

COMPOSICIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE AGUAS ÁCIDAS PROCEDENTES DE DOS MINAS DE CARBÓN: LOBATERA, ESTADO TÁCHIRA, VENEZUELA

RAMÓN LUIS MONTERO, MANUEL MARTÍNEZ

Centro de Geoquímica, Instituto de Ciencias de la Tierra, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, Apartado Postal 3895, Caracas 1010-A, Venezuela.

ramon.montero@ciens.ucv.ve y manuel.martinez@ciens.ucv.ve

Recibido: octubre 2013

Recibido en forma final revisado: julio 2014

RESUMEN

Las fuentes de contaminación de las aguas subterráneas son amplias, encontrándose entre éstas a las actividades mineras, cuyo ejemplo más significativo se tiene en la explotación del carbón mineral. En este trabajo se presenta un estudio geoquímico preliminar realizado sobre aguas que percolan a través de dos minas de carbón y de una muestra de agua proveniente de un manantial, en las cercanías de la población de Lobatera en el estado Táchira, Venezuela. El estudio se realizó a través de la medida en el campo de los parámetros fisicoquímicos pH y conductividad y de la determinación en laboratorio de las especies químicas Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , sílice disuelta ($\text{SiO}_{2(\text{ac})}$), Fe, Al, Mn y Zn. Los resultados obtenidos indican que las aguas que percolan la secuencia carbonosa, son fuertemente ácidas y poseen altos valores de conductividad, mientras que el agua de manantial tiene un valor de pH cercano a la neutralidad y bajo valor en su conductividad. Las concentraciones de las especies químicas determinadas son considerablemente mayores en las muestras de aguas asociadas con las minas que en la muestra de agua del manantial. Estas observaciones permiten sugerir que durante la interacción agua-carbón disminuye drásticamente el pH del agua debido a la disolución de la pirita presente en los mantos de carbón, por tanto aumenta considerablemente su poder de disolución. Este fenómeno permite explicar la alta concentración de las especies químicas determinadas en las aguas una vez que han penetrado la secuencia carbonífera y entran en contacto con las rocas adyacentes.

Palabras clave: Aguas ácidas, Interacción agua-carbón, Meteorización geoquímica, Pirita, Lixiviación.

PHYSICOCHEMICAL COMPOSITION OF ACIDIC WATERS FROM TWO COAL MINES: LOBATERA, TACHIRA STATE, VENEZUELA

ABSTRACT

Groundwater pollution can derive from many sources, being acid coal mine drainage one of the most important. This work shows preliminary data obtained from a geochemical study of three water samples, two of which correspond to coal mine drainage from two different mines and one spring-water sample, all of them collected near Lobatera, Táchira State, Venezuela. The study included the measurement of the physicochemical parameters pH and electrical conductivity during the sampling, as well as the determination of the content of the chemical species Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , dissolved silica (SiO_2), Fe, Al, Mn and Zn in the laboratory. The results indicate that the waters discharged from coal mines are highly acid and have high electrical conductivity values, while the spring water showed a pH near neutrality and a low electrical conductivity value. The water samples associated with coal mines revealed a higher content of the determined chemical species than the spring-water sample. These results suggest that water pH drastically decreases during water-coal interaction, due to the dissolution of the pyrite from coal strata. Therefore, the water dissolution capacity increases. This phenomenon shall explain the high concentration of the analyzed chemical species in the water samples that have already penetrated the coal sequences and that have come into contact with the adjacent rocks.

Keywords: Acid waters, Water-coal interaction, Geochemical weathering, Pyrite, Leaching.

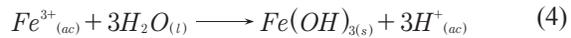
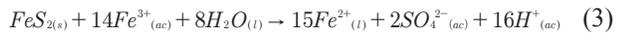
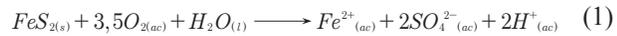
INTRODUCCIÓN

El espectro de contaminación de las aguas superficiales y subterráneas es amplio y está particularmente asociado con las áreas industrializadas, urbanas, rurales, agrícolas, pecuarias y avícolas. En general, las áreas agrícolas y pecuarias tienen aguas subterráneas con altos niveles de nitratos debido al uso de fertilizantes, así como también por las descargas de los tanques sépticos (Fetter, 1994). Por su parte, los rellenos sanitarios son fuentes importantes de compuestos orgánicos como benceno y de elementos pesados como Fe, Al, Mn y Cr, entre otros; mientras que los tanques de almacenaje subterráneos del petróleo y derivados, también contribuyen con la contaminación de los acuíferos (Dowd, 1984; Oliveira *et al.* 1991; Bruce, 1993; Diez *et al.* 2000).

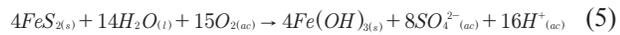
Fetter (1984) señala que la contaminación de las aguas subterráneas no es un proceso irreversible, puesto que existe toda una gama de condiciones naturales que pueden actuar para remover los contaminantes. Los mecanismos de atenuación incluyen procesos como dilución, dispersión, filtración mecánica, volatilización, actividad biológica, intercambio iónico y adsorción superficial sobre los materiales que componen los suelos; sin embargo, debido a que el contaminante puede moverse por largas distancias, pueden alcanzar los sistemas de distribución de aguas tanto subterráneos como superficiales, causando el deterioro de la calidad de estos cuerpos de aguas, así como de la salud de los seres vivos.

Otra fuente de contaminación está asociada con las actividades mineras. En ese sentido, la extracción y procesamiento de yacimientos metálicos y del carbón constituyen un factor en la pérdida de la calidad de los cuerpos de aguas superficiales y subterráneos, permitiendo variaciones en el pH, el aumento en solución de altas concentraciones de metales como Se, Mo, Al, Fe, Mn, Zn, Cu, As, Cr y V, así como también de especies solubles como Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ y SO_4^{2-} (Fang *et al.* 2003; Dold *et al.* 2009; Gammons *et al.* 2010).

