



Boletín de la Sociedad Geológica del Perú

journal homepage: www.sgp.org.pe ISSN 0079-1091

Atenuación natural de los metales tóxicos debido a la precipitación de hidrocincita en una mina abandonada de Pb-Zn

Max Giannetta¹, Jordi Cama², Josep M. Soler³

¹Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua (IDAEA) - CSIC

RESUMEN

Se estudió una mina de Pb-Zn abandonada y su cuenca asociada para determinar cualquier posible impacto ambiental derivado de los metales tóxicos disueltos. Tres campañas de muestreo de 2019-2021 mostraron que las concentraciones de metales (p.ej. Zn, Li y Cd) se elevaron significativamente dentro de las galerías de la mina. Sin embargo, las concentraciones de estos metales disminuyen antes de que el agua salga de la mina. Las digestiones de un mineral secundario (hidrocincita), que precipita en abundancia dentro de la mina, muestran que este mineral captura metales y, por lo tanto, controla su movilidad. Los resultados preliminares del modelado de transporte reactivo muestran que la esfalerita (rica en Cd) en la roca encajante sirve como fuente para los metales. La disolución paralela de carbonatos en la misma roca encajante puede generar condiciones favorables para la precipitación de hidrocincita. Además, los resultados de tres años de muestreo indican que la geoquímica del sistema ha llegado a un estado de relativa estabilidad. Por lo tanto, proponemos que este modelo se puede aplicar para predecir la movilidad de los metales en el sistema. También, puede usarse para sacar conclusiones sobre el impacto ambiental a largo plazo de esta mina.

Palabras clave: Mina de Pb-Zn, hidrocincita, transporte reactivo, atenuación natural

Keywords: Pb-Zn mine, hydrozincite, reactive transport, natural attenuation

ABSTRACT

An abandoned Pb-Zn mine and its associated catchment were studied to determine any potential environmental impact arising from toxic dissolved metals. Three sampling campaigns from 2019-2021 showed that metal concentrations (e.g. Zn, Li, and Cd) were significantly elevated within the galleries of the mine. However, the concentrations of these metals decrease before the water leaves the mine. Digestions of a secondary mineral (hydrozincite), precipitating in abundance inside of the mine, show that this mineral is acting as a metal sink. Therefore, the formation of hydrozincite affects toxic metal mobility. Preliminary reactive transport modeling results show that the Cd-rich sphalerite in the host rock serves as a source for these metals. The parallel dissolution of carbonates can generate favorable conditions for hydrozincite precipitation. Further, results from three years of sampling indicate that the geochemistry of the system has reached a semi-steady state. Therefore, we propose that this model can be applied to make future predictions about the mobility of toxic metals. This in turn, can be used to make conclusions about the long-term environmental impacts of abandoned Pb-Zn mines alike.

DESARROLLO

La Mina Victoria era una mina subterránea de plomo y zinc situada en los Pirineos Españoles hasta que se abandonó en el año 1950.

Tiene aproximadamente 15 km de túneles (galerías) donde iban principalmente hacia los

depósitos estratiformes que contenían esfalerita, galena, pirita y otros sulfuros metálicos. Las formaciones geológicas asociadas contenían calizas, pizarras, cuarzos y areniscas de los períodos Siluriano y Ordovícico (López y Alvarez-Perez, 1979). Hoy, debido a la minería, las galerías y depósitos minerales están expuestos al aire y al agua meteórica. Estos dos componentes pueden aumentar la velocidad de disolución de los minerales. Estos minerales contienen metales (p.ej. Zn, Li, y Cd), y por lo tanto sus disoluciones pueden afectar su movilidad en el medioambiente cercano. Por ejemplo, la esfalerita de la Mina Victoria puede contener >5.000 ppm Cd (Queralt, 2006), que es un metal muy móvil y tóxico para los ecosistemas, y se libera en el agua cuando se disuelve la esfalerita. Tres muestreos en la mina y la cuenca asociada (Fig. 1) en 2019, 2020, y 2021 demostraron que las concentraciones de los metales disueltos dentro de las galerías estaban elevadas en comparación con las aguas arriba de la mina (Fig. 2). Por ejemplo, las concentraciones de Zn, Li, y Cd llegaban a 146,6 ppm, 130,8 ppb, y 103,2 ppb, respectivamente. Sin embargo, la media de las concentraciones de Zn, Li, y Cd, del efluente de la mina eran 32.4 ± 10.3 ppb, 44.9 ± 0.3 ppb y 14.7 ± 4.8 ppm, respectivamente. Aunque estas concentraciones están por encima del nivel de contaminación máxima para agua potable (epa.gov), disminuyen mientras fluyen a través de la mina. Observamos a lo largo de la trayectoria de flujo que la hidrocincita ($Zn_5[CO_3]_2[OH]_6$) (comprobado después con análisis de XRD) precipitaba donde había agua. Para determinar las concentraciones de metales, muestras de hidrocincita fueron digeridas en ácido. Los resultados mostraban que la hidrocincita tenía concentraciones de Cd, Pb, Ni, Fe, y As más elevadas que el agua adyacente, sugiriendo que su precipitación controla la disminución de los metales como observamos de las galerías hasta el efluente. Para cuantificar estos procesos y predecir la estabilidad de la atenuación natural de los metales a largo plazo, hemos parametrizado (basado en los muestreos) un modelo de transporte reactivo 1D con el programa CrunchFlow (Steeffel et al., 2015). Los resultados preliminares muestran que; (1) la disolución de esfalerita solo sucede en presencia de oxígeno tal que la roca por encima de la mina se encuentra en una zona insaturada que permite entrar al oxígeno (una zona vadosa) y (2) la precipitación de hidrocincita depende de la proporción de Zn/Ca, que es un producto del flujo del agua que se infiltra en la mina. Se debería tener

