

DRENAJE ACIDO DE MINA GENERACIÓN Y TRATAMIENTO

**Instituto Geológico y Minero de España
Dirección de Recursos Minerales y Geoambiente**

Oswaldo Aduvire
Dr. Ing. de Minas

Madrid, 2006

Así lo recibimos.....



..... así lo dejaremos.



INDICE

1. INTRODUCCION.....	1
2. CATEGORIAS DE DRENAJES DE MINA.....	2
2.1. Drenajes alcalinos.....	3
2.2. Drenajes ácidos.....	4
3. PROBLEMÁTICA DE LAS AGUAS DE MINA.....	5
4. MECANISMO DE FORMACIÓN DE AGUAS ÁCIDAS.....	6
4.1. Reacciones químicas y biológicas relacionada con la generación ácida..	8
4.2. Etapas en la formación de aguas ácidas.....	9
4.3. Factores que influyen en el proceso de formación de aguas ácidas en presas y escombreras.....	11
4.4. Migración de drenajes ácidos en depósitos mineros.....	13
5. PREDICCIÓN DE LA GENERACIÓN DEL POTENCIAL ÁCIDO.....	15
5.1. Clasificación de los materiales para estimar la generación ácida.....	16
5.1.1. Estimación de la capacidad máxima de generación ácida.....	17
5.1.2. Estimación de la capacidad real mediante ensayos in situ.....	17
5.1.3. Estimación de la capacidad máxima en laboratorio y ensayos in-situ.....	18
5.2. Metodología para predecir la generación ácida.....	18
5.2.1. Predicción de la generación ácida mediante ensayos estáticos.....	20
5.2.2. Aplicación de la predicción ácida en el diseño de escombreras.....	27
5.2.3. Ensayos cinéticos.....	29
5.2.4. Modelización matemática.....	30
6. CONTROL DE LOS DRENAJES ÁCIDOS.....	31
6.1. Prevención y control del proceso de generación de aguas ácidas.....	31
6.1.1. Métodos de barrera.....	32
6.1.2. Métodos químicos.....	40
6.1.3. Métodos de inhibición bacteriana.....	43
6.2. Control de la migración de las aguas ácidas.....	44
7. CARACTERIZACIÓN DE AGUAS DE MINA.....	45
7.1. Acidez de aguas de mina.....	46
7.1.1. Generación de acidez.....	46
7.1.2. Medida de la acidez en drenajes de mina.....	50
7.2. Alcalinidad de las aguas ácidas.....	53
7.2.1. Atenuación de las aguas ácidas.....	53
7.2.2. Medición de la alcalinidad en aguas de mina.....	56

7.3. Parámetros físico-químicos.....	58
7.3.1. Eh-pH.....	58
7.3.2. Minerales formadores de acidez (MGA) y contenido metálico.....	59
7.3.3. Oxígeno disuelto en drenajes de mina.....	61
7.4. Especiación en aguas de mina.....	63
7.4.1. Fases mineralógicas en AMD.....	64
7.4.2. Curvas de valoración de la acidez en drenajes de mina.....	66
7.4.3. Amortiguadores fuertes y débiles.....	67
7.5. Mineralogía de drenajes ácidos.....	67
7.5.1. Precipitados ferruginosos.....	68
7.5.2. Eflorescencias de sulfatos minerales.....	70
7.5.3. Secuencia de formación de minerales secundarios en AMD....	72
7.6. Microbiología de aguas ácidas.....	72
8. SISTEMAS DISPONIBLES PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS ACIDAS.....	78
9. TRATAMIENTO QUIMICO ACTIVO DE DRENAJES ACIDOS.....	80
9.1. Fases en el tratamiento químico convencional de drenajes ácidos....	83
9.2. Tratamiento tipo de aguas ácidas en una planta convencional.....	85
9.3. Tratamiento de aguas ácidas en una planta HDS.....	87
9.4. Tratamiento de aguas ácidas mediante el proceso NCD.....	88
9.5. Tratamiento de aguas ácidas mediante el proceso Bioteq.....	90
10. TRATAMIENTO POR METODOS PASIVOS DE DRENAJES ACIDOS.....	92
10.1. Sistemas de tratamiento para flujos superficiales.....	93
10.1.1. Humedales aerobios.....	93
10.1.2. Humedales anaerobios o balsas orgánicas.....	99
10.1.3. Drenaje anóxico calizo (ALD).....	105
10.1.4. Canal o drenaje óxico calizo (OLC ó OLD).....	109
10.1.5. Sistemas de producción sucesiva de alcalinidad (SAPS).....	110
10.1.6. Metodología de sistemas de tratamientos pasivos.....	111
10.2. Tratamiento de aguas de mina de flujos subterráneos.....	115
10.2.1. Barreras reactivas permeables (PRB).....	115
10.3. Tratamiento de lagos mineros ácidos.....	116
10.3.1. Neutralización con álcalis.....	116
10.3.2. Bioprocesos anaerobios.....	118
11. BIBLIOGRAFIA.....	120

DRENAJE ÁCIDO DE MINA. GENERACIÓN Y TRATAMIENTO

1. INTRODUCCIÓN.

Los drenajes ácidos de antiguos minados de carbón y minería metálica son una de las principales fuentes de contaminación de las aguas superficiales y subterráneas en el mundo. Debido a que este problema puede persistir durante décadas e incluso cientos de años una vez finalizado el ciclo productivo, existe la necesidad de prevenir su formación y aplicar el tratamiento más adecuado cuando se ha formado.

Estos drenajes son tóxicos en diverso grado para el hombre, la fauna y la vegetación, contienen metales disueltos y constituyentes orgánicos solubles e insolubles, que generalmente proceden de labores mineras, procesos de concentración de minerales, presas de residuos y escombreras de mina. Existen reportes de la muerte de miles de peces y crustáceos de ríos, afecciones a ganado y destrucción de cultivos y riveras, así como la introducción de una coloración y turbiedad en aguas de ríos y lagos.

Los drenajes ácidos de mina además de un bajo pH contienen una gran cantidad de sólidos en suspensión con un alto contenido en sulfato y metales (Fe, Al, Mn, Zn, Cu, Pb, Hg, Cd, Ni), del orden de varios cientos de miligramos por litro. Estos elementos en altas concentraciones son nocivos para la actividad biológica, contaminan los cursos de aguas y pueden llegar a causar daños a las estructuras construidas por el hombre. Debido al elevado coste que representa el tratamiento en depuradoras convencionales, es necesario buscar una solución a este problema.

Una alternativa al tratamiento convencional de los drenajes ácidos de minas de carbón y metálica tanto si las instalaciones se encuentran en operación o en abandono, lo constituyen los métodos de tratamiento pasivo, debido a su bajo coste, fácil operación y mantenimiento, y gran eficiencia en el tratamiento de aguas ácidas. Los métodos de tratamiento pasivo van desde humedales construidos, drenajes anóxicos, balsas orgánicas, sistemas de producción alcalina hasta barreras reactivas permeables, en donde el objetivo principal es la supresión de la acidez, la precipitación de los metales pesados y la eliminación de sustancias contaminantes como los sólidos en suspensión, antimoniatos, arseniatos y otros.

La filosofía general de los tratamientos pasivos consiste en cambiar las condiciones de Eh y pH del influente de forma que se favorezca la formación de especies insolubles que precipiten como oxihidróxidos metálicos. Por lo general, en estos sistemas, se recurren al

empleo de bacterias para catalizar las reacciones y acelerar los procesos que forman precipitados, así como al uso de material alcalino para neutralizar la acidez (subir el pH). En el caso de humedales (wetlands) para aumentar el contacto entre el agua de mina y el oxígeno atmosférico, se diseñan sistemas de incluyan cascadas, lechos serpenteantes y balsas de grandes superficies y poca profundidad.

Para elegir el tipo de sistema pasivo se debe poner especial atención a las condiciones hidrológicas del lugar, al pH del influente, y al contenido de metales y sólidos en suspensión del drenaje. El diseño y la configuración del dispositivo de tratamiento deben asegurar una buena circulación y distribución del influente dentro del sistema, con el fin de maximizar el tiempo de contacto entre el flujo de agua y los substratos reactivos. Entre los principales parámetros a tener en cuenta en el diseño de un humedal, tenemos: el área o superficie, la geometría, la profundidad de las celdas, el tiempo de retención hidráulica y la composición del substrato.

En este trabajo se hace una revisión del estado del arte sobre generación ácida, su prevención y tecnologías de tratamiento. Se continúa con una descripción detallada de los sistemas pasivos para el tratamiento de aguas ácidas y ver la posibilidad de aplicación en la Cuenca del Bierzo.

2. CATEGORIAS DE DRENAJES DE MINA.

Para determinar el tipo de drenaje es necesario hacer un estudio detallado de las condiciones físicas del medio, el clima de lugar y una caracterización de los efluentes de mina, para ello, se realizan muestreos de agua y sedimentos para su análisis en laboratorio y determinar las concentraciones metálicas presentes, también se recurre a la medición in-situ de parámetros como: pH, contenido de oxígeno, potencial redox, conductividad, temperatura, Fe, acidez/alcalinidad, turbidez y otros.

Independientemente de la fuente que da origen a los drenajes de mina, éstos se pueden subdividir en dos grandes grupos:

- Drenajes alcalinos o aguas residuales con bajo potencial de solubilización.
- Drenajes ácidos o aguas residuales con alto potencial de solubilización.

En 1968 White hace una clasificación de las aguas residuales de mina en función al pH y los agrupa en 6 categorías:

TABLA 1.

CLASE	pH
Altamente ácidas	1,5 a 4,5
Blandas, ligeramente ácidas	5,0 a 7,0
Duras, neutras a alcalinas	7,0 a 8,5
Blandas, alcalinas	7,5 a 11,0
Muy salinas	6,0 a 9,0
Blandas ácidas	3,5 a 5,5

Teniendo en cuenta el pH del drenaje y los contenidos de metales o especies minerales presentes en el mismo, este puede agruparse en cuatro tipo:

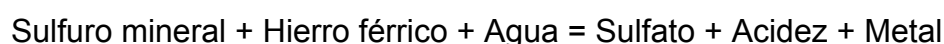
TABLA 2. Clasificación de drenajes en función del pH y el potencial de acidez/alcalinidad de los minerales (Morin y Hutt, 2001).

CLASE	pH	DESCRIPCIÓN
Acido	< 6	<ul style="list-style-type: none"> - Acidez generada por oxidación de minerales, particularmente de sulfuros. - Nivel de metales disueltos es mayor que en drenajes casi neutros. - Asociado a minas metálicas, carbón y piritas.
Alcalino	> 9 ó 10	<ul style="list-style-type: none"> - Alta alcalinidad generada por disolución de minerales básicos, particularmente óxidos, hidróxidos y algunos silicatos. - Niveles de algunos metales como el Al son mayores que en los drenajes casi neutros. - Asociado con minería de diamantes, molienda de bauxita, cenizas de combustión de carbón.
Casi neutro	6 – 9 ó 10	<ul style="list-style-type: none"> - Dependiendo de la abundancia de los minerales, en determinados períodos pueden ser ácidos o alcalinos. - Concentración de metales disueltos algunas veces puede exceder niveles tóxicos.
Otros	Irrelevante	<ul style="list-style-type: none"> - Puede afectar la concentración de metales. - Asociado a minería no metálica como: potasa, sales, boratos, bentonitas, gravas, arcillas, etc.

El drenaje ácido de mina (AMD) es la consecuencia de la oxidación de algunos sulfuros minerales (pirita, pirrotita, marcasita, etc.) en contacto con el oxígeno del aire y agua:



También otros oxidantes como hierro férrico puede reemplazar al oxígeno del aire en la reacción y en algunos casos al oxígeno del agua:

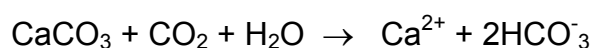


Sucede lo contrario en los drenajes alcalinos de mina (LMD) ya que es el resultado de la disolución de óxidos, hidróxidos y silicatos minerales:

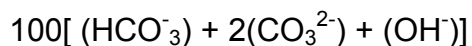


2.1. Drenajes alcalinos.

Las aguas alcalinas en las explotaciones mineras se producen cuando las filtraciones desde superficie o desde acuíferos suprayacentes circulan a través de materiales calizos y dolomíticos. La disolución del carbonato cálcico tiene lugar debido a la presencia de anhídrido carbónico en el agua y da lugar a la siguiente reacción:



El contenido en ion bicarbonato en las aguas es el que marca la alcalinidad de éstas, la alcalinidad total se mide en mg/l y se puede estimar mediante la siguiente expresión:



Aunque no es frecuente, las aguas alcalinas en algunos casos pueden ser tan dañinas como las aguas ácidas. Los materiales rocosos recién excavados dan lugar a una mayor aportación de contaminantes que los terrenos de igual litología que no han sufrido alteración, ya que las superficies libres son más fácilmente lixiviables. Algunas aguas alcalinas contienen altas concentraciones de hierro ferroso, que tras su oxidación e hidrólisis pueden llegar a cambiar el drenaje al tipo ácido. Estos tipos de descargas son más comunes en minas subterráneas que en las de cielo abierto.

2.2. Drenajes ácidos.

Durante la explotación de determinados yacimientos (carbón, sulfuros metálicos, hierro, uranio y otros) quedan expuestos a la meteorización grandes cantidades de minerales sulfurosos que pueden llegar a formar drenajes ácidos. Para que esto tenga lugar son necesarias unas condiciones aerobias, es decir la existencia de cantidades suficientes de agua, oxígeno y simultáneamente la acción catalizadora de bacterias.

Nordstrom y Alpers (1998) describen el proceso de oxidación de la pirita como principal responsable de la formación de aguas ácidas y, afirman que estas reacciones geoquímicas se aceleran en áreas mineras debido a que el aire entra en contacto con mayor facilidad con los sulfuros a través de las labores de acceso y la porosidad creada en las pilas de estériles y residuos, unido a ello el cambio de composición química y el incremento de la superficie de contacto de las partículas. También afirman que los procesos físicos, químicos y biológicos tienen gran influencia en la generación, movilidad y atenuación de la contaminación ácida de las aguas, y los factores que más afectan a la generación ácida son el volumen, la concentración, el tamaño de grano y la distribución de la pirita.

Skousen et al. (1994 y 1998) y Ziemkiewics et al. (1997) a partir del pH y el contenido de oxígeno y metales pesados hacen una clasificación de los drenajes de mina y lo agrupan en 5 tipos.

Por tanto, los drenajes de entornos mineros pueden ser ácidos o alcalinos, pueden degradar el hábitat acuático y cambiar la calidad de las aguas debido a su toxicidad, corrosión y otros efectos producidos por la disolución de sus constituyentes. Por lo general tienen unos valores de pH entre 2 a 9, contienen cationes y aniones en disolución (de <1 a 100.000 mg/l), predominando elevadas concentraciones de SO₄, Fe, Mn y Al, y en menor proporción Ca, Na, K, Mg y otros elementos.

Un drenaje es ácido cuando los minerales ácidos exceden a los alcalinos, puede contener elevadas concentraciones de SO₄, Fe, Mn, Al y otros iones, puede tener o no bajo pH, pero la presencia de Fe, Al y Mn disueltos pueden generar iones H⁺ por hidrólisis (alta concentración iones H⁺) y bajar el pH. En cambio en los drenajes de mina neutros o alcalinos (alcalinidad igual o mayor que acidez) también pueden tener elevadas concentraciones de SO₄, Fe, Mn y otros solutos, pero la disolución de los minerales carbonatados neutralizan la acidez y remueven Fe, Al y otros iones metálicos, y sin embargo no afecta significativamente la concentración de SO₄.

En drenajes ácidos el anion principal es el SO_4 y los cationes mayoritarios son Fe, Mn y Al. En cambio en drenajes alcalinos el HCO_3 es más significativo que el SO_4 y los contenidos de Ca, Mg y Na son más elevados que los de Fe y Al.

TABLA 3. Tipos de drenajes de mina (Skousen and Ziemkiewics, 1996)

TIPO	pH	DESCRIPCIÓN
I	< 4,5	Alta concentración de Fe, Al, Mn, Zn, Cu, Ni, Pb, y otros metales. Alto contenido de oxígeno. Muy ácido (llamado Drenaje Ácido de Mina)
II	< 6,0	Alta cantidad de sólidos disueltos. Alta concentración de ión ferroso (Fe^{2+}) y Mn. Bajo contenido de oxígeno. Por oxidación, el pH del agua baja drásticamente hasta convertirse en Tipo I.
III	> 6,0	Moderada a alta cantidad de sólidos disueltos. Bajo a moderado contenido de ion ferroso (Fe^{2+}) y Mn. Bajo contenido de oxígeno. Alta alcalinidad (llamado Drenaje Alcalino de Mina). Por oxidación de metales la acidez generada es neutralizada por la alcalinidad presente en el agua.
IV	> 6,0	Alta cantidad de partículas disueltas. Drenaje neutralizado, pero todavía no se han fijado los hidróxidos en el agua. A mayor tiempo de residencia en las balsas mayor fijación de partículas y el agua puede llegar a ser similar al de Tipo V.
V	> 6,0	Agua del drenaje es neutralizado. Alta cantidad de sólidos disueltos. Gran cantidad de hidróxidos precipitados y fijados en las balsas. Cationes restantes son disueltos por Ca y Mn. Oxi-aniones solubles como bicarbonato y sulfato quedan en la solución.

3. PROBLEMÁTICA DE LAS AGUAS DE MINA.

La minería es una de las actividades industriales con mayor grado de manipulación del agua, pues, por un lado lo emplea en un gran número de operaciones y, por otro con sus excavaciones genera grandes volúmenes fundamentalmente por infiltración de los acuíferos interceptados y de la escorrentía superficial. Como consecuencia de esto en todos los proyectos mineros es preciso contemplar los medios necesarios para el control y evacuación del agua fuera de las áreas de laboreo mediante bombeo y el empleo de adecuados sistemas de desagüe, así como la adopción de medidas de prevención de la contaminación de las mismas durante la explotación y abandono posterior.

Por otro lado las explotaciones mineras provocan ciertos efectos hidrológicos sobre las aguas subterráneas o superficiales, tales como:

- Disminución de la calidad del agua, haciéndola inadecuada para el consumo humano y otros usos.
- Causar daños ecológicos, alterando o eliminando las comunidades biológicas naturales existentes en los cursos de agua.
- Deterioro del paisaje, por lo que la restauración de las áreas afectadas debe abarcar todos los elementos del medio físico incluido en agua.

La contaminación del agua de mina se debe en general a la introducción de sustancias o de ciertas formas de energía como el calor, que provocan cambios en sus características físicas y químicas. La acidificación de las aguas de mina crea numerosos problemas, ya que en contacto con el aire producen la oxidación química y biológica de los sulfuros, dando como resultado el incremento de la acidez en el medio.

Los factores que influyen en la generación de las aguas ácidas a partir de los materiales rocosos que contienen sulfuros son los siguientes: el pH, la cantidad de oxígeno que entra en contacto con los materiales sulfurosos, la temperatura, el ritmo al que los productos de reacción son evacuados del lugar de reacción, la capacidad de neutralización de las rocas estériles en el lugar de reacción, la humedad y la disponibilidad de dióxido de carbono, así como de nutrientes y elementos traza esenciales para la existencia de microorganismos.

En general, las aguas ácidas tienen muy bajo pH, contienen una gran cantidad de sólidos disueltos, una elevada acidez total y un alto contenido en elementos traza y compuestos inorgánicos. Con frecuencia, las aguas ácidas están asociadas a la existencia de labores mineras, sin embargo dicho fenómeno no está restringido a las actividades extractivas, pues puede ocurrir siempre que se expongan materiales y rocas con cierto contenido de sulfuros a la acción del aire y al agua, como en el caso de grandes excavaciones de las obras públicas en terrenos sulfurosos.

La presencia de aguas ácidas va asociada a explotaciones de sulfuros complejos y la minería del oro y carbón con altos contenidos de pirita, no sólo las minas en actividad pueden provocar efluentes ácidos sino también las explotaciones clausuradas, tanto si son a cielo abierto o subterránea. Estos efluentes afectan al medio físico y la salud humana.

4. MECANISMOS DE FORMACIÓN DE AGUAS ÁCIDAS.

La formación de aguas ácidas tiene lugar a partir de la oxidación química de los sulfuros, acelerada en muchos casos por la acción bacteriana. Los principales elementos que intervienen son: los sulfuros reactivos, el oxígeno y el agua (vapor o líquida), y como elemento catalizador las bacterias (Fig. 1).

La velocidad de reacción es una variable muy importante, pues si el proceso ocurre muy lentamente el efecto sobre el medio puede ser despreciable. Sin embargo, si la generación de aguas ácidas es rápida el problema se agrava, ya que se producirá la contaminación del entorno.

Aunque la velocidad de reacción depende de numerosos factores como temperatura, cantidad de sulfuros, granulometría, presencia de agua, aire y bacterias. Ciertas especies mineralógicas son más reactivas que otras; por ejemplo, la marcasita, que tiene la misma fórmula química que la pirita, es muy inestable y puede generar rápidamente aguas

ácidas. Los sulfuros de otros metales (plomo, cinc o cobre) son generalmente menos reactivos que los de hierro. En parte, debido a la mayor estabilidad de su estructura cristalina y también porque forman minerales menos solubles que recubren la superficie de los propios sulfuros impidiendo que progrese su oxidación.

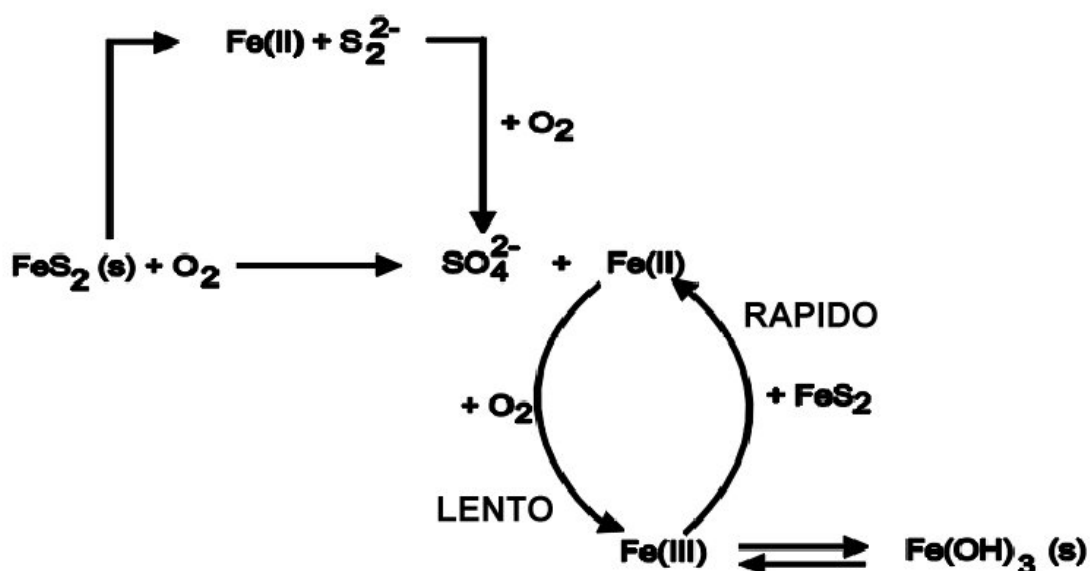


Figura 1. Formación de aguas ácidas de mina.

La cantidad y el tamaño de los granos del mineral influyen en la velocidad de reacción. Las texturas finas con variedades mal cristalizadas se oxidan más rápidamente que los granos cristalinos gruesos. Por ejemplo, una forma de pirita desarrollada en condiciones de baja temperatura puede producir mucho más rápidamente acidez que una gran masa de sulfuros formada a alta temperatura, debido a la menor relación de superficie/volumen.

Como el agua y el oxígeno son dos componentes esenciales en la reacción, la exclusión de cualquiera de ellos paralizará el proceso de formación de aguas ácidas. Sin embargo, se precisan grandes cantidades de oxígeno en relación con el volumen de agua necesario. Por ejemplo, sumergiendo los sulfuros en agua se suele parar la reacción, debido a la baja difusión del oxígeno en el agua. Sin embargo, la presencia de aire conteniendo una pequeña cantidad de humedad induce la oxidación. La temperatura también ejerce un efecto de control importante, pues en ambientes fríos la velocidad de reacción disminuye.

La producción de nuevos compuestos por la reacción de los sulfuros puede cambiar la velocidad del proceso de generación de aguas ácidas. En el caso del sulfuro de hierro meteorizado, los productos pueden reaccionar posteriormente con la pirita, acelerando el mecanismo de oxidación. Por otro lado, los productos de la reacción pueden recubrir los sulfuros, previniendo su alteración. Las propiedades químicas de las aguas determinarán si los nuevos compuestos formados precipitarán o se mantendrán en disolución.

Por otro lado, ciertas bacterias actúan como catalizadoras de las reacciones. Su importancia depende intensamente de las condiciones de pH y temperatura, así como de la existencia de concentraciones críticas de elementos como el molibdeno que puede ser tóxico para las bacterias.

También, hay que tener presente que muchas rocas contienen minerales que consumen de forma natural los ácidos producidos en la oxidación de los sulfuros. Este proceso de neutralización natural es intenso cuando existe carbonato cálcico (principal constituyente de las calizas), pero también son neutralizantes los carbonatos de hierro y magnesio, y los hidróxidos de hierro y aluminio, que pueden ayudar a elevar el pH hasta niveles aceptables.

La cantidad relativa de esas rocas, respecto a la cantidad de sulfuros, determina la acidificación de las aguas. Si existe bastante caliza y dolomía, los productos de reacción como el yeso o las sales de hierro podrán revestir las partículas de sulfuros y disminuir la velocidad de reacción. Si, por el contrario, la cantidad de sulfuros es grande, una vez consumidos los materiales neutralizantes los drenajes volverán a ser ácidos.

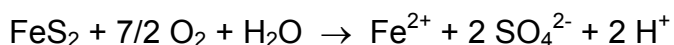
4.1. Reacciones químicas y biológicas relacionadas con la generación ácida.

La generación ácida así como su consumo (por neutralización), es el resultado de un gran número de reacciones químicas interrelacionadas. Los elementos fundamentales que intervienen la *generación ácida* son:

- Minerales sulfurosos.
- Bacterias y temperatura.
- Agua o humedad de la atmósfera.
- Un oxidante, particularmente oxígeno proveniente del aire o de procedencia química.

La total exclusión de la humedad o del oxidante detendrá la generación ácida. En la mayoría de los casos, la actividad bacteriana juega un papel importante en la aceleración de la velocidad de generación ácida, la inhibición de éstas disminuirá la velocidad de formación de efluentes ácidos.

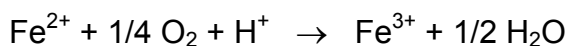
Nordstrom y Alpers 1998, Skousen et al. 1998 y la EPA (2000) explican las reacciones que se producen en la *generación ácida* a partir de la oxidación de la pirita (FeS_2), por ser uno de los sulfuros minerales más comunes que acompañan a las menas de interés económico. Estas reacciones son:



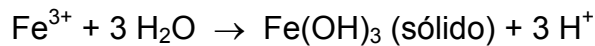
En ésta primera reacción debido a la oxidación del sulfuro mineral se forma hierro (ion ferroso), sulfato e hidrógeno.

Los compuestos disueltos Fe^{2+} , SO_4^{2-} e H^+ representan un incremento en el total de sólidos disueltos y de la acidez del agua, a menos que sea neutralizado el incremento de la acidez estará asociado con una disminución del pH.

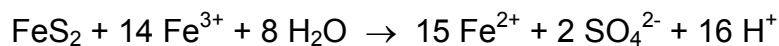
Si el ambiente circundante es suficientemente oxidante, mucho de los iones ferrosos se oxidarán a iones férricos.



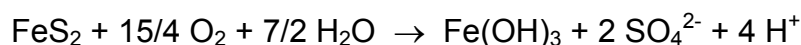
A valores de pH entre 3,5 a 4,5 el ion férrico es catalizado por la bacteria *Metallogenium* y a pH por debajo de 3,5 la reacción es catalizada por la bacteria *Thiobacillus ferrooxidans*. Por lo general, a pH entre 2,3 a 3,5 el ion férrico por hidrólisis precipita como hidróxido $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (sólidos de color amarillo, naranja o rojo), lo que provoca un descenso del pH .



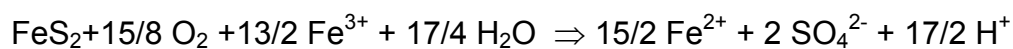
Algunos cationes férricos (Fe^{3+}) que no precipitan en la solución, pueden seguir oxidando adicionalmente a la pirita (catálisis) y formar nuevamente iones ferrosos, sulfato e hidrógeno.



Basados en estas reacciones básicas simplificadas, la generación ácida que produce el hierro de la pirita el cual eventualmente precipita como $\text{Fe}(\text{OH})_3$ puede ser representada por la siguiente reacción:



Por lo tanto, la reacción final para estabilizar el ion férrico formado a partir de la oxidación de la pirita, sería:



Otros minerales sulfurosos, tales como la calcosina (Cu_2S) que tiene diferente relación de oxidación, reacciona de forma diferente a la pirita, marcasita y pirrotina (sulfuros con cristalización framboidal) que son fáciles de oxidarse, por lo tanto, tienen diferentes caminos de reacción estequiométrica y velocidades de reacción.

4.2. Etapas en la formación de aguas ácidas.

Los drenajes de minas en operación o abandono generan problemas de contaminación y degradación de los ecosistemas, pudiendo llegar a extinguir la vida acuática. También imposibilita el uso de estas aguas para consumo humano, debido a su acidez y elevada concentración de metales disueltos como hierro, manganeso, aluminio, arsénico, selenio, cinc, níquel, y otros. Por otro lado, genera daños a las estructuras metálicas y de hormigón, así como la destrucción o desaparición de la vegetación y la fauna de los causes naturales.

Una forma de evitar la formación de aguas ácidas es la neutralización de las mismas, en este sentido la oxidación de una tonelada de pirita produce casi una tonelada de hidróxido férrico y cerca de tonelada y media de ácido sulfúrico.

El proceso de formación de aguas ácidas, en su conjunto, también se puede explicar en tres etapas, como se observa en la Fig. 2.

1ª etapa. La oxidación de minerales sulfurosos libera hierro ferroso que bajo condiciones neutras se oxida químicamente y se transforma a hierro férrico que precipita

como hidróxido y aporta acidez al medio. En esta etapa del proceso la velocidad de oxidación es baja en los dos mecanismos de generación ácida (directa e indirecta) y la formación de aguas ácidas por oxidación debida al aire y a las bacterias (fundamentalmente *Thiobacillus ferrooxidans*) se producen a un ritmo semejante. Por lo general, la alcalinidad disponible en el medio es suficiente para neutralizar parcialmente la acidez que se ha producido lentamente.

2ª etapa. La acidez acumulada supera la capacidad de neutralización del medio y el pH desciende y predomina la oxidación de la pirita por la acción bacteriana. En la reacción se produce el sulfato ferroso que al ser oxidado nuevamente se transforma en sulfato férrico, y éste a su vez en contacto con el agua da lugar al ácido sulfúrico y al hidróxido férrico, que es insoluble y es el que provoca la coloración amarilla de las aguas. En esta etapa disminuye la eficacia del mecanismo directo (oxidación por el aire) y aumenta mucho la del indirecto.

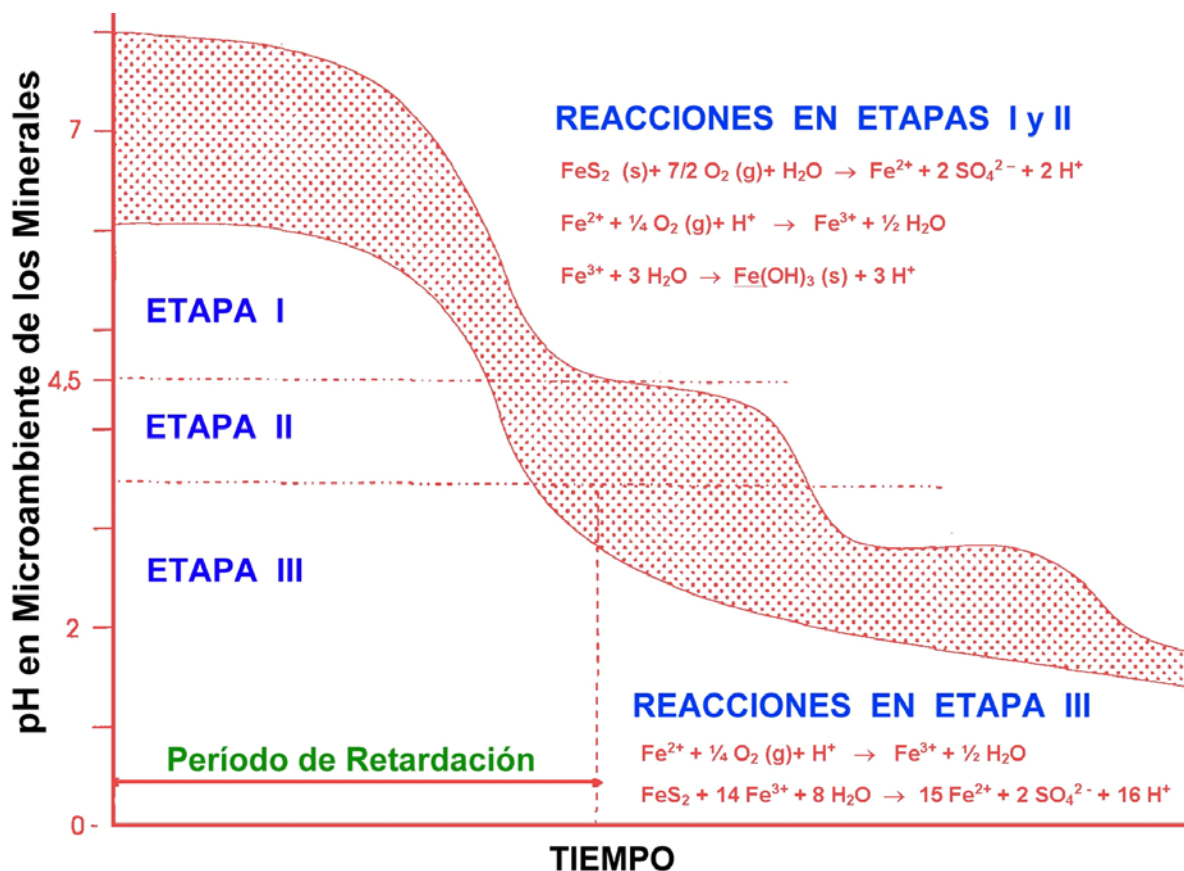


Figura 2. Etapas en la formación de aguas ácidas.

3ª etapa. Cuando el pH desciende por debajo de 3 en la proximidad de los granos de pirita (aproximadamente 4,5 en el agua), el ion férrico se ve afectado por las reacciones de oxidación-reducción y la acción bacteriana puede lixiviar el sulfuro de hierro directamente a sulfato. En esta etapa varía la generación de ácido al aumentar la solubilidad del hierro y disminuye la precipitación de hidróxido férrico. En resumen el *Thiobacillus ferrooxidans* oxida el ion ferroso a férrico que a su vez oxida a los sulfuros (pirita) produciendo más ácido. En este momento se producen grandes cantidades de ácido y se deben tener en cuenta los siguientes puntos:

- El mecanismo más importante es el indirecto, ya que es el que se autocataliza (si se inhibe la bacteria *Thiobacillus ferrooxidans* la producción de ácido se reduce al menos en un 75%).
- Si el pH del agua sube por encima de 5, igualmente se inhibe la oxidación.
- Si el pH del agua desciende por debajo de 4,5 debe esperarse que todo el sulfuro de hierro termine oxidándose.
- Si el pH desciende por debajo de 2,5 se establece un equilibrio en el que la actividad bacteriana se estabiliza, ya que habrá alcanzado su óptimo de desarrollo (la velocidad de reacción se habrá incrementado entre 10^5 y 10^6 veces respecto al mecanismo directo).

4.3. Factores que influyen en el proceso de formación de aguas ácidas en presas y escombreras.

La cantidad y calidad del drenaje ácido depende de las características fisicoquímicas de los materiales que entran en contacto con los flujos de agua. La movilización de los metales pesados y la clase de productos generados en las reacciones están controladas principalmente por la geoquímica de los residuos y el agua intersticial.

Cuando baja el pH la cantidad de metales disueltos suele aumentar. Sin embargo, en determinadas condiciones químicas los metales también pueden movilizarse en pH neutros o alcalinos. Por tanto, durante la neutralización de efluentes con pH bajos se produce la precipitación de muchos de los metales solubles, pero el drenaje resultante sigue conteniendo metales residuales y productos de reacciones secundarias.

El estado de las aguas ácidas puede cambiar con el tiempo, sobre todo si la capacidad de neutralización del medio se agota. Si se activa la formación de aguas ácidas conviene tomar ciertas medidas preventivas y de control para que los efluentes contaminantes que se generen estén por debajo de los niveles que pueda asimilar el medio natural, sin que se produzcan impactos significativos.

Los fenómenos y parámetros que afectan a la geoquímica de aguas ácidas de mina son: velocidad de reacción de la pirita y otros sulfuros, oxidación e hidrólisis de Fe disuelto y otros elementos, capacidad de neutralización de los mineral y materiales, capacidad de neutralización de las aguas carbonatadas, transporte de oxígeno, movilidad de agua y vapor, permeabilidad del medio, clima y temperatura, evaporación e infiltración, acción catalítica de las bacterias, adsorción microbiana de metales, precipitación y disolución de los metales durante el transporte, complejos orgánicos y procesos microambientales.

Por lo tanto para que se formen aguas ácidas deben existir ciertas condiciones mínimas, como:

- Presencia de agua, oxígeno y hierro en cantidad suficiente
- Presencia de cierto tipo de bacterias
- Tiempo

Si se dan las condiciones anteriores, el resultado final va a depender, a su vez, de una serie de factores que son los que condicionan la cinética y el desarrollo de los procesos químicos y biológicos. Estos factores que determinan la velocidad de la generación ácida, son:

- Eh – pH
- Temperatura
- Cantidad y tamaño de los granos del mineral
- Contenido y presión parcial de oxígeno
- Composición y mineralogía del medio (actividad química del ion férrico)
- Concentración de bacterias
- Contenido de nutrientes
- Contenido en tóxicos y grado de saturación del agua
- Area de la superficie expuesta de los sulfuros metálicos
- Energía de activación química requerida para iniciar la generación ácida.

La presencia de materiales que contienen sulfuros es condición necesaria para la formación de aguas ácidas. Se ha observado que, a mayor contenido de sulfuros mayor es el potencial de formación de aguas ácidas y, en cuanto al tamaño de las partículas, influye aumentando la velocidad de reacción a medida que disminuye el tamaño (aumenta la superficie específica), aunque también reduce la infiltración y la entrada de aire, tal como se ve en la Tabla 4.

TABLA 4. Comparación de factores que afectan a la generación ácida. (Brodie et al. 1991).

FACTORES	ESTÉRILES DE ESCOMBRERAS	RESIDUOS DE PRESAS
CONTENIDO DE SULFUROS	<ul style="list-style-type: none"> - Condiciones y distribución variable. - Concentración variable (en poca distancia existen altas y bajas cantidades de sulfuros). 	-Condiciones mucho más uniformes con altos contenidos de sulfuros.
TAMAÑO DE PARTÍCULAS	- Tamaño de roca variable, predomina valores superiores a 20 cm.	maño uniforme, casi el 100% tiene tamaño inferior a 0,2 mm.
VARIACIÓN DE pH	- Grandes variaciones de pH en pequeñas distancias.	-Por capas predomina un pH uniforme.
FACILIDAD DE OXIDACIÓN	- Después del vertido se inicia de inmediato la oxidación.	-La oxidación se inicia al final de la vida de la mina, de la planta o presa colmada.
ENTRADA DE OXIGENO	<ul style="list-style-type: none"> - Rápida a través de los espacios vacíos. - Disminuye con la compactación del material. 	<ul style="list-style-type: none"> -Flujo bajo y uniforme. -Disminuye con la consolidación de los residuos.
LIBERACIÓN DE DRENAJES ÁCIDOS	<ul style="list-style-type: none"> - Alta infiltración produce flujos en pie de escombrera y el subsuelo. - Rápida liberación en drenajes neutralizados y ácidos. 	<ul style="list-style-type: none"> -Baja infiltración. -En presas de grandes superficies el drenaje ácido fluye poco. -Liberación gradual en drenajes neutralizados.

Se deduce fácilmente que determinados factores, como la presencia de caliza que impide el descenso del pH y evita la formación de aguas ácidas al anular la actividad catalizadora de las bacterias. Por el contrario, un aporte continuo de aguas ácidas (por ejemplo provenientes de minas o escombreras abandonadas) acelera dicha actividad.

En cuanto a la temperatura, las bacterias que intervienen en el proceso son mesofílicas y su óptimo de desarrollo suele estar en 28 y 30°C. Por encima de 35°C su actividad prácticamente cesa y a temperaturas menores disminuye, si bien, en Canada, se han observado bacterias activas a 4°C.

La contribución bacteriana para la oxidación de sulfuros y hierro puede ser compleja, gracias a la aportación de muchas especies. No obstante, las investigaciones indican que la bacteria *Thiobacillus ferrooxidans* a menudo juega un mayor rol en las oxidaciones orgánicas intensificadas en ambientes naturales. Esto justifica la atención dada a esta bacteria, sin embargo no siempre justifica la exclusión de otras bacterias para su consideración en estos procesos. En principio, debe considerarse que las bacterias implicadas en el proceso de formación de aguas ácidas están presentes en todos los suelos y que su mayor o menor abundancia, o su mayor o menor actividad, depende de la idoneidad o toxicidad del medio. Respecto a la actividad bacteriana y la velocidad de generación ácida están asociadas a diversos factores, como:

- Energía de activación biológica
- Densidad de población bacteriana
- Proporción de aumento de la población
- Concentración de nitratos
- Concentración de amoníaco
- Concentración de fósforo
- Concentración de CO₂
- Concentración de algunas bacterias inhibidoras

Las bacterias requieren para su crecimiento una serie de nutrientes imprescindibles y un pH cercano a 3,2. El más importante es el dióxido de carbono, que es su principal fuente de carbono, también requieren de nitrógeno, magnesio, azufre y fósforo. Habitualmente el *Thiobacillus ferrooxidans* toma el nitrógeno que es fijado por otras bacterias, aunque según algunos autores, concentraciones de nitrógeno inhiben el proceso, esto parece explicarse mejor por la disminución en el contenido de oxígeno y dióxido de carbono que dicho aumento lleva asociado.

De igual forma, deberían considerarse aquellas sustancias tóxicas para las bacterias. Algunos de los metales perjudiciales para el *Thiobacillus ferrooxidans* son: mercurio, cobre, níquel y uranio. También se ha observado que la estabilidad de las piritas, ante el ataque de dicha bacteria, está asociada con un contenido significativo de las mismas con titanio.

4.4. Migración de drenajes ácidos en depósitos mineros.

A lo largo de los caminos que sigue el agua ocurren una serie de reacciones que modifican la cantidad y calidad de los drenajes. La movilización de los metales pesados y

la clase de productos de reacción generados, está controlada principalmente por la composición geoquímica de los materiales presentes (macizo rocoso de mina, estériles de escombreras y residuos de las presas) y el agua intersticial.

Los procesos de generación ácida cambian la composición de los drenajes, reducen o bajan el pH del agua y son capaces de disolver metales pesados contenidos en los mismos. Cuando estos drenajes migran desde los lugares de generación e ingresan al medio receptor, aportan una alta carga de metales pesados que son dañinos para el medio ambiente.

