

Estudio químico-mineralógico de una antigua escombrera del área minera de Barruecopardo (Salamanca): Implicaciones medioambientales

Chemical-mineralogical study of an old dump in the mining area of Barruecopardo (Salamanca): Environmental implications

Oscar Estrella^{1,*}, Ascensión Murciego Murciego² y Esther Alvarez Ayuzo³

¹ Universidad Nacional de Loja, Loja, Ecuador, oaestrella@unl.edu.ec

² Universidad de Salamanca, Salamanca, España

³ Instituto de Recursos Naturales y Agro Biología de Salamanca, Salamanca, España

* Autor para correspondencia: oaestrella@unl.edu.ec

Fecha de recepción del manuscrito: 23/03/2025

Fecha de aceptación del manuscrito: 01/06/2025

Fecha de publicación: 30/06/2025

Resumen—Las antiguas explotaciones de yacimientos minerales con presencia de sulfuros han generado residuos expuestos a los agentes atmosféricos, provocando la oxidación de los sulfuros con el riesgo de producción de acidez y liberación de elementos potencialmente tóxicos. Se llevó a cabo el estudio de residuos de grano fino en una escombrera de la mina de Barruecopardo que explota el principal yacimiento de wolframio de España donde existe importante presencia de arsenopirita y pirita. El principal objetivo fue realizar su caracterización química – mineralógica y determinar los riesgos ambientales de movilización del arsénico. Para ello se emplearon técnicas de difracción de rayos X, microscopía de la luz polarizada y microsonda electrónica. Los riesgos ambientales se establecieron mediante la determinación del pH y potencial de neutralización neto sumado a ensayos de lixiviación y movilidad. El estudio mineralógico identificó como principales fases al cuarzo, moscovita, microclina, albita y caolinita junto con diferentes productos de oxidación de sulfuros y productos de precipitación/disolución en drenajes ácidos de minas: (oxihidr)óxidos AFAs, jarosita y azufre nativo. Los análisis químico – mineralógicos establecieron que los principales portadores de arsénico son (oxihidr)óxidos de hierro, AFAs y jarosita. La caracterización ambiental determinó que los residuos presentan un pH típico de materiales generadores de acidez. Existe un riesgo de movilización de arsénico (55.4 %) si tienen lugar cambios ambientales bajo condiciones reductoras. La movilización de arsénico en condiciones de lixiviación a medio/largo plazo (10 años) se produce de forma continua (4.8 mg/kg). Durante este periodo tiene lugar la disolución de jarosita y la neoformación de (oxihidr)óxidos de hierro.

Palabras clave—Lixiviación, Escombrera, Arsénico, (oxihidr)óxidos de hierro, AFAs.

Abstract—The old exploitations of mineral deposits with the presence of sulfides have generated waste exposed to atmospheric agents, causing the oxidation of sulfides with the risk of producing acidity and releasing potentially toxic elements. The study of fine –grained residues was carried out in a dump of the Barruecopardo mine that exploited the main tungsten deposit in Spain where there was a significant presence of arsenopyrite and pyrite. The main objective was to carry out its chemical –mineralogical characterization and determine the environmental risks of arsenic mobilization. For this, X –ray diffraction, polarizing microscopy and electron microprobe techniques were used. The environmental risks were established by determining the pH and net neutralization potential added to leaching and mobility tests. The mineralogical study identified quartz, muscovite, microcline, albite, and kaolinite as the main phases, together with different sulfide oxidation products and precipitation/dissolution products in acid mine drainage: AFAs, jarosite, and native sulfur. The chemical –mineralogical analyses established that the main carriers of arsenic are Fe (oxyhydr)iron oxides, AFAs and jarosite. The environmental characterization determined that the waste has a typical pH of acid –generating materials. There is a risk of mobilization of arsenic (55.4 %) if environmental changes take place under reducing conditions. The mobilization of arsenic under leaching conditions in the medium/long term (10 years) occurs continuously (4.8 mg/kg). During this period the dissolution of jarosite and the neoformation of iron (oxyhydr) oxides take place.

Keywords—Leaching, Dump, Arsenic, (oxyhydr)oxides, AFAs.

INTRODUCCIÓN

La explotación de yacimientos minerales genera grandes cantidades de residuos sólidos que son generalmente

acumulados en escombreras o en balsas y presas. En el caso de que los residuos contengan importantes cantidades de sulfuros metálicos, tales como pirita (FeS_2), pirrotina (Fe_{1-x}S), galena (PbS), esfalerita (ZnS), calcopirita (CuFeS_2) y arseno-

pirita (FeAsS), su exposición a la atmósfera puede entrañar graves problemas medioambientales. Bajo estas condiciones los sulfuros se oxidan, generando acidez y liberando sulfato y elementos potencialmente tóxicos (EPT) como As, Cd, Pb, Cu, Zn, etc. (Johnson *et al.*, 2000; Roussel *et al.*, 2000; Moncur *et al.*, 2004; F. Romero *et al.*, 2007; A. Romero y Flores, 2010) que, al ser transportados, pueden contaminar suelos, sedimentos, aguas superficiales y subterráneas e impactar en la biodiversidad de los ecosistemas cercanos (Bain *et al.*, 2000; Armienta *et al.*, 2001; Jung, 2001). Este proceso, conocido como drenaje ácido de minas (DAM), también se produce de forma natural, recibiendo el nombre de drenaje ácido de rocas, que tiene lugar en ambientes supergénicos cuando las rocas contienen sulfuros. Muchos yacimientos minerales metálicos se descubrieron en la antigüedad, probablemente, por la presencia de aguas ácidas rojizas.

MATERIALES Y MÉTODOS

Zona de estudio

La mina de Barruecopardo se localiza 2 km al sur del municipio del mismo nombre, al noroeste de la provincia de Salamanca, en la comarca de las Arribes, en donde la mina explotada era de wolframio presente principalmente como scheelita (CaWO_4) (Fig. 1). La extracción de wolframio comenzó a principios de la década de 1930 y alcanzó su apogeo entre 1942 y 1945, aunque la mina siguió abierta hasta inicios de la década de los 80.

A comienzos de la década de los 80 la explotación cerró debido al descenso del precio de wolframio. Como consecuencia de esto quedaron infraestructuras e instalaciones abandonadas correspondientes a la planta de tratamiento, dos cortas de explotación de 800 m x 12 m x 20 m y de 500 m x 40 m x 90 m (esta última con aproximadamente un millón de metros cúbicos de agua ácida) y escombreras con más de 10 millones de toneladas de estériles finos y gruesos. Después de unos 10 años de estudios, trabajos de diseño, permisos y financiamiento, incluido un período de construcción de 15 meses, Saloro volvió a poner en funcionamiento la mina Barruecopardo a principios de 2019, con una planta e infraestructura renovadas. Las actividades mineras han sido diseñadas de forma que minimicen cualquier impacto medioambiental que puedan causar, a la vez que se asegura una alta recuperación.

Contexto geológico

En la zona de estudio el material es metamórfico de edad precámbrica y paleozoica con presencia de rocas magmáticas más jóvenes. El yacimiento de Barruecopardo se encuentra en la zona apical del núcleo del granito y el depósito mineral está constituido por filones subverticales de cuarzo de dirección NNE-SSO y potencias entre 2 y 30 cm, dispuestos en bandas paralelas intragraníticas (Fig. 2). Muy relevante es el filón maestro, que tiene una potencia de 1 a 5 m y 1400 m de longitud. Los principales minerales presentes son scheelita (CaWO_4) y wolframita ($(\text{Fe,Mn})\text{WO}_4$), que constituyen la mena, y en menor cantidad se encuentran la arsenopirita (FeAsS), pirita (FeS_2), calcopirita (CuFeS_2), marcasita (FeS_2) y otros sulfuros, junto con cuarzo, feldespato, mica y apatito.

Toma de muestras

El muestreo se realizó en una antigua escombrera (Fig. 3A). Se tomaron muestras superficiales de gran fino (<10mm) en diferentes puntos de la escombrera, se mezclaron y se homogeneizaron para dar lugar a una única muestra (Fig. 3B) que fue sometida posteriormente al estudio químico-mineralógico y de caracterización ambiental.

Caracterización química y mineralógica

Para llevar a cabo dicha caracterización se utilizaron diferentes técnicas como difracción de rayos X (método de polvo), microscopía óptica polarizante y microsonda electrónica.

