

Agricola, De Re Metallica, 1556

- *El argumento más fuerte de los detractores de la minería es que los campos son devastados por las operaciones mineras...Además, cuando los minerales son lavados, el agua que ha sido utilizado envenena las corrientes de agua y destruye los peces o los ahuyente...Así como se ha dicho, es claro para todos que hay un gran detrimento de la minería que supera el valor de los metales producidos por la mina*

Drenaje Acido de Minas (DAM) o Drenaje Acido de Rocas (DAR)

- Drenaje contaminado que resulta de la oxidación de minerales sulfurados y lixiviación de metales asociados, provenientes de las rocas conteniendo sulfuros cuando estas son expuestas al aire y agua.
- El proceso de DAM es dependiente del tiempo e involucra:
 - Procesos de oxidación (química y biológica).
 - Fenómenos físicoquímicos (ejemplo: precipitación)

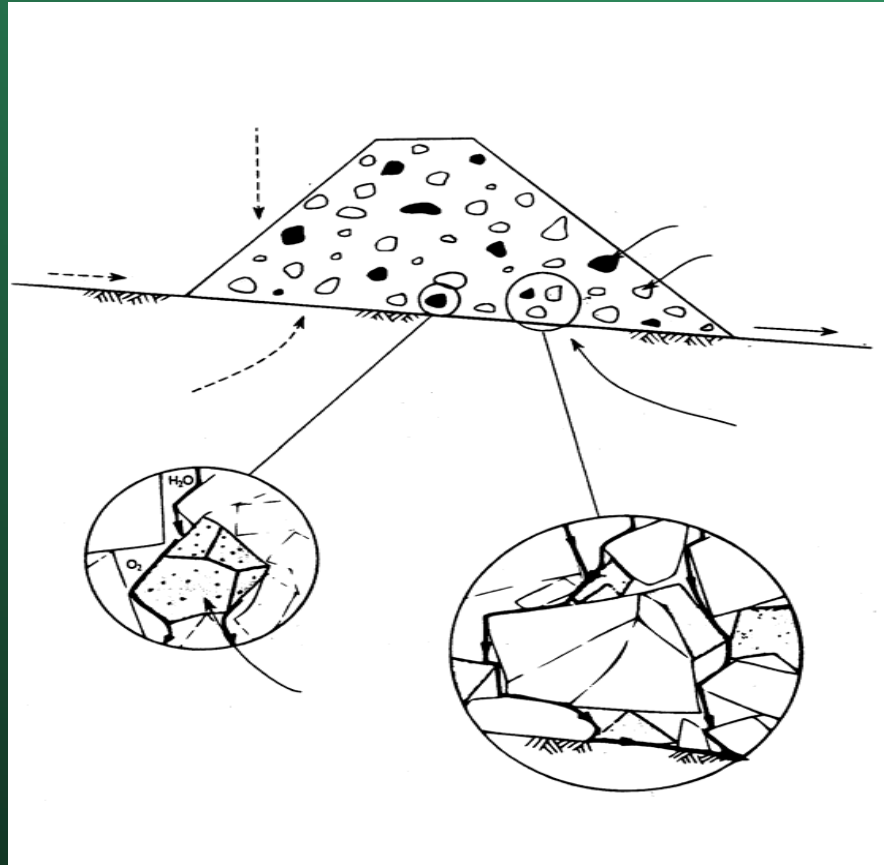
Generación de Aguas Acidas

- La generación de aguas ácidas es el resultado de la oxidación química y biológica de sulfuros metálicos, especialmente piritita o pirrotita, que se encuentran presentes o formando parte de botaderos, relaves, basuras municipales, etc.

Fuentes principales de generación de aguas ácidas

- Botaderos de material estéril ($<0.2\%$ Cu). Actualmente en Chile, se generan más de 3.000.000 ton/día.
- Botaderos de sulfuros de baja ley (0.2- 0.4% Cu)
- Relaves y eventuales derrames de concentrados. En Chile se generan 650.000 ton/día de relaves de flotación.
- Zonas fracturadas (cráter) en superficies de minas subterráneas.
- Grandes rajos de la minería a cielo abierto.

Dinámica del drenaje ácido en el medioambiente



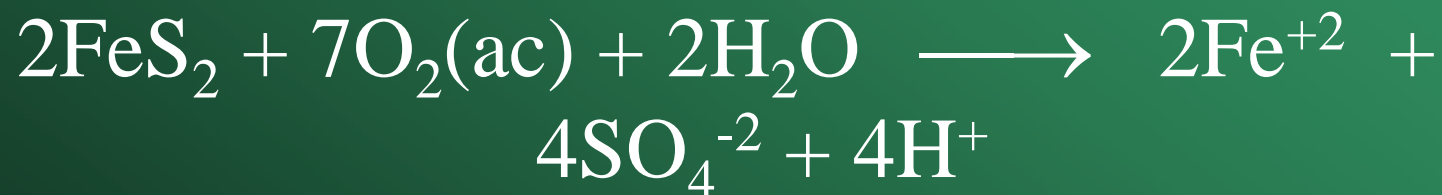
Drenaje Acido de Minas

- Resultado de una serie compleja de reacciones químicas que involucra:
 - Generación de ácido sulfúrico, debido a la oxidación de los sulfuros por acción combinada de agua y oxígeno. Reacciones autocatalíticas y su velocidad es acelerada por actividad bacteriana.

