

ADICIÓN DE CAL PARA DISMINUIR LA DISPONIBILIDAD DE ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS EN UN RESIDUO DE MINA

REDUCTION OF PTE AVAILABILITY BY LIMING OF TAILING HEAPS

Carrillo-González, R.^{1*}; González-Chávez, M.C.A.¹; Navarro-Chávez, MF.¹

¹Colegio de Postgraduados, Campus Montecillo, km 36.5. Carretera México-Texcoco, Texcoco Estado de México 56230.

Autor de correspondencia: crogelio@colpos.mx

RESUMEN

Los residuos de mina se consideran pasivos ambientales y son una fuente de elementos potencialmente tóxicos (EPT) para el ambiente. La oxidación de los residuos de mina incrementa la liberación de esos elementos y los residuos oxidados son una fuente de acidez con fuerte impacto ambiental. El manejo de grandes volúmenes de residuos para su confinamiento involucra costos muy elevados que nadie quiere afrontar, por lo que es necesario buscar procedimientos económicos y eficientes para controlar la dispersión y oxidación de esos materiales. Bajo esta premisa es necesaria la evaluación de enmiendas para reducir la disponibilidad de EPT y los problemas derivados de la acidez de los escurrimientos de residuos de mina. Se evaluó la aplicación de cinco enmiendas sobre la disponibilidad de Cd, Cu, Zn y Pb en residuos ácidos de mina. Se observó clara reducción de la concentración extractable de estos elementos con excepción del Pb a altas dosis de enmiendas, por lo que se sugiere su uso para abatir la disponibilidad de Cd, Cu y Zn, y continuar con la búsqueda de mejores enmiendas para reducir la extractabilidad del Pb.

Palabras clave: remediación asistida con enmiendas, metales pesados.

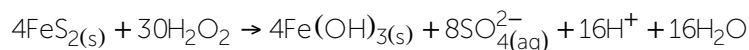
ABSTRACT

Tailing heaps are a source of potentially toxic elements (PTE) in the environment. Their oxidation increases release of these elements and the subsequent acidity causes severe environmental impact. The management of large volumes of mine residues involves very high cost that nobody wants to face. Therefore, it is necessary to seek economic and efficient procedures to control the dispersion and oxidation of these materials. Evaluation of amendments to reduce PTE availability and the problems derived from the acidity of mine residues runoffs is indispensable for technology development. The effect of the addition of five amendments, on Cd, Cu, Zn and Pb availability was evaluated in acid mine residues. The addition of high doses of amendments induced a clear reduction of the extractable concentration of PTE, except Pb. Therefore, liming is suggested to decrease the availability of Cd, Cu and Zn. It is recommended to continue looking for amendments that decrease Pb extractable concentrations.

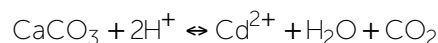
Keywords: assisted remediation with amendments, heavy metals.

INTRODUCCIÓN

La actividad minera en México ha desencadenado diversos problemas a lo largo de los años y ha causado muchos efectos nocivos en el ambiente; por ejemplo, la destrucción de los recursos bióticos durante la apertura y la operación de las minas (Studnicki-Gizbert *et al.*, 2010), la acidificación de suelos por la formación de lixiviados ácidos, lo cual puede afectar el desarrollo vegetal (Berglund *et al.*, 2004). La dispersión de EPT (Carmona *et al.*, 2016) puede causar la contaminación de cuerpos de agua y suelos circundantes (González y González-Chávez, 2006), y debido a que estos efectos persisten en el ambiente por periodos muy largos, es necesario estudiar alternativas de mitigación y remediación, tales como las enmiendas inorgánicas, entre las que están la cal. En general, se considera que los requisitos necesarios para que las enmiendas sean redituables es que sean disponibles y de fácil manejo y eficiencia en la reducción de la movilidad de los EPT. Estas características permiten su aplicación en el ambiente sin riesgos de contaminación y pueden disminuir la disponibilidad de los EPT, los cuales se encuentran en altas concentraciones en residuos de mina. El procedimiento que nos da información de la cantidad de cal necesaria para neutralizar la acidez potencial de los residuos se basa en considerar el porcentaje de sulfuros presentes en los residuos, pues éstos al oxidarse generan sulfatos, cuya reacción ácida causa escurrimientos con pH muy bajo. La reacción se aprecia en:



