

# Introducción a la Química de la Estabilidad Química

Leandro Herrera, Ph.D.

Curso IQ5423-1 Estabilidad Química de Depósitos de Relaves  
Departamento de Ingeniería Química, Biotecnología y Materiales  
Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas  
Universidad de Chile

Bases

MEND Report 1.20.1, 2009

GARD Guide, Version 1.0, 2014

Ley 20551: Regula el cierre de faenas e instalaciones mineras, 2011

DS 248, Reglamento para la Aprobación de proyectos de diseño, construcción, operación y cierre de los depósitos de relaves, 2007

# Definición de Estabilidad Química

- Ley 20551: Regula el cierre de faenas e instalaciones mineras
- Artículo 3°; letra h).
- Estabilidad Química: Situación de control en agua, en aire y en suelo de las características químicas que presentan los materiales contenidos en las obras o depósitos de una faena minera, **cuyo fin es evitar, prevenir o eliminar, si fuere necesario, la reacción química que causa acidez**, evitando el contacto del agua con los **residuos generadores de ácidos** que se encuentren en obras y depósitos masivos mineros, tales como depósitos de relaves, botaderos, depósitos de estériles y rípios de lixiviación.
- Es sólo generación de ácido y regula que se deba evitar contacto con el agua.

## Legislación Aplicable

- ley 19.300 : Ley de bases del medio ambiente y sus modificaciones que regulan el sistema de evaluación de impacto ambiental para la obtención de la Resolución de Calificación Ambiental
- Ley 20.551: Regula el Cierre de Faenas e Instalaciones Mineras
- DS248: Reglamento para la aprobación de proyectos de diseño, construcción, operación y cierre de los depósitos de relaves
- Las varias modificaciones de estos tres textos

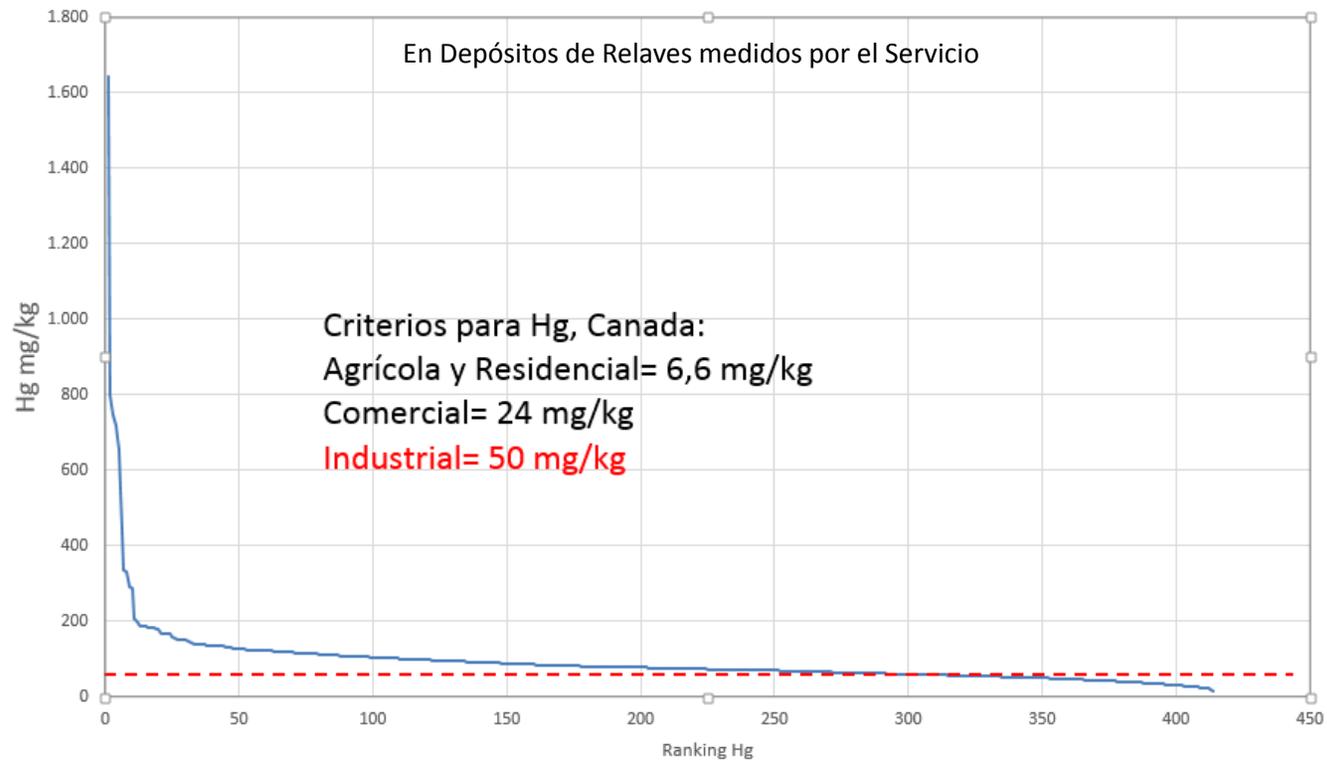
DS248: *Reglamento para la aprobación de proyectos de diseño, construcción, operación y cierre de los depósitos de relaves*

- Artículo 5 “El *Proyecto de Deposito de Relaves*: Contiene (...) ingeniería que (...) incluye procedimientos de operación y los métodos y obras consideradas para **garantizar la estabilidad física y química** del deposito (...)”
- Artículo 14 “**i**) (...)que incluyan: (...) sistema de purificación de aguas claras, si es necesario; Construcción de vertederos de emergencia; Construcción de canales de desvío de aguas lluvias, y Construcción de canal (...)”
- Artículo 14 “**l**) (...)Sistema de impermeabilización del fondo de la cubeta y su sistema de captación de las infiltraciones, si se requiere. y su disposición final; Canales perimetrales para la contención de escorrentías (...)”

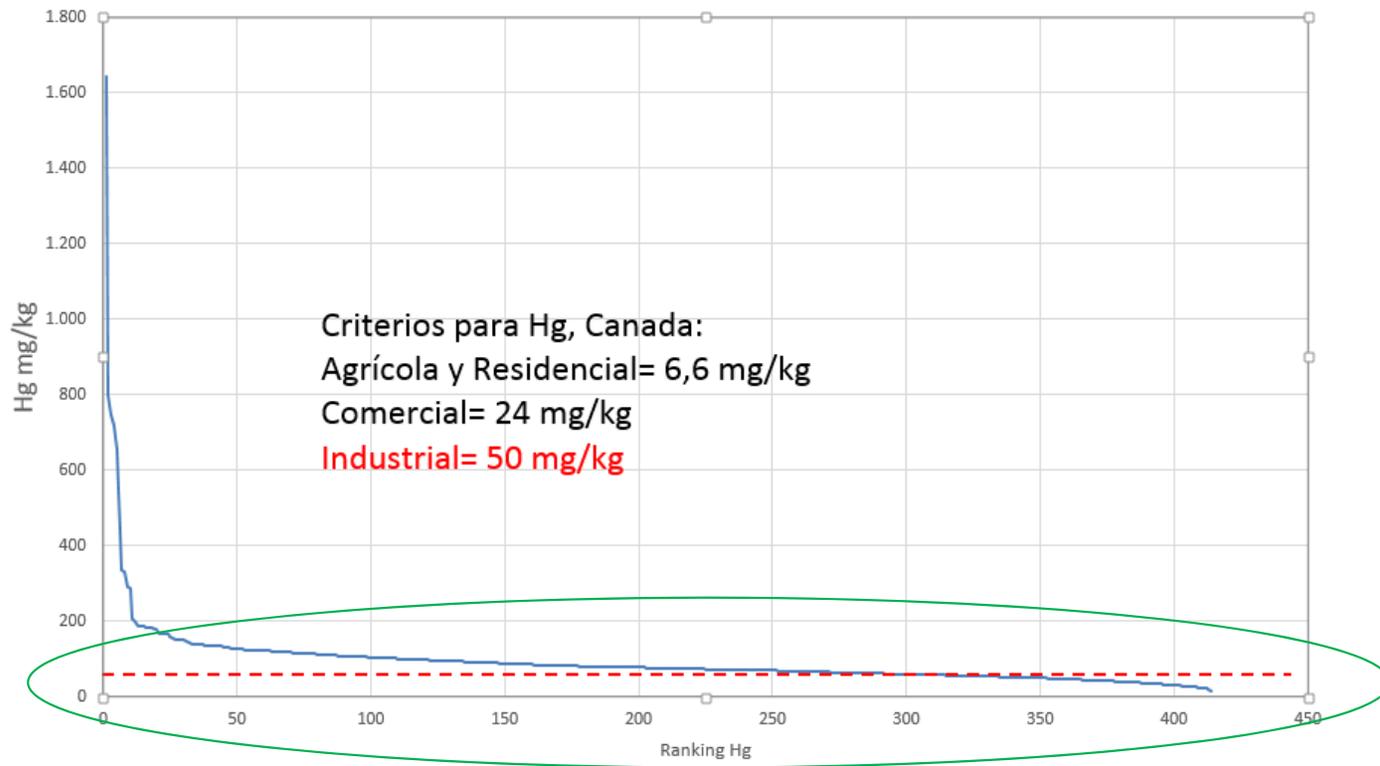
# Ley 20.551: Regula el Cierre de Faenas e Instalaciones Mineras