Difracción de rayos X (DRX)

El análisis por DRX tiene la finalidad de identificar las fases cristalinas presentes en la muestra. Para el presente análisis se aplicó el método de polvo y se empleó un difractómetro de rayos X D8 Advance Bruker del Servicio de Difracción de Rayos X de la Universidad de Salamanca (Fig. 4), con monocromador de grafito, goniómetro $\theta/2\theta$ (500 mm de radio) y contador de centelleo. El voltaje y la intensidad del generador son de 40 kV y 30 mA, respectivamente. Se ha utilizado la radiación $K\alpha$ del Cu ($\lambda_{K\alpha} = 1.54 \text{ \AA}$) y las condiciones de barrido fueron: rango de 2θ de 2° a 60° , paso de barrido de $0.04 [^\circ 2\theta]$ y tiempo de barrido por paso de 1 s.

Se obtuvieron dos difractogramas, uno a partir de la muestra tomada originalmente de la escombrera y otro de la muestra lixiviada, previamente molidas con un mortero de ágata hasta tamaño polvo ($63\mu\text{m}$). La identificación de las fases cristalinas se realizó comparando los difractogramas de las muestras con los patrones experimentales almacenados en una base de datos de difracción de polvo ("Joint Committee on Powder Diffraction Standards-Powder Diffraction File", JCPDS-PDF).

Microscopía óptica de luz polarizada

La caracterización de las fases presentes en las muestras objeto de estudio (original y lixiviada) se realizó mediante microscopía óptica de luz polarizada en luz transmitida (LT) y luz reflejada (LR), con un solo polarizador (LPP) y con dos polarizadores (LXP). El microscopio óptico de luz polarizada empleado es de la marca NIKON, con cámara digital acoplada, conectado a un monitor de TV (Fig. 5). Este equipo permite realizar observaciones tanto en luz transmitida como en luz reflejada.

Se elaboraron 4 láminas delgadas pulidas en el Servicio de Preparación de Rocas de la Universidad de Salamanca. Para ello se embutieron las muestras original y lixiviada en resina y se obtuvieron dos láminas, una de la mitad superior y otra de la mitad inferior, de cada una de ellas.

Microsonda electrónica

La microsonda electrónica ("Electron Probe Micro Analyzer", EPMA) utilizada es de la marca JEOL, modelo Superprobe JXA-8900, del Centro Nacional de Microscopía electrónica (CNME) de la Universidad Complutense de Madrid (Fig. 6).



Fig. 1: Localización de la mina de Barruecopardo en la Península Ibérica (a), área minera de Barruecopardo (b), detalle de la escombrera objeto de estudio (c)

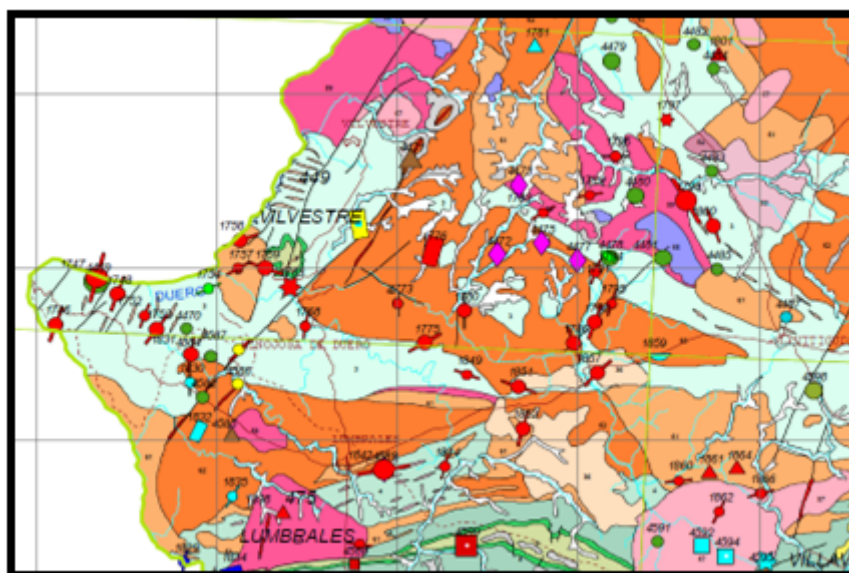


Fig. 2: Contexto geológico-minero de la mina de Barruecopardo (1776). 62: Granito de grano medio-grueso y dos micas. 3: Areniscas, pizarras y conglomerados cámbricos, en rojo: explotaciones e indicios de wolframio y estaño. Modificado del Mapa Geológico y Minero de Castilla y León (E. 1:400.000). (SIEMCALSA, 2009).



Fig. 3: (A) Escombrera antigua de la mina de Barruecopardo, (B) Detalle de la muestra homogeneizada

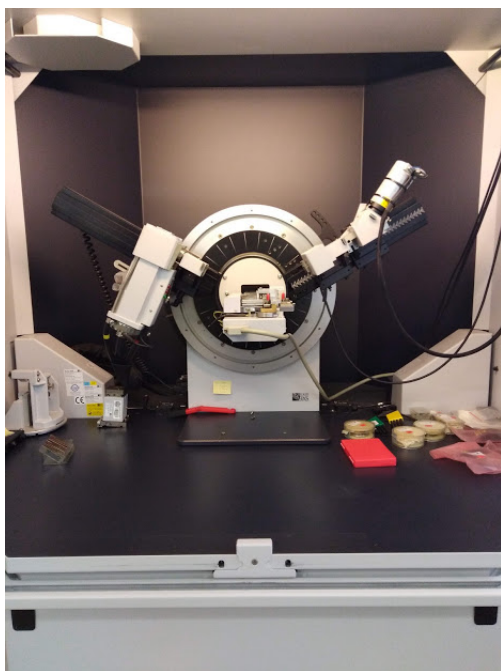


Fig. 4: Difractómetro de Rayos X

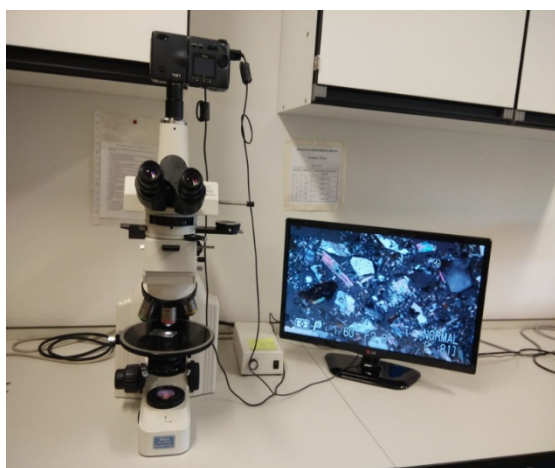


Fig. 5: Microscopio óptico polarizante



Fig. 6: Microsonda Electrónica JEOL

En la microsonda se llevaron a cabo los análisis químicos puntuales por espectroscopía de dispersión de longitud de onda (“Wavelength dispersive spectroscopy”, WDS) sobre las láminas delgadas pulidas. Estas láminas se recubrieron con carbono en un metalizador. Las condiciones de análisis han

sido: voltaje 15 kV, corriente del haz 20 nA, diámetros de haz entre 1 y 5 μm y tiempo de conteo 10 s en la posición del pico y 5 s en la de cada “background”.

Los elementos analizados y los patrones correspondientes utilizados (entre paréntesis) han sido: Al y Si (sillimanita), Fe (almandino), P (fluorapatito), As (arseniuro de galio), S (galena), K (feldespato potásico), Na (albita), Mn (pirolusita), Ca (kaersutita), Ti (ilmenita), F y Cl (fluorapatito).

Caracterización ambiental

La caracterización ambiental de la muestra de los residuos mineros tomados de la escombrera incluyó la determinación de los siguientes parámetros:

- Potencial de hidrógeno (pH)
- Potencial de neutralización Neto (PNN)
- Contenido total de As, Fe y S
- Contenido lixiviable de As, Fe y S
- Movilidad de As, Fe y S en condiciones ambientales cambiantes y bajo condiciones de lixiviación a corto y medio/largo plazo.

Potencial de hidrógeno

Para la medida del pH se aplicó el método de la pasta saturada. Para ello la muestra molida (tamaño de partícula < 0.250 mm) se saturó con H_2O y tras un periodo de equilibración de 30 min se introdujo un electrodo de pH (pH-metro) para medir su alcalinidad o acidez.

