

PROCESOS GEOQUÍMICOS QUE CONTROLAN LA DINÁMICA DEL ARSÉNICO EN PASIVOS AMBIENTALES MINEROS

Eugenia Nancy Nieva

1: Centro Regional de Energía y Ambiente para el Desarrollo Sustentable (CREAS-CONICET).

2: Facultad de Tecnología y Ciencias Aplicadas -UNCA.

COMPREHENSIVE MODEL FOR EVALUATING THE QUALITY OF WEB CONTENT ACCESSIBILITY

RESUMEN: La Mina Concordia es un pasivo ambiental ubicado en Salta. Este yacimiento ha dejado los residuos expuestos a la meteorización generando un drenaje ácido. Por su gran toxicidad y movilidad, el arsénico (As) representa un contaminante peligroso.

El objetivo es caracterizar los procesos geoquímicos que determinan la liberación de As al agua. Para alcanzar el mismo, se usó técnicas convencionales y luz sincrotrón.

Las fases asociadas al As, son As-jarosita, arseniats de Fe(III) amorfs, y arseniats adsorbids/coprecipitados en schwertmannita. El proceso de transformaci3n se inicia con la oxidaci3n de la arsenopirita que al acidificar el medio y liberar sulfatos, permiten la formaci3n de jarosita. La misma, en su etapa de formaci3n retendr3a As por sustituci3n y luego por adsorci3n. Cuando la cantidad de As sustituido es alto, la estructura se deforma dando lugar a un arseniato de Fe(III) amorfo.

Debido a un ligero incremento en el pH y sulfatos, se forma schwertmannita. El arseniato presente en la soluci3n puede adsorberse. Las fases de arseniato amorfs que cobren la superficie de ambos minerales constituyeron las fases m3s l3biles.

La calidad del agua es una consecuencia directa de la disoluci3n de estas fases y las concentraciones de As representan un riesgo potencial.

Palabras Claves: Mina Concordia, Drenaje acido de minas, Arsénico.

ABSTRACT: The Concordia Mine is an environmental liability located in Salta. This deposit has left the waste exposed to weathering, generating acid drainage. Due to its high toxicity and mobility, arsenic (As) represents a dangerous contaminant.

The objective is to characterize the geochemical processes that determine the release of As into water. To achieve this, conventional techniques and synchrotron light were used.

The phases associated with As are As-jarosite, amorphous Fe(III) arsenates, and adsorbed/coprecipitated arsenates in schwertmannite. The transformation process begins with the oxidation of arsenopyrite, which by acidifying the medium and releasing sulfates, allows the formation of jarosite. In its formation stage, the latter would retain As by substitution and then by adsorption. When the amount of substituted As is high, the structure deforms, giving rise to amorphous Fe(III) arsenate.

Due to a slight increase in pH and sulphates, schwertmannite is formed. The arsenate present in the solution can be adsorbed. The amorphous arsenate phases covering the surface of both minerals constituted the most labile phases.

Water quality is a direct consequence of the dissolution of these phases and As concentrations represent a potential risk.

KEYWORDS: Concordia Mine, Acid mine drainage, Arsenic.

INTRODUCCI3N

Desde la colonizaci3n espa1ola en el siglo XVI, la explotaci3n de minerales metal3feros constituye una actividad econ3micamente relevante en Latinoam3rica, con un desarrollo discontinuo en Argentina. En el siglo XX, en el noroeste de Argentina se desarrollaron varios proyectos mineros, algunos de los cuales se mantienen en actividad (ej.: minas Pirquitas y Aguilar, Jujuy),

mientras que otros cesaron su producci3n a mediados de la d3cada del 80, dejando abandonadas las labores e instalaciones y expuestos a la meteorizaci3n las escombreras y diques de colas. Estos yacimientos constituyen hoy en d3a, pasivos ambientales mineros que impactan negativamente en la calidad de las aguas, de los suelos y del aire de los ecosistemas que los contienen. Tal es el caso, entre otras, de la Mina Concordia en la

provincia de Salta.

Cuando los desechos mineros sulfurosos se exponen a los agentes de meteorización y a la acción de los microorganismos, se genera un drenaje altamente ácido, rico en metales(oides) disueltos y sulfatos como lo muestra Jamieson [1]; Lottermoser [2]; Nordstrom y Alpers [3]. El proceso principal implica la oxidación del sulfuro original y la posterior precipitación de minerales secundarios como sulfatos, hidroxisulfatos, óxidos y arseniatos. Durante dicho proceso, se liberan al agua concentraciones elevadas de elementos potencialmente tóxicos que luego se incorporan a un ciclo que incluye la precipitación/disolución de sales eflorescentes, así como la adsorción/desorción de (hidr)óxido de Fe o Al [2].

El arsénico (As) liberado por la oxidación de la arsenopirita es uno de los contaminantes más peligrosos asociados al drenaje ácido de minas (DAM) porque es altamente móvil en un amplio rango de pH. Por lo tanto, el As puede transportarse a largas distancias en solución, en forma de las especies As(V) y As(III), dependiendo de las condiciones redox del agua. Los compuestos de arseniato son generalmente menos móviles y menos tóxicos que el arsenito [4].

En regiones áridas afectadas por el drenaje ácido, el As puede coprecipitar como impureza junto con una amplia variedad de minerales secundarios, como schwertmannita y jarosita [3], [5], así como arseniatos metálicos y sulfoarsenatos [6]. La coprecipitación se refiere a la formación de una fase mineral en la que el As precipita como un compuesto estequiométrico como la escorodita ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), como una fase mal ordenada de composición variable como la pitticita ($\text{FeIII-SO}_4\text{-As}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$), o como impureza de solución sólida en algunas otras especies minerales [7].

Por tanto, la liberación de As de estas fases depende en gran medida de la solubilidad del compuesto. En las condiciones altamente ácidas que predominan en estos sistemas, la desorción de los (hidr)óxidos de Fe es casi insignificante. Los minerales secundarios que son más susceptibles a la disolución son los sulfatos metálicos hidratados simples, mientras que los hidroxisulfatos de Fe o Al son relativamente insolubles [2]. Los arseniatos de Fe, a su vez, son más insolubles que los hidroxisulfatos de Fe o Al en ambientes ácidos [8]. Las fases secundarias pueden precipitar

como productos amorfos, poco cristalinos o bien cristalizados, cementando e incrustando partículas de los residuos mineros en una escala lateralmente extensa o discontinua [9]. Estas fases pueden actuar como sumideros de contaminantes, ya que los retienen por adsorción o coprecipitación, procesos que son particularmente importantes en regiones con tasas elevadas de evaporación. Sin embargo, en regiones áridas, esta función puede estar limitada porque algunas de estas sales son altamente solubles y, por lo tanto, se disuelven rápidamente durante lluvias ocasionales, liberando metales y metaloides que pueden transportarse a los arroyos como especies iónicas en solución. La relevancia ambiental del efecto de descarga en los sistemas DAM está bien documentada [3]. Según Frau [10], cuanto más largo sea el período seco, más intenso será el impacto ambiental durante el período húmedo posterior.

SITIO DE ESTUDIO

La mina Concordia ($24^{\circ}12'S$ y $66^{\circ}24'O$) se encuentra ubicada en el departamento Los Andes, a 15 km al NO de la localidad de San Antonio de los Cobres, y a 185 km al ONO de la ciudad de Salta (Figura 1). El sitio se ubica a una altitud de 4200 m s.n.m.

Las condiciones climáticas son extremas debido a la altitud. El clima es semiárido; las amplias variaciones diarias de temperatura y las precipitaciones concentradas en una estación son características típicas.

La precipitación media anual es de 200 mm y se produce entre noviembre y febrero (finales de primavera y verano del hemisferio sur). La temperatura media anual en la zona es de $8,7^{\circ}\text{C}$, pero durante el verano se pueden registrar temperaturas de hasta 40°C , mientras que en invierno son frecuentes las temperaturas nocturnas de unos -25°C .

La Mina Concordia extrajo Pb, Ag y Zn hasta 1986 cuando se cerró. Las reservas se estimaron en 40.000 t, con leyes que promediaron 5,6% Pb, 491 g/t Ag, 1,26% Zn y 0,6% Cu [11]. La mineralización está genéticamente vinculada al domo de Dacita Concordia y se presenta en vetas verticales emplazadas principalmente en los conglomerados del Subgrupo Pírgua [11].

La paragénesis está representada principalmente

por tetraedrita ((Cu, Ag)₃ SbS₃), galena (PbS), esfalerita (ZnS), pirita (FeS₂) y calcopirita (CuFeS₂). También se observa bournonita (PbCuSbS₃), arsenopirita (FeAsS), pirargirita (Ag₃SbS₃) y jamesonita (Pb₄FeSb₆S₁₄) como accesorios. Los minerales de origen supergénico son melanterita, yeso, cerusita, covelina, anglesita [11], [12]; estos minerales corresponden a la mineralogía primaria según la clasificación de Jambor [13].

Durante las actividades mineras, el depósito de desechos estuvo conformado por cuatro diques de cola (TI, TII, TIII y TIV) que cubrían un área de 8814 m², y que fueron construidas como una serie de terraplenes a lo largo del valle angosto del arroyo Concordia. No se colocó ningún revestimiento basal debajo de los diques y quedaron descubiertas después del cierre de la planta en 1986. Los sedimentos acumulados en los diques de cola se vieron afectados por la evaporación y la erosión durante más de 30 años, lo que llevó a la formación en profundidad de capas que pueden ser diferenciados según criterios de textura y color. En un trabajo anterior, Kirschbaum et al. [14] describieron las características estratigráficas de estos perfiles. Según estos autores, consisten en una sucesión irregular de capas arenosas y arcillosas, donde las capas superiores muestran más evidencias de oxidación mientras que los sedimentos del fondo generalmente se encuentran inalterados y saturados de agua. Los depósitos de ocre, incluidas las costras duras (de 5 a 10 cm de espesor), generalmente se observan llenando fisuras en las rocas de la pared y en la superficie de los diques, actuando como una barrera que evita la oxidación rápida.