- TÍTULO I; Disposiciones Generales
- Artículo 3°.- Definiciones. Para los efectos de esta ley y su reglamento, se entenderá por:
  - h) *Estabilidad Química*: Situación de control en agua, en aire y en suelo de las características químicas que presentan los materiales contenidos en las obras o depósitos de una faena minera, cuyo fin es **evitar, prevenir o eliminar**, si fuere necesario, **la reacción química que causa acidez**, evitando el contacto del agua con los residuos generadores de ácidos que se encuentren en obras y depósitos masivos mineros, tales como depósitos de relaves, botaderos, depósitos de estériles y ripios de lixiviación.

## Contenido de Mercurio



### Contenido de Mercurio

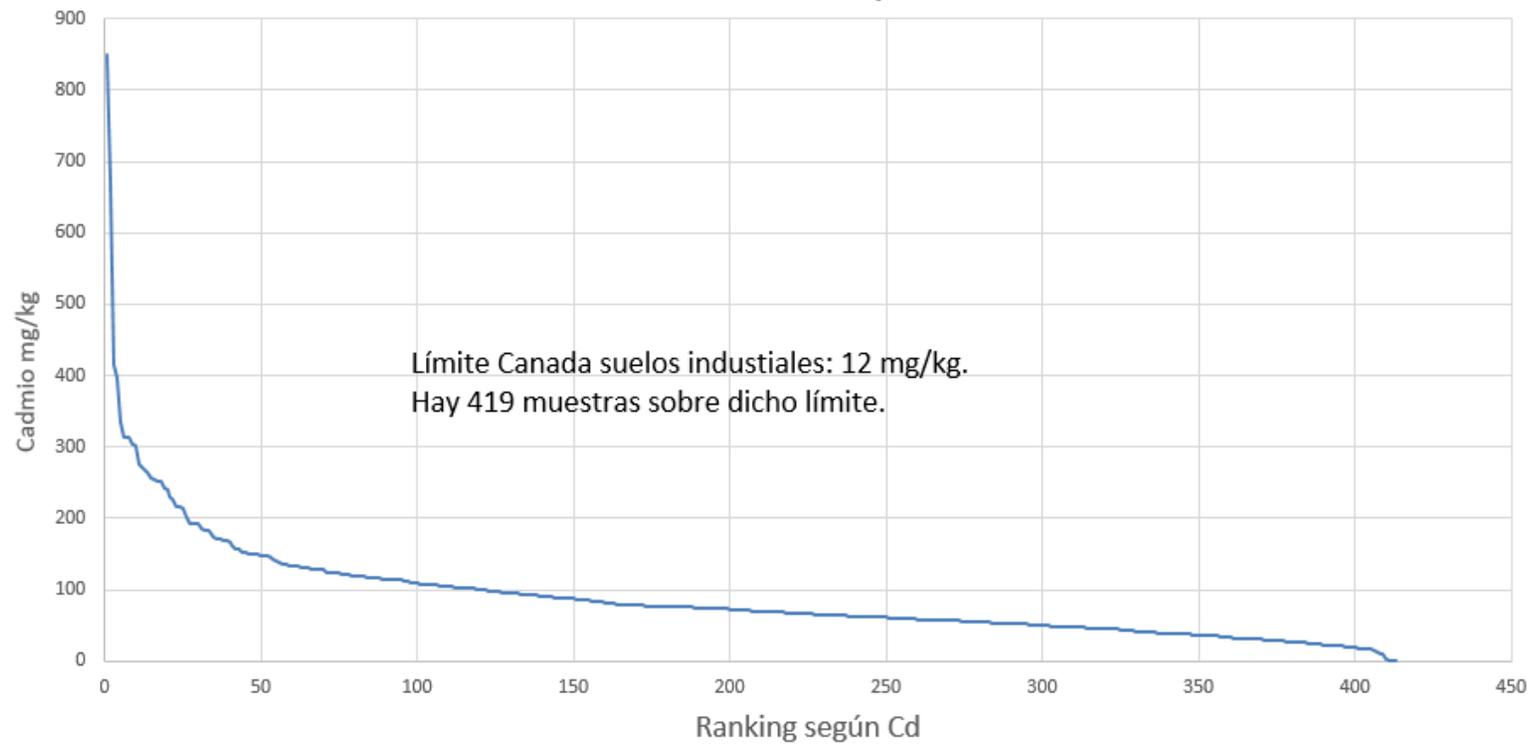


Para muestras con Hg menor que 200 mg/kg

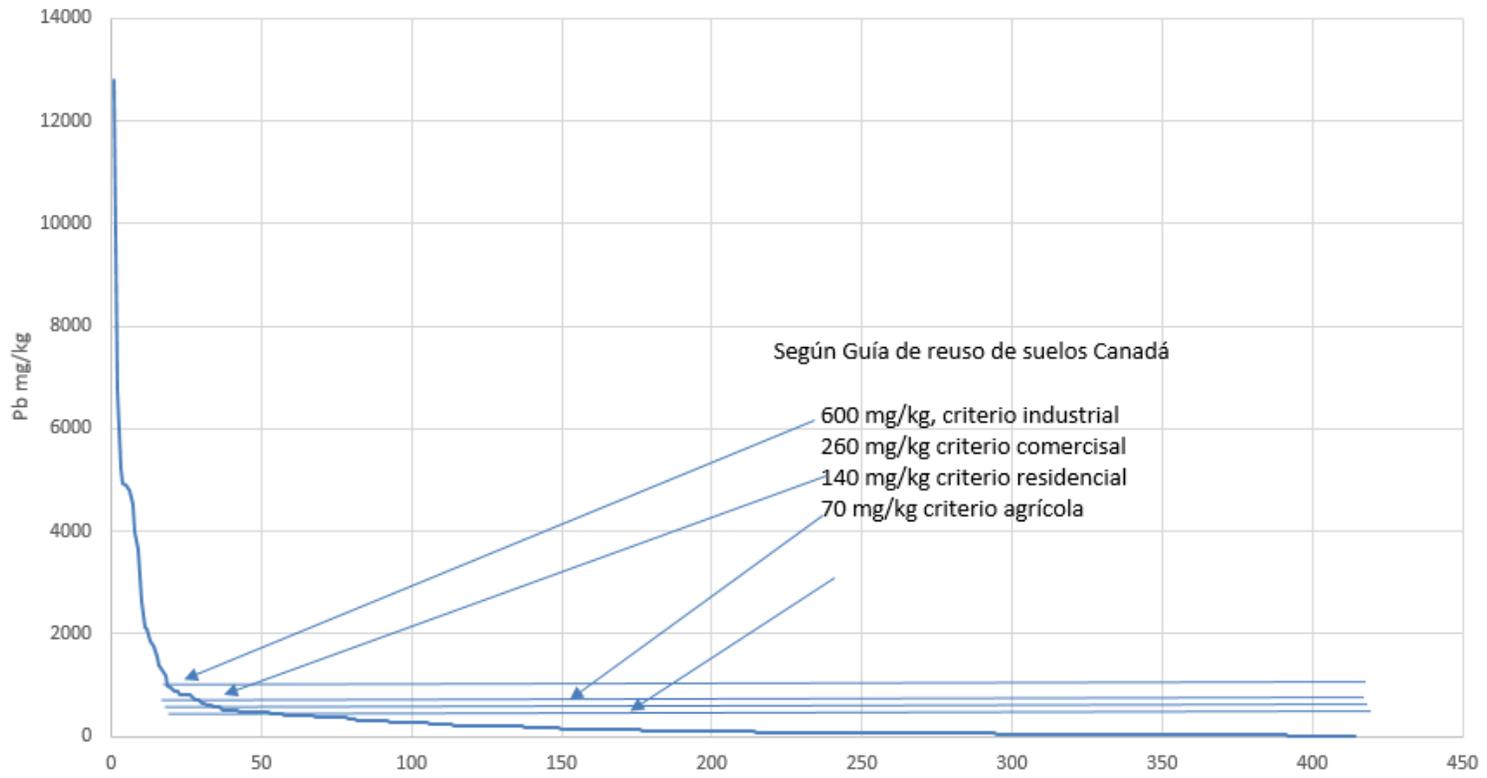


Hay 350 Depósitos que tienen más que 50 mg/kg de Hg

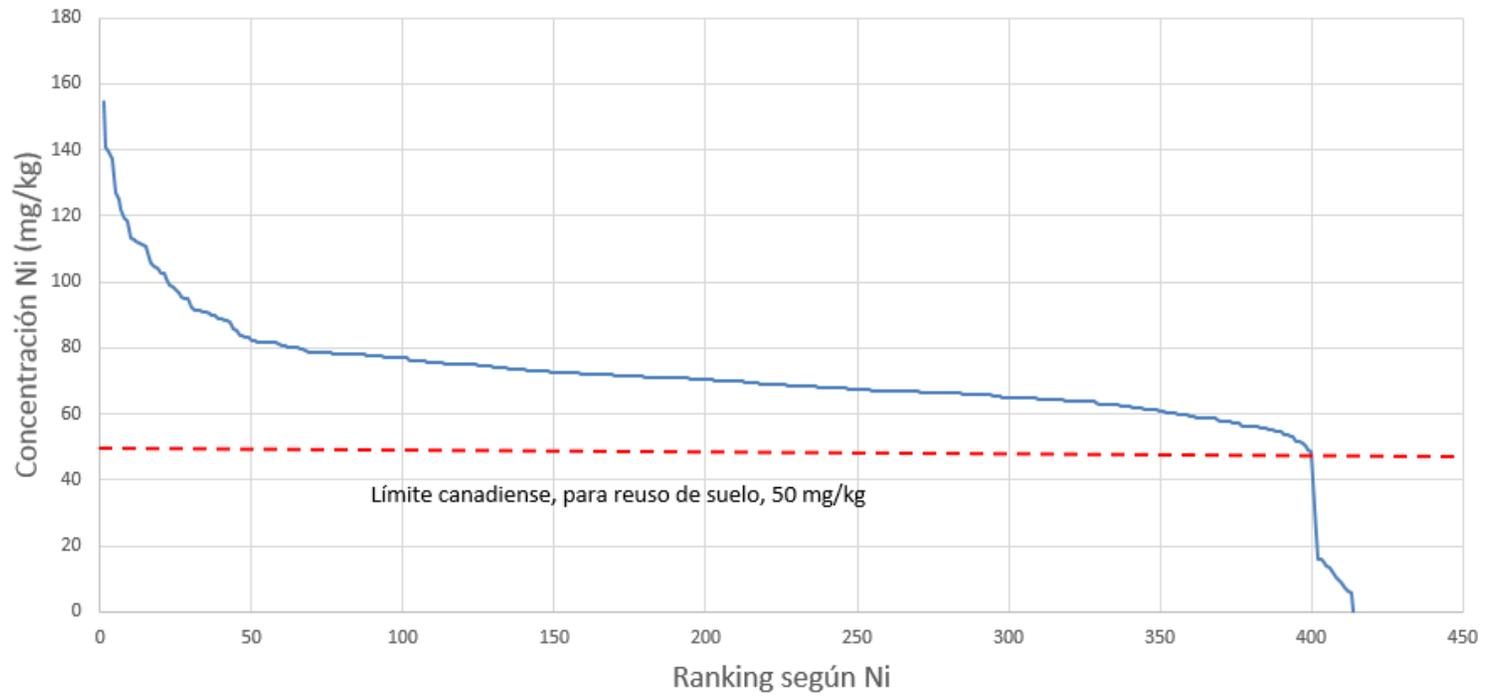
## Cadmio en Depósitos de Relave



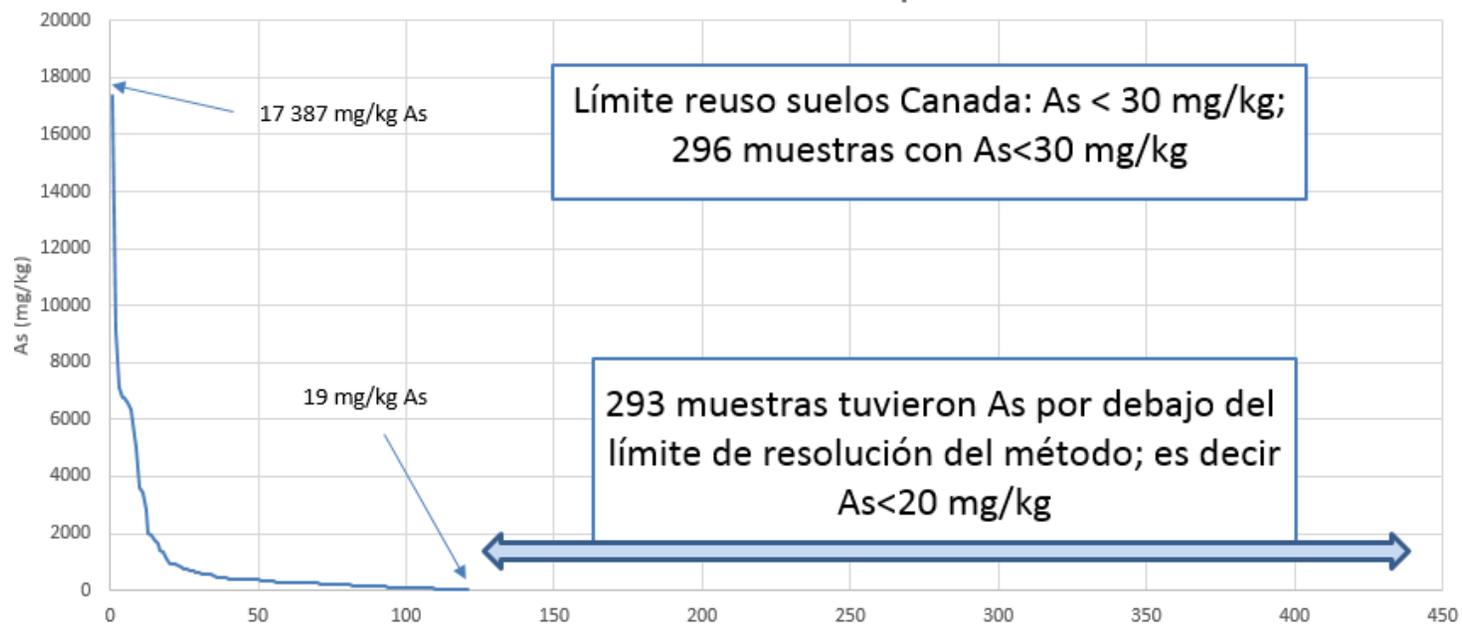
### Plomo en Depósitos de relaves



## Concentración de níquel en Depósitos de Relaves

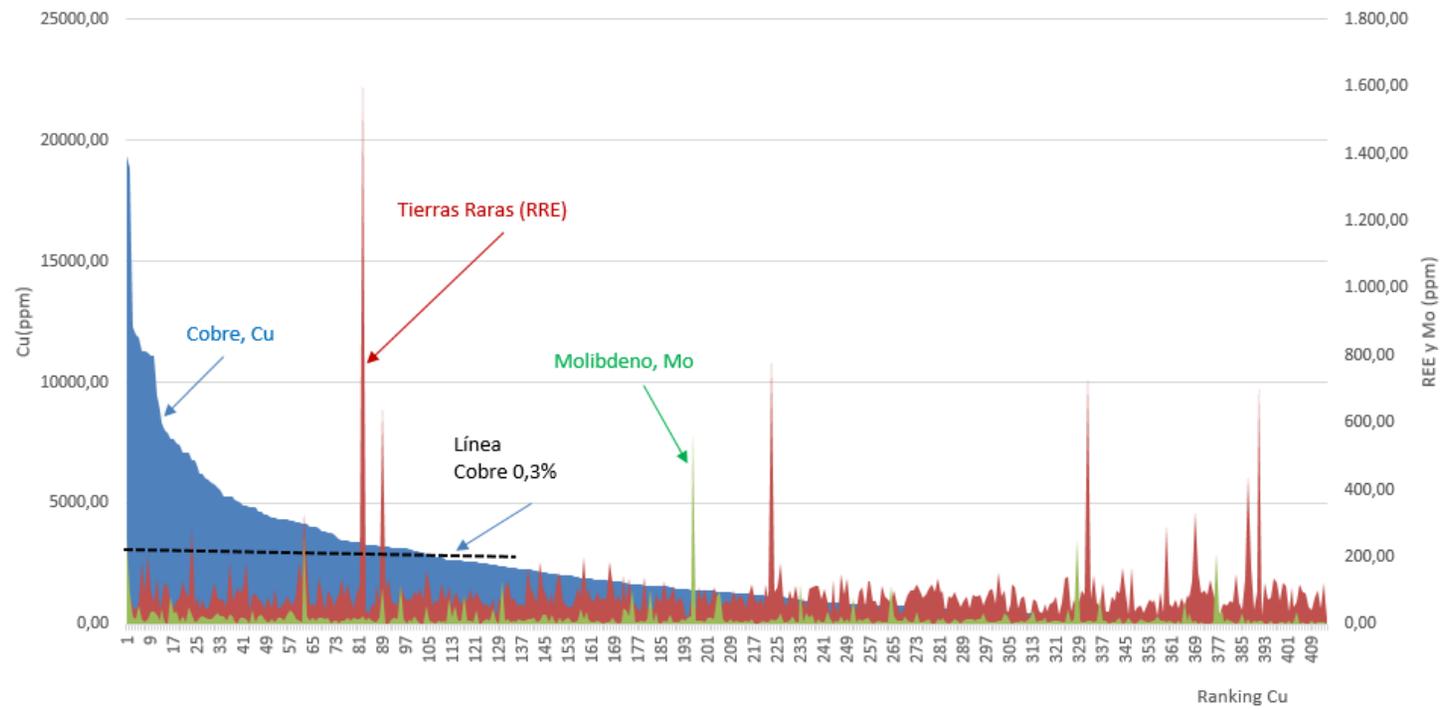