En teoría, si se agrega una enmienda que proporcione iones para neutralizar los iones ácidos presentes o que se pueden formar, se controla la acidez. Los residuos de mina de Zimapán, Hgo. México, contienen pirita (FeS_2), arsenopirita (AsFeS) y otros sulfuros como la galena (PbS), la calcocita (CuS) y la esfalerita ($\text{Zn}(\text{Fe})\text{S}$), todos ellos susceptibles de oxidarse, y algunos de estos minerales se encuentra asociados (Da Silva *et al.*, 2003). La oxidación de esfalerita puede ser circuneutral; entonces, el cálculo basado solo en el contenido de azufre no siempre es preciso, por lo que se requiere hacer la cuantificación experimental (Heidel *et al.*, 2011). Para determinar la cantidad de calcita necesaria para neutralizar los iones hidronio generados se usa la siguiente ecuación propuesta por Sobek *et al.* (1978), donde cada mol de calcita pura es suficiente para neutralizar dos moles de hidronio:



El tiempo de reacción depende de la temperatura y tamaño de partícula. La estabilidad de la reacción depende de la capacidad de amortiguamiento de la acidez total del sistema, por lo que una determinación confiable del azufre total es básica para el cálculo de la cal requerida. Con esta información se pueden hacer ensayos para estimar la cantidad óptima de enmienda necesaria para neutralizar la acidez formada. Además, la adición de estas enmiendas mejora las condiciones del suelo para el desarrollo de las plantas, incluyendo la disponibilidad de algunos nutrientes (Tyler y Olsson, 2001).

MATERIALES Y MÉTODOS

En la zona industrial del municipio de Zimapán, Hgo., México, se recolectaron residuos de mina oxidados arrastrados hacia el río Tolimán de los depósitos Preisser. Se hizo un muestreo compuesto integrado por seis muestras individuales, las cuales se secaron a la sombra y pasaron por un tamiz No. 10 (1.8 mm). El material se caracterizó (pH, conductividad eléctrica -CE-, densidad aparente -DA-, contenido de nitrógeno total -N-) de acuerdo con los procedimientos descritos en Rowell (1995), sales solubles por los procedimientos de Richard (1973), contenido de materia orgánica (Nelson y Sommers, 19) y concentración total de Fe, Mn, Cu, Zn, Pb y Cd (AOAC, 1990). Esta información sirvió para el cálculo de las dosis aplicadas y control de la humedad durante el experimento para evitar lixiviación. Los residuos oxidados se caracterizan por su color amarillo (2.5Y8/6–2.5Y8/8). El pH y la conductividad eléctrica (CE; Cuadro 1) se deben a la cantidad de sulfato soluble y otros iones presentes. El N es muy bajo, pues el residuo de mina (RM) está constituido principalmente de roca molida. El contenido de materia orgánica también es muy bajo (menor a 0.5%), aunque durante la determinación húmeda se observó reacción del dicromato de potasio debido a la presencia de los metales y sulfuros que reducen este reactivo.

Fuentes de calcio

Se eligieron cinco fuentes de calcio 1) CaO-R =óxido de calcio grado reactivo analítico (CaO), 2) CaO-C = óxido de calcio grado comercial, 3) $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-R}$ =hidróxido de calcio grado reactivo analítico, 4) $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-C}$ =hidróxido de calcio grado comercial y 5) Cal-C =cal de

Cuadro 1. Algunas características del residuo de mina.

Sustrato	pH	CE ($\mu\text{S m}^{-1}$)	DA (g cm^{-3})	SO_4^{2-}	S total	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	N total (%)
				(mg kg^{-1})						
Preisser	2.8 ± 0.1	3.05 ± 0.2	1.43 ± 0.1	3185 ± 56	3629 ± 23	0.014 ± 0.01	0.004 ± 0.01	1244 ± 2	557 ± 9	0.03 ± 0.05

DA=densidad aparente, SO_4^{2-} sulfatos, S total=azufre total, Na^+ sodio, K^+ potasio, Ca^{2+} calcio, Mg^{2+} magnesio, N total=nitrógeno total.

construcción (CaCO_3). Se cuantificó la concentración de calcio en estas enmiendas de prueba, considerando 1 g de la fuente de cal disuelta en ácido clorhídrico y agua desionizada. Las muestras se filtraron y las concentraciones de calcio y magnesio se cuantificaron en el espectrofotómetro de absorción atómica.

