

LA PLUMA DE CONTAMINACIÓN FERRUGINOSA CON Cu Y Zn DEL ESTERO EL INGENIO, AFLUENTE DEL RIO LIMARI, IV REGION.

Alberto Rojas¹, Jorge Oyarzún² y Hugo Maturana²

¹*Seremi de Salud IV Región, Chile.*

²*Departamento de Ingeniería de Minas y CEAZA, Universidad de La Serena, Chile.*

INTRODUCCIÓN

La minería de la Provincia de Limarí, Región de Coquimbo, está constituida actualmente por operaciones artesanales o industriales de bajo tonelaje, que necesitan contar con un poder comprador para sus minerales de cobre y oro. Este servicio es proporcionado por la Planta Ovalle de la Compañía Minera Panulcillo, filial de ENAMI, cuyas instalaciones se ubican 5 km al norte de Ovalle, en el borde occidental del Estero El Ingenio, que fluye de NE a SW con un caudal de entre 1 y 8 m³/min y cuya cuenca tiene 241 km². El estero es afluente del Río Limarí.

Los minerales de cobre se clasifican en dos grandes tipos: sulfurados y oxidados. Los minerales oxidados de cobre están constituidos por óxidos, carbonatos, sulfatos, silicatos, etc. Su tratamiento comprende primero su disolución mediante ácido sulfúrico diluido, la cual se realiza en estanques o bien en pilas de lixiviación que son regadas con la solución ácida. En la Planta Ovalle, el beneficio de minerales oxidados mediante pilas de lixiviación se inició en 1987, con una capacidad instalada de 13.000 t/mes. La lixiviación de minerales de cobre implica el riesgo de la infiltración de las soluciones ácidas en el terreno, con el consiguiente efecto de contaminación de los suelos, aguas subterráneas y cursos de agua superficiales.

Dicha contaminación tiene su origen en el proceso de lixiviación en pilas implementado en 1987. Este proceso incluye una etapa inicial de chancado, seguida de aglomeración del mineral oxidado con agua acidulada y por disposición del material aglomerado en la pila de lixiviación, donde es regado con una solución ácida (20 g H₂SO₄/L) mediante aspersores, durante 35 días. Las soluciones con cobre, obtenidas en las bases impermeabilizadas de la pila, son manejadas de acuerdo a su concentración, recirculándose aquéllas de bajo contenido. La precipitación o “cementación” del cobre

de las soluciones se efectúa en precipitadores rotatorios, donde la chatarra de hierro actúa como reductor del cobre, que precipita como metal, en tanto que el hierro es disuelto en forma iónica: $\text{Fe}^0 = \text{Fe}^+ + 2e^-$; $\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}^0$. Sin embargo, Fe^{2+} es inestable en las condiciones oxidantes del medio, por lo que, progresivamente, es oxidado: $\text{Fe}^{2+} = \text{Fe}^{3+} + e^-$, reacción catalizada por bacterias ferro-oxidantes, como *Acidithiobacillus ferrooxidans*. Por otra parte, al oxidarse el Fe^{2+} a Fe^{3+} , se favorece un proceso hidrolítico $\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$ que incrementa la acidez de la solución y favorece la disolución iónica de los metales presentes. Las aguas de descarte de este proceso de cementación eran directamente dispuestas en “piscinas de evaporación” no revestidas. Esto favorecía su infiltración en el terreno permeable de la Planta, constituido por terrazas aluviales (Thomas, 1967) y su transferencia subterránea al drenaje del Estero El Ingenio, que corre unos 30-50 m al sur de las piscinas y a una cota inferior.

Aparte del hierro, del sulfato y del cobre no precipitado, estas soluciones ácidas incluían contenidos altos de zinc, y en menor grado de cadmio. Por efecto de la progresiva oxidación del hierro, ellas comunican a las aguas un color café amarillento, el que se sigue manifestando, pese a los cambios posteriores en el proceso. La sedimentación del material contaminante se manifiesta a lo largo de 6 Km. aguas abajo de la Planta.

