mayor cantidad de ácido se mantuvieron condiciones fuertemente ácidas a lo largo de toda la experiencia, sobrepasándose ampliamente la capacidad de neutralización del material ensayado.

En el granito alterado, la cantidad de As extraído es mucho mayor, alcanzándose los niveles máximos con gran velocidad, casi siempre en las primeras 12 horas de reacción, para estabilizarse y decaer a partir de los 16 días, probablemente porque es retirado de la solución por adsorción a los óxidos de hierro o aluminio. El comportamiento del pH es también sensiblemente diferente al mostrado en el material fresco, no alcanzándose nunca valores alcalinos. La cinética de la reacción es mucho más rápida, de forma que los pH finales se alcanzan al cabo de pocas horas, manteniéndose estables a lo largo del período de contacto. Además se demuestra una capacidad de regulación mucho menor, de forma que ni siquiera la muestra a la que se le ha añadido 1 meq de ácido es capaz de neutralizarse.

Comportamiento del mármol

Las soluciones equilibradas con el mármol muestran un comportamiento sensiblemente diferente a las equilibradas con granito. Según se disminuye el tamaño de grano, se observa claramente cómo el ataque a la estructura mineral es más intensa, obteniéndose soluciones de mayor mineralización y, con ello, mayor conductividad. Además se observa una clara transición de facies iónica (figura 9), sobre todo en la aniónica, que con el material más fino deja de ser bicarbonatada para ser bicarbonatada clorurada. La facies catiónica varía de manera similar, siendo la transición de cálcica a cálcico-magnésica.

La influencia de cationes como calcio y magnesio, dominantes en las soluciones en contacto con materiales carbonatados, es relevante. Se ha observado que algunos solutos mejoran la adsorción de As. Por ejemplo, la adsorción de Ca por ferrihidrita a pH 9, se traduce en un incremento en la adsorción de As (V) (Wilkie y Hering, 1996), por incremento de la cantidad de cargas positivas sobre la superficie del óxido. Los sulfatos no tienen esencialmente efecto sobre la adsorción de As (V) en todo el rango de pH. Hay un descenso en la adsorción de As (III) para las concentraciones de S (VI) a pH <7, pero sin efecto a pH elevados.

La cantidad de arsénico extraído está directamen-

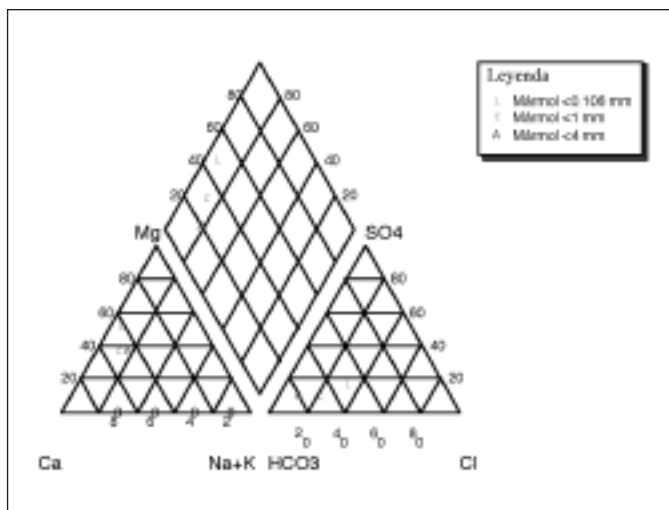


Fig. 9. Diagrama de Piper de las soluciones en equilibrio con material carbonatado (mármol)

Fig. 9. Piper Diagram of the equilibrium solutions with carbonate material (marble)

te relacionada (figura 10) con la agresividad del ataque, de forma que cuanto mayor sea la superficie de contacto del material calizo con la solución atacante, mayor es la cantidad de arsénico extraída; lo mismo sucede con el resto de los aniones determinados. Se diferencian dos comportamientos (figura 11): en el caso de mayor concentración de ácido, el lixiviado es muy rápido en las primeras horas, para luego disminuir y seguir la cesión de forma lenta. La estabilización del proceso se produce aproximadamente después de 16-18 días de reacción. La disminución en la concentración de la muestra con mayor cantidad de ácido no parece deberse a un cambio en las condiciones redox, por lo que únicamente podría explicarse si el arsénico ha pasado a la fase sólida a través de procesos de adsorción y retirado en el tratamiento al que se ve sometida para ser analizada (filtrado).