Los signos de DAM se observan claramente en el arroyo Concordia (Figura 1), un arroyo de 14 km de largo cuyas cabeceras se encuentran en los túneles de la mina.

El arroyo desemboca en el río San Antonio, principal suministro de agua del pueblo de San Antonio de los Cobres (~6100 habitantes). Durante la estación seca (es decir, el invierno austral), el arroyo se infiltra completamente unos 5 km aguas abajo de los diques y aflora unos 3 km aguas arriba de su descarga en el río San Antonio. Este lugar es conocido como Baños de Pompeya, y corresponde a un sistema geotérmico descrito por Pesce y Miranda [19]. Una caracterización química previa

del agua del arroyo cerca de la mina reveló la presencia de aguas altamente ácidas (pH 3) con concentraciones elevadas de As, B, Cd, Mn, Pb y Zn [14].

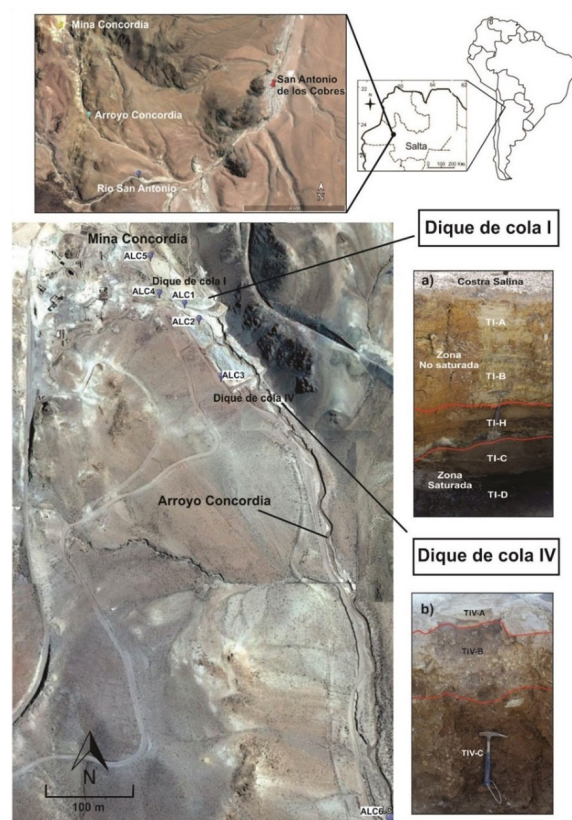


Figura 1. Mapa de la mina Concordia que muestra la ubicación de los puntos de muestreo de agua y los diques de cola.

METODOLOGÍA

Composición química

La composición química de los sedimentos que conforman el dique de cola se determinó mediante ICP/OES. La disgregación de las muestras se realizó por digestión ácida. Brevemente, se pesó una fracción de 0,25g de muestra que se disolvió en una mezcla de HNO₃ – HClO₄ – HF a temperatura elevada. Una vez disuelta, la muestra se secó y se redisolvió en HNO₃ antes de realizar la lectura de las concentraciones. Los resultados fueron validados por medio de mediciones de patrones de referencia OREAS25A-4A y OREAS45E realizadas junto con las muestras. Estas determinaciones se realizaron en los laboratorios de la empresa AcmeLab, en Canadá.

La concentración de aniones (Cl^- , F^- , NO_3^- , y SO_4^{2-}) en muestras de agua se determinó por cromatografía iónica (Thermo Scientific Constametric 3500), mientras que los cationes se midieron por ICP-MS (Agilent modelo 7500cx). Se utilizó en todas las soluciones y diluciones agua desionizada (18 M Ω cm- 1MilliQ, Millipore Corp.). Para todas las determinaciones analíticas realizadas por ICP-MS, las correspondientes curvas de calibración se realizaron antes de la lectura de cada muestra. Luego de una serie de 8-10 muestras, se verificó el blanco y algunos puntos de la curva de calibración. Los patrones utilizados cubren el intervalo de concentración de las muestras y se prepararon con HNO_3 ultra puro al 2%. Los blancos fueron analizados para la corrección del efecto de fondo sobre la respuesta del instrumento. Las concentraciones de los cationes en solución se calcularon empleando el software ChemStation. Los límites de detección se calcularon en tres desviaciones estándares del promedio de 10 repeticiones de las soluciones blanco. Los análisis químicos de las muestras de agua se realizaron en el Laboratorio de Geoquímica del Centro de Investigaciones en Ciencias de la Tierra (CICTERRA).

Determinaciones mineralógicas

Se utilizó Difracción de Rayos X (DRX) para identificar los minerales más abundantes en las muestras <63 μm . Por microscopía electrónica de barrido (en inglés, SEM) asociada a Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS) y mapas de rayos X, se analizó la composición química semicuantitativa de los granos individuales presentes en las ejemplares estudiados. La DRX se realizó con un difractómetro PANalyticalX'Pert Pro operando a 40 kV y 40 mA usando radiación $\text{K}\alpha$ de Cu. Se obtuvieron datos de difracción de rayos X para muestras aleatorias en el rango de 2θ de 5 a 70° (tamaño de paso: 0,02; 3 s/paso) con un límite de detección de 1%. La identificación de fases y el análisis cuantitativo Rietveld se realizó utilizando el software X'Pert Plus v3.0 de puntuación alta por PANalytical.

El análisis SEM/EDS se realizó con un microscopio electrónico de barrido (Carl Zeiss Sigma FE-). El montaje de las muestras se efectuó desagregando el material en un mortero y posteriormente

mezclándolo con resina y endurecedor EPOFIX. Las muestras se dejaron a presión dentro de una prensa durante aproximadamente 12 h antes de ser impregnadas con la resina Araldita. La mezcla resultante se secó en un horno a 50°C por 4 h. Una vez lista, la muestra fue pulida y revestida con carbono antes de ser analizada. El límite de detección del análisis EDS fue de alrededor 0,1% para el arsénico; la resolución espacial fue de aproximadamente 1 μm .

Extracciones secuenciales

Las extracciones secuenciales se usan para estimar la asociación de los elementos químicos con distintas fracciones minerales del sedimento. El procedimiento de extracción secuencial propuesto por Dold [15] fue diseñado específicamente para el estudio de la asociación de metales con distintas fases minerales en residuos mineros. Es por ello que este método se adaptó para identificar la asociación del As y otros metales con las siguientes fases: 1) soluble en agua; 2) elementos débilmente adsorbidos; 3) elementos fuertemente adsorbidos; 4) (oxi)hidróxidos de Fe (III) amorfos (es decir, ferrihidrita, schwertmannita, etc.); 5) óxidos de Fe (III) cristalinos (goethita, hematita, jarosita, etc.); 6) sulfuros primarios. Estas determinaciones se realizaron en el laboratorio del CICTERRA (LABGEOQUIMICA). La fracción residual en los elementos se calculó como:

[elemento; ej. As] total - Σ [elemento; ej. As] de los pasos 1-6. = [elemento; ej. As]residual

Los pasos 2 y 3 fueron propuestos por Keon et al. [16] para identificar las fracciones de As débilmente y fuertemente adsorbidas.

Análisis por Espectroscopia de Absorción de Rayos X (XAS)

Las determinaciones XAS de los distintos niveles identificados en el dique, así como de compuestos de referencia de As y Fe se realizaron en la línea de luz XAFS2, en el Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS, Campinas, Brasil). La línea de luz está equipada con un monocromador consistente en un doble cristal de Si (111), mientras que el anillo de almacenamiento de electrones opera a 1,37 GeV con un rango de corriente de aproximadamente 110-300 mA.

Los espectros XAS en el borde K del As (11867

Muestras	Na	K	Ca	Mg	Al	Fe	Ti	P	S	Cu	Pb	Zn	As	$\frac{As_i}{As_o}$
	%									mg Kg ⁻¹				
TI-A	0.059	2.61	0.80	0.38	5.16	2.68	0.212	0.049	2.70	3405	5324	2826	1657	0.95
TI-B	0.060	3.46	0.94	0.46	6.92	3.85	0.230	0.048	5.10	3073	>10000	3774	2119	1.21
TI-H	0.063	2.74	1.04	0.42	5.98	4.90	0.178	0.076	5.80	4004	9619	4859	3101	1.77
TI-C	0.060	3.46	0.45	0.32	4.62	2.02	0.227	0.030	1.60	758	6032	1522	898	0.51
TI-D	0.053	3.50	0.22	0.41	5.57	3.15	0.245	0.043	3.10	1599	9980	3134	1752	1.00

Tabla 1: Composición química del dique de cola. nd: no determinado; bdl: por debajo del límite de detección.

eV) se recolectaron desde 11740 a 12700 eV, a temperatura ambiente (20 ± 1 ° C) en modo de transmisión para los compuestos de As tomados como referencia y las muestras. El tamaño del paso del monocromador fue 2,0-5,0 eV por paso. Se utilizó como referencia para la calibración de la energía una lámina de oro metálico, cuyo primer punto de inflexión del borde L3-Au se encuentra a 11911 eV.

Los espectros XAS de borde K del Fe (7112 eV) se recogieron en el rango de energía entre 6990 y 8100. El tamaño del paso del monocromador fue de 5,0 eV por paso y se ha reducido a 0,3 eV por paso entre 7105 y 7200 eV. Para estas medidas, la energía se calibró usando un estándar de lámina metálica de hierro con energía de borde a 7112 eV. Los espectros se analizaron utilizando el software Athena y Artemis basado en el paquete informático IFEFFIT [17] y siguiendo las recomendaciones de la Sociedad Internacional XAS [18].