Una serie de reacciones ocurren a lo largo del curso de éstas aguas a medida que migran desde la fuente hasta el medio receptor. La clase de agua resultante será determinada por los siguientes factores:

- Naturaleza de los sulfuros
- Disponibilidad y tipo de constituyentes solubles
- Naturaleza del reactante alcalino
- Propiedades físicas del medio y de los residuos.

Las propiedades físicas, químicas y biológicas de los residuos mineros afectan a la solubilidad de los metales, así como a la migración de los contaminantes. La movilización de los metales disueltos esta controlado principalmente por factores químicos, mientras que los procesos que ocurren a lo largo del camino de la migración esta controlado por factores físicos, químicos y biológicos.

Por lo general, las propiedades que influyen en la solubilidad de los metales principalmente son: el tamaño y la forma de las partículas, la temperatura y la presión de gases de los poros. Aunque, las propiedades químicas predominan sobre las propiedades físicas, en los procesos de movilización de los metales, éstas últimas tienen mayor importancia sobre la velocidad de la migración del drenaje ácido, así como en las reacciones que ocurren a lo largo del curso de migración.

Entre los principales aspectos que influyen en la migración ácida, podemos considerar a los siguientes:

- Condiciones climáticas
- Permeabilidad del medio o de los materiales
- Disponibilidad de poros de agua
- Presión del agua intersticial
- Mecánica de la evacuación, ya sea por flujos de corriente o difusión.

Estos factores controlan la velocidad de avance del frente contaminante e influyen sobre la cantidad de dilución y grado de mezcla que ocurre cuando el agua ácida se mueve desde la fuente al medio ambiente receptor. Por otro lado, las propiedades físicas del subsuelo son diferentes a las de los residuos generadores de efluentes ácidos, por tanto, cada flujo contaminante desarrollará diferentes velocidades de migración.

Respecto a la migración a través de escombreras y presas de residuos, el flujo superficial tiene mayor movilidad que la infiltración subterránea, debido entre otros aspectos al elevado volumen de poros en los materiales depositados en estas estructuras y a la solubilidad de los metales presentes en los drenajes. En estos casos la solubilidad de los metales va ha estar determinada generalmente por el pH y Eh del drenaje, la capacidad

de neutralización del material alcalino del medio, así como por las características de adsorción y la composición química del drenaje. Un cambio de estas condiciones químicas puede incrementar la movilización de los metales o la precipitación de los mismos.

La actividad biológica bacteriana que se produce durante la migración del drenaje también puede influir en la disolución de los metales. Aunque ciertas especies biológicas pueden atenuar la movilidad de metales por absorción y precipitación.

Algunas propiedades de los residuos de una presa, tales como permeabilidad, cantidad de agua intersticial, presión de poro y mecanismos de circulación, controlan la velocidad de migración y reacción de las fuentes contaminantes, así como el grado de dilución que se produce desde la fuente originaria hasta que los drenajes alcanzan el medio receptor.

La actividad biológica, distinta a la de las bacterias oxidantes, influye también en la calidad de las aguas a lo largo de las rutas de migración. Determinadas especies biológicas pueden atenuar la concentración de metales por absorción o quizás por precipitación, especialmente si las aguas ácidas circulan a través de zonas encharcadas o anaeróbicas.

El medio natural que rodea a una estructura contaminante (como puede ser una presa de residuos o una escombrera de estériles de mina), tiene una cierta capacidad natural de corrección de las aguas ácidas, bien sea por neutralización, por dilución o por mecanismos biológicos. Aunque esta capacidad natural de regeneración generalmente es muy limitada.

5. PREDICCIÓN DE LA GENERACIÓN DEL POTENCIAL ÁCIDO.

Los procedimientos de predicción del potencial ácido generador en zonas mineras comprenden las siguientes actuaciones:

- Comparación con minas similares y vecinas
- Muestreo sistemático para recogida de muestras representativas
- Pruebas estáticas sobre las muestras
- Pruebas cinéticas basadas en la reproducción de las condiciones insitu
- Modelado y simulación de los procesos ácido generadores

La predicción de la generación ácida debe iniciarse desde la etapa de exploración del yacimiento, para ello debe realizarse la recogida de muestras en zonas mineralizadas y estériles con el fin de efectuar su correspondiente análisis ácido-base descriptivo. Estos resultados preliminares permitirán a que en la fase de planeamiento de la mina se considere o no el tratamiento de los drenajes ácidos que podrían generarse en la fase de explotación y cierre de la instalación.

También debe realizarse un reconocimiento de las unidades geológicas en donde se encuentra emplazado el yacimiento y las áreas sobre las que se ubicarán las escombreras y presas de residuos, esto ayudará a conocer mejor la litología, la mineralogía y la continuidad de las unidades geológicas, así como el tipo de residuo o

estéril que se generará en el proceso productivo. De igual forma la comparación con minas vecinas de áreas geológicas y paleo-ambientales similares ayudarán a predecir el volumen de drenaje ácido que se va a emitir o generar.

Cuando los resultados de los ensayos estáticos dan señales inciertas de la generación ácida, los ensayos cinéticos adquieren gran importancia en la determinación de la capacidad de producción ácida. Una vez reconocido el potencial generador de acidez neta de cada unidad geológica, en algunos casos se revisará y ajustará nuevamente el plan de minado de la explotación en el que se incluirán determinadas medidas correctoras para minimizar la generación ácida, incluso puede recurrirse al empleo de modelos matemáticos junto con los ensayos cinéticos para predecir la generación ácida en un largo período de tiempo.

La predicción de la generación ácida mediante comparación aproximada con otras minas supone que todos los factores que tienen influencia en los procesos de generación ácida son casi idénticos en dichas minas. Aunque por lo general es raro el caso en que los depósitos minerales, así como la roca caja, las alteraciones y el tipo de mineralización sean iguales. A gran escala, la comparación sobre una amplia región geográfica es probablemente insegura, dado que varían los factores no geológicos que afectan la generación ácida, así como el clima y la fisiografía.

Todo proceso de predicción de generación ácida se inicia con la definición del volumen de muestreo en la fase de exploración, para cada una de las unidades geológicas que comprende el yacimiento a explotar. Entre los factores geológicos que regulan la generación de los drenajes ácidos podemos considerar:

- Estado de oxidación de los minerales y materiales
- Composición mineralógica de los materiales ácido generadores y sulfuros
- Textura y desarrollo cristalino en los sulfuros
- Presencia de minerales ácido consumidores
- Presencia de estructuras rocosas que influyen sobre la permeabilidad.

5.1. Clasificación de los materiales para estimar la generación ácida.

Por lo general existen dificultades a la hora de determinar todos los factores que intervienen en el proceso de formación de aguas ácidas. Al respecto se han desarrollado diferentes métodos para determinar el potencial ácido de un drenaje, los mismos que pueden clasificarse en tres grandes grupos:

Grupo 1. Los que estiman la capacidad máxima de generación de aguas ácidas, mediante el análisis del contenido de sulfuros se calcula el total de sulfatos que la muestra puede originar.

Grupo 2. Los que estiman la capacidad real de producción de aguas ácidas en un determinado lugar y para un determinado material. Para ello, se realizan ensayos insitu aislando una parte de la mina, escombrera o presa de residuos y controlando durante un período mínimo de un año la evolución en la producción de aguas ácidas.

Grupo 3. Los que combinan los dos anteriores que estiman la producción máxima en laboratorio y ajustan el rendimiento (la cinética) con ensayos insitu.

5.1.1. Estimación de la capacidad máxima de generación ácida.

Se inicia con la determinación de la composición química, analizando el contenido total en sulfuros. Con este método aparece el problema de la determinación analítica de las diferentes formas de azufre (sulfuro, sulfato y orgánico).

El análisis de las formas de azufre fue considerado en primer lugar en explotaciones mineras de carbón donde existía interés en conocer el contenido en pirita (entre otras razones debido a que puede dar lugar a problemas medio ambientales mediante la generación de aguas ácidas o a través de los gases de combustión generar lluvia ácida). Por lo tanto, todas las normas de análisis para diferentes formas de azufre que existen han sido desarrolladas inicialmente para carbón, aunque, actualmente se apliquen en otros campos como en la estimación del potencial generador de aguas ácidas. En estas normas, al azufre sulfato se le denomina azufre pirítico y sorprendentemente para su estimación no se analiza en ningún momento el azufre sino que se analiza el hierro.

Se admite que todo el Fe, salvo el que está como pirita, es soluble en HCl y que incluso este último es soluble en HNO₃ en las condiciones del ensayo. Se mide entonces el contenido en Fe soluble en HCl y se resta del soluble en HNO₃, la diferencia correspondería a la pirita FeS₂ y, estequiométricamente de su fórmula se deduce el contenido en azufre que se denomina azufre pirítico.

El hecho es que la aplicación de esta metodología de análisis en la predicción del potencial generador de aguas ácidas lleva implícita una serie de presunciones como son:

- Todo el azufre esta como disulfuro de hierro (pirita y/o marcasita)
- Todo el disulfuro de hierro reaccionará para formar ácido (rendimiento máximo)
- Todos los minerales carbonatados se disolverán para formar disoluciones alcalinas que reaccionen y neutralicen al ácido producido a partir de la oxidación de los sulfuros de hierro.

Teniendo en cuenta lo anterior y aceptando que las reacciones son estequiométricas, se calcula la máxima producción posible de ácido y el máximo potencial de neutralización del material considerado. Aunque en algunos casos se produce una sobre estimación del potencial generador de aguas ácidas.

5.1.2. Estimación de la capacidad real mediante ensayos insitu.

Este método consiste básicamente en asumir que el problema es tan complejo que la única aproximación válida es mediante las medidas experimentales insitu. Para ello se construyen lisímetros que no son más que depósitos más o menos grandes (por ejemplo bidones de plástico de 2 m de altura y 1,2 m de diámetro) con uno o varios grifos para la toma de muestras de lixiviados situados a diferentes alturas. Mediante estos lisímetros se sigue la evolución de la producción de aguas ácidas durante largos períodos de tiempo no inferiores a un año y se extrapolan los resultados para los años siguientes.

Esta aproximación al problema necesita de la estimación analítica ya que aunque no siempre se realizan en forma conjunta, las condiciones y la cinética pueden variar drásticamente, a peor, en cuanto se agote la capacidad amortiguadora del medio y el pH descienda por debajo de 4,5.

5.1.3. Estimación de la capacidad máxima en laboratorio y ensayos insitu.

Es el método más adecuado ya que combina los métodos insitu con lo que se logra estimar la cinética real, con los métodos de laboratorio que predice la generación ácida a futuro o la evolución del problema de contaminación ácida.

Si se realiza un ensayo de lixiviación en laboratorio se puede estimar una cinética de laboratorio, dicha cinética se diferencia de la real únicamente por un factor de escala que es fácil de determinar mediante la utilización de un lisímetro insitu. Algunos autores han calculado que para cada 10 días de laboratorio le corresponden 6,3 días reales en campo.

A la vista de los mecanismos de producción de aguas ácidas descritos anteriormente, hay que señalar que una estimación por esta forma tiene únicamente una validez local, (dependerá de la granulometría, mineralogía, etc.), y puede cambiar drásticamente en cuanto se agote la capacidad amortiguadora del medio y el método empleado. Además la utilización de estos métodos exige una inversión mínima y el desplazamiento periódico al lugar estudiado para la toma de muestras así como de los datos de caudal de los lisímetros.

5.2. Metodología para predecir la generación ácida.

El potencial ácido generador de los residuos de mina esta en función al tipo de material movido en las actividades mineras, tales como: mineral gastado de las pilas de lixiviación, residuos y rechazos de la planta de beneficio, estériles de las escombreras y de las labores de desarrollo. También hay que tener en cuenta la generación ácida producida por las superficies descubiertas tanto en minería a cielo abierto (taludes, bancos, etc.) como en minados subterráneos (galerías, chimeneas, pozos, etc.). De igual forma influyen en la formación de aguas ácidas el tamaño de las partículas, la variedad mineralógica, la calidad del agua de los drenajes, ciertas características físico-químicas del entorno y las condiciones climáticas del lugar.

El objetivo de la predicción ácida es determinar, por un lado si el volumen de los residuos de mina pueden o no generar acidez mediante la aplicación de una serie de ensayos analíticos, y por otro estimar la calidad de los drenajes en función a su cinética de formación ácida aplicando el modelo más apropiado.

Ambos aspectos se ven muy influenciados por la rigurosidad de los ensayos analíticos. Por lo tanto, una vez realizado el muestreo la estrategia principal será seleccionar el método de análisis más adecuado, teniendo en cuenta ciertos factores que afectan al muestreo y al método de análisis, como el conocimiento de la geología, los costes y el tiempo de realización del ensayo.

Estos métodos de predicción de la generación ácida se basan principalmente en ensayos analíticos de tipo estático y cinético, en algunos casos se recurre a la estimación mediante

programas informáticos. Para evaluar el potencial generador de las aguas ácidas de mina es necesario conocer al menos lo siguiente:

- A. Para estimar el máximo volumen total de aguas ácidas que se pueden generar
 - Cantidad de materiales ácidos generadores (sulfuros)
 - Cantidad de materiales ácidos neutralizantes (carbonatos y otros)
 - Composición del material potencialmente generador de aguas ácidas
 - Aporte de agua al sistema
- B. Para estimar el rendimiento de la producción de aguas ácidas (cinética)
 - Medidas insitu sobre la generación actual de aguas ácidas
- C. Para estimar los posibles cambios en la cinética de producción aguas ácidas
 - Para cambios puntuales, en cortos períodos de tiempo:
 - + Régimen de lluvias
 - + Variación de temperaturas
 - Para cambios bruscos de largo alcance:
 - + Capacidad amortiguadora del medio y su evolución

Además de determinados componentes que afectan al grado o la relación de generación ácida y que están caracterizados por:

- Tipo de sulfuro mineral
- Tipo de mineral carbonatado
- Área superficial del mineral disponible para la reacción:
 - Ocurrencia de los granos del mineral en el residuo
 - Tamaño de partículas en el residuo
- Disponibilidad de agua y oxígeno
- Presencia de bacterias

Los ensayos estáticos determinan la generación total ácida y la neutralización potencial del ácido en la muestra y, la capacidad de generación ácida de un drenaje es calculada como la diferencia de éstos valores. Estos ensayos no predicen el rango de generación ácida, solo indican el potencial de generación ácida. Comparado con los ensayos cinéticos, son más rápidos y menos costosos.

En los ensayos cinéticos se trata de reproducir los procesos y las condiciones de los lugares de mina que pueden generar acidez. Estos ensayos requieren de mayor tiempo y son más costosos que los estáticos.

Los datos obtenidos en los ensayos estáticos y cinéticos se utilizan para hacer una clasificación de los materiales y residuos de mina, también permiten determinar el potencial ácido generador de los mismos. Esta información puede ser obtenida y evaluada desde el estudio económico de la mina en su fase de exploración, durante su ciclo productivo y en la fase de clausura.

Según la California Mining Association (1991) y la British Columbia AMD (1989) los pasos para realizar la predicción del potencial ácido generador, son:

- Definición de las unidades geológicas (geología y mineralogía)

- Desarrollo de un plan de muestreo geológico del macizo rocoso circundante
- Selección de los ensayos estáticos y cinéticos para evaluar el potencial de la generación ácida
- Evaluación de los criterios de muestreo y la forma de realizar los ensayos cinéticos
- Desarrollo de un modelo apropiado para la predicción ácida
- Elaboración de una clasificación de las unidades geológicas (basado en los resultados) en función a su capacidad de formación o no de acidez.

TABLA 5. Fuentes de información de la generación del potencial ácido en minas nuevas y en operación. (Robertson y Broughton, 1991)

TIPO DE INFORMACIÓN	MINA NUEVA	MINA EN OPERACIÓN
CLASIFICACIÓN DEL MACIZO ROCOSO	<ul style="list-style-type: none"> - Afloramientos - Secciones geológicas - Ensayos de resistencia - Perforaciones de producción 	<ul style="list-style-type: none"> - Afloramientos y excavaciones - Testigos de perforación - Muestras de producción - Ensayos de resistencia - Muestreos específicos en áreas de trabajo y almacenamiento
DISTRIBUCIÓN DEL MACIZO ROCOSO	<ul style="list-style-type: none"> - Planificación 	<ul style="list-style-type: none"> - Planificación - Reportes de producción - Planes de desarrollo (cielo abierto y subterránea) - Inspecciones a pilas de mineral - Muestreos a detritos de perforación
GENERACIÓN ÁCIDA. POTENCIAL DE LIXIVIACIÓN	<ul style="list-style-type: none"> - Ensayos estáticos - Mineralogía - Formación de lixiviados a corto plazo - Comparación con otros lugares similares 	<ul style="list-style-type: none"> - Observación de antiguos testigos - Muestreos de suelos - Ensayos estáticos en diferentes áreas de trabajo
CALIDAD DEL AGUA DE LOS DRENAJES	<ul style="list-style-type: none"> - Ensayos cinéticos - Estándares de calidad de agua 	<ul style="list-style-type: none"> - Seguimiento y control rutinario - Inspecciones a filtraciones - Ensayos cinéticos - Formación de lixiviados

5.2.1. Predicción de la generación ácida mediante ensayos estáticos.

El objetivo de la predicción ácida es determinar, por un lado si un determinado volumen de materiales o residuos de mina pueden o no generar acidez, mediante la aplicación de una serie de ensayos analíticos y, por otro estimar la calidad de los drenajes en función a las condiciones medioambientales del lugar.

Teniendo en cuenta que con el tiempo ciertos minerales se comportan como ácido productores y otros como base productores que neutralizan la acidez, conociendo esta característica se puede predecir la calidad del agua de mina. Para ello recurrimos al empleo de uno o varios ensayos estáticos en el que se determina el potencial ácido/base de los materiales, así como al empleo de ensayos cinéticos (principalmente métodos de lixiviación) insitu o en laboratorio en los que se reproducen las condiciones ambientales de campo (físicas, químicas y biológicas). También se puede utilizar otras técnicas que incluyen procedimientos geofísicos y/o geoquímicos.

Los ensayos estáticos, se basan en la evaluación del balance entre el potencial de generación ácida (oxidación de minerales sulfurosos) y la capacidad de neutralización ácida (disolución de carbonatos y otros minerales que aportan alcalinidad). Entre las técnicas de análisis estático de mayor aplicación tenemos la *relación ácido/base*, el

ensayo de *generación ácida neta (NAG)* y la medida de conductividad (EC) y pH en medio saturado.

Relación ácido/base.

La relación ácido/base es un procedimiento rápido y sencillo para evaluar la formación o no de acidez en rocas y materiales de minas y escombreras, sin embargo, para lograr una mayor exactitud en la evaluación ésta información debe correlacionarse con otras variables como: mineralogía, pH y otros.

Por lo general la producción ácida de un material se mide en función a la presencia de azufre en el mineral o muestra, que en el caso de la pirita tiene la siguiente reacción:



En la reacción anterior se asume la equivalencia de que se producen 2 moles de ácido (2H^+) por cada mol de azufre (S), y estos 2H^+ pueden ser neutralizadas por compuestos básicos según la siguiente reacción:



Por lo tanto, un mol de azufre puede ser neutralizado por un mol de CaCO_3 . Como los valores de la producción ácida potencial (AP) de la muestra tradicionalmente se expresa en kg de CaCO_3 por tonelada de material (t), se puede expresar de la siguiente forma:

$$\text{AP} = (\text{X}/100) \times 1000 \text{ kg} \times [\text{Peso molecular } \text{CaCO}_3 / \text{Peso atómico S}]$$

La acidez potencial (AP) se determina mediante la multiplicación del contenido de azufre total (en porcentaje) o azufre en el sulfuro (dependiendo del ensayo y asumiendo una oxidación completa del azufre) de la muestra por un factor de conversión. Este factor se obtiene al considerar que X/100 es el porcentaje de azufre (peso molecular del CaCO_3 es 100 y el peso atómico del azufre es 32), reemplazando en la ecuación anterior tenemos:

$$\text{AP} = \text{S}\% \times 31,25 \text{ kg } \text{CaCO}_3 / \text{t}$$

La neutralización potencial (NP) es una medida del carbonato disponible para neutralizar la acidez (carbonatos primarios, silicatos minerales y en menor grado algunos cationes intercambiables), su valor es determinado entre otros por el ácido añadido a la muestra y la cantidad de ácido consumido.

En drenajes de mina los ensayos estáticos solo predicen cualitativamente la capacidad de generar acidez, mediante la comparación entre la máxima producción ácida o acidez potencial (AP) con la máxima neutralización potencial (NP).

La determinación de AP basado en la estimación del contenido de azufre reactivo en la muestra tiene algunas limitaciones, sobre todo cuando el azufre total es empleado para estimar su contenido en el sulfuro, esta incertidumbre quizá pueda atribuirse a posibles errores como:

- Valoración simultánea de acidez y neutralización de la muestra.

- Cálculo de la acidez a partir de un valor de conversión de azufre total.
- Errores analíticos.

También hay que tener en cuenta otros errores debido a que estamos estimando la cantidad de sulfuro que se va a producir en procesos de oxidación a largo plazo, con ensayos simulados que tienen una corta duración de tiempo.

Los ensayos estáticos solo predicen cualitativamente la capacidad de generar acidez por los drenajes de mina, mediante la comparación entre el máximo potencial de producción ácida o potencial de acidez (AP) con la máxima neutralización potencial o potencial de neutralización (NP). El AP es controlado principalmente por el tipo y contenido de sulfuros, sulfatos y metales que pueden hidrolizarse como Fe, Al y Mn. Mientras que el NP se considera los carbonatos y silicatos.

Las unidades de NP, AP y NNP se suelen expresar en kilogramos, toneladas de carbonato cálcico (CaCO_3) por 100 toneladas de material (partes por mil).

El potencial de neutralización neta (NNP) mide la acidez o basicidad de una muestra y se obtiene por diferencia entre el potencial de neutralización (NP) o alcalinidad total y potencial de acidez (AP) o acidez total.

$$\text{NNP} = \text{NP} - \text{AP}$$

Las unidades de NP, AP y NNP se suelen expresar en toneladas de carbonato cálcico (CaCO_3) por 1000 toneladas de material.

Como el NAPP (Potencial de Producción de Acidez Neta), no tiene en cuenta las condiciones ambientales del medio, no cuantifica la cantidad de material que reacciona en la generación ácida, solo indica la posibilidad de que un material o residuo de mina puede o no generar acidez. Pero, este ensayo es importante porque permite predecir los procesos físicos y químicos que se producirán en cada entorno.

También se puede medir el grado de generación ácida mediante la relación NP/AP. Tal es así, que cuando la NNP es igual a cero, la relación NP/AP es 1 que indica una situación de cierto equilibrio en la posibilidad de generación ácida. Cuando los valores de NNP son altos, más de 20 t de CaCO_3 /1000 t de residuo (ratio 3:1) el potencial ácido generador es bajo. Aunque también hay que considerar que esta situación puede cambiar en función al área superficial y la disponibilidad de sulfatos de hierro y carbonatos de calcio y magnesio.

Si la diferencia entre NP y AP es negativa, existe alta probabilidad de que se formen ácidos, pero, si esta diferencia es positiva el riesgo de generación ácida es menor. Cuando los valores de NNP están entre -20 y 20 la predicción de la producción ácida es incierta y algo dificultosa, ya que algunas veces pueden formar acidez en pequeña cantidad o comportarse como una muestra de baja alcalinidad.

Otra forma de medir la generación ácida/base es interrelacionando gráficamente el ratio NP/AP con el contenido en porcentaje en peso del azufre total en la muestra (Fig.3.), según la British Columbia el límite potencial para la producción ácida o no de una muestra es de 0,3 % del contenido de azufre (total o en el sulfuro). Por lo tanto, teniendo en cuenta el contenido de S (%), si la relación NP/AP es mayor a 4 no se formaran ácidos y si esta relación es menor a 1 existen grandes probabilidades de que se formen ácidos. Por lo

general, cuando la relación entre la neutralización potencial y la producción ácida potencial es 3:1 el riesgo de que se generen drenajes ácidos es bajo (Fig. 4).

También se puede determinar la generación ácida en las muestras tomadas de sondeos de exploración geológica del yacimiento, se puede preparar perfiles de generación ácida/alcalina para las distintas formaciones rocosas, con el fin de planificar la explotación y el almacenamiento de los estériles en las escombreras, de modo que no formen drenajes ácidos una vez que las rocas queden expuestas al contacto del aire y agua.

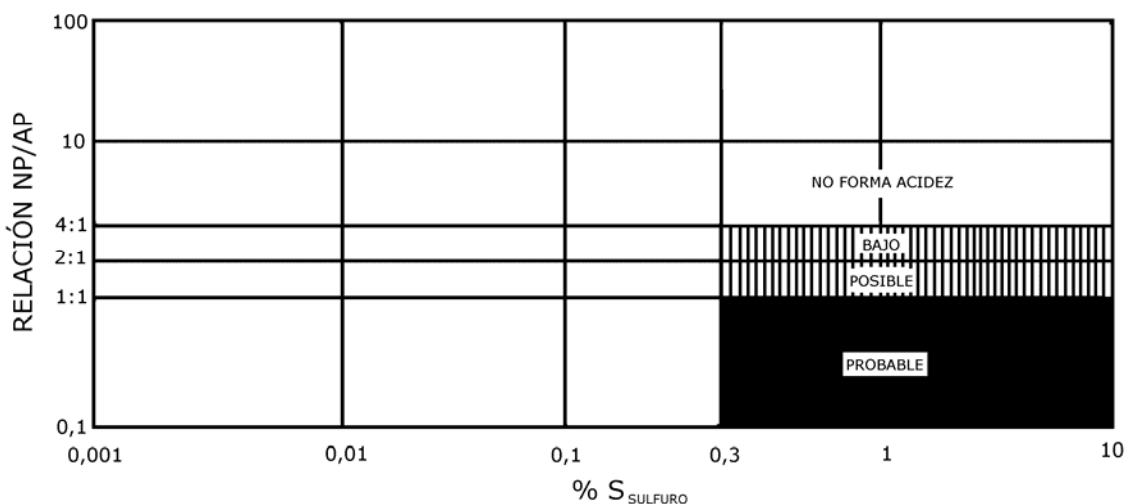


Figura 3. Diagrama para medir la generación ácido/base de una muestra (Jambor, et al. 2000).

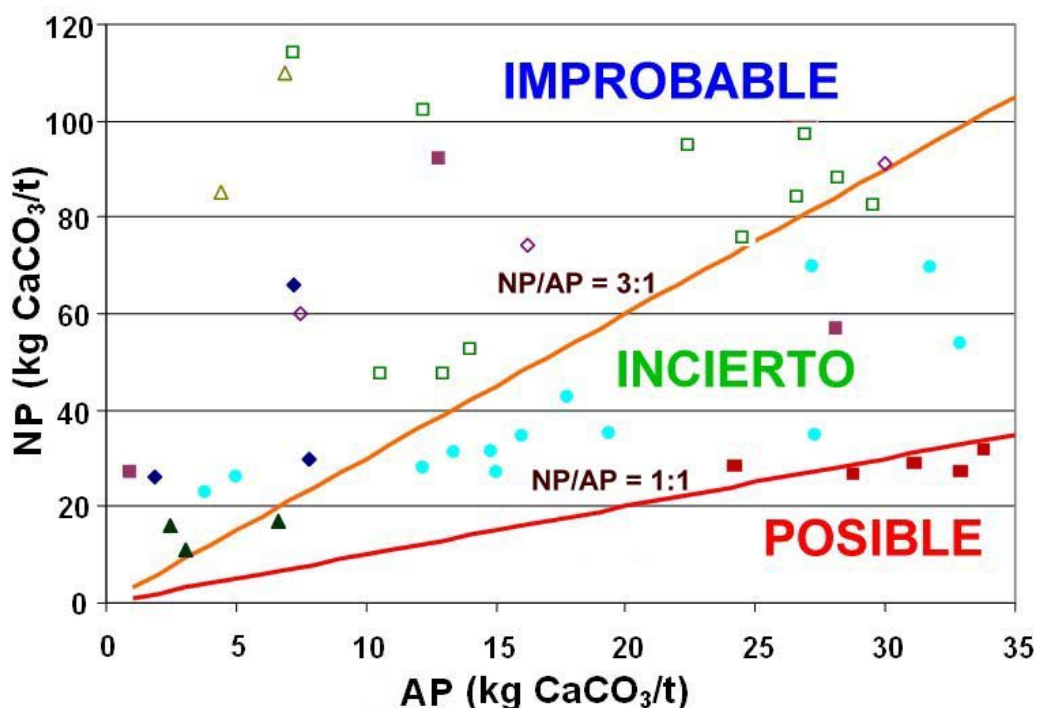


Figura 4. Relación entre los potenciales de neutralización y acidez de residuos mineros.

Teniendo en cuenta el contenido de azufre total (%) y la relación entre la máxima acidez potencial (MPA) y la capacidad de neutralización ácida (ANC) se puede hacer una clasificación que indique el potencial ácido de las rocas que se depositarán en las escombreras de mina Tabla 6.

TABLA 6. Clasificación ácido/base de rocas mediante ensayos estáticos (Environment Australia, 1997).

TIPO DE ROCA	CLASIFICACIÓN	CONTENIDO TOTAL DE AZUFRE (% S)	RATIO ACIDO/BASE (MPA:ANC)
I	Potencial formador de acidez (Posible)	> 0,25 %	1:1 o menos
II	Indeterminado (Incierto)	> 0,25 %	1:1 a 1: 3
III	No forma acidez (Improbable)	< 0,25 %	1:3 o más

Generación ácida neta (NAG).

Este ensayo sirve para determinar la probabilidad de generación de drenajes ácidos, mediante la aceleración de la oxidación y de las reacciones de neutralización. A pesar del nivel de interpretación requerido los ensayos NAG son métodos preferidos para la caracterización de estériles y residuos de mina.

En la práctica, se puede combinar los resultados NAG: pH y conductividad eléctrica (EC), para predecir el potencial ácido de los materiales que se almacenan en presas y escombreras de mina, y hacer una clasificación como la presentada en la Tabla 7.

Esta clasificación permite reducir el impacto ambiental que produciría la generación de drenajes ácidos de los materiales almacenados en las presas y escombreras de mina. Así como a mejorar los diseños de éstas estructuras con el fin de evitar la entrada de agua y oxígeno.

En toda actividad minera la generación ácida debido a la oxidación de sulfuros es una característica común cuando los materiales excavados entran en contacto con la atmósfera. Una forma de determinar la relación ácido/base es un procedimiento rápido y sencillo para evaluar la formación o no de acidez en rocas y materiales de minas y escombreras, sin embargo, para lograr una mayor exactitud en la evaluación ésta información debe correlacionarse con otras variables como: mineralogía, pH, color y otros procedimientos analíticos.

En una muestra de material inorgánico que contiene azufre, el potencial de generación ácida es atribuido a la oxidación de los sulfuros minerales, como: pirita (FeS_2), pirrotita (Fe_{1-x}S), calcopirita (CuFeS_2), esfalerita (ZnS), galena (PbS), etc. El azufre del sulfuro reacciona con agua y oxígeno, y forma ácido sulfúrico, cuyo equivalente en CaCO_3 representa el potencial de generación ácida en kg de CaCO_3/t o t $\text{CaCO}_3/1000$ t.

El método usado depende del tipo de muestra, unas se pueden seleccionar convenientemente en las escombreras y otras se pueden tomar de los terrenos mineros

recuperados. Para obtener un valor representativo de la relación ácida/base de estas muestras, es conveniente que se analice cada método por separado. Materiales con un pH mayor a 6 pueden analizarse de la forma tradicional (ácido/base = NP – PA).

Aunque muchos métodos de ensayos estáticos no están estandarizados, sus resultados sirven para estudiar los cambios en la calidad del agua a través del tiempo. En la Tabla 8 se presenta una comparación de los resultados obtenidos en ensayos estáticos aplicados a diferentes muestras de residuos mineros.

Tabla 7. Caracterización de los tipos de material de presas y escombreras de mina (Environment Australia, 1997).

TIPO DE MATERIAL	CARACTERÍSTICAS GEOQUÍMICAS	RECOMENDACIONES
I A	No forma acidez Nada, baja o moderada salinidad NAG: pH > 4 y EC (1:5) < 0,8 dS/m NAG: pH > 4 y EC (1:2) < 1,5 dS/m	Apropiado para cualquier tipo de construcción y relleno. No requiere especificación geoquímica. Apropiado para trabajos de restauración.
I B	No forma acidez Alta salinidad NAG: pH > 4 y EC (1:5) 0,8-1,3 dS/m NAG: pH > 4 y EC (1:2) 1,5-2,5 dS/m	Apropiado para rellenos en general. No deseable para recuperación de terrenos salinos. Evitar dejar áreas con 30 cm de superficie libre.
I C	No forma acidez Extrema salinidad NAG: pH > 4 y EC (1:5) > 1,3 dS/m NAG: pH > 4 y EC (1:2) > 2,5 dS/m	Puede utilizarse como relleno en general, siempre que este aislado del núcleo de la presa. No dejar áreas restauradas con 50 cm de superficie.
II	Potencial formador de acidez Riesgo bajo 3 < NAG: pH < 4	No apropiado para usos en construcción y rellenos en general, a menos que el núcleo de la presa este compactado y aislado de lixiviados. No dejar áreas con 1 m de superficie libre o de talud final de la escombrera. Estos materiales pueden convertirse en tipo I si se mezclan con caliza u otros materiales que neutralizan la acidez.
III	Potencial formador de acidez Riesgo alto NAG: pH < 3	Sus lixiviados deben ser encapsulados y aislados. Debe depositarse en capas compactadas. Ubicar este material en el centro de las escombreras. No dejar áreas con 1 m de superficie libre o 5 m en el talud final de la escombrera. En restauración poner una capa compactada de material tipo I C sobre el de tipo III antes de colocar los suelos de cobertera (arcillas, tierra vegetal y otros). Estos materiales pueden convertirse en tipo I si se mezclan con caliza u otros materiales que neutralizan la acidez.

NOTA: EC (1:5) = Conductividad eléctrica en mezcla de 1 parte de sólido y 5 partes de agua.

TABLA 8. Resumen comparativo de métodos de ensayos estáticos, costes, ventajas e inconvenientes (Lapakko, 1993).

VALORACIÓN ACIDO-BASE (Sobek, 1978)	VALORACIÓN ÁCIDO-BASE MODIFICADA (Coastech, 1989)	INVESTIGACIÓN INICIAL (BRITISH COLUMBIA) (Duncan y Bruynesteyn, 1979)	PRODUCCIÓN ALCALINA POTENCIAL : AZUFRE (Caruccio et al., 1981)	PRODUCCIÓN ÁCIDICA NETA (Coastech, 1989)
DETERMINACIÓN DE LA PRODUCCIÓN ÁCIDICA				
Potencial de producción ácida = $31,25 \times S_{total}$	Potencial de producción ácida = $31,25 \times S_{total}$	Potencial de producción ácida = $31,25 \times S_{total}$	Se usa S_{total} como indicador	Se añaden 300 ml H_2O_2 a 5 g muestra para oxidar el sulfuro presente
DETERMINACIÓN DE LA NEUTRALIZACIÓN POTENCIAL				
-Muestra: Tamaño de partícula malla -60 (0,24 mm). -Se añade HCl como indicador, hervir 1 minuto y dejar enfriar. -Dosificación final a pH 7 -Costo = 34-110 \$	-Muestra: Tamaño de partícula malla -60 (0,24 mm). -Se añade HCl como indicador, agitar 23 horas a temperatura de interior. -Para pH 1,4 a 2,0 requiere 6 horas más de agitación. -Dosificación final a pH 8,3 -Costo = 34-110 \$	-Muestra: Tamaño de partícula malla -300 (0,038 mm). -Muestra dosificada a pH 3,4 con 1,0 N de H_2SO_3 -Se añade HCl como indicador, hervir 1 minuto y dejar enfriar. -Dosificación final no aplicable -Costo = 65-170 \$	-Muestra: Tamaño de partícula menor a 0,023 mm. -Se añade 20 ml 0,1 N de HCl a 0,4 g de muestra, dejar por 2 horas a temperatura de interior. -Dosificación final a pH 4 -Costo = 34-110 \$	-No presenta tamaño de partícula. -Ácido producido por la oxidación del sulfuro de hierro disuelto. -Dosificación final a pH 7 -Costo = 25-68 \$
VENTAJAS E INCONVENIENTES				
-Ensayo sencillo y de corta duración. -No requiere equipo especial. -Fácil interpretación. -Se pueden ensayar muchas muestras a la vez. -No es relevante cinéticamente. -Asume la liberación ácido/alcalina en paralelo. -No indicado para diferentes tamaños de partículas. -Si AP y NP son casi iguales la interpretación es difícil. -No indica los diferentes tamaños de partícula.	-Ensayo sencillo y de corta duración. -No requiere equipo especial. -Fácil interpretación. -No es relevante cinéticamente. -Asume la liberación ácido/alcalina en paralelo. -No indicado para diferentes tamaños de partículas. -Si AP y NP son casi iguales la interpretación es difícil. -No indica los diferentes tamaños de partícula.	-Ensayo sencillo y de duración media a corta. -No requiere equipo especial. -Fácil interpretación. -Se pueden ensayar muchas muestras a la vez. -Asume la liberación ácido/alcalina en paralelo. -No indicado para diferentes tamaños de partículas. -Si AP y NP son casi iguales la interpretación es difícil.	-Ensayo sencillo y de corta duración. -No requiere equipo especial. -Interpretación moderada.	-Ensayo sencillo y de corta duración. -No requiere equipo especial. -Fácil interpretación. -Reproductibilidad limitada. -Simulación de campo es incierto si la oxidación del sulfuro es prolongada.

Limitaciones del método de relación ácido/base.

La relación ácido/base tiene ciertas limitaciones, respecto a la neutralización potencial (NP) asume lo siguiente:

- Que todo el material neutralizante se consume completamente y en estas reacciones se libera CO_2 .
- Toda la alcalinidad medida como NP esta disponible para neutralizar la acidez.
- No considera los rangos de reacción de los materiales alcalinos.

Esté método considera que el valor obtenido de la NP representa la máxima alcalinidad disponible en la muestra, aspecto que probablemente nunca ocurra insitu. Entre los problemas que pueden afectar a la medida de la NP tenemos de tres tipos: cinético (facilidad de liberación de la base), físico (distribución de la base en la formación rocosa o en el depósito de superficie como escombrera) y, estadístico (estimación incierta).

5.2.2. Aplicación de la predicción ácida en el diseño de escombreras.

Por lo general, la predicción de la calidad del agua de mina se realiza por medio del análisis de muestras mediante el empleo de uno o varios ensayos estáticos en el que se determina el potencial ácido/base de los materiales, y el empleo de ensayos cinéticos (principalmente métodos de lixiviación) insitu o en laboratorio en los que se reproducen las condiciones ambientales de campo (físicas, químicas y biológicas). También se puede utilizar otras técnicas que incluyen procedimientos geofísicos y/o geoquímicos.

Uno de los ensayos estáticos más utilizados en la predicción de la generación ácida de mina es la relación ácido/base (acid-base accounting ABA), que se obtiene por comparación entre la máxima acidez potencial (maximum potential acidity MPA) representado por el azufre total en la muestra y la neutralización potencial (neutralization potential NP).

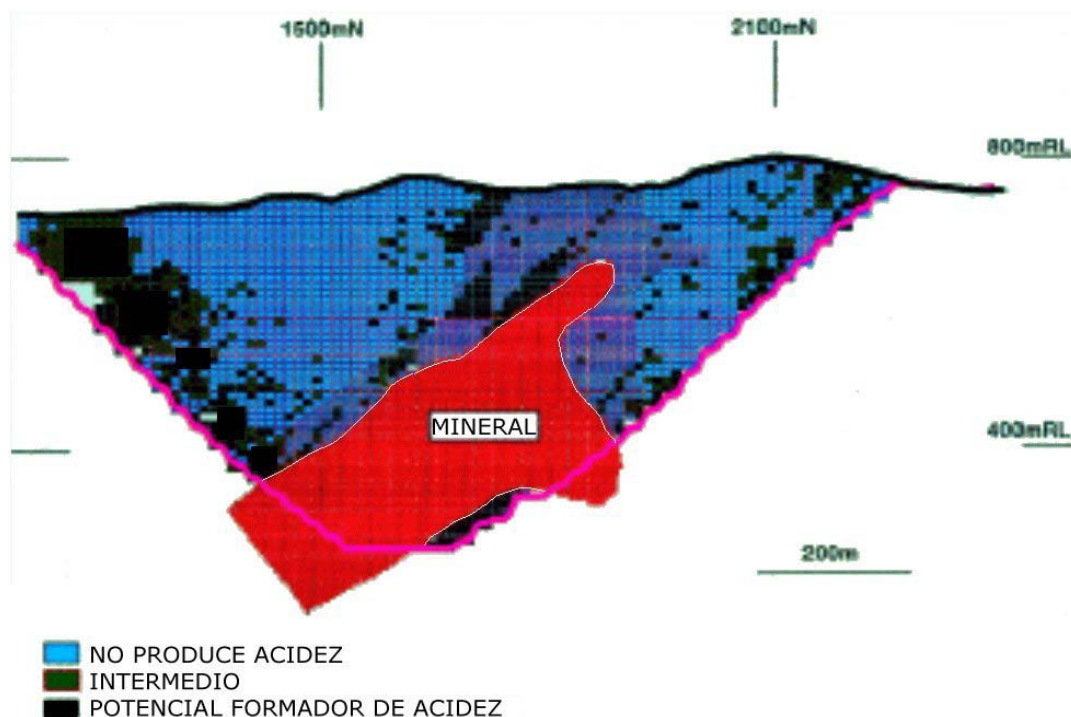


Figura 5. Perfil ácido/base de un yacimiento antes de su explotación.

Aplicando alguna de las clasificaciones de generación ácida descritas y mediante el empleo de los ensayos estáticos a una serie de muestras tomadas en los mismos sondeos de exploración geológica y evaluación de reservas de un yacimiento, se puede preparar perfiles de generación ácido/base para las distintas formaciones rocosas (Fig. 5) y conocer las zonas de estériles que pueden formar acidez y el volumen de materiales que producirán alcalinidad. Esto ayudaría a planificar la explotación antes de poner en marcha la mina y a diseñar las escombreras de estériles de modo que no formen drenajes ácidos una vez que las rocas queden expuestas al contacto del aire y agua.

En el caso de existir materiales o estériles formadores de acidez se puede recurrir a diseños de escombreras que incorporen medidas que supriman uno o varios elementos y procesos formadores de acidez, adaptando las secuencias constructivas y los ritmos de vertidos, de forma que los materiales con alto o extremo potencial de acidez queden aislados o encapsulados (Fig. 6).