La evolución del pH es la previsible en un medio tan fuertemente tamponado por la disolución de carbonatos. Va a depender de la cantidad total de ácido añadido, de manera que, en un período corto de tiempo, se alcanza prácticamente el pH definitivo. La evolución de este parámetro supone una importante diferencia en el comportamiento del mármol y del resto de materiales ensayados, de manera que todas las muestras terminan superando el pH 7, límite de la reacción neutra.

Comportamiento del skarn

Las soluciones obtenidas en el equilibrado con mate-

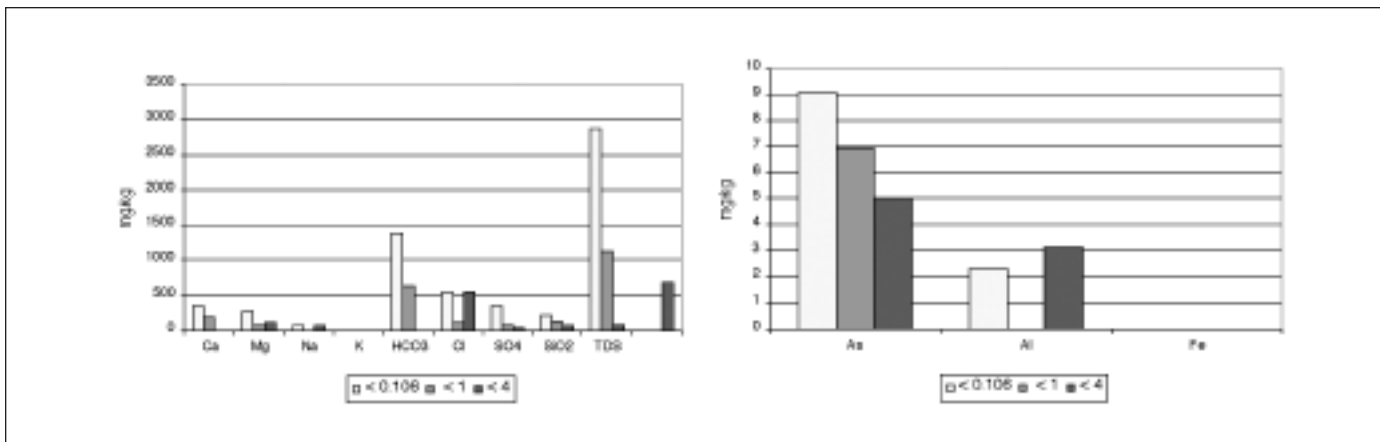


Fig. 10. Cantidad de solutos extraídos por la solución en contacto con mármol
 Fig. 10. Extracted solutes quantity into the solution in contact with marble