- Consumo del ácido generado por los componentes consumidores, reacciones resultan en la precipitación de sulfato de calcio e hidróxidos metálicos, oxi-hidróxidos y otros compuestos.
- Si la capacidad de consumo de ácido es mas alta que la generación de ácido, es posible que el drenaje sea neutro o alcalino.

Reacciones de Oxidación-Generación de Acido

- La reacción química que da cuenta de la generación de ácido sulfúrico a partir de pirita (sumando ambas reacciones):



- Esta reacción produce acidez.

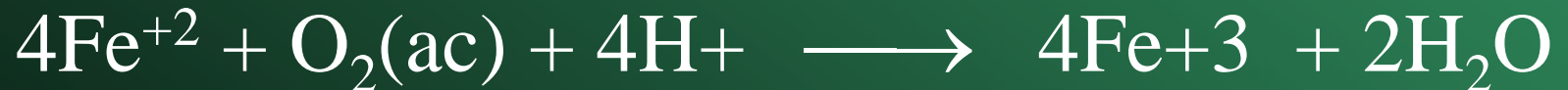
Oxidación de Fe(II)

- Si el potencial de oxidación se mantiene, se producirá la oxidación de Fe(II) a Fe(III), consumiendo parte de la acidez producida.

Reacción espontánea a pH superiores a 3



Reacción catalizada por bacterias



Oxidación de Fe(II)

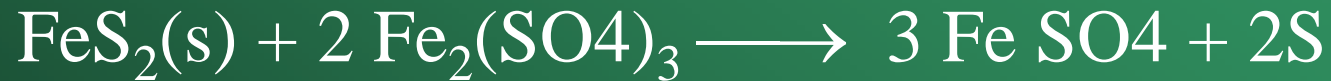
- Bacterias involucradas:
 - Acidithiobacillus ferrooxidans
 - Leptospirillum ferrooxidans
 - Otras especies

- A pH superiores a 3:



Oxidación de Pirita

- Además el Fe(III) oxidará la pirita (mecanismo indirecto) según:



- El Fe(II) resultante será nuevamente oxidado a Fe(III), el que a su vez puede oxidar más pirita (autocatálisis).
- El oxígeno molecular en el agua sirve como el agente oxidante en las reacciones de oxidación. .

Oxidación de la Pirita (II)

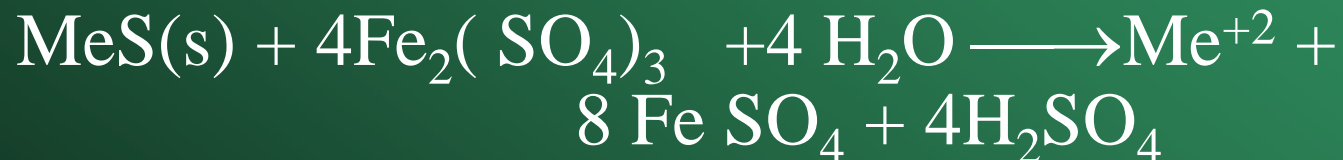
- Azufre elemental puede ser oxidado por bacterias



- Bacterias involucradas:
 - Acidithiobacillus thiooxidans
 - Acidithiobacillus ferrooxidans
 - Otras especies

Oxidación de sulfuros metálicos

- Sulfuros metálicos (MeS), pueden contribuir a la disolución de iones metálicos (Me: Fe, Zn, Cd, Pb, Cu, Ni, etc).



- Las bacterias también pueden catalizar estas reacciones haciéndolas más rápidas.