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Descripción litológica de los perfiles

Este estudio se realizó sobre muestras recolectadas en los diques de cola I debido a que los diques II, III y IV presentan características muy similares a las del dique I.

El perfil de meteorización del dique de cola (Figura 1 a), consiste en una sucesión de ~ 200 cm de profundidad de capas arcillo-limosas y arenosas, que se han dividido en cinco niveles (TI-A, B, H, C, D), en donde se aprecia una zona inferior saturada, y una superior no saturada, con claros signos de oxidación. El nivel más superficial de 60 cm de espesor (TI-A) es de color

amarillento y, consiste en arenas muy finas y limos que se superponen a un nivel de 20 cm de un limo arcilloso marrón amarillento, (TI-B). También se reconoció una capa lateralmente discontinua (TI-H) en la base del TI-B, que está conformada por sedimentos arcillo-limosos de ~10 cm de color blanquecino a marrón amarillento. Debajo de TI-H, el nivel TI-C consiste en limos arcillosos laminados de color marrón tenue, que no estaban saturados en el momento del muestreo, pero que mostraron signos de hidromorfismo sugiriendo condiciones de anegamiento periódico, como la presencia de mateados. El nivel más profundo (TI-D) corresponde a una secuencia maciza de arcilla y limos finos, de coloración gris oscuro.

Composición química de los residuos mineros

La composición química de los niveles descritos en los perfiles de los diques I se informa en la Tabla 1.

El orden decreciente de abundancia de los elementos son Pb, Zn, Cu y As (Figura 2). En profundidad, se observa una disminución en las concentraciones de la totalidad de los elementos, aunque la mayoría de ellos están fuertemente enriquecidos en el nivel TI-H. Procesos como la co-precipitación y la adsorción probablemente ocurran aquí, porque esta capa parece acumular los elementos lixiviados del nivel supra yacente. Debido a sus características físicas y químicas, este nivel puede definirse claramente como un hardpan. Lottermoser [2] indicó que el efecto del hardpan en los diques de colas es proteger los materiales subyacentes de la oxidación adicional, limitar la generación de DAM y la liberación de metales al reducir la porosidad del sedimento y mejorar la

acumulación de metales mediante la adsorción y co-precipitación en minerales secundarios.

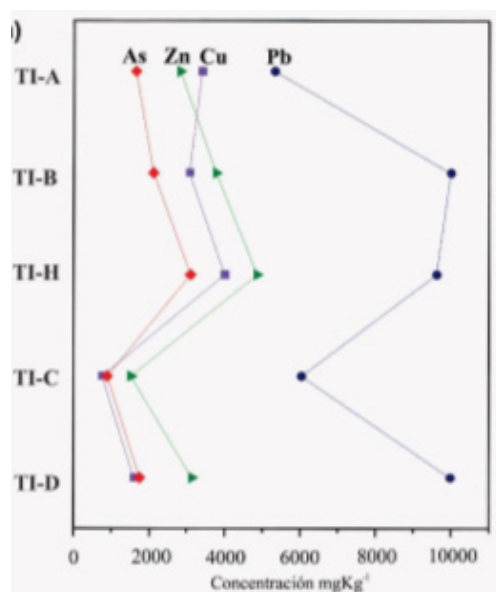


Figura 2. Distribución de los elementos traza a lo largo del perfil de oxidación del dique de cola.

Composición mineralógica

La mineralogía de los sedimentos reportados en la Tabla 2 corresponde a las fases cristalinas identificadas por DRX. Los silicatos como el cuarzo, las plagioclasas y la illita, así como la pirita, son los principales minerales primarios determinados a lo largo del perfil del dique de cola I. El cuarzo es el mineral más abundante (> 47% del contenido mineral total), seguido de illita (25,1-36,6%). Las plagioclasas son escasas y solo se cuantificó en los niveles TI-B y TI-C. De forma similar, la pirita solo se consideró en el nivel inferior TI-D, donde representa el 2,1% del contenido mineral. A pesar de esto, también se observaron por SEM/EDS, cristales euhedros de sulfuros muy bien conservados en los niveles TI-A y TI-B. Además, en el nivel TI-D fue posible con esta técnica, identificar granos de sulfuros polimetálicos y As especialmente asociado a sulfuros Fe y Pb.

Los minerales secundarios reconocidos son yeso, jarosita, anglesita, y una amplia variedad de sulfatos hidratados de Fe como rozenita, szomolnokita, mereiterita, melanterita y voltaita. El yeso es uno de los minerales secundarios más abundantes en el perfil, y se concentra particularmente en el nivel

TI-H. La jarosita, es el principal producto derivado del drenaje ácido de la mina, y se identificó en casi todos los niveles, variando su contenido entre un 2,4% en TI-C a 4,5% en el nivel TI-A.

Fases (%)	TI-A	TI-B	TI-H	TI-C	TI-D
<i>Dique de Cola</i>					
Cuarzo (SiO ₂)	65.6	47.6	57.2	71.1	57
Muscovita-illita (KAl ₂ (AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₂)	27.5	36.0	31.2	25.1	36.6
Yeso (CaSO ₄ ·2H ₂ O)	1.0		6.2	0.9	0.2
Albита (NaAlSi ₃ O ₈)			1.7	0.5	
Ortoclasa (KAlSi ₃ O ₈)					
Jarosita (KFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆)	3.4	3.7		2.4	2.5
Plumbojarosita PbFe ₃ (SO ₄) ₄ (OH) ₁₂	1.2				
Voltaita K ₂ (Fe ²⁺) ₃ (Fe ³⁺) ₃ Al(SO ₄) ₁₂ ·18H ₂ O	0.2	0.6	0.70		
Szomolnokita FeSO ₄ ·(H ₂ O)		2.6			
Rozenita FeSO ₄ ·4H ₂ O		1.5	1.3		
Mereiterita K ₂ Fe(SO ₄) ₂ ·4(H ₂ O)	1.1	7.0			
Anglesita PbSO ₄		0.9	1.7		
Pirita FeS ₂					2.1
Melanterita FeSO ₄ ·7H ₂ O					1.6
Rhomboclasa H ₃ FeO ₂ (SO ₄) ₂ ·2H ₂ O					
X ²	1.80	1.72	1.86	1.99	1.57

Tabla 2: Composición mineralógica de los desechos mineros

Extracciones secuenciales: Fases asociadas al As

Las proporciones de As asociadas con las diferentes fases sólidas se muestran en la Tabla 3. La cantidad de As asociada con la fracción soluble varía entre 1 y 24% del As total, con los valores más altos medidos en el horizonte TI-B.

A diferencia de la fase débilmente adsorbida, la cantidad de As fuertemente adsorbido representa entre el 17 y el 41% del As total. El As asociado con las fases de (oxi)hidróxidos Fe menos cristalinas, como schwertmannita, representan aproximadamente el 3 al 8%. El As incorporado con la fracción de óxidos cristalinos de Fe como goethita, hematita y sulfatos de Fe (jarosita), también son fases a destacar, variando entre 2-31%. La proporción de As unido a sulfuros primarios es variable. La fracción residual incluye todas las fases que no son solubles en los reactivos

Muestras	Soluble	Débilmente adsorbido	Fuertemente adsorbido	Óxidos- Fe Amorfos	Óxidos- Fe Cristalinos	Sulfuros	Residual
<i>II</i>							
TI-A	8	0	41	5	18	11	17
TI-B	24	0	38	3	2	1	31
TI-H	8	0	32	3	3	24	30
TI-C	4	0	36	7	31	0	22
TI-D	1	1	17	8	20	22	30

Tabla 3: Resultados de las extracciones secuenciales de los desechos mineros acumulados en el dique. Los valores se expresan en % en peso.

utilizados en los pasos de extracción descritos. La proporción de As asociado a esta fase representa el 17 al 30% de su contenido total.

Análisis XAS en el borde K del Fe

Los parámetros de los ajustes estructurales se enumeran en la Tabla 4.

En los niveles superiores, TI-A y TI-B, el modelo XAS del Fe revela la presencia de jarosita arsenical, schwertmannita y arseniato de Fe (III) amorfo. Los resultados indican que en la muestra TI-A, la primera esfera de coordinación está compuesta de seis átomos de O alrededor de un átomo central de Fe, cuatro de ellos ubicados a una distancia de 1,96 Å y los dos átomos restantes a 2,06 Å. La segunda esfera corresponde al enlace Fe-S, con un número de coordinación (N) igual a 2 a una distancia de 3,2 Å, y al enlace Fe-Fe con N = 3,9 a una distancia de 3,6 Å. Estos dos enlaces de coordinación, claramente presentes en este nivel, justifican la presencia de jarosita. Sin embargo, en el análisis no se pudo diferenciar el enlace Fe-K característico de la jarosita, tal vez porque esta señal es demasiado débil para ser considerada en el procedimiento del ajuste. Savage et al. [20] explican que la incorporación de arseniato en la estructura de la jarosita puede causar una disminución en el contenido de potasio. Otra característica interesante de analizar es el valor elevado del parámetro de Debye-Waller (σ^2), factor indicativo del desorden de la estructura, obtenido para la distancia Fe-S ($\sigma^2 = 28 \times 10^{-3} \text{ Å}^2$), este alto valor estaría indicando que el sitio tetraédrico está bastante desordenado. Además, el modelo revela que hay cuatro átomos de As a una distancia de 3,36 Å del Fe. Esta coordinación (Fe-As) es típica de escorodita [21], mineral que no fue identificado mediante DRX o

