

Bases Físicas de la Estabilidad Química de Residuos Mineros

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



<http://www.geologyin.com/2016/02/the-rainbow-mountains-in-peru-very.html>

La montaña arcoiris, en Perú, evidencia la enorme diversidad de minerales que se pueden encontrar en las cordilleras. Estos minerales tienen una composición química que formada por los 98 elementos del sistema periódico que componen nuestra Tierra (el sistema periódico conocido tiene 120 elementos, por ahora). Con 98 elementos se pueden formar incontables sales y minerales sólidos, incontables especies líquidas y muchísimos gases.

Los sólidos minerales, suelen estar establemente confinados en las rocas de las montañas.

Las especies minerales en las rocas están bastante estables porque no tienen ni los reactantes ni la temperatura para

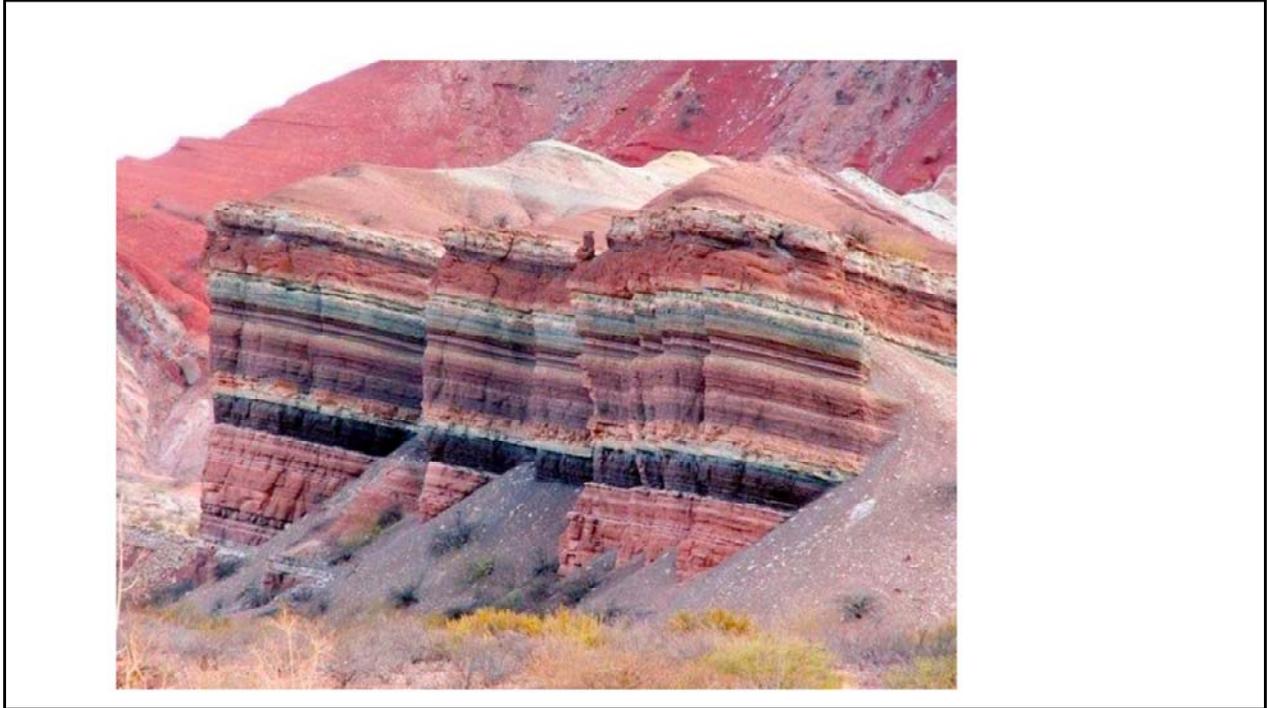
“reaccionar” químicamente. En el contexto de esta charla, “reaccionar” solo significa un reordenamiento de los átomos en otras especies o moléculas; de especial interés, algunas reacciones llevan a especies solubles, es decir, que pueden estar presentes en el agua.