En octubre del 2001 se implementó una planta de tratamiento bio-oxidante de las aguas residuales donada por el Gobierno de Japón (Planta JICA), que permitió reducir estos efluentes de 200 a 100 m³ en su primera etapa y en un 100% a partir de octubre del 2003. De esta manera, las aguas residuales pueden ser reutilizadas en el proceso de lixiviación de los minerales oxidados de cobre.

El presente estudio se realizó en los años 2003 y 2004 bajo la forma de una memoria (A. Rojas, 2004) para optar al título de Ingeniero Civil Ambiental de la Universidad de La Serena. La idea de realizar el estudio fue planteada por la Cía. Minera Panulcillo, con la finalidad principal de informar de la contaminación generada al Servicio de Salud Coquimbo. Tuvo por objetivos principales la determinación de la distribución y

concentración de metales pesados en los sedimentos del Estero, así como la evaluación de su movilidad y peligrosidad. Ello, con el fin de determinar la conveniencia de intervenir o no el sedimento ferruginoso depositado.

MATERIALES Y MÉTODOS

El estudio realizado comprendió un muestreo de los sedimentos del Estero, seguido por el análisis de las muestras, el tratamiento matemático y gráfico de los resultados obtenidos y su discusión e interpretación. El muestreo se realizó en un trayecto de 2 km aguas arriba de la Planta y 6 km aguas abajo de la misma, en el período noviembre 2004 – enero 2005. En cada punto se tomó, cuando fue posible, tres muestras de sedimentos, situadas respectivamente al centro y en las orillas del estero (ver Fig. 1D), cuya posición fue controlada mediante GPS y está representada en la Fig. 5. El muestreo fue realizado mediante un tubo de acero o utilizando un barreno tipo holandés, según la resistencia y consistencia del material. Cuando el sedimento presentó suficiente espesor, el testigo se dividió en porciones de 10 cm, las que fueron analizadas separadamente, promediando después los valores obtenidos. El espesor medio de los sedimentos se representa en la Fig. 2.



Figura 1: Imágenes representativas de los puntos muestreados, A y B aguas arriba Planta, C y D aguas abajo Planta.

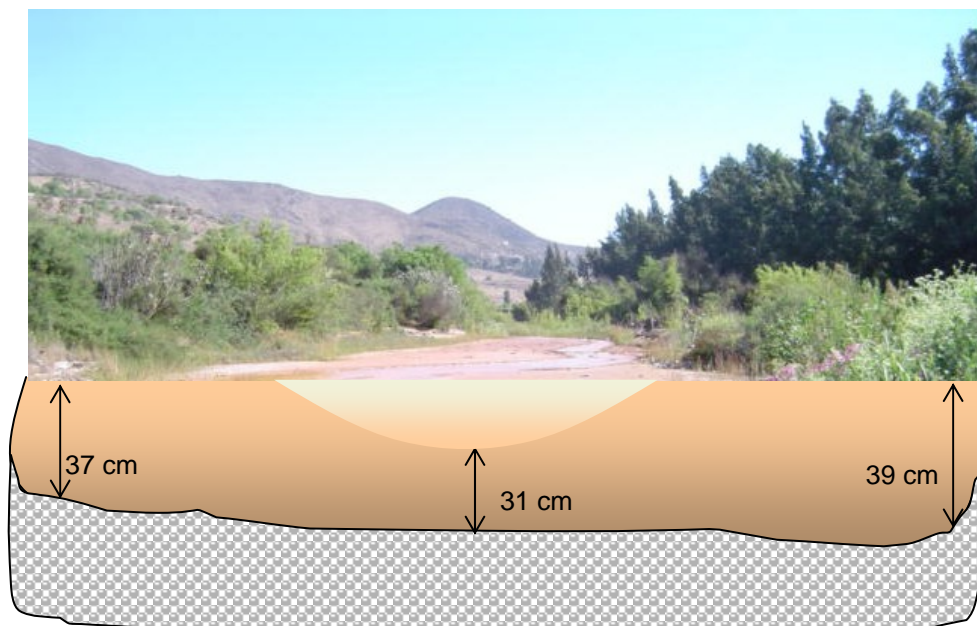


Figura 2: Espesor medio de los sedimentos.

