

Modelación del Transporte Reactivo en el Salar del Pipanaco, Catamarca: Evaluación de hipotéticos escenarios de contaminación minera

Sergio A. Bea^{1,2}, Luis Vives², Andrés Mira², Esteban Tálamo³

¹ Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Argentina

² Instituto de Hidrología de Llanuras "Dr. Eduardo J. Usunoff" (UNCPBA - CIC - Municipalidad de Azul), República de Italia 780, (B7300) Azul, Buenos Aires, Argentina.

³ CONHIDRO, Catamarca, Tomás Vergara 1556, (K4700) Catamarca.

Mail de contacto: sabea@faa.unicen.edu.ar

RESUMEN

El Salar del Pipanaco es una cuenca endorreica dentro de las Sierras Pampeanas de la Provincia de Catamarca. Sus recursos hídricos subterráneos están fuertemente comprometidos por importantes actividades agropecuarias dentro de la cuenca como mineras en cuencas vecinas que alimentan sus aguas subterráneas. La presencia de diques de colas mineras, y antecedentes de fugas, producto de años de explotación sobre las áreas de recarga de las aguas subterráneas, hace imperioso evaluar el alcance del impacto de hipotéticos vertidos mineros. La modelación del transporte reactivo ha sido utilizada para evaluar la migración de metales pesados (p.ej., Zn, Pb, etc.), y determinar aquellos parámetros fisicoquímicos que controlarían su movilidad y la capacidad de las aguas subterráneas para neutralizar estos vertidos ácidos. La alta alcalinidad de las mismas conjuntamente con la presencia de carbonatos jugarían un papel clave para controlar el pH, y por extensión la migración de los metales, al incrementar su retardo.

Palabras clave: transporte reactivo, metales pesados, adsorción, cuenca endorreica.

ABSTRACT

Salar del Pipanaco is an endorheic sedimentary basin emplaced within the Sierras Pampeanas of the Catamarca Province. Its groundwater resources are strongly committed by important economic activities developed into the basin (e.g., the olive on the Pomán Valley along the Western flank of Sierras de Ambato), as well as other economic activities developed on the watersheds that recharge its groundwater system (mining). However, the presence of mining tailings and evidences of tailings leakage on the recharge areas make it important to evaluate both the heavy metals transport through the shallow aquifer (e.g., Zn, Pb), and those parameters that may control their mobility and the capacity of the groundwater to neutralize acid sources. The high alkalinity of the groundwater together with the mineral carbonate contents in the aquifer may play an important role to control the pH and so the metals migration downward.

Keywords: reactive transport, heavy metals, adsorption, endorheic basin.

Introducción

El Salar del Pipanaco es una extensa cuenca sedimentaria de origen tectónico emplazada en las Sierras Pampeanas de la Provincia de Catamarca, y que cubre una superficie de aproximadamente 17000 km² (Figura 1). En dicha cuenca se desarrollan importantes actividades económicas como la olivícola, principalmente sobre la falda occidental de las Sierras de Ambato, y además presenta un potencial para el desarrollo de otras actividades como la nogalera o la vitivinícola, todas principalmente sustentadas por los recursos hídricos subterráneos. La presencia de

importantes emprendimientos mineros sobre las cuencas hidrológicas que alimentan sus aguas subterráneas como la de los ríos Vis-Vis y Andalgalá, y la consecuente acumulación de importantes volúmenes de residuos mineros sobre ellas (López Vazquez et al., 2006), hace imperioso evaluar el impacto que tendría un hipotético vertido de aguas ácidas con un alto contenido de metales pesados (p.ej., Zn, Pb).

En la literatura científica existen antecedentes sobre el impacto ambiental que implican los vertidos ácidos provenientes de antiguas actividades mineras con importantes contenidos de metales (Zn, Pb, As, Cu), como la que ocurrió en los alrededores del Parque de

Doñana (Aznalcollar, España, Grimalt et al., 1999). En este caso, los recursos hídricos subterráneos como los del aluvial del río Agrio fueron fuertemente afectados lo que hizo necesario la implementación de medidas de remediación con el fin de neutralizar la pluma ácida y restringir así la migración aguas abajo de los metales pesados (Gilbert et al., 2011).