Para la humanidad ha sido útil separar ciertos átomos de metales desde los minerales estable... entonces es necesario promover reacciones químicas que, al reordenar los átomos, liberen el metal de interés.



<http://www>

En Chile es común, retirar el cobre desde yacimientos de rocas que contienen los minerales formados por el átomo de cobre. Por ejemplo, la calcopirita, contiene cobre, hierro y azufre. La tarea de separar el cobre, entonces, requiere un primer paso, consistente en obtener la calcopirita, a partir de yacimientos de rocas que contienen muchísimas otras especies minerales, ni siquiera tan bien ordenadas como la montaña del arcoíris.
[.geologyin.com/2015/09/rainbow-mountains-in-chinas-danxia.html](http://www.geologyin.com/2015/09/rainbow-mountains-in-chinas-danxia.html)



<http://www.geologyin.com/2015/11/the-beauty-of-quebrada-de-humahuaca.html>

El planeta es reactivo, químicamente. Las lluvias y los procesos de erosión van llevando al mar diversas sales disueltas, procedentes de la reacción química de minerales de la superficie. En el mar, el agua luego se evapora, de modo que aumenta permanentemente la salinidad del mar.

Todas las superficies de la Tierra son reactivas, pero en grados que nos resultan tolerables, exceptuando casos como el Río Tinto. Debido al ciclo del agua, se eleva permanentemente la cantidad de sales en los océanos. Como la Tierra es un poco reactiva, el agua que llega al océano tiene más sales que cuando inicia su viaje arriba en las montañas... pero luego sólo se evapora el agua pura, sin sales, dejando éstas cada vez más concentradas en el océano. La disolución ocurre, habitualmente, por oxidación de suelos o rocas, oxidación que genera ácido, en ciertas condiciones, que luego disuelve minerales que –de otro modo- estarían estable en su condición de tales.

Para que ocurra la reacción es imprescindible que el agua contacte al mineral.



<http://www.geologyin.com/2015/09/rainbow-mountains-in-chinas-danxia.html>

Las reacciones de erosión son lentas, así es que la superficie es estable por muchos siglos. La reacción es lenta, también, porque sólo la superficie está disponible para contactar agua y disolverse. Si el agua pudiese entrar a las rocas, entonces habría más reacción.



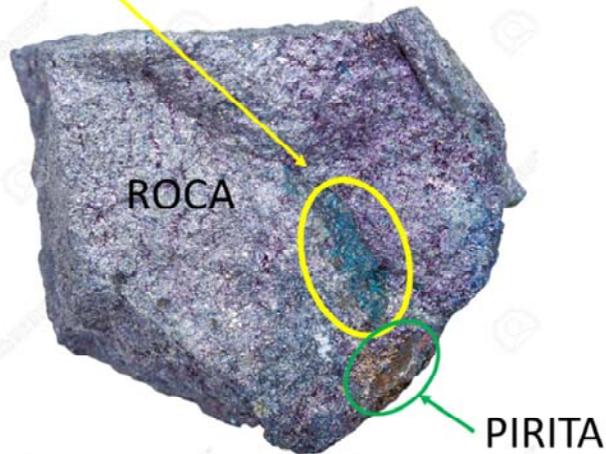
La reacción química de materiales mineros, que provienen de la misma formación geológica del planeta Tierra, puede ser rápida, violenta y muy tóxica. La diferencia entre la condición químicamente estable y la netamente reactiva se debe al grado de exposición de los materiales de la tierra, a la atmósfera y al agua. Esta es una vista de las “fumarolas” de una mina que ha estado fuera de operación por unos 60 años.



Como resultado de la “fumarola”, se obtienen nuevos productos, que no estaban en el yacimiento de la mina al principio. En este caso, pareciera tratarse de azufre, con algunas inclusiones ferrosas.