## Concentración de arsénico en Depósitos de Relaves



### Valores de Cu, RRE y Mo, según concentración decreciente de Cobre

#### En Depósitos de Relaves medidos por el Servicio



# Gestión de la Estabilidad Química:

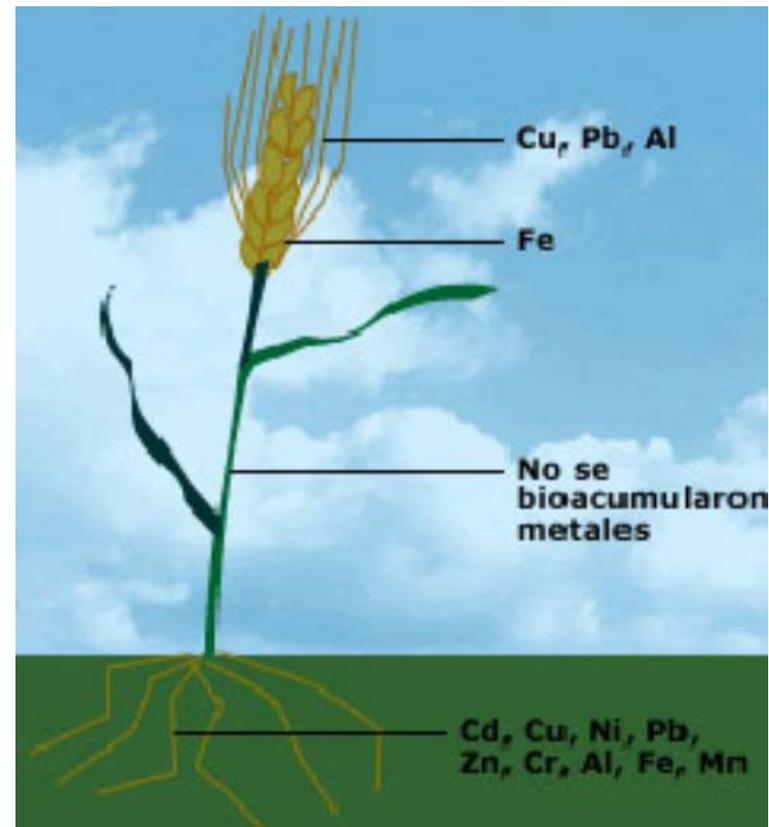
gestión del riesgo de generación de drenaje ácido

Exploración	Evaluación	Diseño	Operación	Cierre	Post-Cierre
Regulaciones Corporativas y Contexto Comunitario (licencia social)					
Entorno Social, Ambiental y Económico (sustentabilidad)					
Gestión de la Estabilidad Química					
Gestión Ambiental de la Mina					

La gestión de la estabilidad química tiene lugar a lo largo de todo el proyecto minero, desde la exploración hasta muchos años después del cierre de faena

No es sólo la acidez, naturalmente, sino la Movilización de metales lixiviados, desde el Depósito de Relaves hacia el ecosistema

- El problema no es solamente el ácido
- El ácido migra en el depósito, lixiviando metales que quedan disueltos
- Los metales interactúan en el ecosistema y se “bioacumulan” en las plantas y microorganismos del suelo