Hidrólisis de Iones Metálicos

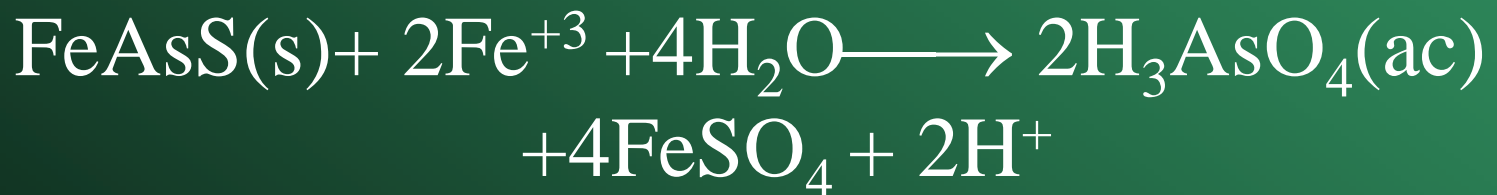
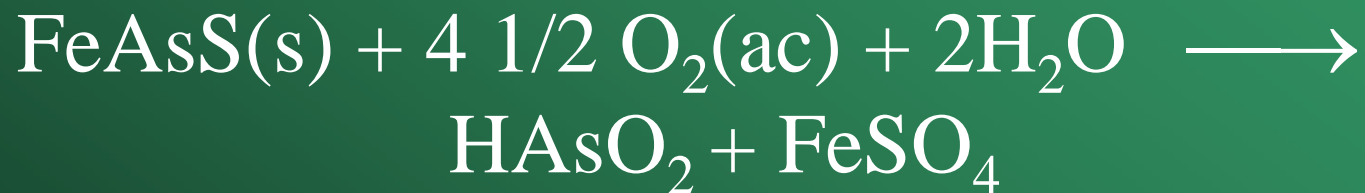
- Los iones metálicos pueden generar acidez protónica, si el Me^{+2} se hidroliza, de acuerdo a:



- Por lo tanto, los iones metálicos pueden producir
 - Iones hidrógeno por hidrólisis (pH superiores, y disminuyendo el pH).
 - Contaminación si se disuelven (pH entre 4.5 a 7)

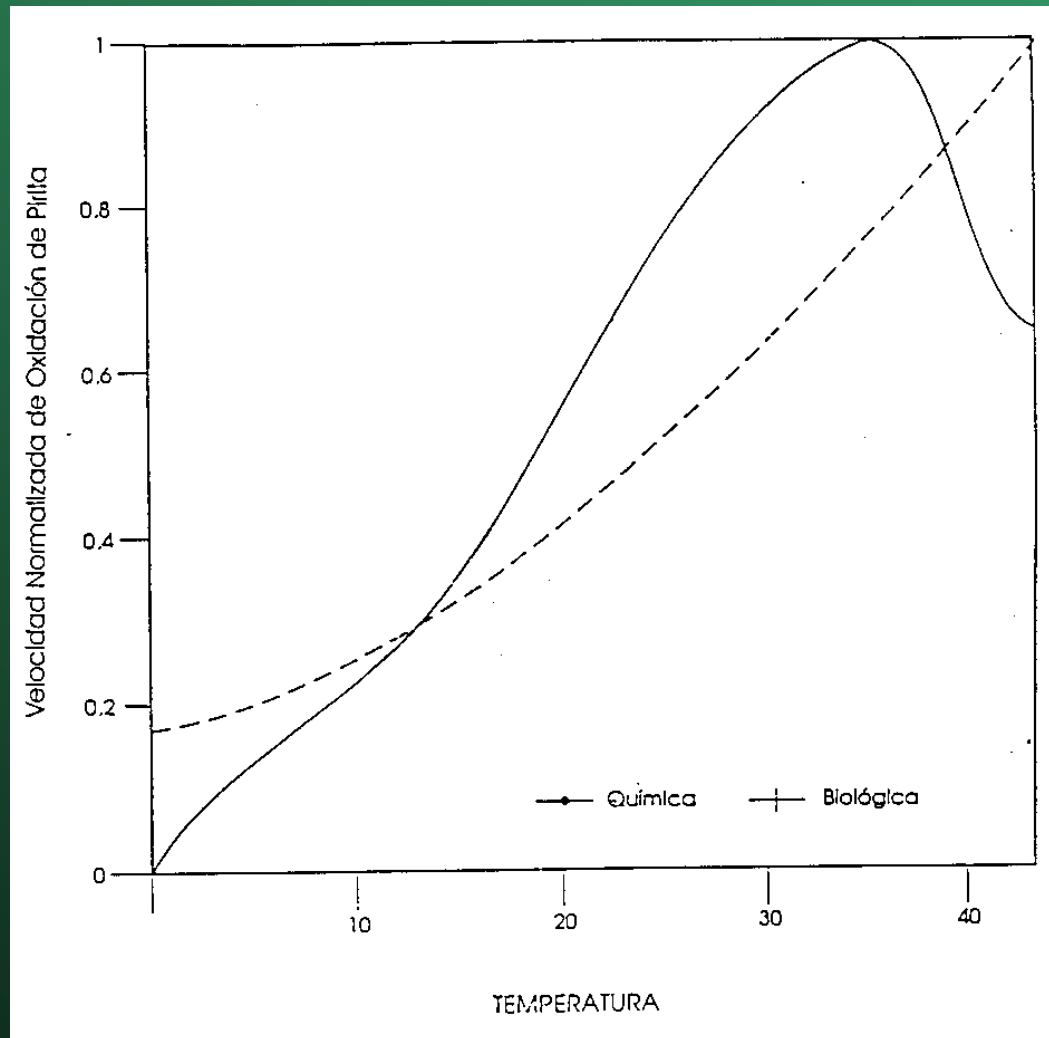
Presencia de Arsenopirita

- Si arsenopirita se encuentra presente se oxidará directa o indirectamente:

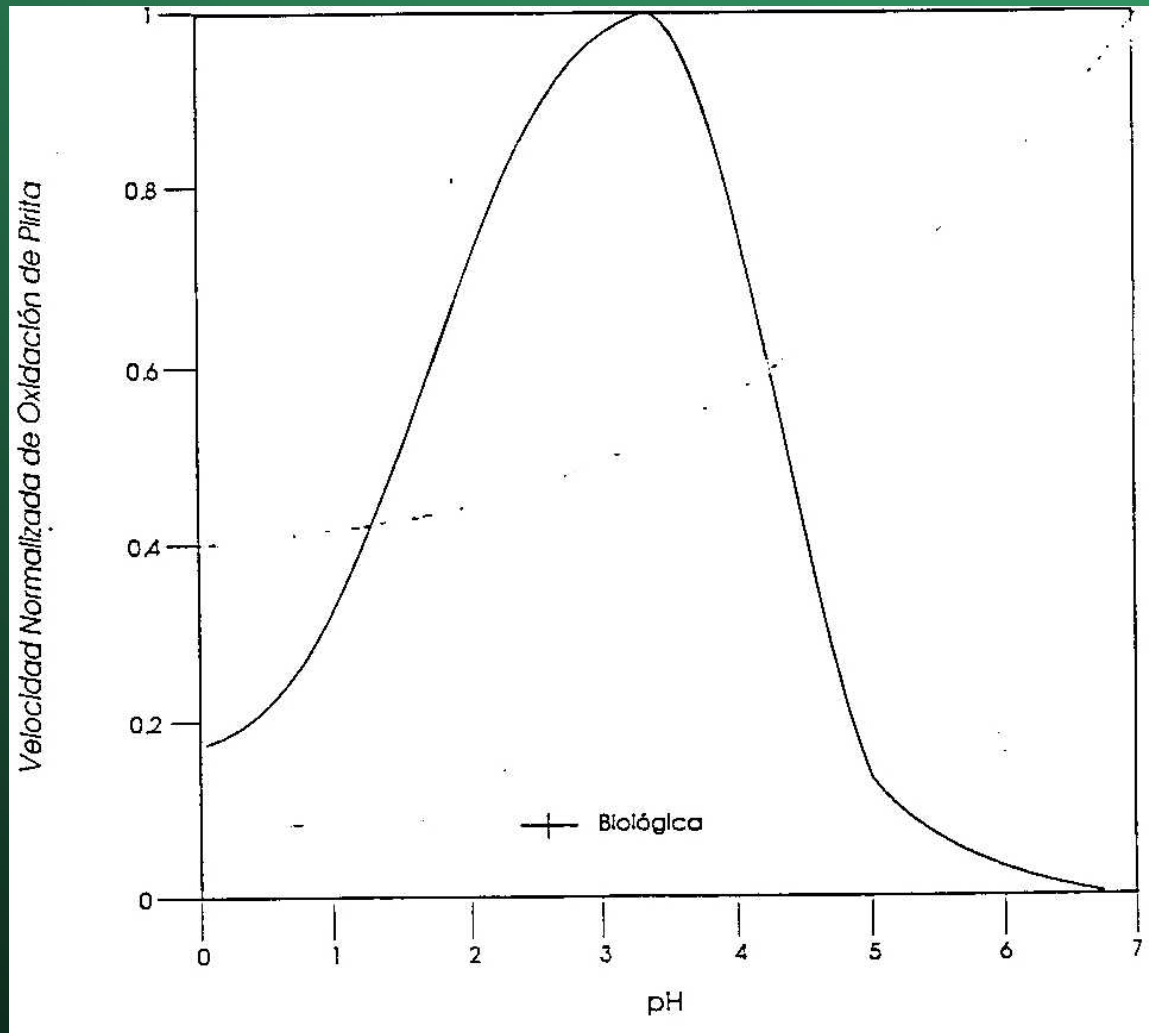


También puede ser un procesos catalizado biológicamente

Efecto de la Temperatura en la Velocidad de Oxidación Biológica y Química de la Pirita



Efecto del pH en la Velocidad de Oxidación Biológica de la Pirita



Reacciones de Neutralización del Acido

- Minerales consumidores de ácido, como carbonatos, usualmente coexisten con los sulfuros. Estos reaccionarán con el ácido neutralizandolo.
- La calcita dará la siguiente reacción:



- El ácido carbónico es inestable y se descompone dando

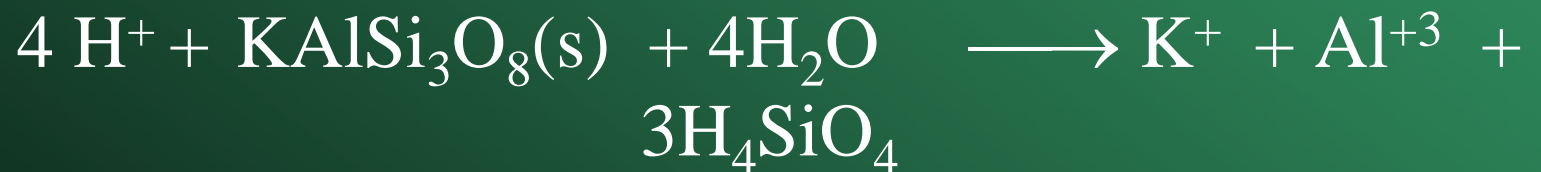


- Las concentraciones de estas especies dependen del pH y las respectivas constantes de acidez del ácido carbónico.

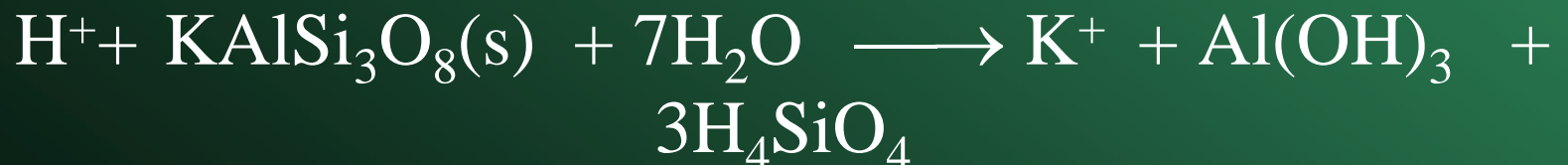
Reacción de Aluminosilicatos

- Los aluminosilicatos, como los K-feldespatos reaccionarán, consumiendo iones hidrógeno, liberando Al^{+3} , K^{+} y ácido silícico (H_4SiO_4).
- A medida que el ácido se consume el pH aumenta y los iones metálicos comienzan a precipitar en forma de hidróxidos, produciendo nuevamente iones hidrógeno.

- A $\text{pH} < 4.5$:



- A $\text{pH} > 6$:



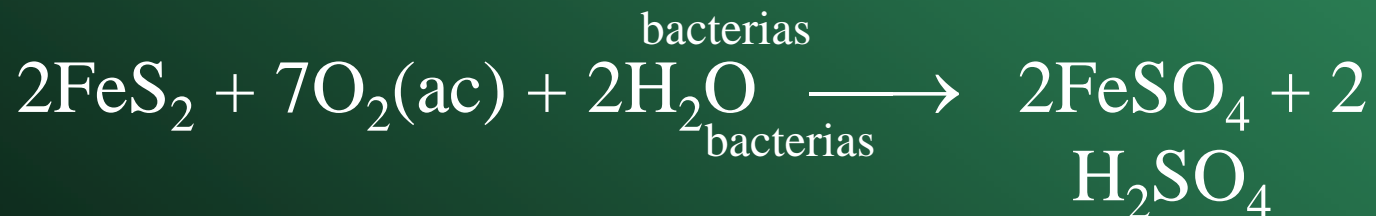
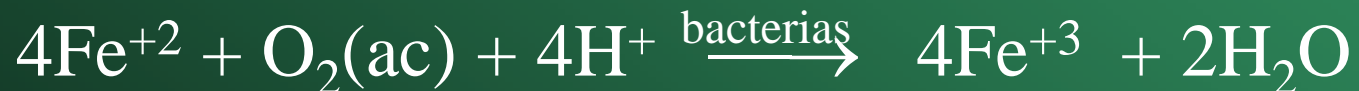
Otras Reacciones

- El Fe(III) puede precipitar a pH superiores a 2 en forma de sulfatos básicos o jarositas.
- Con el tiempo, las características del drenaje pueden cambiar, de ligeramente alcalino hasta casi neutro y finalmente ácido.



Rol de las Bacterias en la Generacion de Aguas Acidas

- Reacciones de oxidación de Fe(II) a Fe(III) pueden ser catalizadas por bacterias.
- Las más importantes son (oxidan los sulfuros metálicos):
 - *Acidithiobacillus ferrooxidans*.
 - *Acidithiobacillus thiooxidans*.
 - *Leptospirillum ferrooxidans* y otras.



Características de otras bacterias

- A pH cercanos a la neutralidad productos intermediarios de la oxidación de sulfuros metálicos (tiosulfato, politionatos o azufre elemental) pueden ser biológicamente oxidados a ácido sulfúrico por **bacterias moderadamente acidofílicas** capaces de oxidar azufre y compuestos reducidos de azufre tales como *Thiobacillus thioparus*, *T. neapolitanus*, *T. novellus* y *Thiomonas intermedia*.