La temperatura en la superficie es del orden de los 70 °C, que aumentan con la profundidad, si bien no sabemos que ocurre algunos metros más abajo. Debiese, naturalmente, observarse un gradiente de temperatura.

Bornita
(mineral del pavo real, cobre del pavo real)



https://es.123rf.com/photo_62950069_fotograf%C3%ADa-macro-de-recursos-minerales-bornita-mineral-de-pavo-real-cobre-de-pavo-real-piedra-aislada-.html

Por ejemplo, esta bornita sería un yacimiento de muy alta ley en estos tiempo.

Como fuese, la roca debe ser reducida a muy pequeñas fracciones para llegar a disponer de partículas que contengan el cobre, apartadas de las otras que no lo contienen.

Luego, sería posible separar las partículas que contienen cobre, del resto de las partículas de la roca que no tienen mucho cobre. La separación del concentrado, genera el desecho, llamado relaves.

La enorme conminución de la roca, deja así partículas muy pequeñas, que son, naturalmente, muchísimo más reactivas que la roca original. Por ejemplo, en esta piedra, quedarán partículas con pirita, cuarzo y muchas otras difíciles de definir en esta escala, pero que en Chile suelen contener, por ejemplo, arsénico.

Por ejemplo, la mineralización exótica del pórfido cuprífero de Chuquicamata: atacamita, crisocola, pseudomalaquita, paracoquimbita, paratacamita, lebethenita, sampleita y óxidos de manganeso, y otros menos bien estudiados, llamados genéricamente “copper-wad” y “copper-pitch” (http://biblioteca.sernageomin.cl/opac/DataFiles/14127_pp_37_39.pdf)

En la práctica, los minerales de cobre, en la forma de sulfuro, están finamente diseminados en el material y es poco común que la concentración de cobre pueda ser superior a un 1%.

El relave generado, es químicamente reactivo, ya que está finamente molido y, por lo tanto

podría liberar especies perniciosas al ambiente y, de allí, al contacto humano. Ya se mencionó que estas rocas contienen, potencialmente, todos los elementos conocidos en la Tierra; muchos de estos compuestos, en formas específicas, pueden ser nocivos (mercurio, plomo, arsénico, cromo, níquel, cadmio, etc.), de modo que el relave no podría ser abandonado en cualquier parte... de hecho, ese abandono irrestricto se practicó durante mucho tiempo, en el mundo y en Chile, y tuvo impactos lamentables, de modo que ya no se permite.



¿Dónde habrá más
reacción química con
agua?
¿Roca entera o roca
molida?



https://www.google.com/url?sa=i&rct=j&q=&esrc=s&source=images&cd=&ved=2ahUKEwjhtMnW0Z7dAhWGH5AKHVkGDVIQjRx6BAgBEAQ&url=https%3A%2F%2Fwww.u-cursos.cl%2Fingenieria%2F2011%2F2%2FGL4401%2F1%2Fmaterial_docente%2Fbajar%3Fid_material%3D385398&psig=AOvVaw2leg-tCjWxcgUEhU5-UBYr&ust=1536057316228246
La pirita no siempre ocurre en forma pura. En el caso de estas piedras (con pirita y con blenda, que son minerales de azufre y hierro), la pirita está diseminada en los otros elementos formadores de roca.
La pregunta que nos hacemos es pertinente, porque la minería muele los minerales, para separar los que tienen valor económico. Al moler la roca, quedan expuestos a la acción ambiental todos los minerales constitutivos originales.

Especie	DR1	DR2
CaO %	0.46	3.72
MgO %	1.68	1.52
MnO %	0.12	0.09
Na ₂ O %	1.98	3.17
K ₂ O %	5.26	1.93
P ₂ O ₅ %	0.17	0.15
PPC %	2.58	2.96
SO ₃ %	1.13	<0,01
SiO ₂ %	66.19	62.01
Al ₂ O ₃ %	15.57	17.6
TiO ₂ %	0.57	0.47
Fe ₂ O ₃ %	3.65	5.69
SUMA %	99.36	99.3

¿Qué es el Relave? En lo principal, es roca.