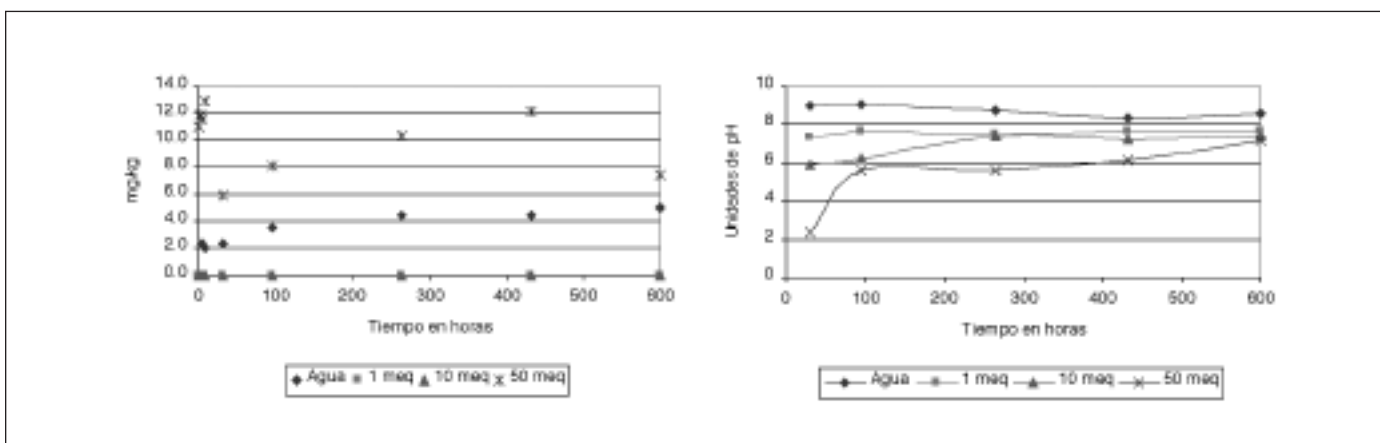


Fig. 11. Curvas de extracción de arsénico (mg As por kg de material) del mármol con agua destilada y con soluciones de ácido sulfúrico conteniendo 1, 10 y 50 meq de ácido por litro de disolución
 Fig. 11. Arsenic extraction curves (mg As / kg of material) of marble with distilled water and with sulfuric acids solutions (1, 10, and 50 meq of acid by litre of solution)

riales tipo skarn muestran, en conjunto, un comportamiento relativamente heterogéneo (figura 12), especialmente la procedente del contacto con el material alterado, que presenta contenidos en arsénico muy elevados y contenidos en carbonatos muy bajos, posiblemente debido a la eliminación de esta especie en el proceso de alteración y lavado. Como se observa en la figura 13, el material alterado es el que conserva menor capacidad de lixiviación, de forma que los iones mayoritarios que constituyen la mayor parte del residuo seco son extraídos con mucha menor eficacia según aumenta el tamaño de grano. El comportamiento del aluminio también comparte esta característica y en principio es concordante con los datos expuestos anteriormente.

No está clara la causa de que la cantidad de arsénico extraído sea tan elevada en el caso del material

alterado, sobre todo porque debía haber sido eliminado en el proceso de alteración y arrastrado eficazmente por el agua de precolación, aunque también es lógico pensar que la mayor parte de las sales fácilmente solubles ya fueron eliminadas, modificando las facies y llegando a ser sulfatadas. Es este anión el que procedería de la oxidación de sulfuros, produciendo el aporte de arsénico.

Por otra parte, se analizó la muestra C1193 correspondiente a skarn con elevadas concentraciones de arsenopirita (figura 14). Las cantidades de arsénico extraídas son sensiblemente mayores a las de las muestras precedentes, e inferiores a las obtenidas a partir del skarn alterado. Destaca la ausencia de Fe y Al en la muestra, que tan activamente intervienen en el comportamiento del arsénico en disoluciones acuosas.

La muestra que mayor concentración de fósforo ha mostrado ha sido la del Skarn alterado (5,2 mg/L frente a cantidades indetectables o muy por debajo de 1 mg/L en el resto), entre otros motivos porque es la que menor cantidad de carbonatos tiene; además, porque puede tener un importante aporte de fósforo orgánico proveniente de la vegetación. La formación de carbonatos insolubles impide generalmente la presencia de fósforo inorgánico en las aguas subterráneas. Estudios espectroscópicos han mostrado que las especies superficiales formadas por fosfatos [P(V)] son idénticas a las formadas por el As(V) (Hiemstra y Van Riemsdijk, 1999; Waychunas *et al.*, 1993). Los experimentos de adsorción han demostrado que la afinidad del P(V) para posiciones superficiales es similar a la del As(V). La adsorción de ambos, As(V) y As(III), disminuye con el incremento de la concentración de P(V). Para As (V), la disminución era significativa para todo el rango de pH.