- Los metales circulan en los diversos niveles tróficos y pueden llegar, en general, hasta los seres humanos



## EFFECTOS TÓXICOS

METALES MAYOR USO INDUSTRIAL	DIGESTIVO	RESPIRATORIO	SNC	SCV	HIGADO	PIEL	SANGRE	RIÑÓN	HUESO
ALUMINIO		•	•						
ARSÉNICO	•	•	•		•	•	•		
CADMIO	•	•							
CROMO-VI		•							
HIERRO	•	•							
PLOMO	•								
MANGANESO		•							
MERCURIO		•							
NÍQUEL		•							
SELENIO		•							

Acumulación de DDT en la cadena alimenticia en un lago de California.

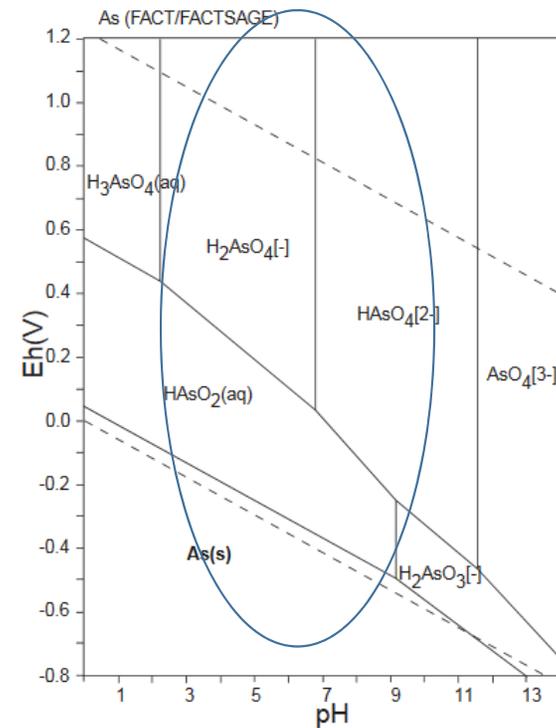
Agente	DDT (ppm)	Concentración
Agua	0,00005	1
Plankton	0,04	800
Mino (pez)	0,094	18.800
Pejerrey	1,33	26.600
Carpa (pez)	3,91	78.200
Gaviota	6,00	120.000
Pato	22,80	460.000

## “Evitar, Prevenir o Eliminar la reacción química que causa acidez”

- La acidez implica la pérdida de valor de las aguas y tierras
- La neutralización de un efluente ácido de mina no elimina los metales disueltos, de modo que es más importante **prevenir** la formación de ácido que intentar la remediación posterior
- En Chile, el Departamento de Depósitos de Relaves del SERNAGEOMIN está mandatado a asesorar técnicamente en el manejo de la estabilidad física y química de los relaves