Incubación de un residuo de mina y enmiendas

Las mezclas de residuos de mina con las enmiendas se incubaron por dos semanas en invernadero simulando las condiciones de campo. Los 16 tratamientos fueron: tres dosis de enmienda (2%, 4% y 6%), cinco fuentes de calcio (se mencionaron anteriormente) y un testigo (RM sin adición de calcita). Las mezclas se humedecieron con agua desionizada a 80% de su capacidad de campo y se incubaron. Después de este periodo se determinaron las concentraciones extractables (con DTPA-TEA- CaCl_2) de Cd, Cu, Pb y Zn (Lindsay y Norvell, 1978). También se midió el pH y la CE periódicamente en todos los tratamientos para seguir los cambios durante el proceso.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El pH inicial del residuo de mina fue 2.7 y después de dos semanas de incubación con las fuentes de calcio el máximo incremento de pH (7.9) fue con CaO-C (Figura 1). El pH aumentó de manera exponencial ($\text{pH} = 0.1884X^2 - 0.4919X + 2.81$;

$R^2 = 0.99$) en todos los tratamientos, aunque la adición de CaO-C alcanzó el valor más alto de pH (7.98). En contraste, con la Cal-C el pH solo llegó a 6.47. La adición de cal (4-6 g) redujo la CE entre 46% y 58% (Figura 2), con una tendencia exponencial negativa ($\text{CE} = 4.77e^{-0.151X}$; $R^2 = 0.953$). La CE original del RM fue de 4.7 y se redujo a 1.95 mS m^{-1} por la adición de CaO-C; sin embargo, no hubo diferencia por la fuente de calcio, lo que implica que la adición de estas enmiendas ayuda a reducir las sales solubles y mejorar las condiciones para las plantas, posiblemente por precipitación por efecto de ion común o por la formación de nuevos minerales de baja solubilidad, como carbonatos.

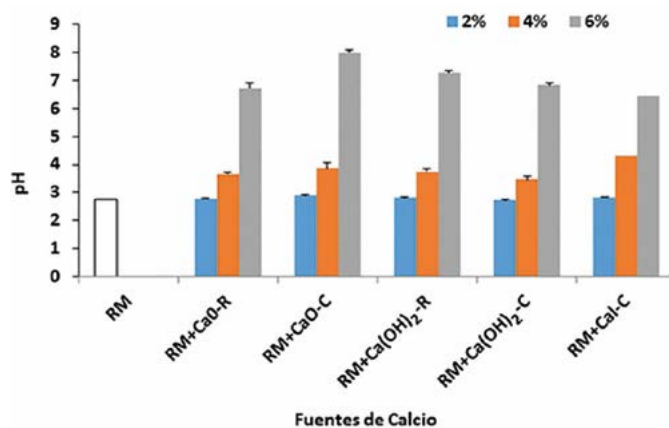


Figura 1. pH de la reacción de residuo de mina con tres dosis de cinco fuentes de calcio. Se muestran promedio y desviación estándar, $n=3$. RM=residuo de mina sin tratar, CaO-R=óxido de calcio grado reactivo, CaO-C=óxido de calcio grado comercial, Ca(OH)_2 -R=hidróxido de calcio grado reactivo, Ca(OH)_2 -C=hidróxido de calcio grado comercial, Cal-C=cal de construcción.

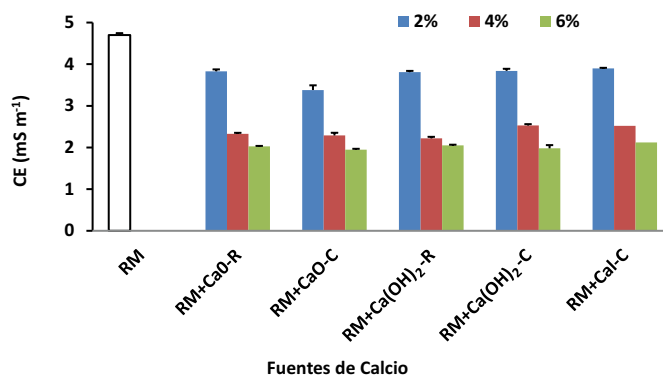


Figura 2. Conductividad eléctrica de la reacción de residuo de mina con cinco fuentes de calcio. Se muestran promedio y desviación estándar, $n=3$. RM=Residuo de mina sin tratar, CaO-R=óxido de calcio grado reactivo, CaO-C=óxido de calcio grado comercial, Ca(OH)_2 -R=hidróxido de calcio grado reactivo, Ca(OH)_2 -C=hidróxido de calcio grado comercial, Cal-C=cal de construcción.