Los compuestos formadores de roca, en general, no producen compuestos tóxicos. Los compuestos formadores de roca explican más del 99% de la composición del relave; a veces es sorprendente para el público que alguna pequeña fracción de menos del 1% de la masa total sea objetable.

Ver el Registro Geoquímico de Depósitos de Relave Chileno en el sitio web del sernageomin: <http://www.sernageomin.cl/wp-content/uploads/2018/07/Caracterizaci%C3%B3n-geoqu%C3%ADmica-de-relave-17072018.xls>

Especie	DR1	DR2	Especie	DR1	DR2
Cu (g/t)	3149	69	Hf (g/t)	0.24	3.85
V (g/t)	129	137	Ta (g/t)	<0,01	1.32
Cr (g/t)	58	44	As (g/t)	<20	<20
Co (g/t)	8	<5	Mo (g/t)	119.77	<5
Ni (g/t)	78	13	Sb (g/t)	41	30.23
Zn (g/t)	203	107	Sn (g/t)	<20	<20
Rb (g/t)	226	63	Ag (g/t)	7	21.69
Sr (g/t)	39	761	Cd (g/t)	11.18	4.05
Y (g/t)	78	12	Bi (g/t)	<10	<10
Zr (g/t)	282	202	W (g/t)	96.16	<10
Nb (g/t)	32	7	S Total %	0.47	0.13
Ba (g/t)	503	781	Th (g/t)	7.43	5.96
Pb (g/t)	35	44	U (g/t)	1.86	1.56
Sc (g/t)	14	13	Au (g/t)	<0,02	<0,02
Cs (g/t)	1.86	3.3	Hg (g/t)	0.04	1.25

El problema es el odioso “menos del 1%” restante. Algunas especies nos resultan tremendamente tóxicas, es decir que en muy pequeña cantidad, nos pueden enfermar, deformar, degradar o matar.

Como se observa, las concentraciones son pequeñas. Si el Depósito fuese de 1 t, tendríamos en total, la cantidad indicada en gramos.

Dramáticamente, si estas especies se disolviesen y entrasen en contacto con aguas, circularían hacia cultivos, donde las plantas capturarían los tóxicos, concentrándolos a mayor concentración que la que hay en el agua (o en el relave, si creciesen allí). Esta biomagnificación, bioacumulación o bioconcentración es el fenómeno que haría llegar hasta las personas estos tóxicos en altas concentraciones, a través de las cadenas tróficas.

Especie	DR1	DR2
La (g/t)	17.85	21.36
Ce (g/t)	55.43	45.81
Pr (g/t)	5.78	4.97
Nd (g/t)	18.67	18.36
Sm (g/t)	2.74	3.36
Eu (g/t)	0.61	1.16
Gd (g/t)	1.91	3.02
Tb (g/t)	0.7	0.41
Dy (g/t)	2.3	2.26
Ho (g/t)	0.4	0.44
Er (g/t)	1.11	1.16
Tm (g/t)	0.15	0.16
Yb (g/t)	0.37	1.12
Lu (g/t)	0.06	0.17

También se supuso que habría gran concentración de “tierras raras en los relaves... desafortunadamente, eso no ha sido así. Aún se discuten posibilidades de que algunos depósitos de relaves pudiesen contener elementos de valor económico y el país, mediante la CORFO, ha estado activamente buscando aquellos casos que podrían dar origen a nuevos negocios que signifiquen que los depósitos se procesen y el nuevo depósito tenga un plan de cierre adecuado. A esta fecha, se conocen reprocesamientos de depósitos de relaves que se dirigen a depósitos ya existentes, como es el caso de Minera Valle Central que usa el Tranque Carén de CODELCO.

Primera prueba de contenidos

¿Por qué no se puede dejar un relave abandonado en cualquier parte?

¡Piénsenlo en no más de 1 minuto!