La actividad minera, al exponer grandes volúmenes de rocas, puede conllevar a la oxidación de los minerales presentes en la misma. En ese sentido, la pirita es un mineral común en los mantos de carbón, cuyo producto de su oxidación puede generar ácido sulfúrico (disociado en sus iones) y la precipitación de oxihidróxidos de hierro. La estequiometría de este proceso es representada por Cravotta (1994), Worrall & Pearson (2001), Dold *et al.* (2009) y por Bhuiyan *et al.* (2010) mediante las siguientes ecuaciones:



Toda esta secuencia de reacciones puede ser resumida como sigue:



Este proceso contribuye con la adición de iones hidronio y ferroso a las aguas, lo que explica la ocurrencia de aguas subterráneas con bajo valores de pH, tal como las reportadas desde un creciente número de localidades en diferentes partes del mundo industrializado. Ahmad (1974) señala que en la región de los Apalaches al oeste de los Estados Unidos, se producen diariamente 600 toneladas de ácido sulfúrico como producto de la alteración del carbón presente en las secuencias sedimentarias de la zona. Asimismo, en la pirita pueden estar presentes una serie de metales y metaloides como As, Se, Hg, Cu y Ni, entre otros, que pueden ser aportados al ambiente como resultado de la meteorización de dicho mineral (Kolker & Huggins, 2007). Igualmente, Cidu *et al.* (1997), Larsen & Mann (2005) y Zhao *et al.* (2007), señalan que los bajos valores de pH no sólo causan problemas ambientales a través del impacto negativo a la vida acuática y a la vegetación, sino que además pueden causar la disolución de las rocas circundantes y con ello a la adición de metales de transición al agua, así como de los conocidos elementos de las Tierras Raras (*REE*, por sus siglas en inglés; formalmente hablando, lantánidos).

El carbón mineral, al igual que cualquier otro material rocoso, experimenta cambios físicos y químicos, cuando está en condiciones distintas a las que prevalecieron durante su formación. Debido a la naturaleza orgánica del mismo, su reactividad es alta por lo que presenta una forma especial de alteración (Martínez & Escobar, 1995). La meteorización química del carbón es principalmente promovida por el oxígeno, el dióxido de carbono, el agua y la biota. De este modo, los procesos involucrados incluyen oxidación, hidratación, pérdida de componentes en forma soluble o coloidal y posiblemente biodegradación (Martínez & Escobar, 1995). Powell (1988), Zaihua *et al.* (1991), Gupta (1999), Orem *et al.* (1999), Worrall & Pearson (2001), Mugunthan *et al.* (2004), Chen *et al.* (2007), Sobron *et al.* (2007) y Bhuiyan *et al.* (2010), han realizado estudios sobre drenajes asociados con minas de carbón, determinando que durante la meteorización química de los carbones ocurre un proceso de deterioro en la calidad del agua percolante

como consecuencia de la rápida puesta en solución de una serie de compuestos inorgánicos y orgánicos que, en la mayoría de los casos, pueden causar severos impactos ambientales y a la salud humana. Todos estos autores coinciden en indicar que las aguas descargadas desde las minas de carbón, están caracterizadas por un bajo pH y altos valores de concentración de sólidos disueltos totales (SDT) y de metales en particular Fe, Mn, Ti, Pb, As, Sr y Zr, que provienen de hidrólisis de la pirita contenida en los mantos de carbón y de minerales presentes en las rocas circundantes. En ese sentido, Yao *et al.* (2010), indican que el proceso de interacción agua-mineral es uno de los más importantes procesos que conlleva a la puesta en solución de minerales tóxicos al ambiente poniendo en peligro la salud humana. Dichos autores afirman que estos procesos incluyen una serie de reacciones cinéticas y de equilibrio entre el agua y la formación geológica y el agua y el carbón, en los cuales se involucran la oxidación-reducción, disolución-precipitación, adsorción-desorción y el intercambio iónico.

En Venezuela, existen yacimientos de carbón con variados intervalos de calidad, cantidad y usos. Estos se encuentran en los estados Zulia (Guasare-Socuy), Táchira, Mérida y Anzoátegui (Naricual y Fila Maestra). También se han reportado pequeñas manifestaciones en Guárico, Falcón, Aragua, Monagas, Sucre, Trujillo y Lara (Figura 1). Sin embargo, dentro de los diversos trabajos realizados desde el punto de vista geoquímico sobre los principales yacimientos, no se han reportado suficientes estudios que permitan entender el proceso de meteorización química de los carbones durante su interacción con el agua, que conllevan a un desmejoramiento en los tipos de carbones, así como el impacto de las aguas percolantes sobre los sistemas de drenajes superficiales existentes en áreas de actividad minera. Sólo se tiene referencia de un trabajo de investigación desarrollado por Alvarado & Cortina (1990) en la mina de carbón Paso Diablo en el estado Zulia, con énfasis en la determinación de la variación de la calidad de los cuerpos de aguas superficiales y subterráneos, asociado con la extracción del carbón.

En ese sentido, al oeste de la localidad de Lobatera, en el estado Táchira, existe una intensa actividad orientada hacia la extracción de carbón bituminoso, casi exclusivamente a través de minería subterránea. Sin embargo, el desordenado proceso de extracción, así como la topografía del terreno, aunado a la ausencia de vías de acceso en buen estado, impiden una minería más eficiente. A todo esto se suma la aparición de aguas que percolan a través de los mantos de carbón, lo cual tiende a agravar los problemas ambientales que ocasiona la pequeña minería de la zona. Esta agua se va

acumulando en las galerías de las minas, y es posteriormente drenada hacia el río Lobaterita. Es importante señalar que los carbones objeto de este estudio, poseen niveles variables de contenido de azufre pirítico, donde se resalta el hecho de que tanto el azufre orgánico como el elemental se hallan en muy bajos tenores, siempre menores que el pirítico.

Debido a ello, el objetivo del presente trabajo es realizar un estudio geoquímico preliminar en aguas que percolan a través de una secuencia contentiva de carbones pertenecientes a la Formación Carbonera del Eoceno-Oligoceno, que permita, además, tener una primera aproximación sobre dicho proceso. Para ello, se midieron en el campo los parámetros fisicoquímicos pH y conductividad y se determinaron las especies mayoritarias Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , Cl^- y la sílice disuelta (SiO_2), así como también los elementos traza Fe, Al, Mn y Zn.



Figura 1. Ubicación de los principales yacimientos y manifestaciones carboníferas en Venezuela (Martínez, 1996)

Área de estudio

La zona de estudio se encuentra ubicada al oeste de las poblaciones de Michelena y Lobatera, en el estado Táchira, en la Venezuela occidental, donde se captaron dos muestras de agua en las minas Los Benítez y Kuwait-3 y una muestra de agua de un manantial aparentemente no contaminado cercano a las minas conocido como Pozo Azul, la cual fue utilizada como muestra de referencia, por considerarla el agua que infiltra las minas. En la Figura 2 se presenta la ubicación de la zona de estudio, así como los puntos de muestreo.