SEM-EDS, probablemente porque está en forma de pátinas delgadas y no pueden determinarse por estas técnicas. Según Savage et al. [20], los átomos de As y S en la jarosita arsenical comparten el sitio tetraédrico en una disposición desordenada, por lo que, en un análisis XAS, la señal correspondiente a la coordinación Fe-As solo contribuye aproximadamente en un 10%. Sin embargo, cuando están presentes tanto jarosita arsenical como arseniato de Fe (III) amorfo, hay una contribución significativa del enlace Fe-As y una insignificante del Fe-S. Al igual que las formas cristalinas, las fases amorfas de los arseniatos de Fe (III) usualmente muestran un enlace Fe-As a una distancia de 3,31 Å, pero con un número de coordinación más bajo (N = 1,1). Por lo tanto, la transición de la jarosita arsenical al arseniato de Fe (III) implica una pérdida del enlace Fe-S y una disminución en el número de coordinación en la distancia Fe-As. La suma de las evidencias espectroscópicas mencionadas junto con la presencia de cuatro átomos de As coordinados al Fe, la ausencia de la señal Fe-K y la identificación de un sitio tetraédrico desordenado, sugiere claramente la presencia de As sustituyendo al sulfato en la estructura de la jarosita (As-jarosita) en el nivel TI-A. No se descarta la presencia de arseniatos de Fe (III) amorfos en este nivel, dado que el ajuste dio un valor bajo en el número de coordinación en el enlace Fe-Fe (N= 3,85). Además, el análisis determinó, dos enlaces Fe-Fe, por un lado, 2 átomos de Fe a una distancia de ~ 3,1 Å y por otro lado, el enlace Fe-Fe con N= 4,0 a una distancia de 3,3 Å. Aunque estas distancias se han descrito normalmente para la schwertmannita, el número de coordinación obtenido (N = 4) no es congruente con esta fase. Esto puede ser consecuencia de un fuerte solapamiento entre los enlaces Fe-Fe del

arseniato de Fe(III) amorfo y la schwertmannita. Por otro lado, y teniendo en cuenta los parámetros obtenidos para la primera esfera de coordinación Fe-O (la más conservativa), el modelo revela que la jarosita predominaría sobre la schwertmannita, en el nivel TI-A.

De manera similar a la muestra TI-A, la aparición de As-jarosita en el nivel TI-B se infiere por la presencia del enlace Fe-S, y la ausencia de Fe-K. En la primera esfera de coordinación el Fe se coordina octaédricamente con oxígeno, en donde 3 átomos de O están ubicados a una distancia de 1,96 Å alrededor del Fe y los tres átomos restantes a 2,06 Å. Las distancias Fe-O y la presencia de dos enlaces Fe-Fe a una distancia de ~ 3,1 y 3,3 Å con N = 1,9 y 2,0, sugieren la presencia de schwertmannita en el nivel TI-B. El valor de N del enlace Fe-O es más bajo que el correspondiente a una schwertmannita, lo que podría ser el resultado de una superposición de picos entre jarosita y schwertmannita. Esto también sugiere que la schwertmannita predominaría sobre la jarosita en este nivel. Los valores altos de σ^2 determinados para el enlace Fe-As ($\sigma^2 = 90 \times 10^{-3} \text{ Å}^2$) y Fe-Fe a una distancia de 3,63 Å ($\sigma^2 = 23 \times 10^{-3} \text{ Å}^2$), junto con la disminución de 0,2 átomos en el número de coordinación de Fe-Fe son típicas de estructuras altamente desordenadas, probablemente arseniatos de Fe(III) amorfos [20]. Debido a que los arseniatos de Fe(III) amorfos no pudieron ser identificados por otras técnicas, esta fase podría estar presente en el nivel TI-B como recubrimientos delgados en los granos de jarosita y/o schwertmannita.

El enlace Fe-As determinado en el análisis del nivel TI-H corresponde a un arseniato de Fe(III). Esta es la única fase que puede identificarse en esta muestra. La formación del hardpan, genera un nivel en el que se acumulan metal(oid)es, lo que lleva a un aumento pronunciado de As y otros metales que precipitan y/o forman fases minerales amorfas. Por otro lado, el enlace Fe-X identificado a ~ 3,4 Å puede ser ajustado tanto con los átomos de Na, K o Pb, con parámetros similares. En consonancia con los estudios mineralógicos, la jarosita no pudo tampoco ser identificada mediante XAS. Es importante resaltar aquí que la concentración de As (~3100 ppm) es lo suficientemente alta como para poder identificar la señal Fe-As en el ajuste XAS del Fe.

En el nivel TI-C, se identificaron varios enlaces

típicos de la jarosita tales como Fe-O, Fe-S y Fe-Fe. Además, el ajuste mostró dos enlaces Fe-Fe a distancias de 3,0 y 3,5 asignadas a un oxi-hidroxi-sulfato de Fe, probablemente schwertmannita [22]. Por otro lado, el alto valor de σ^2 sugiere que este mineral presenta una baja cristalinidad.

Finalmente, en el nivel inferior (TI-D), se adapta bien a las referencias de minerales de jarosita y sulfuros amorfos. La fase de jarosita solo ha sido establecida por la presencia de la primera esfera de coordinación (Fe-O). Por otra parte, el enlace Fe-S con N= 6 a una distancia de 2,2 Å es típica de varios minerales de sulfuro de Fe, tales como pirita, marcasita y sulfuros amorfos [23], que no se pueden diferenciar por XAS. El mejor ajuste para establecer la identidad del mineral se logra con cuatro átomos de Fe ubicados a una distancia de 3,46 Å y con el enlace Fe-Fe con N=4 a una distancia de 3,85 Å. La distancia Fe-Fe a 3,46 Å difiere de las distancias Fe-Fe en la marcasita (3,37 Å) o la de sulfuros amorfos (3,67 Å). Además, la marcasita tiene 8 átomos de Fe a 3,91 Å y la pirita 12 átomos de Fe a 3,83 Å que podrían contribuir al enlace Fe-Fe a 3,85 Å. Debido a ello, todas estas contribuciones sugieren la presencia de minerales de sulfuros amorfos en el nivel TI-D.

Muestras	Capa	N	R (Å)	$\sigma^2 (1 \times 10^{-3} \text{ Å}^2)$	ΔE_0 (eV)	R-factor
<i>Dique de cola I</i>						
TI-A	Fe-O	3,86	1,96	4	1,66	0,003
	Fe-O	1,94	2,06	1		
	Fe-Fe	1,95	3,09	5		
	Fe-S	2,00	3,23	28		
	Fe-Fe	3,99	3,27	5		
	Fe-As	3,91	3,36	6		
	Fe-Fe	3,85	3,60	10		
	Fe-Ms	7 (f)	4,20	8		
TI-B	Fe-O	3,03	1,96	0,1	0,18	0,002
	Fe-O	2,87	2,09	1		
	Fe-Fe	1,94	3,14	9		
	Fe-S	2,05	3,21	4		
	Fe-Fe	2,01	3,31	4		
	Fe-As	4,00	3,36	90		
	Fe-Fe	3,80	3,63	23		
	Fe-Ms	12 (f)	4,17	2		
TI-H	Fe-O	3,79	1,99	6	3,28	0,003
	Fe-O	1,88	2,07	2		
	Fe-As	3,68	3,34	15		
	Fe-X	2,07	3,43	13		
	Fe-Ms	7 (f)	3,93	34		
	Fe-O	3,97	1,97	2		
	Fe-O	2,02	2,10	0,4		
	Fe-Fe	2,06	3,03	133		
TI-C	Fe-S	1,95	3,25	0,5	2,40	0,002
	Fe-X	2,05	3,41	0,4		
	Fe-Fe	2,25	3,51	9		
	Fe-Fe	4,01	3,66	14		
	Fe-Ms	7 (f)	4,15	27		
	Fe-O	4,01	1,98	2		
	Fe-O	2,01	2,11	3		
	Fe-S	5,97	2,24	29		
TI-D	Fe-Fe	3,91	3,46	3	-1,06	0,001
	Fe-Fe	3,99	3,85	9		
	Fe-Ms	12 (f)	4,17	1		
	Fe-O	2,01	2,11	3		
	Fe-S	5,97	2,24	29		
	Fe-Fe	3,91	3,46	3		
	Fe-Fe	3,99	3,85	9		
	Fe-Ms	12 (f)	4,17	1		

Tabla 4: Parámetros estructurales obtenidos del análisis de los espectros XAS del borde K del Fe para las muestras de los residuos mineros.

Análisis XAS en el borde K del As

Los parámetros estructurales de ajuste se muestran en la Tabla 5.