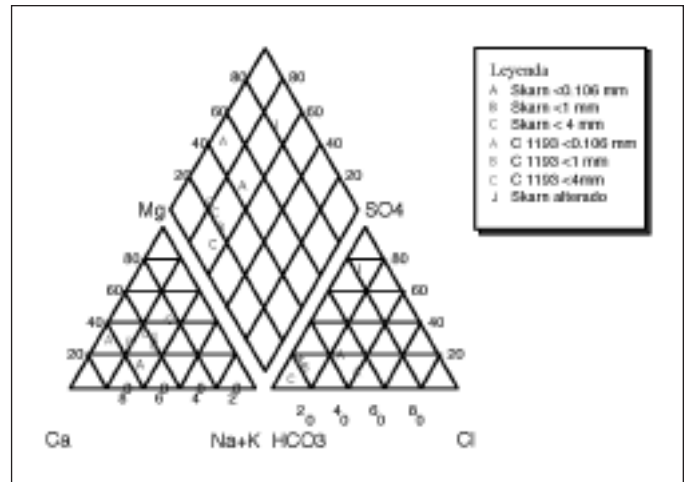


Fig. 12. Diagrama de Piper de las soluciones en equilibrio con materiales tipo skarn

Fig. 12. Piper Diagram of the equilibrium solutions with type skarn material

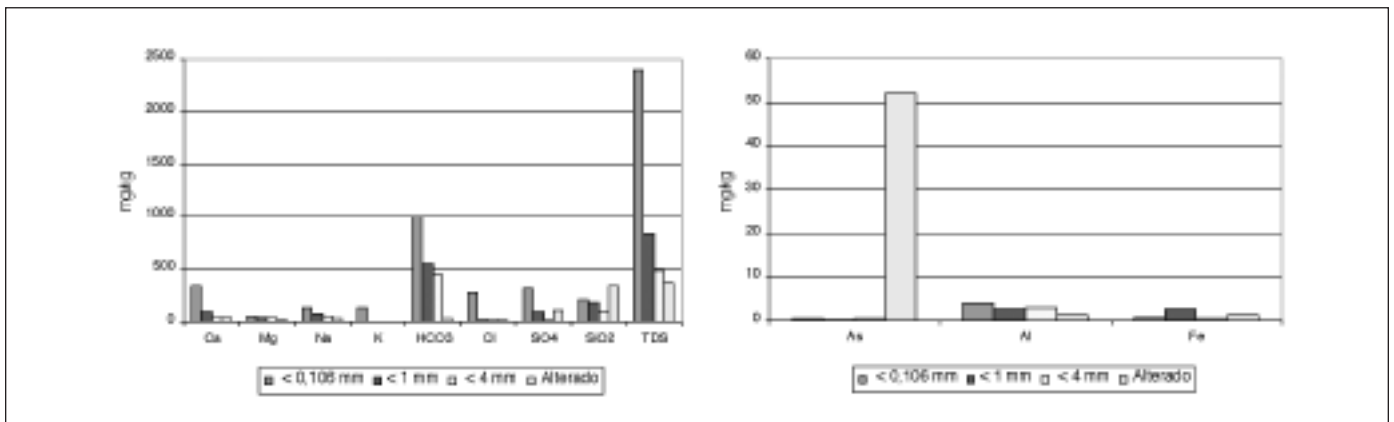


Fig. 13. Cantidad de solutos extraídos por la solución en contacto con skarn

Fig. 13. Extracted solutes quantity into the solution in contact with skarn

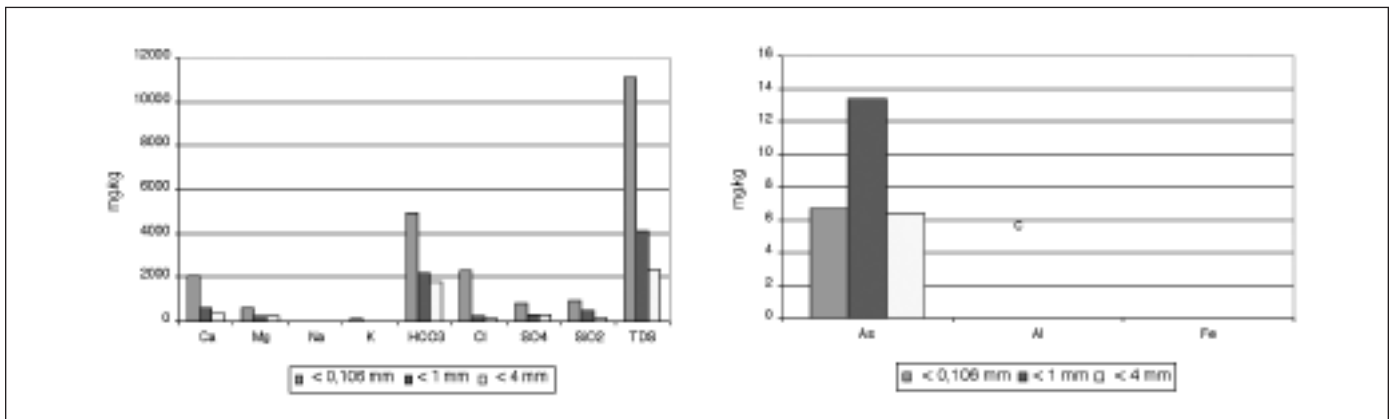


Fig. 14. Cantidad de solutos extraídos por la solución en contacto con la muestra C1193

Fig. 14. Extracted solutes quantity into the solution in contact with C1193 sample

La competición por los sitios de adsorción entre As (V) y P(V) involucra a especies con la misma carga. Con pH inferior a 7, $H_2AsO_4^-$ y $H_2PO_4^-$ son predominantes, a pH mayor, $HA_2O_4^{2-}$ y HPO_4^{2-} predominan. Los fosfatos tienen el mayor efecto sobre el As (III) adsorbido a valores de pH bajos. Con pH=9 la adsorción de As (III) disminuye pero sólo en un pequeño porcentaje, incluso hasta elevadas concentraciones de P(V).