- Se ha determinado y cuantificado *A. ferrooxidans* en relaves con pH superiores a 4 . A pH cercanos a 7 es posible encontrar bacterias capaces de oxidar Fe(II) en medios con bajas concentraciones de compuestos orgánicos, como especies de *Gallionella* y *Leptothrix*.
- Se ha demostrado la presencia de otras bacterias hierrooxidantes a pH neutro, en medios con muy bajas concentraciones de oxígeno, bacterias que utilizan CO₂ del ambiente y son microaerofílicas.

Temperatura de Desarrollo de Bacterias

- Todas estas bacterias pueden desarrollarse a temperaturas entre 10 y 35°C.
- A temperaturas superiores a 45° C se han encontrado especies capaces de generar ión férrico y ácido sulfúrico. Tales como:
 - *Acidithiobacillus caldus*
 - *Sulfobacillus thermosulfidooxidans* entre otras.

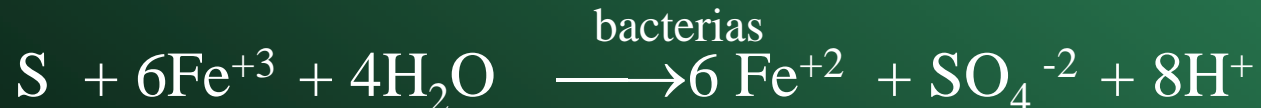
Actividad Catalítica de las Bacterias

(Acidithiobacillus ferrooxidans)

- Se realiza en condiciones aeróbicas. El oxígeno es el oxidante final de Fe(II) y/o de azufre reducido.
- También se ha descrito la oxidación de minerales sulfurados por estas especies en condiciones anaeróbicas. Utilizando Fe(III) en lugar de oxígeno como oxidante final de los sulfuros.



Mecanismo posible



Importancia de la Actividad Bacteriana

- Es importante desde el punto de vista ambiental, porque una vez que el relave comienza a ser colonizado las bacterias, la acidificación irá aumentando lentamente hasta cambiar el pH.
- El sulfato férrico producido, junto con el ácido sulfúrico, es un poderoso agente oxidante capaz de causar la disolución de una serie de sulfuros metálicos, liberando iones (Cu^{+2} , Zn^{+2} , Pb^{+2} y Cd^{+2}) que pueden causar contaminación de aguas subterráneas.

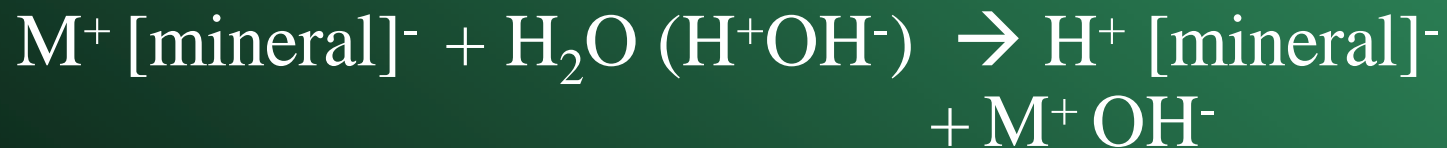
Bacterias y hongos quimio-organotróficos

- También pueden contribuir a la movilización de metales, pero son menos efectivos en movilización que las bacterias quimiolitotróficas.
- Pueden disolver iones metálicos por la acción de ácidos orgánicos generados por hongos y bacterias heterotróficos.
 - Caso: disolución de aluminosilicatos insolubles mediante ácido cítrico, oxálico, tartárico, etc., producidos por especies de hongos *Aspergillus* y *Penicillium* o bacterias del género *Bacillus*.

Reacciones con Bacterias y Hongos



- Los ácidos orgánicos pueden solubilizar los silicatos, generando óxidos de aluminio y sílice
- También se producen complejos solubles (quelatos) entre los iones metálicos presentes en estos silicatos y los iones orgánicos.



Disolución de iones y acidez de un mineral de Cu y Ni de un Relave

Condiciones	Material	Cambio pH	Cu	Ni
			[mg/l]	[mg/l]
En presencia de T. Ferrooxidans	Mineral	7 - 5	8	190
	Relave	7 - 4	300	400
Estéril	Mineral	7.5 - 7.1	-	3
	Relave	7.2 - 6.5	2	30

Experimento en Matraces: 1 mes

Características del Agua Acida de Minas

- Valores de pH por debajo de 7 hasta 1.5
- Alcalinidad decreciente y acidez creciente
- Concentraciones elevadas de sulfato
- Concentraciones elevadas de metales (disueltos o totales)
- Concentraciones elevadas de sólidos disueltos totales

Tabla 2. Efectos de toxicidad de algunos metales pesados sobre la flora y la fauna