Muestras	Capa	N	R (Å)	$\sigma^2(1 \times 10^{-3} \text{Å}^2)$	ΔE_0 (eV)	R-factor
<i>Dique de cola</i>						
TI-A	As-O	4,3	1,68	0,3	6,71	0,010
	As-Fe	2,4	3,34	5		
	As-Fe	1,3	3,49	0,3		
TI-B	As-O	4,0	1,68	0,1	5,50	0,006
	As-Fe	2,5	3,29	67		
	As-Fe	1,4	3,89	5		
TI-H	As-O	4,0	1,68	0,6	6,94	0,003
	As-S	1,1	2,47	6		
	As-Fe	2,7	3,34	6		
TI-C	As-Fe	1,6	3,50	2	6,81	0,003
	As-O	4,2	1,68	1		
	As-S	1,1	2,47	4		
TI-D	As-As	2,0	3,19	3	3,97	0,009
	As-Fe	4,2	3,44	10		
	As-O	4,0	1,68	0,3		
	As-Fe	3,0	2,31	16		
	As-S	1,0	2,34	23		
	As-As	1,0	3,21	2		
	As-As	2,8	3,50	8		

Tabla 5: Parámetros estructurales obtenidos del análisis de los espectros XAS del As para las estudiadas

Para todas las muestras, la primera esfera de coordinación es asignada a compuestos de arseniato en una estructura tetraédrica, con átomos de oxígeno ubicados a una distancia de 1,68 Å del átomo central. Los grupos de arseniato pueden estar adsorbidos en la superficie mineral o incluidos dentro de la red cristalina. El análisis del enlace As-Fe en las muestras TI-A y TI-B pueden ayudar a diferenciar estas dos situaciones. Según Foster y Kim [24], esta distancia corresponde a arseniatos adsorbidos formando complejos bidentados binucleares (2C) (As-Fe= 3,30/3,37 Å). Sin embargo, la misma es muy similares a la de los arseniatos sustituyendo a sulfatos en la estructura de la jarosita (As-Fe= 3,31/3,35 Å). Por lo tanto, teniendo en cuenta solo la distancia no es posible discriminar si corresponde a una señal de arseniato adsorbido o sustituido. Los valores de número de coordinación si aportar más información. Por ejemplo, los complejos adsorbidos poseen solo dos átomos de Fe alrededor del As, mientras que en la posición del sulfato hay 4 átomos. De acuerdo con los resultados indicados en la Tabla 5, los valores de N en las muestras del dique de colas son 2,4-2,5 para distancias atómicas As-Fe entre 3,29 y 3,34 Å, por lo que estos números de coordinación se aproximan a los valores correspondientes a complejos bidentados, pero la posibilidad de sustitución en la estructura de la jarosita no pudo ser descartada. Los análisis XAS del Fe junto con los valores intermedios de los números de

coordinación ($N \sim 2,5$) obtenidos para los niveles TI-A y TI-B indican la ocurrencia de ambos tipos de especies de As, arseniato adsorbido formando un complejo 2C y arseniato sustituido en jarosita. La geometría bidentada también es consistente con la estructura de arseniatos de Fe(III) amorfos [22]. Es entonces difícil determinar aquí si el arseniato se adsorbe sobre la schwertmannita/jarosita o si está formando arseniatos de Fe(III) amorfos sobre el mineral. Sin embargo, teniendo en cuenta que todo proceso de precipitación superficial se inicia en un proceso adsorción, se espera que ambas especies de arseniato ocurran simultáneamente en estas dos muestras. Por otro lado, el enlace As-Fe a distancias más largas en las muestras TI-A y TI-B ($R = 3,49$ y $3,85$ Å respectivamente) corresponde arseniatos adsorbido formando complejos monodentados ($R = 3,6$ Å, [25]).

En el nivel TI-H, se identificaron complejos monodentados y bidentados binucleares. Este último puede justificar la presencia del arseniato de Fe(III), previamente ya inferido por los datos del XAS del Fe. Además, en el modelo se ajustó el enlace As-S con $N = 1,1$ a una distancia de 2,5 Å, lo que indica la presencia de arsenopirita.

Para la muestra TI-C, se determinó la presencia de arseniatos y sulfuros amorfos. Los arseniatos se infieren del enlace As-O y pueden corresponder a As adsorbido en jarosita/schwertmannita, fases definidas por el análisis XAS del Fe. Los enlaces distorsionados de As-S, As-As y As-Fe están cercanos a los asignados como sulfuros amorfos, probablemente de arsenopirita y oropimente [26]. Por último, en los residuos TI-D se identificaron a partir del enlace As-O compuestos de arseniato (Tabla 5), a pesar de las condiciones reductoras que parecen predominar en este nivel. Los enlaces restantes se ajustaron con los parámetros de arsenopirita (Tabla 5; As-S y As-Fe a distancias de 2,34 Å y 2,31 Å [22], [23] y oropimente (Tabla 5; As-As a 3,21 Å y 3,5 Å [26]. La proporción de oropimente en el material TI-D es probablemente mayor que en el TI-C, debido a la presencia de dos enlaces As-As típicos.

Procesos asociados a la oxidación de los residuos

El análisis XAS realizado y las fases identificadas en los residuos mineros permitieron realizar una reconstrucción de la secuencia de los procesos de

meteorización que afectaron los desechos en los últimos 30 años.

El proceso comienza con la oxidación de arsenopirita. Dicha reacción redox produce la liberación de sulfato, protones e iones arseniato a la solución. Este As liberado podría permanecer como As (III) y posteriormente precipitar como arsenolita (As_2O_3) en condiciones reductoras, u oxidarse en solución a As (V) [6].

Los minerales secundarios formados en el proceso de oxidación son el arseniato de Fe(III) amorfo, jarosita y schwertmannita, todos ellos identificados principalmente en los niveles superiores. La jarosita puede retener o incorporar en su estructura los arseniatos liberados, mediante adsorción y/o sustitución. Además, la misma puede favorecer la precipitación de arseniatos de Fe(III) amorfo, cuando las concentraciones de As son elevadas. La sustitución de arseniato por sulfato en la estructura de la jarosita produce una disminución de su estabilidad, debido al desequilibrio de cargas generadas por el cambio de aniones [28].

La schwertmannita se encuentra típicamente en ambientes ácidos (pH 2,4 y 4), ricos en hierro y sulfatos (entre 1000 y 3000 $\mu\text{g mL}^{-1}$) [29]. Este oxi-hidroxi-sulfato puede adsorber As a pH ácido, generalmente formando complejos monodentados y bidentados [7], [30]. Estas asociaciones de fase encontradas coinciden con los resultados de las extracciones secuenciales, indicando que el As se asocia con la fracción adsorbida (32-41%) y a la de óxidos de Fe (III) (38%).

En los niveles inferiores (TI-C y TI-D) se desencadena un proceso local donde, las condiciones reductoras dan lugar al proceso de sulfidización de la As-jarosita. Este proceso se origina bajo condiciones ácidas y la presencia de sulfuro en solución (posiblemente generado por bacterias reductoras de sulfato) que al entrar en contacto con la As-jarosita favorece su disolución y la consecuente liberación de As (V), Fe (III) y sulfato que posteriormente se reducen por las condiciones imperantes del medio. Así, el As(III) y el sulfuro libre facilitan la precipitación de fases de sulfuros de As, como el oropimente [31]. Este mineral controla la movilidad del As durante las últimas etapas de la sulfidización de la As-jarosita [31]. Este proceso se infiere para estos niveles debido a que el oropimente se identificó mediante los análisis XAS y en los procedimientos de

extracción secuencial.

La arsenopirita solo se detectó en el hardpan y en los niveles subyacentes del dique, lo que indica que la disolución oxidativa de la arsenopirita no está completa en estos niveles. Esto podría deberse a la formación de recubrimientos delgados de jarosita en forma de pátinas sobre la superficie de la arsenopirita [32], sumado al efecto de barrera que ofrece el hardpan (TI-H), impidiendo el avance del frente de oxidación, al limitar la penetración del O_2 y el H_2O en profundidad.

En los niveles inferiores del perfil, la asociación del As con los sulfuros (arsenopirita y oropimente), explica la menor liberación de As cuando estos residuos están en contacto con el agua, debido a su lenta velocidad de disolución. Asimismo, la mayor liberación de As desde los niveles superiores (TI-H, TI-B y TI-A) fueron asignadas a la presencia de sulfatos hidratados en esos residuos. Sin embargo, mediante XAS se determinó que las mayores contribuciones podrían explicarse por la presencia de fases discretas de arseniatos de Fe(III) amorfos en jarosita y schwertmannita. Paktunc et al. [33] determinaron mediante experimentos de síntesis, que el arseniato Fe(III) se disuelve rápidamente a medida que el pH aumenta por encima de 4,5.

Procesos generados en los minerales por la presencia de As

La oxidación de la pirita y arsenopirita al acidificar el medio y liberar hierro y sulfatos, permiten la formación de jarosita, siendo así el primer mineral que se forma dentro de la secuencia de meteorización de los sistemas DAM, capaz de retener As. Este mineral es estable a valores de pH ácido ($\text{pH} < 3$) [5]. Sin embargo, la ocurrencia de determinadas condiciones (pH ácido y oxidación), como así también otros procesos complementarios pueden promover la disolución o alteración de la jarosita y dar lugar a otras fases que contienen Fe-As.

De acuerdo con los datos espectroscópicos obtenidos, sumado a los de DRX, la jarosita está presente en los dos perfiles analizados, con la excepción del nivel hardpan (TI-H). Además de jarosita, también se ha identificado schwertmannita. Este mineral no es de formación temprana y las incidencias sugieren un origen en el que el Fe^{3+} y el SO_4^{2-} requerido han sufrido

solubilización, transporte y posterior precipitación en lugar de mantener una asociación íntima con los precursores [34].

La estabilidad de la jarosita está controlada por varios factores, tales como el pH y las condiciones redox del medio, pero también por la presencia de aniones que puedan ocupar el sitio tetraédrico (por ej. arseniato, sulfato). Según Savage et al. [20] la incorporación de As en jarosita produce la expansión de su estructura a lo largo del eje c. En tales condiciones, el arseniato puede ocupar los sitios tetraédricos. Cuando la sustitución es importante, se produce la deformación completa de su estructura, dando lugar a la formación de compuestos amorfos de arseniatos de Fe(III). A su vez, la presencia de estos arseniatos como fases discretas o sustituidas en la jarosita, inhibe también su disolución. Esto ocurre porque el enlace As-Fe es más fuerte que el del sulfato - Fe, lo que promueve la formación de arseniatos de Fe (III), evitando la protonación de la jarosita a un pH bajo y por lo tanto su disolución [35].

En los desechos estudiados, gran parte del As se encuentra incorporado mediante sustitución, adsorción o co-precipitación en los minerales. En los niveles TI-A y TI-B, la sustitución de arseniato por sulfato en jarosita es evidente, debido al desorden de los enlaces Fe-S, Fe-As y Fe-Fe junto con la ausencia del enlace Fe-K. Para los niveles restantes, los datos EXAFS no permiten diferenciar si el As se asocia a jarosita y schwertmannita por adsorción, o si se encuentra formando recubrimientos en forma de pátinas o fases discretas de arseniatos de Fe(III) amorfos.