Potencial de neutralización neto

El PNN se determinó por cálculo estableciendo la diferencia entre el potencial de neutralización (PN) y el potencial ácido (PA) de acuerdo con la siguiente fórmula:

$\text{PNN} = \text{PN} - \text{PA}$ Cálculo del potencial de neutralización neto

Potencial de neutralización

El PN se determinó mediante el método de Sobek et al. (1978). De acuerdo con este método, la muestra molida (tamaño de partícula < 0.250 mm) se sometió en un matraz Erlenmeyer a un proceso de calentamiento con HCl 0.1 M a una temperatura de 90 °C hasta que la reacción de neutralización se completó. Posteriormente, el exceso de ácido se valoró con NaOH 0.1 M para determinar la cantidad de ácido consumido por la muestra. El PN se expresa como la cantidad equivalente de carbonato cálcico disponible en la muestra para neutralizar la acidez producida por 1 t de material ($\text{kg CaCO}_3/\text{t}$).

Potencial ácido

El PA se calculó directamente a partir del contenido total de S en la muestra, estableciendo de este modo la cantidad máxima de ácido sulfúrico que podría ser generada a partir de ella. El PA se expresa como la cantidad de carbonato cálcico requerida para neutralizar la acidez producida por 1 t de material ($\text{kg CaCO}_3/\text{t}$), realizándose su cálculo de acuerdo con la siguiente fórmula:

$$\frac{\text{kg CaCO}_3}{\text{t}} = 31,25 * \text{S}(\%) \quad (1)$$

Una vez obtenidos el PN y el PA, se aplica la Ecuación 1 y el valor del PNN resultante se categoriza de acuerdo con los siguientes criterios (Tabla 1):

Tabla 1: Criterios para categorización de PNN

VALOR	CRITERIO
PNN < -20	Generador de acidez
-20 < PNN < 20	Zona de incertidumbre
PNN > 20	No Generador de acidez

Contenidos totales

Se midieron los contenidos totales de As, Fe y S presentes en la muestra. Para ello la muestra finamente molida (tamaño de partícula < 0.1 mm) fue sometida a un proceso de digestión con agua regia (HNO₃ y HCl en proporción 1:3) utilizando una relación sólida/extractante de 0.5/10 g/mL. El proceso de digestión se llevó a cabo por medio de un horno microondas Milestone Ethos Plus a una temperatura de 190 °C durante 15 m. El extracto obtenido fue transferido a un matraz aforado de 25 mL, siendo posteriormente enrasado con agua ultrapura. El análisis de As, Fe y S en el extracto se realizó por espectrometría de emisión óptica por plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES) en el Servicio de Análisis e Instrumentación del IRNASA, utilizando un espectrómetro Varian 720-ES.

Contenidos lixiviables

Se midieron los contenidos lixiviables de As, Fe y S presentes en la muestra siguiendo el test estándar de lixiviación europeo EN-12457-4 (2002). De acuerdo con dicho test, la muestra (tamaño de partícula 10 mm) se sometió a un periodo de agitación de 24 horas con agua ultrapura utilizando una relación sólida/extractante de 10/1 mL/g. Para realizar el periodo de agitación se empleó un agitador de volteo trabajando a 10 revoluciones por minuto (rpm). Transcurrido el periodo de agitación, la suspensión se dejó sedimentar y el sobrenadante se filtró a través de filtros de membrana de 0.45 µm. El análisis de As, Fe y S en el extracto se realizó por ICP-OES.

Estudios de movilidad

Movilidad de As, Fe y S en condiciones ambientales cambiantes

La movilidad del As, Fe y S en condiciones ambientales cambiantes se determinó usando el protocolo BCR ("Bureau Communautaire de Référence") modificado tal y como establecieron Rauret *et al.* (1999) Dicho protocolo consta de tres etapas en las que se extraen de forma sucesiva los elementos movilizables en condiciones ácidas, en condiciones reductoras y en condiciones oxidantes. Estas tres etapas se completan con una cuarta en la que se determinan los elementos presentes en la fracción residual.

a) Primera Etapa-Fracción soluble en ácido

La muestra fue extraída con ácido acético 0.11 M empleando una relación sólida/extractante 1/40 (g/mL) y un periodo de agitación de 16 horas (realizado por medio de un agitador de volteo). Para la obtención del extracto la suspensión fue separada por centrifugación.

b) Segunda Etapa-Fracción reducible

El residuo obtenido de la primera etapa fue extraído con cloruro de hidroxilamina 0.5 M. empleando una relación sólido/extractante 1/40 (g/mL) y un periodo de agitación de 16 horas (realizado por medio de un agitador de volteo). Para la obtención del extracto la suspensión fue separada por centrifugación.

El residuo obtenido de la segunda etapa se sometió en primer lugar a un proceso de digestión con peróxido de hidrógeno 8.8 M empleando una relación sólido/líquido 1/10 (g/mL) durante 2 horas (la primera a temperatura ambiente y la segunda a 85 °C), posteriormente se realizó un segundo proceso de digestión con peróxido de hidrógeno 8.8 M empleando una relación sólido/líquido 1/10 (g/mL) durante 1 hora a 85 °C, y finalmente se realizó una extracción con acetato de amonio 1 M empleando una relación sólido/extractante 1/50 (g/mL) y un periodo de agitación de 16 horas (realizado por medio de un agitador de volteo). Para la obtención del extracto la suspensión fue separada por centrifugación.

d) Cuarta Etapa-Fracción residual

El residuo de la etapa anterior se sometió a un proceso de digestión con agua regia utilizando las mismas condiciones empleadas en la determinación de los contenidos totales.

Los extractos obtenidos de las diferentes etapas fueron analizados para la determinación de As, Fe y S por ICP-OES.

Movilidad de As, Fe y S bajo condiciones de lixiviación a corto y medio/largo plazo

La movilidad de As, Fe y S bajo condiciones de lixiviación a corto (1 año) y medio/largo (10 años) plazo se evaluó realizando estudios de lixiviación en columna. Para ello columnas de vidrio de 2.95 cm de diámetro x 15 cm de altura rellenas con 100 g de muestra fueron percoladas con agua ultrapura en régimen saturado a una velocidad de flujo de 60 mL/h por medio de una bomba peristáltica de doble vía. El volumen de agua percolado en los estudios de lixiviación a corto plazo fue de 600 mL (equivalente a la precipitación anual en Barruecopardo, que es aproximadamente de 900 mm) y de 6L en los estudios de lixiviación a medio/largo plazo. El agua percolada se recogió en fracciones sucesivas de 25 mL en el caso de los estudios de lixiviación a corto plazo y de 150 mL en el caso de los estudios de lixiviación a medio/largo plazo, utilizando un colector de fracciones. Todos los lixiviados fueron analizados por ICP-OES para la determinación de la concentración de As, Fe y S.

Los residuos sometidos a lixiviación a medio/largo plazo fue caracterizados mineralógicamente siguiendo las mismas técnicas y procedimientos descritos anteriormente.

RESULTADOS

Caracterización mineralógica y química de la muestra tomada de la escombrera

Difracción de rayos X

Los minerales identificados mediante difracción de rayos X (Fig. 7) son:

- Cuarzo: SiO₂
- Moscovita: KAl₂(Si₃Al)O₁₀(OH,F)₂

Tabla 2: Análisis químicos puntuales de cuarzo expresados en % en peso de óxidos

Óxidos	Análisis					Media	Rango
	1	2	3	4	5		
SiO ₂	99.21	97.73	97.87	100.00	97.25	98.41	97.25 - 100
Al ₂ O ₃	<l.d.*	0.05	0.02	<l.d.	0.04	0.04	<l.d. - 0.05
Fe ₂ O ₃	0.01	0.23	0.02	0.52	0.01	0.05	0.01 - 0.52
MnO	0.01	0.01	<l.d.	0.01	<l.d.	0.01	<l.d. - 0.01
MgO	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.
CaO	<l.d.	<l.d.	<l.d.	0.01	0.01	0.01	<l.d. - 0.01
Na ₂ O	0.04	<l.d.	0.04	<l.d.	<l.d.	0.04	<l.d. - 0.04
K ₂ O	<l.d.	<l.d.	0.01	<l.d.	<l.d.	0.01	<l.d. - 0.01
TiO ₂	0.02	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	0.02	<l.d. - 0.02
P ₂ O ₅	<l.d.	<l.d.	0.01	<l.d.	0.01	0.01	<l.d. - 0.01
SO ₃	<l.d.	0.02	0.01	<l.d.	<l.d.	0.02	<l.d. - 0.02
As ₂ O ₅	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.
F	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.
Cl	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.
Total	99.29	98.03	97.98	100	97.33		