# Estabilidad química, por ejemplo: arsénico

- Se debe impedir (prevenir) la generación de ácido en los depósitos, por ejemplo si contiene Arsénico
- La generación de ácido implica la concomitante lixiviación de metales y metaloides del Depósito, a partir de minerales insolubles
- El arsénico, una vez lixiviado, permanecerá en solución a pH 7 (y potenciales oxidantes en equilibrio con la atmosfera)
- El diagrama simplificado (especies “puras”) muestra la solubilidad a pH neutro o ligeramente alcalino



# Impacto en fase líquida

- Los Depósitos pueden infiltrar a las napas o a cauces superficiales
- Dicha infiltración podría ser ácida, a partir de sulfuros de metales, en oxidación acuosa
- Una gran diversidad de sulfuros de metales y metaloides se lixivian (disuelven) en presencia de ácido
- Las aguas de un depósito de relaves contienen, al menos en trazas, todos los metales y metaloides que existen en los minerales originales del relave
- Al elevar posteriormente el pH (mitigación o neutralización) **permanecen en solución** los metaloides As, Se y Sb, además de otros metales en traza (Cu, Cd, Cr, Mn, Pb, Mo, Zn, etc.) que resultan tóxicos

## Características Geoquímicas: ejemplo

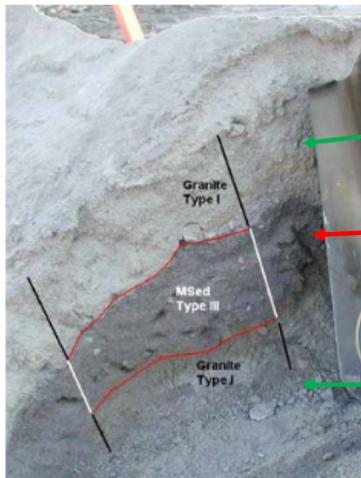
- Debe considerar la composición geoquímica y mineralógica de los Depósitos de Relaves actuales, abandonados o en operación
- Información importante para evaluar **alternativas** al cierre (Desarrollo de minería secundaria, Reorganización de contenidos del depósito, Encapsulación de sectores generadores de ácido, etc.)
- POR EJEMPLO: En una mina canadiense (Diavik) se clasificó el relave según sulfuro total, como azufre, S:
  - Por sobre 0,08% era generador potencial de ácido (2,41 kg CaCO<sub>3</sub>/ton)
  - Entre 0,02 y 0,08% era de potencial incierto (0,62 a 2,41 kg CaCO<sub>3</sub>/ton)
  - Bajo 0,02% no era generador de ácido (0,62 kg CaCO<sub>3</sub>/ton)
- Luego, se pudo organizar la depositación del relave, sectorizando para minimizar la generación de ácido.

- Waste rock segregated base

Type I	< 0.04 wt. % S
Type II	0.04 – 0.08 wt. % S
Type III	>0.08 wt. % S

## Deposito en celdas según capacidad ácida

Método citado como “encapsulación”



No generador de ácido (tipo I)

Generador de ácido (tipo III)

No generador de ácido (tipo I)

# Soluciones conocidas, técnicamente muy diversas

ver, por ejemplo, capítulo 6 GARD Guide o capítulo 5 Guía Metodológica SERNAGEOMIN

- Múltiples soluciones en el mundo
- Las que han operado mejor son las preventivas
- Alternativamente, los costos de remediación suelen ser estratosféricos (notando que no es sólo neutralización, sino también remoción de metales)
- Chile deberá adoptar soluciones tanto para nuevos proyectos (ya que se incrementará la extracción al año 2035) como para depósitos establecidos

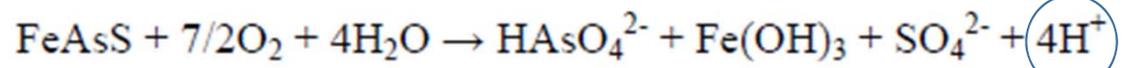
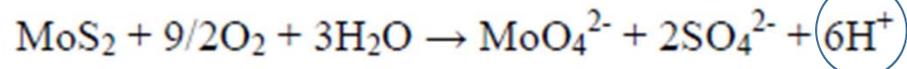
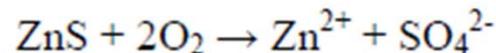
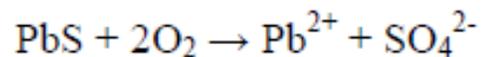
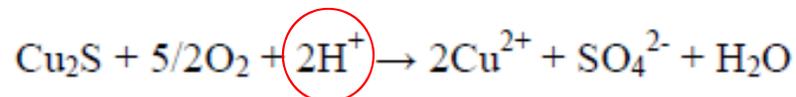
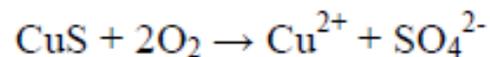
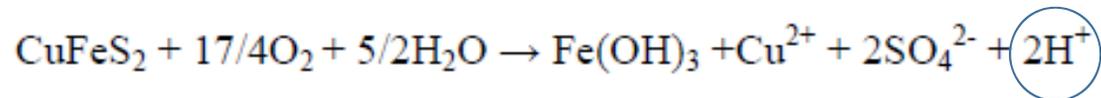
## Relave inocuo

- Un Depósito de Relaves no reactivo (químicamente estable) será aquel que no genera ácido ni contiene contaminantes
- En tal caso, el Cierre no contemplará más desafíos que el monitoreo permanente a futuro y sería posible forestarlo si la estabilidad física lo permite
- Para la minería en general, un objetivo moderno podría ser la generación de relaves inocuos en el proceso minero presente
- Esta alternativa requiere evaluación técnica y económica en cada proyecto minero pero ofrece grandes ventajas

# Generación de ácido a partir de sulfuros

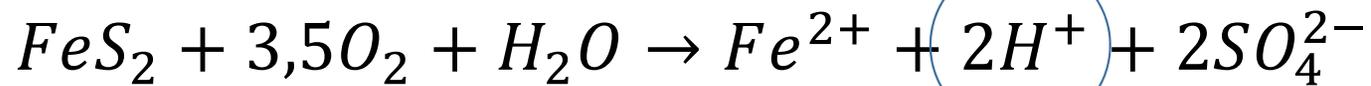
La generación de ácido proviene, generalmente, de la oxidación de la **pirita** ( $\text{FeS}_2$ ), que es un sulfuro de hierro.

Casi todos los sulfuros se oxidan; algunos consumen ácido, otros lo producen y otros lo conservan.



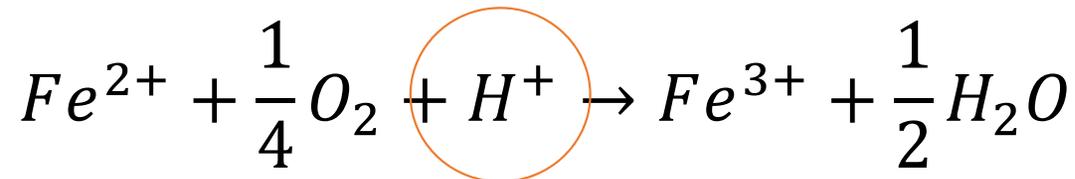
## Generación de ácido a partir de sulfuros

Oxidación de **pirita** por oxígeno disuelto:



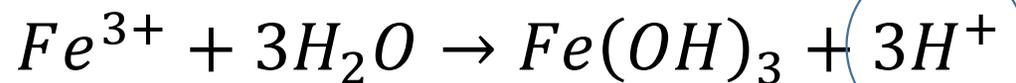
Se generan 2 protones ( $H^+$ ).