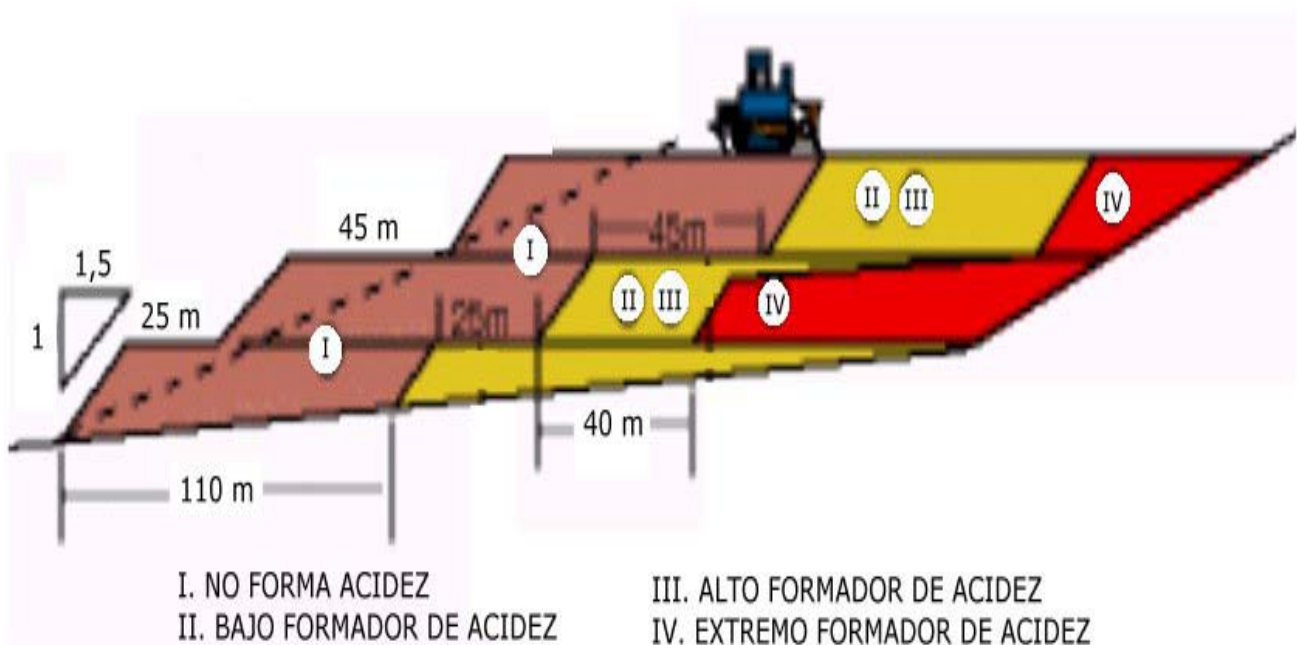


Figura 6. Diseño de una escombrera de mina teniendo en cuenta la relación ácido/base de los materiales a depositar.

En el diseño de presas y escombreras de mina, aparte de la clasificación ácido/base y del potencial ácido generador de los materiales, también habrá que considerar los volúmenes de materiales a mover en las distintas actividades mineras (escombreras, presas de residuos, pilas de lixiviación y estériles de las labores de desarrollo), así como las superficies descubiertas tanto en minería a cielo abierto (taludes, bancos, etc.) como en minados subterráneos (galerías, chimeneas, pozos, etc.).

De igual forma habrá que tener en cuenta el tamaño y distribución de las partículas, las variedades mineralógicas de los estériles, la calidad del agua superficial que entra a la explotación y los drenajes subterráneos, ciertas características físico-químicas del material a almacenar y las condiciones climáticas del lugar.

5.2.3. Ensayos cinéticos.

Tanto los ensayos estáticos como los cinéticos incorporan el análisis químico de las muestras, por lo que, la representatividad de éstas en algunos casos puede constituir un punto crítico.

Los ensayos cinéticos se diferencian de los estáticos en que éstos pretenden reproducir en laboratorio las condiciones naturales de las reacciones de oxidación. Frecuentemente ayudan a confirmar los resultados de los ensayos estáticos y sirven para estimar de forma rápida cuando y como va a ocurrir la generación ácida.

Estos ensayos se realizan en muestreos de grandes volúmenes y en períodos de tiempo muy largos y dan información sobre el rango de oxidación del sulfuro mineral, por lo tanto, indican la producción ácida y la calidad del agua del drenaje, que sirven para evaluar el tratamiento requerido y adoptar las medidas de control necesarias.

Los ensayos cinéticos pueden emplearse para estudiar el comportamiento de diferentes variables que influyen en la generación del potencial ácido, como la temperatura de la muestra, la acción de las bacterias, etc. Estos ensayos tienden a acelerar los procesos de oxidación natural observados en campo, para ello, se suele evaluar los cambios de acidez y pH, así como el contenido de sulfato y la concentración de metales formadores de acidez.

La preferencia por uno u otro tipo de ensayo esta en función de la necesidad y la experiencia del usuario. En la mayoría de los ensayos el tamaño de partícula requerido es de malla -200. Aunque para grandes volúmenes de muestras existen equipos que determinan el potencial ácido en partículas gruesas.

Los mecanismos de control de drenajes ácidos de mina, tal como el incremento de alcalinidad mediante la adición de caliza, pueden evaluarse usando ensayos cinéticos. Por lo general una muestra con pH menor a 3 se considera muy ácida, con pH entre 3 a 5 es una muestra generadora de acidez y cuando el pH es mayor a 5 la muestra es alcalina o neutralizante de acidez.

Al igual que en los ensayos estáticos es importante considerar el tamaño de partículas de la muestra, sobre todo si se hace una comparación de resultados de los ensayos que reproducen a escala las condiciones reales de campo.

TABLA 9. Resumen comparativo de los principales métodos de ensayos cinéticos, costes, ventajas e inconvenientes (Lapakko, 1993).

CELDA HÚMEDA (Sobek et al., 1978)	EXTRACCIÓN EN SOXHELET (Singleton y Lavkulich, 1978; Sullivan y Sobek, 1982)	ENSAYO EN COLUMNA (Bruynesteyn y Hackl, 1982; Hood y Oertel, 1984)
MÉTODOS		
-Tamaño de partícula menor a 2,8 mm -Secar 200 g de muestra durante 3 días y humedecerla otros 3 días, en el séptimo día enjuagarla con 200 ml -Costo = 425 - 850 \$	-Tamaño de partícula no reportado -Pasar agua a través de la muestra (25 °C o 70 °C) y luego reciclarlo y destilarlo -Costo = 212 - 425 \$	-Tamaño de partícula variada -La columna que contiene residuos de mina es lixiviada con pequeños volúmenes o solución recirculada -Costo = Depende del tamaño de la escala

VENTAJAS E INCONVENIENTES		
-Bueno para modelos AP y NP -Para modelos húmedos/secos -Se aproxima a las condiciones de campo y al rango de acidez -Uso moderado -Resultados toman mucho tiempo -Requiere equipo especial -Interpretación moderada lento -Gran volumen de datos generados	-Ensayo sencillo -Resultados en corto tiempo -Se puede evaluar la interacción entre AP y NP -Uso moderado -Requiere equipo especial -Interpretación moderada -En etapa de desarrollo no esta claro la relación con los procesos naturales	-Para modelos húmedos/secos, y también para AP y NP -Para modelos de diferentes tipos de rocas y variada granulometría -Dificultad en la interpretación -No es práctico por alto número de muestras -Requiere gran volumen de muestras -Genera pocos datos en ensayos de largo tiempo -Problemas por canalización y lixiviación no uniforme
INVESTIGACIÓN CONFIRMADA DE LA BRITISH COLUMBIA (Duncan y Walden, 1975)	REACTOR BATCH (Halbert et al., 1983)	ENSAYOS INSITU (Edger y Lapakko, 1985)
MÉTODOS		
-Tamaño de partícula menor a malla 400 -A una muestra de 15 a 30 g se añade una solución bacteriana activa a una temperatura de 35 °C y pH entre 2,2 a 2,5: <ul style="list-style-type: none"> • Si el pH se incrementa la muestra es no productora de acidez • Si el pH baja, debe añadirse una cantidad igual a la unidad de la muestra por cada 2 puntos de descenso -Costo = 170 - 340 \$	-Tamaño de partícula menor a malla 200 -Se prepara un gel (muestra/agua) agitando 200 g en 500 mililitros -Costo = 425 - 850 \$	-Tamaño de partículas a escala de campo -Se construye una pila de ensayo de 800 a 1300 t y se rocía con una solución, cada cierto tiempo se toman datos de la calidad del agua del drenaje -Costo = Construcción inicial es costosa, moderándose después
VENTAJAS E INCONVENIENTES		
-Su empleo es sencillo -Bajo coste -Buena para valorar la lixiviación biológica -De uso moderado -Requiere equipos especiales -Necesita mucho tiempo -Dificultad de interpretación cuando el pH cambia muy poco -No funciona en fase inicial del modelo AP y requiere mucho tiempo para estabilizar el pH	-Capaz de examinar muchas muestras simultáneamente -Requiere equipo sencillo -Sujeto a errores de muestreo y falta de precisión	-Empleado para residuos de mina bajo condiciones ambientales -Pueden utilizarse para determinar el volumen de drenajes -Pueden ensayarse como métodos de mitigación -Construcción inicial es costosa -Requiere largo tiempo

5.2.4. Modelización matemática

Debido a que los ensayos estáticos y cinéticos solo determinan parcialmente el potencial ácido generador de los residuos de mina, ya que solo representan un período muy corto comparado al tiempo de persistencia de los drenajes ácidos. A su vez, estos residuos no son homogéneos y están constituidos por diferentes tipos de minerales, tamaño de partículas variable y distintas condiciones hidrológicas. Se han desarrollado modelos matemáticos que permiten predecir los efectos en la calidad del agua y la generación ácida de los residuos durante largos períodos de tiempo.

Por lo general, los programas informáticos predicen la generación ácida mediante simulación, teniendo en cuenta la cinética y el desarrollo de los procesos químicos y biológicos presentes en los lugares de generación. Para ello, consideran unos

determinados factores como: Eh-pH, temperatura, cantidad y tamaño de los granos del mineral, presión parcial del oxígeno, composición y mineralogía del medio, concentración de bacterias, contenido de nutrientes, concentración de elementos tóxicos y otros. También se suelen considerar el balance hídrico para determinar el movimiento del agua en función a la precipitación, escorrentía, infiltración y flujos de agua superficial y subterránea. El movimiento del agua movilizará la acidez, los sulfatos y metales disueltos y, a su vez dependerá del volumen de agua originado por las precipitaciones y la superficie expuesta, el grado de saturación del medio, así como la conductividad hidráulica y el nivel freático.

6. CONTROL DE LOS DRENAJES ÁCIDOS.

Por lo general el control de los drenajes ácidos comprende dos conjuntos de actuaciones, unas de tipo preventivo y otras de carácter correctivo. Las preventivas se refieren a la adopción de medidas antes del comienzo de las labores extractivas y que son programadas en función al conocimiento del potencial contaminante que poseen los materiales a tratar. Mientras las correctoras son todas aquellas actuaciones que se llevan a cabo en el momento en que se comprueba que las medidas preventivas no han tenido el efecto deseado y existe la posibilidad de que se generen aguas ácidas.

El objetivo principal de las medidas de control de aguas ácidas es el de satisfacer unos criterios de calidad medioambiental en el entorno donde se desarrolla la actividad minera, empleando para ello las técnicas más efectivas de mitigación de la generación ácida.

En la actualidad las medidas de control de la generación ácida se agrupan en tres niveles de actuación:

- Prevención y control del proceso de generación de las aguas ácidas
- Control de la migración de las aguas ácidas
- Recogida y tratamiento de las aguas ácidas.

Para minimizar los costes de tratamiento y lograr un control efectivo del drenaje ácido, así como para reducir el riesgo de contaminación por aguas ácidas, se recurre a la aplicación de alguna medida de control con el fin de eliminar o excluir alguno de los factores que participan en la generación ácida.

6.1. Prevención y control del proceso de generación de aguas ácidas

Una forma efectiva de evitar la generación ácida es mediante el control y la eliminación de los parámetros y las condiciones que favorecen la formación de aguas ácidas, mediante la aplicación de las siguientes medidas:

- Restringiendo el ingreso del agua en los residuos expuestos a la meteorización
- Minimizando la penetración de oxígeno a través del aire o del agua, mediante el empleo de materiales impermeabilizantes

- Aislando los minerales sulfurosos, mediante flotación u otro tratamiento previo al vertido
- Controlando el pH del medio, mediante la adición de materiales alcalinos
- Empleando bactericidas para inhibir la acción bacteriana a los minerales sulfurosos

Con este tipo de medidas se pretende limitar la formación de aguas ácidas mediante la supresión de los mecanismos de oxidación de los elementos contaminantes contenidos en los efluentes. Esto se puede conseguir mediante la exclusión de uno o varios de los elementos protagonistas de las reacciones de oxidación y reducción de los sulfuros, o controlando el medio en el que se encuentran estos sulfuros.

Los métodos y las técnicas de control de la generación ácida de mina más utilizadas se resumen en la Tabla 10. Estas técnicas se basan en la adopción de medidas dirigidas a prevenir las reacciones generadoras de aguas ácidas mediante la eliminación de alguno o varios de los elementos que intervienen en ella. Entre las técnicas preventivas para el control de la formación de aguas ácidas se pueden clasificar en tres grupos de métodos: los *métodos de barrera*, tienen como objetivo el aislar los sulfuros de los elementos meteorizantes o del sistema de transporte hidrológico; los *métodos químicos*, modifican la composición de las soluciones del agua que entra en contacto con los materiales rocosos y limitan las posibilidades de reacción, y los *métodos de inhibición bacteriana*, que rompen el proceso de oxidación cíclico catalizado biológicamente.

TABLA 10.

MÉTODO	OBJETIVO	MEDIDA DE CONTROL
Barrera	Eliminación o aislamiento de los sulfuros	Acondicionamiento, impermeabilización y depósito selectivo de estériles y residuos
		Microencapsulado
		Retirada física de los sulfuros
		Revegetación de terrenos
	Exclusión del agua	Cunetas de desvío del agua
		Remodelado de la superficie
		Recubrimiento y sellado
	Exclusión del oxígeno	Depósitos subacuáticos (inundación)
		Recubrimiento y sellado
Químico	Control del pH	Adición de materiales alcalinos y fosfatos
		Empleo de dispositivos rellenos con material carbonatado
		Mezcla de los materiales ácido/base y vertido selectivo
Inhibición bacteriana	Control y supresión de la acción bacteriana	Aplicación de bactericidas
		Adición de fosfatos

6.1.1. Métodos de barrera.

La prevención es el tratamiento más eficaz al problema de la generación de aguas ácidas, para ello se recurre al empleo de métodos físicos que actúan como barreras que impiden la mezcla y dilución de los distintos efluentes o reducen el potencial ácido generador de

los mismos. Entre las principales actuaciones de este tipo podemos considerar las técnicas de revegetación de los terrenos y el aislamiento del agua y oxígeno.

a. Revegetación de los terrenos.

Con las operaciones de explanación y revegetación de los terrenos se produce la compactación de los materiales y la reducción de espacios vacíos, lo que evita el ingreso y la circulación de agua y oxígeno a través de los estériles y residuos que contienen sulfuros. La cubrición de los estériles con suelos y vegetación incrementa también la evapotranspiración y restringen la migración del agua y posiblemente del oxígeno hacia los estériles y residuos contaminantes.

El recubrimiento y sellado dan muy buenos resultados al reducir la infiltración del agua y, en particular, las cubiertas de suelo son adecuadas para los fines de restauración de los terrenos. La revegetación es una técnica que coadyuva al control de formación de aguas ácidas, llegando en algunos casos a reducir en un 50 % el potencial ácido generador. Por otro lado, el oxígeno también es evacuado por las raíces de las plantas, la respiración microbiana y la descomposición de la materia orgánica.



Figura 7. Revegetación de escombreras.

b. Acondicionamiento y depósito selectivo de materiales.

Esta técnica consiste en separar el material potencialmente ácido generador y se evite o minimice su contacto con el oxígeno y el agua, Fig. 8.A.

En minas abandonadas la aplicación de esta técnica de control puede ser bastante complicada y costosa, ya que requiere la realización de grandes movimientos de tierras, y presenta la dificultad añadida de la separación de los materiales reactivos de los no reactivos. Pero, en minas activas su realización no necesariamente debe presentar dificultades, ni suponer un coste adicional, siempre y cuando la separación y depósito selectivo de los materiales reactivos se incluya en el diseño del proyecto de explotación como una operación más, Fig. 8.B y 8.C.

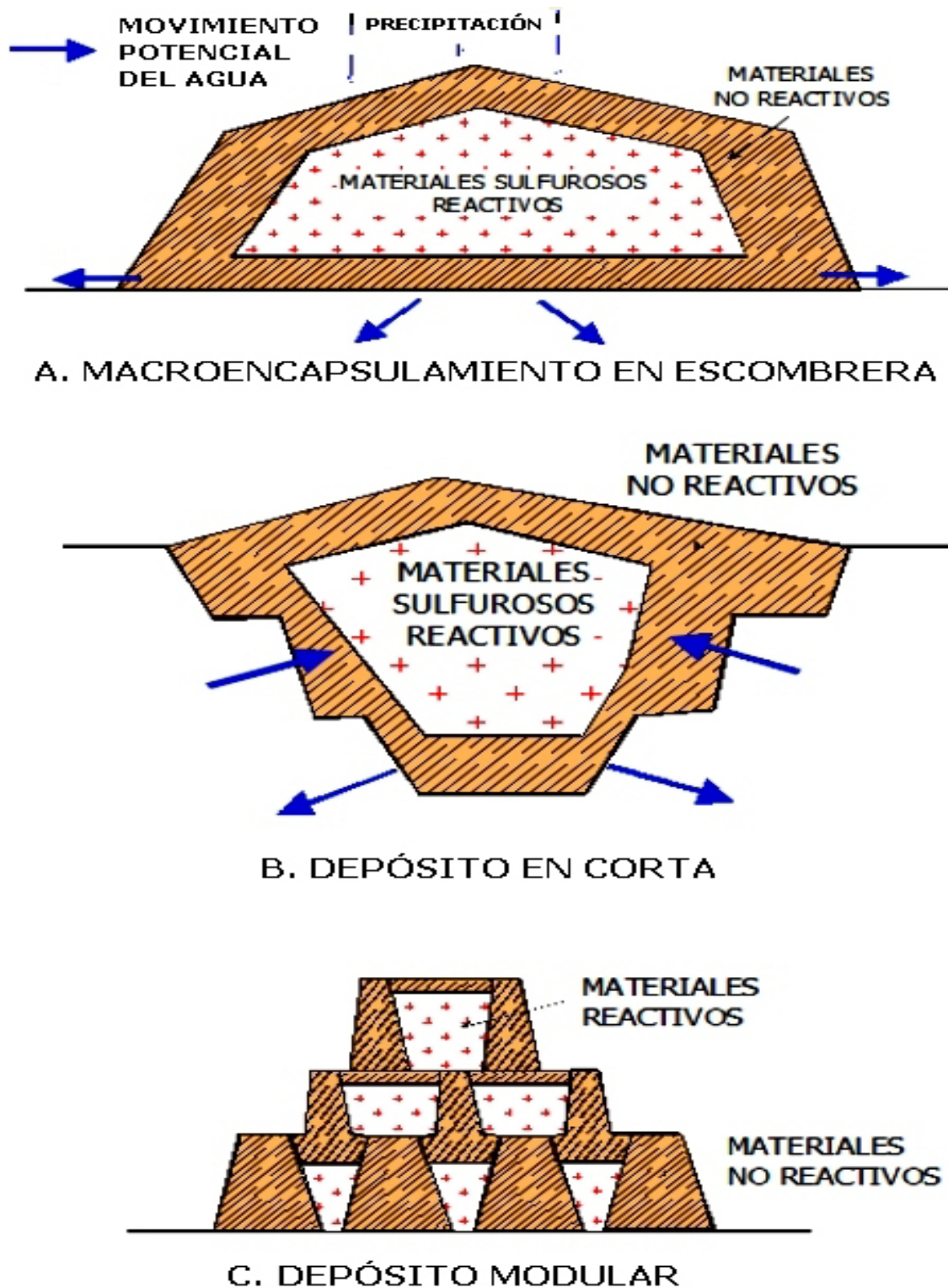


Figura 8. Algunos diseños de disposición selectiva de estériles sulfurosos.

c. Encapsulado.

El almacenamiento de los estériles y residuos en depósitos impermeables es una de las técnicas de tipo barrera que impide el contacto con el agua o la zona saturada, se basa en un vertido selectivo que en algunos se aprovecha los huecos de la explotación. Una variante del vertido selectivo se ve en el esquema de la Fig. 9, que consiste en colocar una capa de material permeable y alcalino sobre el fondo o sobre la cota del nivel freático previsto después de la restauración, encima de la cual se colocan los estériles y residuos contaminantes, para después cubrirlos con una capa impermeable y a continuación con otros materiales inertes o alcalinos.



Figura 9. Colocación selectiva de materiales contaminantes por encapsulamiento.

Recientemente la investigación de los métodos de aislamiento de mineral reactivo como sulfuros se ha orientado hacia el desarrollo de técnicas de *microencapsulado* (Evangelou, 1994, 1995). Su objetivo es lograr el “*encapsulamiento*” de las partículas de mineral reactivo con un recubrimiento de precipitado inerte, de manera que queden aisladas del agua y del oxígeno.

d. Aislamiento del agua.

Este tipo de tratamiento está orientado a la construcción de barreras físicas que impiden el contacto entre los estériles y residuos contaminantes con el agua, evitando de esta forma las reacciones de formación ácida y el transporte de los productos. También se recurre al desvío de las aguas superficiales para evitar el mezclado con las aguas de mina y lixiviados de escombreras y presa de residuos, así como al drenaje y bombeo por separado de las aguas limpias y contaminadas de las labores subterráneas.

Cuando la técnica de vertido selectivo no sea viable por la escasez de materiales impermeables o alcalinos, o una gran parte de ellos son potencialmente ácidos. Se recurre a la impermeabilización superficial de los depósitos de estériles y residuos con

arcillas y tierra vegetal, con lo que se evita la infiltración del agua y la difusión del aire hacia los materiales contaminantes. Si además, sobre esta capa impermeable se coloca una cubierta vegetal u otro material aislante, se logrará impedir el paso del agua y reducir la erosión eólica e hídrica en la superficie del vertedero. En la Tabla 11 se presentan las ventajas e inconvenientes de diversos materiales que pueden emplearse en la impermeabilización de vertederos que contienen materiales generadores de acidez.



Figura 10. Remodelación de la superficie y colocado de cunetas perimetrales.

TABLA 11.

MATERIAL DE CUBIERTA	PERMEABILIDAD AL AGUA (metros/segundo)	VENTAJAS E INCONVENIENTES
Arcilla compactada	10^{-9} a 10^{-11}	Disponible en muchos lugares y barata. Fácilmente erosionable, puede sufrir daños por agrietamiento y penetración de raíces. Buen sellado si se protege y mantiene.
Tierras de cultivo compactadas	10^{-7} a 10^{-9}	Como en el caso anterior, pero generalmente más permeables.
Tierra vegetal compactada	10^{-5} a 10^{-8}	Como en el caso anterior, más permeable. Duración incierta.
Turba	10^{-5} a 10^{-6}	Requiere mantenerse en condiciones de saturación y taludes de poca pendiente. Coste medio.
Lechada de cemento	10^{-10} a 10^{-12}	Sujeto a agrietamientos y daños mecánicos. Coste alto.
Asfalto	10^{-20}	Como en el caso anterior, pero más impermeable y de mayor coste de instalación.

Láminas sintéticas	Impermeable	Requiere un lecho de apoyo adecuado y una cubierta protectora. Muy impermeable y duradera. Sujeta a daños mecánicos y penetración de las raíces. Coste elevado.
--------------------	-------------	---

Otra forma del empleo de barreras impermeables es la colocación de sellos de arcilla en los frentes descubiertos de mineral o en huecos de antiguas labores de mina antes de proceder al autorrelleno de los mismos. De igual forma se recurre a la impermeabilización con materiales sintéticos, para impedir que el agua entre en contacto con los estériles y residuos almacenados, Fig. 11.



Figura 11. Sellado de superficies con láminas impermeables y suelo vegetal.

Aunque el sellado con arcillas requiere un mayor tiempo de consolidación y compactación, se puede mejorar bastante su efectividad en el cierre si su empleo es combinado con bentonita o lechadas de cemento. Por lo general el coeficiente de permeabilidad de las arcillas es menor a 10^{-9} m/s, lo que la hace ideal para cierres impermeables que evitan el ingreso del agua al interior de los materiales contaminantes.

e. Aislamiento del oxígeno.

El oxígeno es el responsable directo de la oxidación de los sulfuros (transformación del ion ferroso a férrico) y es necesario para la actividad bacteriana. Por lo que, cualquier medida de control o exclusión del oxígeno tendrá gran influencia en la reducción del potencial generador de aguas ácidas. Aún cuando es posible que se formen ácidos bajo condiciones anaerobias, este no mantendrá un valor significativo en la generación de aguas ácidas.

En el caso de labores subterráneas, el método de aislamiento del aire más empleado es el de inundación de las labores, tanto a cielo abierto como en minería de interior, siendo en esta última donde se empezó a aplicar en la década de los años 60.

La exclusión del oxígeno por medio de una lámina de agua, bien sea por inundación o por vertido subacuático, resulta efectiva siempre que se evalúe y garantice que no se producirán alteraciones ambientales debido a estas actuaciones.

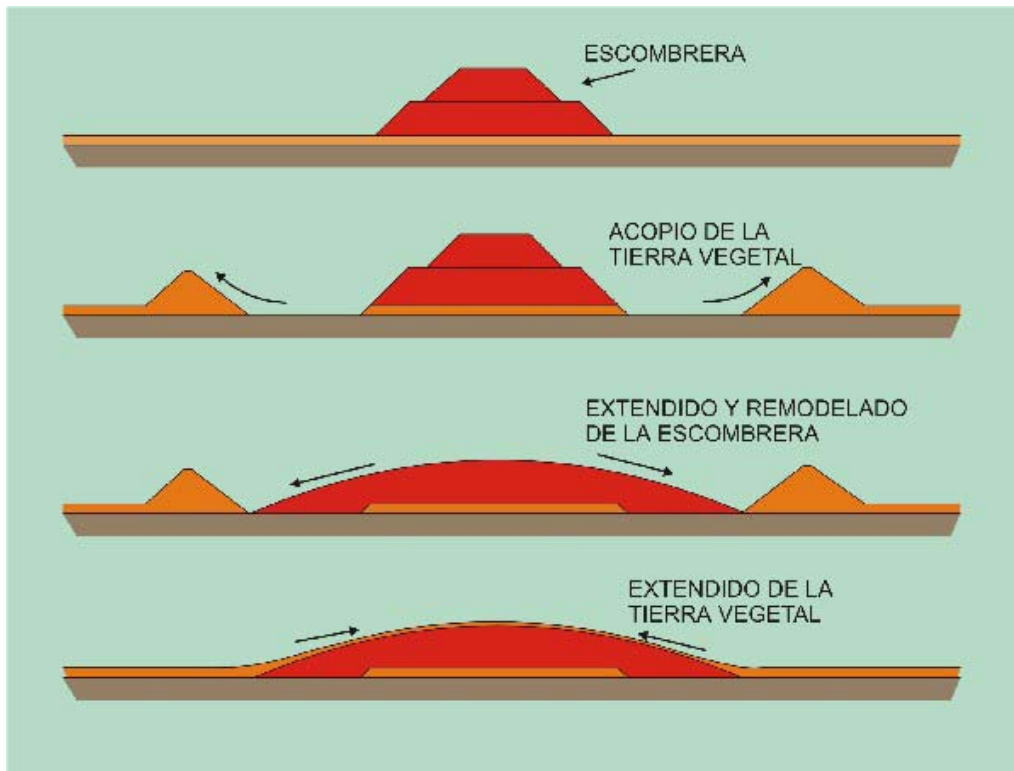


Figura 12. Cierre de una escombrera con eliminación de entrada de oxígeno.

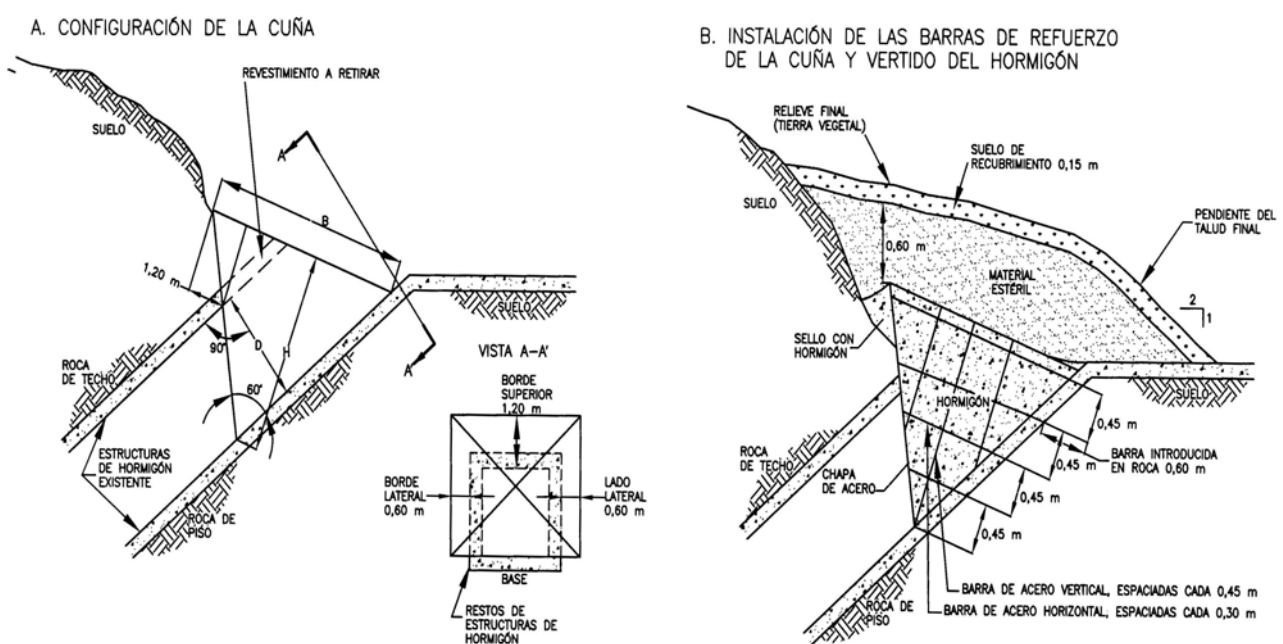


Figura 13. Cierre de una labor inclinada en minería subterránea.

Con la inundación de las labores se impide que el aire entre en contacto con los materiales contaminantes y por lo tanto se evita la oxidación de los sulfuros. Su aplicación en minas subterráneas exige unas condiciones muy estrictas como: sellar todas las fracturas existentes y garantizar que no se produzcan otras nuevas grietas, en algunos casos se recurre al empleo de tapones en los sondeos abandonados y al sellado de las labores fuera de uso para evitar el ingreso de aire al interior (Fig. 13), en otros casos se utiliza cierres que permitan el desague de la mina al mismo tiempo que impidan la entrada de aire, denominados cierre húmedos.

En las minas a cielo abierto la viabilidad de esta técnica depende de la posibilidad de mantener estable el nivel freático dentro de los materiales que contienen sulfuros, pues de lo contrario un descenso del nivel del agua provocaría la acidificación de esta en los materiales suprayacentes.

f. Depósitos subacuáticos.

Esta técnica consiste en inundar los materiales reactivos para limitar la generación de agua ácida por exclusión del oxígeno, ya que el coeficiente de difusión de este elemento en el agua, $2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{segundo}$, es unas 10.000 veces inferior al de la atmósfera. Una vez que el oxígeno disponible en el agua es consumido, la velocidad de la reacción de oxidación decrece significativamente, por la baja velocidad de reemplazo del oxígeno.

El utilizar labores abandonadas para el depósito de los materiales reactivos, aunque en principio es una buena solución, no siempre da los resultados esperados cuando las aguas de inundación son ácidas, ya que el hierro férrico, uno de los principales agentes oxidantes de los sulfuros junto con el oxígeno, puede seguir provocando la oxidación de los sulfuros, y con ello la acidificación de las aguas



Figura 14. Almacenamiento de materiales en cortas inundadas y abandonadas.

g. Recubrimiento y sellado.

Es otro método de la exclusión del oxígeno en escombreras de estériles consiste en la colocación de una capa de material impermeable o materiales consumidores de oxígeno como compost sobre la superficie de esta. Al contrario de lo que sucede en las escombreras y debido a la granulometría de los materiales depositados, en las presas de residuos la presencia de oxígeno se limita a los niveles más superficiales, ya que en esta zona la difusión del oxígeno es menor y gran parte de éste es consumido en la oxidación de los sulfuros y por las bacterias existentes.

Las cubiertas y sellados actúan limitando la entrada de oxígeno y agua hacia los minerales reactivos. Para ello puede utilizarse una gran variedad de materiales que, por su capacidad de compactación y su baja permeabilidad, constituyen una barrera que frena la difusión del agua y el oxígeno. Actualmente existen en el mercado multitud de productos de impermeabilización y sellado, inicialmente desarrollados para vertederos y para la construcción de balsas y canales, que pueden utilizarse en escombreras de materiales pirífticos.

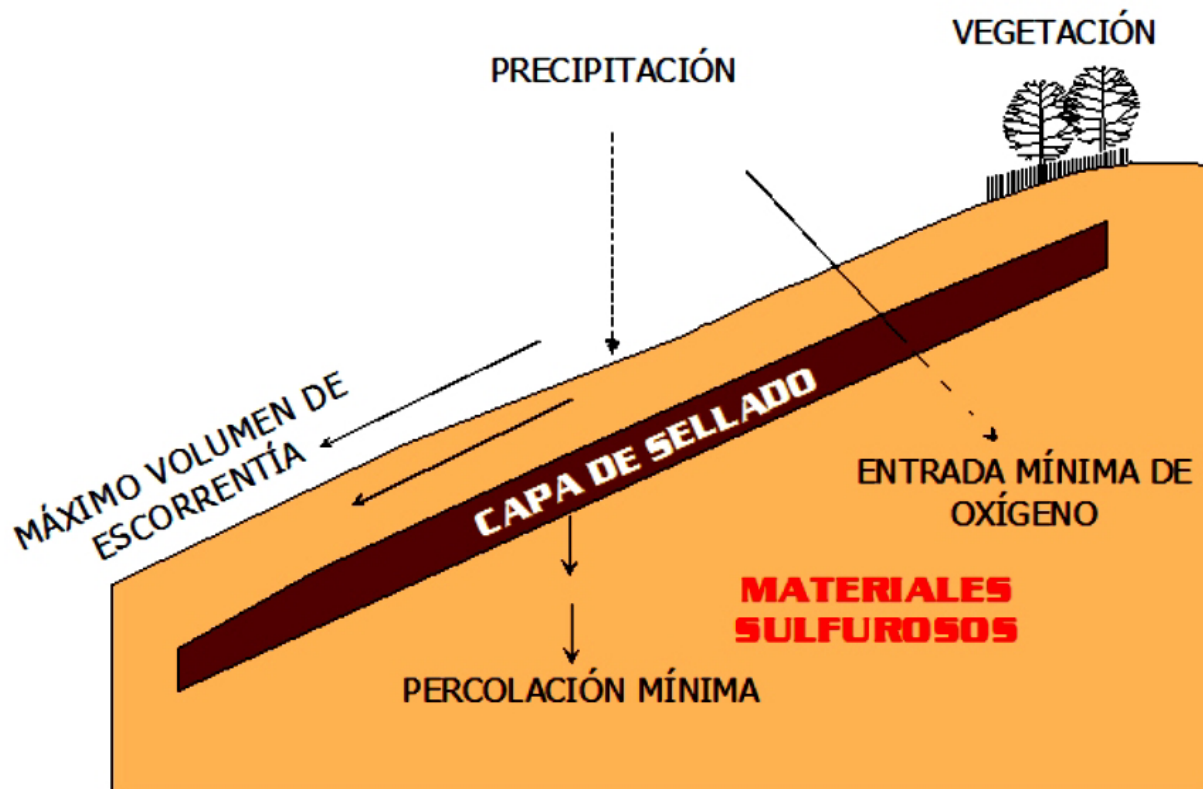


Figura 15. Prevención de la generación ácida mediante sellado de materiales.

6.1.2. Métodos químicos.

Una forma de inhibir la generación ácida es manteniendo el pH de los efluentes de mina dentro de un rango alcalino, esto se consigue en algunos casos añadiendo a las soluciones ácidas materiales alcalinos como roca caliza en polvo, cal, fosfatos y otros.

a. Adición de materiales alcalinos.

La adición de sustancias alcalinas o rocas básicas es una medida de control adecuada a corto plazo, aunque en algunos casos su efectividad puede notarse incluso a largo plazo, dependiendo de la cantidad, tipo y grado de reacción de los minerales sulfurosos. De igual forma los estériles y residuos potencialmente ácido generadores pueden mezclarse con otros materiales alcalinos de recubrimiento del propio depósito y efectuar el vertido en la escombrera de manera controlada.

El objetivo de mezclar o añadir material alcalino es controlar el pH en el rango cercano al neutro, limitando así la oxidación química de los sulfuros y la actividad bacteriana. Se puede añadir material alcalino o neutralizante a los residuos, como piedra caliza, cal e hidróxido de sodio, durante el procesamiento; o bien se puede colocar estos materiales en capas dentro de la roca que genera ácido, durante la acumulación. Los aditivos básicos, como la piedra caliza finamente molida que se mezcla íntimamente con la roca, pueden ser adecuados en un corto plazo, dependiendo de la cantidad, tipo y reactividad de los minerales sulfuros.



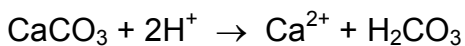
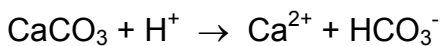
Figura 16. Adición de material alcalino.

Las sustancias más utilizadas suelen ser: hidróxido sódico o sosa cáustica (NaOH), calcita o caliza (CaCO_3), cal (CaO , Ca(OH)_2), hidróxido de aluminio (Al(OH)_3) y carbonato sódico (Na_2CO_3). La adición de estas sustancias, además de producir la neutralización de las aguas ácidas, crean un ambiente desfavorable para la oxidación de los materiales sulfurosos. Primero, porque las bacterias que participan en el proceso de oxidación del hierro requieren un medio ácido para que su actividad sea óptima y, segundo, porque con pH cercanos al neutro el hidróxido férrico precipita y tiende a depositarse sobre la superficie de los sulfuros, recubriéndolos y rompiendo el mecanismo de oxidación.

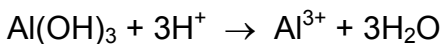
La efectividad de la mezcla depende principalmente de la minuciosidad del mezclado, del movimiento del agua a través del sistema, la naturaleza del contacto de la roca o agua ácida con los aditivos neutralizantes o agua, la proporción de material neutro en exceso y, finalmente, el tipo y pureza del aditivo neutralizante. Por lo común, se requiere de exhaustivas pruebas de laboratorio con el objeto de demostrar la efectividad de la mezcla; además, se podría requerir otras medidas de control suplementarias. En los asientos con grandes cantidades de roca generadora de ácido, los requerimientos adicionales para el manejo del material podrían hacer inviable esta opción para el control de la generación de ácido.

Por otro lado no es raro que una roca contenga minerales sulfurosos y minerales *ácido consumidores* a la vez. El balance entre los dos tipos de minerales determinará si la roca producirá condiciones ácidas o no en el agua, a su vez este balance determinará el tipo de procedimiento experimental a emplear en los ensayos estáticos. Una vez que entren en contacto los minerales sulfurosos con los minerales ácido consumidores la neutralización resultante removerá una parte de la acidez y el hierro de la solución y, a su vez cambiará el pH del medio.

El mineral ácido consumidor más común es la calcita (CaCO_3), que consume acidez a través de la formación de HCO_3^- o H_2CO_3^0 :



De igual forma actúan otros minerales ácido consumidores, como el hidróxido de aluminio:



En algunos casos de escombreras y presas de residuos de minas a cielo abierto se suele colocar capas estratificadas e intercaladas de material alcalino junto con los estériles y residuos generadores de acidez, como se ve en las Figuras 17 y 18.

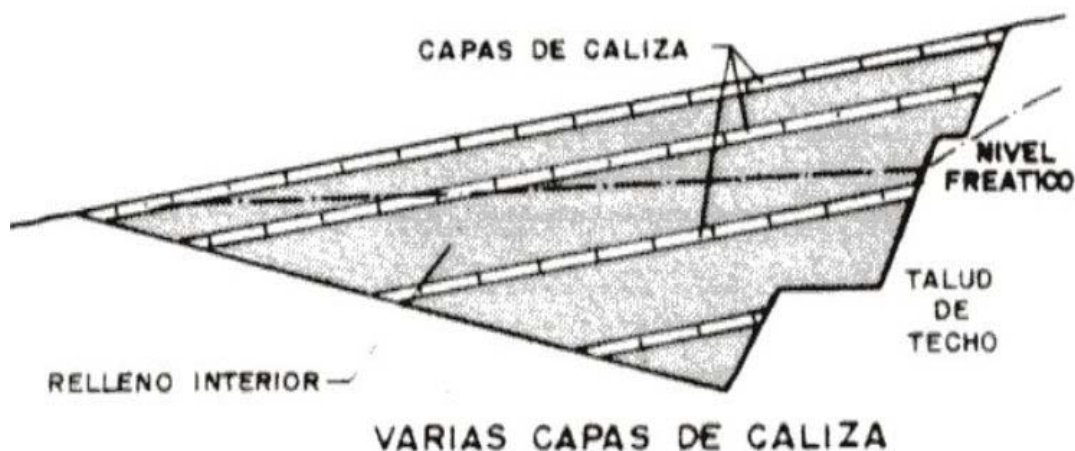


Figura 17. Depósito de residuos mineros con varias capas estratificadas.

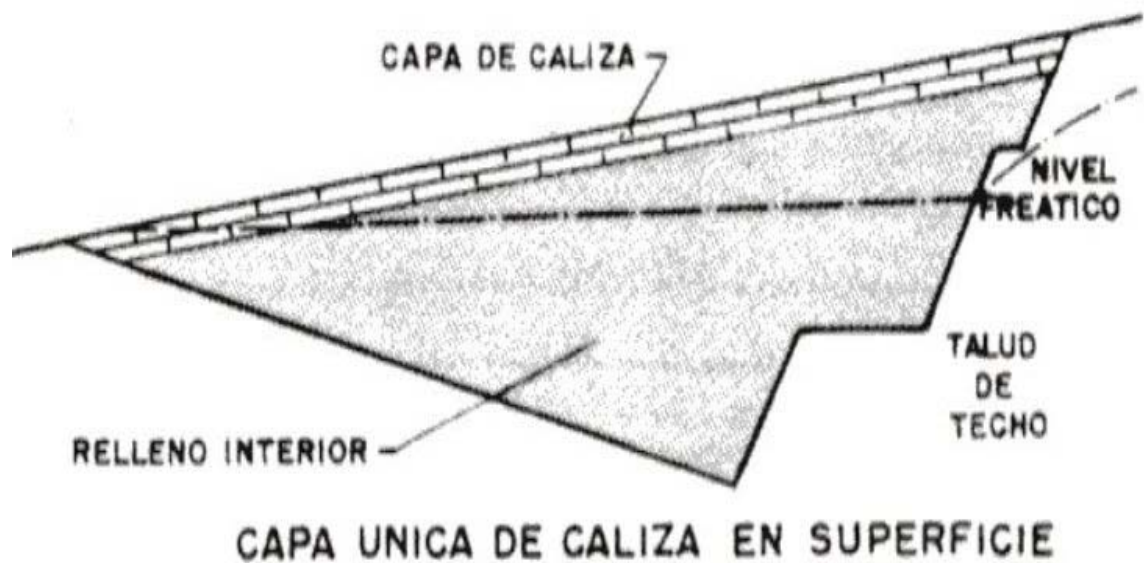


Figura 18. Depósito de residuos mineros con capa única en superficie.