La concentración inicial total de EPT en los residuos fue alta (Cuadro 2). El elemento en mayor concentración fue Fe, seguido por Zn, Pb y Mn. La proporción de EPT disponibles fue mucho menor pero, aun así, son lo suficientemente tóxicos para evitar que las plantas se desarrollen en estos residuos. La toxicidad de los EPT se suma al efecto corrosivo de la acidez, por

Cuadro 2. Concentración inicial de EPT en los residuos (mg kg^{-1}).

Fe		Zn		Cu		Mn		Cd		Pb	
Total	DTPA	Total	DTPA	Total	DTPA	Total	DTPA	Total	DTPA	Total	DTPA
9822±119	4357±108	8950±316	680±17	525±14	270±2.9	1193±142	33±3	24±3	2.4±0.2	6533±1007	1.9±0.56

Se muestra promedio y desviación estándar, n=3.

lo que los RM han permanecido sin vegetación desde hace más de tres décadas. La proporción de EPT extractables respecto a los totales fue <43% de Cu, <23% de Cd, <6% de Zn y <2% de Pb. Es importante disminuir esta concentración de elementos disponibles para permitir el crecimiento de las plantas.

La adición de enmiendas de calcio fue efectiva para abatir las concentraciones extractables de los EPT, excepto para Pb (Figura 3). Se observó efecto variable sobre la concentración soluble de los EPT (datos no mostrados), la cual dependió de las

propiedades químicas del EPT, por lo que no hay una fuente que tenga la misma eficiencia en abatir la concentración soluble de todos los EPT determinados; por ello, posiblemente sea necesario el uso combinado de materiales. La incorporación de 2% de las enmiendas disminuyó solo ligeramente la concentración de Zn-DTPA desde 650 mg kg^{-1} a 500 y 300 mg kg^{-1} , dependiendo del material adicionado, pero cuando se incorporó más de 4% la concentración se redujo notablemente de 200 a 100 mg kg^{-1} . Este cambio puede ser descrito con la siguiente ecuación: $\text{Zn}=50.23 \text{ X}^2-423\text{X}+928$

con $\text{R}^2=0.79$. Todas las enmiendas fueron igualmente eficientes para abatir la concentración de Zn. En el caso del Cu, la incorporación de la dosis más baja tuvo efecto similar, pues su concentración disminuyó de 270 mg kg^{-1} a menos de 75 mg kg^{-1} . En este caso los cambios se ajustan con la ecuación $\text{Cu}=19.76 \text{ X}^2-169.4\text{X}+349$ con $\text{R}^2=0.86$.

El Cd extractable también se redujo con la adición de las enmiendas (de 4.5 mg kg^{-1}), pero en forma menos pronunciada y diferencial, lo que dependió del porcentaje de enmienda aplicada. La menor concentración