Tanto en el caso del skarn alterado como en el caso del granito alterado es necesario considerar la influencia de la materia orgánica del suelo que cede a la solución ácidos solubles y que modifica, tanto la actividad microbiana, aportando nutrientes, como las condiciones de óxido-reducción. Los solutos orgánicos disueltos pueden también competir por lugares

con el As. El ácido fúlvico decrece la adsorción del As (V) por óxidos de Al. El efecto era más pronunciado a valores de pH menores de 7, pero tiene lugar en cierta medida incluso a valores mayores de pH (Xu *et al.*, 1988). El ácido fúlvico disminuye la adsorción de As (V), As (III), $CH_3AsO(OH)_2$, $(CH_3)_2AsO(OH)$, por óxidos de hierro en un rango de pH de 4 a 8 (Bowell, 1994). Hering *et al.* (1997) encuentran pequeños efectos de la materia orgánica (1-5 mg/L) sobre la adsorción de As (V) (10 $\mu g/L$) por ferrihidrita a pH=6.

Desde un punto de vista cinético (figuras 15, 16 y 17), los comportamientos observados son muy diferentes según se trate de material alterado o no. El material alterado alcanza un máximo de extracción de arsénico en las primeras 100 horas de reacción, para posteriormente disminuir rápidamente, este