El estado Táchira es climáticamente diverso, incidiendo en el desarrollo de su vegetación y en la variedad de sus suelos, reconociéndose tres tipos principales: tropical, tropical de

altura y tropical de alta montaña (APV, 1998). En las zonas montañosas se pueden reconocer cuatro pisos térmicos que incluyen zonas de tierras calientes hasta una altitud de 1.000 m, con una temperatura promedio de 27 °C; zona templada hasta los 2.800 m, con temperaturas oscilando de 12 a 20 °C; zona fría hasta los 3.800 m, cuya temperatura está entre 5 y 11°C; y zona de páramo, con altitudes entre los 3.800 y 5.000 m y temperaturas de 0 a 5 °C. El régimen de precipitaciones es unimodal en la vertiente llanera, con intervalos que varían entre 1.120 mm en la depresión del Táchira y 4.000 mm en la cuenca del río Uribante; mientras que en la vertiente lacustrina, presenta variaciones entre 750 mm en las regiones semiáridas de San Antonio y La Grita y 2.700 mm en el eje La Fría estación Táchira (APV, 1998).

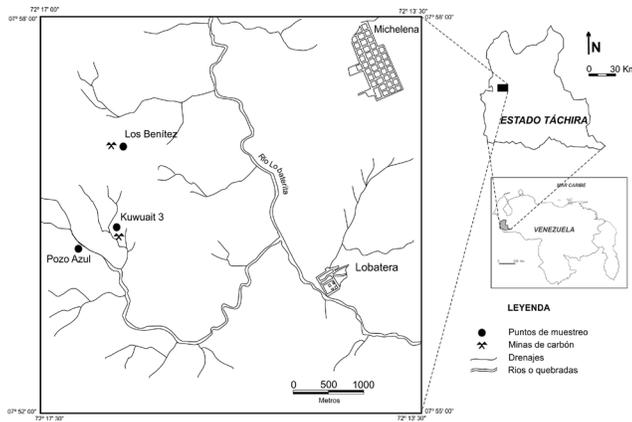


Figura 2. Ubicación relativa de la zona de estudio, de los puntos de muestreo, de las minas y del manantial Pozo Azul (Modificado de Martínez, 1996)

Geológicamente (Figura 3), el estado Táchira está conformado por un basamento ígneo-metamórfico que corresponde a la Asociación Bella Vista, sobre la cual fueron depositados inconformemente los sedimentos que luego dieron origen a diversas unidades paleozoicas, e intrusionados por varios cuerpos graníticos como el Granito de Las Tapias, el de San Sebastián y el Batolito de Pueblo Hondo (González de Juana *et al.* 1980). Asimismo, en el Mesozoico se depositaron sedimentos durante el Jurásico, representados por la Formación La Quinta, constituidos por sedimentos continentales con tobas dacíticas o riolíticas; mientras que discordante, se encuentra la secuencia conglomerática Cretácica de La Formación Río Negro (González de Juana *et al.* 1980). Sobre esta formación, descansa el Grupo Cogollo, el cual lo constituye las formaciones Apón, Aguardiente y Maraca, de plataforma carbonátrica. Posteriormente se sedimentó la Formación Capacho, conformada por lutitas negras duras, concordantes con las calizas laminadas densas, carbonáceas

de la Formación La Luna. La sedimentación cretácica termina con las formaciones Colón y Mito Juan.

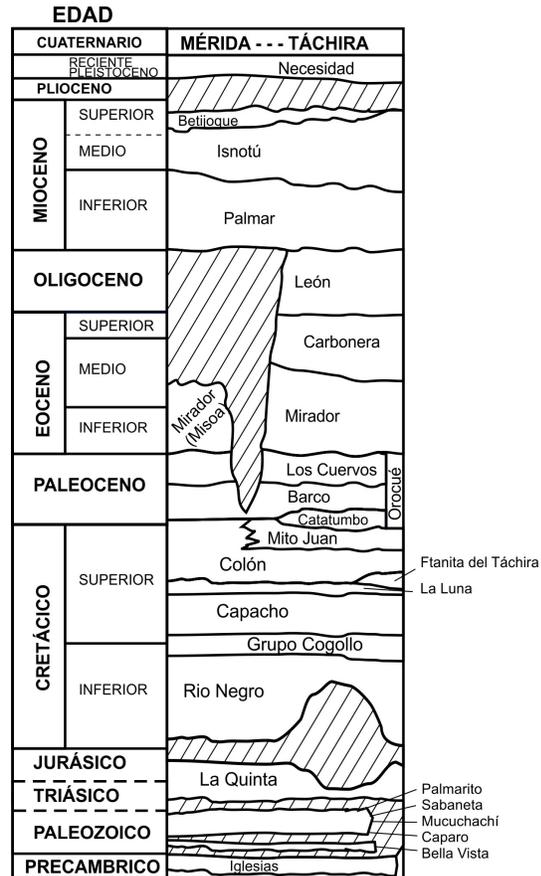


Figura 3. Secuencia estratigráfica simplificada del estado Táchira (Martínez, 1996)

Por su parte, el Terciario se inicia con los sedimentos fluvio-deltáicos del Grupo Orocué, constituido por las formaciones Catatumbo, Barco y Los Cuervos (Boesi *et al.* 1988; Rodríguez, 1989). Este grupo está litológicamente conformado por areniscas, lutitas, limonitas y carbones (Boesi *et al.* 1988; González de Juana *et al.* 1980). Suprayacente se encuentra la Formación Mirador, la cual se caracteriza por una secuencia de gruesos paquetes de areniscas con escasas intercalaciones de limonitas. Esta formación corresponde a ambientes fluviales meandriiformes, la cual cambia a ríos entrelazados hacia el tope (Boesi *et al.* 1988; Rodríguez, 1989).

Discordante a Mirador, descansa la Formación Carbonera, de edad Eoceno Tardío-Oligoceno Temprano, litológicamente conformada por areniscas, lutitas carbonosas y limonitas con algunos paquetes arenosos, y varios estratos de carbón fuertemente sapropélicos, donde se destaca un nivel de carbón denominado "subasfáltico" de aproximadamente 0,9 – 3 m de espesor y algunas calizas fosilíferas (González

de Juana *et al.* 1980; Azpirtxaga & Casas, 1989). La secuencia estratigráfica de Carbonera, corresponde con un sistema deltáico, con numerosos canales de abanicos de rotura cortando sedimentos de llanuras Inter-distributarias y marismas (González de Juana *et al.* 1980; Boesi *et al.* 1988; Azpirtxaga & Casas, 1989). Debido a que las aguas muestreadas en las minas atraviesan mantos de carbones de la Formación Carbonera, en la Figura 4 se muestra la columna estratigráfica simplificada de dicha formación en el río Lobaterita.