La preparación y análisis de las muestras fueron realizados en el laboratorio de la Compañía Minera Panulcillo, el cual está sometido a permanente control, puesto que determina las leyes e impurezas de los minerales que esa filial de ENAMI recibe para beneficio. El proceso se inició con el secado de las muestras, su posterior tamizado bajo malla · 170, seguido de ataque ácido con HNO_3 y H_2SO_4 en caliente, evaporación en medio clorurado y disolución con agua desionizada. La solución resultante fue analizada por espectrografía de absorción atómica en régimen normal de llama para Cu, Mn, Zn, Pb, Cd y Mo, utilizándose condiciones especiales para Hg (AA – MVU) y As (AA – HVG). El hierro, en cambio, fue analizado por volumetría. Además, se determinó el pH del sedimento mediante un pH-metro, después de dejar reposar 50 g de muestra en 100 ml de agua desionizada. El límite de detección alcanzado es de 1 g/t (ppm) para Cd y Zn 5 g/t para Cu, 10 g/t para Mn y Fe, 20 g/t para Pb y 25 g/t para Mo. Para Hg se alcanzó un límite de detección de 10 mg/t (ppb). Los resultados obtenidos para As no fueron satisfactorios y se optó por eliminarlos. Los errores analíticos, calculados sobre la base de 10 análisis “ciegos” de una misma muestra, fueron iguales o inferiores a 5%, excepto para Hg, que alcanzó un error de 20%.

Los resultados obtenidos fueron procesados mediante estadística simple y análisis multivariado y la información tabulada, graficada en diagramas log-probabilísticos (Sinclair 1976, Fig. 3) y representada en diagramas de concentración (Fig. 4) y en mapas a escala 1:25.000 para cada elemento analizado (Fig. 5).

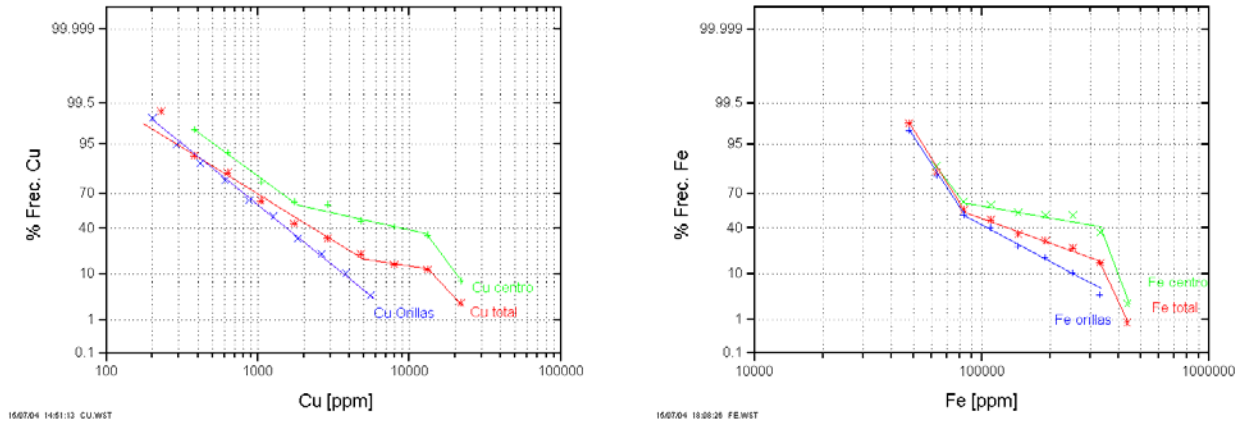


Figura 3: Diagramas log-probabilísticos de Cu y Fe.