Como ejemplo, vamos a estimar la cantidad de material alcalino que se requiere para neutralizar la generación ácida de 5.000.000 t de materiales potencialmente ácido generadores depositados en una escombrera, la aplicación se realizará mediante mezcla con materiales carbonatados, mediante las siguientes condicionantes:

Material generador de acidez: AP = 100 kg CaCO₃/t, NP= 10 kg CaCO₃/t, por tanto, NNP = -90 kg CaCO₃/t

Material consumidor de acidez: AP = 0 kg CaCO₃/t, NP= 50 kg CaCO₃/t, por tanto, NNP = 50 kg CaCO₃/t

Acidez potencial total = 5.000.000 x 90 = 450x10⁶ t CaCO₃

Cantidad de material alcalino para asegurar que sea improbable la generación ácida (Q):

$Q (NP/AP= 3:1) = (3 \times 450 \times 10^6 \text{ t CaCO}_3) / 50 = 27 \times 10^6 \text{ t}$

También se suele practicar inyecciones de materiales alcalinos a través de sondeos, a los interiores de presas y escombreras, así como a las labores de minas abandonadas, con el fin de neutralizar las aguas retenidas y los drenajes existentes.

b. Adición de fosfatos.

La adición de fosfatos a los estériles y residuos de mina ralentiza la oxidación de los sulfuros, debido a la formación de fosfatos de hierro insolubles como Fe₃(PO₄)₂ y FePO₄ que hacen disminuir la concentración de hierro férrico disponible para la reacción con los sulfuros como la pirita.

Existen estudios de laboratorio en donde se ha visto que la adición de apatito triturado en una proporción de 3 ppt (3 t por cada 1.000 t) reduce la formación de aguas ácidas en un

96 %. También hay casos en la utilización de apatito junto con caliza e hidróxido sódico para neutralizar las aguas de una mina subterránea abandonada mediante la inundación de sus labores.

6.1.3. Métodos de inhibición bacteriana.

La presencia de bacterias como el *Thiobacillus ferrooxidans* y otras que contribuye a la oxidación del hierro influyen fuertemente en la generación ácida, pero, si se logra eliminar estos microorganismos se puede llegar a reducir hasta en un 50 % el proceso de acidificación. Entre los bactericidas de mayor efectividad para inhibir la bacteria *Thiobacillus ferrooxidans*, se encuentran los surfactantes aniónicos y los ácidos orgánicos.

El detergente aniónico más eficaz y económico utilizado es el sodio lauril sulfato (SLS), que se aplica sobre la superficie de la escombrera en forma de solución diluida en unas concentraciones del orden de 25 ppm, con la que se saturan los primeros 20 o 30 cm de profundidad que es la zona de oxidación de los sulfuros almacenados en la escombrera. Este tratamiento es muy efectivo durante unos meses cuando los estériles son propensos a formar aguas ácidas antes de la vegetación, debiendo aplicarse mediante riego por aspersión durante la nivelación de los estériles y antes del extendido del suelo vegetal.

El empleo de bactericidas puede ser interesante como medida a corto plazo. Los bactericidas tienen una vida limitada y hay dificultad a la hora de aplicar de manera efectiva. Además, no debe olvidarse que actúan únicamente sobre los procesos de oxidación biológicos pero no sobre la oxidación química de los sulfuros. Por lo que, es aconsejable aplicar siempre medidas complementarias para neutralizar los efluentes ácidos generados por vía química.



Figura 19. Bactericidas Promac.

En los últimos años se han desarrollado bactericidas con tiempos activos superiores a cinco años, que consisten en unas pastillas o pellets de matriz polimérica compuesta por un agente activo y otras sustancias químicas, que actúan como agentes hidrófobos o como generadores de porosidad, regulando la difusión del surfactante a la superficie y su disolución en contacto con la humedad.

6.2. Control de la migración de las aguas ácidas

Cuando la generación ácida no ha podido ser evitada, el siguiente grupo de medidas es el constituido por aquellas que intentan impedir la llegada de los efluentes ácidos al medio natural. En este caso es preciso impedir la entrada del agua a las fuentes de contaminación y evitar la circulación de los elementos contaminantes.

Entre las medidas de este tipo de control que suelen tomarse, tenemos las siguientes:

Desviación del agua de escorrentía alejándola de la fuente de acidez. Para ello se construyen canales perimetrales o diques de interceptación que impiden la entrada del agua a las labores de explotación o el contacto con los estériles de las escombreras. A largo plazo es tal vez la medida más efectiva.

Prevención sobre la entrada de aguas subterráneas a la fuente de acidez. En el caso de explotaciones en operación podrá realizarse mediante labores de drenaje desde pozos o sondeos, creación de muros pantalla, instalación de cierres impermeables temporales y otros, que solo son de utilidad durante la fase de funcionamiento. Para el caso de depósitos de estériles la mejor medida será la elección de un emplazamiento que no presente surgencias de aguas subterráneas, bien naturales o captadas por antiguas labores de interior.

Prevención de la infiltración de las precipitaciones sobre la fuente contaminante. Esto se consigue mediante el empleo de cubiertas o sellados por medio de suelos naturales o materiales sintéticos, o una combinación de ambos. El sellado con geomembranas es más eficaz pero también su coste es más elevado. Las cubiertas de suelos, aunque no evitan la infiltración totalmente, constituyen un soporte para la vegetación, por lo que deberán contemplarse en los planes de actuación.

Localización controlada de las estructuras de estériles generadores de aguas ácidas. La ubicación adecuada de esos materiales debe contemplarse siempre junto a otras medidas complementarias.

7. CARACTERIZACION DE AGUAS DE MINA.

La geoquímica de las aguas ácidas de mina es un fenómeno complejo al haber diversos procesos físicos, químicos y biológicos jugando un papel importante en la producción, liberación, movilidad y atenuación de los contaminantes, comprende una serie de procesos, como: la oxidación de la pirita; y otros sulfuros; la oxidación e hidrólisis del hierro disuelto y otros metales; la capacidad neutralizadora de la ganga, mineral y roca encajante; la capacidad neutralizadora de las aguas bicarbonatadas; la disponibilidad de oxígeno; la disponibilidad de agua líquida o en forma vapor; la localización y forma de zonas permeables en relación con las vías de flujo; las variaciones climáticas (diarias, estacionales o episodios de tormentas); la formación de eflorescencias y su redisolución; el calentamiento por conducción y radiación del calor generado en diversas reacciones exotérmicas (oxidación de la pirita, disolución de sales solubles y la dilución de un ácido concentrado); la temperatura; la acción de catálisis de las bacterias; la adsorción

microbiana de metales; la precipitación y disolución de minerales durante el transporte; adsorción y desorción de metales durante el transporte; fotoreducción del hierro; la formación de complejos orgánicos y los procesos microambientales sobre superficies o entorno a organismos.



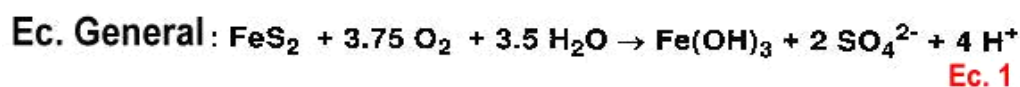
Figura 20. Fuentes de generación de residuos y drenajes ácidos.

La actividad minera genera enormes volúmenes de materiales y residuos que se depositan en presas y escombreras y, grandes huecos que albergaron los minerales extraídos o que sirvieron de accesos y servicios como ventilación y desagüe. En cada etapa de desarrollo del ciclo minero se generan residuos con alto potencial de lixiviación que en contacto con el aire y agua pueden generar aguas ácidas.

7.1. Acidez de aguas de mina.

7.1.1. Generación de acidez.

La consecuencia directa de la actividad minera al llevar a cabo la explotación de un yacimiento es la *geodisponibilidad* de materiales hacia el medioambiente, al dejar disponibles ciertos elementos que antes no lo estaban, o lo estaban de forma mucho más limitada. Cabe destacar no obstante, que muchos yacimientos minerales, particularmente los de menas sulfuradas, son en sí fuentes naturales de contaminación ambiental. Esto depende en gran medida de si son o no aflorantes, de su ubicación respecto al nivel freático, de su composición mineralógica, de la superficie descubierta, de los factores climáticos y de otros aspectos, que van a producir la alteración y disolución de estos materiales.



PASOS Y REACCIONES :

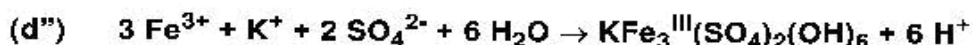
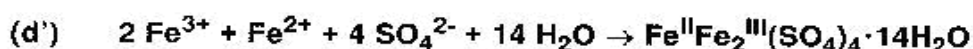
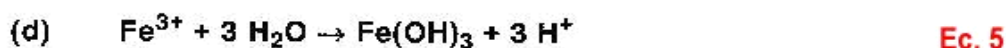
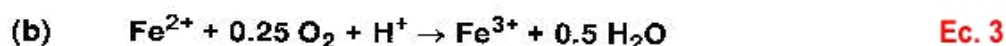
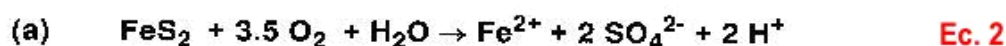


Figura 21. Reacciones que caracterizan la oxidación de un sulfuro en la generación de aguas ácidas.

Estas transformaciones físicas, químicas y biológicas, dan origen a unos drenajes de mina que por lo general son ácidos y contienen elevadas concentraciones de Fe, Al, SO_4 , además de Zn, Mn, Mg, Cu, Cd, Pb y As, que provienen de la disolución de sulfuros y otros minerales asociados. Estos efluentes son una de las principales fuentes potenciales de *biodisponibilidad* de elementos contaminantes, que degradan la calidad de las aguas superficiales y subterráneas. Dado que éste problema puede persistir durante décadas e incluso cientos de años una vez finalizada la vida de la explotación, es conveniente estudiar su generación y realizar un inventario de los puntos de descarga, así como determinar sus características principales.

En 1981 Stumm y Morgan propusieron un modelo de oxidación de la pirita en donde hacen corresponder los pasos a, b, c y d con las reacciones típicas 2 a 5 del proceso global de formación de aguas ácidas, y los pasos d' y d'' corresponden a la formación de minerales de hierro-sulfato como la jarosita (d'').

La presencia de hierro ferroso (Fe^{2+}) en los drenajes de mina indica que las reacciones químicas están en un nivel intermedio dentro de una serie de reacciones que en conjunto

están representadas en la reacción general (Ec.1) y que corresponde a la oxidación de la pirita.

En la reacción 2 (Ec.2) la pirita es oxidada por oxígeno y genera 2 moles de acidez por cada mol de pirita, el azufre es oxidado a sulfato y se libera Fe^{2+} . La Ec.3 puede ser guiada por varias especies de bacterias oxidantes de Fe y S (*Thiobacillus ferrooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans* y otras), que convierten el Fe^{2+} a Fe^{3+} (Fig.25), esta reacción se produce a pH bajos y consume un mol de acidez. Las bacterias del género *Acidithiobacillus* (previamente conocidas como *Thiobacillus*) requieren CO_2 disuelto, O_2 , una forma reducida de Fe o de S, N y P para su metabolismo, para ello, producen enzimas que catalizan las reacciones de oxidación y usan la energía liberada para transformar carbono inorgánico en materia celular.

La hidrólisis del Fe^{3+} se produce fundamentalmente a pH 2,7 y precipita en forma de hidróxido férrico, generando 3 moles de acidez (Ec.5). A pH bajo el ratio de oxidación de la pirita es controlado por la concentración de Fe^{3+} porque interactúa con las superficies reactivas de los sulfuros con mayor eficacia que el oxígeno, por tanto, en la Ec.4 el Fe^{3+} producido en la Ec.3 oxida a la pirita en ausencia de oxígeno y forma 16 moles de acidez.

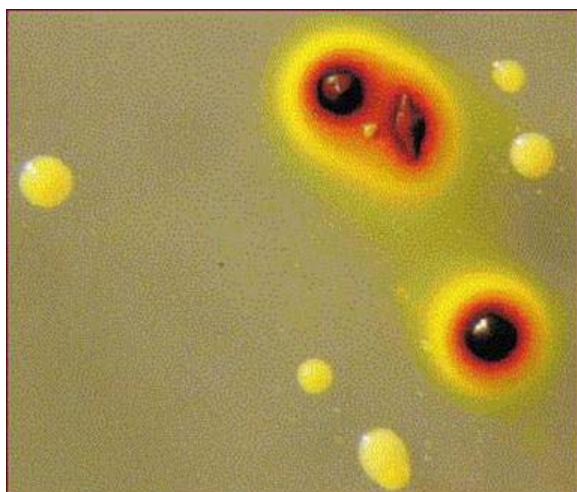
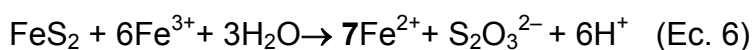


Figura 22. *Acidithiobacillus ferrooxidans* transformando el Fe^{2+} (ferroso) a Fe^{3+} (férrico) color naranja.

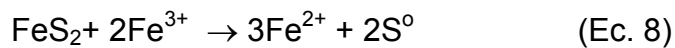
Esta reacción describe la estequiometría total de la disolución por oxidación, pero no describe los pasos individuales que ocurren en la oxidación del sulfuro a sulfato, ni refleja las especies intermedias como azufre elemental o los compuestos de azufre-oxígeno, que juegan un papel importante en la reacción general.

La oxidación secuencial del átomo de azufre se inicia con la formación del anión tiosulfato que es liberado en la solución junto con Fe^{2+} y finaliza en la oxidación a sulfato por el Fe^{3+} , esto se refleja en la Ec. 6 y 7 en vez de la Ec. 4 (la Ec. 6 se produce en la superficie del sulfuro y la Ec. 7 en la solución):

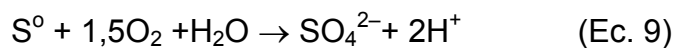


Los cambios químicos que ocurren en la superficie del sulfuro (Ec. 6) son importantes al menos por dos aspectos: uno, la formación de minerales secundarios pueden formar una capa que cubra la superficie de los sulfuros, inhibiendo la difusión de oxidantes hacia la superficie de contacto y reduciendo la disolución del sulfuro; otro, la producción intermedia del azufre que se genera en la superficie puede ser utilizada como una fuente de energía por algunos microorganismos, lo que promueve la reactivación de la formación de acidez en el medio.

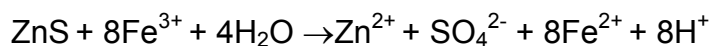
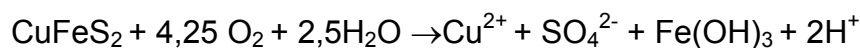
Si la reacción de pirita a azufre es dominante y el azufre acumulado no limita el ratio de oxidación en la superficie del sulfuro, la reacción de la pirita puede escribirse así:



En este caso, 1 mol de pirita oxidada consume solo 2 moles de Fe^{3+} comparado con los 14 que requiere en la Ec. 4, ésto es importante porque el ratio de oxidación de la pirita esta controlada por la presencia de Fe^{3+} . Además, en la Ec. 8 hay ausencia de iones H^+ comparado con los 16 de la Ec. 4, por tanto, en este caso la acidez es generada por la oxidación del azufre (Ec. 9):



También pueden generar acidez los minerales con iones metálicos divalentes, como: calcopirita, esfalerita, galena y otros, que contienen Fe, Cu, As, Pb, Sb, Bi, Zn, Hg, Cd, Mo. En el caso de la oxidación de la calcopirita por oxígeno y la esfalerita por Fe^{3+} les corresponden las siguientes reacciones:



Los estudios de cinética muestran que a pH ácidos, las velocidades de oxidación de la pirita por el Fe^{3+} son mucho más rápidas que la oxidación por O_2 (representado por la reacción 2 de la Fig. 23). Aunque, en entornos generadores de acidez estables, la secuencia típica es la oxidación de la pirita por Fe^{3+} para producir Fe^{2+} , como sucede en la reacción 4 (Ec.4). El O_2 que no es consumido directamente en éste paso de oxidación de la pirita, sí es necesario para la regeneración del Fe^{3+} a partir del Fe^{2+} y para continuar con el ciclo de oxidación de la pirita. De la Figura 23, también se deduce que la vida media del Fe^{2+} en una solución aireada es de 7 horas, pero, a pH 4 su vida media abiótica alcanza los 8 años.

Como paso final, una parte del Fe puede precipitar como ferrihidrita $\text{Fe}(\text{OH})_3$ o minerales vinculados (según reacción 5). Este hidróxido es el precursor de una serie de minerales típicos del ambiente oxido-reductor de menas sulfuradas, que otorgan un color amarillento-rojizo al medio circundante. El mineral más común de este grupo llamado genéricamente limonitas es la goetita. Por la relativa insolubilidad del Fe^{3+} , la mayor parte del Fe disuelto en soluciones con pH mayor de 3,5 aparece como Fe^{2+} . Las disoluciones de drenajes o descargas de aguas ácidas de mina, comúnmente tienen una distribución de pH-Eh cercano al límite de $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}(\text{OH})_3$; (Fig. 24).

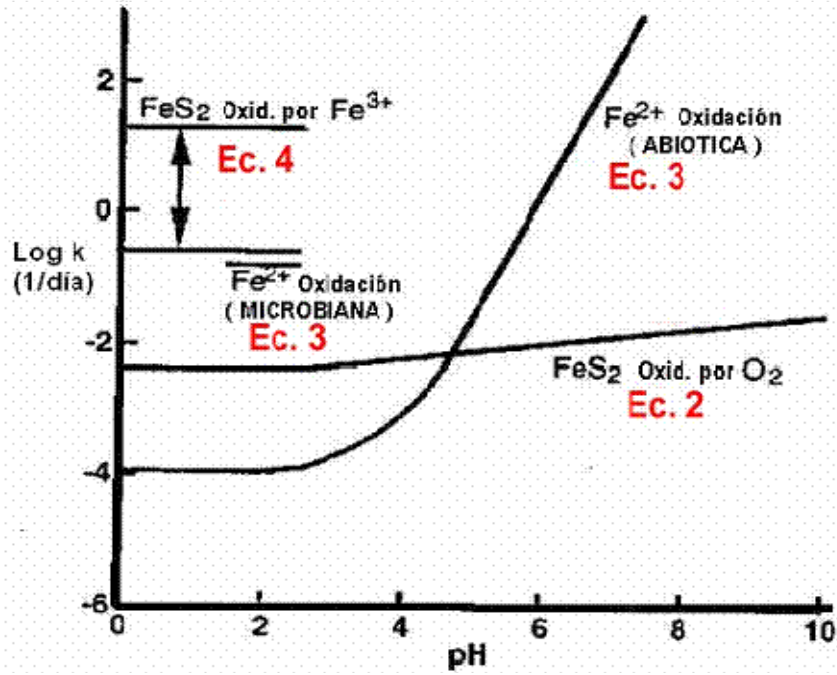


Figura 23. Comparación de constantes de velocidad en función al pH (Rose y Cravotta, 1999 modificada de Nordstrom 1982).

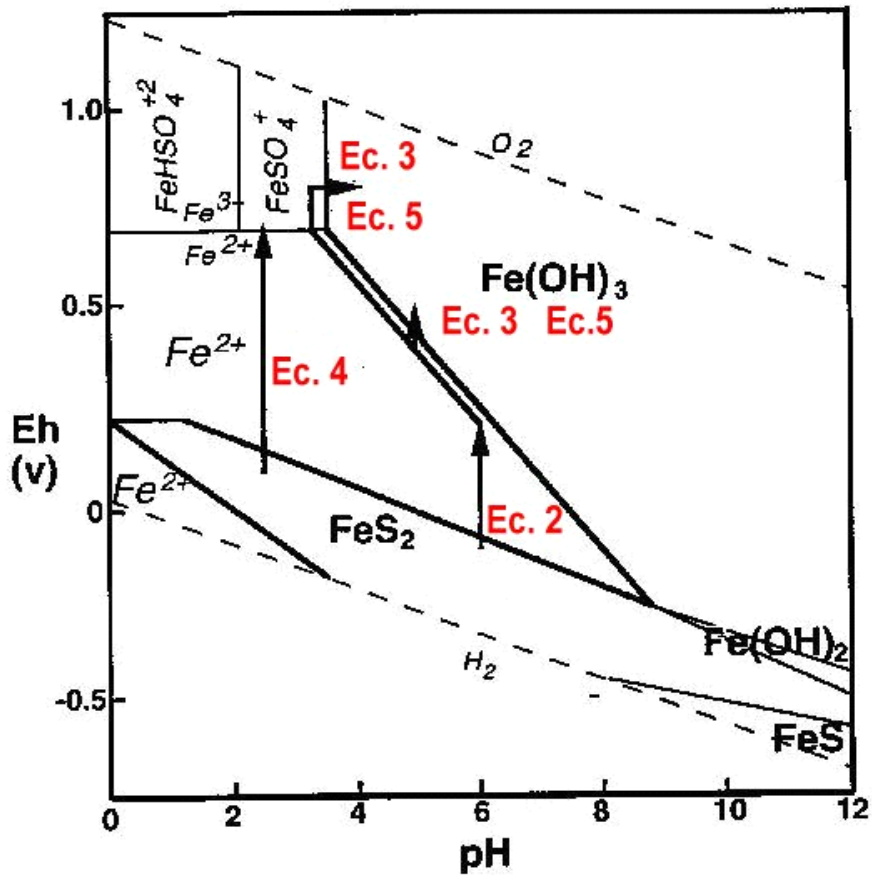
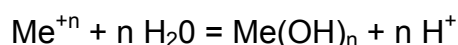


Figura 24. Diagrama Eh-pH mostrando los dominios teóricos para el sistema Fe-O-H-S. Las fronteras de las áreas de estabilidad entre fases sólidas (especies en negritas) y las fases disueltas (en cursiva) se han calculado para actividades de Fe= 2x10⁻⁵ (1mg/l) y S=2x10⁻³ (300 mg/l), con pK=37,5 para Fe(OH)₃; (Rose y Cravotta, 1999) .

En la Figura 24 también puede observarse otro aspecto de gran interés, sobre todo en aquellos ambientes en los que el nivel del agua es muy estacional y variable. En el diagrama aparece un dominio correspondiente al FeSO_4 que es justo la zona de formación de toda una serie de minerales que se forman rápidamente, como eflorescencias salinas una vez que la superficie húmeda queda expuesta al aire. Estos minerales, sulfatos e hidroxisulfatos de Fe con Al, Zn, Cu, Cd y otros, son conocidos como MGA (minerales generadores de acidez), acumulan *acidez disponible* en los períodos más secos para liberarlo bruscamente en cuanto sube el nivel del agua (períodos de lluvia o invierno). Ante una situación de incremento de caudal estos minerales altamente solubles se disuelven rápidamente y son arrastrados aguas abajo, haciendo que se liberen de inmediato al sistema o al medio toda la acidez acumulada.

7.1.2. Medida de la acidez en drenajes de mina.

La *acidez total* representa la concentración de iones hidrógenos libres (los que definen el pH), más los hidrogeniones que se pueden generar por oxidación e hidrólisis de los metales que contiene la solución, tales como Fe, Al, Mn, Zn, etc, y que se pueden representar mediante la siguiente reacción:



Que una solución presente acidez o alcalinidad está en función de que predomine en ella su acidez total o su alcalinidad total, hablándose entonces con más precisión de soluciones con *acidez* o *alcalinidad neta*.

acidez/alcalinidad neta = acidez total – alcalinidad total

La acidez medida en laboratorio generalmente representa la acidez neta, ya que su valoración se suele efectuar con CaCO_3 después de haber añadido H_2O_2 y calentado la muestra para promover la total oxidación e hidrólisis de todos los metales.

La *acidez total teórica* puede ser calculada si se conoce el pH y la concentración de cada uno de los cationes que generan acidez. La acidez total será la suma de la acidez atribuible a los iones H^+ y la acidez potencial de los cationes metálicos (Me^{+n}). Así 100 mg/l de Fe^{2+} contribuye con 179 mg de CaCO_3 equivalente/litro y un pH de 3 contribuye con 50 mg de CaCO_3 equivalente/litro (Hyman y Watzlaf 1995).

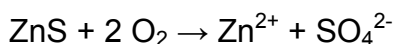
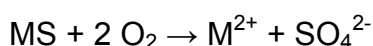
La acidez estimada con la expresión anterior se expresa como mg/l de CaCO_3 equivalente, las concentraciones de metales en mg/l y 50 es el factor de conversión de miliequivalentes (meq) de acidez a mg/l de CaCO_3 equivalente. En el caso del pH se considera que la concentración de iones H^+ es igual a $10^{-\text{pH}}$. Además, hay que tener en cuenta que la acidez total así calculada no considera el efecto de los iones complejos, frecuentes a pH neutros, y que no producen acidez.

La acidez también se puede expresar en miliequivalentes/litro (1meq/l = 50 mg/l CaCO_3) y su relación estequiométrica es la siguiente :



De donde se deduce que, para neutralizar 2 moles de H^+ se requiere 1 mol de CaCO_3 .

Por tanto, la acidez de los AMD principalmente se debe a los protones (H^+) libres, más la acidez potencial ligada a la hidrólisis del Fe y Al principalmente. La mayoría de los sulfuros se ajustan a la fórmula MS (ZnS , PbS , CuS) en cuya oxidación no generan acidez, pero, pueden ser oxidados por Fe^{3+} y generar acidez. La meteorización de minerales de la fórmula MS procede de la siguiente manera:



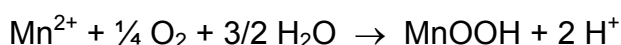
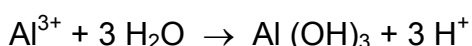
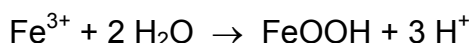
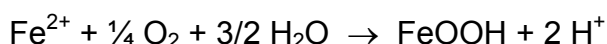
Hay que notar que las ecuaciones anteriores no dan como resultado la liberación de protones (H^+). En cambio, los minerales de forma MS_2 se meteorizan y liberan bastante acidez protónica. En la naturaleza, no existen muchos minerales con la fórmula MS_2 , casi los únicos son los minerales de fórmula FeS_2 , es decir pirita y marcasita. También es muy importante tener en cuenta que las fuentes más potentes de acidez son los granos muy finos de pirita y marcasita, mientras que los granos gruesos son poco reactivos.

TABLA 12. Factores de conversión de la concentración iónica (mg/l) a CaCO_3 equivalente.

Concentración	Multiplicar por
Fe^{2+}	1,79
Fe^{3+}	2,69
Al^{3+}	5,56
Mn^{2+}	1,82
Zn^{2+}	1,54
pH	$10^{(-\text{pH})} \times 50.045$

$$\text{Acidez teórica estimada} = 50 [2\text{Fe}^{2+}/56 + 3\text{Fe}^{3+}/56 + 3\text{Al}^{3+}/27 + 2\text{Mn}^{2+}/55 + 1000(10^{-\text{pH}})]$$

Las aguas de mina generalmente tienen muy poco contenido de carbón orgánico disuelto, por lo que la acidez orgánica es muy baja. En cambio, se puede afirmar que la acidez de los drenajes de mina se debe a los protones libres (bajo pH) y, a la acidez mineral debido a la disolución de Fe, Mn y Al. Estos metales son considerados ácidos porque mediante hidrólisis pueden producir H^+ , según las siguientes reacciones:



Estas reacciones se pueden utilizar para calcular la acidez total de la muestra del agua de mina, así como también la acidez que aporta cada uno de los componentes. Por tanto, la

acidez esperada del drenaje de mina puede calcularse teniendo en cuenta el pH y los miliequivalentes que aportan los metales ácidos.

Haciendo la correlación entre hierro total y acidez contenidos en AMD (Fig. 25), se asume que en la acidez a pH 3,7 esta incluida la acidez aportada por la hidrólisis del Fe^{3+} y en la obtenida a pH 5 esta incluida la acidez aportada por la hidrólisis del Al^{3+} y, la acidez medida a pH 8,3 correspondería a la acidez total. En la Fig. 25 se muestra gráficamente estas relaciones para unos intervalos de confianza del 95%, de donde se deduce que al incrementarse la concentración de Fe total también se incrementa la acidez del AMD.

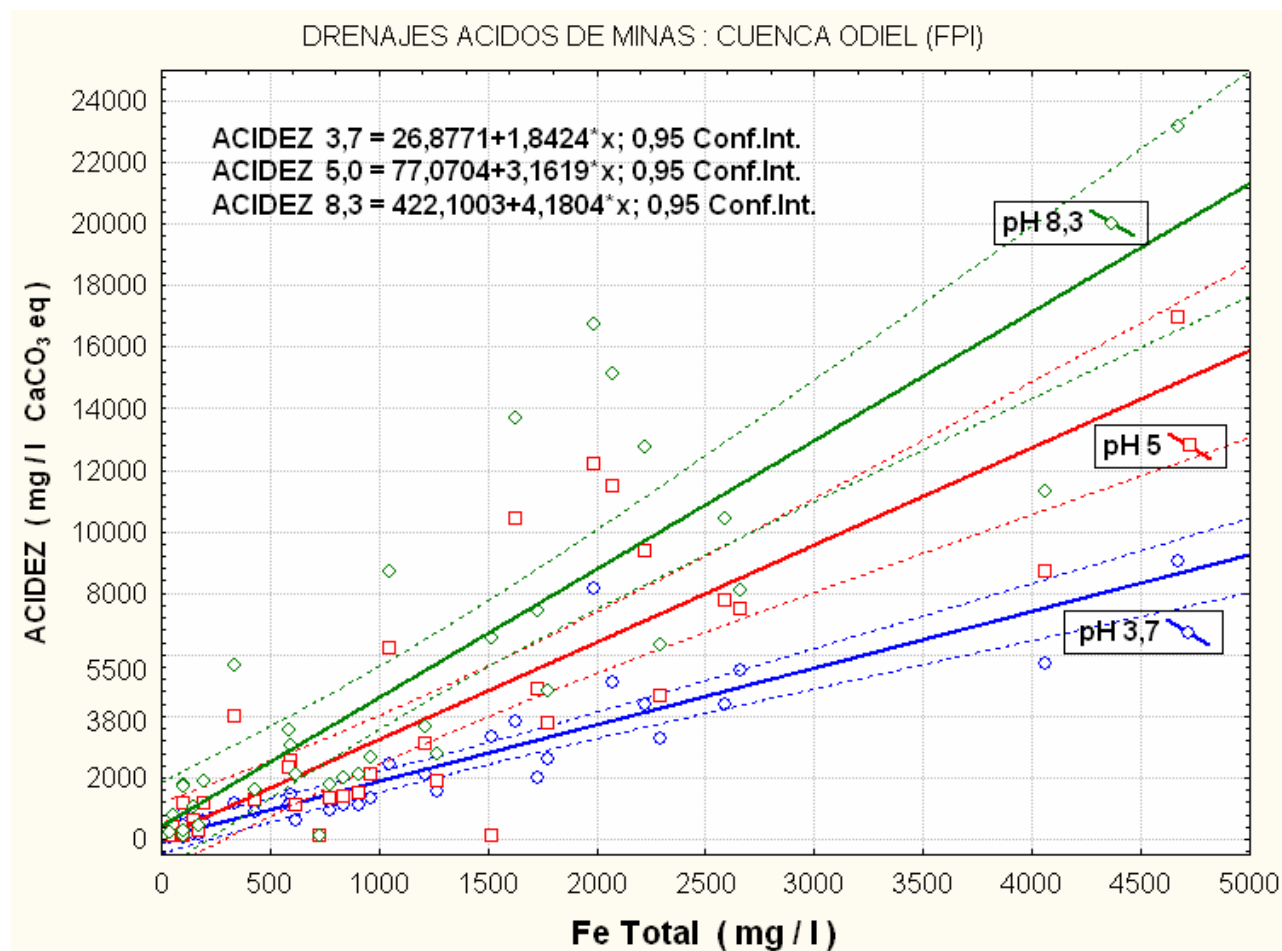


Figura 25. Relaciones de acidez y contenido de Fe total a distinto pH.

La determinación de la acidez de los drenajes de mina tiene gran importancia debido a la capacidad corrosiva que tienen estas aguas y, al costo que supone la remoción y el control de las sustancias que producen corrosión.

Por lo general, en aguas naturales existen tres tipos de acidez y puede ser producida por el CO_2 o acidez orgánica (asociado con la disolución de componentes orgánicos), por la presencia de iones H^+ libres (acidez propión, asociado con el pH), por la presencia de acidez mineral provenientes de ácidos fuertes como el sulfúrico, nítrico, clorhídrico, etc. (asociado a la disolución de metales).

La acidez del agua se suele titular mediante la adición de iones OH^- provenientes de una solución de NaOH 0,02N. A partir de esto se construyen las curvas de titulación para ácidos fuertes y CO_2 y, mediante la fenolftaleína y el metil de naranja se definen aproximadamente los puntos estequiométricos de neutralización de cada una de las causas de acidez.

Teniendo en cuenta la acidez o alcalinidad de un drenaje de mina (Tabla 13) y elegir el dispositivo de tratamiento más adecuado, se ha confeccionado una clasificación agrupándolas en cinco subcategorías.

TABLA 13. Clasificación de los drenajes de mina (Bigatel, et al. 1998).

SUB-CATEGORÍAS	DESCRIPCIÓN	RANGO DE ACIDEZ O ALCALINIDAD
1	Muy ácido	Acidez Neta > 300 mg/l como CaCO_3
2	Moderadamente ácido	$100 \leq \text{Acidez Neta} \leq 300$ mg/l como CaCO_3
3	Débilmente ácido	$0 \leq \text{Acidez Neta} < 100$ mg/l como CaCO_3
4	Débilmente alcalino	Alcalinidad Neta < 80 mg/l como CaCO_3
5	Fuertemente alcalino	Alcalinidad Neta ≥ 80 mg/l como CaCO_3

Hasta la actualidad, los drenajes considerados en la subcategoría 1 generalmente eran tratados en plantas convencionales, pero, por los buenos resultados obtenidos en los sistemas pasivos, esta nueva tecnología permite tratar cualquier tipo de subcategorías mediante un diseño combinado basado en las características geoquímicas del drenaje.

7.2. Alcalinidad de las aguas ácidas.

7.2.1. Atenuación de las aguas ácidas.

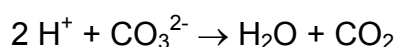
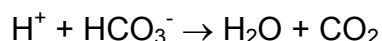
Los mecanismos atenuadores de la acidez serán aquellos procesos que presenten la capacidad de reducir la concentración de hidrogeniones (H^+) en solución. Estos mecanismos pueden estar relacionados con la presencia de especies químicas como hidroxilos, carbonatos y bicarbonatos que tienen la capacidad para reaccionar con los hidrogeniones, reduciendo, por tanto, la acidez del medio. Si la cantidad de especies de alcalinas es mayor respecto a las especie generadoras de acidez se producirá la atenuación del sistema que alcanzará un pH neutral.

La alcalinidad neta es obtenida por diferencia entre la alcalinidad total y la acidez total, esta última controla los procesos de corrosión en AMD y la capacidad tampón del agua.

La alcalinidad total de una solución generalmente está representada por los iones hidróxido y bicarbonato y se suele medir directamente en laboratorio. Que un drenaje presente alcalinidad neta significa que una vez que se ha llevado a cabo la oxidación e hidrólisis de los metales que pueden generar iones hidrógeno libres aún presenta cierta capacidad para neutralizar cierto volumen de un ácido.

Cuando el agua de mina tiene un pH mayor a 4,5 tiene cierta capacidad de neutralizar ácidos o reaccionar con iones hidrógeno (aceptar protones o iones H^+), se dice que es un drenaje alcalino. La determinación de la alcalinidad total y de sus distintas formas de alcalinidad es importante en los procesos de control de corrosión y evaluación de la capacidad tampón de un agua.

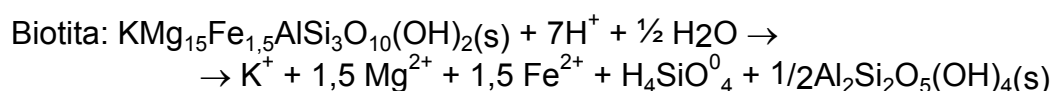
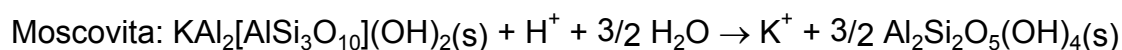
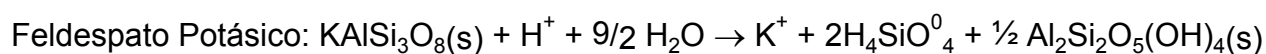
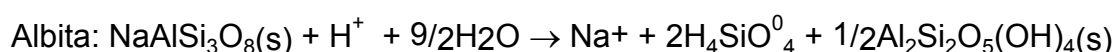
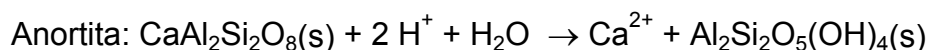
Por lo general, la fuente principal de alcalinidad de los drenajes de mina se debe a la presencia de iones hidróxidos (OH^-) y a la disolución de carbonatos, éstos últimos pueden estar en forma de bicarbonatos (HCO_3^-) o carbonatos (CO_3^{2-}), ambos pueden neutralizar el protón ácido mediante las siguientes relaciones:



Además de los aniones provenientes de la disolución de ácidos débiles, también pueden generar alcalinidad de las aguas de mina otros compuestos como: boratos, silicatos, fosfatos, amonio y otros, sin embargo, su contribución de éstos es insignificante y puede ignorarse.

En aguas de mina que están en un rango alcalino (pH=5-8), su principal fuente de alcalinidad es el bicarbonato y no es raro que en estas aguas se presenten elevadas concentraciones de metales disueltos.

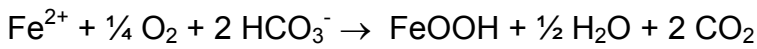
La alteración de algunos minerales aluminosilicatados también consumen acidez, aunque los ratios de disolución son muchos más lentos que el de la calcita, e insuficientes para amortiguar la acidez generada en la oxidación de la pirita. Como ejemplo, son las reacciones de alteración de los siguientes silicatos:



Las concentraciones de Al, K, Mg, Na, Ca, etc., presentes en las aguas de mina ponen de manifiesto la disolución de estos minerales y el efecto atenuador que lleva asociado.

Las aguas netamente alcalinas contienen suficiente alcalinidad para neutralizar la acidez mineral generada por la disolución de Fe^{2+} y Mn, al oxidarse e hidrolizarse estos metales también se genera acidez protón que rápidamente es neutralizado por bicarbonato.

Para aguas de mina que contienen Fe^{2+} la reacción general de oxidación, hidrólisis y neutralización es la siguiente:



De esta reacción se deduce que las aguas netamente alcalinas contienen por lo menos 1,8 mg/l de alcalinidad por cada 1,0 mg/l de Fe disuelto. Las aguas con una relación menor a éste ratio se consideran netamente ácidas, debido a que en la oxidación e hidrólisis de todo el contenido de hierro disuelto se libera protones y se produce un descenso del pH.

La *alcalinidad total* de una solución generalmente está representada por los iones hidróxido y bicarbonato, y se suele medir directamente en campo o laboratorio. En yacimientos en donde predominan los sulfuros, principalmente pirita y en menor medida calcopirita, galena, esfalerita y arsenopirita, los drenajes generalmente son ácidos y presentan déficit de alcalinidad o alcalinidad negativa (Fig. 26), como los AMD de la Faja Pirítica Ibérica (FPI).

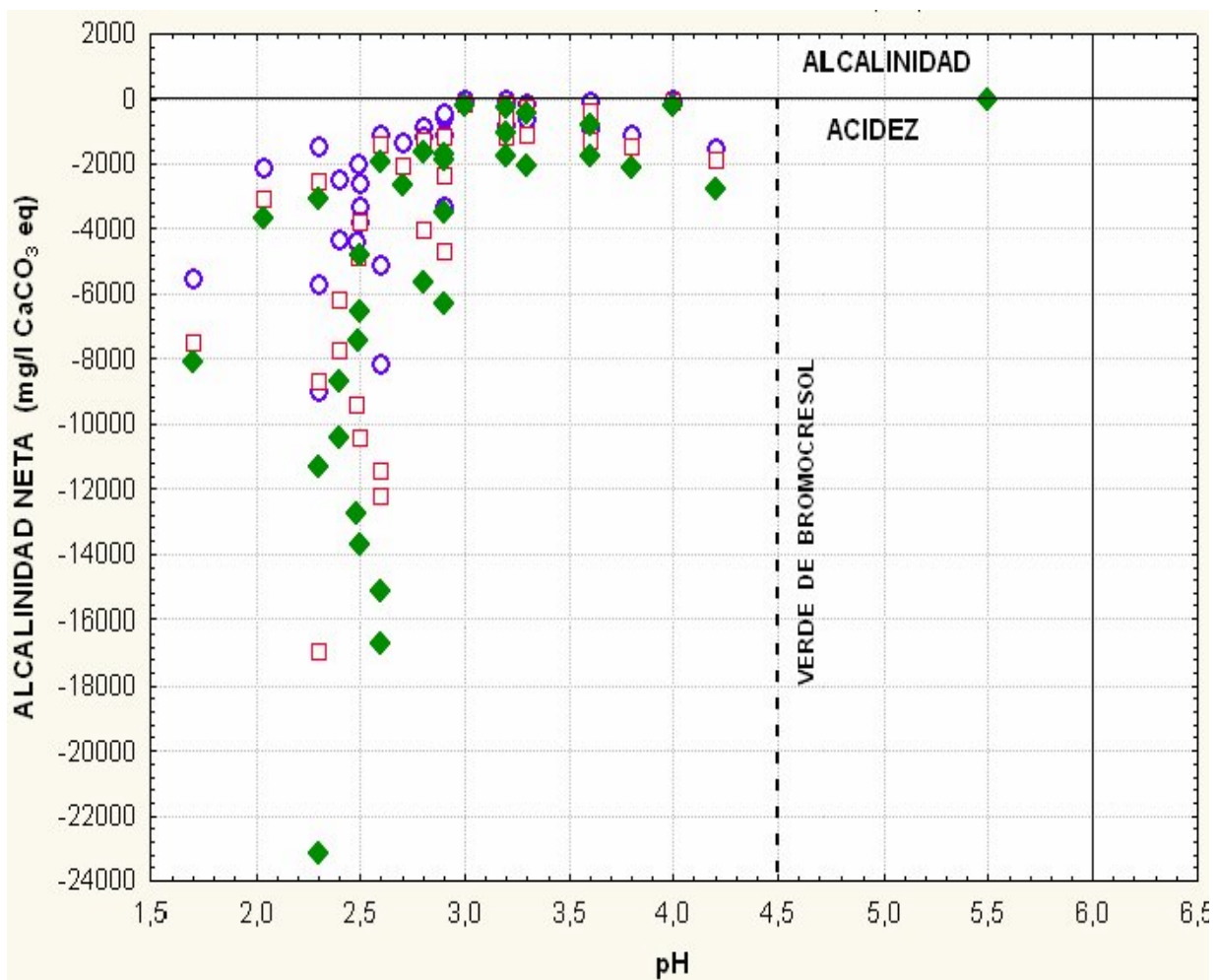


Figura 26. Déficit de alcalinidad en una serie de muestras de drenajes de mina.

7.2.2. Medición de la alcalinidad en aguas de mina.

Para medir el grado de alcalinidad de un agua se valora esta con un ácido, viendo la cantidad de éste que puede neutralizar el agua antes de llegar a un pH determinado. Se suele determinar dos tipos de alcalinidad:

Alcalinidad simple. En este caso se mide la cantidad de ácido que hay que añadir a un volumen determinado de agua para obtener un pH aproximado de 8,5. El indicador más apropiado para este rango de pH es la fenolftaleína, produciéndose un cambio de color de rojo-violeta a incoloro.

Alcalinidad total. Para su determinación se observa la cantidad de ácido que se añade a un volumen determinado de agua para obtener un pH aproximado de 3,5. El indicador más adecuado para éste rango de pH es el anaranjado de metilo, que cambia su color de amarillo-naranja a rojo.