Como se mencionó anteriormente, la disolución de la As-jarosita produce la liberación de As y de una solución rica en sulfatos que permite la formación schwertmannita cuando se produce un leve incremento del pH (2,5-4). El As liberado y en solución, puede ser adsorbido sobre schwertmannita, lo cual también afecta su estabilidad y disolución. Maillot et al. [22] sugieren que la incorporación de As (V) en la schwertmannita puede atribuirse a la fuerte afinidad del As (V) con unidades estructurales FeO₆; sin embargo, esto afecta su posterior nucleación, generándose oxihidroxidos de Fe(III) con As, de estructura similar a arseniato de Fe (III). La polimerización de la estructura octaédrica (FeO₆) de todos los (oxi)hidróxidos de Fe depende en

gran medida de la presencia de otras especies en la solución. Song et al. [36] explican que a pH 6 y en presencia de una relación As:Fe alta, este proceso tiende a formar arseniatos de Fe(III), tal como se observa en las muestras estudiadas. Zhang et al. [37] encontraron resultados similares para una schwertmannita con As (V) durante el proceso de sulfidización.

Los resultados XAS del As revelan la presencia de arseniatos adsorbidos bajo la forma de complejos bidentados y también como fases discretas de arseniatos de Fe(III), ambos identificados con parámetros similares (distancias y número de coordinación). Por lo tanto, resulta difícil diferenciarlos, incluso luego del análisis por XAS. Jiang et al. [38] evaluaron el proceso de precipitación superficial de los arseniatos de Fe(III) y llegaron a la conclusión que a pH ácido (3,0-6,0), el arseniato se adsorbe a través de complejos en la superficie de los óxidos de Fe (III). Posteriormente a este proceso, se libera Fe³⁺ producto de la disolución de los óxidos de Fe el cual se reabsorbe. Finalmente, el arseniato que se encuentra en exceso en la solución se adsorbe, y cuando se genera la saturación de los sitios y se supera la concentración de saturación, se produce la precipitación superficial, de arseniato de Fe (III). Por lo tanto, los complejos monodentados identificados, con distancias Fe-As algo más largas que las típicas informadas, podrían explicar la transición entre el arseniato adsorbido y el precipitado. Por otro lado, los complejos bidentados identificados hacen referencia a la presencia de As adsorbido a jarosita y a los recubrimientos de arseniatos de Fe(III) amorfos sobre schwertmannita.

Composición química del agua del arroyo Concordia

La meteorización de los desechos mineros estudiados tiene un impacto directo sobre las características físico-químicas del arroyo Concordia, según lo revelan los parámetros determinados en las muestras de agua recolectadas a lo largo del tramo afectado (Tabla 6).

Los valores bajos de pH prevalecen en el tramo afectado por los residuos mineros con valores que oscilan entre 3,15 y 3,70. Este rango ácido permanece casi constante en el trayecto estudiado

de ~1 km de longitud. La conductividad eléctrica (CE) es elevada y también permanece casi constante en la dirección de flujo. Los valores de CE están controlados por las condiciones hidrológicas en la cuenca, ya que los promedios fueron ligeramente más bajos al final del período húmedo ($1,84 \pm 0,2$ mS cm) que los medidos en condiciones de flujo de base ($2,25 \pm 0,1$ mS cm). Del mismo modo, las condiciones redox fueron ligeramente más oxidantes al final del período húmedo, que en el período seco.

La concentración relativa de cationes mayoritarios a lo largo del tramo analizado fue $\text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+$, mientras que SO_4^{2-} es el anión dominante en toda la sección.

Los elementos traza como As, Fe y Pb muestran una tendencia a la disminución de las concentraciones en la dirección del flujo. Curiosamente, la muestra recolectada en el afluente del arroyo (ALC 5), que se encuentra aguas arriba, muestra concentraciones marcadamente más bajas de la mayoría de los elementos, porque no está en contacto con los residuos de la mina (Figura 1).

Las contenidos de As, Fe, Cu, Pb y Zn exceden el valor de referencia recomendado para agua potable, establecido por la normativa argentina e internacional ($10 \mu\text{g L}^{-1}$; CAA Código Alimentario Argentino, [39], OMS Organización Mundial de la Salud, [40]). En el tramo dominado por el DAM, las concentraciones de As en el período seco varían de $5,1 \text{ mg L}^{-1}$ a la salida del socavón de la mina a aproximadamente $0,08 \text{ mg L}^{-1}$ antes de la infiltración completa de la corriente, a pocos metros aguas abajo del dique de cola IV. Por el contrario, en el período húmedo las concentraciones de As son menores y varían de $2,3 \text{ mg L}^{-1}$ a $0,03 \text{ mg L}^{-1}$ (Tabla 6). En general, las concentraciones de todos los solutos son menores en este período.

Las concentraciones de Fe disuelto son de uno a tres órdenes de magnitud mayores que el valor de referencia para agua de consumo ($0,3 \text{ mg L}^{-1}$) y muestran como en todos los demás elementos, una tendencia general a disminuir aguas abajo. A pesar de que las concentraciones de Fe al final del período húmedo se atenúan notablemente, aún exceden los niveles máximos recomendados para el agua potable.

Las concentraciones de Pb son hasta 30 veces más altas que el valor máximo permitido ($0,05 \text{ mg L}^{-1}$)

y las de Zn son dos a casi seis veces mayores ($5,0 \text{ mg L}^{-1}$). Por último, las concentraciones de Cu también exceden este valor ($1,0 \text{ mg L}^{-1}$) siendo altas y bastante constantes a lo largo del tramo analizado durante el período seco, mientras que en la estación húmeda algunas concentraciones cumplen con los requisitos del CAA.

CONCLUSIONES

La fuente primaria de As en el perfil corresponde a sulfuros polimetálicos, arsenopirita y pirita arsenical que forman parte de la ganga de la explotación y que quedaron concentradas en los lodos acumulados en los cuatro diques de cola donde se han almacenado los residuos. Luego de 30 años de exposición a los agentes de meteorización, estos residuos se oxidaron, generando un típico perfil de meteorización, donde los niveles superiores muestran claros signos de oxidación. Una característica muy importante en este perfil es el desarrollo de un nivel denominado hardpan que actúa como una barrera que retiene los elementos lixiviados de los niveles superiores, dando lugar a un enriquecimiento de metal(oid)es. Además, impide el progreso del frente de oxidación ya que, actúa como una barrera hidráulica y difusiva al limitar la movilidad de O_2 y H_2O . En consecuencia, los niveles inferiores son los menos alterados y presentan los mayores contenidos de sulfuros.

De acuerdo al análisis de datos XAS en los bordes K del Fe y As, las especies de Fe y As se distribuyen en tres fases principales a lo largo del perfil de oxidación.

- Arsénico presente como impureza dentro de la estructura de la jarosita, sustituyendo al sulfato como ion arseniato.
- Arsénico presente como especies adsorbidas/co-precipitadas en la superficie de oxi-hidroxi-sulfatos de Fe tales como jarosita y schwertmannita.
- Formando parte de fases minerales en las cuales el As y el Fe se encuentran representado la fórmula química del mineral como arsenopirita, oropimente y arseniatos de Fe(III) amorfos.

En base a ello se postulan los siguientes procesos:

- La oxidación de la pirita y arsenopirita da lugar a la liberación de As, Fe, sulfatos y protones, generando soluciones ricas y las condiciones de acidez adecuadas bajo las cuales precipita la

a)

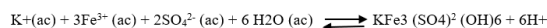
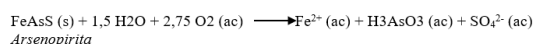
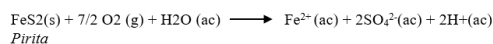
Muestras	pH	Conductividad mS/cm	Eh mV	Na ⁺ mg L ⁻¹	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Al ³⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HC O ₃ ⁻	Fe	Pb	Cu	Zn	Cd	As
ALC1	3.2	2.4	353	43.	15.	43.	40.	13.	21.	1258	bdl	235	1.5	1.2	28.	314	4.7
1				1	4	0	3	1	1	.5		.9	8	1	70	.4	1
ALC2	3.56	2.3	385	45.	14.	47.	43.	13.	26.	1728	bdl	245	1.3	1.4	32.	201	5.0
				6	1	9	1	3	9	.6		.8	4	3	03	.3	9
ALC3	3.66	2.2	410	36.	5.7	38.	34.	16.	23.	1311	bdl	72.	0.6	3.7	28.	219	1.2
				8		6	8	4	2	.9		68	2	9	41	.7	8
ALC4	3.25	2.3	311	38.	14.	38.	35.	10.	26.	1525	bdl	219	1.4	1.1	27.	168	5.0
				7	4	7	1	8	4	.7		.7	4	6	30	.7	4
ALC5	3.21	nd	nd	28.	4.9	21.	19.	12.	17.	706.	bdl	7.7	0.2	1.8	15.	128	0.2
				9		0	4	6	6			1	5	5	83	.8	0
ALC6	3.18	2.0	456	38.	5.3	43.	39.	33.	26.	1634	bdl	17.	0.0	3.8	27.	225	0.0
				0		3	7	2	9	.8		33	8	5	85	.4	8

b)

Muestra	pH	Conductivity mS/cm	Eh mV	Na ⁺ mg L ⁻¹	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Al ³⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HC O ₃ ⁻	Fe	Pb	Cu	Zn	Cd	As
ALC	3.7	1.70	436	26.	5.6	21.	9.7	27.	31.	1005.	bdl	32.0	0.7	3.9	13.	111	0.0
1				47	4	24	1	90	07	49		5	5	6	92		4
ALC	3.3	1.97	382	23.	8.4	21.	11.	3.7	17.	845.1	bdl	99.2	0.5	0.4	11.	95.	2.3
2				42	7	98	03	0	95	8		5	5	2	77	1	
ALC	3.4	1.95	406	19.	4.1	19.	10.	15.	23.	1111.	bdl	28.0	0.1	1.6	12.	55.	0.4
3				62	1	78	26	97	20	22		6	5	5	68	03	
ALC	3.4	1.94	355	35.	13.	33.	16.	5.3	23.	1169.	bdl	158.	0.8	0.5	17.	77.	4.2
4				33	78	39	81	3	70	20		25	0	9	71	7	
ALC	3.1	1.55	542	30.	3.0	23.	9.9	28.	16.	675.1	bdl	5.38	0.0	1.8	17.	77	0.0
5				61	5	84	9	85	79	8			5	3	14		3
ALC	3.2	1.98	445	41.	8.6	41.	19.	30.	38.	1354.	bdl	25.1	0.1	3.4	25.	118	0.2
6				03	5	24	76	06	74	96		7	6	4	15	.9	

Tabla 6: Composición química de las muestras de agua recolectadas en el tramo impactado del arroyo Concordia en (a) junio de 2014 y (b) abril de 2016. bdl: por debajo del límite de detección; nd: no determinado

jarosita.