Primera prueba de contenidos

▪ Porque el relave es:

INESTABLE QUÍMICAMENTE

*Presenta reacciones químicas
inaceptables para la sociedad*

¿Qué razones tuvo la humanidad para desechar la posibilidad de descartar los relaves a su suerte?

Naturalmente, fue su reactividad química, al contactar el agua y la atmósfera del lugar del abandono...

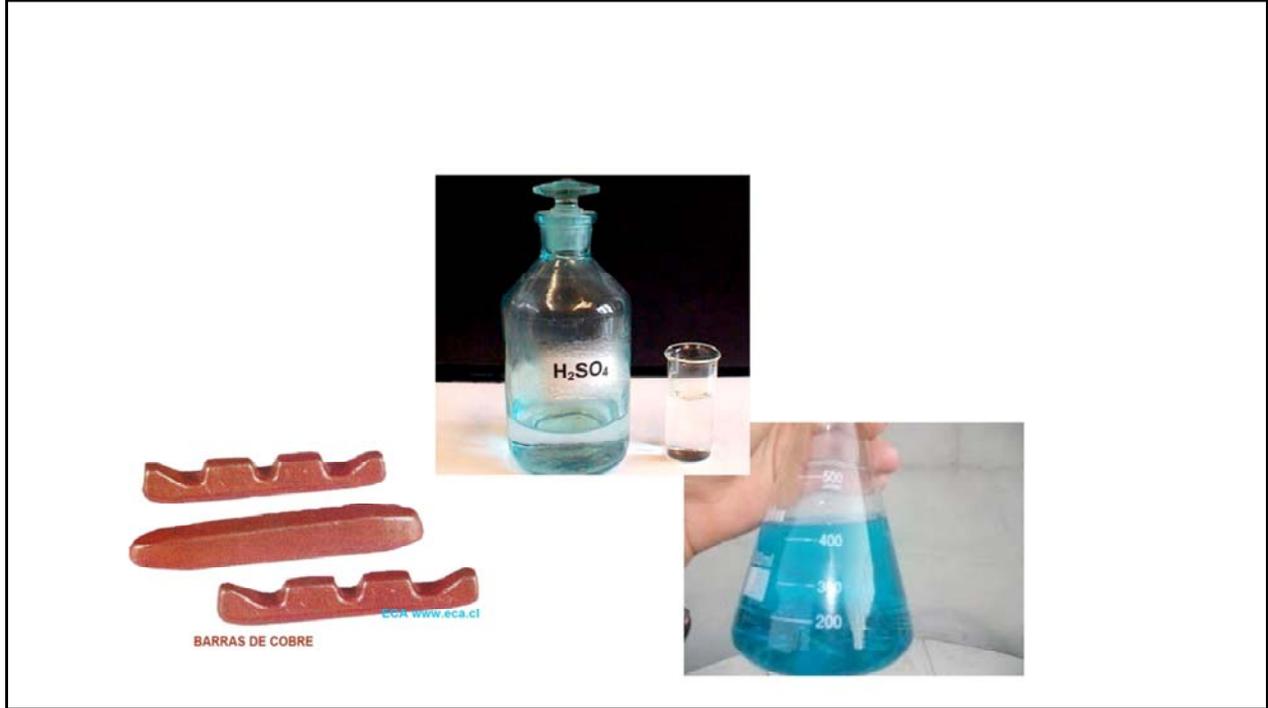
La reactividad es posible porque al abandonar minerales accesibles al agua y el oxígeno, estos se disuelven y circulan en el entorno.

Es decir, los relaves no se pueden abandonar a su suerte porque son inestables químicamente



El asunto es de la sociedad. ¿Cuánto de qué cosa podemos o queremos tolerar en las aguas de consumo o de regadío? Por ende, se debe reflejar en la ley y la definición debe ser reglamentada, para establecer una base común a todos los actores. En la ley de cierre de faenas mineras, por ejemplo, se establece: “Artículo 3, 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”*

Otra propuesta, aún no aprobada,



La reactividad es muy útil y conocida para la humanidad. la reactividad puede ocurrir en laboratorios o en plantas industriales tanto como en el ambiente abierto. El resultado es – naturalmente- distinto. En el ambiente abierto, las especies ocurren mezcladas unas con otras y no constituyen especies especialmente puras.