en cuenta que las formaciones geológicas asociadas tienen caliza, así que sirven como fuente de Ca. Además, cuando el flujo supera un valor crítico durante un evento de lluvia, la probabilidad de precipitación de hidrocincita disminuye, mientras que la de calcita aumenta. Hemos podido simular los procesos que afectan la movilidad de los metales en la Mina Victoria. Debido a la estabilidad del sistema, que fue determinada durante tres años de muestreos, sugerimos que el modelo puede reproducir estos procesos a largo plazo. Eso puede servir para hacer predicciones sobre el impacto medioambiental de la mina.

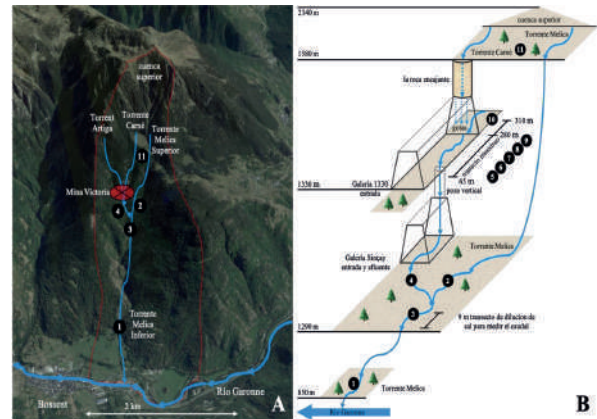


Figura 1. (A) Imagen de Google Earth de la cuenca de la Mina Victoria. La línea roja representa el límite de la cuenca. (B) Esquema que muestra la trayectoria del agua a través de todo el sistema. Los números representan las ubicaciones de las muestras tomadas y corresponden con el eje de las X en Figura 2.

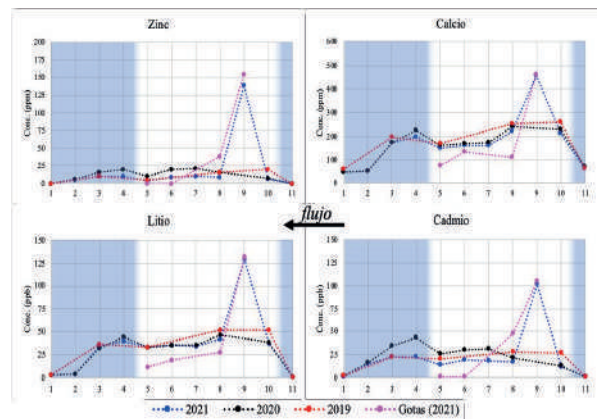


Figura 2. Concentraciones de las especies a lo largo de la trayectoria de flujo durante tres años. Los números en el eje de las X corresponden con los de la Figura 1. Las zonas azules representan ubicaciones fuera de la mina (por encima y abajo) y la zona blanca representa las muestras tomadas en las galerías. La muestra 9 representa la ubicación donde el agua de la roca encajante entraba directamente en la mina.

CONCLUSIONES

La Mina Victoria fue abandonada en el año 1950. Desde entonces, los depósitos de esfalerita, otros sulfuros metálicos, y carbonatos asociados han estado expuestos al aire y oxígeno. Por lo tanto, son una fuente de metales tóxicos. Las concentraciones de los metales disminuyen mientras fluyen a través de las galerías, y a la vez precipita hidrocincita. Determinamos que este mineral secundario captura los metales, controlando su movilidad. Para cuantificar estos procesos, hemos parametrizado un modelo de transporte reactivo. El modelo demuestra que la formación de hidrocincita es más probable cuando no está lloviendo, y que este proceso de atenuación natural seguirá en el futuro. Además, los muestreos comprobaron que el sistema está en un estado de relativa estabilidad. Esto nos permite aplicar a largo plazo las predicciones del modelo.

Contribuciones técnicas y científicas: Este estudio demuestra que la formación de hidrocincita atenúa la contaminación de metales tóxicos (p.ej. Cd) que vienen de una mina de Pb-Zn. Para que se forme, es necesario que el agua sea rica en carbonato. El modelo de transporte reactivo, parametrizado de los muestreos, simula los procesos en la mina, y predice que la atenuación seguirá en el futuro. Proponemos adaptar este modelo a sistemas similares.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

López, E. C., & Alvarez-Perez, A. (1979). Interpretación genética de las mineralizaciones de Pb-Zn del Ordovícico superior de La Vall d'Aran (Lérida). *Acta Geologica Hispanica*, 14(1), 117-120.

Steeffel, C. I., Appelo, C. A. J., Arora, B., Jacques, D., Kalbacher, T., Kolditz, O., ... & Yeh, G. T. (2015). Reactive transport codes for subsurface environmental simulation. *Computational Geosciences*, 19(3), 445-478.

Queralt, I. (2006) The use of low-cost EDXRF instrumentation in Earth Sciences and Environmental geochemistry. SARX-2006 X Latin American Conference of Analysis by X-ray Techniques, Arica (Chile). Plenary Lecture, Abstracts Book.