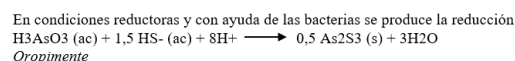
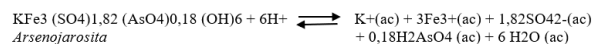
Jarosita

2) Adsorción de arseniato en jarosita, que ocurre en los primeros estadios de su formación.

3) Sustitución de As en la estructura de la jarosita, formando As-jarosita. A medida que la sustitución de arseniato por sulfato progresa, se observa una modificación completa en su estructura. Esto se interpreta como que, en estadios tardíos de oxidación, y en un ambiente rico en As, precipitan compuestos amorfos de arseniatos de Fe(III).

4) La As-jarosita da lugar a la precipitación de oropimente en las últimas etapas de sulfidización. Este proceso se origina bajo condiciones reductoras y de gran acidez, en los niveles inferiores del perfil que se encuentran saturados de agua. Frente a este escenario la As-jarosita reacciona con el sulfuro (posiblemente producido por la actividad metabólica de las bacterias reductoras de sulfato)

y origina su disolución (acelerada por los bajos valores de pH), y la liberación de As (V), Fe (III) y sulfato, que posteriormente se reducen por las condiciones imperantes del medio. Así, el As(III) y el sulfuro libre facilitan la precipitación del oropimente.



5) Precipitación de schwertmannita. Cuando el pH del medio aumenta ligeramente en un rango de entre 2,5 y 4,5 y a partir de soluciones ricas en sulfatos (1000- 3000 µg/mL), posiblemente derivados de la disolución de jarosita, comienza a formarse schwertmannita. Durante este proceso el As que se encuentra en solución es adsorbido en la superficie de este mineral. Cuando el As satura los sitios de adsorción, comienza la precipitación de arseniatos amorfos que recubren el mineral en forma de pátinas.

La formación de recubrimientos de arseniatos amorfos identificados en la superficie de los

granos de la schwertmannita retardaría su disolución y restringirían la liberación de sulfatos y Fe. Por otro lado, los bajos valores de pH, la composición de la solución y la temperatura, no permiten la formación de otros minerales secundarios (goethita, ferrihidrita y hematita) en la mina. La ferrihidrita es estable a pH mayores de 5 y a bajas concentraciones de sulfatos ($< 1000 \mu\text{g/mL}$). Por otro lado, la goethita puede formarse en condiciones casi neutras, o cuando las soluciones bajas en sulfato ($< 1000 \mu\text{g/mL}$) y pH ($\text{pH} < 4$), se neutralizan con aguas ricas en carbonatos. Este mineral es menos soluble que la ferrihidrita y siempre parece estar sobresaturada en soluciones de baja temperatura. La hematita es de alta temperatura o requiere mayores tiempos geológicos para su transformación a partir de goethita.

Los arseniatos de Fe (III) amorfos sobre jarosita y schwertmannita constituyen probablemente las fracciones más lábiles en los desechos mineros, ya que se disuelven y se liberan a medida que el pH aumenta por encima de 4,5. Estas fases amorfas y lábiles son abundantes en los niveles superiores (incluido el hardpan), donde se ha producido la oxidación casi completa de los residuos. La presencia de los arseniatos amorfos puede explicar la rápida liberación de As observada experimentalmente, cuando los residuos entran en contacto con el agua.

Las elevadas concentraciones de As (mayores a $5,0 \text{ mg L}^{-1}$) medidas en el Arroyo Concordia son consecuencia de contribuciones provenientes de: 1) aportes directos desde el DAM; 2) disolución de fases solubles (principalmente de los arseniatos amorfos que recubren los granos de jarosita y schwertmannita); 3) desorción de arseniatos a medida que el pH del medio se incrementa. Además, la calidad del agua se ve afectada por el DAM, mostrando valores de pH ácidos (es decir, $\text{pH} < 4$) y concentraciones de metales que superan los valores de las directrices para el agua potable. La Puna es una región medioambiental frágil con valiosos recursos económicos, pero también de gran importancia ecológica en el mundo. Por lo tanto, los desechos de la mina de sulfuro metálico abandonados sin un tratamiento adecuado, como los acumulados en la mina Concordia representan fuentes peligrosas de metal(oid)es y acidez que requieren prácticas urgentes de remediación.

En base a los resultados derivados de este trabajo se considera que, entre el conjunto de prácticas de remediación usualmente aplicadas en estos sistemas, las técnicas más económicas y técnicamente viables para la zona serían:

1) la implementación de barreras que minimicen la penetración oxígeno y agua, restringiendo el proceso de oxidación de los sulfuros. Estas barreras se construyen generalmente cubriendo los residuos con capas de arcillas compactadas, materia orgánica, láminas sintéticas, cemento, entre otras.

2) control de la acidez generada mediante la adición de materiales alcalinos tales como hidróxido de sodio (NaOH), calcita o caliza (CaCO_3), cal (CaO , Ca(OH)_2), hidróxido de aluminio (Al(OH)_3) y carbonato de sodio (Na_2CO_3). De acuerdo a los ensayos realizados, se necesitarían cantidades considerables de carbonatos ($\sim 1100 \text{ t}$) para neutralizar la acidez generada por los residuos estudiados.

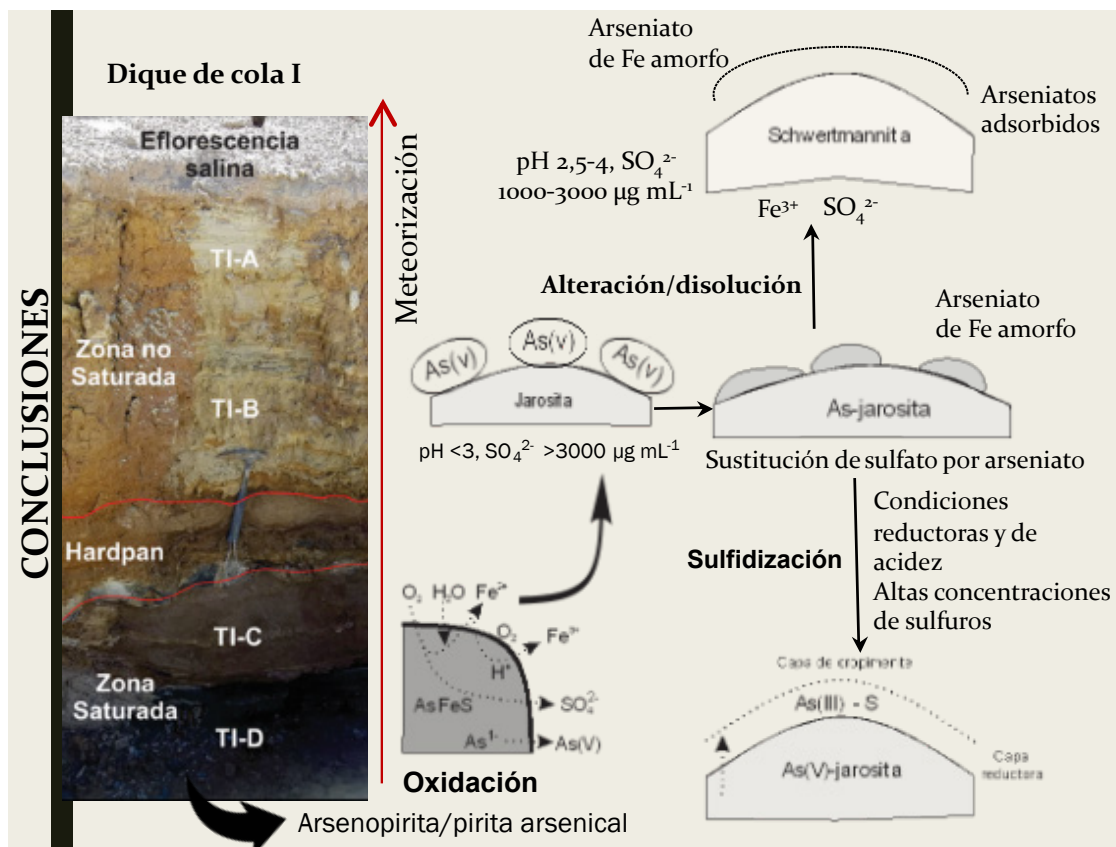


Figura 3. Resumen gráfico del proceso de meteorización de los residuos mineros que conforman el dique de cola.