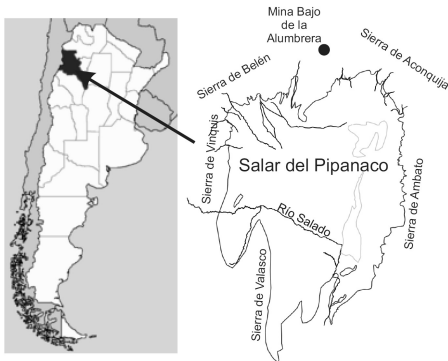


Figura 1. Mapa de ubicación del Salar del Pipanaco, Catamarca.

Por otro lado, si bien los residuos mineros acumulados en la cuenca del río Vis-Vis/Amanao no se encuentran todavía afectados por un problema de Drenaje Ácido de Minas (DAM, p.ej., Nordstrom et al., 2000), ya que los mismos no presentan condiciones oxidantes, podría ser un problema a futuro. Además existen evidencias de pérdidas desde los residuos, a través del basamento al aluvial del río Vis-Vis (López Vazques et al., 2006).

El objetivo de este trabajo es evaluar con un modelo unidimensional de transporte reactivo la migración de una pluma ácida (aprox. pH 3) con Zn (representando los metales pesados), que serían vertidos en las aguas subterráneas en el sector norte del Salar del Pipanaco. Además, se evaluarán diferentes escenarios con el objetivo de arrojar luz sobre aquellos mecanismos y procesos que controlarían el transporte de los metales.

Metodología

Se ha evaluado por medio de la modelación numérica el impacto y alcance de una hipotética contaminación por metales pesados que podrían provenir de los emprendimientos mineros desarrollados en las cuencas que recargan el salar (p.ej., por el Río Vis-Vis). Se asume que el transporte de estos se produce en

un medio ácido en donde los metales pesados muestran mayor movilidad al encontrarse mayoritariamente disueltos en el agua (Appelo y Postma, 1993; Davis et al., 1998).

A modo de referencia, el límite admisible para los contenidos de Zn, dados por la Unión Europea, es de aproximadamente 0.1 mg L^{-1} ($1.53 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, Appelo y Postma, 1993).

Varios escenarios hipotéticos se han simulado con el objetivo de evaluar diferentes situaciones. En un primer escenario se considera que en el acuífero existe un importante contenido de carbonatos (calcita) y de materiales que adsorben metales como lo son los hidróxidos de hierro (goethita). En un segundo escenario se considera que el acuífero presenta un contenido muy bajo de carbonatos pero sí de hidróxidos de hierro. Por último, se considera un escenario con un acuífero con bajo contenido hidróxidos de hierro pero con carbonatos, asumiendo que la propia alcalinidad de las aguas, es decir su resistencia a los cambios de pH, podría controlar la migración de la hipotética pluma de metales.

Modelación numérica

Las simulaciones fueron llevadas a cabo en un dominio unidimensional de aproximadamente 1 km de longitud y 1 m^2 de sección (Figura 2), espacialmente discretizado en 10^3 celdas, y utilizando el modelo de transporte reactivo TOUGHREACT (Xu et al., 2011). El flujo subterráneo se modeló en condiciones estacionarias imponiendo una velocidad de poro de 1 m día^{-1} , consistente con lo que se estimó en modelos de flujo previos (BHP, 1999). Las propiedades hidrogeológicas del acuífero se detallan en la Tabla 1.

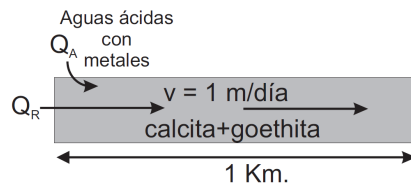


Figura 2. Modelo conceptual, dominio, condiciones iniciales y de contorno utilizadas en las simulaciones.