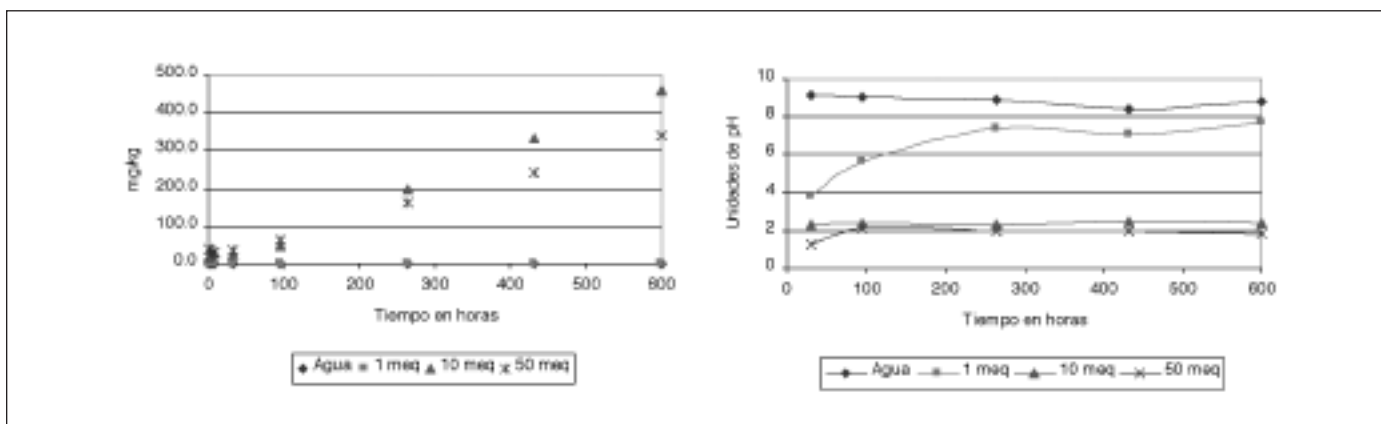


Fig. 15. Curvas de extracción de arsénico (mg As por kg de material) de la muestra C1193 con agua destilada y con soluciones de ácido sulfúrico conteniendo 1, 10 y 50 meq de ácido por litro de disolución

Fig. 15. Arsenic extraction curves (mg As / kg of material) of C1193 sample with distilled water and with sulfuric acids solutions (1, 10, and 50 meq of acid by litre of solution)

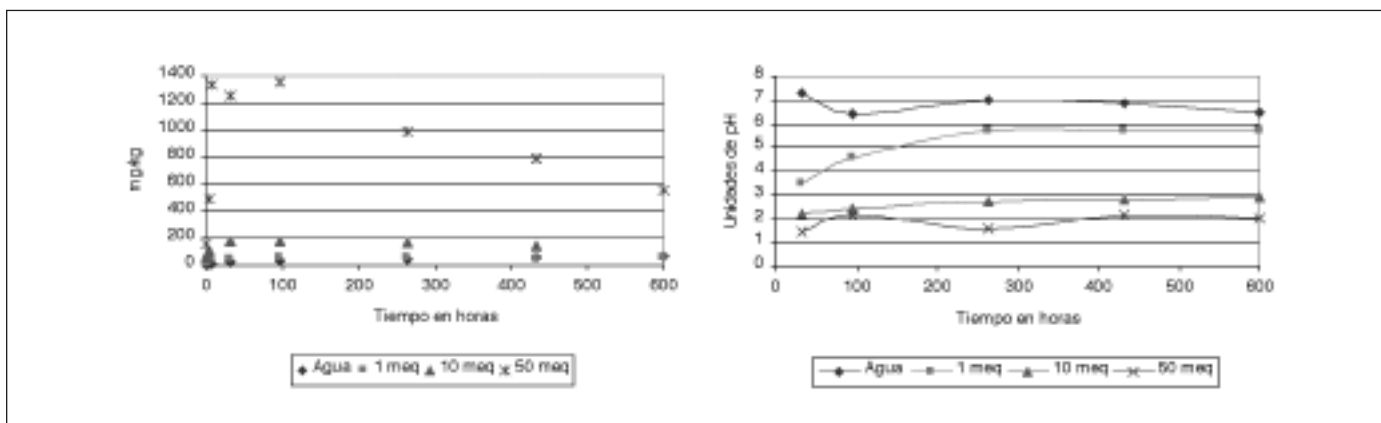


Fig. 16. Curvas de extracción de arsénico (mg As por kg de material) del skarn alterado con agua destilada y con soluciones de ácido sulfúrico conteniendo 1, 10 y 50 meq de ácido por litro de disolución

Fig. 16. Arsenic extraction curves (mg As / kg of material) of altered skarn with distilled water and with sulfuric acids solutions (1, 10, and 50 meq of acid by litre of solution)