REFERENCIAS

- [1] H.E. Jamieson, Geochemistry and mineralogy of solidmine waste: essential knowledge for predicting environmental impact. Elements vol. 7, pp. 381–386, December 2011.
- [2] B.G. Lottermoser, Mine Wastes: Characterization, Treatment and Environmental Impacts, 3rd Edition. Springer, Berlin, Heidelberg, 2010.
- [3] D.K. Nordstrom and C.N. Alpers. Geochemistry of acid mine waste. In: GS. Plumlee and M.J. Londgson (Editors), The environmental geochemistry of ore deposits. Part A: Processes, techniques, and health issues. Reviews in Economic Geology 133-160, January 1999
- [4] P.L. Smedley and Kinniburgh D.G. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. Appl Geochem Vol. 17, pp 517–568, May 2002.
- [5] J.M. Bigham and D.K. Nordstrom. Iron and aluminum hydroxysulfates from acid sulfate waters. In: Alpers C.N., Jambor J.L., Nordstrom D.K. (Eds.), Sulfate Minerals—Crystallography, Geochemistry, and Environmental Significance. Mineral. Geochem. Vol 40, pp 351-403, January 2000.
- [6] P. Drahota and M. Filippi. Secondary arsenic minerals in the environment: a review. Vol 35, pp 1243-125, November 2009.
- [7] L. Carlson, J.M., Bigham, U. Schwertmann, Kyek A, Wagner F, Scavenging of As from acid mine drainage by schwertmannite and ferrihydrite: a comparison with synthetic analogues. Environ. Sci. Technol; vol. 36. pp 1712–1719, March 2002.
- [8] D. Langmuir, J. Mahoney, A. MacDonald, Rowson, J.. Solubility products of amorphous ferric arsenate and crystalline scorodite ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) and their application to arsenic behavior in buried mine tailings. Geochim Cosmochim. Acta 70 vol.

12, pp 2942-2956, June 2006

[9] B.G. Lottermoser and P.M. Ashley. Physical dispersion of radioactive mine waste at the rehabilitated Radium Hill uranium mine site, South Australia. *Australian Journal of Earth Sciences* vol. 53, pp 485-499, February 2006.

[10] F. Frau. The formation-dissolution-precipitation cycle of melanterite at the abandoned pyrite mine of Genna Luas in Sardinia, Italy: environmental implications. *Mineral Mag.* vol. 64, pp 995–1006, July 2000.

[11] R. Argañaraz, J. Mancini, R. Sureda. El yacimiento de Concordia (Ag-Pb) en la provincia de Salta, Argentina. Un proyecto de rehabilitación y explotación minera. 5° Congreso Latinoamericano de Geología, vol. 5, pp 61-78, diciembre 1982.

[12] R.J. Sureda. Zinkenita, Pb₆Sb₁₄S₂₇, de la Mina La Concordia, Salta, Argentina, en I Reunión de Mineralogía y Metalogenia, INREMI, La Plata: Argentina, pp 297-304, mayo 1992.

[13] J.L. Jambor. Mineralogy of sulfide-rich tailings and their oxidation products. In: Jambor JL, Blowes DW (eds) *Environmental geochemistry of sulfide mine-wastes*, vol 22. Mineralogical Association of Canada, Nepean, pp 59–102, 1994.

[14] A. Kirschbaum, J. Murray, M. Arnosio, R. Tonda, L. Cacciabue. Pasivos ambientales mineros en el noroeste de Argentina: aspectos mineralógicos, geoquímicos y consecuencias ambientales. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, vol. 29, pp 248-264, Abril 2012.

[15] B. Dold. Speciation of the most soluble phases in a sequential extraction procedure adapted for geochemical studies of copper sulfideminewaste. *J. Geochem. Explor.* Vol 80, pp 55–68, August 2003.

[16] N.E. Keon, C.H. Swartz, D.J. Brabander, C. Harvey, H.F. Hemond. Validation of an arsenic sequential extraction method for evaluating mobility in sediments. *Environ. Sci. Technol.* Vol. 35, pp 2778–2784, July 2001.

[17] B. Ravel and M. Newvill. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. *J. Synchrotron Radiat*, vol. 12, pp 537–541, May 2005.

[18] D.E. Sayers Report of the International XAFS Society Standards and Criteria Committee. <http://www.i-x-s.org/OLD/subcommittee_reports/sc/>. 2000

[19] AH. Pesce, F. Miranda. Catálogo de manifestaciones termales de la República Argentina. Volumen 1-Region Noroeste. SEGEMAR, Buenos Aires. Vol. 36, pp 1666-3462, Marzo 2003.

[20] K. Savage, D. Bird, and P O'Day. Arsenic speciation in synthetic jarosite. *Chem. Geol.*; 215: 473-498, 2005.

[21] K. Kitahama, R. Kiriya, Y. Baba. Refinement of the crystal structure of scorodite. *Acta Crystallogr.* Vol. 31, pp 322–324, January 1975.

[22] F. Maillot, G. Morin, F. Juillot, O. Bruneel, C. Casiot, G. Ona-Nguema, Y. Wang, Lebrun, S., Aubry, E., Vlais, G., Brown Jr., G.E., 2013. Structure and reactivity of As(III)- and As(V)- rich schwertmannites and amorphous ferric arsenate sulfate from the Carnoules acid mine drainage, France: comparison with biotic and abiotic model compounds and implications for As remediation. *Geochim. Cosmochim.* Vol. 104, pp 310–329, June 2013.

[23] P.A. O'Day, N. Rivera, R. Root, S.A. Carroll. X-ray absorption spectroscopic study of Fe reference compounds for the analysis of natural sediments. *Am. Mineral.* Vol. 89, pp 572–585, April 2004.

[24] A.L. Foster, C.S. Kim. Arsenic speciation in solids using X-ray absorption spectroscopy. *Rev. Mineral. Geochem.* Vol. 79, pp 257–369, September 2014.

[25] G.A. Waychunas, N. Xu, C.C. Fuller, J.A. Davis, J.M. Bigham. XAS study of AsO₄³⁻ and SeO₄²⁻ substituted schwertmannites. *Physica B* vol. 209, pp 481–483, March 1995.

[26] A.L. Foster, Jr. Brown, G.E., Tingle, T.N., Parks, G.A. Quantitative arsenic speciation in mine tailings using X-ray absorption spectroscopy. *Am. Mineral.* Vol. 83, pp 553–568, November 1998.

[27] G. Bia, M.G. Garcia, LBorgnino. Changes in the As solid speciation during weathering of volcanic ashes: a XAS study on Patagonian ashes

- and Chacopampean loess. *Geochim. Cosmochim.* Vol. 212, pp 119–132, September 2017.
- [28] D. Baron, C.D. Palmer. Solid-solution aqueous-solution reactions between jarosite ($\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) and its chromate analog. *Geochim. Cosmochim.* Vol. 66, pp 2841–2853, August 2002.
- [29] J. Bigham, L. Carlson, E. Murad. Schwertmannite, a new iron oxyhydroxysulphate from Pyhasalmi, Finland, and other localities. *Mineral. Mag.* Vol. 58, pp 641–648, July 1994.
- [30] K. Fukushima, T. Sato, N. Yanase, J. Minato, H. Yamada. Arsenate sorption on schwertmannite. *Am. Mineral.* Vol. 89, pp 1728–1734, March 2004.
- [31] S.G. Johnston, E.D. Burton, A.F. Keene, Planer-Friedrich, B., Voegelin, A., Blackford, M.G., G.R. Lumpkin. Arsenic mobilization and iron transformations during sulfidization of As(V)-bearing jarosite. *Chem. Geol.* Vol. 334, pp 9–24, July 2012.
- [32] S. Deng, G. Gu, Xu, B., Li, L., Wu, B. Surface characterization of arsenopyrite during chemical and biological oxidation. *Sci. Total Environ.* Vol. 626, pp 349–356, June 2018.
- [33] D. Paktunc, J. Dutrizac, V. Gertsman. Synthesis and phase transformations involving scorodite, ferric arsenate and arsenical ferrihydrite: implications for arsenic mobility. *Geochim. Cosmochim.* Vol. 72, pp 2649–2672, June 2008.
- [34] D. W. Blowes and C.J. Ptacek. *The Geochemistry of Acid Mine Drainage*. University of Waterloo, ON, Canada. Vol. 9; pp. 149–204, December 2003.
- [35] M.R. Kendall, A.S. Madden, M.E. Elwood Madden, Hub, O. Effects of arsenic incorporation on jarosite dissolution rates and reaction products. *Geochim. Cosmochim.* Vol. 112, pp 192–207, July 2013.
- [36] J. Song, S. Jia, B. Yua, S. Wua, Han, X. Formation of iron (hydr)oxides during the abiotic oxidation of Fe(II) in the presence of arsenate. *J. Hazard. Mater.* Vol. 294, pp 70–79, August 2015.
- [37] S.L. Zhang, S.Y. Jia, Yu, B., Liu, Y., Wu, S.H., Han, X. Sulfidization of As(V)-containing schwertmannite and its impact on arsenic mobilization. *Chem. Geol.* Vol. 420, pp 270–279, January 2016.
- [38] X. Jiang, C. Penga, D. Fua, Z. Chena, L. Shenb, Q. Li. Removal of arsenate by ferrihydrite via surface complexation and surface precipitation. *Appl. Surf. Sci.* Vol. 353, pp 1087–1094, July 2015.
- [39] CAA Código Alimentario Argentino, 2007. Capítulo XII. Bebidas Hídricas, Agua y Agua Gasificada. Artículo 982. Res Conj. SPRyRS y SAGPyA N° 68/2007 y N° 196/2007. Ley 18284. Buenos Aires, Marzocchi.
- [40] WHO World Health Organization, 2004. Guidelines for drinking — water quality. third ed. Recommendations vol. 1 (Geneva).