Aguas arriba del dominio se considera que un río vierte aguas ácidas y se mezcla con las aguas del acuífero en una proporción de aproximadamente 0.22, calculada a partir de la descarga del río Amanao al sistema acuífero en el sector de Andalgalá (BHP, 1999) (Figura 2).

Tabla 1. Propiedades hidráulicas del acuífero consideradas en el modelo (basado en el modelo de flujo descrito en BHP, 1999).

Propiedad	Valor	Unidades
Porosidad	0.1	[-]
Conductividad Hidráulica	5	[m día ⁻¹]

El tiempo total de simulación fue de 100 años.

Sistema geoquímico

El sistema geoquímico está compuesto por 9 componentes químicas: H, Ca, Mg, Na, K, SO₄, CO₃, Cl y Zn. Calcita [CaCO₃] y Goethita [FeO(OH)] se consideran constituyentes del medio poroso con abundancias del 10 y 1% en volumen de sólidos, respectivamente. Sin embargo, desde el punto de vista del equilibrio mineral, calcita se considera que disuelve y precipita en equilibrio, mientras que la goethita se considera no reactiva conjuntamente con el restante volumen de sólidos.

Los complejos acuosos incluidos en el modelo fueron OH⁻, MgCO₃(aq), CaCO₃(aq), HSO₄⁻, CO₂(aq), CO₃⁻², ZnOH⁺, Zn(OH)₂, Zn(OH)₃⁻, Zn(OH)₄⁻², ZnCl⁺, ZnCl₂, ZnCl₃⁻, ZnCl₄⁻², ZnHCO₃⁺, ZnSO₄, Zn(SO₄)₂⁻², y sus respectivas constantes de equilibrio fueron tomadas de Allison et al. (1991), Wolery y Jarek (2003).

Se asume que el Zn puede adsorberse en dos tipos diferentes de sitios sobre los hidróxidos de hierro (Goethita, Hfo, Dzombak y Morel, 1990), y forma los complejos de superficie como se detallan en la Tabla 2. Cabe destacar que el Zn²⁺ compite por los sitios disponibles para la adsorción con el H⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, SO₄²⁻ y F⁻ lo que pone en evidencia su fuerte dependencia con las condiciones geoquímicas del acuífero.

La composición química del agua de poro y la que caracteriza a los vertidos ácidos se describen en la Tabla 3, y las mismas fueron basadas en aquellas descritas en Cisternas et al. (2008).

Tabla 2. Complejos de superficie y constantes de equilibrio (K) tomadas Dzombak y Morel (1990).

Complejos de Superficie ^{1,2}	log K
Hfo_sOZn ⁺	-0.99
Hfo_sOH ₂ ⁺	-7.29
Hfo_sO ⁻	8.93
Hfo_sOHCa ²⁺	-4.97
Hfo_sSO ₄ ⁻	-7.78
Hfo_sOHSO ₄ ²⁻	-0.79
Hfo_wOZn ⁺	-1.99
Hfo_wOH ₂ ⁺	-7.29
Hfo_wO ⁻	8.93
Hfo_wOCa ⁺	5.85
Hfo_wOMg ⁺	4.6
Hfo_wSO ₄ ⁻	-7.78
Hfo_wOHSO ₄ ²⁻	-0.79
Hfo_wF	-8.7
Hfo_wOF ⁻	-1.6
Hfo_wCO ₃ ⁻	-12.56
Hfo_wHCO ₃	-20.62

¹ Densidad de 3 y 120 sitios nm⁻² (Parkhurst y Appelo, 1999).

² Superficie específica de 16.22 m² g⁻¹ (Dong et al., 2011; Bea et al., 2013).

Tabla 3. Composición de las aguas de poro y la correspondiente al río ácido consideradas en las simulaciones.