El hierro ferroso ( $Fe^{2+}$ ) se oxida bastante rápido a hierro férrico ( $Fe^{3+}$ ), consumiendo un  $H^+$ :

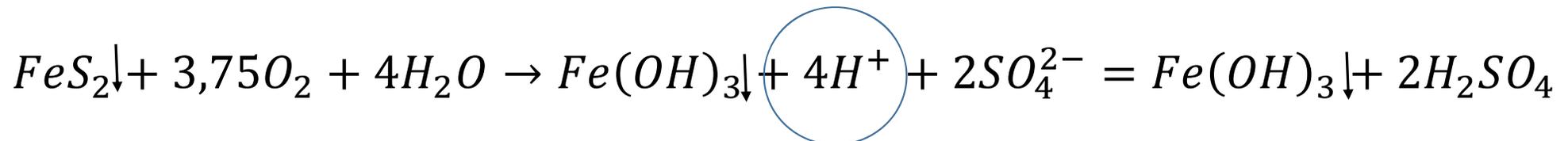


## Generación de ácido a partir de sulfuros

El hierro férrico ( $Fe^{3+}$ ) no es soluble a pH sobre 3,5, y forma hidróxido férrico, generando 3  $H^+$ :



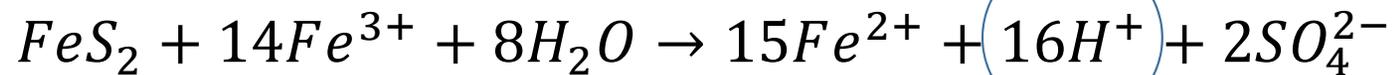
En balance, para la estequiometría global a pH por sobre 3,5 un mol de pirita ( $Fe_2S$ ) produce 4 moles de protones ( $H^+$ ) y 2 moles de sulfato ( $SO_4$ ) o, lo que es lo mismo, produciría un mol de hidróxido férrico sólido y dos moles de ácido sulfúrico en el líquido.



# Generación de ácido a partir de sulfuros

Oxidación por oxígeno disuelto: cinética del orden de  $10^{-9}$  mol/kg/s.

El ion férrico ( $Fe^{3+}$ ) es un oxidante más fuerte que el oxígeno disuelto:



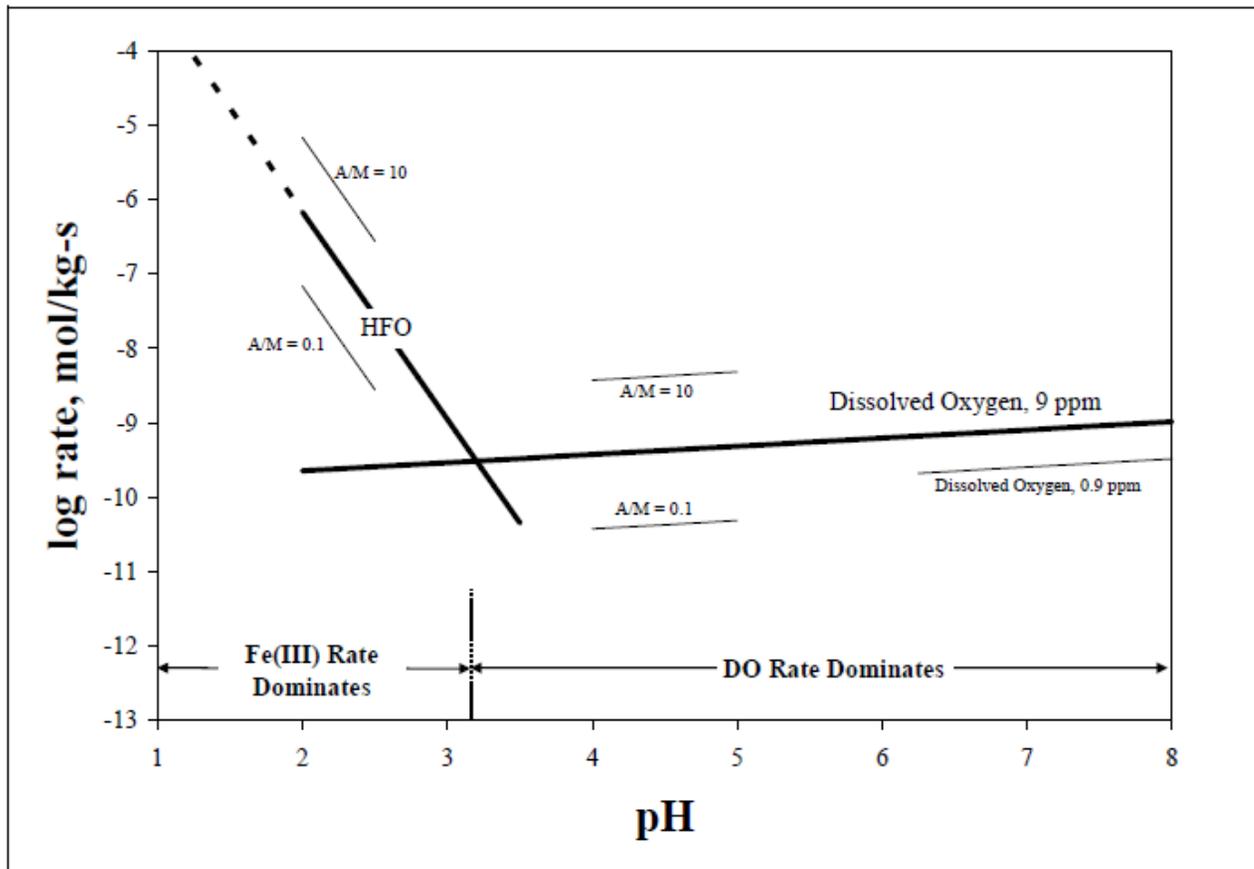
16 moles de protones por mol de pirita.

La generación de ácido es mayor y la cinética aumenta también (hasta 5 ordenes de magnitud)

Las *bacterias* oxidantes llevan  $Fe^{2+}$  de vuelta a  $Fe^{3+}$ , con  $O_2$  acelerando la acidificación, otros 6 ordenes de magnitud en la cinética

La Aguas Ácidas de Mina o de Roca se vigilan en el mundo entero

# Relación de velocidades de oxidación

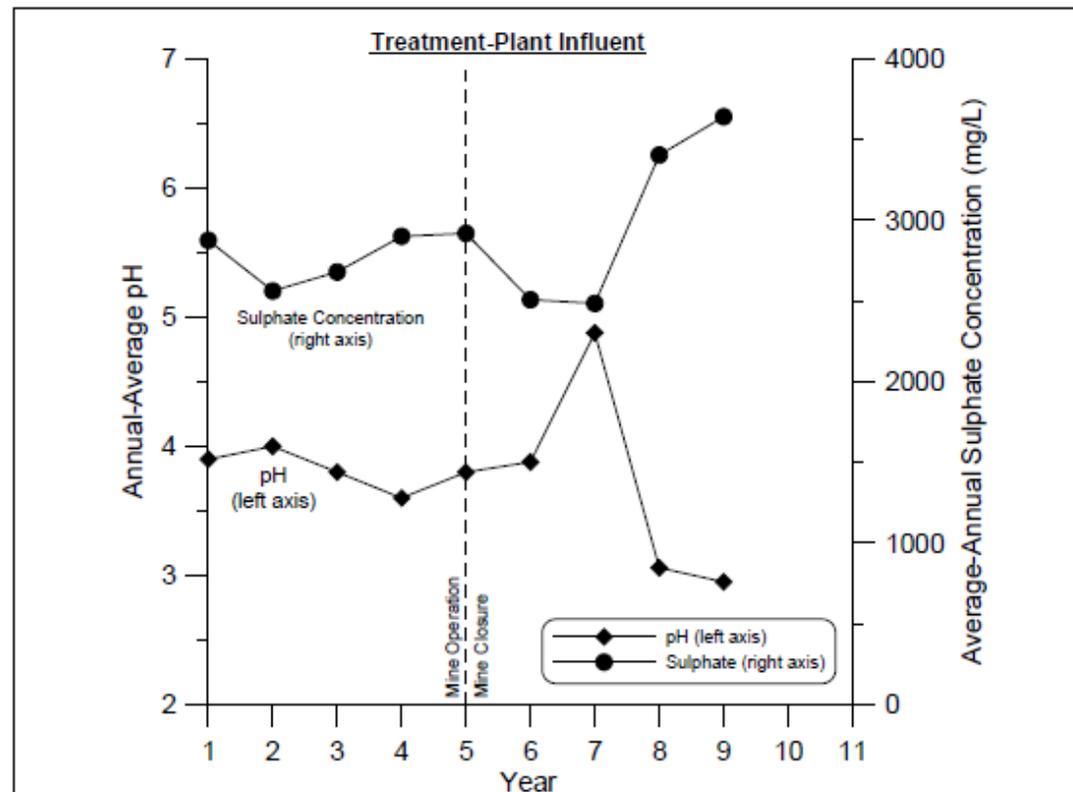


En presencia de bacterias, la velocidad de oxidación aumenta otros 6 ordenes de magnitud más que en la gráfica a pH bajo 3 (llega a  $10^{-2}$  mol/kg/s)

Figure 5.4 Comparison of the rate of oxidation of pyrite by ferric iron and dissolved oxygen for different ratios of area to mass ( $m^2/kg$  - A/M - from Williamson et al., 2006).