Metales pesados	Efectos de toxicidad sobre flora y fauna
Arsénico	Extremadamente tóxico y cancerígeno. La captación de As por las plantas no es muy grande normalmente, con excepción de los rábanos y pastos o hierbas lo acumulan más activamente.
Cadmio	Extremadamente tóxico para plantas y animales. No tiene una función biológica esencial. Algunos vegetales tales como espinaca, y lechuga que crecen en suelos contaminados con cadmio pueden acumular altas concentraciones. La captación de cadmio es especialmente alta en suelos ácidos.
Cobre	Su toxicidad es más bien baja, por ser un micronutriente esencial para las plantas y animales, pero el exceso provoca la disminución del crecimiento en las raíces y el follaje se pone amarillo y se reduce su crecimiento. Altas dosis pueden llegar a ser tóxicas, en los animales el cobre se almacena en el hígado.
Molibdeno	Es poco común entre los nutrientes de plantas. Afecta el metabolismo del nitrógeno en las plantas y los altos niveles en las hierbas pueden causar molibdenosis
Antimonio	A pesar de no ser esencial para las plantas, tiene una movilidad moderada. Es fácilmente absorbido por raíces y experimenta acumulación en los suelos.
Mercurio	Medianamente tóxico. Se tiende a concentrar en las capas orgánicas más cercanas a la superficie del suelo, especialmente en suelos de bajo pH. La fitotoxicidad es baja y las raíces sirven como una barrera para la captación de Hg.
Plomo	Para las plantas parece poco tóxico pues no lo absorben fácilmente. Sin embargo, en los animales puede provocar graves trastornos como permeabilidad de membranas, en la sangre los eritrocitos son más frágiles y anormales.
Zinc	Es también un elemento esencial para las plantas y animales por su rol en diversas enzimas. Altas concentraciones de Zn en el suelo, reducen la producción de plantas y produce clorosis férrica en ellas.

AGUAS ACIDAS EN CHILE . RÍO ESTRECHO SE JUNTA CON Q. BARREALES (PASCUA-LAMA).



AGUAS ACIDAS EN CHILE. RÍO MALO SE JUNTA CON RÍO LAGUNA. EL INDIO



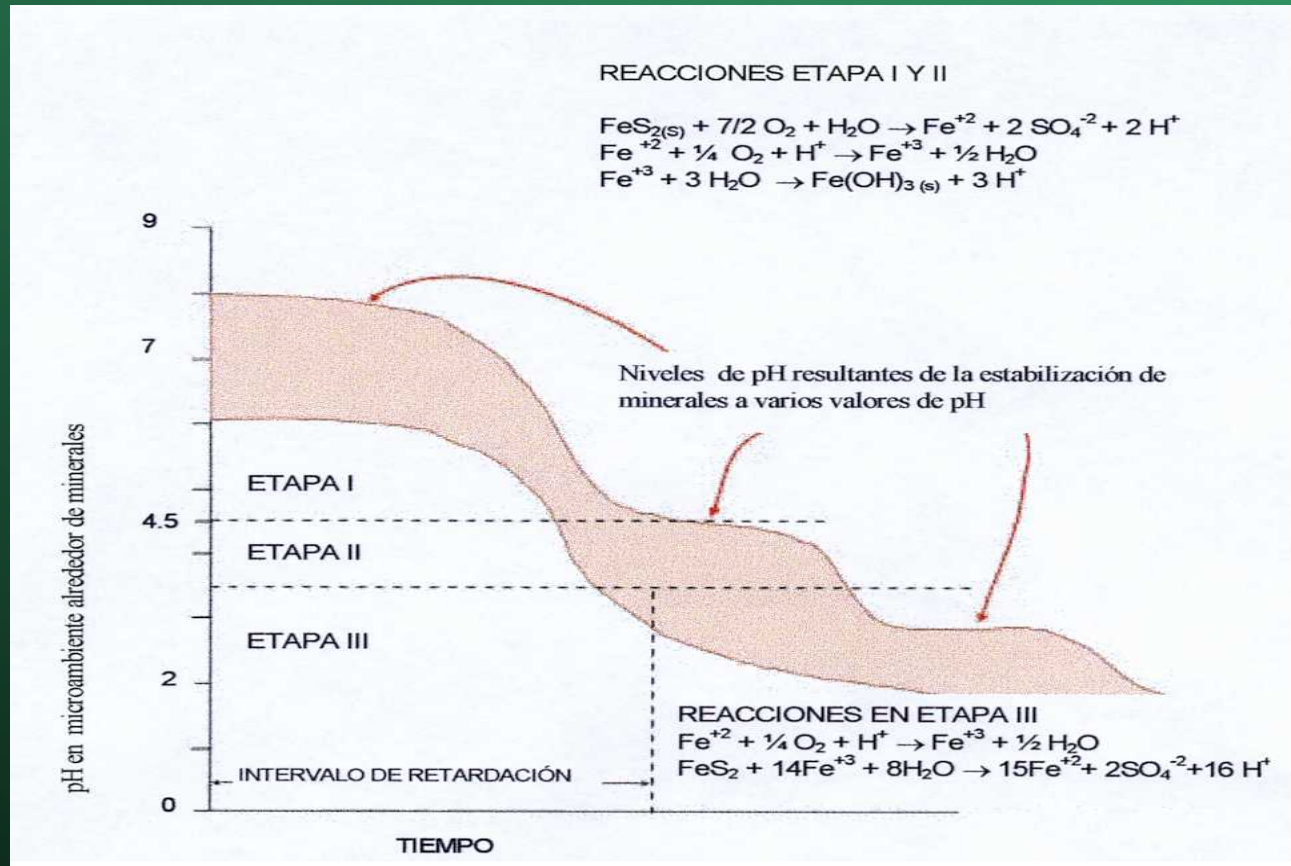
DRENAJE ACIDO DE UNA REGIÓN DE CARBÓN BITUMINOSO