A la cantidad de ácido requerido para reaccionar con HCO_3^- , CO_3^{2-} y OH^- se denomina alcalinidad total, éste valor puede variar dependiendo del pH y del punto final de la valoración elegida. En la Fig. 27 se aprecia la relación del pH y las diferentes especies que contribuyen a la generación de acidez con sus respectivas zonas de amortiguación, tanto para los carbonatos como de la hidrólisis del Fe y Al.

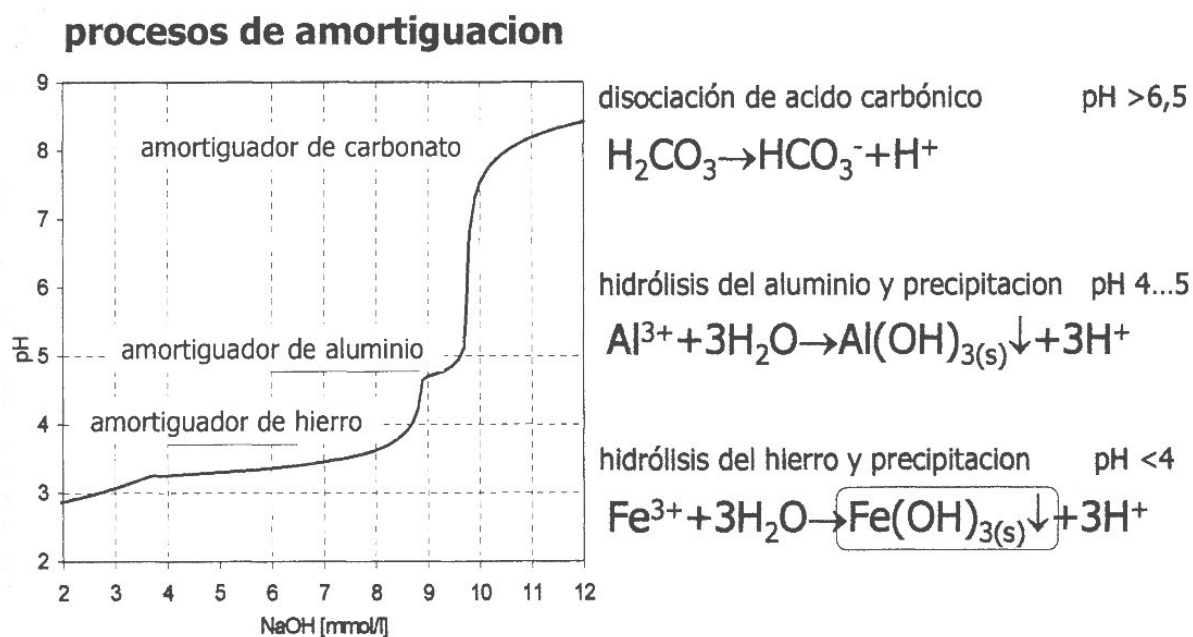
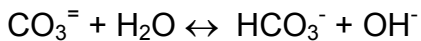


Figura 27. Curva de valoración ácido/base en medios ácidos.

La alcalinidad total se expresa en mg CaCO_3 /litro, como el peso equivalente gramo del CaCO_3 es 50, un mol/l es será igual a 50.000 mg/l de alcalinidad como CaCO_3 .

En el caso de determinar la alcalinidad del agua por titulación con ácido sulfúrico (H_2SO_4) 0,02 N esta debe expresa como mg/l de CaCO_3 equivalente. Los iones H^+ procedentes de la solución 0,02 N de ácido neutralizan los iones OH^- libres y los disociados por concepto

de la hidrólisis de carbonatos y bicarbonatos. Las reacciones de hidrolización son las siguientes:



La valoración o titulación se efectúa en dos etapas sucesivas, definidas por los puntos de equivalencia para los bicarbonatos y el ácido carbónico, los cuales se indican electrométicamente por medio de indicadores.

El método clásico para el cálculo de la alcalinidad total y de las distintas formas de alcalinidad (hidróxidos, carbonatos y bicarbonatos) consiste en la observación de las curvas de titulación para estos compuestos, suponiendo que alcalinidades por hidróxidos y carbonatos no pueden coexistir en la misma muestra.

En la Fig. 28, el pH medio (pH=8,3) entre pK1 y pK2 define el punto de la valoración hipotética en donde la alcalinidad aportada por el ácido carbónico es igual al de los carbonatos ($[\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{CO}_3^{2-}]$). A pH superiores a 8,3 la concentración del $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ es mucho más bajo que de los iones bicarbonato y carbonato.

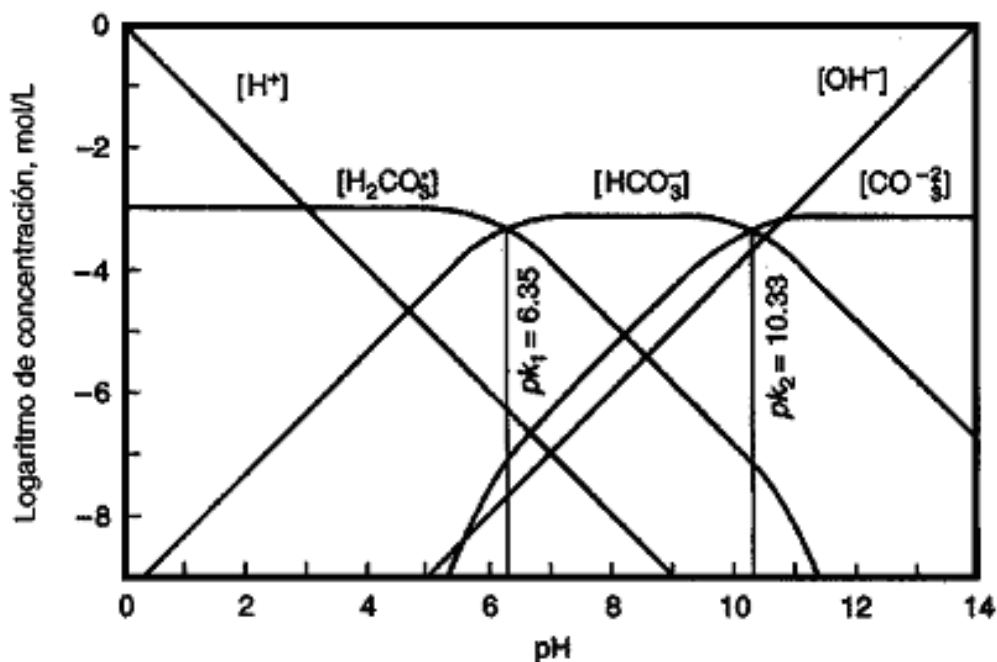
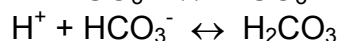
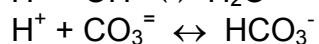
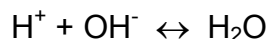


Figura 28. Curva de equilibrio de especies que aportan alcalinidad al agua.

Por lo general en las curvas de valoración obtenidas experimentalmente se pueden observar lo siguiente:

- La concentración de iones OH^- libres se neutraliza cuando ocurre el cambio brusco de pH a un valor de 8,3.
- La mitad de los carbonatos se neutraliza a pH 8,3 y la totalidad a pH 4,5.
- Los bicarbonatos son neutralizados a pH 4,5.

En la valoración con H_2SO_4 0,02N, los iones hidrógeno del ácido reaccionan con la alcalinidad de acuerdo con las siguientes ecuaciones:



Según lo anterior, la fenolftaleína y el metil de naranja o el metacresol púrpura y el bromocresol verde son los indicadores usados para la determinación de la alcalinidad. La fenolftaleína da un color rosado a pH mayor a 8,3 y vira a incolora con valores de pH menores de 8,3; el metil naranja es de color amarillo en presencia de las formas de alcalinidad (pH mayor de 4,5) y vira a color naranja en condiciones ácidas; el metacresol púrpura cambia de color a pH 8,3 y el bromocresol verde cambia de color a pH 4,5.

7.3. Parámetros físico-químicos.

7.3.1. Eh-pH.

En los AMD el potencial Redox indica el grado de oxidación de los sulfuros, por tanto, da una medida de la generación o no de acidez. Además a través de la relación Fe^{2+}/Fe total podemos determinar los límites de las zonas de predominancia de la fase ferrosa (Fe^{2+}/Fe total = 50 a 100%) y de la fase férrica (Fe^{2+}/Fe total = 0 a 50%), ver Figura 29. En esta misma figura se observa que, las aguas ferrosas ($\text{Fe}^{2+} > \text{Fe}^{3+}$) tienen un $\text{Eh} < 650$ mV, mientras que las aguas férricas ($\text{Fe}^{2+} < \text{Fe}^{3+}$) tienen el $\text{Eh} > 650$ mV.

La medida de pH no es suficiente para indicar la acidez potencial de los drenajes de mina, ya que a pH cercanos a neutro pueden existir elevadas concentraciones de Fe^{2+} que generan acidez si se oxida e hidroliza.

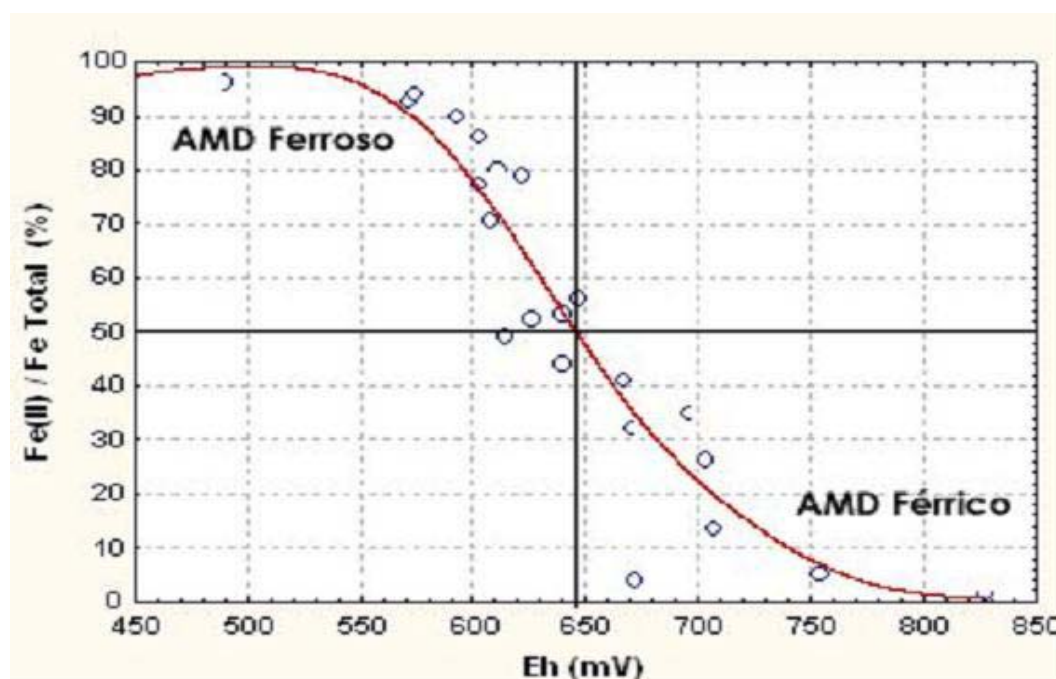


Figura 29. Relación Eh y ratio Fe^{2+}/Fe total con datos de AMD corregidos a valores que se obtendrían con electrodos estándar de hidrógeno (SHE).

7.3.2. Minerales formadores de acidez (MGA) y contenido metálico.

La oxidación de piritita no tiene lugar hasta liberar todos sus productos de oxidación al estado disuelto en un solo paso. Más bien, es común que la meteorización de la piritita resulte inicialmente en la acumulación de minerales secundarios, llamados “minerales generadores de acidez (MGA)”, que efectivamente almacenan acidez temporalmente en la zona no-saturada. Los MGA comprenden varios hidroxisulfatos de hierro y otros metales, entre los MGAs comunes tenemos:

Copiapita: $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20 \text{H}_2\text{O}$

Jarosita potásica: $\text{KFe}_3^{3+}(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$

Melanterita: $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$

Römerita: $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$

Coquimbita: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$

Estos MGA se manifiestan en forma de costras blanco-amarillentas en las partes secas de minas subterráneas, en la superficie de escombreras que han precipitado por evaporación y en los cauces secos en épocas de mayor estiaje. Cuando se produce la inundación de las labores subterráneas y en los periodos de lluvias, estos materiales se disuelven y remobilizan, principalmente los MGD formados en superficie (escombreras y cauces), lo que hace en un principio que se incrementen las concentraciones de contaminantes en las aguas, seguido de una mejora gradual en la calidad de las mismas (Fig. 30). Estas pautas temporales en la calidad de aguas de mina tienen una importancia grande para la planificación y elaboración de una estrategia para la gestión adecuada de aguas de minas.

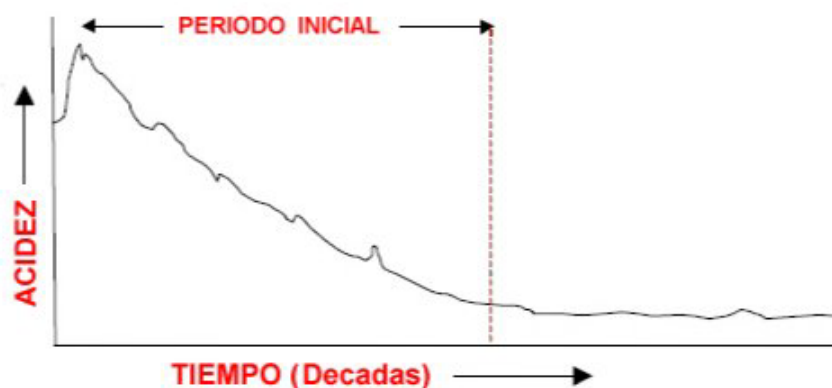


Figura 30. Evolución temporal de la acidez por la removilización de los MGA.

Los MGA juegan un papel central en la dinámica de contaminación de aguas, sobre todo en áreas de minería abandonada, ya que podrían almacenar esta acidez durante periodos comprendidos entre horas y siglos, según las circunstancias hidrogeológicas del sistema en cuestión. Estos procesos de formación, almacenamiento y removilización de MGA son los procesos más importantes de acidificación de suelos en zonas mineras.

Los drenajes ácidos de mina llevan en solución sulfato y metales (Fe, Al, Mn, Cu, Zn, Pb, Cd, As) en concentraciones lo suficientemente elevadas como para degradar irreversiblemente ecosistemas completos y originar la desaparición de muchas formas de vida animal y vegetal. Para determinar la calidad de las aguas de mina, se suele realizar una serie de muestreos sistemáticos con la periodicidad bianual mínima, estas muestras se filtran a 0,45 micras, se acidulan con ácido nítrico para su análisis de metales y trazas en laboratorio.

Los análisis químicos de las muestras de AMD se suelen agrupar en elementos mayoritarios y trazas. En el caso de las minas de Faja Pirítica Ibérica (FPI), se observa buena correlación entre el sulfato y los siguientes elementos: Zn ($r = 0,93$), Mg ($r = 0,93$), Mn ($r = 0,89$), Al ($r = 0,92$), Cu ($r = 0,73$) y Fe ($r = 0,63$). En la Figura 31 se representan gráficamente estas relaciones lineales con sus ecuaciones correspondientes.

Las concentraciones medias de los principales metales presentes en los drenajes de las minas de la FPI, son: Fe = 1.143 mg/l, Al = 395 mg/l, Zn = 156 mg/l, Cu = 61 mg/l, Mn = 66 mg/l y Mg = 410 mg/l.

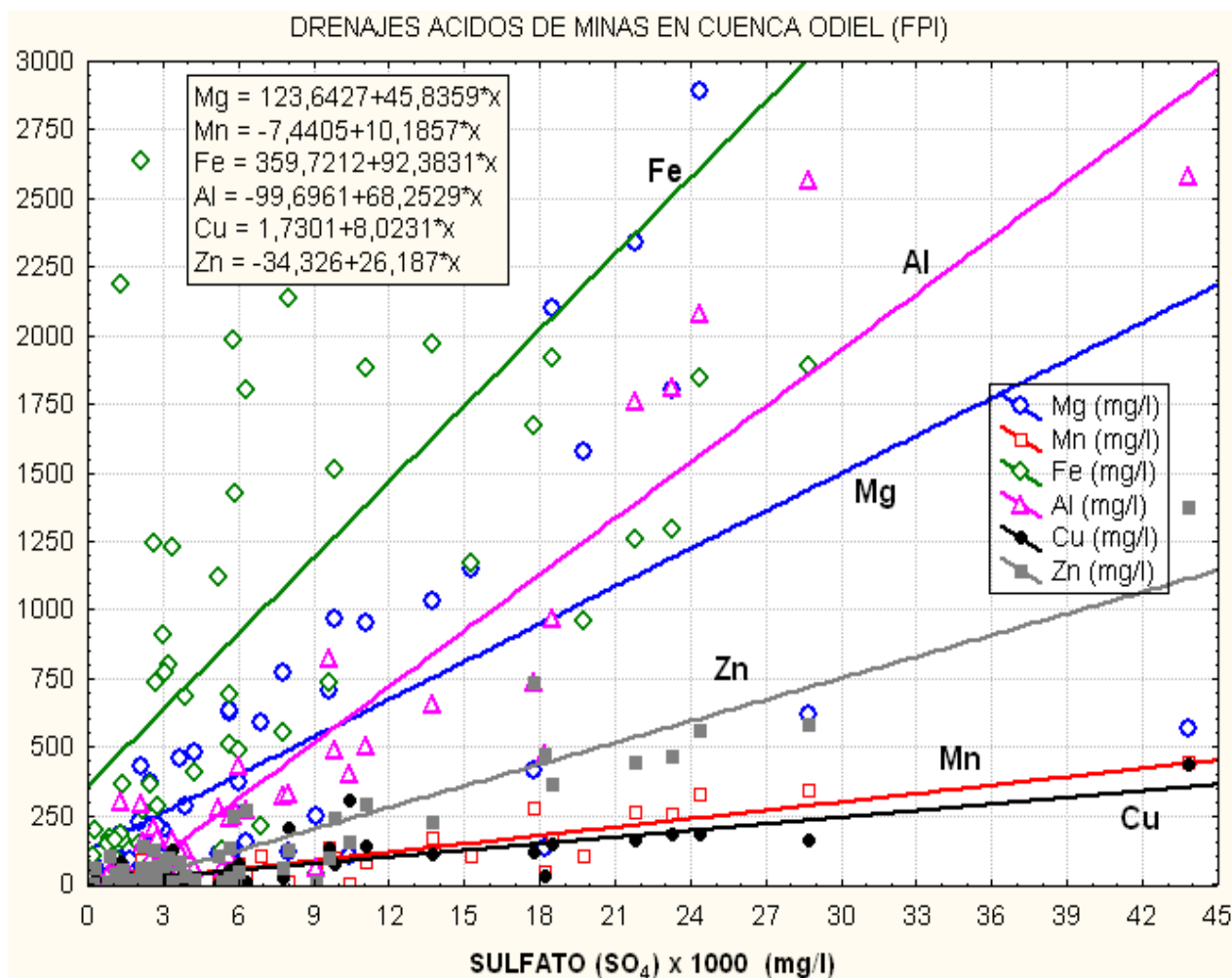


Figura 31. Concentraciones de principales metales en función del contenido de sulfato para AMD.

7.3.3. Oxígeno disuelto en drenajes de mina.

Por lo general los AMD que proceden del interior de las balsas, escombreras y labores subterráneas (zonas anóxicas), tienen poco oxígeno y predominio de la fase ferrosa.

Una vez que los AMD entran en contacto con el aire en superficie, las aguas se oxigenan y en algunos alcanzan la saturación de oxígeno (Fig. 32).

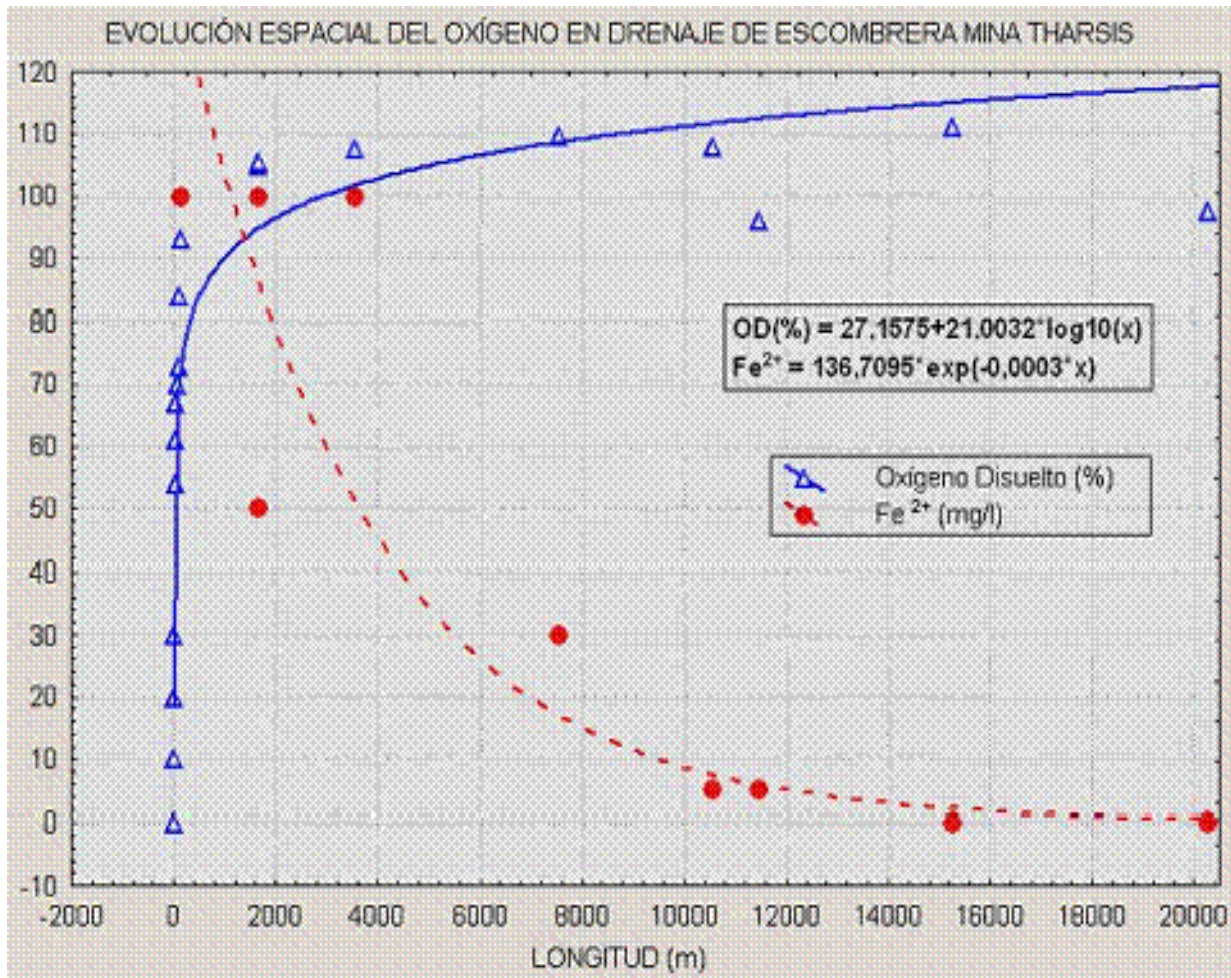


Figura 32 .Evolución del oxígeno disuelto y el contenido de Fe²⁺ en AMDs.

El oxígeno atmosférico (O₂) es necesario para la oxidación directa de la pirita y para la regeneración del Fe³⁺, por tanto, su ausencia inhibiría los procesos de generación de drenajes ácidos de mina (AMD). La mayor parte de los AMD en principio se generan en zonas no saturadas y aerobias de las instalaciones mineras, pero, bajo ciertas condiciones de anoxia el Fe³⁺ oxida a los sulfuros generando acidez. Pudiendo de esta forma, agrupar los AMD en función al contenido de oxígeno disuelto en el agua y la presencia mayoritaria de una de las fases de hierro (Fe²⁺, Fe³⁺), dos tipos de drenajes: ferroso y férrico.

Esto se aprecia mejor en una escombrera abandonada, desprovista de vegetación o de materiales de cobertera, que soporta un alto grado de infiltración del agua de lluvia, así

como la erosión de sus taludes. Esta agua infiltrada es retenida temporalmente en el interior de la misma y bajo ciertas condiciones biogeoquímicas va a producir la disolución de los materiales ahí depositados, que luego drenan al exterior. Estos drenajes que proceden del interior de las escombreras (zona anaerobia) a través de las surgencias a pie de talud (Fig. 33), así como, el agua de las labores subterráneas (zona anóxica) que desaguan al exterior por las galerías (Fig. 34), tienen bajo pH (1,7 – 2,3), poco oxígeno disuelto (0 a 40 %), alto contenido de hierro en forma ferrosa y en ocasiones el agua tiene un color verdoso debido a la presencia de microorganismos acidófilos hierro-oxidantes que crecen en condiciones de extrema acidez, se denominan *AMD ferrosos* y solo mantienen estas características muy cerca del punto de surgencia o salida.

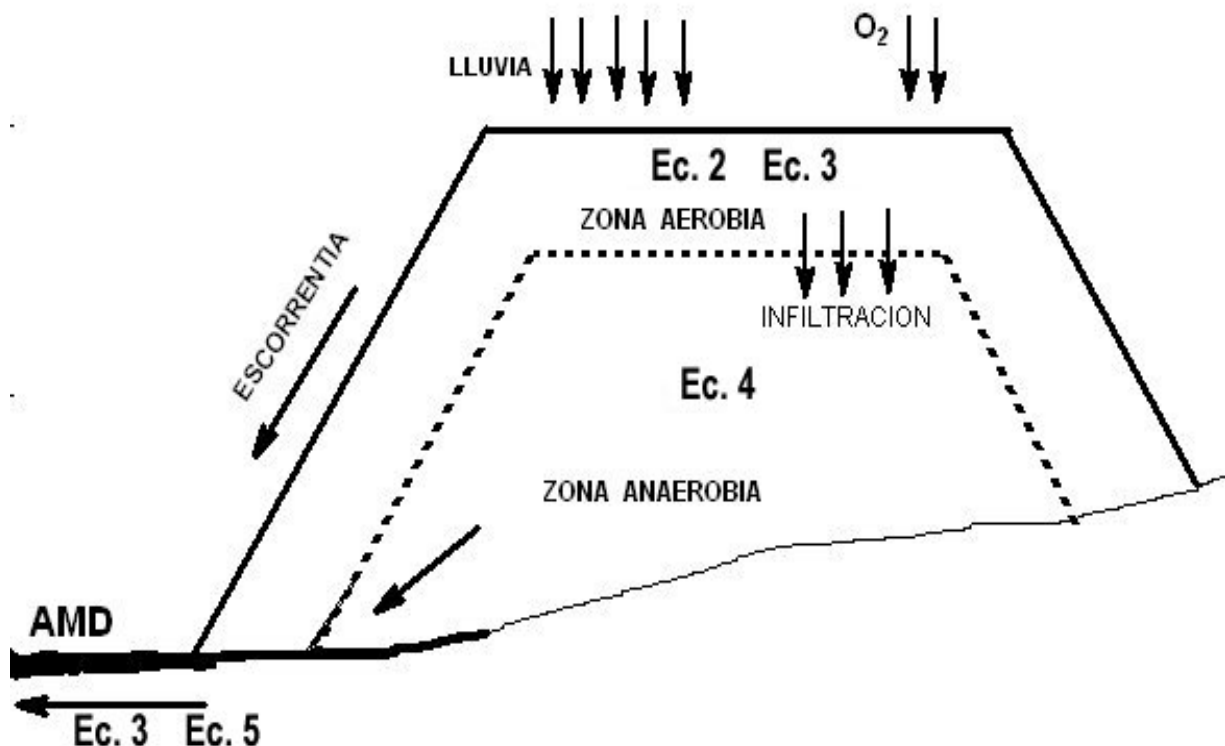


Figura 33. Generación ácida en una escombrera o desmontera, AMD ferroso en zona anaerobia (Ec. 4) y AMD férrico en zona aerobia (Ec. 2, 3 y 5).

Una vez que estos drenajes entran en contacto con la atmósfera (zona aerobia y en superficie), se oxigenan rápidamente y mediante un proceso aerobio catalizado por bacterias de tipo *Thiobacillus ferrooxidans* transforman el hierro ferroso a hierro férrico, que confiere al agua un color ocre-rojo intenso (pH entre 2 y 3,5), además de producir precipitados de oxihidroxidos de Fe, estas aguas constituyen los *AMD férricos* (Figs. 31 y 32).

Los drenajes anóxicos en los que predomina la fase ferrosa tienen pH bajos entre 1,7 a 2,3 y suelen mantener una temperatura casi constante durante todo el año. En cambio las aguas en las que predomina la fase férrica tienen pH entre 2,5 a 3,5 y están saturadas de oxígeno (70 a 100%), su temperatura varía en función a la época del año y hora del día (IGME, 2004).

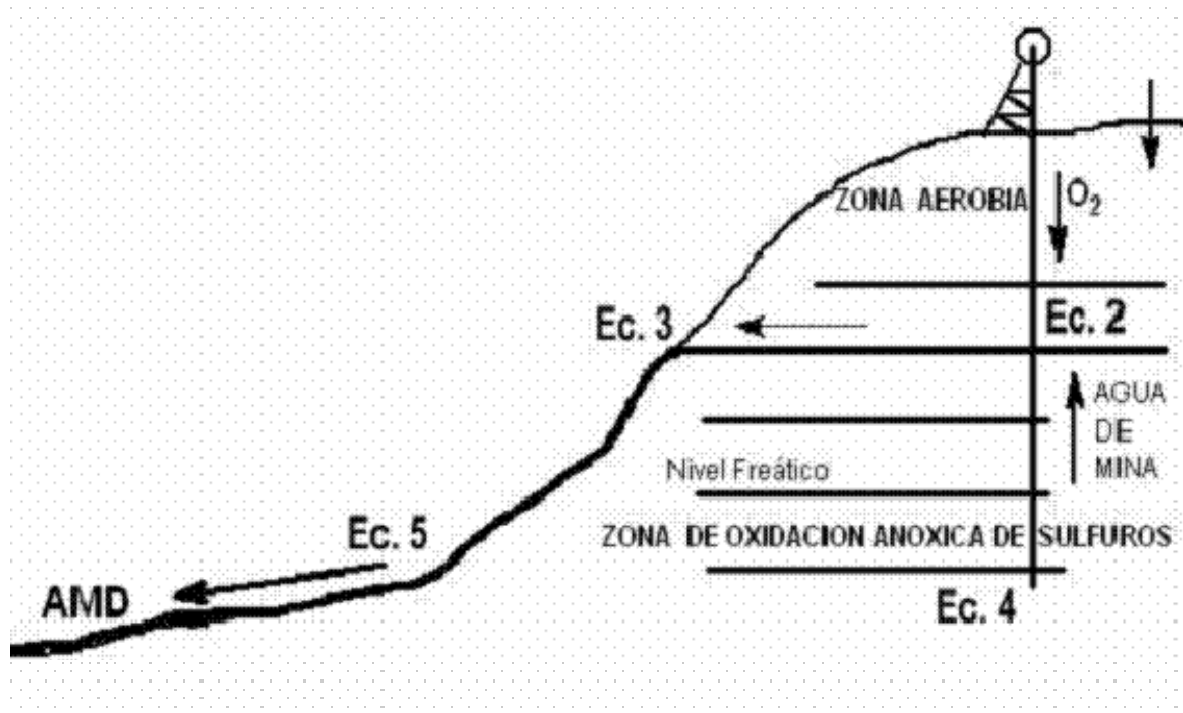


Figura 34. Generación de aguas ácidas en una mina subterránea con indicación de zonas con o sin oxígeno.

7.4. Especiación en aguas de mina

La estabilidad geoquímica y la toxicidad de un agua de mina está relacionada con la forma y presencia de contaminantes en el medio, por tanto, no es suficiente saber cuánto hierro, aluminio, mercurio, plomo o azufre contiene un agua, sino que es necesario saber también en qué forma química se encuentran en el mismo. A este respecto resultan vitales los estudios de **especiación** de cada elemento, algunos ejemplos los aportan metales pesados, como: el cromo en donde el Cr^{6+} es la especie química de alta toxicidad, mientras que el resto de las especies catiónicas no resultan tóxicas; el mercurio que es altamente tóxico en forma de complejos organometálicos sobre todo el metilmercurio y dimetilmercurio, mientras que otras especies del mismo elemento lo son mucho menos o no lo son. Otro ejemplo lo constituye el hierro, que en forma ferrosa (Fe^{2+}) es bastante inestable y en contacto con la atmósfera se oxida a la forma férrica (Fe^{3+}), lo mismo le sucede al arsénico de los lodos, que puede estar inmobilizado bajo la forma de arsenopirita (FeAsS), cabe destacar que bajo condiciones reductoras esta fase mineral permanece intacta, y por tanto no puede liberar arsénico biodisponible, en cambio las especies más peligrosas del arsénico son los ácidos metilarsénico y dimetilarsénico.

La especiación de elementos en medios ácidos puede tener un sentido amplio, que engloba las distintas formas físicas o físico-químicas en que se pueden encontrar en el medio: en forma soluble en agua, en forma de compuesto soluble en medio ligeramente ácido, soluble en medio oxidante, etc. Esto a menudo está relacionado de forma más o menos directa con la especiación química en sentido estricto, ya que para que un elemento esté en forma soluble en el agua, solamente puede estar como ión disuelto, asociado a aniones o cationes determinados. Entre las principales especies mineralógicas presentes en las aguas ácidas están las del hierro y aluminio.

7.4.1. Fases mineralógicas en AMD.

En función del pH-Eh y el contenido de oxígeno, las fases hidroquímicas predominantes en los drenajes de mina son ferrosa, férrica y alumínica, suelen tener las siguientes características:

Fase ferrosa: pH 1,4 a 3,8; Eh 400 a 650 mV, oxígeno disuelto 0 a 40%, color del agua verde (Fig. 35).

Fase férrica: pH 2 a 3,5; Eh 650 a 800 mV, oxígeno disuelto 70 a 100%, color del agua ocre-amarillo (Fig. 36).

Fase alumínica: pH 3,8 a 5,2; Eh 500 mV, saturado de oxígeno, y color del agua blanco (Fig. 37).

Estas fases están representadas mediante las siguientes reacciones:

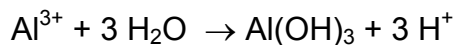
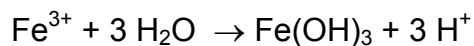
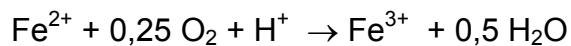


Figura 35.AMD Ferroso



Figura 36. AMD Férrico



Figura 37. AMD alumínico.

7.4.2. Curvas de valoración de la acidez en drenajes de mina.

Estas fases pueden observarse mejor en un grafico pH-acidez (Fig. 38), sobre el que se han marcado las zonas de hidrólisis del Fe^{3+} , Al^{3+} y Fe^{2+} . Una de las curvas corresponde a un agua de mina con adición de H_2O_2 . El objeto de añadir agua oxigenada es el de fomentar la oxidación del Fe^{2+} y medir la acidez aportada al sistema (por diferencia de valores en las curvas). Así, si determinamos la acidez a pH 3,7, en la curva sin agua oxigenada es de 950 mg/l $CaCO_3$ eq y en la curva con H_2O_2 es 2010. Por tanto, la acidez aportada por la oxidación del Fe^{2+} será de 1.050 mg/l $CaCO_3$ eq.

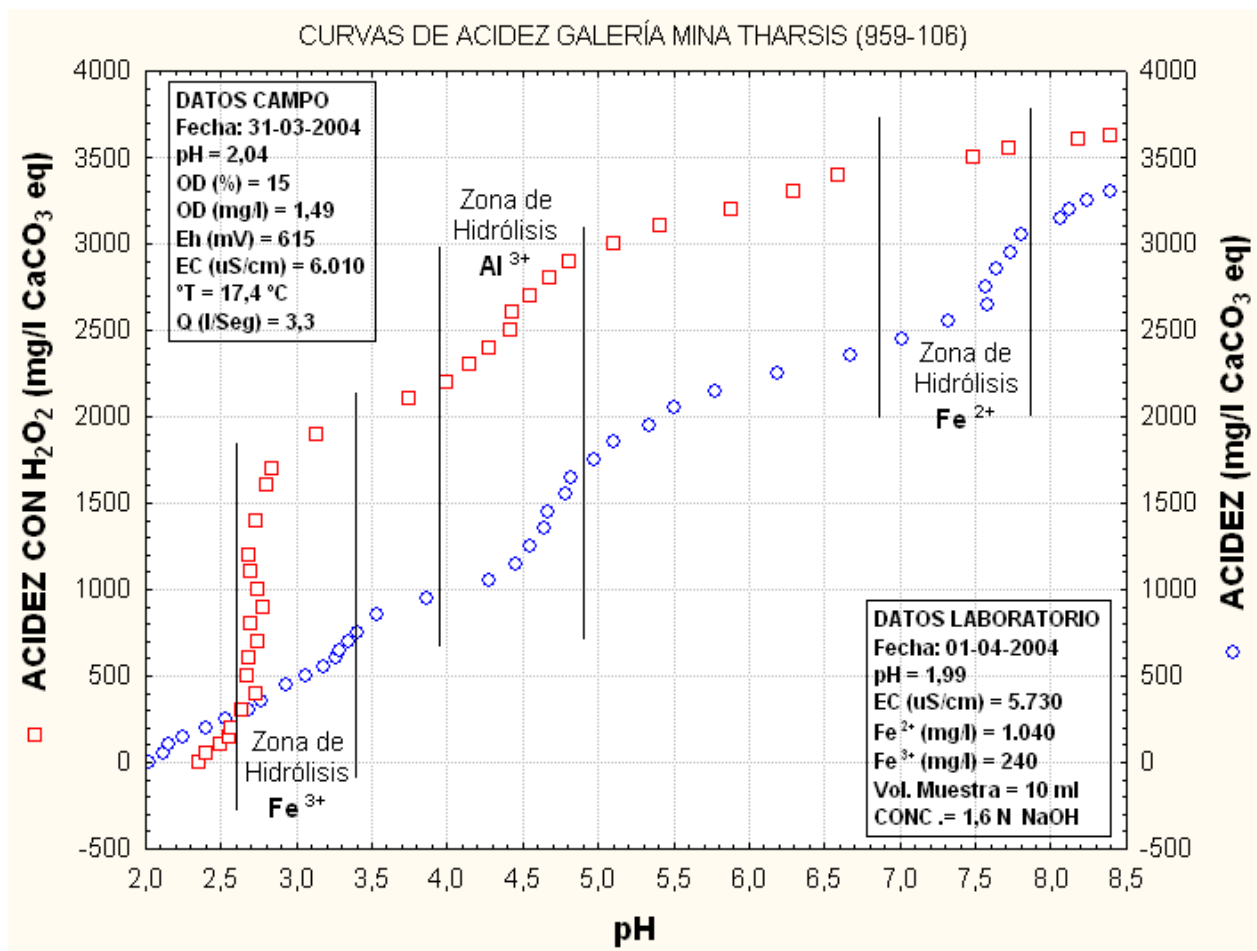


Figura 38. Relación entre acidez – pH y zonas de hidrólisis del Fe y Al en un AMD.

Los minerales carbonatos comunes, tales como calcita y dolomita, brindan amortiguamiento fuerte a la acidificación de suelos y aguas en zonas mineras. Sin embargo, no se puede pretender lo mismo para todos los carbonatos, como algunos carbonatos de hierro: siderita ($FeCO_3$), ankerita $[(Ca,Mg,Fe)(CO_3)_2]$ que toman papeles ambiguos. La disolución de estos minerales consume acidez mientras que añade más

hierro disuelto a las aguas. Una vez que estas aguas entran en contacto con la atmósfera, el hierro añadido se oxida a la forma férrica (Fe^{3+}) por hidrólisis liberando más protones otra vez.

Los carbonatos no son las únicas fuentes de amortiguamiento: aunque los minerales silicatos no se disuelven muy rápidamente, brindan un amortiguamiento importante en sistemas con grandes tiempos de retención de las aguas.

Las reacciones de hidrólisis del Fe y Al son reversibles, ya que, por un lado quitan acidez del medio (3 moles de protones) y por otra liberan Fe^{3+} y Al^{3+} , lo que se traduce en un tamponamiento del sistema manteniendo sin variación el pH del agua hasta que se agote el Fe y Al disponible. En el caso del aluminio, el comportamiento del sistema es puramente químico sin ninguna interferencia de tipo biológico, como sucede en el caso del hierro.

Además de la hidrólisis de Fe y Al, algunos minerales secundarios en equilibrio también controlan el pH del medio a manera de tamponamiento, como la gibsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$) a pH 4,5 y la ferrihidrita ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) a pH 3.

7.4.3. Amortiguadores fuertes y débiles.

Los minerales carbonatos comunes, tales como calcita y dolomita, brindan amortiguamiento fuerte a la acidificación de suelos y aguas en zonas mineras. Sin embargo, no se puede pretender lo mismo para todos los carbonatos. Por ejemplo, los carbonatos de hierro como siderita (FeCO_3) y ankerita ($\text{Ca,Mg,Fe}(\text{CO}_3)_2$) toman papeles ambiguos.

Así, en labores mineras con poco oxígeno la disolución de estos minerales consume acidez, mientras que añade más hierro disuelto en las aguas. Una vez que estas aguas surgen al contacto con la atmósfera, el hierro añadido se oxida a la forma férrica (Fe^{3+}) y la hidrólisis de este hierro férrico libera más protones otra vez. Esta situación hace que los carbonatos de hierro no puedan ofrecer un amortiguamiento neto a las aguas ácidas.

Los carbonatos no son las únicas fuentes de amortiguamiento: aunque los minerales silicatos no se disuelven muy rápidamente, los mismos brindan un amortiguamiento importante en sistemas con grandes tiempos de retención de las aguas.

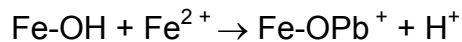
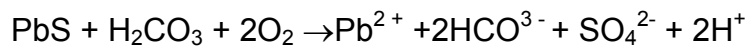
7.5. Mineralogía de drenajes ácidos.

Los principales procesos que controlan la formación de especies minerales en medios ácidos, son: precipitación/disolución y sorción/desorción.

La formación de compuestos insolubles dependerá de las condiciones de oxidación-reducción del medio y de la composición del agua, ya que un compuesto que es soluble en condiciones oxidantes puede ser insoluble en condiciones reductoras (p.ej.: muchos metales pesados forman compuestos solubles a pH ácido y compuestos insolubles en condiciones de pH alcalino). Este tipo de reacciones de precipitación/disolución están sujetas a limitaciones cinéticas y la fase sólida así formada es generalmente una fase mineral amorfa de muy baja cristalización, que con el tiempo va adquiriendo mayor

cristalinidad y estabilidad físico-química (p.ej.: paso de Ferrihidrita $\text{Fe}(\text{OH})_3$ a goetita $\text{FeO}(\text{OH})$ y finalmente a hematita Fe_2O_3).

El proceso de sorción puede definirse como la interacción de una fase líquida con una sólida y comprende tres mecanismos: adsorción, precipitación superficial y absorción. Ejemplo, la fijación del Pb procedente de la lixiviación de la galena, por adsorción como catión en la goetita:



Así podemos tener un circuito en el que minerales como la pirita, que inician un proceso que lleva a la formación de goetita (FeOOH) a partir de la precipitación del Fe^{3+} de un drenaje ácido que entra en contacto con un curso fluvial, también va a producir la adsorción de Pb por parte de la goetita debido al incremento del pH.