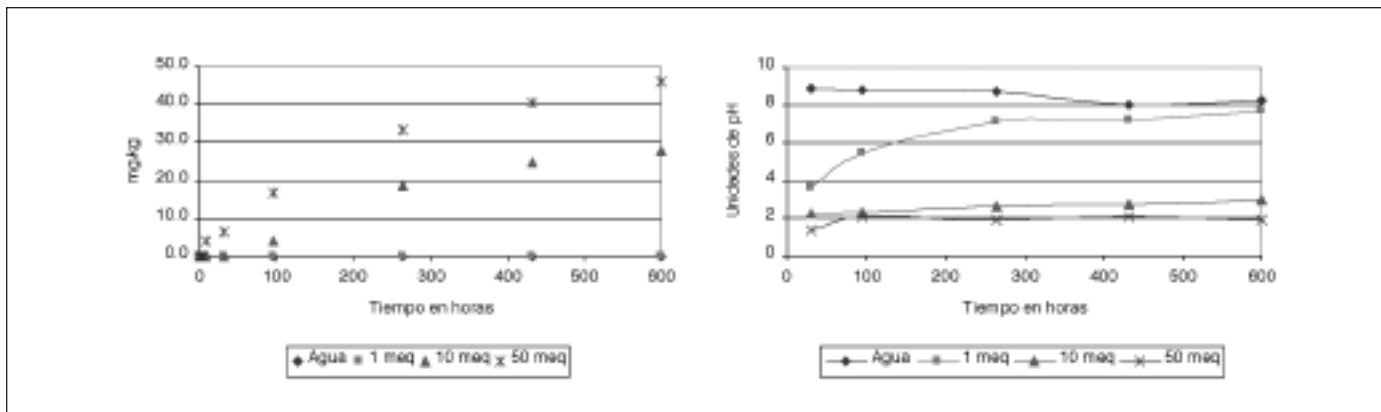


Fig. 17. Curvas de extracción de arsénico (mg As por kg de material) del skarn con agua destilada y con soluciones de ácido sulfúrico conteniendo 1, 10 y 50 meq de ácido por litro de disolución
 Fig. 17. Arsenic extraction curves (mg As / kg of material) of skarn with distilled water and with sulfuric acids solutions (1, 10, and 50 meq of acid by litre of solution)

comportamiento no puede ser atribuido únicamente a la presencia de geles de oxihidróxidos de hierro y aluminio, que también están presentes en la muestra de skarn. La única variable que se ve sustancialmente modificada, entre las tres muestras comparadas, es el pH, pero es necesario observar que la disminución en la concentración de arsénico se produce no sólo cuando el pH se encuentra en el entorno de 6 sino también en las fuertemente ácidas, correspondientes a las soluciones con 50 meq de ácido.

Tanto el skarn como la muestra C1193 parece que no llegan a alcanzar el máximo de extracción, de hecho, al menos con los datos de los que se dispone, ni siquiera se consigue una aproximación suficiente al momento de equilibrio.

Conclusiones

El análisis mediante ataque total de los 6 materiales de referencia ha mostrado la presencia de arsénico lixiviable en todos ellos. Según los resultados obtenidos de los ensayos en batch de cinética y equilibrio, puede concluirse que:

- No existe una correlación clara entre contenido total de arsénico de la muestra y máximo lixiviable, pues la naturaleza del material dominante (calcárea o silíceo) y su grado de alteración influyen también de forma notable.
- En los materiales con mayor grado de alteración, skarn alterado y granito alterado, la cesión de arsénico es mucho más rápida que en los materiales no alterados, alcanzándose con gran rapidez las concentraciones máximas.

- En materiales no alterados la cesión es lenta y se puede prolongar mucho en el tiempo.
- Los materiales menos resistentes (mármoles), no necesariamente son los que ceden mayor proporción de arsénico.
- La cinética observada es muy diferente dependiendo del material ensayado, diferenciándose básicamente dos tipos de comportamiento:
 - Skarn y granito no alterados: la liberación de arsénico es aparentemente lineal con el tiempo, ya que requieren un ataque a la estructura que es muy lento.
 - Granito alterado, y más claramente mármol y skarn alterado: la liberación es más rápida al principio, alcanzándose elevadas concentraciones, que en ocasiones disminuyen al final del ensayo.