Etapas en el Desarrollo del Agua Acida de Minas

- El drenaje ácido de minas se observa como un proceso en tres etapas, definidas por el pH del agua en el microambiente de los minerales sulfurados:
 - Etapa I, se genera acidez y rápidamente se neutraliza en las etapas iniciales. El drenaje de agua es casi neutro
 - Etapa II, continúa la generación de ácido y se agotan los minerales carbonatados, el pH del agua disminuye y el proceso se encamina hacia su segunda etapa. Bajo pH 4.5 ocurren reacciones de oxidación (químicas y biológicas).
 - Etapa III, a medida que los minerales alcalinos se consumen o recubren o se produce acidez a mayor velocidad que

Etapas en la Generación de AA



ETAPA I

Se genera acidez y rápidamente se neutraliza en las etapas iniciales cuando la roca que contiene minerales sulfurados es expuesta al oxígeno y al agua. El drenaje de agua es casi neutro.

Es fundamentalmente un período de oxidación química. El oxígeno es el oxidante principal, al producir sulfato y acidez a partir de la oxidación de los minerales sulfurados.

Los minerales carbonatados, como la calcita (CaCO_3) presente en la roca, neutralizan esta acidez y mantienen condiciones que van de neutras a alcalinas ($\text{pH} > 7$) en el agua que fluye desde la roca.

ETAPA I

La oxidación química del hierro ferroso es rápida a un pH igual o superior a 7 y el hierro férrico se precipita de la solución como un hidróxido.

La velocidad de oxidación química de la piritita es relativamente baja, comparada con las etapas posteriores de oxidación, ya que el hierro férrico no contribuye como oxidante.

En esta etapa, el agua de drenaje se caracteriza generalmente por niveles elevados de sulfato, con pH cercano al neutro.

ETAPA II

A medida que continúa la generación de ácido y se agotan o se vuelven inaccesibles los minerales carbonatados, el pH del agua disminuye y el proceso se encamina hacia su segunda etapa. Cuando el pH del microambiente disminuye por debajo de 4,5 ocurren reacciones de oxidación tanto químicas como biológicas.

A medida que la velocidad de generación de ácido se acelera en las etapas II y III, el pH disminuye progresiva y gradualmente.

Los niveles de pH relativamente constantes representan la disolución de un mineral neutralizante que se vuelve soluble a ese nivel de pH.

ETAPA II

Si la oxidación continúa hasta que se haya agotado todo el potencial de neutralización, se presentarán valores de pH alrededor de 2.5.

A estos pH el Fe(III) no precipitará como hidróxido y por lo tanto se mantendrá en solución, actuando en las reacciones de oxidación indirecta.

ETAPA III

A medida que los minerales alcalinos se consumen o recubren, o bien, se produce acidez a mayor velocidad que alcalinidad, el pH se vuelve ácido.

Las reacciones dominantes se transforman de oxidación química a principalmente oxidación biológicamente catalizada. De las reacciones de oxidación sulfurosa, se produce hierro ferroso, que se oxida biológicamente y se convierte en hierro férrico. Este, a su vez, reemplaza el oxígeno como el oxidante principal.

ETAPA III

En esta etapa, la velocidad de oxidación es considerablemente más rápida que en la Etapa I.

El descenso del pH incrementa la velocidad de oxidación con un aumento de velocidades de 10 a un millón de veces más que aquéllas generadas por oxidación química.

En esta etapa, el agua de drenaje es generalmente ácida, caracterizada por sulfatos y metales disueltos en concentraciones elevadas. El hierro disuelto se presenta como hierro ferroso y férrico

ETAPA III

En algún momento en el futuro, décadas y – posiblemente- siglos después del inicio de la generación de estos ácidos, la velocidad disminuirá con la oxidación completa de los sulfuros más reactivos y el pH se incrementará hasta que la roca se torne sólo ligeramente reactiva y el pH del agua de drenaje no sea afectado.

El tiempo para cada etapa sucesiva puede variar de un período de días a cientos de años, dependiendo de los factores que controlen la generación de ácido.