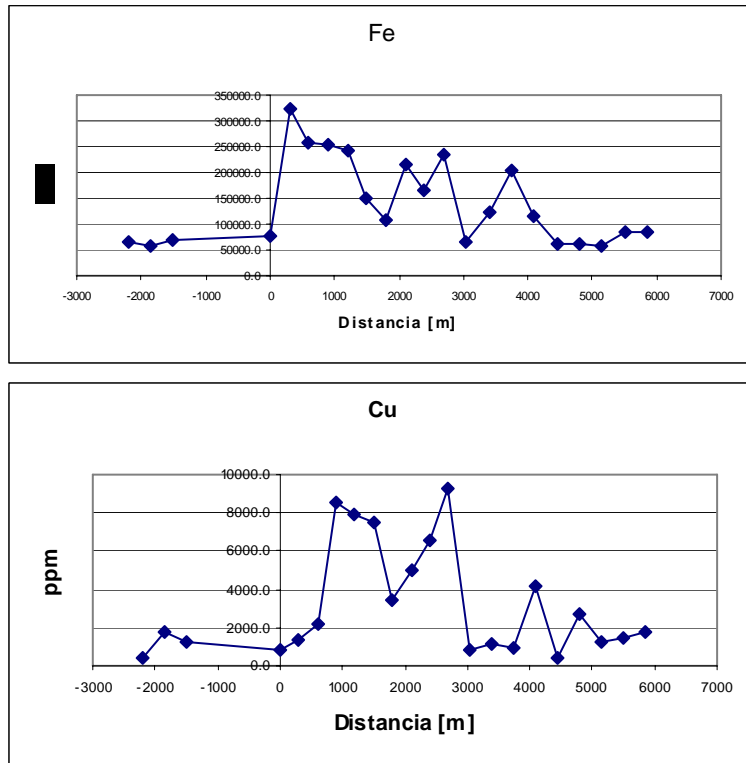


Figura 4: Diagramas de Concentración promedio

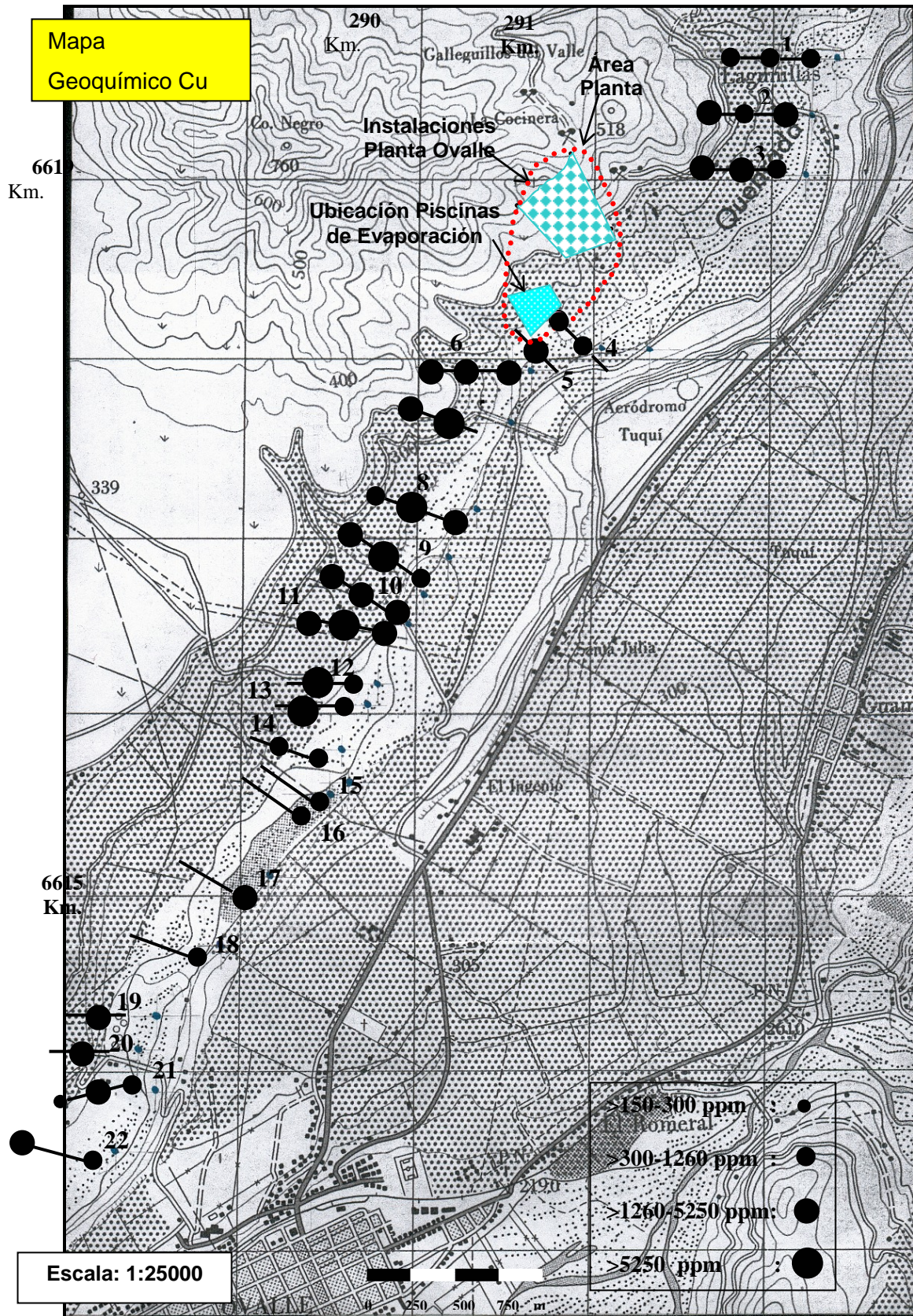


Figura 5: Mapa geoquímico del cobre.

RESULTADOS

Aparte de su expresión química, que será descrita a continuación, la presencia de la Planta se traduce en un notable deterioro físico-biológico del Estero. Ello se observa en la Fig. 1, donde las fotografías A y B corresponden a los puntos de muestreo 1 y 2, situados aguas arriba de la Planta, C al punto 5, inmediatamente aguas abajo de ella y D al punto 8, unos 1200 m más lejos.

La Tabla 1 entrega los resultados estadísticos del promedio de los análisis de las muestras aguas arriba y la tabla 2 aguas abajo de la Planta. Junto con una disminución del pH, se observa que Cu aumenta 3,3 veces, Mn 1,7 veces, Zn 3,7 veces, Cd 3,5 veces y Fe 2,4 veces. En cambio, no hay variaciones significativas del Pb ni Mo, y el Hg es 4,4 veces menor.

Tabla 1: Estadísticos descriptivos aguas arriba.

	N	Mínimo	Máximo	Media	Desv. típ.
pH	22	7.0	8.6	7.9	0.4
Cu(ppm)	22	319	3123	1231	897