El grado de agregación es determinante de la cantidad de arsénico extraído, cuanto mayor es la superficie de contacto, mayor es la cantidad de arsénico extraída. Esto es especialmente evidente en el mármol y en el granito.

También es evidente la relación existente entre cantidad de ácido disponible y arsénico extraído: se observa que con elevadas concentraciones de ácido se consigue extraer cantidades significativas de arsénico.

Agradecimientos

Agradecemos a los técnicos y demás personal de la empresa Río Narcea Gold Mines, S. A., toda la colaboración prestada en la fase de toma y preparación de las muestras utilizadas para este estudio, así

como los datos facilitados en relación con los contenidos en algunos elementos presentes en el yacimiento de Carlés.

Igualmente agradecemos a los responsables del Departamento de Edafología de la Universidad Complutense de Madrid las facilidades que han prestado para la realización en sus laboratorios de los ensayos de lixiviación y equilibrio.

Referencias

- Álvarez Benedi, J., Bolado Rodríguez, S., Cancillo Carro, I. y Calvo Revuelta, C. 2003. Dinámica de adsorción-desorción de arsénico (V) en suelos de cultivo en Castilla y León. *Estudios de la Zona NO Saturada del Suelo*. Vol. VI, 331.
- Bowell, R.J. 1994. *Applied Geochemistry*, 9: 279-286.
- Boyle, D.R., Turner, R.J.W. y Hall, G.E.M. 1998. Anomalous arsenic concentrations in groundwaters of an island community, Bowen Island, British Columbia. *Environ. Geochem. and Health*, 20, 199-212.
- Clifford, D.A. y Ghurye, G.L. 2001. Metal-óxide adsorption, ion exchange and coagulation- microfiltration for arsenic removal from water. *Environmental Chemistry of Arsenic*. 410 pp.
- Hering, J.G., Chen, P.Y., Wilkie, J.A. y Elimelech, M. 1997. *Journal of Environmental Engineering*. 123: 800-807.
- Hernández García, M.E. y Fernández Ruiz, L. 2002. Presencia de arsénico de origen natural en las aguas subterráneas del acuífero detrítico del Terciario de Madrid. *Boletín Geológico y Minero*, 113 (2): 119-130.
- Hiemstra, T. y van Riemsdijk, W.H. 1999. Surface structural ion adsorption modeling of competitive binding of oxyanions by metal (hydr)oxides. *Journal of Colloid and Interface Science*, 210, 182-193.
- McArthur, J.M., Ravenscroft, P., Safiulla, S. y Thirlwall, M.F. 2001. Arsenic in groundwater: Testing pollution mechanisms for sedimentary aquifers in Bangladesh. *Water Resources Research*, vol 37, nº1, 109-117.
- SISS. 1985. *Metodi normalizati di analisi del suolo*. Edagricole. Bologna.
- Smedley, P.L. y Kinniburgh, D.L. 2002. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, 17, 517-568.
- Waychunas, G.A., Rea, B.A., Fuler, C.C. y Davis, J.A. 1993. Surface chemistry of ferrihydrite: Part 1. EXAFS studies of the geometry of coprecipitated and adsorbed arsenate. *Geochim. Cosmochim. acta* 57:2251-2269.
- Wilkie, J.A. y Hering, J.G. 1996. Adsorption of arsenic onto hydrous ferric oxide: effects of adsorbate-adsorbent ratios and co-occurring solutes. *Colloids Surf*, acta 107: 97-124.
- Williams, M. 2000. Arsenic in mine waters: an empirical database for the tropics. *Geoscience and Development*, 6, 9-12.
- Woo, N.C. y Choi, M.J. 2001. Arsenic and metal contamination of water resources from mining wastes in Korea. *Environmental Geology*, 40 (3): 305-311.
- Xu, H., Allard, B. y Grimvall, A. 1988. Influence of pH and organic substance on the adsorption of As(V) on geological materials. *Water Air Soil Pollut*, 40:293-305.

Recibido: febrero 2006

Aceptado: julio 2006