- Microclina: KAlSi₃O₈
- Albite: NaAlSi₃O₈
- Caolinita: Al₂Si₂O₅(OH)₄

Microscopía óptica de luz polarizada

Las observaciones realizadas al microscopio óptico de luz polarizada en luz transmitida han permitido identificar las siguientes fases:

- Cuarzo: aparece en fragmentos mono y policristalinos generalmente fracturados y con extinción ondulante (Fig. 8 B, C, D, y Fig. 9 E, F).
- Feldespatos: se observan principalmente microclina (feldespato potásico) (Fig. 8A, C, y Fig. 8F) y albite (plagioclase sódica) con las típicas maclas tipo “tartán” y polisintética, respectivamente (Fig. 8B).
- Micas: destaca la abundancia de moscovita que en algunos casos se encuentra deflecada (Fig. 8 A, B), con oxihidróxidos de hierro en los planos de exfoliación y también recubriéndola (Fig. 8B). La biotita es muy escasa y a veces está alterada a moscovita y clorita.
- oxihidróxidos de hierro: se presentan principalmente solos y ligados a micas (Fig. 9B, C y Fig. 9F) y, en menor proporción, alrededor de cuarzo (Fig. 8D) y feldespatos (Fig. 9F).
- Arseniatos férricos hidratados amorfos (AFAs): se reconocen por su tonalidad marrón, naranja o marrón rojiza, por su aspecto craquelado y por ser (Murciego *et al.*, 2011). Aparecen como fragmentos de forma aislada (Fig. 8A) y como fase cementante, empastando fragmentos de cuarzo y de mica (Fig. 8D). Al tratarse de fases amorfas no han sido detectadas en difracción de rayos X.
- Jarosita: se presenta como agregados de partículas esféricas de tonalidades marrones de tamaño muy pequeño

(algunas micras), finamente distribuidos (Fig. 9E). Se ha comprobado que este mineral en esta escombrera es producto de alteración de pirita y marcasita (Aldana *et al.*, 2014).

- Azufre: presenta una tonalidad gris amarillenta y se encuentra en los bordes de fragmentos de cuarzo y feldespatos (Fig. 9F). Está presente por ser un producto común de la biolixiviación de sulfuros alterados distintos de la pirita (Rodríguez y Menor-Salván, 2012).

Microsonda electrónica

Se han realizado análisis químicos puntuales sobre diferentes minerales y sobre otras fases presentes en la muestra tomada de la escombrera:

Sobre el cuarzo se han realizado 5 análisis químicos puntuales (Tabla 2). Su contenido en SiO₂ varía entre 97.25 y 100 %, con una media del 98.41 %. El contenido de Fe₂O₃ se encuentra dentro del rango 0.01 – 0.52 %. El resto de elementos analizados presentan concentraciones entre el límite de detección y 0.01 (MnO, CaO, K₂O y P₂O₅), 0.02 (TiO₂ y SO₃) y 0.04 (Na₂O) e inferiores al límite de detección (MgO y As₂O₅).

Sobre los feldespatos se realizaron 6 análisis (Tabla 3), cinco de ellos sobre feldespatos potásicos (microclina) y uno sobre plagioclase sódica (albite). En la microclina las concentraciones de SiO₂, Al₂O₃ y K₂O oscilan entre 63.17 y 65.21 %, 18.35 y 19.48 % y entre 14.54 y 16.09 %, respectivamente, valores próximos a la fórmula ideal (webmineral.com: 64.76, 18.32 y 16.92 % respectivamente). Los contenidos de As₂O₅ son inferiores a 0.01 % y los de Fe₂O₃ y SO₃, inferiores a 0.02 %. En la albite los contenidos de SiO₂, Al₂O₃, Na₂O y CaO son: 68.12, 20.03, 10.82 y 0.12 %, respectivamente, próximos a la fórmula ideal (webmineral.com: 67.39, 20.35, 11.19 y 1.07 %, respectivamente) salvo el contenido de CaO, ligeramente inferior. El contenido de As₂O₅ es inferior al límite de detección, y los de Fe₂O₃ y SO₃, inferiores al 0.01 %.

Se realizaron 9 análisis sobre moscovita (Tabla 4). En ellos los contenidos de SiO₂, Al₂O₃ y K₂O oscilan entre 43.75 y 46.05 %, entre 33.56 y 36.64 % y entre el 6.49 y 9.78 %, entre

Tabla 3: Análisis químicos puntuales de feldespatos (microclina: 1-5, albita: 6) expresados en % en peso de óxidos

Óxidos	Análisis						Media	Rango
	1	2	3	4	5	6		
SiO ₂	65.21	63.26	63.76	63.17	64.76	68.12	64.69	63.17 - 68.12
Al ₂ O ₃	18.92	18.79	19.09	18.35	19.48	20.03	19.10	18.35 - 20.03
Fe ₂ O ₃	<l.d.*	0.02	<l.d.	<l.d.	<l.d.	0.01	0.01	<l.d. - 0.02
MnO	<l.d.	<l.d.	0.01	<l.d.	<l. d.	0.01	0.01	<l.d. - 0.01
MgO	<l.d.	0.01	0.01	<l. d.	<l. d.	<l. d.	0.01	<l.d. - 0.01
CaO	<l.d.	0.03	0.02	<l. d.	0.01	0.12	0.03	<l.d. - 0.12
Na ₂ O	0.20	0.88	1.05	0.38	0.08	10.82	0.62	0.38 - 10.82
K ₂ O	14.54	15.69	14.96	15.86	16.09	0.03	5.53	0.03 - 16.09
TiO ₂	0.02	0.30	0.07	<l. d.	<l. d.	<l. d.	0.08	<l.d. - 0.30
P ₂ O ₅	<l.d.	0.56	0.16	0.10	0.17	0.06	0.16	<l.d. - 0.56
SO ₃	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01 - 0.02
As ₂ O ₅	0.01	0.00	0.01	<l. d.	<l. d.	<l. d.	0.01	<l.d. - 0.01
F	0.02	0.02	<l. d.	<l.d.	<l. d.	<l.d.	0.02	<l.d. - 0.02
Cl	<l.d.	0.01	<l. d.	<l.d.	<l. d.	<l.d.	0.01	<l.d. - 0.01
Total	98.92	99.59	99.15	97.87	100.60	99.21		

* <l.d.: Inferior al límite de detección

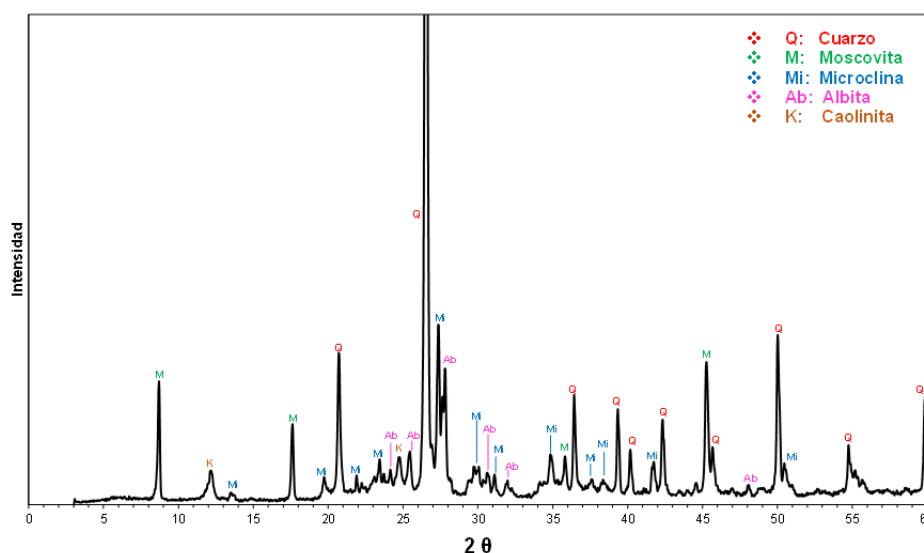


Fig. 7: Difractograma de la muestra tomada de la escombrera

respectivamente, valores que difieren de la composición de referencia (webmineral: 45.21, 38.36 y 11.81 %, respectivamente). Los contenidos en Fe₂O₃ y TiO₂, que oscilan entre 1.24 y 3.83 y entre 0.24 y 0.89 %, respectivamente, justificarían las diferencias observadas. Las concentraciones de SO₃ varían entre <l.d. y 0.02 % y las de As₂O₅ entre <l.d. y 0.06 %.