Mn(ppm)	22	1025	1947	1230	256
Zn(ppm)	22	99	469	190	94
Pb(ppm)	22	10	47	25	12
Cd(ppb)	22	500	970	521	100
Fe(%)	22	3.20	7.94	6.53	0.96
Mo(ppm)	22	12	27	14	4
Hg(ppb)	22	218	9329	2055	2078
Profundidad(cm)	22	10	30	18	8
N válido (según lista)	22				

Tabla 2: Estadísticos descriptivos aguas abajo.

	N	Mínimo	Máximo	Media	Desv. típ.
pH	120	2.6	8.5	5.8	1.7
Cu(ppm)	120	155	29441	4029	6006
Mn(ppm)	120	110	46173	2076	6104
Zn(ppm)	120	71	3597	713	710
Pb(ppm)	120	10	77	18	12
Cd(ppb)	120	500	12690	1843	2774
Fe(%)	120	4.57	44.87	15.74	11.63
Mo(ppm)	120	12	46	16	7
Hg(ppb)	120	33	3387	467	600
Profundidad(cm)	120	10	50	23	11
N válido(según lista)	120				

Por otra parte, si estas cifras se comparan con los promedios mundiales para los sedimentos propuestos por Sparks (1995, p 24-25), Cu: 33 ppm; Zn: 95 ppm; Cd: 170 ppb; Pb: 19 ppm; Mo: 2 ppm; Fe: 4,1%; Mn: 770 ppm se observa un claro enriquecimiento en Cu, Zn, Cd, Fe y Mn aguas abajo de la planta, aunque el Cu ya presenta concentraciones elevadas en las muestras tomadas de sedimento aguas arriba de ella.