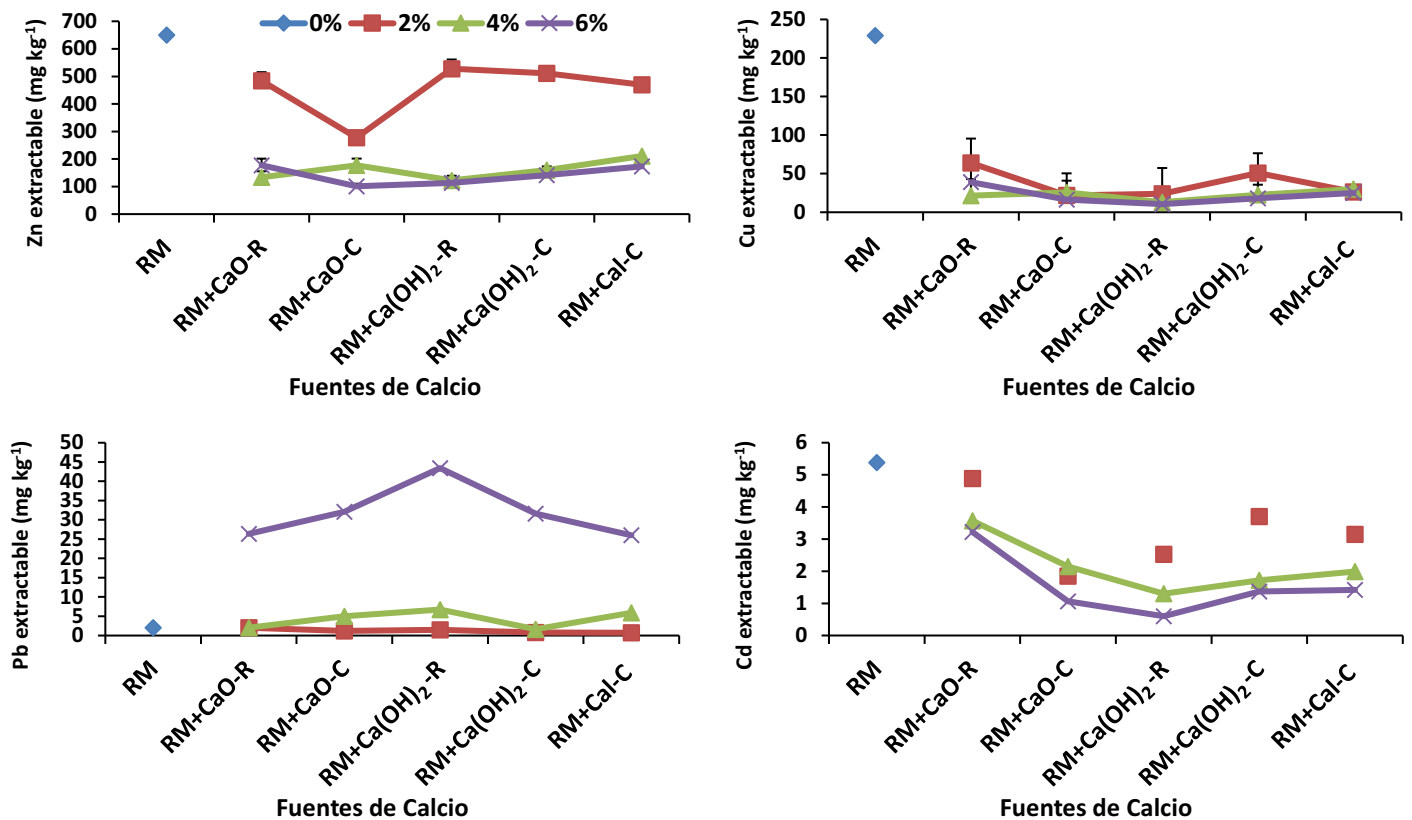


Figura 3. Efecto de tres dosis de cinco fuentes de calcio en la concentración extractable de EPT en un residuo de mina. Se muestran promedio y desviación estándar, n=3. RM=Residuo de mina, CaO-R=óxido de calcio grado reactivo, CaO-C=óxido de calcio grado comercial, Ca(OH)₂-R=hidróxido de calcio grado reactivo, Ca(OH)₂-C=hidróxido de calcio grado comercial, Cal-C=cal de construcción.

observada fue de 1.1 mg kg^{-1} . La ecuación que ajusta la reducción del Cd extractable con dosis de 6% es $\text{Cd} = 0.318 X^2 - 2.9 X + 8.01$ con $R^2 = 0.98$. En el caso del Pb se observó un comportamiento distinto a los otros elementos, ya que con las dosis de 2% de enmiendas la concentración de Pb se mantuvo baja, pero al incrementar el porcentaje aplicado de cal la concentración extractable de Pb aumentó. Se ha calculado la actividad del ion Pb^{2+} en presencia de alta actividad de los iones OH^- , la cual induce la formación de complejos de Pb solubles como $(\text{Pb}(\text{OH})_2^0, \text{Pb}(\text{OH})_3^-)$. Esto significaría que el Pb detectado está en forma no tóxica para los organismos. La aplicación de las enmiendas como el CaCO_3 limita la acidificación; además, favorece la precipitación de Zn, Cu y Cd. Según Simon *et al.* (2010), el carbonato de calcio promueve la precipitación de Fe y de sulfatos liberados durante la oxidación de minerales sulfurosos. El mecanismo propuesto es la formación de hidrosulfatos de Fe, en los cuales se retienen iones móviles. Van der Waals *et al.* (2005) han puntualizado que el aumento en la extractabilidad de Pb, posterior a la adición de cal, debe considerarse para el establecimiento de estrategias de inmovilización de estos elementos. De las enmiendas usadas, las de mayor disponibilidad son la Cal-C y el CaO-C; este último material debe manejarse con precaución debido a su carácter oxidante más fuerte que el de la cal. El costo por kg de Cal-C es de US\$ 0.1 por kg y el CaO-C es de US\$0.36 por kg. Estos resultados son alentadores; sin embargo, se requiere más investigación para seleccionar enmiendas eficientes para remediar RM con