Sobre los oxihidróxidos de Fe se realizaron 4 análisis (Tabla 5 y Fig. 9A), en los que los contenidos de Fe₂O₃ varían entre 79.21 y 81.90 %, los de As₂O₅, entre 3.01 y 4.46 %; y los de SO₃, entre 0.12 y 0.24 %. Asimismo, se observan contenidos menores o traza de Al₂O₃ (1.26 - 1.54 %), SiO₂ (0.52 - 1.27 %), P₂O₅ (0.55 - 0.57 %), CaO (0.17 - 0.18 %), K₂O (0.05 - 0.21 %), TiO₂ (0.03 - 0.14 %), MgO (<l.d. - 0.8) y MnO (<l.d. - 0.01). Esta composición química, combinada con las observaciones al microscopio, sugieren que estas fases pueden corresponder a goethita, que aparece como producto de alteración de pirita/marcasita de la misma escombrera (Murciego *et al.*, 2011; Aldana *et al.*, 2014).

Sobre los filosilicatos impregnados de oxihidróxidos de Fe (Fig. 9B) se realizaron 11 análisis (Tabla 6), obteniéndose los siguientes rangos de concentración para cada óxido:

SiO₂ 26.85 % - 42.82 %, Al₂O₃ 12.31 - 30.02 %, Fe₂O₃ 5.73 - 37.25 %, As₂O₅ en 0.60 - 2.35 %, SO₃ 0.08 - 0.25 %, K₂O 0.20 - 2.57 %, Na₂O 0.03 - 0.93 %, MgO 0.24 - 0.73 %, CaO 0.04 - 0.53 %, TiO₂ 0.10 - 0.44 %, P₂O₅ 0.03 - 0.39 %, y Cl 0.01 - 0.10 %. Los porcentajes en peso para el magnesio y el flúor son bajos y próximos a los límites de detección.

Sobre los arseniatos férricos amorfos (AFAs) se realizaron 11 análisis (Tabla 7). Las concentraciones de As₂O₅, Fe₂O₃, SO₃ y P₂O₅ varían entre 32.95 y 42.61, 35.62 y 48.71 %, 1.74 y 18.43 %, y 0.06 y 0.53 %, respectivamente.

Sobre la jarosita se llevaron a cabo 8 análisis (Tabla 8) en los que los contenidos de Fe₂O₃ y SO₃ varían entre 41.20 y 45.45 % y entre 29.83 y 35.24 %, respectivamente. Sus contenidos de K₂O (entre 0.27 y 0.96 %), Na₂O (entre 0.71 y 1.12 %) y Al₂O₃ (entre 0.08 y 1.02 %) son, por lo general, inferiores al 1 %.

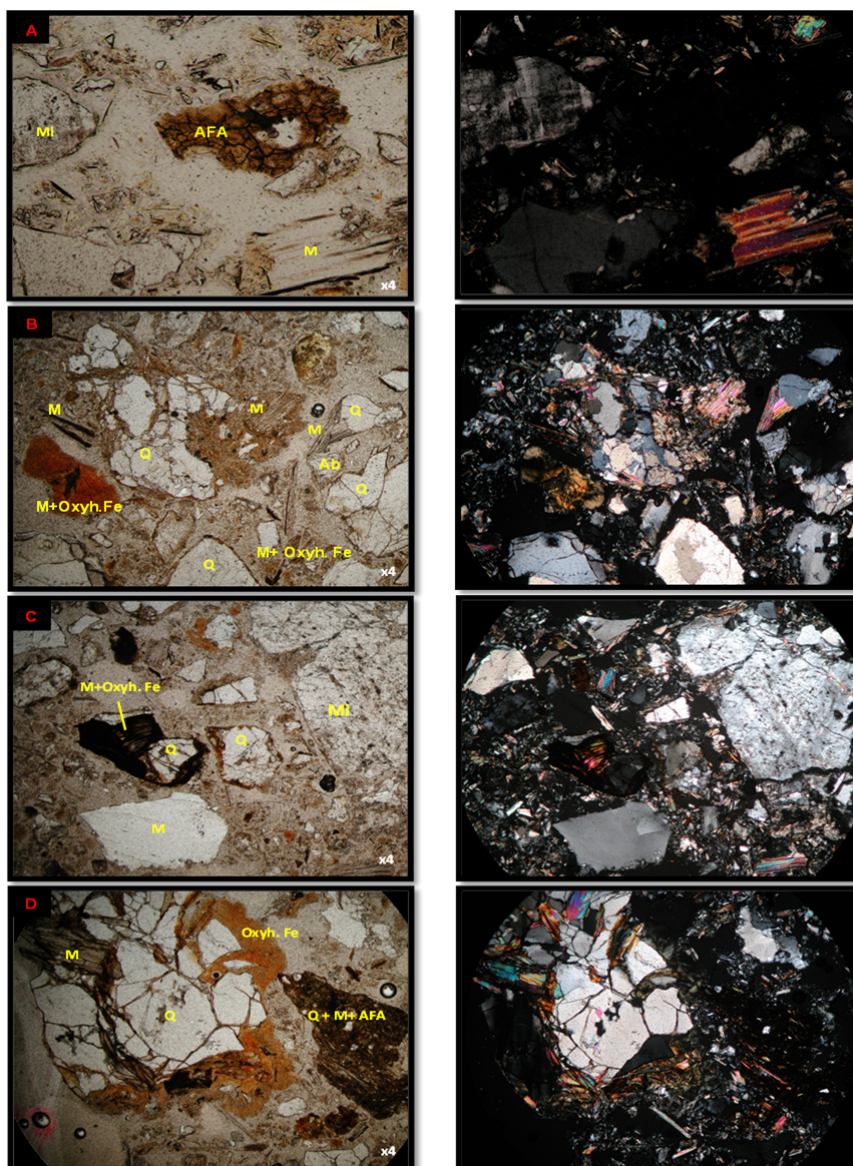


Fig. 8: Fotografías obtenidas de la muestra tomada de la escombrera con el microscopio óptico de luz polarizada. En la columna izquierda se presentan las fotografías obtenidas con un polarizador y en la derecha, con dos polarizadores. Q (cuarzo), M (micas), Mi (microclina), Ab (Albite), Oxyh.Fe (oxihidróxidos de Fe), AFA (arseniatos férricos hidratados amorfos).

Tabla 4: Análisis químicos puntuales de moscovita expresados en % en peso de óxidos

Óxidos	Análisis									Media	Rango
	1	2	3	4	5	6	7	8	9		
SiO ₂	44.73	45.51	46.05	45.83	46.05	45.92	45.63	43.75	44.38	45.31	43.75 - 46.05
Al ₂ O ₃	35.73	35.68	35.16	35.85	35.57	36.00	36.64	33.56	34.22	35.37	33.56 - 36.00
Fe ₂ O ₃	1.39	1.24	1.53	3.83	2.48	1.97	1.94	1.76	1.28	1.82	1.24 - 3.83
MnO	0.01	0.02	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	0.02	<l.d.	<l.d.	0.01	<l.d. - 0.02
MgO	0.61	0.60	0.64	0.70	0.72	0.54	0.49	0.64	0.60	0.61	0.49 - 0.72
CaO	0.01	0.02	<l.d.	0.02	<l.d.	0.01	0.01	0.02	0.03	0.01	<l.d. - 0.03
Na ₂ O	1.71	0.40	0.48	0.35	0.27	0.46	0.57	0.66	0.10	0.43	0.10 - 1.71
K ₂ O	9.09	9.78	9.55	7.16	6.49	9.56	8.96	9.78	8.56	8.69	6.49 - 9.78
TiO ₂	0.89	0.24	0.62	0.44	0.28	0.38	0.55	0.83	0.84	0.51	0.24 - 0.89
P ₂ O ₅	0.03	<l.d.	<l.d.	0.02	0.01	0.01	0.01	<l.d.	0.02	0.02	<l.d. - 0.03
SO ₃	<l.d.	0.02	<l.d.	0.02	0.00	<l.d.	<l.d.	0.02	0.00	0.01	<l.d. - 0.02
As ₂ O ₅	0.02	<l.d.	0.01	0.06	0.06	0.02	0.03	0.02	0.03	0.02	<l.d. - 0.06
F	0.15	0.13	0.19	0.10	0.19	0.24	0.22	0.20	0.15	0.17	<l.d. - 0.24
Cl	<l.d.	<l.d.	<l.d.	0.01	<l.d.	<l.d.	<l.d.	0.01	0.01	0.01	<l.d. - 0.01
Total	94.28	93.56	94.14	94.35	92.03	95.00	94.97	91.14	90.15		