En función a la concentración de sulfatos y metales disueltos en el agua, de las condiciones climáticas (verano-invierno) y, de las características del drenaje (pH, Eh y oxígeno), la mineralogía de los AMD se manifiesta en forma de precipitados y eflorescencias de sulfatos minerales.

7.5.1. Precipitados ferruginosos.

Cubren los lechos y van desde geles hasta precipitados de diversos espesores. Estos minerales secundarios se forman por hidrólisis y la precipitación de hierro sólido representado por el $\text{Fe}(\text{OH})_3$, generalmente no tienen lugar hasta que el agua es aireada y/o el ácido es neutralizado. Están compuesto por sedimentos, costras y precipitados de color ocre a blanco-amarillento que en su mayoría corresponde a productos de la oxidación de sulfuros e hidrólisis del Fe y Al disueltos, entre estos productos destacan una variedad de óxidos, hidróxidos (Fig. 39) y oxihidroxisulfatos de Fe y Al amorfos o pobremente cristalinos (goetita, ferrihidrita, jarosita, schwertmanita, basalunita y otros).

En las reacciones que representan la formación de minerales secundarios a partir de la pirita, el Fe^{2+} es oxidado a Fe^{3+} y este por hidrólisis precipita en forma de hidróxido (Ec.5) o como oxihidroxisulfatos, como: jarosita, schwertmanita, etc. Constituyéndose de esta forma, los procesos de hidrólisis como la principal fuente de producción de acidez, lo que hace bajar el pH del medio cuando no existe suficiente potencial de neutralización.

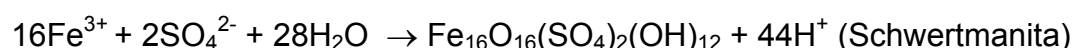




Figura 39. Precipitados de oxihidróxidos de Fe en aguas ácidas, principalmente compuesto por schwertmanita , jarosita y ferrihidrita.

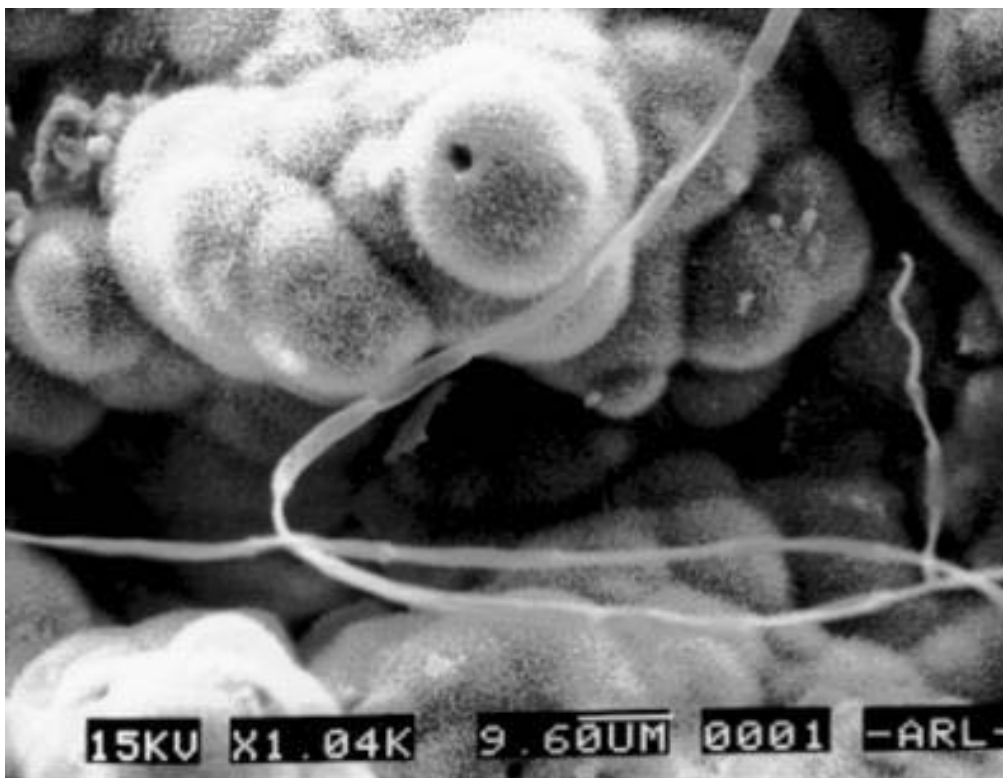
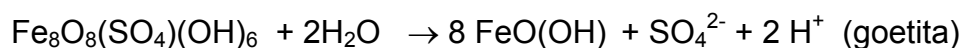
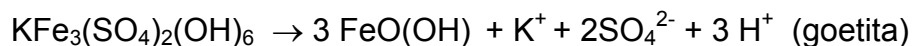
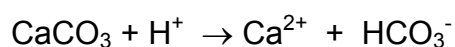


Figura 40. Schwertmanita, formada en medios ácidos

En la precipitación de minerales secundarios se liberan diferentes cantidades de protones (acidez), como en la formación de jarosita (6H^+) y schwertmanita (44H^+) a partir de la hidrólisis de Fe^{3+} . Algunos de estos minerales son metaestables y en su transformación a fases más estables también liberan protones, como en el caso de la transformación de jarosita a goetita (3H^+) o de schwertmanita a goetita (2H^+):



La acidez generada en estos procesos de formación y transformación de minerales secundarios reaccionara con carbonatos y silicatos, para su neutralización se van a requerir 1 mol de calcita por cada mol de protón:



Aunque la identificación de especies minerales en AMD es algo dificultoso porque la mayoría de los precipitados están poco cristalizados, pero, por la coloración podemos agruparlos en tres grupos (Kim, J., et al., 2003; Murad, E., et al., 2003):

Precipitados de color rojo-marrón, principalmente corresponde a Ferrihidrita y pequeñas cantidades de goetita, su pH va desde 4 a 5,5 y en algunos casos cercanos a pH neutro, su contenido mayoritariamente es de 75 a 81% de Fe y de 16 a 20% de H_2O .

La ferrihidrita se forma por oxidación rápida e hidrólisis de Fe^{2+} y debido a que es poco estable, se transforma espontáneamente a goetita que es más estable en condiciones aerobias.

Precipitados de color naranja-amarillo, la especie mineralógica dominante es la schwertmanita (Fig. 40), su pH esta entre 2,8 y 4,5, esta compuesto de 50 a 60% de Fe, de 11 a 15% de SO_3 , de 18 a 25% de H_2O y otros.

Precipitados de color blanco, por lo general corresponde a sulfatos de Al pobremente cristalizados (hidrobasaluminita), su pH próximo a 5, contenido mayoritario compuesto de 41 a 45% de Al_2O_3 , de 16 a 18% SO_3 y de 18 a 25% de H_2O .

7.5.2. Eflorescencias de sulfatos minerales.

Son de aspecto y colores variados (blanco, amarillo, verde, marrón), muy solubles, se encuentran en los bordes de los causes y cubriendo superficies de rocas y suelos. Entre la gran variedad de sulfatos minerales hidratados, principalmente se encuentran: coquimbita, melanterita (Fig. 41), copiapita, rozenita ($\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), halotriquita ($\text{FeAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$), epsomita ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y otras.

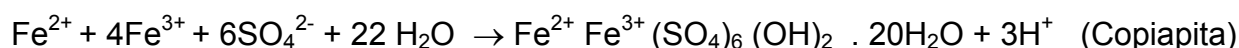
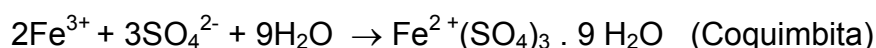
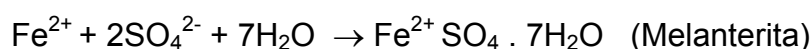




Figura 41. Formación de melanterita en ambientes ácidos de menas de cobre.

Se han formado a partir de la evaporación parcial de soluciones ácidas concentradas, producto de la oxidación de la pirita y de la alteración de silicatos. En su formación influye el tipo de mena, la concentración presente en el agua y el clima, siendo mayor en períodos secos y debido a que estos minerales son altamente solubles se redisuelven y movilizan en épocas de lluvia (Fig. 42).



Figura 42. Formación de minerales secundarios por evaporación.

7.5.3. Secuencia de formación de minerales secundarios en AMD.

En la Figura 43 se presenta un esquema de la formación de minerales secundarios de Fe a partir de la oxidación de sulfuros (pirita), en el que se han tenido en cuenta el pH del agua y el contenido de SO_4 principalmente (Montero, et al., 2005; Hammarstrom, et al., 2005), que en el caso de la goetita el contenido de SO_4^{2-} varía entre 500-2500 mg/l, y para que se forme schwertmanita requiere un $\text{Eh} > 650$ mV con altas concentraciones de sulfatos (> 2000 mg/l).

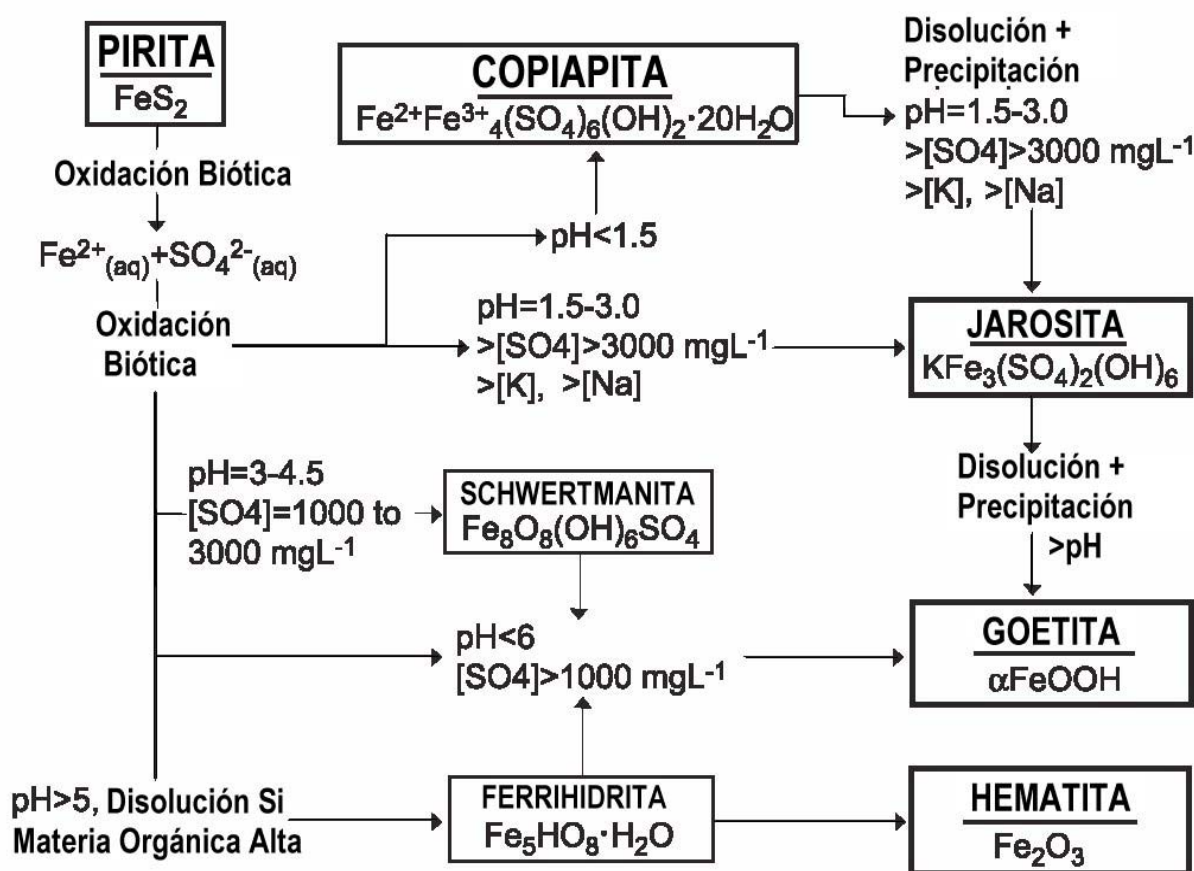
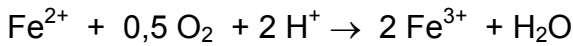
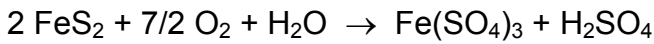


Figura 43. Modelo que ilustra el proceso de formación de minerales secundarios en AMD (Montero, et al., 2005).

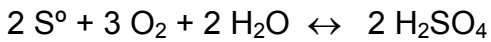
7.6. Microbiología de aguas ácidas.

Algunos investigadores describen el proceso de formación de aguas ácidas de mina mediante dos mecanismos diferentes de oxidación de los sulfuros. Dividiendo la acción bacteriana, según si ella afecta directamente la oxidación del sulfuro o lo hace en forma indirecta al producir otras reacciones colaterales de importancia. En ambos casos el S_2^- es el agente reductor, cambiando tan solo el agente oxidante:

En el **mecanismo directo** de disolución biológica (c), el oxígeno es el agente oxidante y ocurre por acción directa de la bacteria (contacto directo entre bacteria y mineral). Las bacterias ferrooxidantes pueden oxidar sulfuros metálicos (MS) directamente sin la participación del sulfato férrico producido biológicamente:



El azufre (S^0) generado puede ser convertido en ácido sulfúrico (H_2SO_4) por las bacterias, según:



El ácido sulfúrico generado, mantiene el pH del sistema a niveles favorables para el desarrollo de bacterias quimiolitótrofas tales como *Thiobacillus ferrooxidans*, *Thiobacillus thiooxidans*, *Metallogenium*, etc.

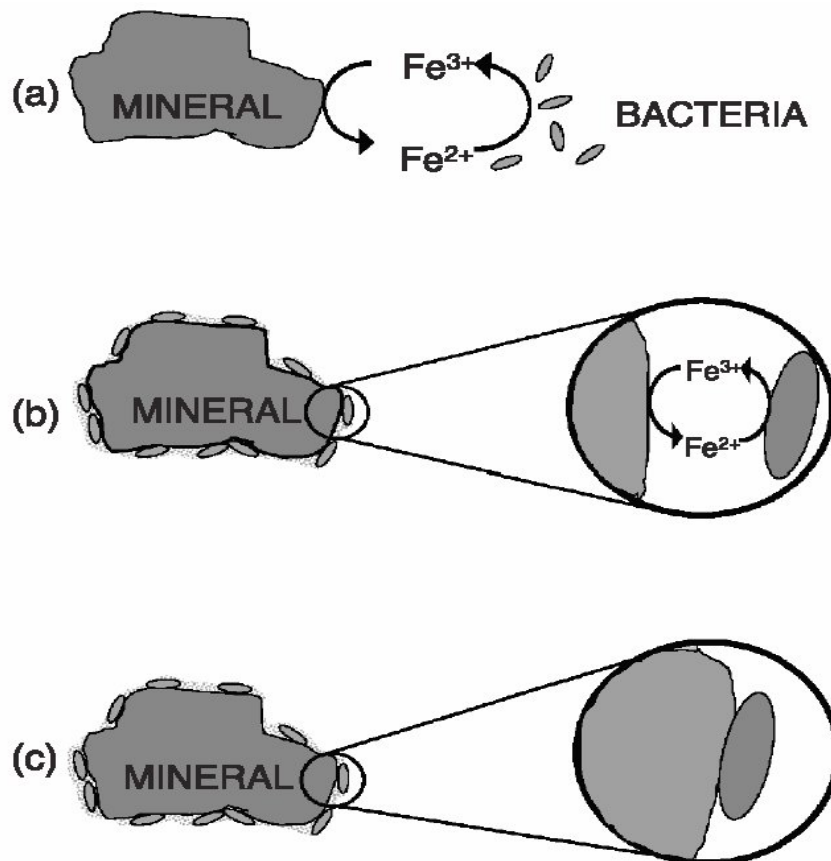
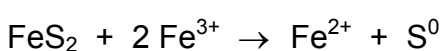
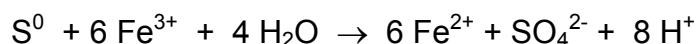


Figura 44. Esquema representativo de los mecanismos de biooxidación de sulfuros.

Mientras que en el **mecanismo indirecto** se produce en medio acuoso (a), el ion férrico es un oxidante fuerte capaz de disolver una amplia variedad de minerales sulfurados. La oxidación con Fe^{3+} recibe el nombre de lixiviación indirecta porque se realiza en ausencia de oxígeno o de bacterias y es responsable de la disolución u oxidación de minerales sulfurados.





El mecanismo de oxidación indirecta depende de la regeneración biológica del sulfato férrico o del Fe^{3+} , la bacteria actúa regenerando el ion férrico consumido en la oxidación del sulfuro mineral, esto se produce en las cercanías del área de contacto entre la bacteria y el mineral (b):



Figura 45. Mecanismos de la acción bacteriana en la generación de acidez.

La oxidación del Fe^{2+} a Fe^{3+} en condiciones normales es bastante lenta, sin embargo, la acción catalizadora de las bacterias puede llegar a potenciar la velocidad de reacción hasta en 10^5 veces (Fig. 50), en la práctica, la oxidación de Fe^{2+} suele incrementar el potencial redox en más de 200 mV. Estos microorganismos utilizan como fuente primaria de energía especies reducidas de azufre y ciertos metales en disolución. Entre las bacterias acidófilas quimiolitótrofas que juegan un papel importante en los procesos de generación ácida, tenemos: *Thiobacillus ferrooxidans*, *Thiobacillus thiooxidans* y *Leptospirillum ferrooxidans*, por lo general estos microorganismos son mesófilos y su hábitat esta entre 2,5 y 3,5 de pH.

Entre la diversidad de microorganismos que viven en medios ácidos, destacan los del grupo procariontes (bacterias y arqueas acidófilas), que en su gran mayoría son mesófilos (20 a 40 °C) como el *Thiobacillus* (denominado también como *Acidothiobacillus*) *ferrooxidans* y el *Leptospirillum ferrooxidans* entre los más conocidos, en menor número algunos termotolerantes (40 a 60 °C) como el *Acidobacillus caldus*. También pueden encontrarse eucariotas obligadamente acidófilos como protistas (algas y protozoos) y hongos.

Entre los procariontes más comunes de los AMD están las bacterias quimiolitótrofas (aerobias, anaerobias estrictas y anaerobias facultativas) y las algas cianofíceas fotolitótrofas. Aunque en ocasiones también se han encontrado arqueobacterias extremófilas.

Estos microorganismos son capaces de catalizar la oxidación de la pirita y otros sulfuros metálicos y atendiendo a su fuente energética se pueden agrupar en: Fe oxidantes, S oxidantes, Fe y S oxidantes, Fe reductores, Fe oxidantes /reductores (Tabla 15).

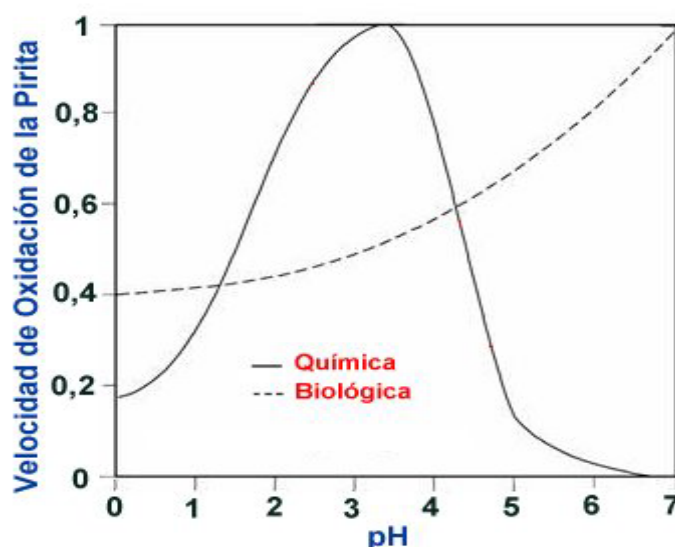


Figura 46. Velocidades de oxidación química y biológica de sulfuros

Tabla 15. Bacterias más comunes en AMD.

ESPECIE BACTERIANA	CLASE TERMAL	pH OPTIMO	FUENTE ENERGÉTICA. TIPO SEGÚN OXIGENO
Fe Oxidantes			
<i>Leptospirillum ferrooxidans</i>	M	2,5-3	Fe ²⁺ , Sulfuro; aerobio
<i>Thiobacillus ferrooxidans</i>	M	2,5-2,8	obligado
<i>Ferromicrobium acidiphilum</i>	M		S ⁰ , Fe ²⁺ ; aerobio, autótrofo
<i>Ferroplasma acidiphilum</i>	M		Fe ²⁺ ; Heterótrofo
<i>Acidimicrobium ferrooxidans</i>	M, TM		Autótrofo
S Oxidantes			
<i>Thiobacillus thiooxidans</i>	M	2	S ⁰ , autótrofo
<i>Acidithiobacillus caldus</i>	TM		
<i>Thiobacillus neapolitanus</i>	M	2,8	S ⁰ , S ⁻² , aerobio, autótrofo
<i>Thiobacillus acidophilus</i>	M	3	S ⁰ , S ⁻² , heterótrofo
<i>Thiobacillus thioparus</i>	M	4,5	S ⁰ , S ⁻² , aerobio, autótrofo
Fe y S Oxidantes			
<i>Sulfolobus metallicus</i>	T	2	S ⁰ , Fe ²⁺ ; aerobio, autótrofo
<i>Thiobacillus ferrooxidans</i>	M	2,5-2,8	S ⁰ , Fe ²⁺ ; aerobio, autótrofo
<i>Thiobacillus prosperus</i>	M		S ⁰ , Fe ²⁺ ;
<i>Sulfobacillus acidophilus</i>	M		
Fe Oxidantes / reductores			
<i>Acidimicrobium ferrooxidans</i>	M, TM		Autótrofo
Fe Oxidantes / reductores y S Oxidantes			
<i>Sulfobacillus spp</i>	M, TM		

NOTA: M= Mesófilo (20-40°C), TM= Termófilo moderado (40-60°C), T= Termófilo (>60°C).



Figura 47. *Acidithiobacillus ferrooxidans* (forma alargada, mide 0,5 a 1 micra, su hábitat esta entre 1,3 a 4,5 y temperatura 10 a 37 °C)

El pH óptimo de crecimiento del *Thiobacillus ferrooxidans* está entre 1,8 y 2,8; es capaz de oxidar a la pirita a temperaturas inferiores a 10 °C, por lo que es considerado más tolerante a bajas temperaturas que a altas, siendo su temperatura ideal entre 30 y 35 °C (Fig. 48), a temperaturas mayores la oxidación química es la predominante.

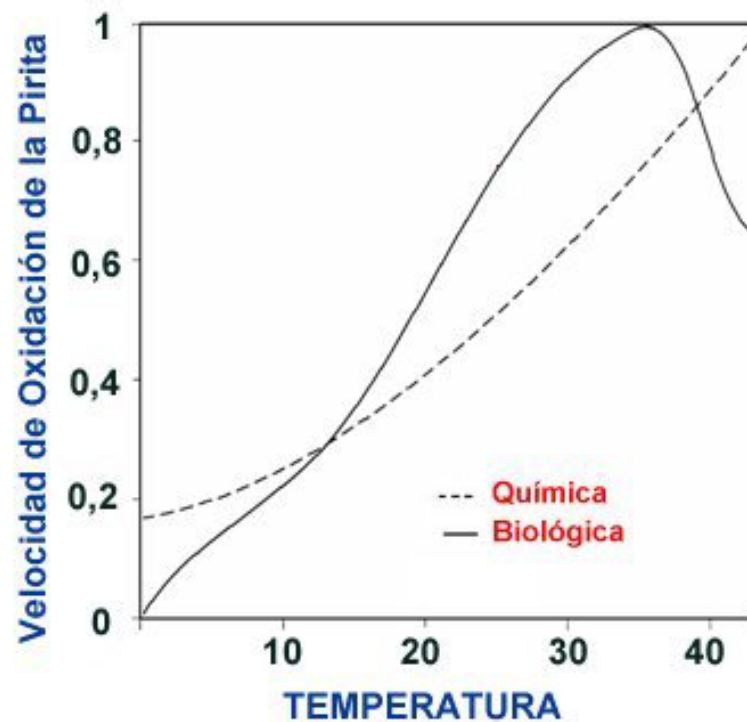


Figura 48. Activación y pasivación de la actividad bacteriana según la temperatura.

El *Thiobacillus thiooxidans* suele aparecer junto con el *Thiobacillus ferrooxidans*, morfológicamente son muy parecidos. Esta bacteria oxida únicamente especies reducidas de S, aunque en ocasiones es capaz de oxidar el Fe^{2+} , su rango óptimo de pH se sitúa entre 2 y 3,5 aunque puede soportar valores de pH comprendidos entre 0,5 y 6. El *Leptospirillum ferrooxidans* es más ácido resistente y puede crecer a pH de 1,2 aunque su rango óptimo de pH está entre 2,5 y 3; utiliza la pirita y el Fe^{2+} como fuente primaria de energía y su rango óptimo de oxidación de la pirita está entre 20 y 40 °C.

En la Figura 49 puede observarse la influencia del potencial redox (Eh) sobre la actividad bacteriana. A valores de Eh menores a 650 la actividad del *Thiobacillus ferrooxidans* es mayor que del *Leptospirillum ferrooxidans*, invirtiéndose esta situación a Eh superiores a 700 y siendo máxima esta diferencia a Eh = 800. En la misma Figura, se observa que la curva de lixiviación férrica y la curva de oxidación bacteriana por el *Leptospirillum ferrooxidans* interceptan a valores de Eh altos (840 mV), punto en el que la actividad del *Thiobacillus ferrooxidans* es muy baja, y que representa un equilibrio entre el hierro producido por el mineral y la bacteria (Rawlings, et al., 1999; Hansford, et al., 2001).

Por tanto, la habilidad de oxidar minerales piríticos a elevado potencial redox es dominado por el *Leptospirillum ferrooxidans*. Pero en materiales poco piritosos la oxidación bacteriana del Fe^{2+} puede ocurrir a Eh bajos en donde posiblemente la acción de la especie *Thiobacillus ferrooxidans* es dominante.

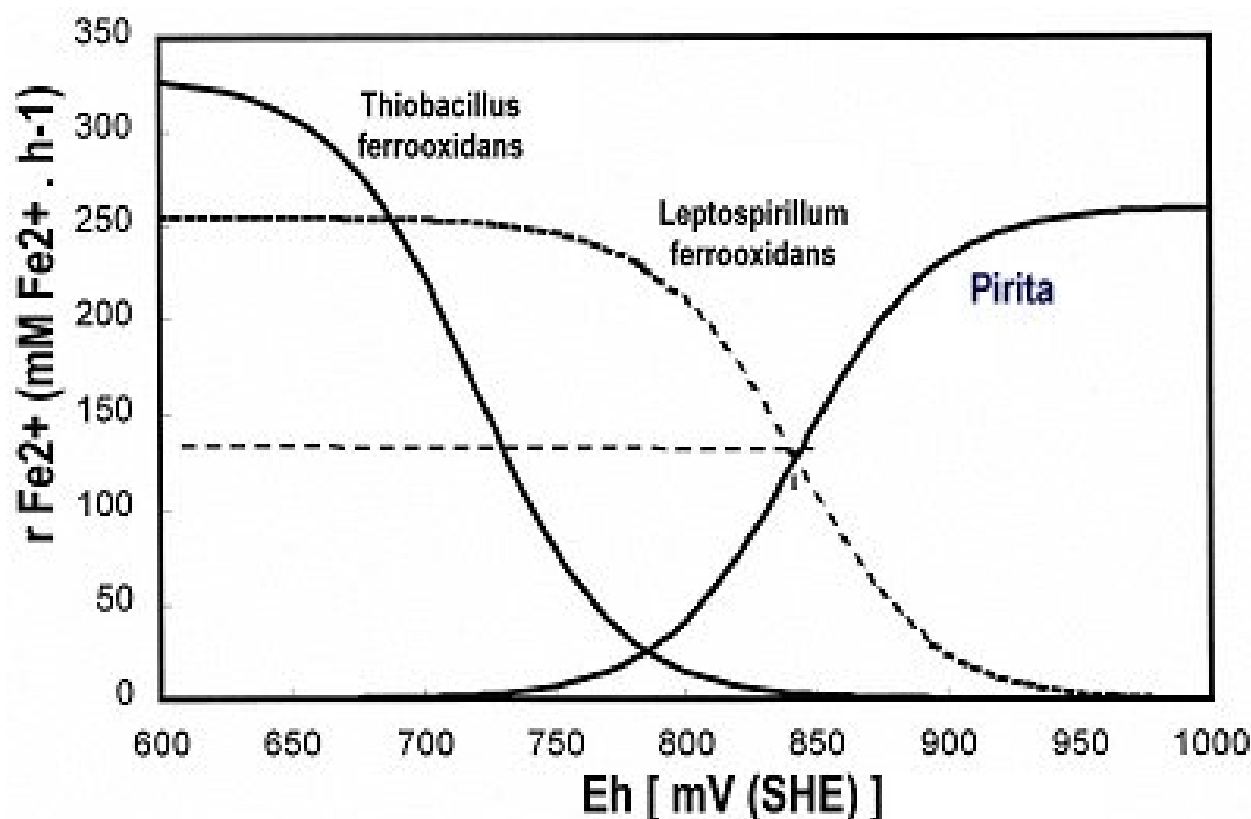


Figura 49. Ratio de producción de hierro ferroso por la lixiviación férrica de la pirita y ratios de consumo de Fe^{2+} durante la oxidación bacteriana (*Thiobacillus ferrooxidans* y *Leptospirillum ferrooxidans*), valores de Eh obtenidos con electrodos estándar de hidrógeno (SHE). (Hansford, et al., 2001; Rawlings, et al., 1999)

8. SISTEMAS DISPONIBLES PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS ACIDAS

Los sistemas de recogida dependen de si las aguas ácidas son superficiales o subterráneas. En las primeras se utilizan cunetas, diques y pequeños embalses en los fondos de las explotaciones, mientras que para las segundas se recurre a zanjas de drenaje, muros de intercepción, pozos, galerías y otros. La mayoría de estos sistemas requieren de un cierto mantenimiento a largo plazo para garantizar su funcionamiento.

Generalmente los procesos de tratamientos de drenajes ácidos se basan en la eliminación y el aislamiento de metales y aniones metálicos de las aguas. Algunos de ellos incluyen las técnicas de precipitación que suelen ser bastante efectivas para conseguir la calidad deseada de los efluentes. Sin embargo, si existen metales pesados disueltos en la solución en forma de complejos orgánicos, su retirada mediante precipitación directa resulta muy difícil sino imposible. En estos casos, el complejo debería descomponerse antes de añadir el agente precipitante.

Otras técnicas son las de oxidación clásica, ozonización y oxidación bacteriana, aunque previamente a realizar cualquier tipo de tratamiento es siempre recomendable determinar cuáles son los metales y su estado químico en los efluentes.

Cualquier tipo de vertido de efluentes de mina debe garantizar que éstos sean estables, que no reaccionarán ni química ni biológicamente con los elementos naturales del entorno y que no producirán daños al medio ambiente. Un resumen de algunas de las técnicas que se pueden emplear como tratamiento de los efluentes es el que viene dado en la Tabla 16. La combinación de dos o más de estos procesos suele ser necesaria para conseguir la calidad deseada en los efluentes.

TABLA 16. Técnicas de tratamiento potencialmente aplicables para los efluentes mineros (Ritcey, 1989).

PROCESO	DESCRIPCIÓN	APLICACIONES	COMENTARIOS
Electrodialisis	Movilización iónica producida gracias a fuerzas de transferencia eléctrica a través de membranas permeables. La intensidad de corriente necesaria depende de la concentración de la solución.	Desalinización Tratamiento de aguas ácidas	Problemas de mantenimiento de las celdas Límite de concentración de Fe en solución entrante = 1 mg/l Necesario tratamiento previo de la solución Problemas por la evacuación del concentrado
Ósmosis inversa	Flujo del disolvente a través de membranas semipermeables gracias a la presión osmótica.	Desalinización Tratamiento de aguas ácidas	Sedimentación de CaSO_4 en la membrana Elevada presión (de 4 a 10 MPa) Problemas de evacuación del concentrado
Intercambio iónico	Resinas aniónicas y catiónicas reemplazan los contaminantes por iones H^+ , OH^- y otros.	Desalinización Ablandamiento del agua Tratamiento de aguas ácidas Extracción de uranio	Selectividad y degradabilidad de las resinas
Evaporación por	Se evapora el agua pura	Desalinización	Procesos corrosivos

destilación	y se extrae una solución concentrada.	Tratamiento de aguas ácidas Industria del petróleo	Inconvenientes por la evacuación del concentrado
Congelación	A medida que se forma el hielo, la solución se hace más concentrada y precipitan las impurezas.	Desalinización Tratamiento de aguas ácidas	Menores costes energéticos que la evaporación La precipitación de metales puede producir problemas de corrosión
Flotación iónica con espumantes	El activante liga a los iones disueltos con burbujas de aire. Los residuos se retiran con la espuma.	Concentración de elementos traza en el océano Tratamiento de soluciones muy diluidas	Surfactante residual en el agua Posible aplicación para concentración de mineral a partir de soluciones diluidas
Extracción con disolvente	El soluto pasa del agua al disolvente debido a que su solubilidad en éste es mayor que en el agua. El soluto se extrae del disolvente. El disolvente se recircula.	Extracción de uranio. Retirada de contaminantes orgánicos presentes en los efluentes. Tratamiento de aguas ácidas. Separación del petróleo y el agua.	El disolvente puede contaminar el efluente. Hay que evitar las fugas de disolvente. La concentración del soluto en el efluente puede ser todavía grande. Su coste depende del grado de recuperación del disolvente. La recuperación de los metales puede ser mayor del 95 %.
Adsorción por carbón activo	Adsorción de metales pesados.	Oxidación del hierro en aguas ácidas	Método económico al utilizar el carbón como catalizador Factible su empleo repetido No es un método de tratamiento completo, sino intermedio
Neutrólisis	Combinación de neutralización y ósmosis inversa mediante la recirculación del concentrado del proceso de ósmosis a través de la etapa de neutralización.	Tratamiento de aguas ácidas	Elimina la capa de CaSO_4 que se formaba en la ósmosis inversa La acumulación de Mn puede causar problemas
Oxidación por ozono	Oxidación de ión ferroso a férrico seguida de neutralización.	Tratamiento de efluentes ferrosos y aguas ácidas	Mejor control y menores costes que la oxidación convencional Suplementaria al proceso de neutralización
Técnicas de control biológico	Existen distintos métodos. Su aplicabilidad depende de la naturaleza de la solución a tratar y de la disponibilidad de nutrientes. Trabajan en rangos del pH comprendidos entre 6 y 8. En algunos casos con pH entre 3 y 4,5.	Dependiendo de la técnica escogida pueden ser: Reducción de la acidez del medio aumentando su pH. Reducción de la concentración de ion ferroso. Adsorción de metales. Eliminación de compuestos nitrogenados. Eliminación del cianuro empleado en la concentración del oro.	Algunos de los métodos empleados son: Circulación de aguas ácidas a través de humedales artificiales con <i>shagnum</i> o <i>typhas</i> . Procesos de bioadsorción o de adsorción de metales en turba. Barreras biológicas. Nitrificación y desnitrificación bacteriana. Neutralización y reducción bacteriana.

Por lo general los métodos de tratamiento de aguas ácidas de mina se clasifican en dos grandes grupos:

Métodos activos, que precisan de una operación continuada, como sucede en una planta química de tratamiento de aguas ácidas.

El tratamiento de aguas de mina utilizando métodos químicos mediante la adición de sustancias alcalinas, tiene un coste elevado sobre todo cuando se trata de grandes volúmenes. Además requiere un control y mantenimiento de las instalaciones de aireación y mezclado, así como de un almacenamiento adecuado de los lodos con carga metálica.

Métodos pasivos, en los que la intervención del hombre es mínima, tal como sucede con los humedales, drenajes anóxicos calizos, sistemas de producción de alcalinidad y otros.

El objetivo principal de los métodos de tratamiento de las aguas ácidas es la supresión de la acidez, la precipitación de los metales pesados y la eliminación de sustancias contaminantes como sólidos en suspensión, arseniatos, antimoniatos y otros.

9. TRATAMIENTO QUÍMICO ACTIVO DE DRENAJES ÁCIDOS

Se basan en la adición de sustancias alcalinas, generalmente cal, cal hidratada, caliza triturada, sosa cáustica, carbonato sódico o amoníaco, con el fin de conseguir la neutralización del ácido y alcanzar las condiciones adecuadas para la precipitación de los metales pesados. Estos metales precipitan como hidróxidos insolubles en un intervalo de pH que suele estar comprendido entre 8,5 a 10. El hierro ferroso se convierte en hidróxido ferroso a pH superior a 8,5 y el manganeso se transforma en insoluble cuando el pH es superior a 9,5. El aluminio precipita en el agua a un pH de 5,5 pero se vuelve otra vez soluble a pH superior a 8,5. Por estas razones, dependiendo de la clase de metales y su concentración en las aguas ácidas se elegirá el método de tratamiento químico más apropiado.

En muchas instalaciones se suele trabajar elevando el pH hasta aproximadamente 9,0 en términos medios, pues en condiciones de mayor basicidad también aumenta la solubilidad del plomo y el cinc.

La mayoría de sistemas de tratamiento activo para aguas ácidas de mina están basados en la precipitación de hidróxidos, que se realiza en un proceso de tres pasos:

- Oxidación (para convertir Fe^{2+} en Fe^{3+})
- Dosis con álcalis, especialmente $Ca(OH)_2$ pero también con $Na(OH)_2$, $NaHCO_3$ y otras sustancias.
- Sedimentación.

Cada paso en este proceso ofrece una oportunidad para la intensificación, por la cual se puede mejorar la eficiencia del proceso en su totalidad por ejemplo:

- I. La oxidación se realiza tradicionalmente por una cascada de aireación. Sin embargo, en circunstancias apropiadas el proceso de oxidación puede intensificarse por la aplicación de otros enfoques mecánicos, o por el uso de reactivos químicos (especialmente peróxido de hidrógeno (H_2O_2)).
- II. En cuanto al proceso de dosis con álcalis, cada reactivo tiene sus propias ventajas e inconvenientes. Generalmente el reactivo más económico es la cal apagada ($Ca(OH)_2$). Sin embargo, donde se precisa precipitar altas concentraciones de Mn, Zn y/o Cd, la sosa cáustica suele resultar más barata todavía. Donde el espacio disponible para una planta de tratamiento es muy pequeño, se puede usar amoníaco (en forma de gas).

Los tratamientos químicos más comunes utilizados en instalaciones para tratar aguas ácidas de mina, son los siguientes:

a. Tratamiento con cal

Se suele utilizar cal hidratada $\text{Ca}(\text{OH})_2$ que es particularmente útil para tratar grandes caudales en condiciones de alta acidez. Como la cal hidratada es hidrófoba, para conseguir una buena mezcla con el agua, se precisa de un dispositivo de agitación. Cuando se pretende eliminar el hierro, en el propio proceso de agitación se incorpora la aireación necesaria para lograr la oxidación del hierro ferroso hasta transformarse en hierro férrico y conseguir la mayor eliminación de éste.

Los lodos que se obtienen presentan una gran cantidad de sulfato cálcico, que desde los decantadores pueden bombearse a una balsa de almacenamiento o en algunos casos, escurrir el agua en filtros prensa para una manipulación más cómoda de los sólidos.

Esta técnica tiene una limitación cuando se requiere alcanzar un pH muy alto para precipitar metales como el manganeso.

b. Tratamiento con caliza/cal

La caliza CaCO_3 es un material más barato que la cal y más fácil de manipular que otros productos químicos. Se suele utilizar para elevar el pH hasta 4 ó 4,5 en una primera etapa de tratamiento y a continuación seguir con el proceso empleando cal.



Figura 50. Sistema de aireación en una planta de tratamiento de aguas ácidas con cal.

Si se opta por éste tipo de tratamiento combinado, hay tener en cuenta que la caliza tiene una baja solubilidad y, además, existe el inconveniente de recubrirse de precipitados de sales o sulfatos formados a partir de los metales disueltos en el agua. Así por ejemplo, si la concentración de hierro es superior a 5 mg/l, la caliza perderá su efectividad al cabo de muy poco tiempo debido al citado recubrimiento de las partículas.

Respecto al empleo de caliza en las plantas convencionales, en lugar de cal, ésta tiene algunas ventajas entre las que destacan: es un producto barato, abundante y poco peligroso; no se requiere un control muy estricto en su alimentación y los lodos que se producen son mucho más densos y más fáciles de manejar. Por el contrario, los inconvenientes que plantea son: el requerimiento de cantidades muy grandes de este material, y el largo tiempo de retención que se precisa para la neutralización (sobre todo cuando contienen cierta cantidad de dolomía), ya que la velocidad de oxidación del hierro es muy lenta (10 a 25 ppm/min) en el intervalo de pH (6,8 a 8,0) en el que se opera en este tratamiento.

c. Tratamiento con sosa cáustica

Este método se ha utilizado en algunas ocasiones para pequeños caudales de drenajes de mina. El hidróxido sódico es muy soluble y eleva el pH de una forma muy rápida.

Los principales inconvenientes de este tipo de tratamiento son su alto coste y el peligro de su manipulación.

d. Tratamiento con carbonato sódico

Se ha utilizado sólo para drenajes de mina con pequeños caudales y muy bajas concentraciones de hierro. Su empleo es en forma de briquetas, que se colocan en unos canales, a través de los cuales se hace pasar los efluentes ácidos.

Tabla 17. Agentes empleados para la eliminación de iones metálicos pesados por precipitación.

AGENTE DE PRECIPITACIÓN	VENTAJAS	INCONVENIENTES
Hidróxido cálcico	Bajo coste	Impurezas, proceso lento Precipita CaSO_4 , CaCO_3
Carbonato sódico	Soluble. Rápido	Coste superior
Hidróxido sódico	Limpio. Rápido	Coste relativamente alto
Amoníaco	Soluble. Rápido	Formación de complejos, nitrato amónico residual
Sulfuro sódico	Productos muy insolubles	Desprende H_2S
Ácido sulfúrico	Rápido. Bajo coste	Precipita CaSO_4
Ácido clorhídrico	Rápido. Limpio	Coste relativamente alto
Dióxido de carbono	Disponible gases combustibles	

9.1. Fases en el tratamiento químico convencional de drenajes ácidos

La alteración más significativa sobre las aguas que produce la actividad minera es la polución con partículas en suspensión y la acidificación de las mismas, esto incide directamente sobre la calidad de las aguas y el aprovechamiento del suelo. Por lo que, se requiere un control de los parámetros físico-químicos y un adecuado tratamiento de los efluentes, que por lo general se realiza en dos fases:

a. Eliminación de sólidos en suspensión por decantación

Los sólidos en suspensión constituyen una de las fuentes más frecuentes de contaminación física de las aguas. Esta se produce por la fuerza erosiva del agua que provoca en su circulación superficial el arrastre de partículas sólidas.

El tratamiento más común consiste en retener las aguas en unas balsas o reposadores durante un tiempo suficiente para que se produzca la decantación de los sólidos. Si el agua clarificada no está contaminada químicamente y cumple los estándares de calidad requeridos, este agua puede verterse directamente a un cause público o reutilizarse en las operaciones de la explotación minera, caso contrario, debe procederse a su tratamiento en una instalación mediante un proceso químico.