Componente químicas	Agua de poro	Agua ácida	
pH	7.22	3.21	[-]
Zn	-	5	[mg L ⁻¹]
Ca	25.7	36.8	[mg L ⁻¹]
Mg	7.7	11.7	[mg L ⁻¹]
Na	5.2	8.4	[mg L ⁻¹]
K	1.9	8.1	[mg L ⁻¹]
SO ₄	31	255	[mg L ⁻¹]
Cl	9.6	9.6	[mg L ⁻¹]
F	0.67	0.53	[mg L ⁻¹]
CO ₃	Eq. Calcita	-	[-]

Resultados

Los resultados de las simulaciones para los diferentes escenarios se describen en las Figuras 3, 4 y 5. En el primer escenario en donde calcita y goethita están presentes en el medio poroso (Figura 3), la simulación sugiere que al menos tres frentes de concentraciones estarían formándose consecutivamente a medida que la pluma de Zn se transporta aguas abajo: (1) el vinculado al transporte advectivo de aquellas componentes químicas conservativas como el Cl, (2) el frente vinculado con los H⁺ (pH), y (3) el frente de Zn, este último fuertemente retardado, y que además la simulación sugiere que no migraría más allá de los 50 m al cabo de 100 años (Figura 3A). Por otro lado, el pH se mantendría prácticamente invariante ya que la disolución de los carbonatos (calcita) incrementaría el pH al consumir H⁺, retardando aún más el frente de Zn. A pesar que este es uno de los más complicados escenarios ya que se considera que los vertidos nunca dejan de descargar en las aguas subterráneas, las condiciones de pH neutro a alcalino permite que mayoritariamente el Zn esté tanto formando los complejos de superficie en los sitios de alta afinidad, Hfo_sOZn⁺, como en los de baja afinidad, Hfo_wOZn⁺ (Figura 3B).

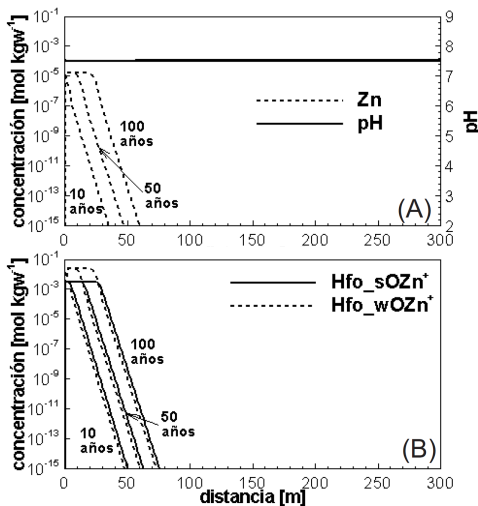


Figura 3. Primer escenario (calcita y goethita están presentes en los materiales del acuífero). (A) Distribución espacial del pH, y concentración total de Zn a 10, 50 y 100 años de simulación, respectivamente. (B) Distribución espacial de los complejos de superficie de Zn a 10, 50 y 100 años, respectivamente.

En el segundo escenario, que excluye la presencia de calcita en el medio poroso, pero considera la presencia de goethita (Figura 4), y de la misma forma que en el escenario anterior, el frente de pH sería fuertemente retardado como consecuencia de la protonación de la superficie de la goethita. Se desprende de este escenario que aquí el transporte de la pluma de Zn no solo depende de su adsorción sobre la superficie de goethita sino también de la migración del frente de H⁺. Sin embargo, como consecuencia de que los H⁺ son fuertemente adsorbidos, el pH es mayor que el del vertido ácido (Figura 4A).