El cobre es un metal insoluble en agua común y químicamente estable, pero se puede convertir en sulfato de cobre, soluble en agua, mediante la reacción con ácido sulfúrico. Esta conocida reacción se puede acelerar electroquímicamente, como se suele realizar en la disolución de cobre blíster anódico para producir cobre catódico.



<http://www.diarioeldia.cl/region/investigacion-posible-contaminacion-con-relaves-mineros-en-brillador>

Las aguas azules en los ecosistemas suelen originarse en rocas que contienen especies de cobre (usualmente carbonato y/o sulfato) simples de disolver. También se pueden originar en minerales de cobre insoluble, químicamente estable en condiciones comunes, pero soluble por reacción química con el ácido.

<https://www.elsoldehermosillo.com.mx/hermosillo/cananea-el-yacimiento-de-la-contaminacion-donde-la-mina-desborda-agua-de-colores>

Existen muchas otras reacciones de solubilización ácida de minerales, como las aguas naranja del hierro; en minería la reacción química que produce la solubilización con reacción de oxidación de metales se conoce como lixiviación.

Probablemente el caso más conocido de aguas contaminadas con metales de diversa composición es el Río Tinto en España (3ª y 4ª fotos)

<https://www.sienteandalucia.com/rio-tinto-el-rio-rojo-de-huelva/riotinto2/>

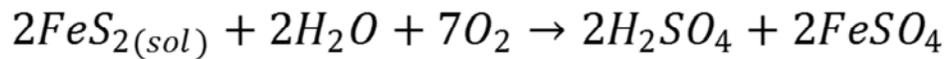
<https://www.juanpascual.es/rio-tinto/>



Sin oxidación de pirita, ni agua, ni oxígeno disuelto
en el agua, no habría ácido
Sin ácido, no habría metales disueltos

Algunos sulfuros generan ácido (pirita, p.e.)
El ácido disuelve muchos minerales, que quedarían estables a pH no ácido.

Pirita + Agua + Oxígeno...
¡Ácido Sulfúrico! y sulfato ferroso



Ácido sulfúrico + sulfuros de metales abundantes
→ metales disueltos

La oxidación de la pirita (sulfuro de hierro) genera ácido sulfúrico y sulfato ferroso. También se pueden oxidar algunos otros sulfuros metálicos produciendo ácido sulfúrico y el sulfato del metal del caso.

La formación de ácido en sí mismo no es un problema muy grave, pero al formarse en medio de minerales metálicos, generan la lixiviación de los metales de esos minerales. Las tablas de composición química muestran que abundan prácticamente todos los metales y metaloides tóxicos, de modo que es prudente evitar que se lixivien.

Una vez lixiviados los metales, la neutralización del conjunto del líquido (con ácido y con metales) no vuelve los metales a su estado mineral original, sino a sales generalmente solubles.

Segunda prueba de contenidos

¿Cómo aseguraríamos la
Estabilidad Química de un
Depósito de Relaves?



Evitando el ácido
Evitando la Pirita
Evitando el agua
Evitando la oxidación

Naturalmente, si aseguramos que no se descargue pirita, sería un gran paso adelante (conocido como la despiritización previa).

También, si hay pirita, debiéramos evitar que la pirita contacte agua y oxígeno. Se han propuesto diversas estrategias, pero de corto plazo, como mantener el relave en profundidad, para que el oxígeno sea escaso... similarmente, se argumenta que la depositación sub acuática sería la solución, pero es bastante peor por el alcance del problema de las aguas, que sólo empeora el problema de los sólidos.