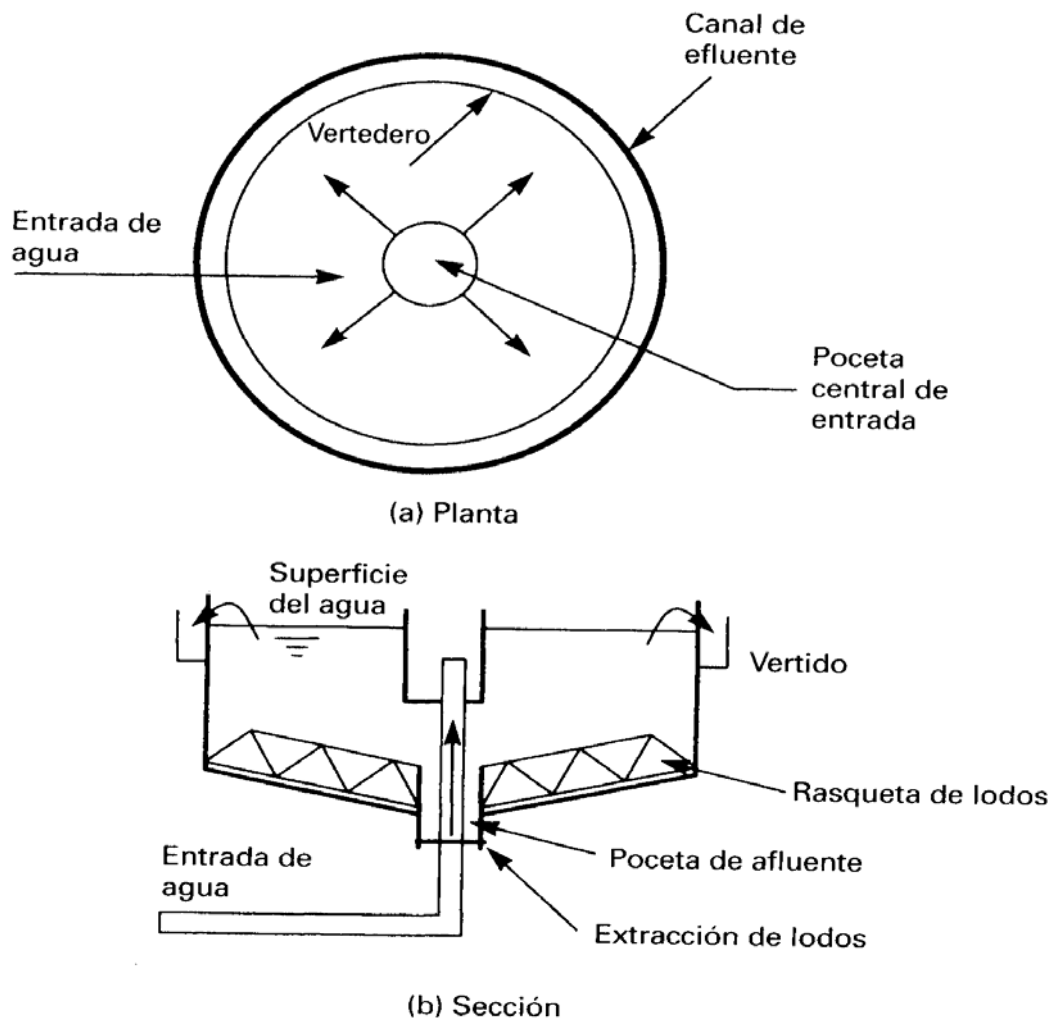


Figura 51. Sedimentadores para clarificar las aguas tratadas.

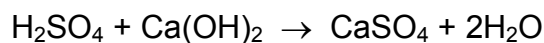
b. Neutralización química de las aguas ácidas

El proceso de neutralización de las aguas ácidas mediante la adición de sustancias alcalinas es el que actualmente se lleva a cabo en la mayoría de las minas que generan efluentes de este tipo.

El tratamiento en las plantas convencionales se realiza en tres etapas: neutralización, oxidación y precipitación. Las reacciones principales que tienen lugar según el tipo de agente alcalino que se utilice son:

1°. Neutralización del ácido con una base.

Con cal:



Con caliza:



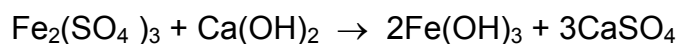
2°. Oxidación del hierro ferroso o férrico.

Se lleva a cabo tomando oxígeno de la atmósfera mediante la agitación de las aguas en unos tanques. Con esto se consigue modificar el estado del hierro haciéndolo insoluble.

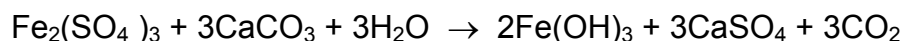
3°. Precipitación de los hidróxidos de hierro.

Los hidróxidos se forman al reaccionar el sulfato férrico con los agentes alcalinos.

Con cal:



Con caliza:



La separación de los sólidos insolubles se realiza en decantadores circulares o rectangulares, ayudada por la acción de floculantes. La filtración en las diversas variantes puede emplearse como sistema complementario.

Los agentes alcalinos a emplear son muchos: cal rápida, cal hidratada, roca caliza, caliza en polvo, magnesita, dolomía, sosa cáustica, cenizas de sosa e hidróxido de amonio. Pero, en la práctica los más usados son: la cal, la cal hidratada y la caliza.

La concentración de metales pesados en el efluente puede reducirse por precipitación como hidróxidos a distintos valores de pH, por ejemplo el pH mínimo para el Pb^{+2} es 6,3;

para el Fe^{+2} es 9,5 y para el Mn^{+2} es 10,6. Hay que tomar precauciones cuando están presentes metales anfóteros como el cinc y el aluminio que se disuelven en la solución si ésta es demasiado alcalina.

9.2. Tratamiento tipo de aguas ácidas en una planta convencional

El proceso de tratamiento más común utilizado en el tratamiento de aguas ácidas es el que emplea cal, en cuya etapa inicial se produce la neutralización de la acidez y finaliza con la oxidación del hierro ferroso para formar hidróxido férrico que es insoluble y precipita.

El proceso comienza con la entrada del agua ácida a la planta, a través de un canal donde se mide el caudal y el pH, pasa seguidamente a las cubas de neutralización donde se adiciona la lechada de cal hasta alcanzar un valor del pH entre 10 y 10,5; con el que se consigue que se formen los hidróxidos de hierro y manganeso. Estas cubas disponen de unos agitadores que garantizan una mezcla homogénea, transcurrido cierto tiempo.

En un depósito más pequeño se recogen las aguas de recirculación de los fangos del decantador y las aguas sucias procedentes del lavado de los filtros. Seguidamente el agua pasa por gravedad a los tanques de aireación, donde el oxígeno atmosférico se incorpora al agua mediante unas turbinas de agitación y se consigue la oxidación del hierro ferroso y el manganeso.

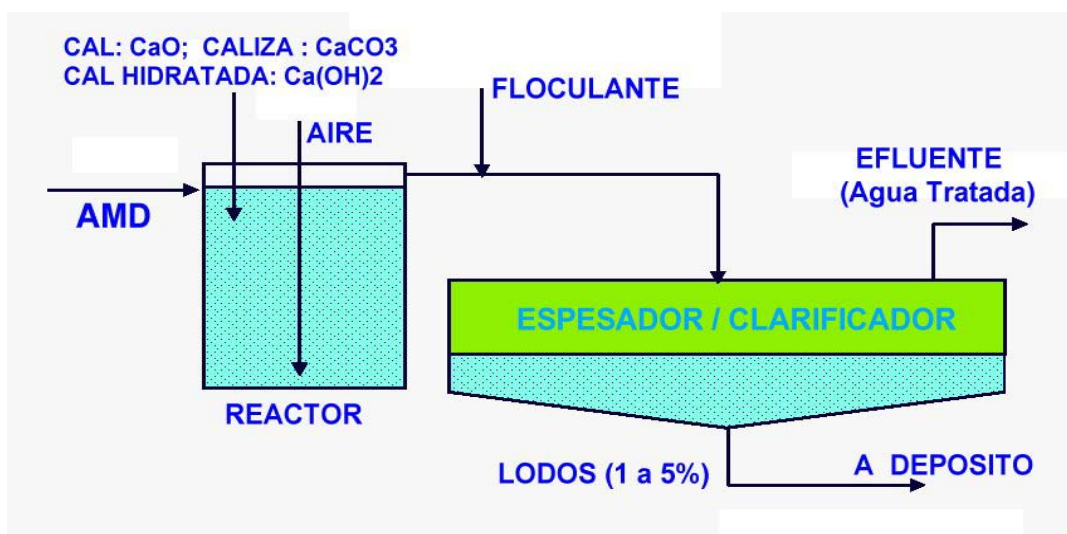


Figura 52 .Esquema de una planta de tratamiento convencional para aguas ácidas.

En el canal de rebose de los tanques de aireación se añade policloruro de aluminio, que es un floculante primario. El agua entra a continuación en los decantadores-floculadores o clarificadores, transportando ya los pequeños flóculos de los precipitados coloidales y materiales en suspensión. Para producir el encadenamiento de dichos flóculos y posterior decantación se dosifica sobre una campana de reacción un polielectrolito aniónico, que es un compuesto polímero. El lecho de fangos que se forma en el fondo del decantador se barre hacia el centro mediante un rastrillo giratorio y su purga se efectúa desde la arqueta central inferior.

El agua clarificada que sale del decantador pasa a unas centrifugadoras o a unos filtros de arena distribuyéndose por medio de unos canales longitudinales. El material del lecho

de filtrado suele ser arena silíceas, que es soportada por un falso fondo constituido por losas prefabricadas de hormigón armado, que disponen de unas boquillas que sirven para coleccionar de forma uniforme el agua filtrada y distribuir el agua y el aire de lavado necesario para la limpieza del filtro, que son apartados por un canal longitudinal situado en la parte inferior. La selección del tamaño del clarificador o sedimentador se puede realizar en función al caudal de tratamiento y la densidad de los lodos producidos (Fig. 53).

De la batería de filtros y antes de su vertido a los cauces públicos, el agua pasa a un depósito de ajuste de pH, por lo general las plantas disponen de sistemas automáticos de control de pH, por lo que a la salida de los citados filtros se adiciona una pequeña cantidad de ácido sulfúrico si se necesita bajar la alcalinidad, consiguiéndose la mezcla y homogeneización mediante un agitador rápido del tipo turbina con paletas. En otros casos se emplea dióxido de carbono (procedente de la combustión sumergida de propano en un pequeño tanque de reacción) como alternativa más económica, si existe una limitación en la cantidad de sulfatos en el agua de salida del proceso. También suele existir al final del proceso otro pH-metro que realiza el ajuste fino y que va provisto de alarma que en caso de anomalía cierra la entrada de agua a la planta depuradora.

En cuanto a los fangos producidos, se envían directamente a unas balsas de almacenamiento donde una vez secados se extraen y se vierten en las escombreras mezclados con los estériles rocosos de mina, en algunos casos también se aprovecha parte de estos fangos en los trabajos de revegetación.

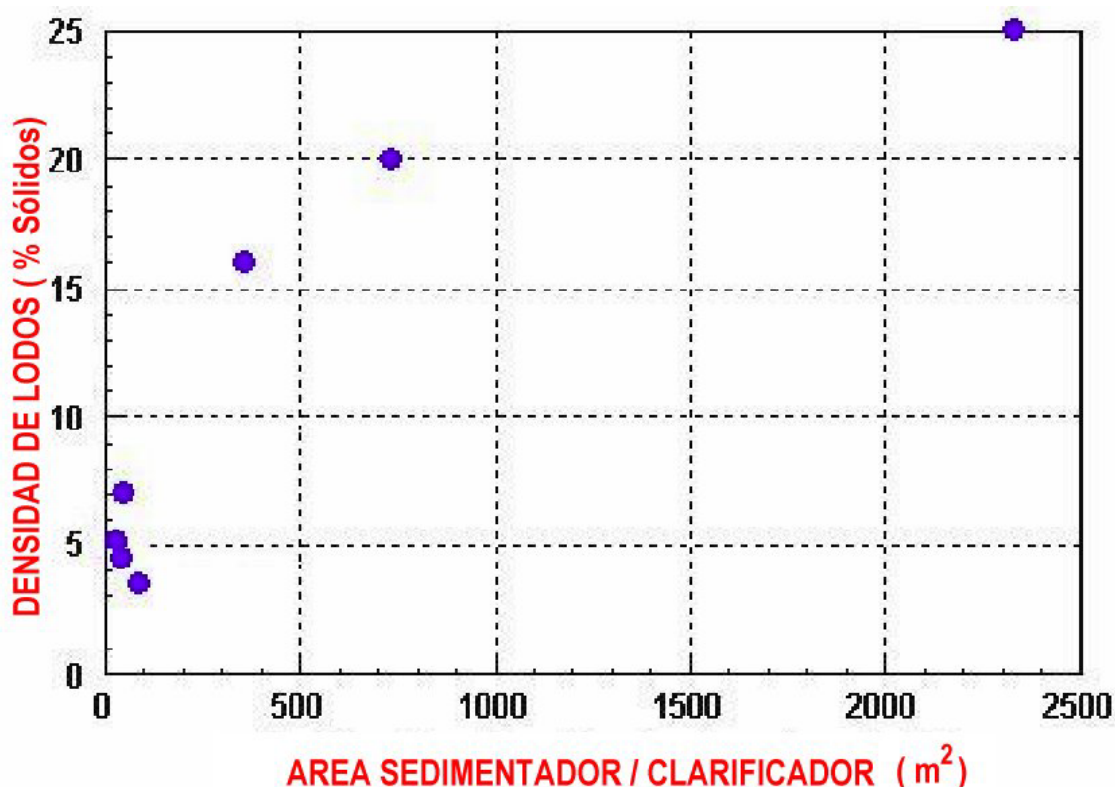


Figura 53. Relación densidad de lodos producidos y área del sedimentador.

Estas plantas depuradoras exigen bastante servidumbre durante la operación, así como el empleo de productos químicos. De igual forma requieren un mantenimiento continuo de los equipos y estructuras. Todo ello conduce a unos costes de tratamiento considerables,

que pueden oscilar entre las 0,15 y las 0,5 euros/m³ dependiendo de la dosificación de cal necesaria.

En cuanto a las inversiones específicas de este tipo de instalaciones convencionales de aguas ácidas pueden oscilar entre 4.200 a 7.800 euros/m³/hora de capacidad de tratamiento de la planta.

9.3. Tratamiento de aguas ácidas en una planta HDS.

El paso de la sedimentación frecuentemente ofrece las oportunidades más importantes para intensificación del proceso de tratamiento en su totalidad. Eso es porque el proceso de sedimentación gobierna la densidad del lodo de hidróxidos producido, que a su vez controla el volumen de residuos que se precisa recoger. La sedimentación en un estanque clarificador de una planta convencional suele dar lodos con un contenido en sólidos de no mayor del 5% (en peso).

Un enfoque sencillo de tratamiento de aguas ácidas lo constituye el proceso *HDS* (*high-density sludge*). En este proceso se recircula mediante bombeo un porcentaje ($\leq 80\%$) del lodo final del estanque de sedimentación hasta el punto de arranque de la planta. Las partículas de lodo presentan núcleos para la precipitación de nuevos hidróxidos, y se obtiene una precipitación final de lodo con un 20% de sólidos en peso. La densidad puede aumentarse más por aplicación de filtros, prensas, etc.

La optimización de la densidad y estabilidad de lodos basado en una nueva variedad de precipitación de hidróxidos, en la que la reacción es controlada y cada partícula de hidróxido de hierro es abrigada por una capa de sílice, es la principal incorporación en este sistema.

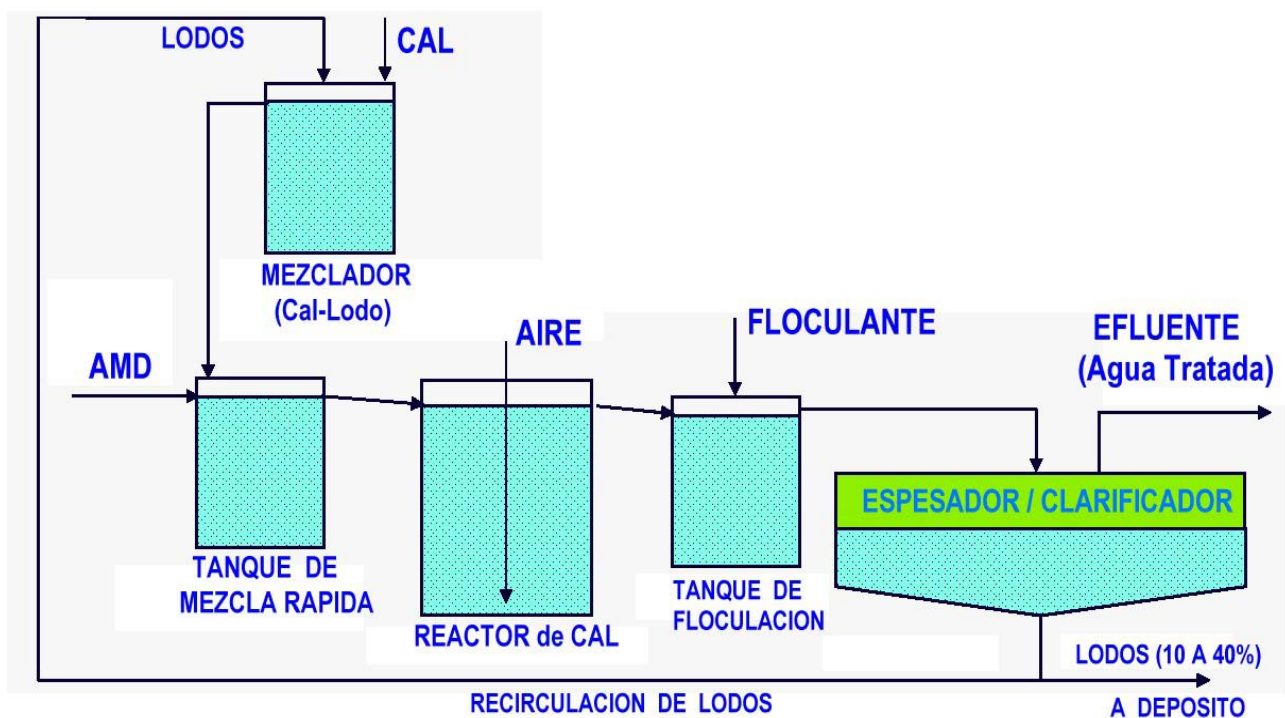


Figura 54. Planta de tratamiento de aguas ácidas por el proceso HDS.

En la Figura 55 se hace una comparación de los costes y rendimientos en el tratamiento de aguas ácidas de mina, entre un sistema de tratamiento convencional y otro de HDS, para distintos volúmenes de tratamiento y diversos niveles de acidez del agua.

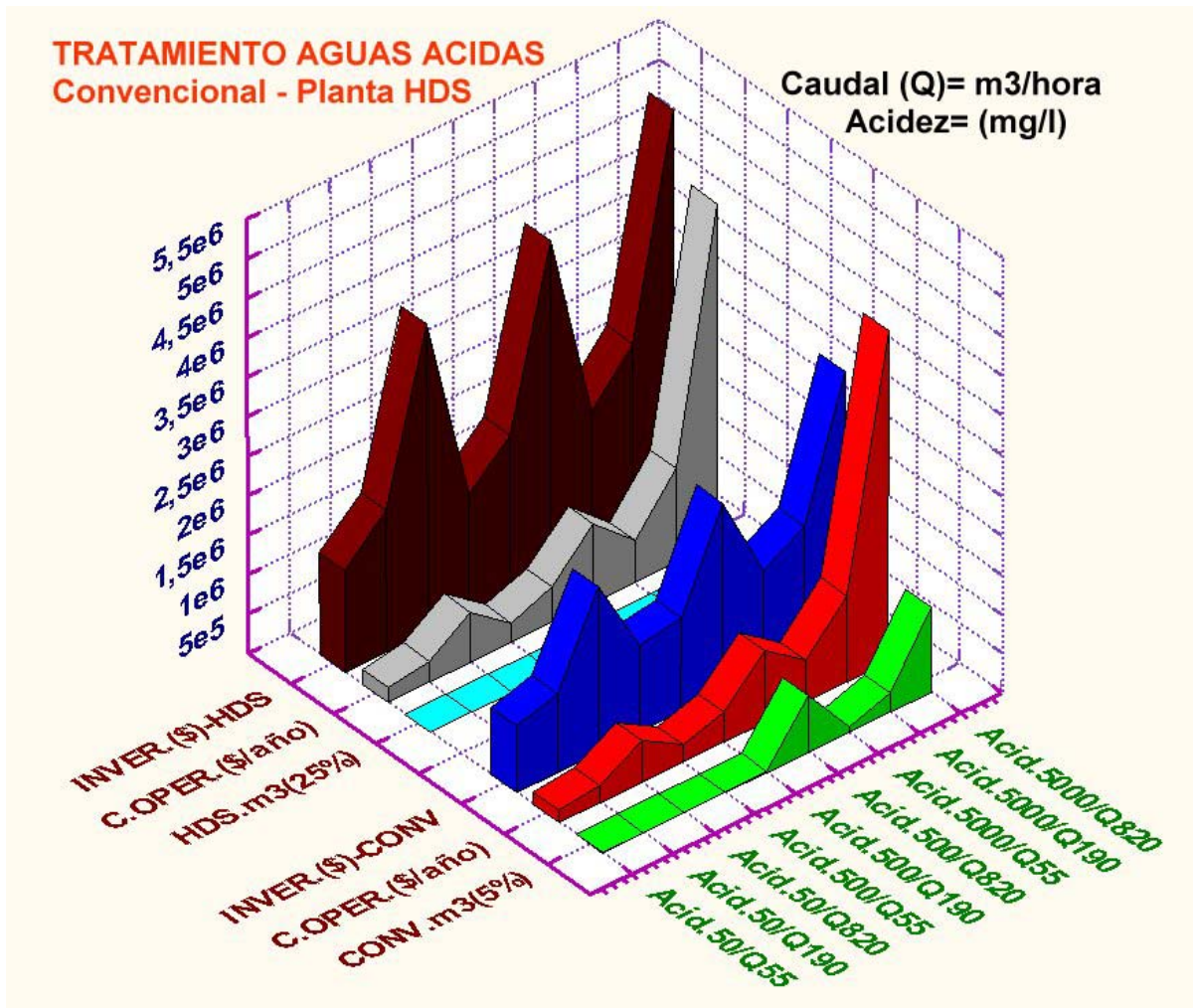


Figura 55. Inversión requerida y costes de operación en planta convencional y HDS para tratar 55, 190 y 820 m³/Hora de un agua de mina con 50, 500 y 5000 mg/l de acidez.

9.4. Tratamiento de aguas ácidas mediante el proceso NCD.

El procedimiento aprovecha la característica coloidal de los precipitados obtenidos al neutralizar aguas ácidas de minas y la energía cinética que el efluente genera durante su conducción por canal o tubería. El agente neutralizante se añade al canal de conducción, en forma soluble o finamente dividido en una pulpa, a una distancia aguas arriba del punto de descarga suficiente para proporcionar el tiempo de contacto requerido para completar las reacciones de neutralización y precipitación de metales disueltos. La velocidad del efluente supera largamente la velocidad crítica de los precipitados generados y del agente neutralizante no consumido, debido a su granulometría fina. La separación sólido-líquido del efluente neutralizado se logra mezclando rápidamente con residuos (relaves) mineros, cuarzo, magnetita, caliza, suelos, escoria, u otro material sólido de carácter granular, que coagula los precipitados coloidales sobre su superficie, reduce su volumen y sedimenta

rápidamente. El material coagulante puede ser separado y recirculado con relativa facilidad.

El procedimiento tiene aplicación en el tratamiento de efluentes ácidos, neutros o alcalinos en el sector minero, metalúrgico e industrial, si se adecua las características del agente neutralizante y/o precipitante a la naturaleza química del efluente. El procedimiento puede ser empleado asimismo para la clarificación de efluentes de mina o industriales que contienen sólidos en suspensión de naturaleza coloidal en cuyo caso solo se aplica la etapa de coagulación con un material granular de la presente Invención.

Los sedimentos obtenidos son mucho mas densos que los obtenidos convencionalmente, y el volumen final del sedimento es similar al volumen del agente coagulante empleado. Los sedimentos obtenidos pueden filtrarse fácilmente y obtener un depósito compacto y estable de la mezcla coagulante-precipitado que reduce notablemente el espacio requerido.

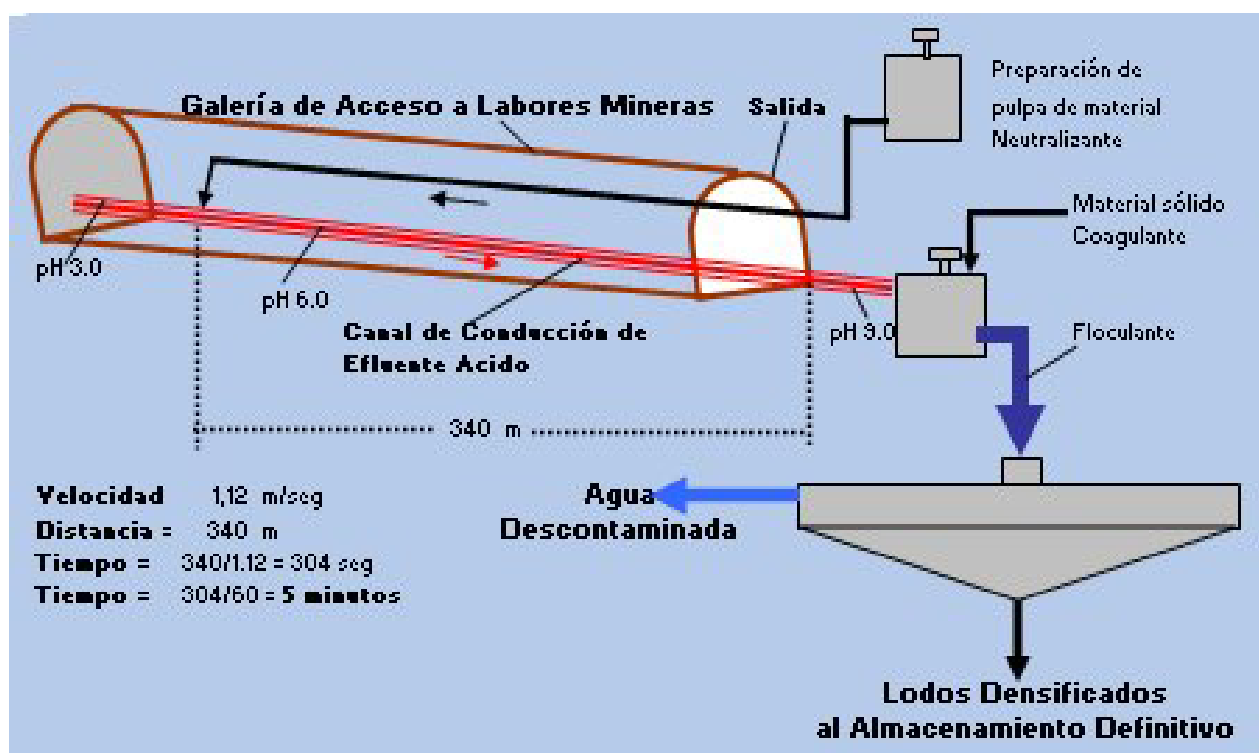


Figura 56. Planta de tratamiento de aguas ácidas por el proceso de neutralización-coagulación-decantación (NCD), (Villachica, 2005).

El procedimiento contempla la opción del uso directo del agente neutralizante sobre el efluente ácido a lo largo de su canal de conducción, produciendo resultados similares a los obtenidos con la neutralización en tanques reactores de gran dimensión y que consumen una cantidad importante de energía. La aplicación de residuos de planta de beneficio u otro material sólido granular como medio coagulante de los precipitados coloidales complementa el tratamiento y hace innecesario la compleja y costosa recirculación de lodos neutralizados para obtener precipitados densos, que caracteriza la tecnología mas moderna de las plantas HDS. Esta aplicación reduce también en forma notable la dimensión del sedimentador requerido para la separación sólido-líquido. Finalmente el hecho de emplear residuos de la planta de beneficio reduce significativamente el costo e impacto ambiental al entorno que involucra la construcción y

operación de un depósito para los lodos de neutralización, pues se aprovecha el mismo depósito de residuos sin afectar la capacidad original de este.

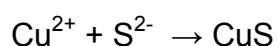


Figura 57. La neutralización objetivo principal en las plantas de tratamiento.

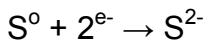
9.5. Tratamiento de aguas ácidas mediante el proceso Bioteq.

En la actualidad también existen en el mercado procesos como los de Bioteq basados en la reducción de azufre y sulfato, para el tratamiento de aguas ácidas en el que además de obtener un agua limpia se obtiene un producto concentrado con posibilidades de aprovechamiento para la recuperación de metales. Uno de estos procesos se basa en la reducción del azufre (BioSulphide®) que tiene dos etapas: química y biológica. En la etapa química los metales son removidos del agua mediante precipitación con sulfuro biogénico producido en la etapa biológica. Los metales como cobre, zinc o níquel pueden ser precipitados de manera separada en forma de concentrados. El sulfuro puede ser producido ya sea por reducción biológica de azufre elemental o de sulfato, utilizando cultivos de bacterias reductoras.

El drenaje ácido de mina ingresa al mezclador o contactor, gas-líquido el cual consiste en un tanque agitador en el que se introduce gas de sulfuro de hidrógeno proveniente del birreactor. La precipitación de metales se representa mediante la siguiente reacción:



El sulfuro de hidrógeno es producido en un bioreactor en el cual un cultivo bacterial anaeróbico mezclado reduce azufre elemental, con la adición de un donante de electrones y otros nutrientes:



El gas del contactor, conteniendo principalmente N_2 y CO_2 , es reciclado al bioreactor donde es usado para extraer H_2S del licor del bioreactor hacia la fase de gas. El H_2S y el CO_2 son consumidos por el proceso y el N_2 es reciclado como gas portante.

Como producto se obtiene por precipitación un producto con alto contenido metálico (Cu, Zn), generalmente mayor a 50%. Otros metales pueden ser recuperados de manera separada como sulfuros de alta ley, aunque en ese caso podría requerirse un álcali más fuerte para la precipitación. Los concentrados de metal precipitado son recuperados en un clarificador y luego espesados usando una prensa filtrante para alcanzar los requerimientos de humedad de la fundición. En algunos casos, el efluente de la planta proveniente del clarificador puede ser descargado directamente al medio ambiente o recircularse al proceso.

En el caso del proceso basado en reducción biológica de sulfato puede representarse mediante la siguiente reacción:

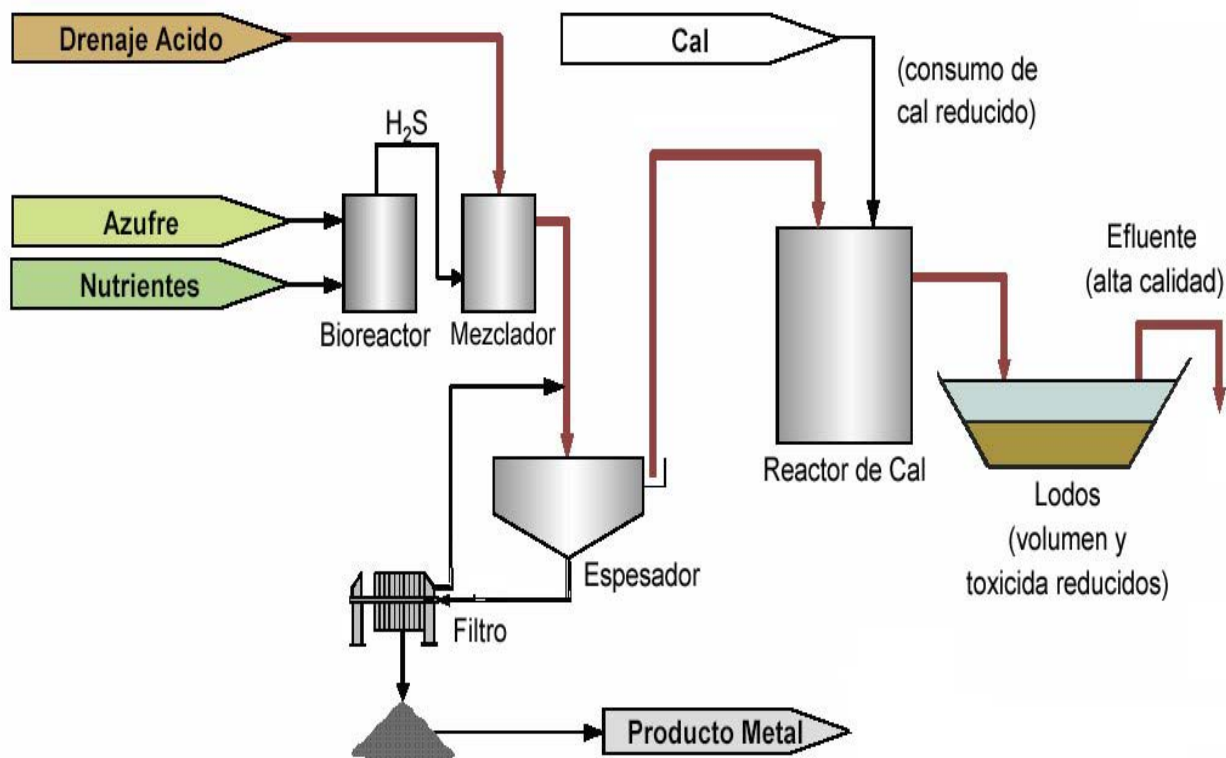
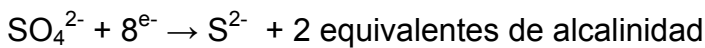


Figura 58. Planta de tratamiento de aguas ácidas por el proceso Bioteq mediante la reducción del sulfato y recuperación de metales.

En la Figura 58 se muestra un diagrama de flujo simplificado de esta planta, con la que puede obtener un efluente con reducida concentración de sulfato. La reducción de sulfato tiene como ventaja que remueve metales incluso en concentraciones muy bajas. En el

tratamiento de aguas ácidas, ambos procesos pueden integrarse a otros procesos convencionales de neutralización y de alta densidad.

10. TRATAMIENTO POR MÉTODOS PASIVOS DE DRENAJES ÁCIDOS

Considerando que los sistemas pasivos tienen mayor eficacia en el tratamiento de pequeños caudales, como los que se generan en minas abandonadas, conviene realizar primero la estabilización física y geotécnica de las estructuras mineras a clausurar, seguido de los trabajos de sellado y restauración para minimizar las descargas de efluentes. Una vez recogido los drenajes residuales y antes de elegir el sistema de tratamiento, se debe proceder a su caracterización geoquímica (pH, oxígeno disuelto, conductividad, contenido de metales y otros), y poner especial atención a las condiciones hidrológicas del lugar, así como a los cambios de temperatura y clima. Entre los principales aspectos a tener en cuenta en el diseño de un sistema pasivo, tenemos: las características del agua a tratar, el área o superficie, la geometría del dispositivo, la profundidad de las celdas, el tiempo de retención hidráulica y la composición del sustrato.

Teniendo en cuenta que los métodos de tratamiento convencional de las aguas ácidas tienen costos elevados y que no pueden ser mantenidos por períodos prolongados una vez finalizada la vida de la mina, es necesario buscar la viabilidad de aplicar otros métodos de tratamiento como los sistemas pasivos. Entre los métodos de tratamiento pasivo que podrían aplicarse, para flujos superficiales tenemos los humedales artificiales, drenajes anóxicos, balsas orgánicas y sistemas de producción alcalina; para flujos subterráneos las barreras reactivas permeables (PRB, *Permeable Reactive Barriers*), y para lagos mineros los bioprocesos anaerobios. El objetivo principal es la supresión de la acidez, la precipitación de los metales pesados y la eliminación de sustancias contaminantes.

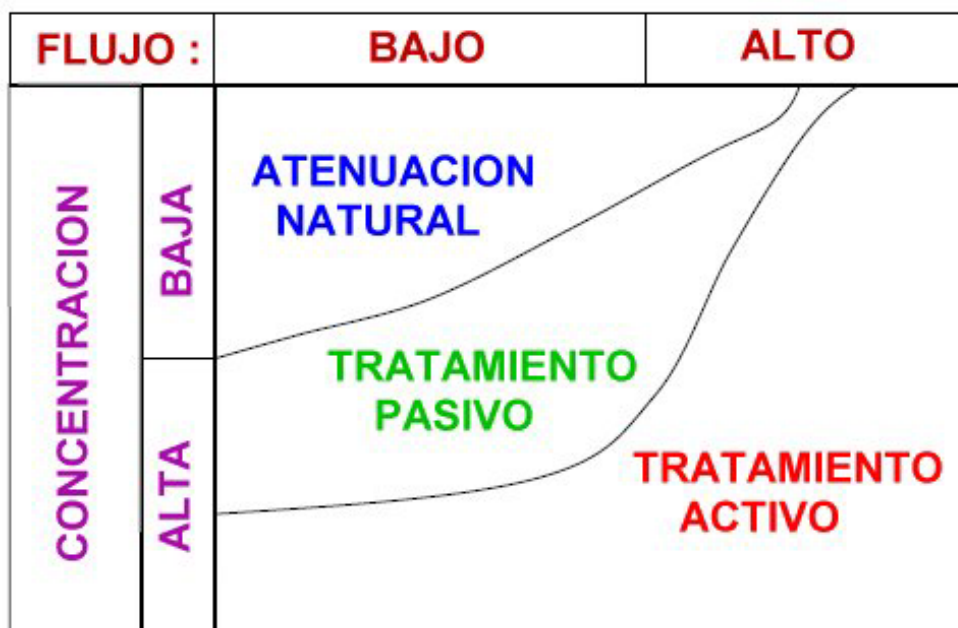


Figura 59. Rango óptimo de aplicación de los sistemas de tratamiento de aguas ácidas.

En cuanto a los costes unitarios de los sistemas de tratamientos pasivos para aguas ácidas van a depender de una amplia serie de factores, pero a modo de ejemplo se pueden citar los costos de algunos sistemas experimentales. En la construcción de humedales aerobios para tratar drenajes ácidos de minas de carbón se han obtenido costos entre 3,58 US\$/m² y 32,08 US\$/m². En el caso de humedales anaerobios se ha estimado un costo de 570 US\$/m³. La USEPA (2000) en *Coal Remining BMP Guidance* referencia un coste total de 90.014 US\$ para un sistema ALD construido en 1994 y diseñado para 30 años. Ziemkiewicz *et al.*, (2000) estiman el costo total de cuatro SAPS construidos en Pennsylvania (EEUU), entre los años 1991 y 1996, obteniendo cifras entre 17.000 y 72.000 US\$, para un periodo de vida de 20 a 30 años.

10.1. Sistemas de tratamiento para flujos superficiales.

La filosofía general de los tratamientos pasivos se basa en procesos físicos, químicos y biológicos que ayudan a cambiar las condiciones de Eh y pH de las aguas ácidas de mina, de forma que se favorezca la formación de especies insolubles que precipiten como oxihidróxidos metálicos. Por lo general, en estos sistemas, se recurre al empleo de bacterias para catalizar las reacciones y acelerar los procesos que forman precipitados, así como al uso de material alcalino para neutralizar la acidez.

Entre los métodos pasivos que más se han utilizado destacan los humedales aerobios, los humedales anaerobios o balsas orgánicas, los drenajes anóxicos calizos (ALD, *Anoxic Limestone Drains*), los canales óxicos calizos (OLC, *Open Limestone Drains*), los sistemas sucesivos de producción de alcalinidad (SAPS, *Successive Alkalinity Producing Systems*). En la práctica estos métodos operan en condiciones aerobias o anaerobias y se emplean solos o combinados, dependiendo del tipo de drenaje ácido y de los requerimientos de tratamiento.

10.1.1. Humedales aerobios.

En los humedales aerobios artificiales se pretende reproducir los fenómenos y procesos de los humedales naturales (pantanos, marismas, turberas, etc.), creando un ambiente propicio para el desarrollo de ciertas plantas (*Tipha*, *Equisetum*, carrizo, juncos, etc.), comunidades de organismos (algas, protozoos y bacterias) y musgos (*Sphagnum*), los cuales participan en la depuración del agua (Kadlec y Knight, 1996). Estos humedales ocupan una gran superficie y tienen una somera lámina de agua que inunda el substrato sobre el que se desarrolla la vegetación. El lento fluir del agua en el humedal permite alcanzar el tiempo de retención necesario para que tengan lugar los lentos procesos depuradores del agua.

Estos sistemas favorecen el contacto entre el agua contaminada y el aire atmosférico mediante el empleo de plantas acuáticas, al liberar éstas oxígeno por sus raíces y rizomas; para que la vegetación emergente actúe de este modo el espesor de la lámina de agua no debe superar los 30 cm. El substrato oxigenado del humedal propicia la formación de un hábitat para que se desarrollen ciertas colonias de bacterias que actúan como catalizadoras en la reacción de oxidación de los contaminantes presentes en el humedal, transformando en el caso del hierro el Fe²⁺ a Fe³⁺, el cual finalmente precipita en forma de hidróxido.

Un sistema aerobio suele consistir en una o varias celdas conectadas por las que circula el agua lentamente por gravedad, estableciéndose un flujo horizontal superficial (Fig. 60). Para favorecer la oxigenación del agua y mejorar la eficiencia en el tratamiento se diseñan sistemas que incluyan cascadas, lechos serpenteantes y balsas de grandes superficies con poca profundidad en donde se implante entramados de plantas hidrófitas que cubran cerca del 40% de la superficie del humedal (Fig. 61).

Las plantas emergentes que se emplean en los humedales pueden transferir hasta unos $45 \text{ g O}_2/\text{m}^2/\text{día}$ a través de sus raíces y crear una zona aerobia en el sustrato del humedal en donde se produce la oxidación y precipitación de metales.

La densidad de plantas (*Typha*) en un humedal suele ser de $10 \text{ plantas}/\text{m}^2$, para mantener esta población es conveniente fertilizantes en el humedal ya que las aguas de mina no llevan los nutrientes necesarios.

El crecimiento natural de algas en los humedales favorece la bioacumulación de metales pesados, especialmente Fe y Mn que son utilizados como macronutrientes.

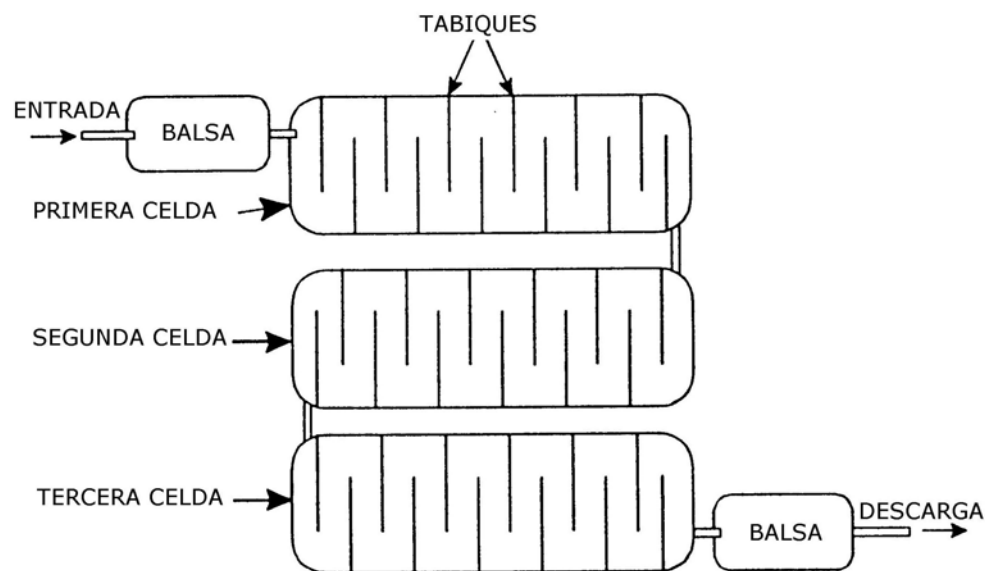
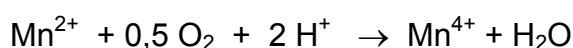
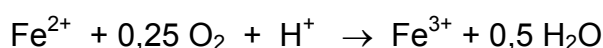


Figura 60. Disposición de las celdas y circulación del agua en un humedal aerobio.