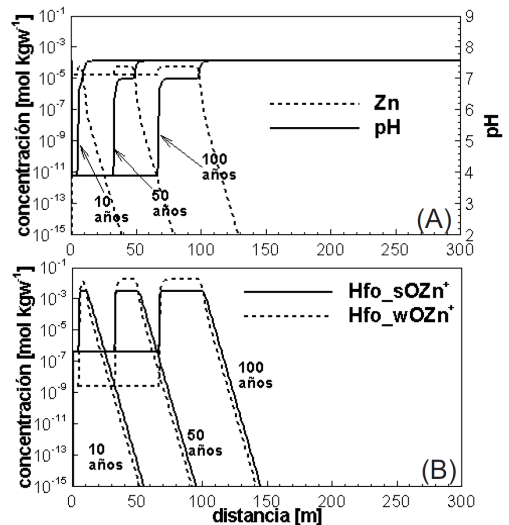


Figura 4. Segundo escenario (solamente goethita está presente en los materiales del acuífero). (A) Distribución espacial del pH, y concentración total de Zn a 10, 50 y 100 años, respectivamente. (B) Distribución espacial de los complejos de superficie de Zn a 10, 50 y 100 años, respectivamente.

En el último escenario, que considera que solo calcita estaría inicialmente presente en los materiales del acuífero, es decir que no habría ningún mineral con capacidad para adsorber Zn, La simulación predice que la disolución de la calcita neutraliza el vertido ácido pero la ausencia de una superficie para la formación de complejos de superficie hace que las concentraciones totales de Zn se comporten de manera conservativa, independiente del pH (Figura 5). De hecho aquí el frente de Zn

migraría casi 1 Km después de 2 años de simulación.

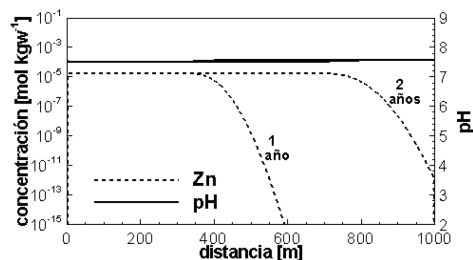
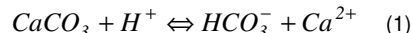


Figura 5. Tercer escenario (solamente calcita está presente en los materiales del acuífero). Distribución espacial del pH, y concentración total de Zn a 1 y 2 años, respectivamente.

Discusión y Conclusiones

La presencia de carbonatos y la propia alcalinidad de las aguas subterráneas en el acuífero libre del Salar del Pipanaco, le otorgan a las mismas una importante capacidad para controlar la migración de hipotéticos vertidos ácidos con contenidos de metales (p.e.j. Zn). Los resultados de las simulaciones del transporte reactivo sugieren el importante control tampón que ejercería la disolución de los carbonatos (calcita, CaCO_3) de acuerdo a:



ya que consumiría H^+ , neutralizando así el pH de las aguas subterráneas. Esto retardaría aún más el frente de metales ya que los mismos son preferentemente móviles bajo condiciones ácidas. De hecho, las simulaciones sugieren que el frente de metales no se extendería más allá de unos centenares metros aguas abajo al cabo de 100 años de simulación.

Sin embargo, no solo el contenido de carbonatos es importante en la migración de la pluma de metales sino la disponibilidad de una superficie adsorbente como lo son los hidróxidos de hierro (goethita). Los sedimentos en el Salar del Pipanaco contienen un importante contenido de finos y minerales que al alterarse pueden potencialmente formar minerales de hierro, además de importantes contenidos de otras arcillas con alta capacidad adsorbente como illita, caolinita y montmorillonita (INCYTH, 1980).

Sin embargo para mejorar la capacidad predictiva, es necesario extender el modelo a las dos o tres dimensiones, una caracterización más exhaustiva de los contenidos de finos y carbonatos presentes, además de otras arcillas que podrían incrementar aún más la capacidad del Salar del Pipanaco para neutralizar vertidos ácidos y controlar la migración de los metales.

Agradecimientos

Se agradece en especial a CONICET y CONHIDRO por el soporte y logística en el sector del Salar del Pipanaco. Además se agradece al personal de la Subsecretaría de Recursos Hídricos de la Provincia de Catamarca por el soporte y acceso a la información.