# Estabilidad química: el Post cierre

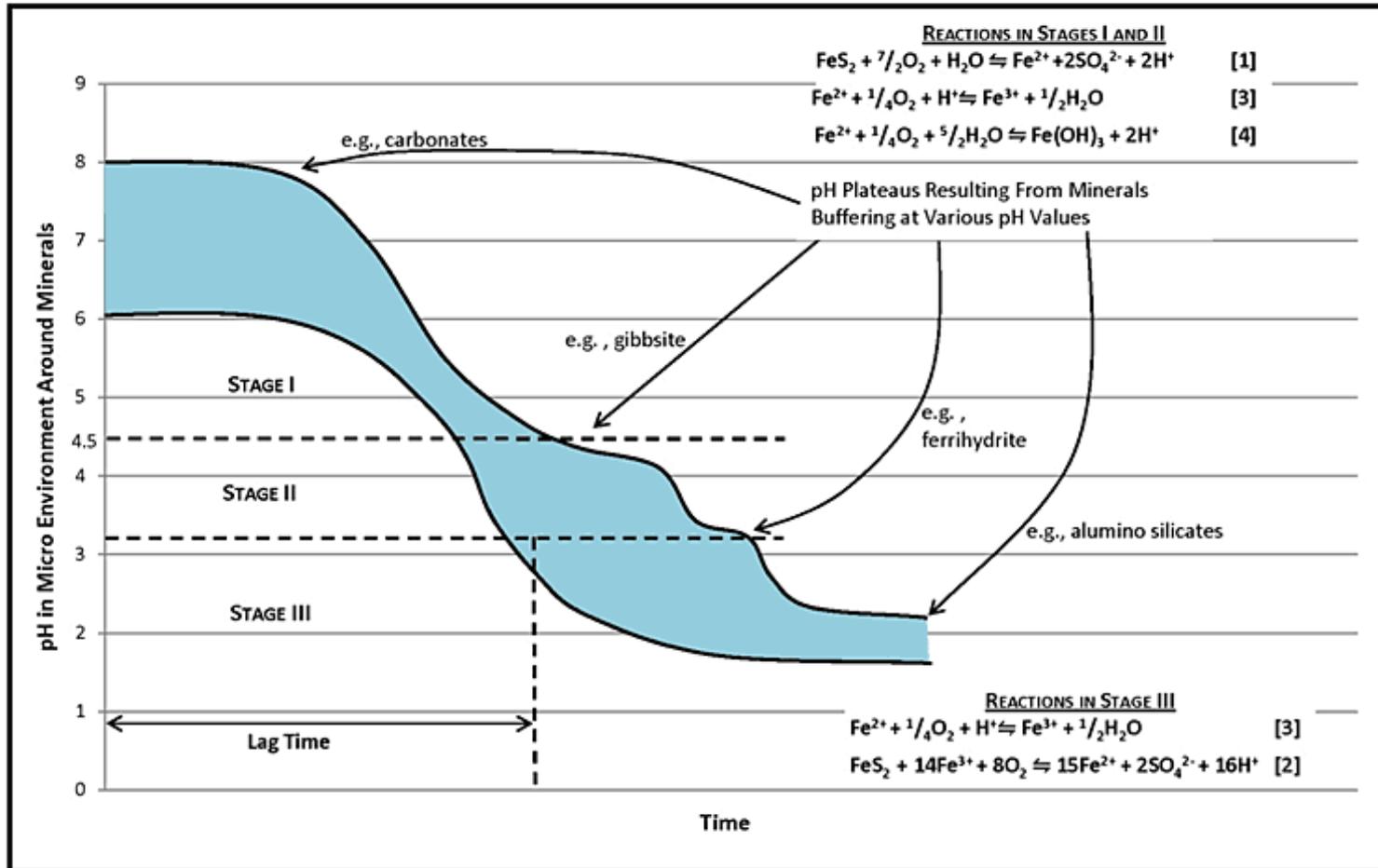
Figure 3.4a Post-closure decline in pH and increase in sulphate of treatment plant influent resulting in a need for more treatment capacity.



# Preguntas a responder

1. Probabilidad de ocurrencia de AAM; tipo de fluido esperado
2. Fuente de la acidez; cuánto y cuando se generará
3. Trayectorias principales al medio ambiente
4. Impactos ambientales esperados al liberar ácido
5. Medidas de prevención y/o mitigación

Figura 4: Etapas en la Formación del ARD (INAP, 2009)



<http://www.gardguide.com/index.php?title=Resumen>

BOURNONITA (PbCuSbS<sub>3</sub>)



Figura1. Mineral Bournonita, extraída de la página "Granada natural"

## SULFOSALES

Sulfosales de Ag:

- Pirargirita S<sub>3</sub>SbAg<sub>3</sub>

- Prousitita S<sub>3</sub>AsAg<sub>3</sub>

Sulfosales de Cu:

- Tetraedrita Si<sub>3</sub>Sb<sub>4</sub>Cu<sub>12</sub>

- Tennantita Si<sub>3</sub>As<sub>4</sub>Cu<sub>12</sub>

- Enargita Cu<sub>3</sub>AsS<sub>4</sub>

¿Pueden generar ácido?

# Generación de ácido cuando pH 4 o menor

- La generación de ácido se verifica a menudo en depósitos activos
- Si el pH de entrada es mayor que el de salida (drenaje) es porque se genera ácido en ese depósito
- Carén: entra a pH 8,5 y sale a pH 7, por ejemplo
- El pH no baja más sólo porque hay caudal a través del Depósito
- Si el flujo es menor, el pH bajará más, hasta encontrar un equilibrio, habitualmente regulado por la formación de jarocitas
- El sulfato sube cuando el pH baja (solubilidad de sales de sulfato depende del pH)

# Medición de potencialidades de acidificación

- Sólo la cuantificación puede asistir al diseño de soluciones de los problemas
- ¿Qué cuantificar? ¿Cómo sería un c.f. o una  $\text{DBO}_5$  de las aguas ácidas?
- ¿Cuánto ácido generaba la oxidación de 1 t de pirita?
- Ídem ¿para 1 t de azufre?
- Ídem ¿para 1 t de relave con 1% de azufre total?
- ¿Cuánto sería “poco” o “mucho” ácido?
- ¿Generará esa masa recién calculada de ácido realmente?
  - ¿Posibilidades **químicas** de que se genere o no esa masa?

# Posibilidades químicas de azufre como medición de la generación de ácido

- 1.- No todo el azufre está en la forma de pirita:
  - Hay azufre de sulfatos.
- ¿Qué hacer entonces?
  - Medir sulfato para restarlo del azufre total
  - Suponer que el azufre resultante es de pirita

Empresa o Dueño	Faena	Depósito	Recurso	masa (t)	S Total %	SO3 %
CIA. MINERA TAMAYA	PLANTA DELIRIO	DELIRIO 3	COBRE-ORO	416088	15,91	<0,01
DUEÑO DESCONOCIDO	PLANTA ACONCAGUA	DOÑA ADA 1-2-3	S/I	S/I	10,7	0,01
CIA. MINERA TAMAYA	PLANTA DELIRIO	DELIRIO 2	COBRE-ORO	111900	9,02	10
CIA. MINERA TAMAYA	PLANTA DELIRIO	DELIRIO 2	COBRE-ORO	111900	8,14	8,8

Empresa o Dueño	Faena	Depósito	Recurso	masa (t)	S Total %	SO3 %
MINERA NUEVA PUDAHU	PLANTA LA AFRICA	LA FARFANA	COBRE	181082	1,56	<0,01
PEDRO FLORES DIAZ	PLANTA HORIZON	TRANQUE DE RELAVE	ORO	7350	1,54	-
MARAY S.A.	EL MARAY	TRANQUE DE RELAVE	ORO	172890	1,53	-
SCM TAMBILLOS	TAMBILLOS	TRANQUE DE RELAVE	ORO-COBRE	No Aplica	1,53	3,42
MARIANO RUIZ	PLANTA RUIZ	TRANQUE DE RELAVE	ORO	15000	1,52	3,79

# Posibilidades químicas de azufre como medición de la generación de ácido

- 2.- No sólo hay especies generadoras de ácido o neutras. También los RMM pueden contener especies **consumidoras** de ácido.
- ¿Qué hacer?, entonces.
- Propongamos un ensayo químico que mida la capacidad de un RMM de neutralizar ácido.