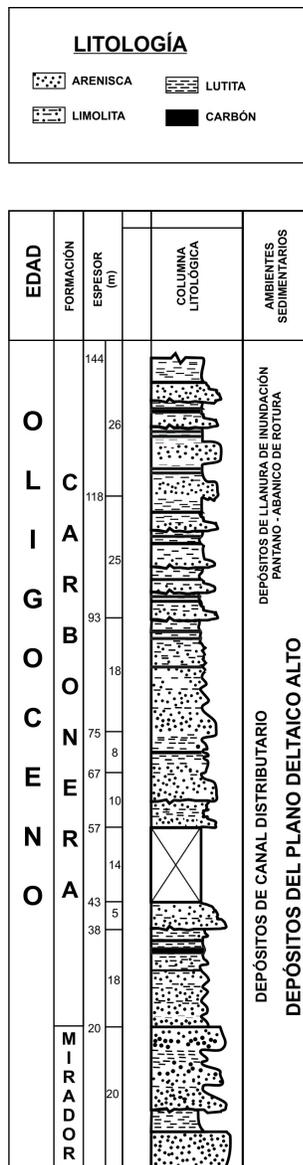


Figura 4. Columna sedimentológica de la Formación Carbonera (Azpirtxaga & Casas, 1989)

Suprayace a Carbonera la Formación León del Mioceno, cuya litología es esencialmente lutítica, que según algunos autores, es de ambiente marino. Esta formación constituye la culminación de un evento transgresivo en el Terciario.

Descansando sobre León se encuentran el Grupo Guayabo y La Formación Necesidad, ésta última del Pleistoceno (González de Juana *et al.* 1980).

Metodología

Con el fin de alcanzar el objetivo propuesto, la metodología seguida fue dividida en dos fases que involucraron el trabajo de campo y el de laboratorio. La fase de campo consistió en la captación de dos muestras de aguas que percolan a través de mantos de carbón en las minas Los Benitez y Kuwait-3 y una muestra de agua proveniente de un manantial conocido como Pozo Azul. Simultáneamente, durante el proceso de captación de las muestras de aguas, se midieron los parámetros fisicoquímicos pH y conductividad. El almacenamiento y preservación de las muestras se realizó atendiendo a la normas recomendadas por la EPA (1983).

Se captaron muestras de aguas en envases de polietileno de 1 L de capacidad, previamente filtradas a través de filtros de 0,45 µm y llevadas a pH < 2 con HNO₃ concentrado bidestilado, para la posterior determinación de las especies químicas catiónicas y de los elementos traza propuestos. También se almacenaron muestras de agua en envases de polietileno de 0,5 L de capacidad manteniéndose a una temperatura aproximada de unos 4 °C, con el fin de determinar las especies aniónicas en solución.

Por su parte, el trabajo de laboratorio consistió en la determinación de las especies químicas Na⁺, K⁺, Ca²⁺ y Mg²⁺, por medio de la técnica de espectrofotometría de emisión y absorción atómica (APHA, 1999); sílice disuelta (SiO₂), por espectrofotometría de absorción molecular (APHA, 1999). Las especies SO₄²⁻ y Cl⁻, se determinaron a través de cromatografía iónica (Merriweather, 1982); y la concentración de los elementos traza Fe, Al, Mn y Zn fue conocida mediante la técnica de espectrofotometría de emisión atómica con fuente de plasma inductivamente acoplado.

Resultados y Discusión

En la Tabla 1 se presentan los resultados obtenidos tanto para los parámetros fisicoquímicos medidos como para las especies químicas determinadas en las aguas de las minas y en el manantial estudiado. De acuerdo con Hem (1985) la validación de los análisis químicos en aguas puede ser estimada a través del balance catión-anión, el cual es recomendable que no supere al 10%. Sin embargo, en este estudio se obtuvieron valores superiores al 20% para las aguas de las minas; mientras que para el agua del manantial el valor estuvo por debajo del 10%. El alto porcentaje del

desbalance observado para las aguas de las minas, puede estar asociado con la presencia en solución de especies orgánicas negativamente cargadas no determinadas en las aguas muestreadas, originadas durante el proceso de interacción agua-carbón.

Tabla 1. Parámetros fisicoquímicos medidos y especies químicas determinadas en las aguas de minas y manantial captadas. Las concentraciones están expresadas en mgL^{-1}

Parámetro	Mina Los Benitez	Mina Kuwait-3	Manantial Pozo Azul
pH	2,05 ± 0,02	2,25 ± 0,02	6,5 ± 0,1
Cond. ($\mu\text{S/cm}$)	2911 ± 5	3241 ± 5	26 ± 1
Na^+	7,20 ± 0,04	9,21 ± 0,06	0,75 ± 0,03
K^+	20,1 ± 0,1	23,6 ± 0,2	0,52 ± 0,01
Ca^{2+}	181 ± 2	211 ± 1	0,54 ± 0,02
Mg^{2+}	385 ± 1	392 ± 2	0,52 ± 0,02
SO_4^{2-}	2280 ± 5	2170 ± 5	3,1 ± 0,05
Cl^-	4,7 ± 0,1	4,0 ± 0,1	1,4 ± 0,1
SiO_2	19 ± 1	14 ± 1	10 ± 1
Al	73 ± 4	50 ± 2	ND
Fe	650 ± 8	1825 ± 10	ND
Mn	10 ± 1	15 ± 1	ND
Zn	22 ± 1	14 ± 1	ND

ND: no detectado.

Por su parte, los valores de pH observados en las aguas provenientes de las minas Los Benitez y Kuwait-3, son significativamente menores que el correspondiente valor obtenido en la muestra del manantial Pozo Azul, cuyo pH es cercano a la neutralidad (Tabla 1). En general, las aguas que se encuentran en equilibrio químico con CO_2 atmosférico o por procesos de meteorización química de rocas carbonáticas, frecuentemente presentan valores de pH entre 6,5 y 8,5 (Hem, 1985).

Durante el proceso del laboreo minero, el oxígeno puede penetrar hacia ambientes geológicos más profundos, permitiendo así la oxidación de minerales que se encuentran en estado reducido (Banks *et al.* 1997). En ese sentido, la pirita es uno de los minerales más comúnmente presentes en los carbones, de tal manera que la meteorización geoquímica de este mineral permite la producción más que el consumo de protones e iones sulfato (Banks *et al.* 1997; Chen *et al.* 2007; Bhuiyan *et al.* 2010).

Los carbones pertenecientes a la Formación Carbonera, se caracterizan por tener una matriz inorgánica compuesta por abundante pirita, por lo que el bajo pH observado para las aguas captadas en las minas, debe ser consecuencia de la oxidación de este mineral una vez que es expuesto al

ambiente de meteorización química. Yu (1996) y Lee & Chon (2006) señalan que mayores valores en la concentración de H^+ en solución conlleva a un aumento en el proceso de interacción agua-roca lo que consecuentemente incrementa la concentración de especies disueltas y de metales pesados en el agua en particular Al, Mn, Fe, Zn y As y de especies químicas como SO_4^{2-} (Shahabpour *et al.* 2005; Blodau, 2006; Lee & Chon, 2006; Bhuiyan *et al.* 2010).