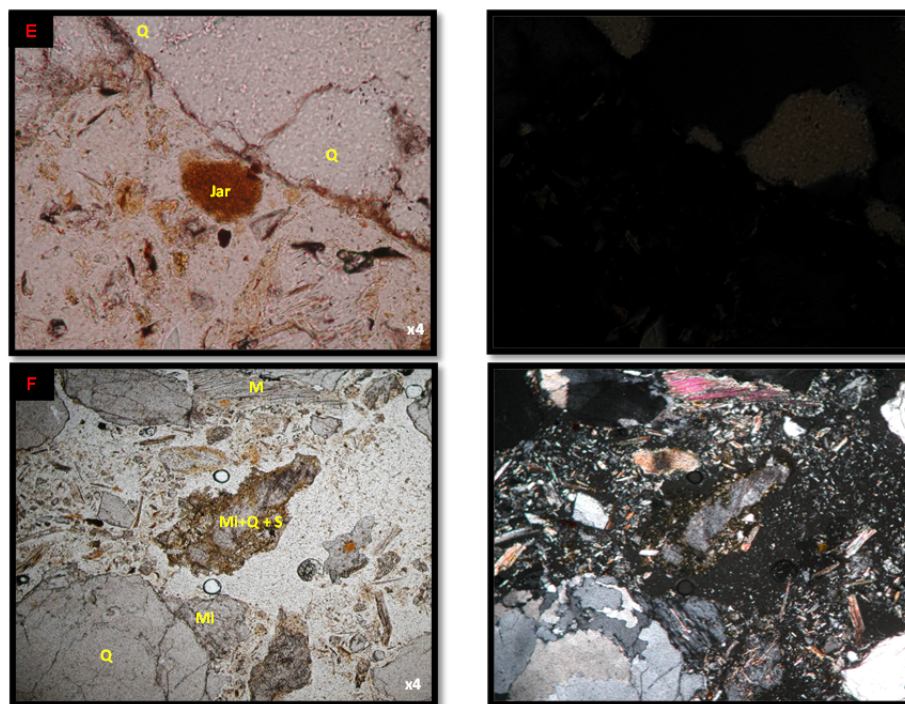


Fig. 9: Fotografías obtenidas de la muestra tomada de la escombrera con el microscopio óptico de luz polarizada. En la columna izquierda se presentan las fotografías obtenidas con un polarizador y en la derecha, con dos polarizadores. Q (cuarzo), M (micas), Mi (microclina), Ab (Albita), Oxyh.Fe (oxihidróxidos de Fe), AFA (arseniatos férricos hidratados amorfos), Jar (jarosita), S (azufre).

Tabla 5: Análisis químicos puntuales de oxihidróxidos de Fe expresados en % en peso de los óxidos

Óxidos	Análisis				Media	Rango
	1	2	3	4		
SiO ₂	0.92	0.67	1.27	0.52	0.80	0.52 - 1.27
Al ₂ O ₃	1.54	1.33	1.26	1.26	1.34	1.26 - 1.54
Fe ₂ O ₃	81.62	79.21	80.20	81.90	80.73	79.21 - 81.90
MnO	0.01	<l.d.*	<l.d.	<l.d.	0.01	<l.d. - 0.01
MgO	0.08	0.04	<l.d.	<l.d.	0.06	<l.d. - 0.08
CaO	0.17	0.18	0.17	0.18	0.17	0.17 - 0.18
Na ₂ O	<l.d.	0.08	0.13	0.15	0.12	<l.d. - 0.15
K ₂ O	0.21	0.15	0.14	0.05	0.12	0.05 - 0.21
TiO ₂	0.03	0.14	0.12	0.03	0.06	0.03 - 0.14
P ₂ O ₅	0.55	0.57	0.54	0.55	0.55	0.55 - 0.57
SO ₃	0.14	0.24	0.12	0.14	0.15	0.12 - 0.24
As ₂ O ₅	3.08	4.46	3.01	3.23	3.40	3.01 - 4.46
F	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.
Cl	0.01	0.01	<l.d.	0.01	0.01	<l.d. - 0.01
Total	88.35	87.07	86.97	88.02		

Caracterización Ambiental

Potencial de Hidrógeno

El pH de la muestra es de 3.7. Este valor indica que los residuos minerales estudiados podrían ser generadores de acidez ya que normalmente valores de pH inferiores a 4 son indicativos de esta característica.

Potencial de neutralización neto

El PN presenta un valor de 0 kg CaCO₃/t, indicando que la muestra no posee capacidad para neutralizar la acidez que ésta pueda generar, ni siquiera parcialmente (Tabla 9). El PA obtenido exhibe un valor relativamente bajo (1.73 kg

CaCO₃/t). Este valor es consistente con el escaso contenido de sulfuros detectado en la muestra por difracción de rayos X y microscopía óptica. El PA solo hace referencia a la acidez generada a partir de la oxidación de los sulfuros. No obstante, existen otras reacciones capaces de generar acidez como son la disolución de sales solubles de sulfato de hierro (III) y la precipitación de hidróxidos de hierro. El PNN presenta un valor negativo, con lo que teóricamente los residuos estudiados serían potenciales generadores de acidez. Sin embargo, su valor es relativamente pequeño (-1.73 kg CaCO₃/t), estando comprendido dentro de la zona de incertidumbre (de -20 a 20 kg CaCO₃/t). Por lo tanto, no se puede asegurar con total seguridad si en la práctica estos residuos generarían acidez

Tabla 6: Análisis químicos puntuales de filosilicatos + oxihidróxidos de Fe expresados en % en peso de los óxidos

Óxidos	Análisis											Media	Rango
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11		
SiO ₂	39.93	38.67	42.82	39.87	38.97	34.15	35.49	26.85	39.80	39.26	41.94	37.71	26.85 - 41.94
Al ₂ O ₃	12.31	28.12	29.54	26.91	29.43	23.92	24.75	22.06	12.34	30.02	28.26	23.31	12.31 - 30.02
Fe ₂ O ₃	32.16	6.34	6.50	9.14	7.37	5.73	6.64	37.25	32.74	7.91	6.85	10.76	5.73 - 37.25
MnO	<l.d.*	<l.d.	0.01	0.01	<l.d.	0.00	0.02	0.01	0.01	0.01	<l.d.	0.01	<l.d. - 0.02
MgO	0.36	0.51	0.69	0.73	0.32	0.39	0.38	0.24	0.36	0.41	0.60	0.43	0.24 - 0.73
CaO	0.35	0.19	0.16	0.14	0.04	0.04	0.05	0.53	0.35	0.30	0.29	0.16	0.04 - 0.53
Na ₂ O	0.93	0.40	0.39	0.18	0.06	0.06	0.06	0.26	0.06	0.03	0.04	0.12	0.03 - 0.93
K ₂ O	0.20	1.71	1.92	1.86	1.68	1.48	1.47	2.57	0.38	1.61	1.68	1.25	0.20 - 2.57
TiO ₂	0.10	0.40	0.44	0.40	0.30	0.33	0.16	0.10	0.28	0.24	0.10	0.22	0.10 - 0.44
P ₂ O ₅	0.18	0.14	0.15	0.09	0.06	0.03	0.03	0.39	0.04	0.03	0.03	0.07	0.03 - 0.39
SO ₃	0.08	0.11	0.10	0.25	0.16	0.21	0.24	0.13	0.09	0.15	0.09	0.13	0.08 - 0.25
As ₂ O ₅	1.90	0.97	1.00	1.62	1.07	0.60	0.65	2.35	1.43	0.89	0.93	1.12	0.60 - 2.35
F	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.
Cl	0.01	0.09	0.02	0.10	0.02	0.01	0.02	0.02	<l.d.	0.03	0.03	0.03	0.01 - 0.10
Total	88.50	77.64	83.73	81.29	79.48	66.96	69.93	92.73	87.85	80.89	80.83		