Referencias

- Allison, J.D., Brown, D.S. y Novo-Gradac, K. J. 1991. MINTEQA2/PRODEF2, A Geochemical Assessment Model for Environmental Systems: Version 3.0 User's Manual. EPA/600/3-91/021 Athens, GA, 30605: EPA (USA).
- Appelo, C. y Postma, D. 1993. Geochemistry, Groundwater and Pollution. Balkema, A.A. Ed., 539 p.
- Bea, S. A., Wainwright, H., Spycher, N., Faybishenko, B., Hubbard, S. S. y Denham, M. E. 2013. Identifying key controls on the behavior of an acidic-U(VI) plume in the Savannah River Site using reactive transport modeling. Journal of Contaminant Hydrology, 151, 34-54.
- BHP (1999). Programa: Exploración de Aguas Subterráneas Proyecto Agua Rica, Catamarca, Argentina. BHP, Agua Rica.
- Cisternas, M., Olías, M. y Hidalgo, M. 2008. Caracterización hidroquímica de la cuenca del río Andalgalá, provincia de Catamarca, República Argentina. Geogaceta, 44, 159-162.
- Davis, J., Coston, J., Kent, D., y Fuller, C. 1998. Application of the Surface Complexation Concept to Complex Mineral Assemblages. Environmental Science & Technology, 32, 2820-2828.
- Dong, W., Tokunaga, T. K., Davis, J. A. y Wan, J. 2011. Uranium(VI) Adsorption and Surface Complexation Modeling onto Background Sediments from the F-Area Savannah River Site. Environmental Science & Technology, 46, 1565-1571.

- Dzombak, D.A. y Morel, F.M.M. 1990. Surface Complexation Modelling Hydrous Ferric Oxide Wiley Interscience, 1990, 393.
- Gibert, O., Rötting, T., Cortina, J., De Pablo, J., Ayora, C., Carrera, J. y Bolzicco, J. 2011. In-situ remediation of acid mine drainage using a permeable reactive barrier in Aznalcollar (SW Spain). *Journal of Hazardous Materials*, 191, 287-295.
- Grimalt, J., Ferrer, M. y MacPherson, E. 1999. The mine tailing accident in Aznalcollar *Science of the Total Environment*, 242, 3-11.
- INCYTH 1980. Geología de las unidades sedimentarias en el Bolsón del Salar del Pipanaco. Centro de Hidrología Aplicada. Instituto Nacional de Ciencia y Técnicas Hidrcas.
- López Vazques, G., Aravena, R. y Bevacqua, P. 2006. Evaluación de la interacción aguas subterráneas-aguas superficiales en el entorno de actividad minera-por medio de trazadores isotópicos e hidroquímicos - cuenca de Vis Vis-Catamarca - Argentina. VIII Congreso Latinoamericano de Hidrología Subterránea Septiembre, Asunción, Paraguay, 200.
- Nordstrom, D. K., Alpers, C. N., Ptacek, C. J. y Blowes, D. W. 2000. Negative pH and extremely acidic mine waters from Iron Mountain, California. *Environmental Science & Technology*, 34, 254-258.
- Parkhurst, D. y Appelo, C. 1999. User's Guide to PHREEQC (Version2), A Computer Program for Speciation, Batch Reaction, One-dimensional Transport, and Inverse Geochemical calculations (USGS).
- Wolery, T. y Jarek, R. 2003. Software user's manual. EQ3/6, Version 8.0. Sandia National Laboratories. U.S. Dept. of Energy Report.
- Xu, T., Spycher, N., Sonnenthal, E., Zhang, G., Zheng, L. y Pruess, K. 2011. TOUGHREACT Version 2.0: A simulator for subsurface reactive transport under non-isothermal multiphase flow conditions *Computers & Geosciences*, 37, 763-774 .