Banks *et al.* (1997) proponen dos tipos de sistemas de minas que permiten explicar la evolución en la composición química del agua y con ello, la presencia de aguas ácidas o básicas una vez que han percolado a través de secuencias que contienen mantos de carbón (Figura 5). Considerando tanto las observaciones de campo como los valores de pH obtenidos, se tiene que el modelo esquemático propuesto para este estudio, concuerda con el sistema tipo 1 mostrado en la Figura 6, donde se señala que el proceso se inicia cuando ocurre la rápida recarga de agua con baja concentración de especies disueltas, tal como es el caso del agua proveniente del manantial Pozo Azul, la cual una vez que percola y se infiltra, debido a la intensa oxidación de la pirita, se enriquece en especies químicas en solución adquiriendo, además, una alta acidez.

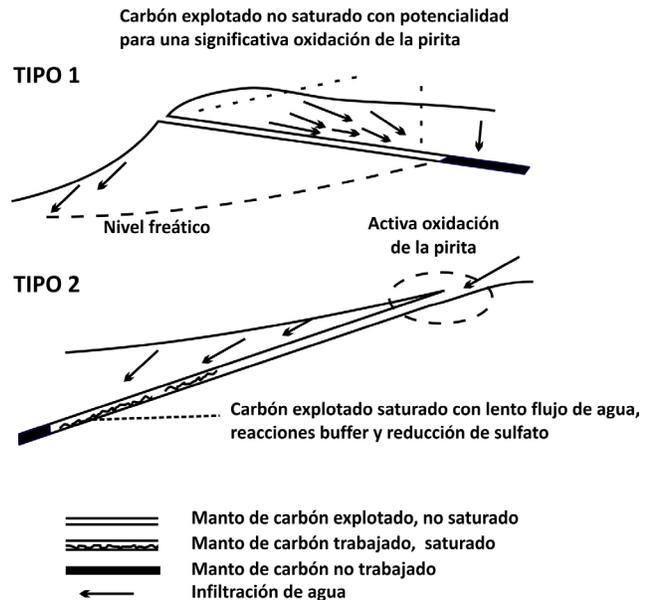


Figura 5. Diagrama esquemático de dos tipos de sistemas de minas. Tipo 1: rápido flujo de agua meteórica e intensa oxidación de la pirita, obteniendo aguas ácidas; Tipo 2: flujo lento y saturado de agua con reacciones buffer y reducción de sulfato, permiten la obtención de aguas alcalinas (Modificado de Banks *et al.* 1997)

Los valores más altos en conductividad fueron obtenidos para las muestras de aguas captadas en las minas (Tabla 1), indicando como es de esperarse que la conductividad

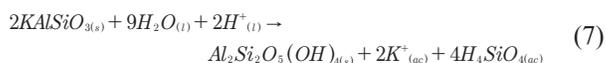
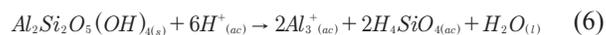
debe ser directamente proporcional a la concentración de las especies en solución. Esto resulta ser una de las características más significativas de las aguas ácidas, las cuales adquieren un mayor poder de disolución de los minerales presentes en la columna estratigráfica infrayacente a la capa de carbón que está siendo alterada (Drever, 1988). Por su parte, el valor más bajo fue medido en el agua del manantial Pozo Azul, lo que permite señalar que el proceso de meteorización química es más intenso por la interacción de las aguas de las minas con las rocas adyacentes, que con las aguas del manantial, como una consecuencia directa de la mayor acidez de las primeras.

Referente a las especies químicas determinadas, se puede observar que el Na^+ presenta sus valores en concentración más altos para las aguas captadas en las minas Los Benitez y Kuwait-3 (Tabla 1). Debido al alto poder de disolución adquirido por las aguas una vez que han atravesado las capas de carbón, durante el proceso de interacción agua-roca, la meteorización química ácida actúa sobre los minerales de arcillas presentes, permitiendo la puesta en solución de especies químicas como el Na^+ , el cual es una especie común en las arcillas.

Custodio & Llamas (1975) y Domenico & Schwartz (1990) indican que puede ocurrir la sorción de Na^+ sobre arcillas que son depositadas en ambiente marino salino, el cual puede ser liberado durante el proceso de interacción agua-roca. Por su parte, Azpirtxaga & Casas (1989) señalan que la Formación Carbonera fue depositada en un ambiente de llanura deltáica alta, en cuya litología se encuentran capas de lutitas, lo que permite explicar la presencia de Na^+ en las aguas ácidas infiltradas.

Por su parte, el K^+ presenta un mayor contraste entre su concentración en el agua del manantial que con el determinado en las aguas proveniente de las minas, así mismo sus valores son considerablemente mayores que el mostrado por el Na^+ (Tabla 1). Rolo (2001) en su estudio quimioestratigráfico de la Formación Carbonera, encontró que existe una correlación lineal entre el K y el Al, lo cual puede ser atribuido a la predominancia en la secuencia estratigráfica de minerales de arcillas. En este estudio se puede inferir que la illita $[\text{KAl}_5\text{Si}_7\text{O}_{20}(\text{OH})_4]$ es una de las principales fuentes de esta especie a las aguas ácidas durante el proceso de disolución de esta fase mineral. Así mismo, Rolo (2001) realizó la descripción mineralógica de muestras de areniscas encontrando no sólo la presencia de cuarzo, sino que también existen algunos estratos que contienen cantidades pequeñas de moscovita $[\text{KAl}_2(\text{Al},\text{Si}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$ y feldespato potásico $[\text{KAlSi}_3\text{O}_8]$. Es conocido que durante el proceso de meteorización química ácida de

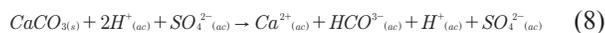
los minerales de arcillas, así como de la moscovita y del feldespato, puede ocurrir un aumento en la concentración del K^+ en las aguas ácidas percolantes. Dicho proceso es descrito mediante el ataque ácido de las aguas de minas a minerales de arcilla como la caolinita o al feldespato, tal como respectivamente se muestra en las siguientes reacciones:



Esto explica no sólo las altas concentraciones de K^+ en las aguas de las minas, sino también los mayores valores de sílice disuelta (SiO_2) y de Al en dichas aguas. En general, se puede señalar que tanto el K^+ como la sílice disuelta (SiO_2) y el Al son aportados a las aguas ácidas durante la meteorización química de los aluminosilicatos presentes en la columna estratigráfica que infrayace o donde está contenido el manto de carbón. En ese sentido, González de Juana *et al.* (1980) reportan la presencia de arcillitas, lutitas y areniscas arcillosas en las formaciones Carbonera y Mirador.