Tabla 7: Análisis químicos puntuales de AFAs expresados en % en peso de los óxidos

Óxidos	Análisis											Media	Rango
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11		
SiO ₂	<l.d.	<l.d.	<l.d.	0.07	0.07	0.09	0.03	0.02	0.04	0.22	<l.d.	0.06	<l.d. - 0.22
Al ₂ O ₃	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	0.04	<l.d.	0.12	<l.d.	<l.d.	0.07	<l.d. - 0.12
Fe ₂ O ₃	37.65	38.69	40.17	35.62	38.91	41.81	45.11	37.43	42.5	48.71	37.93	40.25	35.62 - 48.71
MnO	<l.d.	<l.d.	<l.d.	0.03	0.01	<l.d.	<l.d.	<l.d.	0.02	0.03	0.03	0.02	<l.d. - 0.03
Na ₂ O	<l.d.	<l.d.	<l.d.	0.02	0.03	<l.d.	<l.d.	0.05	0.04	<l.d.	0.02	0.03	<l.d. - 0.05
K ₂ O	0.01	<l.d.	0.01	0.01	0.02	<l.d.	<l.d.	0.04	<l.d.	<l.d.	0.03	0.02	<l.d. - 0.04
P ₂ O ₅	0.3	0.36	0.52	0.06	0.21	0.29	0.38	0.02	0.53	0.34	0.14	0.21	0.06 - 0.53
SO ₃	1.74	9.39	10.01	18.43	3.71	6.27	5.18	11.57	6.6	3.17	8.13	6.38	1.74 - 18.43
As ₂ O ₅	32.95	42.42	35.58	40.9	42.41	41.1	38.63	36.78	33.04	41.08	42.61	38.70	32.95 - 42.61
TOTAL	72.65	90.86	86.29	95.14	85.37	89.56	89.37	85.91	82.89	93.55	88.89		

Tabla 8: Análisis químicos puntuales de jarosita expresados en % en peso de los óxidos

Óxidos	Análisis								Media	Rango
	1	2	3	4	5	6	7	8		
SO ₃	33.69	34.32	29.83	33.87	35.24	32.05	33	33.74	33.24	29.83 - 35.24
Fe ₂ O ₃	45.45	42.49	41.2	44.8	45.02	44.45	44.15	45.05	44.05	41.20 - 45.45
K ₂ O	0.27	0.75	0.82	0.65	0.49	0.91	0.62	0.96	0.64	0.27 - 0.96
Na ₂ O	0.81	0.85	0.61	1.04	1.12	0.71	1.06	1.03	0.89	0.71 - 1.12
As ₂ O ₅	0.25	0.41	3.98	0.32	0.19	2.29	0.36	0.41	0.55	0.19 - 3.98
MnO	<l.d.*	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.
P ₂ O ₅	<l.d.	<l.d.	0.03	0.01	0.03	0.08	0.01	0.02	0.02	<l.d. - 0.08
SiO ₂	1.59	1.6	4.75	0.8	0.43	2.08	1.47	1.22	1.41	0.43 - 4.75
Al ₂ O ₃	0.08	0.15	1.02	0.17	0.14	0.54	0.13	0.2	0.21	0.08 - 1.02
TOTAL	82.14	80.57	82.24	81.66	82.66	83.11	81.24	82.63		

Tabla 10: Contenidos totales (Digestión en agua regia)

Elemento	Contenido total (mg/kg)
As	4005
Fe	13602
S	555

derivada de la oxidación de sulfuros.

Tabla 9: Potencial de neutralización neto (PNN)

PN	PA	PNN
(kg CaCO ₃ /t)	(kg CaCO ₃ /t)	(kg CaCO ₃ /t)
0	1.73	-1.73

Contenidos totales

La muestra presenta contenidos mayores de Fe, menores de As y a nivel traza de S. Los bajos contenidos de S son concordantes con la escasa presencia de sulfuros detectada

en la muestra. Los contenidos totales de As, Fe y S se indican en la Tabla 10.

De acuerdo con el contenido lixiviable de As, la muestra podría ser depositada en vertederos de residuos no peligrosos puesto que su contenido es inferior al límite establecido (2 mg/kg) por la decisión del Consejo 2003/33/CE en la que

se establecen los criterios y procedimientos de admisión de residuos en vertederos. Igualmente su contenido lixiviable de S cumple con su correspondiente límite (20000 mg_{sulfato}/kg). Por otra parte, la fracción de arsénico lixiviable con respecto al contenido total es muy reducida (< 0.02 %). Los contenidos lixiviables de As, Fe y S se indican en la Tabla 11.

Tabla 11: Contenidos lixiviables (test de lixiviación EN-12457-4)

Elemento	Contenido lixiviable (mg/kg)
As	0.73
Fe	0.88
S	71.8

DISCUSIÓN

Los contenidos de As en cuarzo son inferiores al límite de detección pero en algunos trabajos se han citado contenidos entre 0.4 y 1.3 mg/kg (Baur y Onishi, 1969). Las concentraciones de arsénico en la muscovita son superiores a las encontradas por Chakraborty *et al.* (2007), que son de 214.2 ± 8.5 mg/kg.

De acuerdo con Borgnino *et al.* (2012); Goldberg (1986), la absorción del arseniato por los oxihidróxidos de hierro es fuerte y las cantidades adsorbidas pueden ser apreciables incluso a bajas concentraciones de arsénico en la solución. Las reacciones de adsorción-desorción entre arseniato y oxihidróxidos de hierro son importantes ya que estos compuestos son muy comunes como recubrimiento de otras fases sólidas y porque el arseniato se adsorbe fuertemente sobre las superficies de los oxihidróxidos de hierro en condiciones ácidas o ligeramente neutras. Sin embargo, la desorción del arseniato de dichas superficies tendrá lugar si el pH sube (condiciones alcalinas). La reducción de arseniato a arsenito puede facilitar la movilización de arsénico debido a que el arsenito es adsorbido más débilmente que el arseniato. Filippi *et al.* (2015) encontraron contenidos medios de As₂O₅ del orden de 3.34 % en peso en oxihidróxidos de Fe con contenidos medios de Fe₂O₃ de 77.14 % en peso y de SO₃, 0.62 % en peso.

Se ha constatado mediante espectroscopía microRaman (Aldana *et al.*, 2014) que los elevados contenidos de azufre en AFAs de la misma escombrera, que actúan como fase cementante de diferentes minerales (cuarzo, feldespatos, micas, etc.), corresponden a azufre nativo. Según Arqués-Farré *et al.* (2012), los AFAs se forman por meteorización de escombreras ricas en arsenopirita o pirita con ausencia de carbonatos y llegan a cementar los fragmentos de las escombreras. Estos arseniatos tienen mayor potencial de atenuación de As que los oxihidróxidos de hierro. No obstante, su estabilidad varía en función de su composición, siendo difícil establecer su efectividad a largo plazo (Parviainen *et al.*, 2012). Los cambios en el pH también influyen en la estabilidad de los arseniatos férricos, tanto de los amorfos como de los cristalinos, siendo mayor a valores de pH más bajos. En cambio la estabilidad de los oxihidróxidos de hierro hidratados arsenicales es mayor a valores de pH más altos (Paktunc *et al.*, 2008).

Los resultados obtenidos del análisis sobre la jarosita son similares a los obtenidos en productos de alteración de pirita/marcasita de la misma escombrera, que fueron identifica-

dos como hidroniojarosita mediante difracción de rayos X y espectroscopia microRaman (Aldana *et al.*, 2014). El contenido de As₂O₅ en ella varía entre 0.19 y 3.98 %. Se observa que, al incrementarse el contenido en As₂O₅, disminuye el de SO₃, por lo que el arsénico estaría coprecipitado en este mineral. Gieré *et al.* (2003) describieron agregados de hidroniojarosita esférica similares a los encontrados en este trabajo. Las concentraciones de SiO₂ (entre 0.43 y 4.75 %) podrían deberse a sílice que cementa los agregados de jarosita (Jamieson *et al.*, 2005). Paktunc y Dutrizac (2003) sintetizaron jarositas con arsénico y detectaron que este aparecía exclusivamente como As⁵⁺ (nombrado como AsO₄) y que, al menos, 9.9 % en peso de AsO₄ podía ser incorporado estructuralmente en la jarosita. La habilidad para incorporar arsénico, acoplado a la relativa estabilidad de los compuestos tipo jarosita y sus propiedades de eliminación, hacen a los compuestos de este tipo potencialmente atractivos para la eliminación a largo plazo de desechos arsenicales.