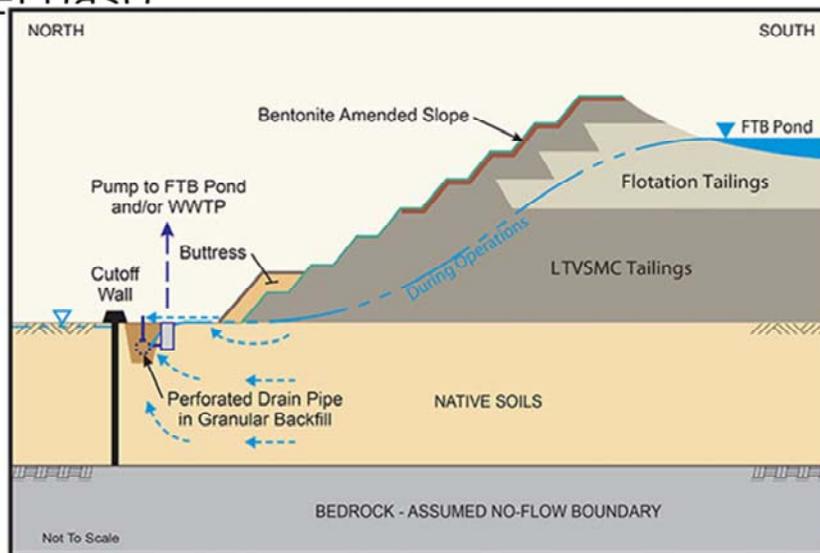
Capacidad de generación de ácido

1. Inicial $\text{pH}_{1:2}$ y $\text{CE}_{1:2}$ en pasta
2. Potencial Máximo de Ácido, por Azufre total (LECO)
3. Capacidad de Neutralización de Acidez
4. Potencial Neto de Producción de Ácido
5. Generación Neta de Ácido Oxidada Peróxido
6. Ensayos cinéticos
7. Otros estudios más específicos

Por ahora, la campaña de Estabilidad Química consiste en medir la posibilidad de que un relave genere ácido, para implementar planes de contención que impidan que así ocurra. Chile, que es líder en materias de estabilidad física de depósitos de relaves, está al debe en materias de estabilidad química. Dado que la minería ha estado centrada en el Norte árido del País, no se haya percibido la estabilidad química como un problema urgente; ya que -si no hay agua- no habrá ácido. Debido al cambio climático, ahora puede haber agua copiosa donde antes no la había, tornando e problema de la estabilidad química en una nueva prioridad.