Respecto a los coeficientes de correlación “significativos” entre los elementos químicos considerados, definidos como > 0.5 o < 0.5 , ellos corresponden, aguas arriba de la planta, a los pares: Cu-Pb (0.73); Cu-Hg (0.53), Mn-Zn (0.70); Mn-Cd (0.61); Zn-Cd (0.67) y Zn-Hg (0.74). Aguas abajo, se verifican las correlaciones Cu-Zn (0.55), Cu-Fe (0.69), Cu-Cd (0.58), Zn-Cd (0.76) y Zn-Fe (0.51). El análisis de las distribuciones log-probabilísticas (Sinclair, 1976) mostró la presencia de poblaciones log-normales complejos de Cu, Zn, Cd, Fe y Mn, correspondientes a la mezcla de distribuciones “normales” y anómalas (Fig. 3).

La Fig. 4 muestra los incrementos bruscos en las concentraciones de Cu y Fe que se registran inmediatamente aguas debajo de la Planta, las que posteriormente disminuyen, aunque con fluctuaciones bruscas debidas a efectos locales de concentración. Similar conducta muestran el Zn y el Cd (no representados en esa figura). En cambio, el pH presenta una conducta opuesta.

La Fig. 5 presenta el mapa geoquímico correspondiente a la distribución del Cu, cuyas concentraciones aguas arriba de la Planta se sitúan entre 302 y 2570 g/t (ppm) y aguas abajo de ella, entre 617 y 21878 g/t. Las últimas cifras citadas están entre las de una elevada anomalía geoquímica y las leyes propias de un yacimiento (21.878 g/t corresponden a 2.2% Cu). En consecuencia se trata de una hiper-anomalía sobreimpuesta a otra anomalía importante, cuyo origen se discute en la sección siguiente.

DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos son consistentes con la naturaleza de las fuentes contaminantes así como con la historia del sitio afectado. En efecto, las muestras tomadas aguas arriba de la Planta ya incluyen los efectos de un proceso contaminante anterior: la explotación de la mina de cobre La Cocinera, situada inmediatamente al NW de dicha Planta. Ella se traduce en elevados contenidos de Cu, y altos contenidos de Zn en los sedimentos. Sin embargo, esa contaminación previa es largamente sobrepasada por el efecto de la Planta, que entrega al estero una solución ácida sulfatada enriquecida en Cu, Zn, Cd, Fe y Mn. El Fe, en calidad de elemento mayor provee la “matriz química” del sedimento, una vez que se produce la precipitación del $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Ello, por efecto de la oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} y la disminución de la acidez de la solución por mezcla con las aguas del estero, lo que facilita el proceso hidrolítico conducente a la precipitación del hidróxido. Por otra parte, los mismos elementos aparecen ligados (aguas abajo de la Planta) por sus coeficientes de correlación, en las asociaciones Cu – Zn – Fe y Cu – Zn – Cd. A ello se agrega que sus distribuciones, de carácter lognormal, incluyen mezclas de poblaciones normales y anómalas. Los resultados obtenidos son consistentes con las características del efluente contaminante: soluciones ácidas provenientes de la lixiviación de minerales de Cu, que contienen elementos menores asociados como Zn y Cd, así como elevadas concentraciones de Fe. Estas últimas, son consecuencia del proceso de cementación del Cu por chatarra de Fe que actúa como reductor del Cu^{2+} , pasando Fe^{2+} a la solución. Por otra parte, la posterior conducta del Fe^{2+} (oxidación e hidrólisis) es consistente con su respectivo diagrama Eh-pH (Brookins, 1988, p 73-81), así como lo es la incorporación de Cu, Zn y Cd al sedimento enriquecido en $\text{Fe}(\text{OH})$ (Sparks, 1995, p 40-41).