CONCLUSIONES

Las principales fases identificadas en los residuos mineros son cuarzo, moscovita, microclina, albita y caolinita junto con oxihidróxidos de hierro, arseniatos férricos hidratados amorfos (AFAs), jarosita y azufre nativo como principales productos de oxidación.

Los contenidos de arsénico en los minerales primarios son muy bajos (<1.0 en cuarzo, <0.01 % en feldespatos y <0.06 % en moscovita), indicando que ninguno de ellos es fuente significativa de arsénico.

El arsénico se encuentra principalmente presente en (oxihidróxidos de hierro, arseniatos férricos hidratados amorfos (AFAs) y jarosita.

Los residuos mineros presentan un pH típico de los materiales generadores de acidez (< 4).

El contenido lixiviable de arsénico en los residuos mineros es relativamente bajo (0.73 mg/kg), suponiendo únicamente el 0.02 % del arsénico total presente en los mismos. De acuerdo con ese contenido lixiviable de arsénico, estos residuos serían aceptables en vertederos de residuos no peligrosos.

La movilización de arsénico a partir de los residuos mineros bajo diferentes condiciones ambientales es relativamente baja, salvo bajo condiciones reductoras en las que tendría lugar la movilización del 55.4 % del arsénico total contenido en ellos.

A medio/largo plazo (10 años) la liberación de arsénico al medio ambiente a partir de los residuos mineros alcanzaría un valor de 4.8 mg/kg, produciéndose de forma continua. Durante dicho periodo tiene lugar la disolución de jarosita y la neoformación de oxihidróxidos de hierro, que no logran inmovilizar totalmente el arsénico liberado de otras fases.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado a través del convenio firmado entre Saloro SLU Mining CO y la Universidad de Salamanca y el IRNASA (CSIC).

CONTRIBUCIONES DE LOS AUTORES:

Conceptualización: OEL, AMM y EA; metodología: AMM y EA; análisis formal: AMM; investigación, OE; recursos: AMM y EA; curación de datos, AMM y EA; redacción — preparación del borrador original, OEL; redacción — revisión y edición, OEL y AMM; visualización, OEL; supervisión, AMM; administración de proyectos, AMM; adquisición de financiamiento, AMM e EA. Todos los autores han leído y aceptado la versión publicada del manuscrito".:

Oscar Estrella-Lima: OEL.

Ascensión Murciego-Murciego: AMM.

Esther Álvarez: EA

REFERENCIAS

- Aldana, S. C., Murciego, A., Álvarez, E., Sanz, A., Medina, J., Rull, F., y Villar, P. (2014). Preliminary study of a former waste dump in the barruecopardo mining area (salamanca, spain). *Revista Macla*, 19.
- Armienta, M., Villaseñor, G., y Rodríguez, R. (2001). The role of arsenic-bearing rocks in groundwater pollution at zimapan valley, méxico. *Environmental Geology*, 40, 571–581.
- Arqués-Farré, L., Cacho-Amorós, A., Ayora, C., y Melgarejo, J. (2012). Neoformación de arseniatos de fe en escombreras de mina: El ejemplo de la vall de ribes (cataluña). *Revista de la Sociedad Española de Mineralogía*, 16.
- Bain, J., Blowes, D., Robertson, W., y Frind, E. (2000). Modelling of sulfide oxidation with reactive transport at a mine drainage site. *Journal of Contaminant Hydrology*, 41, 23–47.
- Baur, W., y Onishi, B. (1969). Arsenic. En K. H. Wedepohl (Ed.), *Handbook of geochemistry* (pp. 33-A-1–33-0-5). Berlin: Springer-Verlag.
- Borgnino, L., De Pauli, C., Bullet, P., y Depetris, P. (2012). Arsenate adsorption at the sediment-water interface: Sorption experiments and modelling. *Environmental Earth Sciences*, 65, 441.
- Chakraborty, S., Wolthers, M., Chatterjee, D., y Charlet, L. (2007). Adsorption of arsenite and arsenate onto muscovite and biotite mica. *Journal of Colloid and Interface Science*, 392–401.
- Filippi, M., Drahota, P., Machovič, V., Böhmová, V., y Mihaljevič, M. (2015). Arsenic mineralogy and mobility in the arsenic-rich historical mine waste dump. *Science of the Total Environment*, 536, 713–728.
- Gieré, R., Sidenko, N., y Lazareva, E. (2003). The role of secondary minerals in controlling the migration of arsenic and metals from high-sulfide wastes (berikul gold mine, siberia). *Applied Geochemistry*, 18, 1347–1359.
- Goldberg, S. (1986). Chemical modeling of arsenate adsorption on aluminum and iron oxide minerals. *Soil Science Society of America Journal*, 50, 1154–1157.
- Jamieson, H., Robinson, C., Alpers, C., Nordstrom, D., Poustovetov, A., y Lowers, H. (2005). The composition of coexisting jarosite-group minerals and water from the richmond mine, iron mountain, california. *The Canadian Mineralogist*, 43, 1225–1242.
- Johnson, R., Blowes, D., Robertson, W., y Jambor, J. (2000). The hydrogeochemistry of the nickel rim mine tailings impoundment, sudbury, ontario. *Journal of Contaminant Hydrology*, 41, 49–80.
- Jung, M. C. (2001). Heavy metal contamination of soils and waters in and around the imcheon au–ag mine, korea. *Applied Geochemistry*, 16, 1369–1375.
- Moncur, M., Ptacek, C., Blowes, D., y Jambor, J. (2004). Release, transport and attenuation of metals from an old tailings impoundment. *Applied Geochemistry*, 20, 639–659.
- Murciego, A., Álvarez Ayuso, E., Pellitero, E., Rodríguez, M., García-Sánchez, A., Tamayo, A., ... Rubin, J. (2011). Study of arsenopyrite weathering products in mine wastes from abandoned tungsten and tin exploitations. *Journal of Hazardous Materials*, 186, 590–601.
- Paktunc, D., y Dutrizac, J. (2003). Characterization of arsenate-for-sulfate substitution in synthetic jarosite using x-ray diffraction and x-ray absorption spectroscopy. *The Canadian Mineralogist*, 41, 905–919.
- Paktunc, D., Dutrizac, J., y Gertsman, V. (2008). Synthesis and phase transformations involving scorodite, ferric arsenate and arsenical ferrihydrite: Implications for arsenic mobility. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72, 2649–2672.
- Parviainen, A., Lindsay, M., Pérez-López, R., Gibson, B., Ptacek, C. J., Blowes, D. W., y Loukola-Ruskeeniemi, K. (2012). Arsenic attenuation in tailings at a former cu-w-as mine, sw finland. *Applied Geochemistry*.
- Rauret, G., Lopez-Sanchez, J., Sahuquillo, A., Rubio, R., Davidson, C., Ure, A., y Quevauviller, P. (1999). Improvement of the bcr three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. *Journal of Environmental Monitoring*, 1, 57–61.
- Rodríguez, J., y Menor-Salván, C. (2012). Kankita y kaatilaite de las minas de varilongo (santa comba, la coruña, españa). *Revista Ibérica de Mineralogía*, 3, 7–19.
- Romero, A., y Flores, S. (2010). Reúso de relaves mineros como insumo para la elaboración de agregados de construcción para fabricar ladrillos y baldosas. *Industrial Data*, 13(2), 75–82.
- Romero, F., Armienta, M., y González-Hernández, G. (2007). The solid-phase control on the mobility of potentially toxic elements in an abandoned lead/zinc mine tailings impoundment, taxco, méxico. *Applied Geochemistry*, 22, 109–127.
- Roussel, C., Neel, C., y Bril, H. (2000). Minerals controlling arsenic and lead solubility in an abandoned gold mine tailing. *Science of the Total Environment*, 263, 209–219.