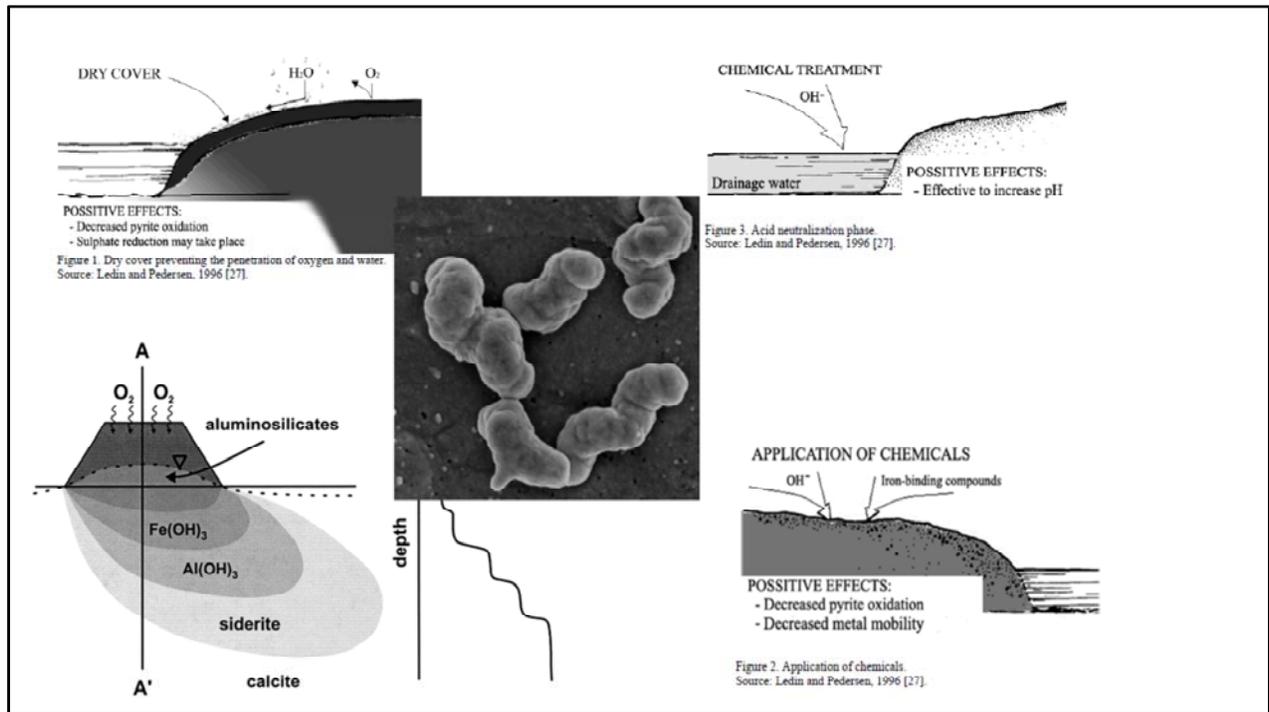
También la aparición de yacimientos en el centro y el Sur del país, obliga a atender luego el problema de la Estabilidad Química.

Cortar el naso



<http://gopolymet.com/news/safety-and-stability-of-polymet-tailings-basin-design-part-1/>
Obsérvese que este diagrama no sería posible en Chile, ya que está prohibida la construcción de muros aguas arriba.

Se puede impedir que las aguas lleguen al ecosistema, capturándolas y recirculándolas al propio sistema, para su evaporación. Esta estrategia supone que no hay infiltración en otros puntos, sino que todas las aguas se pueden capturar. Evaporando el agua, se llegará a una condición seca en que el sistema quede estable.



El primer problema es saber si se generará ácido. Esta es una evaluación del riesgo de generación de ácido; para ello se norman ciertos métodos que ayudan a predecir el riesgo. **Si existe riesgo**, se debe diseñar la forma de operación del Depósitos que elimine el riesgo de producción de ácido, típicamente retirando la pirita antes de depositar o esparciendo capas de alcalinidad en la estructura de sólidos del relave.

http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0012-73532014000400009
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016703701008742>

Entre las mejores ideas figura **EVITAR EL AGUA** (por ende, relave en pasta, con aditivos hidrofóbicos)

Evitar bacterias oxidantes del hierro y del azufre (que puede ser tan simple como evitar la acidez)

Lixiviar todo el sistema hasta agotar la generación de ácido.

La Estabilidad Química ha sido, desde siempre, la preocupación principal de la minería.

El problema es la sobrevivencia de los bisnietos, en realidad.

No heredamos la Tierra de nuestros antepasados



Earthrise from Moon

Wendell Berry

La tomamos prestada de nuestros
descendientes

Wendell Berry, "The Unforeseen Wilderness: An Essay on Kentucky's Red River Gorge", The University Press of Kentucky, Lexington, Kentucky.

*"Podemos aprender de personas excepcionales de nuestra propia cultura y de otras culturas menos destructivas que la nuestra. Estoy hablando de la vida de un hombre que sabe que **el mundo no es dado por sus padres, sino prestado de sus hijos**; quien se ha comprometido a cuidarlo y no dañarlo, no porque esté obligado, sino porque ama al mundo y ama a sus hijos ..."*

Una profesora agregó que la deudas se pagan. Como esta deuda no la pagaremos, estamos, en realidad, robando la Tierra de nuestros descendientes.