# Origen de los tóxicos y del ácido

- El drenaje ácido se debe a (algunos de) los minerales sulfurados
- Es la oxidación del sulfuro el que libera protones (ácido) del agua, sea por oxígeno u otros oxidantes.
- Los elementos químicos ionizados se disuelven, desde el mineral, de acuerdo a su propia especiación química y según su exposición al agua (mientras más fina la partícula, mas área expuesta por unidad de masa). Algunas de estas especies llegan a niveles tóxicos.
- Incuestionablemente, tanto los tóxicos como el ácido, provienen de los minerales depositados.

# Definición de Estabilidad Química

- **Propuesta**, Artículo 14, letra o) nueva
- o) Estabilidad Química: Exigencia de control en agua, en aire y en suelo, para evitar, prevenir o eliminar, la movilización acuosa de especies químicas tóxicas y de ácido, reguladas por normas, leyes y reglamentos, a partir de obras y residuos mineros. La estabilidad química se asegurará sea actuando a lo largo de la operación o instalando operaciones de neutralización y/o abatimiento de especies.
- Es decir, nos concentramos en toxicidad y no sólo en producción de ácido
- ¿Qué normas, leyes y reglamentos?

# Propuesta

- El Proyecto del Depósito debe informar la composición mineralógica esperada del relave, a lo largo de la vida útil del proyecto, identificando los compuestos de connotación ambiental del proyecto.
- En base a la mineralogía, se debe predecir la evolución química del Depósito, durante su vida útil y durante el post cierre, para predecir la movilización de tóxicos y de ácido que produciría el Depósito.
- Si los tóxicos y/o el ácido exceden los límites normados, se deben diseñar estrategias operativas, procesos de mitigación y/o sistema de control que permitan cumplir dichos límites, en el modelo.
- Durante la operación se debe analizar la mineralogía y composición del relave depositado, para mejorar el modelo geoquímico del Depósito.

Durante la operación activa (tranques y embalses)

- Relave de Entrada:

- Establecer la mineralogía, la geoquímica y el flujo
- Medir la capacidad de Generación de Ácido

- Aguas de entrada y salida

- Establecer características químicas
- Establecer el balance hidráulico o hídrico
- Establecer balance de masa para los CCA
- Determinar flujo y modelar infiltración

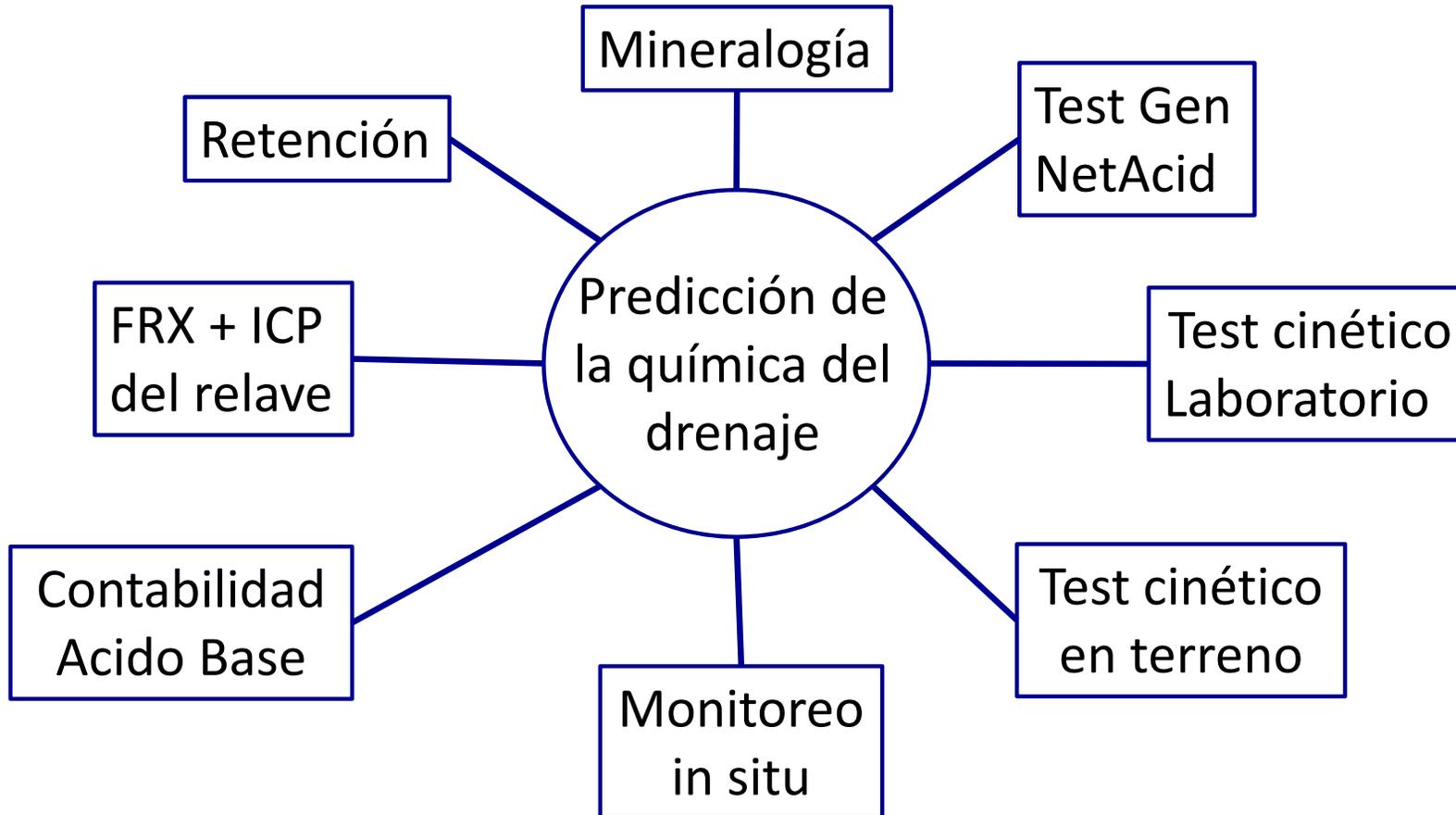
## Durante la operación activa (tranques y embalses)

- Se mantendrá una base de datos de la mineralogía depositada a lo largo de la vida del depósito, especificando:
  - coordenadas geométricas del dato
  - las especies minerales,
  - la caracterización geoquímica,
  - la granulometría,
  - la capacidad de generación de ácido,
  - los compuestos agregados con propósitos de estabilidad,
  - los flujos de carga del momento y
  - todo otro dato relevante para el post cierre.

# Métodos

- Se medirán las características que reflejan la estabilidad química, mediante métodos de laboratorio, además de informar la mineralogía a partir del yacimiento
  - Generación Neta de Ácido
  - Test cinéticos de generación de ácido, de laboratorio y/o en terreno
  - Contabilidad ácido base
  - Análisis geoquímico por métodos físicos (ERX, ICP, etc)
  - Ensayos de retención de contaminantes
  - Monitoreo in situ de variables transducibles (pH, ORP, potencial Z, etc.)

# Rueda de la química del drenaje



# Modular exigencias según escala

- Las exigencias dependen de las expectativas de impacto por CCA
- Específicamente, interesa regular según masa total de pirita:
  - en Canadá se usa que por debajo de 1.000 t de pirita, no se exigen medidas de estabilidad química (¿por qué no 100 o 10.000?)
- La masa de pirita y el contenido total de CCA entregan criterios del grado de exigencia que se debiera aplicar a cada depósito
- Las exigencias propuestas difieren según un criterio laxo, de pequeña, mediana y gran minería:
  - no se relaciona con pequeños, medianos o grandes depósitos de relave

# Importancia de la Reactividad

- La respuesta a la salud de las generaciones humanas futuras está en la reactividad química de los Residuos Mineros Masivos
- Si se retira un Residuo desde su lugar normado, pasa a ser sujeto del DS 148, Residuo Sólido Industrial
- Será peligroso según ensayos de lixiviación