Chon & Hwang (2000) y Cravotta (2008) en sus estudios realizados sobre aguas ácidas que provienen de minas de carbón abandonadas, señalan que las altas concentraciones de SO_4^{2-} , Fe, Al y SiO_2 son el resultado de la oxidación de sulfuros presentes en los carbones y rocas circundantes, asimismo indican que la presencia de Al y SiO_2 está asociada con la disolución de aluminosilicatos en un ambiente de bajo pH. Cravotta (2008) agrega que la presencia de Al, Fe, Mn, Ba y Sr puede también estar controlado por la disolución de hidróxido, sulfato y/o minerales de carbonato.

El agua ácida producida por la oxidación de la piritita, puede acelerar la disolución de otros minerales como los carbonatos, los cuales están presentes ya sea como especies primarias o formando parte del cemento de la roca. Azpirtxaga & Casas (1989) y González de Juana *et al.* (1980) indican que en la Formación Carbonera están presentes algunas capas de calizas; así mismo, Rolo (2001) reporta la existencia de siderita (FeCO_3) en las capas de lutitas y limonitas, señala además que esta formación adquiere un carácter más marino hacia el tope de la misma. Como se puede observar en la Tabla I, las aguas ácidas contienen concentraciones de Ca^{2+} y Mg^{2+} más altas que el agua del manantial. Esto puede ser consecuencia de la rápida reacción de los carbonatos con las aguas ácidas que percolan a través de la secuencia sedimentaria. Powell (1988) representa la meteorización de la calcita en presencia de aguas ácidas producidas por la oxidación de la piritita mediante la siguiente reacción:



Es frecuente observar un comportamiento similar entre el Ca^{2+} y el Mg^{2+} en las aguas, debido a la asociación geoquímica existente entre ambas especies. Sin embargo, parece probable la presencia de dolomita $[(Ca,Mg)(CO_3)_2]$ en la secuencia estratigráfica, debido a que en las aguas ácidas se encuentran altas concentraciones de Mg^{2+} . Frapé *et al.* (1984) establecen que la generación de un medio ácido por efecto de la alteración geoquímica de la piritita, conlleva al aumento en las concentraciones de Mg^{2+} respecto a otras especies como Ca^{2+} y Na^+ . Asimismo, Swaine (1990) concluye que el Ca^{2+} y el Mg^{2+} pueden estar presentes en la matriz inorgánica del carbón, como minerales de calcita y dolomita, cuya disolución puede contribuir con la elevación en las concentraciones de ambas especies en solución. Banks *et al.* (1997) indican que en minas donde el ambiente geológico está dominado por carbonatos, la acidez generada por las reacciones con sulfuros puede ser excedida por la alcalinidad producida por la meteorización de los carbonatos. Sin embargo, para este estudio se puede señalar que la intensa oxidación de la piritita junto a la baja disponibilidad de carbonatos en la secuencia sedimentaria aunado al rápido flujo de agua, generan aguas con bajo pH.

Por su parte, las altas concentraciones de SO_4^{2-} presentes en las aguas que atraviesan el manto de carbón, es consecuencia de la disolución de la piritita en el ambiente de meteorización química (Cravotta, 1994; Cravotta, 2008; Gammons *et al.* 2010). Este proceso, es también el causante del aumento en solución de Fe, particularmente en aguas cuyos valores de pH son similares a los obtenidos en las aguas de las minas estudiadas. A valores de pH por debajo de 2,5 la hidrólisis procede en forma lenta, permitiendo que el hierro en su forma férrica permanezca largamente en solución (Banks *et al.* 1997; Chon & Hwang, 2000). Barnes *et al.* (1964) en su estudio realizado sobre aguas ácidas provenientes de tres minas de carbón al este de Pensilvania, obtuvieron intervalos composicionales para el SO_4^{2-} entre 1260 y 6720 mg/L y para el Fe varía de 34 a 1463 mg/L, lo que les permitió sugerir que el proceso de disolución de la piritita, es la causante de la acidez y una de las principales fuentes de estas especies en solución.

Cravotta (2008) señala que aunque los minerales de Fe^{3+} y Al son hidróxido insoluble a pH casi neutro, a valores ácidos de pH muchos cationes divalentes incluyendo Fe^{2+} , Mn, Cu, Cd, Pb y Zn, forman relativamente hidróxidos solubles, elevando su concentración en solución.

Otra fuente de aporte de Fe en solución puede estar dada por lixiviación de la siderita presente en algunas secciones

lutíticas y limolíticas de la Formación Carbonera. En analogía a la reacción ácida de los carbonatos propuesta por Powell (1988), Ecuación 8, se puede plantear la meteorización geoquímica de la siderita, como sigue:



En general, las concentraciones de Cl^- para las muestras de aguas estudiadas son bajas (Tabla 1); sin embargo, las aguas provenientes de las minas son ligeramente mayores que la del agua del manantial. La matriz inorgánica del carbón puede contener pequeñas cantidades de fases minerales como silvita y halita (Swaine, 1990), lo que puede permitir elevar la concentración del Cl^- , una vez que las aguas meteóricas han penetrado a través de la secuencia carbonífera. No obstante, no se ha probado que los carbonos objeto de estudio contengan los citados cloruros.

La piritita es uno de los minerales que comúnmente forma parte de la matriz inorgánica del carbón, y puede estar presente en asociación con otros elementos calcófilos, tales como As, Bi, Cd, Co, Cu, Ga, In, Hg, Mo, Pb, Re, Sb, Se, Sn, Te y Zn (Powell, 1988; Banks *et al.* 1997). Estos constituyentes traza están generalmente enriquecidos en el carbón con respecto a su composición promedio en la corteza terrestre (Powell, 1988).

Swaine (1990) opina que el Zn está generalmente asociado con la matriz inorgánica del carbón, debido a su afinidad con el S formando el mineral esfalerita (ZnS), presente ocasionalmente junto a la piritita. Por su parte, el Mn puede estar presente en la matriz orgánica del carbón incorporado durante el proceso fotosintético, específicamente en la producción de oxígeno molecular; mientras que en la matriz inorgánica puede estar contenido en minerales como la siderita y la calcita (Swaine, 1990). En este sentido, los elementos traza Mn y Zn pueden ser liberados hacia las aguas circundantes durante el proceso de interacción agua-carbón y agua-roca. Martínez & Escobar (1995) señalan que la oxidación de los carbonos es acelerada con la presencia de la piritita y de otros sulfuros asociados.