base en la reacción a mediano y largo plazo, especialmente en relación con la disponibilidad de Pb (Van Der Waals *et al.*, 2005). Actualmente se trabaja en la combinación de enmiendas para obtener una estrategia que permita abatir iones, cuyo comportamiento es distinto.

CONCLUSIONES

El uso de las cinco enmiendas tuvo efecto semejante en la disponibilidad de los elementos analizados contenidos en el residuo de mina, por lo que considerando el costo de ellos y la facilidad de obtención se puede recomendar usar los más económicos, como la cal de construcción y el óxido de calcio comercial. La dosis recomendada es de 4%, lo que implica un costo de US\$4.00 para la cal de construcción y US\$14.40 para el óxido de calcio comercial por tonelada de residuo de mina. Se considera necesario continuar con la evaluación de las enmiendas en combinación con otros materiales, así como estudiar los cambios en la disponibilidad del Pb a mediano y largo plazo para lograr su estabilización. Con ello se obtendrá un residuo de mina con mayor expectativa para revegetación y una fitorremediación exitosa.

LITERATURA CITADA

- AOAC. 1990. Official Methods of Analysis. 15th ed. Association of Official Analytical Chemists, Arlington, Virginia, pp. 84–85.
- Lindsay W.L., Norvell W.A. 1978. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese, and copper. *J. Am. Soil Sci. Soc.* 42, 421-428.
- Nelson D.W., Sommers L.E. 1982. Total carbon, organic carbon, and organic matter, in: A.L. Page (Ed.), *Methods of Soil Analysis, Part II*, 2nd ed. Agronomy 9, 539–580.
- Richards L.A. 1973. Diagnóstico y rehabilitación de suelos salinos y sódicos. Departamento de agricultura de los Estados Unidos de América. Limusa. D.F. México.
- Sobek A.A., Schuller W.A., Freeman J.R., Smith R.M. 1978. Field and laboratory methods applicable to overburdens and mine soils. EPA-600/2-78-054.
- Berglund C., Johansson T. 2004. Jamaican deforestation and bauxite mining – the role of negotiations for sustainable resource use. *Minerals & Energy - Raw Materials Report* 19: 2–14. doi:10.1080/14041040310034383.
- Studnicki-Gizbert D., Schechter D. 2010. The environmental dynamics of a colonial fuel-rush: silver mining and deforestation in New Spain, 1522 to 1810. *Environmental History*. doi:10.1093/envhis/emq007.
- Heidel C., Tichomirowa M., Bretkopf C. 2011. Sphalerite oxidation pathways detected by oxygen and sulfur isotope studies. *Applied Geochemistry* 26: 2247–59. doi:10.1016/j.apgeochem.2011.08.007.
- Silva G.Da., Lastra M.R., Budden J.R. 2003. Electrochemical passivation of sphalerite during bacterial oxidation in the presence of galena. *Minerals Engineering* 16: 199–203. doi:10.1016/S0892-6875(03)00010-4.
- González C.R., González Chávez M.C.A. 2006. Metal accumulation in wild plants surrounding mining wastes. *Environmental Pollution* 144: 84-92.
- Simón M., Díez M., González V., García I., Martín F., Haro de S. 2010. Use of liming in the remediation of soils polluted by sulphide oxidation: A leaching-column study. *Journal of Hazardous Materials* 180: 241–46. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.04.020.
- Van Der Walls J.H., Snyman H.G., Claassens A. S. 2005. Increase in metal extractability after liming of sacrificial sewage sludge disposal soils. *Water SA* 31: 271–73.
- Tyler G., Olsson T. 2001. Concentrations of 60 elements in the soil solution as related to the soil acidity. *European Journal of Soil Science* 52: 151–65. doi:10.1046/j.1365-2389.2001.00360.x.