CONCLUSIONES

Como se señala al inicio del presente trabajo, su realización respondió a un requerimiento del Servicio Nacional de Salud respecto a caracterizar, cuantificar y evaluar la peligrosidad del sedimento ferruginoso depositado en el Estero El Ingenio, producto de la contaminación originada en la Planta Ovalle. Dicha caracterización y

cuantificación de concentraciones ya fue descrita en las secciones anteriores. Respecto al volumen total de los metales contenidos en los 6 km aguas abajo de la Planta, es posible realizar un cálculo aproximado de los mismos. En efecto, asumiendo un ancho promedio de 5 m para la cubierta de sedimentos ferruginosos, y un espesor de 0.3 m, su volumen total alcanzaría a $5 \times 0.3 \times 6000 = 9.000 \text{ m}^3$. Asumiendo una humedad de 50% y una densidad seca de 1.4 (Vallejo et al 2002, p 27), dicha cifra se traduce en 6.300 t de sedimento. Considerando sus contenidos metálicos medios, ella corresponde a unas 25 t de Cu, 4,5 t de Zn, 10 kg de Cd y 2,5 kg de Hg.

La toxicología de los elementos más abundantes, Cu y Zn, no implica mayores riesgos, especialmente considerando su fijación en el sedimento ferruginosos, que impide su movilidad (Siegel, 2002, p 12 y 57-59). En consecuencia, sería un error intentar su remoción, la que por otra parte, perjudicaría la recuperación del humedal a través de la extensión aguas arriba de la zona rica en vegetación. A este respecto cabe señalar que el desarrollo vegetacional del humedal, que se manifiesta desde 3 km. Aguas debajo de la Planta, puede constituir un mecanismo muy efectivo de eliminación de metales tóxicos del agua (Suárez y Regueiro 1997, Pág. 29). Por lo tanto, éste no debería ser puesto en riesgo por el efecto de medidas de intervención.

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan su reconocimiento a la Compañía Minera Panulcillo, que posibilitó la realización del presente estudio, así como la especial colaboración del Sr. Marcos Velásquez, ingeniero de la Planta a cargo de materias ambientales.

LITERATURA CITADA

ALISTE, N., MORAGA, A. Y ALVAREZ, L. (1966). Efectos del sismo de marzo de 1965. Instituto de Investigaciones Geológicas, Santiago, Boletín Nº 20, 86 p.

BROOKINS, D.G. (1988). Eh-pH diagrams for geochemistry Ed. Springer, Berlin, 176 p.

ROJAS, A. (2004). Contenido de metales pesados en sedimentos del Estero El Ingenio, en un tramo de 6 Km. aguas abajo de la Planta Ovalle de la Compañía Minera Panulcillo S.A., Región de Coquimbo. Tesis de Ingeniero Civil Ambiental, Universidad de La Serena, 134 p.

SIEGEL, F. R. (2002). Environmental geochemistry of potentially toxic metals. Ed. Springer, Berlin, 218 p.

SINCLAIR, A.J. (1976). Probability graphs. The Association of Exploration Geochemists, Vancouver, 95 p.

SPARKS, D. L. (1995). Environmental soil chemistry. Academic Press, San Diego, California, 267 p.

SUÁREZ L. y M. REGUEIRO (1997). Guía ciudadana de los riesgos geológicos. Ilustre Colegio Oficial de Geólogos de España, Madrid. 196 p.

THOMAS, H. (1967). Geología de la Hoja Ovalle. Instituto de Investigaciones Geológicas, Santiago, 58 p y carta 1:250.000.

VALLEJO, L. I., M. FERRER, L. ORTUÑO, y C. OTEO, (2002). Ingeniería Geológica, Ed. Prentice Hall, Madrid, 715 p.