Atendiendo a lo anteriormente indicado, se puede señalar que el proceso de meteorización química de los minerales piritita, esfalerita, calcita y siderita, que pueden estar contenidos en la matriz inorgánica del carbón, así como de la disolución de los minerales, principalmente carbonatos, constituyentes minerales de la secuencia estratigráfica de la Formación Carbonera, pueden permitir la elevación en la concentración de los elementos Mn y Zn en las aguas asociadas a las minas. En la Tabla I se puede observar que estos elementos presentan sus mayores valores en las aguas

ácidas, mientras que en el agua del manantial no fueron detectados por la metodología analítica usada en este estudio.

Conclusiones

- 1.-El bajo valor de pH adquirido por las aguas meteóricas que interaccionan con las capas de carbón de las minas Los Benitez y Kuwait-3, ambas ubicadas en las cercanías de Lobatera en el estado Táchira, Venezuela, está asociado con su rápida percolación a través de la secuencia sedimentaria, con la consecuente oxidación de la pirita contenida en la matriz inorgánica del carbón, lo que a su vez promueve la presencia en altas concentraciones, de SO_4^{2-} .
- 2.-El Fe es aportado no sólo por la meteorización geoquímica de la pirita, sino también por la posible siderita presente en la secuencia sedimentaria.
- 3.-En general se puede señalar que tanto el K^+ como la sílice disuelta (SiO_2) y el Al son aportados a las aguas ácidas durante la interacción de esta agua con los aluminosilicatos presentes en las rocas adyacentes al manto de carbón.
- 4.-La lixiviación de la matriz orgánica e inorgánica del carbón, así como de posibles minerales presentes tipo siderita, esfalerita (posiblemente asociada a la pirita), la calcita y la dolomita presentes en la secuencia sedimentaria de la Formación Carbonera, permite elevar los valores en la concentración de las especies químicas Na^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} , y de los elementos traza Zn y Mn en las aguas percolantes.

Agradecimientos

Los autores desean expresar su agradecimiento al Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico de la Universidad Central de Venezuela, quien a través del Financiamiento para Complemento a la Investigación N° 03.034.2000, hizo posible la fase de campo contemplada en este estudio, así como al Dr. Paulino Betancourt y a la Lic. Ainoa Larrauri, por sus invalorable aportes en la revisión del manuscrito.

Referencias

- AHMAD, M. (1974). Coal mining and its effect on water quality. *American Water Resources Proceedings* 18; pp. 138-148.
- ALVARADO, J. & CORTINA, C. (1990). Control de la calidad

de las aguas superficiales y subterráneas en la mina de carbón Paso Diablo, Estado Zulia. Convenio CG-89-B-022, MARN-Carbones del Guasare S.A., 47 p.

- APHA (1999). American Public Health Association. *Standard methods for examination of water and wastewater: Washington, 14th Ed.*, 874 p.
- APV (1998). Atlas Práctico de Venezuela. Táchira. *Diario El Nacional y Cartografía Nacional*. 21, 10 p.
- AZPIRITXAGA, I. & CASAS, J. (1989). Estudio sedimentológico de las formaciones Mirador y Carbonera en el río Lobaterita, estado Táchira. *Memorias 50° Aniversario de la Escuela de geología, Minas y Geofísica, Fac. de Ingeniería, UCV. GEOS 29*; pp.1-17.
- BANKS, D., YOUNGER, P., ARNESEN, R.-T., IVERSEN, E., BANKS, S. (1997). Mine-water chemistry: the good, the bad and the ugly. *Environmental Geology* 32 (3); pp.157-173.
- BARNES, I., STUART, W. T., FISHER, D. W. (1964). Field investigation of mine waters in the northern anthracite field, Pennsylvania. *U.S. Geological Survey Professional Paper 473-B*, Washington, DC. U.S. Government Printing Office, 8 p.
- BHUIYAN, M. A. H., ISLAM, M. A., DAMPARE, S. B., PARVEZ, L., SUZUKI, S. (2010). Evaluation of hazardous metal pollution in irrigation and drinking water systems in the vicinity of a coal mine area of northwestern Bangladesh. *Journal of Hazardous Materials* 179; pp. 1065-1077.
- BLODAU, C. (2006). A review of acidity generation and consumption in acid coal mine lakes and their watersheds. *Science of the Total Environment* 369; pp. 307-332.
- BOESI, T., GALERA, F., ROJAS, G., LORENTE, M., DURAN, I., VELÁSQUES, M. (1988). Estudio estratigráfico del Flanco Norandino en el sector Lobatera-El Vigía. Caracas, *Memorias del III Simposio Bolivariano de Exploración Petrolera en cuencas subandinas*, Tomo 1, pp. 1-41.
- BRUCE, L. (1993). Refined gasoline in the subsurface. *The American Association of Petroleum Geologists Bulletin* 77 (2); pp. 212-224.
- CHEN, A., LIN, C., LU, W., WU, Y., MA, Y., LI, J., ZHU, L. (2007). Well water contaminated by acidic mine water from the Dabaoshan Mine, South China: Chemistry and toxicity. *Chemosphere* 70; pp. 248-255.

- CHON, H. & HWANG, J. (2000). Geochemical characteristics of the acid mine drainage in the water system in the vicinity of the Dogye Coal Mine in Korea. *Environmental Geochemistry and Health* 22 (2); pp.155-172.
- CIDU, R., CABOI, R., FANFANI, L., FRAU, F. (1997). Acid drainage from sulfides hosting gold mineralization (Furtei, Sardinia). *Environmental Geology* 30 (3/4); pp. 231-237.
- CRAVOTTA III, C. (1994). Secondary iron-sulfate minerals as sources of sulfate and acidity: Geochemical evolution of acidic ground water at a reclaimed surface coal mine in Pennsylvania. ACS Symposium No. 550, *Environmental Geochemistry of sulfide oxidation*. Charles N. Alpers, and David W. Blowes, Editors, Published by American Chemical Society, pp. 345-364.
- CRAVOTTA III, C. (2008). Dissolved metals and associated constituents in abandoned coal-mine discharges, Pennsylvania, USA. Part I: Constituent quantities and correlations. *Applied Geochemistry* 23; pp. 166–202.
- CUSTODIO, E. & LLAMAS, M. (1976). *Hidrología subterránea*. Ediciones Omega, S. A., Barcelona. Tomos I y II, 2290 p.
- DIEZ, M., NAVARRO, A., ADERETE, E., PAUMIER, V., RODRÍGUEZ, M., QUINTANA, G. (2000). Evaluation of an hydrocarbons spill in a storage facility. 7th Latin-American Congress on Organic Geochemistry. *New Perspectives on Organic Geochemistry for the Third Millenium*, Proceedings, Iguazu-Brazil, CD version.
- DOLD, B., WADE, CH., FONTBOTÉ, LL. (2009). WATER MANAGEMENT FOR ACID MINE DRAINAGE control at the polymetallic Zn-Pb-(Ag-Bi-Cu) deposit Cerro de Pasco, Peru. *Journal of Geochemical Exploration* 100; pp. 133-141.
- DOMENICO, P. & SCHWARTZ, F. (1990). *Physical and chemical hydrogeology*. Jhon Wiley & Sons, New York, 824 p.
- DOWD, R. (1984). Leaking underground storage tanks. *Environmental Science Technology* 18 (10); pp. 309A.
- DREVER, J. (1988). *Geochemistry of natural water*. Second Edition, Prentice Hall, 473 p.
- ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA) (1983). *Methods for chemical analysis of water and wastes*. Washington DC.
- FANG, W., HUANG, Z., WU, P. (2003). Contamination of the environmental ecosystems by trace elements from mining activities of Badao bone coal mine in China. *Environmental Geology* 44; pp. 373-378.
- FETTER, C. (1994). *Applied Hydrogeology*. 3th Edition, Prentice Hall, Inc. New Jersey. 691 pp.
- FRAPE, S., FRITZ, P., MCNUTT, R. (1984). Water-rock interaction and chemistry of groundwater from Canadian Shield. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48; pp. 1617-1627.
- GAMMONS, CH., DUAIME, T., PARKER, S., POULSON, S., KENNELLY, P. (2010). Geochemistry and stable isotope investigation of acid mine drainage associated with abandoned coal mines in central Montana, USA. *Chemical Geology* 269; pp. 100–112.
- GONZÁLEZ DE JUANA, C., ITURRALDE, J., PICARD, X. (1980). *Geología de Venezuela y de sus cuencas petrolíferas*. Ediciones Foninves, Caracas, Venezuela, 1031 p.
- GUPTA, D. (1999). Environmental aspects of selected trace elements associated with coal and natural waters of Pench Valley coalfield of India and their impact of human health. *International Journal of Coal Geology* 40; pp. 133-149.
- HEM, J. (1985). *Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water*. United States Geological Survey, third edition, Water-supply, Paper 2254, 263 p.
- KOLKER, A. & HUGGINS, F.E. (2007). Progressive oxidation of pyrite in five bituminous coal samples: An As XANES and 57Fe Mössbauer spectroscopic study. *Applied Geochemistry* 22; pp. 778-787.
- LARSEN, D. & MANN, R. (2005). Origin of high manganese concentrations in coal mine drainage, eastern Tennessee. *Journal of Geochemical Exploration* 86; pp. 143-163.
- LEE, J. & CHON, H. (2006). Hydrogeochemical characteristics of acid mine drainage in the vicinity of an abandoned mine, Dabuk Creek, Korea. *Journal of Geochemical Exploration* 88; pp. 37-40.
- MARTÍNEZ, M. (1996). *Estudio geoquímico regional de los yacimientos carboníferos del Edo. Táchira*. Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias-Facultad de Ingeniería, Instituto de Ciencias de la Tierra, Universidad Central de Venezuela, 302 p.

- MARTÍNEZ, M. & ESCOBAR, M. (1995). Effect of coal weathering on some geochemical parameters. *Organic Geochemistry* 3; pp. 253-261.
- MERRIWEATHER, R. (1982). Environmental water analysis by ion chromatography: U.S. Department of Energy Under U.S. Government Contract. W. 7405 eng 26, Report N° 1 K-2031.
- MUGUNTHAN, P., MCDONOUGH, K., DZOMBAK, D. (2004). Geochemical approach to estimate the quality of water entering abandoned underground coalmines. *Environmental Geology* 45; pp.769-780.
- OLIVEIRA, E., CLEARY, R., CUNHA, R., PACHECO, A. (1991). Gasoline hydrocarbons: Groundwater pollution potential in Metropolitan São Paulo. *Water Science Technology* 24 (11); pp. 189-200.
- OREM, W., FEDER, G., FINKELMAN, R. (1999). A possible link between Balkan endemic nephropathy and leaching of toxic organic compounds from Pliocene lignite by groundwater: preliminary investigation. *International Journal of Coal Geology* 40; pp. 237-252.
- POWELL, J. (1988). Origin and influence of coal mine drainage on streams of United States. *Environmental Geology Water Science* 11 (2); pp.141-152.
- RODRÍGUEZ, J. (1989). Estudio geológico de una zona ubicada al norte de las poblaciones de Zea y Santa Cruz de Mora, Distrito Tovar, Estado Mérida. Barquisimeto, Memorias del VII Congreso Geológico Venezolano, Tomo I, pp. 566-587.
- ROLO, R. (2001). Estudio quimioestratigráfico de la Formación Carbonera, Estado Táchira (proveniencia y paleosalinidad). Trabajo Especial de Grado, Instituto de Ciencias de la Tierra, Fac. de Ciencias, UCV, 90 p.
- SHAHABPOUR, J., DOORANDISH, M., ABBASNEJAD, A. (2005). Mine-drainage water from coal mines of Kerman region, Iran. *Environmental Geology* 47; pp.915-925.
- SOBRON, P., RULL, F., SOBTRON, F., MEDINA, J., NIELSEN, C. (2007). Raman spectroscopy of the system iron(III)–sulfuric acid–water: An approach to Tinto River’s (Spain) hydrogeochemistry. *Spectrochimica Acta Part A* 68; pp. 1138-1142.
- SWAINE, J. (1990). Trace elements in Coal. London, Butterworth & Co. (publishers) LTD, First Edition, 278 p.
- WORRALL, F. & PEARSON, D. (2001). The development of acidic groundwaters in coal-bearing strata: Part I. Rare earth element fingerprinting. *Applied Geochemistry* 16; pp. 1465-1480.
- YAO, D., MENG, J., ZHANG, Z. (2010). Heavy metal pollution and potential ecological risk in reclaimed soils in Huainan mining area. *Journal of Coal Science & Engineering* 16 (3); pp. 316-319.
- YU, J. (1996). Pollution of Osheepcheon Creek by abandoned coal mine drainage in Dogyae area, eastern part of Samcheok coal field, Kangwon-Do, Korea. *Environmental Geology* 27; pp. 286-299.
- ZAIHUA, L., DAOXIAN, Y., ZHAOLI, S. (1991). Effect of coal mine waters of variable pH on springwater quality: A case study. *Environmental Geology Water Science* 17 (3); pp. 219-225.
- ZHAO, F., CONG, Z., SUN, H., REN, D. (2007). The geochemistry of rare earth elements (REE) in acid mine drainage from the Sitai coal mine, Shanxi Province, North China. *International Journal of Coal Geology* 70; pp. 184-192.