Entre los numerosos procesos que se dan en un humedal aerobio, tenemos: la oxidación de metales, precipitación y co-precipitación, además de la filtración de la materia en suspensión, la adsorción de metales e intercambio iónico en los materiales del sustrato, la bioacumulación de metales en las raíces y partes emergentes de las plantas.

Las bacterias presentes en la columna de agua, sustrato y rizósfera (zona de raíces) pueden catalizar la oxidación de metales, particularmente la oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} y en menor medida el Mn, según las siguientes reacciones:



Aunque la cinética de remoción de hierro y manganeso en los humedales es diferente, en la práctica se ha comprobado que la remoción de Mn se paraliza cuando la concentración de Fe^{2+} es menor a 1 mg/l. Esto se atribuye a la reducción y resolubilidad de los óxidos de Mn por el Fe ferroso, según la siguiente reacción:

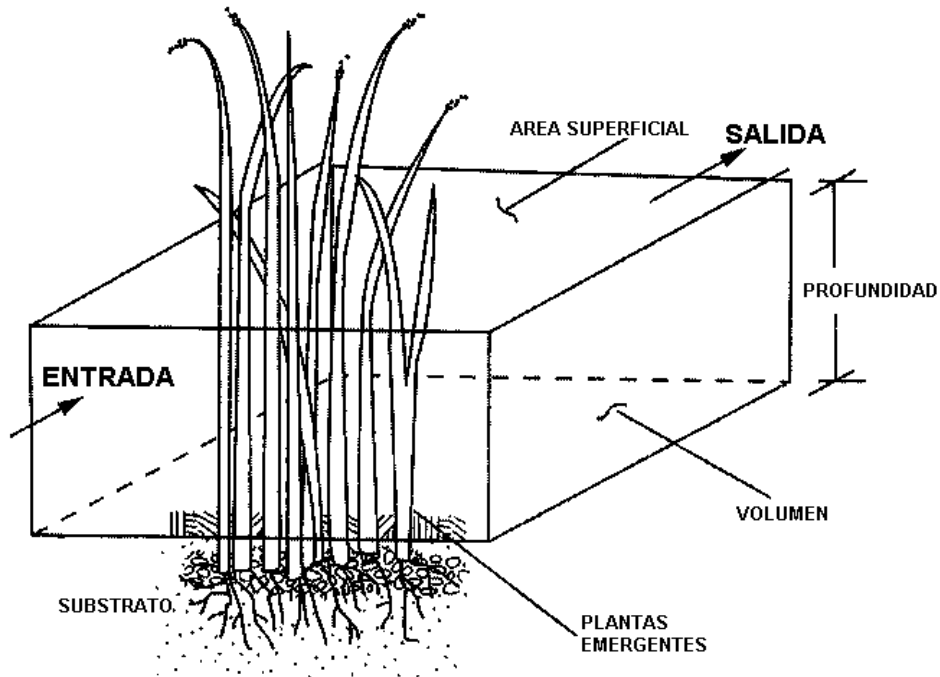
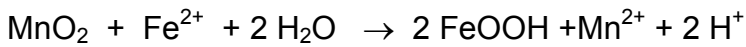


Figura 61. Variables que se consideran en el diseño de un humedal.

En los humedales aerobios las reacciones de oxidación son los mecanismos dominantes en la remoción de metales, que precipitan como óxidos, hidróxidos y oxihidróxidos debido a la hidrólisis de Fe^{3+} , Al^{3+} y Mn^{4+} principalmente, aunque estas reacciones también generan acidez y se desarrollan a pH bajos. (Fig. 62).

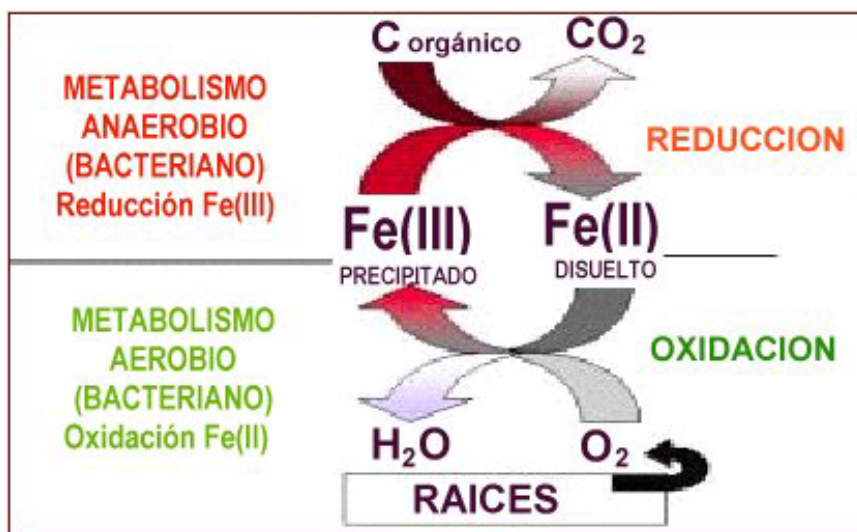


Figura 62. Procesos de oxidación-reducción inducidos por la actividad bacteriana y las plantas en humedales.

En el diseño se tienen en cuenta el espesor de la lámina de agua, el tiempo de retención en el sistema, la composición del substrato y el área superficial o superficie de oxidación del humedal; también se consideran los aportes de agua al sistema (precipitaciones, escorrentías, etc.) y las descargas (infiltración, evapotranspiración, etc.). Además, el tipo de plantas (Fig. 63) se selecciona en función de las concentraciones y variedad de metales presentes en el influente. En algunos casos la mayor limitación de estos humedales es el requerimiento de grandes superficies de terreno, para lograr el mayor tiempo de retención del agua en el sistema y permitir la adsorción y el intercambio iónico, así como la oxidación y precipitación de los metales.



Figura 63. Plantas hidrófilas emergentes del género *Typha* como las aneas, espadañas y amentos utilizadas en humedales (wetlands).

Debido a que estos humedales incrementan muy poco el pH del agua, generalmente, se suele hacer un tratamiento previo en un canal óxico calizo (OLC) o un ALD para añadir alcalinidad al agua de mina que ingresa al humedal.

Para el dimensionado de un humedal aerobio la principal variable a tener en cuenta es la carga metálica (q) que lleva el agua de mina a tratar, se puede determinar mediante la siguiente expresión:

$$q \text{ (g/día)} = Q \text{ (l/min)} \times C_m \text{ (mg/l)} \times \left(\frac{1 \text{ g}}{10^3 \text{ mg}} \right) \left(\frac{1440 \text{ min}}{1 \text{ día}} \right) = 1,44 \times Q \times C_m$$

Ejemplo:

Calcular la carga de entrada en el humedal, para tratar un agua de mina cuyo caudal es 10 l/min y sus concentraciones son: Fe =40 mg/l y Mn =8mg/l.

$$\text{Carga Fe} = 10 \text{ l/min} \times 40 \text{ mg/l} \times \left(\frac{1 \text{ g}}{10^3 \text{ mg}} \right) \left(\frac{1440 \text{ min}}{1 \text{ día}} \right) = 576 \text{ g Fe / día}$$

$$\text{Carga Mn} = 10 \text{ l/min} \times 8 \text{ mg/l} \times \left(\frac{1 \text{ g}}{10^3 \text{ mg}} \right) \left(\frac{1440 \text{ min}}{1 \text{ día}} \right) = 115,2 \text{ g Mn / día}$$

El criterio más utilizado para determinar la superficie mínima de un humedal aerobio se determina en función a la eliminación de hierro y manganeso por unidad de superficie y día (Skousen et al., 1994; Hedin et al., 1994; Hyman et al., 1995; Watzlaf, 1997).

Eliminación de hierro : 10 a 20 g/m².día

Eliminación de manganeso : 0,5 a 1,0 g/m².día

Para eliminar el Mn se necesita una superficie mucho mayor que para eliminar el Fe, ya que la velocidad de oxidación e hidrólisis del Mn es de entre 20 y 40 veces más lenta que la del Fe. Además, la eliminación de estos dos metales en los humedales se produce de forma secuencial y no simultánea, si el humedal se construye con el objetivo de eliminar Fe y Mn, para que sea efectiva su superficie total, ésta debe ser igual a la suma de las superficies parciales necesarias para eliminar cada uno de ellos.

Superficie (m²) = (g Fe/día) / 10 a 20 g/m².día + (g Mn/día) / 0,5 a 1,0 g/m².día

Ejemplo:

Estimar el área que debe tener el humedal aerobio para los datos anteriores.

$$\text{Superficie (m}^2\text{)} = \frac{576 \text{ g Fe/día}}{10 \text{ m}^2/\text{g/día}} + \frac{115,2 \text{ g Mn/día}}{0,5 \text{ m}^2/\text{g/día}} = 288$$

Tarutis et al. (1999) para tratar aguas de mina propone dimensionar el humedal teniendo en cuenta un modelo que sigue una cinética de primer orden.

$$A = Q \cdot \ln (C_{in}/C_{out}) / k_1$$

donde:

A = Área superficial del humedal (m²).

Q = Caudal a través del humedal (m³/día)

k₁ = Constante de eliminación areal (m/día), basado en la velocidad de sedimentación de cada elemento contaminante.

C_{in} = Concentración química en la entrada (mg/l)

C_{out} = Concentración química en la salida (mg/l)

El tiempo de retención teórico (t) de permanencia o de tratamiento en el humedal (Crites et al., 1997; Tarutis et al., 1999), se define como:

$$t = V/Q = (A \cdot h \cdot p) / Q$$

donde Q es el caudal medio que pasa a través del humedal (Q_{in}+Q_{out}/2) y V es el volumen efectivo del humedal, que a su vez vendrá definido por, la superficie del humedal (A), la altura de la lámina de agua (h) y la porosidad del medio (p).

Otro concepto que se utiliza es la carga hidráulica en el humedal (q) en m/día, definida como el cociente entre el caudal medio (Q) que se expresa en m³/día y su superficie (A) en m². Por tanto: q = Q/A.

Para medir el rendimiento de un humedal Hedin y Nairn (1993) después de hacer el seguimiento durante un período de 10 años en 11 humedales aerobios que trataban drenajes ácidos de una mina de carbón en Pennsylvania, consideran que es necesario tener en cuenta posibles diluciones en el sistema. Establecen un factor de dilución (DF) como el cociente Mg_{out}/Mg_{in} ; eligen este elemento al ser conservativo química y biológicamente en el sistema. La reducción de la concentración del Fe corregida por efectos de dilución vendría dada por $\Delta Fe = Fe_{in} - (Fe_{out}/DF)$, y el rendimiento del humedal expresado como gramos de Fe retenidos por metro cuadrado y día, se calcula mediante la siguiente expresión:

$$Fe_{rem} = (\Delta Fe \times Q_{in} \times 1,44) / A$$

donde:

Fe_{rem} = Rendimiento del humedal (g/m²día)

A = Area del humedal (m²)

Q_{in} = Caudal en el influente (l/min)

1,44 = Factor de conversión de minutos a día y de miligramos a gramos.

Ejemplo:

Calcular el rendimiento de un humedal aerobio de 3000 m² en el que trata 20 l/min de un agua de mina, los de datos en la entrada y salida del humedal son los siguientes:

	Entrada	Salida
Mg	125	105
Fe	250	20
Mn	20	15

Primero se calcula la dilución tomando como elemento de referencia el magnesio:

$$DF = \frac{Mg_{out}}{Mg_{in}} = \frac{105 \text{ mg/l}}{125 \text{ mg/l}} = 0,84$$

Ajustamos las concentraciones de Fe y Mn en función del factor de dilución y las concentraciones de entrada y salida del humedal:

$$\Delta Fe_{DA} = Fe_{in} - \frac{Fe_{out}}{DF}$$

$$\Delta Fe_{DA} = 250 \text{ mg/l} - \frac{20 \text{ mg/l}}{0,84} = 226 \text{ mg/l Fe}$$

$$\Delta Mn_{DA} = 20 \text{ mg/l} - \frac{15 \text{ mg/l}}{0,84} = 2 \text{ mg/l Mn}$$

Luego, calculamos el rendimiento del humedal teniendo en cuenta su superficie y el caudal tratado:

$$Fe_{rem} = \frac{\Delta Fe_{DA} \times Q_{in} \times 1,44}{Area Humedal} = g/m^2/día$$

$$Fe_{rem} = \frac{226 \text{ mg/l} \times 20 \text{ l/min}}{3000 \text{ m}^2} \times \left(\frac{1 \text{ g}}{10^3 \text{ mg}} \right) \left(\frac{1440 \text{ min}}{1 \text{ día}} \right) = 2,2 \text{ g Fe/m}^2/día$$

$$Mn_{rem} = \frac{2 \text{ mg/l} \times 20 \text{ l/min}}{3000 \text{ m}^2} \times \left(\frac{1 \text{ g}}{10^3 \text{ mg}} \right) \left(\frac{1440 \text{ min}}{1 \text{ día}} \right) = 0,02 \text{ g Mn/m}^2/día$$

10.1.2. Humedales anaerobios o balsas orgánicas.

En este tipo de humedal el agua de mina fluye por gravedad y el incremento del pH hasta niveles cercanos al neutro se debe a la alcalinidad de los bicarbonatos que se generan en el sistema a partir de la reducción anaerobia del sulfato y la disolución de la caliza (CaCO₃), para evitar que se produzcan procesos aerobios que desencadenen la generación de acidez metálica a través de la hidrólisis de algunos metales se recurre al pre-tratamiento del agua ácida con caliza en condiciones atmosféricas.

Para favorecer las condiciones anóxicas que se requieren para su correcto funcionamiento, la altura de la lámina de agua ha de superar los 30 cm. Esta lámina cubre un substrato permeable de un espesor de 30-60 cm formado mayoritariamente por material orgánico (70-90% de estiércol, compost, turba, heno, aserrín, etc.), que está entremezclado o bien dispuesto sobre una capa de caliza (Fig. 64). La finalidad del substrato orgánico es eliminar el oxígeno disuelto, reducir el Fe³⁺ a Fe²⁺, y generar alcalinidad mediante procesos químicos o con intervención de microorganismos. Sobre el conjunto de este substrato se desarrolla la vegetación emergente característica de los humedales, la cual ayuda a estabilizar el substrato además de aportar materia orgánica adicional.

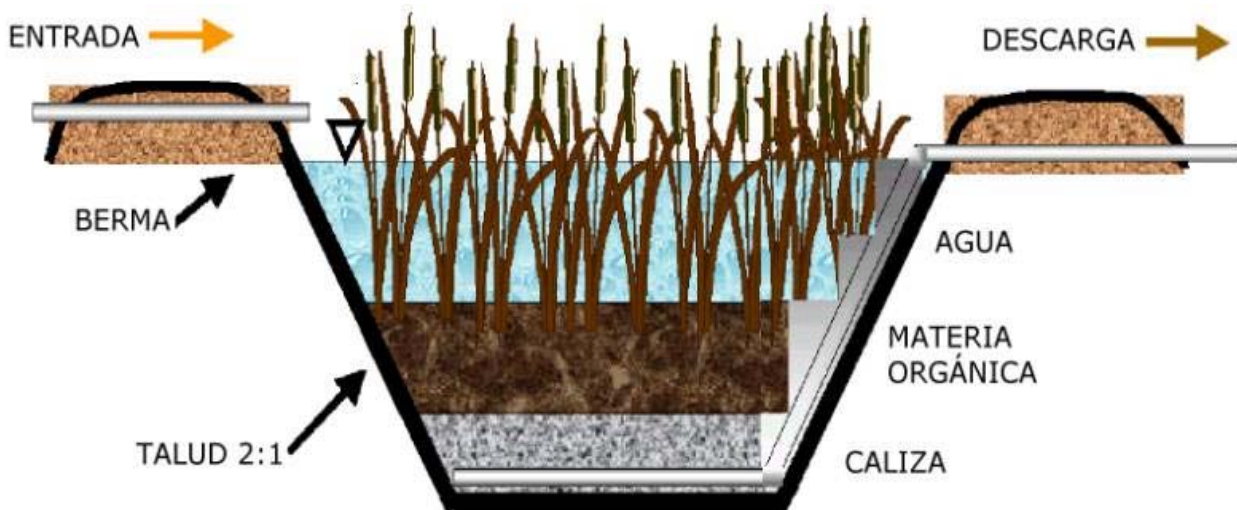


Figura 64. Disposición de las capas en un humedal anaerobio.

Los elementos principales de un humedal anaerobio son:

- Vegetación emergente de alta productividad para reponer la materia orgánica consumida. Las plantas en el humedal ayudan a precipitar y filtrar elementos en suspensión, transfieren oxígeno a través de sus raíces a la zona anaerobia del sustrato (rizósfera) para oxidar metales tóxicos como el Pb que precipitan dentro del sustrato y evitar su adsorción por las plantas, facilitar reacciones microbianas que incluyen oxigenación y nitrificación/denitrificación indispensables para la vida de las plantas (Fig. 65).
- Sustrato rico en materia orgánica descompuesta (compost, turba, estiércol, mulch, otros) para iniciar y mantener los procesos de reducción del sulfato y eliminar el oxígeno disuelto en el agua. Además, la materia orgánica es una importante fuente de energía para el metabolismo microbiano.
- Altura de agua y régimen de caudales necesarios para mantener las condiciones anaerobias y facilitar el hábitat de las bacterias sulfato-reductoras (Fig. 66).
- Disponer de un sustrato en el lecho de humedal que aporte alcalinidad al medio (caliza machacada) y ayude a neutralizar el pH.

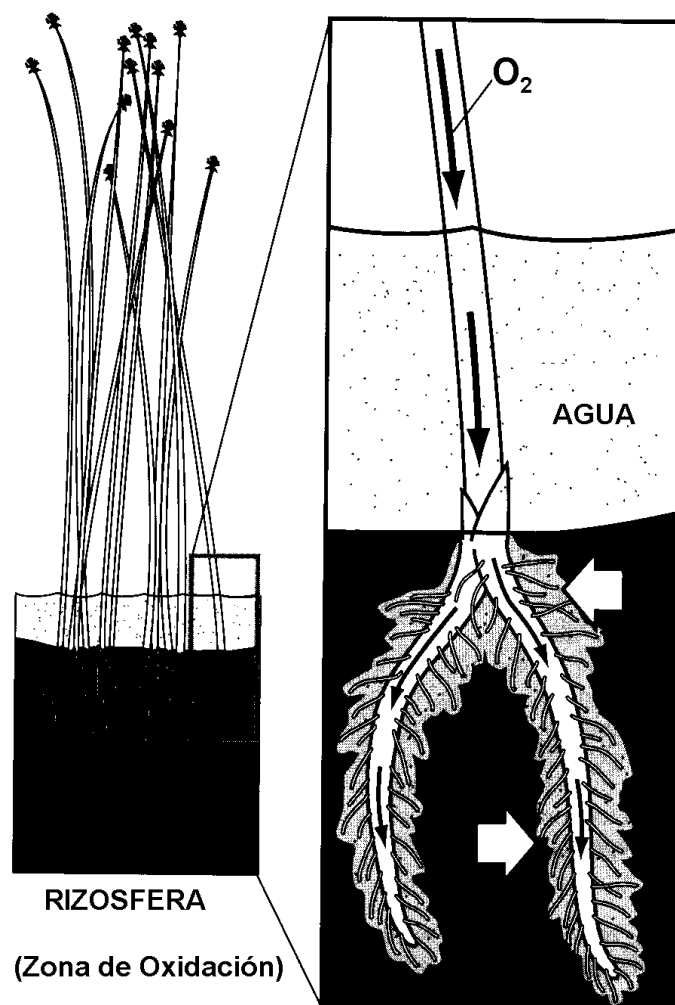


Figura 65. Ingreso de oxígeno a través de las raíces de las plantas del humedal.

Estos sistemas operan en permanente inundación, el agua fluye a través del sustrato orgánico. En éste, se desarrollan bacterias anaerobias sulfo-reductoras (*Desulfovibrio* y *Desulfomaculum*) capaces de utilizar su reacción con la materia orgánica del sustrato (CH_2O) y el sulfato disuelto en el agua intersticial como fuente de energía para su metabolismo.

Esta reducción bacteriana del sulfato genera ácido sulfhídrico, o azufre elemental, y alcalinidad mediante las siguientes reacciones (donde CH_2O es la representación genérica de la materia orgánica) (Skousen *et al.*, 1998; Hedin, 1997).

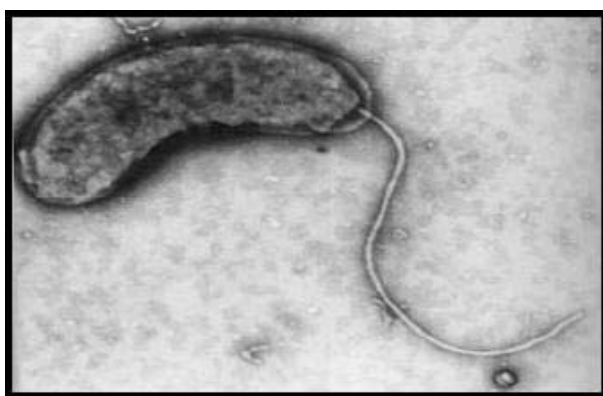
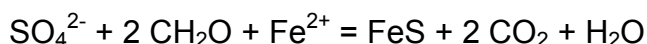
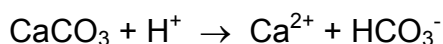


Figura 66. Bacteria anaerobia sulfato-reductora que fomenta la precipitación de sulfuros a partir de la reducción de los sulfatos y los metales disueltos en el agua (habitan a $\text{pH} > 6$ a $\text{pH} < 5$ se inhiben).

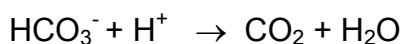
En el proceso de reducción bacteriana del sulfato en ambiente anóxico también se reduce la acidez mineral potencial debida al hierro y otros metales al precipitar como sulfuros.



Otra fuente de alcalinidad, también generada en el sustrato, es la disolución de la caliza al reaccionar con la acidez del influente.



El bicarbonato generado por la disolución de la caliza y/o la reducción bacteriana del sulfato neutraliza la acidez protónica dentro del humedal mediante la siguiente reacción:



La remoción de metales en humedales anaerobios se debe a una combinación de procesos físicos, químicos y biológicos que incluyen la dilución, dispersión, oxidación/reducción, precipitación/co-precipitación, adsorción e intercambio iónico, que tienen lugar entre los sedimentos en suspensión y el sustrato del humedal en donde conviven microorganismos, algas y la vegetación. De estos procesos, la precipitación de

óxidos, hidróxidos u oxihidróxidos metálicos remueve metales de la columna de agua y los incorpora y acumula en los sedimentos del humedal. La mayoría de estos oxihidróxidos tienen baja solubilidad a pH 6 y 10 (Fig. 67), pero, la redisolución de los metales contenidos en los precipitados esta controlada por el contenido de oxígeno disuelto y el potencial redox.

En la zona superficial del humedal se puede producir la oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} y en menor medida el Mn^{2+} a Mn^{4+} , como en los humedales aerobios, luego el Fe^{3+} (Fe oxidado) precipita como hidróxido a pH 3,5 mientras que el Fe^{2+} (Fe reducido) no precipita a pH inferiores a 6,5; esto es importante ya que en el tratamiento de aguas ácidas con estos humedales pocas veces se supera el pH 6,5.

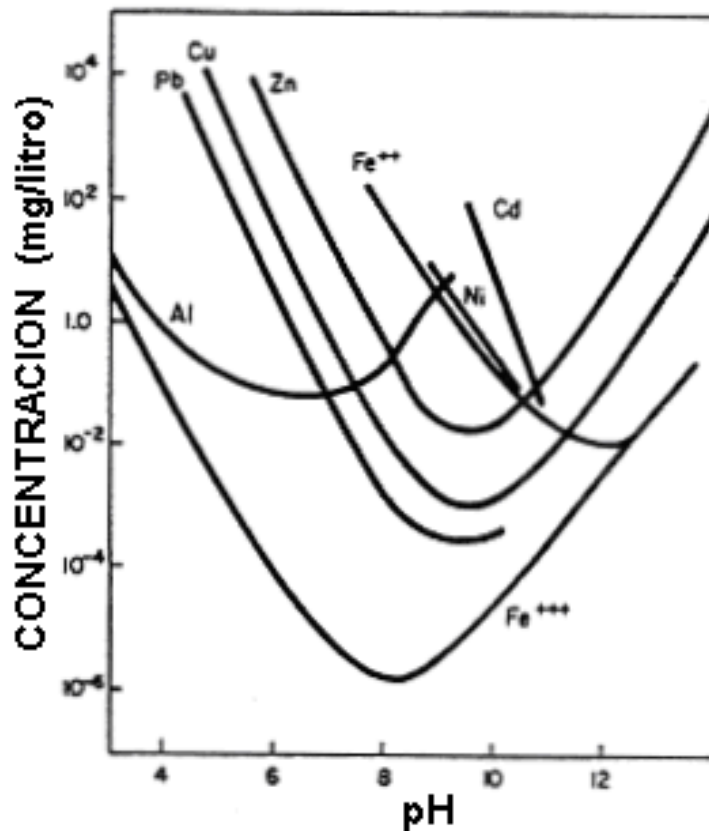
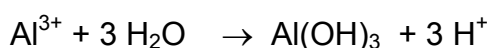
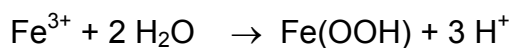
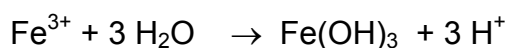
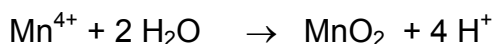


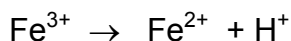
Figura 67. Solubilidad de hidróxidos metálicos en función al pH.

Las principales reacciones de precipitación de metales en los humedales anaerobios son la hidrólisis y la precipitación de sulfuros, la hidrólisis produce óxidos, hidróxidos y oxihidróxidos y libera acidez y, entre los cationes que pueden ser removidos mediante hidrólisis tenemos Fe^{3+} , Mn^{4+} , y Al^{3+} .

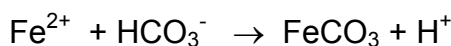
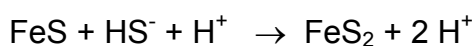
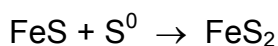
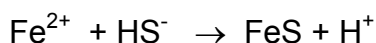




La reducción bacteriana del sulfato en el humedal es otro importante proceso que produce la precipitación de metales y la neutralización de la acidez del medio, esto ocurre en la interfase agua-substrato y bajo condiciones anóxicas, en esta capa también se puede producir la disolución del Fe^{3+} y, los hidróxidos y oxihidróxidos precipitados pueden ser reducidos a Fe^{2+} mediante las siguientes reacciones:



Además, en humedales anaerobios el Fe ferroso (Fe^{2+}) puede precipitar como sulfuro metálico o como carbonato:



En cuanto al intercambio iónico dentro del humedal, existe cierta preferencia en la adsorción de cationes metálicos respecto a los cationes no-metálicos como Na y Ca. El intercambio iónico y la adsorción ocurren en el substrato y/o en la interface agua/substrato, son promovidos fundamentalmente por la materia orgánica y las arcillas y se constituyen como los principales mecanismos de remoción de metales.

En menor medida la remoción de metales en humedales anaerobios, también se puede producir mediante complejos mecanismos de quelación entre iones metálicos y la materia orgánica, así como por bioacumulación por bacterias, algas y plantas. Algunos microorganismos y algas tienen la habilidad de tomar metales y lo incorporan en su estructura celular. En cuanto a las plantas más empleadas destacan la *Typha* y el *Sphagnum*, aunque son algo ineficaces en la acumulación de metales si tienen alta tolerancia a vivir en medios ácidos, en el caso del *Sphagnum* la acumulación de Fe a niveles tóxicos le puede causar la muerte.

En el diseño de una balsa orgánica, desde el punto de vista químico, se puede considerar una eliminación de la acidez por unidad de superficie y día (Hedin *et al.*, 1994; Watzlaf, 1997).

Eliminación de acidez: 3,5 a 8 g/m².día.

Ejemplo:

Estimar el área de un humedal anaerobio que tratará un drenaje de mina de 10 l/min y una acidez de 50 mg/l.

$$\text{Carga Acidez} = 10 \text{ l/min} \times 50 \text{ mg/l} \times \left(\frac{1 \text{ g}}{10^3 \text{ mg}} \right) \left(\frac{1440 \text{ min}}{1 \text{ día}} \right) = 720 \text{ g / día}$$

$$\text{Superficie (m}^2\text{)} = \frac{\text{Acidez g/día}}{7 \text{ m}^2/\text{g/día}} = \frac{720 \text{ g Acid./día}}{7 \text{ m}^2/\text{g/día}} = 102,9$$

La dilución y el rendimiento se pueden calcular de forma similar al de los humedales aerobios. Como ejemplo vamos a asumir que se están tratando 20 l/min de agua ácida en un humedal de 3000 m², los contenidos de acidez en la entrada y salida son 75 y 25 mg/l respectivamente y los del Mn 125 y 105 mg/l.

$$DF = \frac{Mg_{\text{out}}}{Mg_{\text{in}}} = \frac{105 \text{ mg/l}}{125 \text{ mg/l}} = 0,84$$

$$\Delta \text{Acidez}_{DA} = 75 \text{ mg/l} - \frac{25 \text{ mg/l}}{0,84} = 45 \text{ mg/l Acidez}$$

$$\text{Acidez}_{\text{rem}} = \frac{45 \text{ mg/l} \times 20 \text{ l/min}}{3000 \text{ m}^2} \times \left(\frac{1 \text{ g}}{10^3 \text{ mg}} \right) \left(\frac{1440 \text{ min}}{1 \text{ día}} \right) = 0,4 \text{ g acid./m}^2/\text{día}$$

Otra forma de dimensionar un humedal anaerobio (Crites et al., 1997; Davis et al., 1999; EPA, 1988 y 1999), sería calculando el tiempo de residencia para un determinado caudal, en el que se tiene en cuenta el caudal efectivo que discurre a través del humedal (caudal de entrada y salida, precipitación, evapotranspiración, escorrentía, evaporación, infiltración, etc.). Así, el balance hídrico del mismo vendría expresado por:

$$dV/dt = (Q_i + P + E_s) - (Q_s + E + E_t + I_f)$$

donde: V = Volumen de agua en el humedal; t = Tiempo de retención; Q_i = Caudal de entrada; P= Precipitación; E_s = Escorrentía; Q_s = Caudal de salida; E = Evaporación; E_t = Evapotranspiración; I_f = Infiltración.

Si el régimen de flujo en el humedal es plenamente subsuperficial, el caudal máximo que puede fluir por el seno del substrato poroso vendrá dado por la ley de Darcy. Considerando un flujo laminar y un comportamiento isótropo del substrato en relación al fluir del agua en su seno, el caudal viene dado por la siguiente expresión.

$$Q = K_s \cdot S \cdot a = K_s \cdot (H/L) \cdot a$$

donde: Q = Caudal de agua que pasa por el humedal (m³/día); K_s = Conductividad hidráulica; H/L = Gradiente hidráulico en el sistema (profundidad/longitud); a = Área transversal del humedal (m²).

Por tanto, el tiempo de retención (t) puede calcularse en función a la porosidad (n), el volumen del humedal (V) y el caudal (Q) o la conductividad hidráulica (Ks), la pendiente (pe) y la longitud (L).

$$t = (V \times n) / Q = L / (Ks \times pe)$$

En la figura 68 se muestra una columna representativa de la disposición de los substratos en un humedal anaerobio compuesto por una capa de caliza y otra de materia orgánica, en contacto entre el substrato y la capa de agua se acumulan los precipitados ocre-marrones que corresponden a oxihidroxisulfatos de Fe y Al formados en la neutralización de las aguas ácida que se tratan en el humedal.

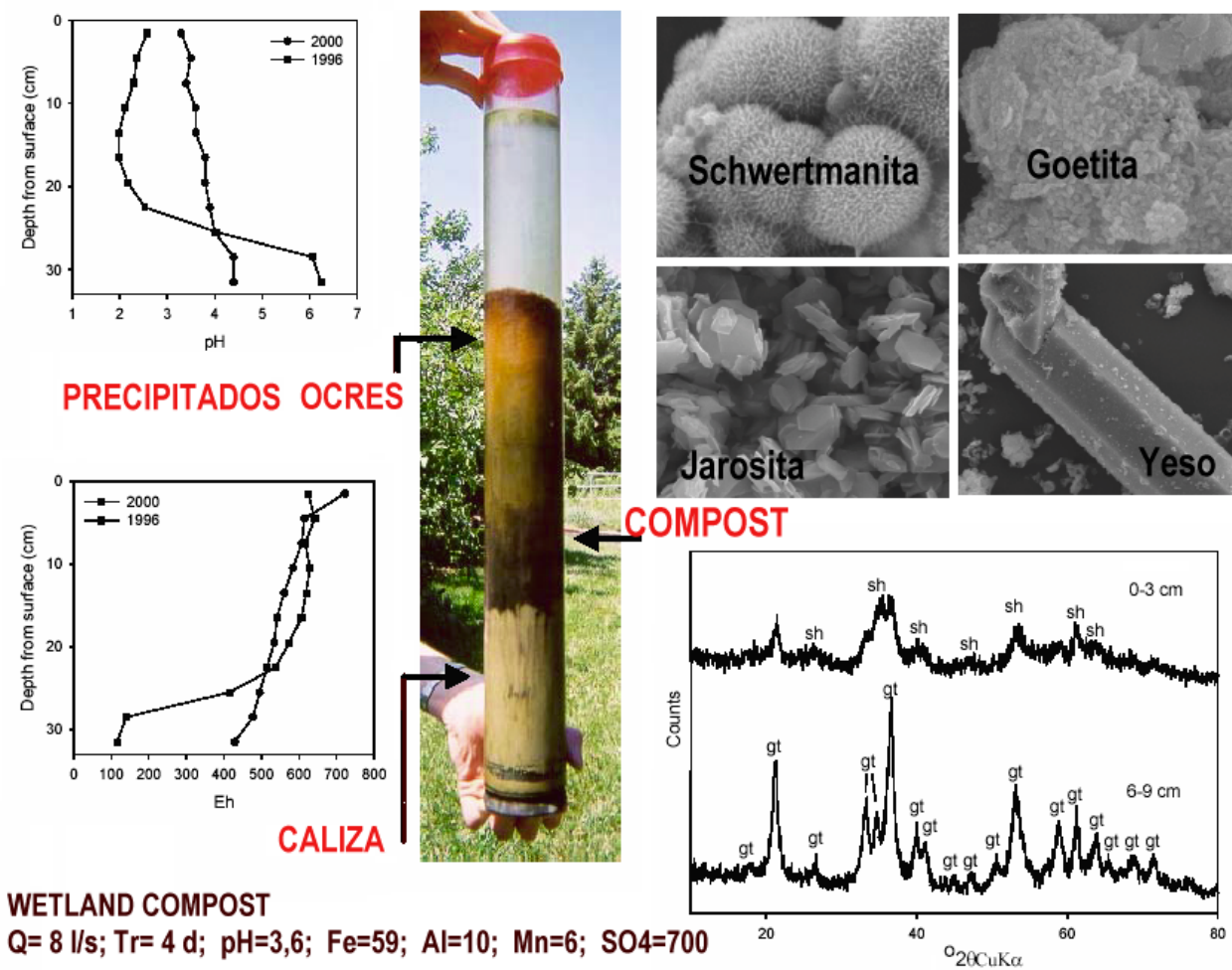
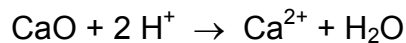
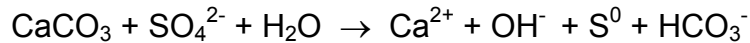


Figura 68. Formaciones mineralógicas en los substratos de un humedal anaerobio

10.1.3. Drenaje anóxico calizo (ALD).

Este sistema consiste en una zanja rellena con gravas de caliza u otro material calcáreo sellada a techo por una capa de tierra arcillosa y una geomembrana impermeable para mantener unas condiciones anóxicas, con lo que se consigue incrementar la presión parcial del CO₂ para maximizar la disolución de la caliza (Fig. 69). El agua ácida de mina se hace circular por el interior de la zanja provocando la disolución de la caliza, lo que genera alcalinidad (HCO₃⁻ + OH⁻) y eleva el pH del agua.

El ratio de disolución de la caliza esta en función del flujo y pH del agua, así como del contenido de Ca y tamaño de partícula de la caliza. En presencia de acidez la generación de alcalinidad en un ALD se inicia a través de las siguientes reacciones:



Si el pH se incrementa a valores superiores a 6,5 el carbonato producirá H_2CO_3 antes que CO_2 , este último requiere una neutralización adicional para convertirse en HCO_3^- :

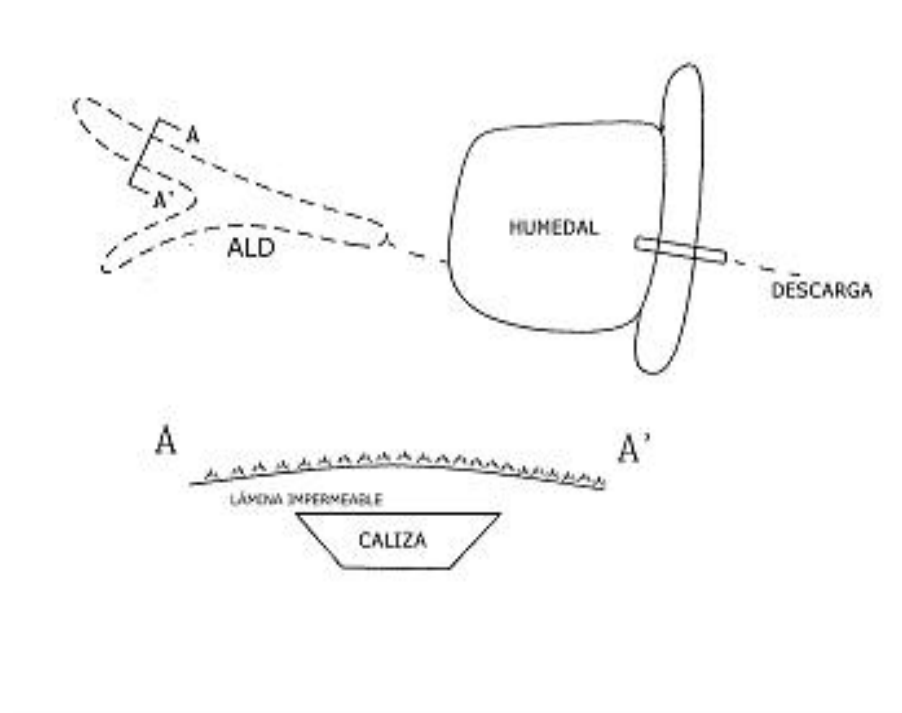
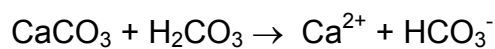
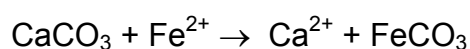
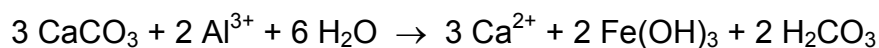
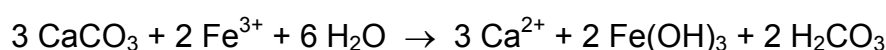
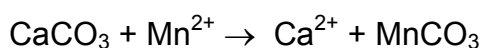


Figura 69. Tratamiento combinado compuesto por sistema ALD y humedal.

La acidez metálica en ALD es insignificante y se verifica mediante las siguientes reacciones (Hedin y Watzlaf, 1994):





La precipitación de hidróxidos de Fe y Al puede ocurrir por disolución de Fe^{3+} y Al^{3+} presente en el ALD, también el Fe^{2+} y Mn^{2+} pueden formar carbonatos y precipitar, en algunos casos cuando la concentración del sulfato supera los 2000 mg/l se puede acumular yeso dentro del ALD.

Debido a las condiciones anóxicas del sistema es necesario evitar la precipitación de hidróxidos y carbonatos dentro del ALD, de este modo no se produce el recubrimiento de la grava caliza, manteniéndose su eficacia como fuente generadora de alcalinidad. La única finalidad de un ALD es convertir aguas netamente ácidas en aguas con un exceso de alcalinidad. Por lo general el agua ácida tratada en un ALD pasa a continuación a una balsa de precipitación u otro sistema aerobio (Fig. 70), lo que favorece la oxidación, hidrólisis y precipitación de los oxihidróxidos metálicos (Brodie *et al.*, 1993; Watzlaf e Hyman, 1995; Fripp *et al.*, 2000). La alcalinidad adquirida en el ALD debe ser suficiente para contrarrestar la acidificación asociada a la hidrólisis en esta etapa del tratamiento. Los sistemas ALD son apropiados para tratar drenajes ácidos de mina con escaso oxígeno disuelto ($\text{DO} < 2 \text{ mg/l}$) y contenidos de Fe^{3+} y Al^{3+} inferiores a 1 mg/l (Hedin, 1997; Skousen *et al.*, 1994).



Figura 70. Balsas de oxidación y precipitación a la salida de un ALD.

En el diseño de un ALD, se ha de tener en cuenta el tiempo de tratamiento y la cantidad de caliza requerida para el caudal a tratar. Así, Watzlaf (1997) y la USEPA (2000), en el diseño de un ALD, tienen en cuenta el tiempo de tratamiento necesario (en base a experiencias se puede considerar en 15 horas) y la cantidad de caliza requerida (M). Esta debe estar compuesta por la cantidad de caliza requerida para dotar de las características hidráulicas al ALD (M_h), y la cantidad de caliza reactiva previsible de consumir durante los años de tratamiento (M_r).

$$M = M_h + M_r = (Q \times \rho \times t_r) / V_v + (Q \times C \times T) / z$$

donde: Q=caudal (l/hora), ρ =densidad grava caliza (kg/l), V_v =porosidad (aproximadamente 0,4 a 0,5), t_r =tiempo de retención (horas), T =período de vida del ALD (horas), C =alcalinidad esperada (kg/l), z =contenido de calcita en la caliza (en tanto por uno), M =cantidad de grava caliza (kg).

El tiempo teórico de residencia en el ALD se puede calcular mediante la siguiente expresión:

$$tr = Vv \times M / \rho \times Q$$

Ejemplo:

Calcular la cantidad de caliza (M) para un ALD de 15 horas de tiempo de residencia y 0,45 de porosidad por el que se hace pasar un caudal de 0,01 pie³/segundo (17 litros/min o 4,5 gpm) de aguas de mina, en el tratamiento se empleará una caliza de 90 % de Ca durante 25 años y se espera una alcalinidad de 300 mg/litro.

$$M = \frac{Q \rho t_r}{V_v} + \frac{QCT}{z}$$

$$M = \frac{\left(\frac{0,01 \text{ pie}^3}{s}\right) \left(\frac{3600 s}{1 h}\right) \left(\frac{12^3 \text{ pulg}^3}{1 \text{ pie}^3}\right) \left(\frac{2,54^3 \text{ cm}^3}{1 \text{ pulg}^3}\right) \left(\frac{1 \text{ m}^3}{(10^2)^3 \text{ cm}^3}\right) \left(\frac{1600 \text{ kg}}{\text{m}^3}\right) (15 h)}{0,45} +$$

$$+ \frac{\left(\frac{0,01 \text{ pie}^3}{s}\right) \left(\frac{86400 s}{1 d}\right) \left(\frac{365 d}{1 \text{ año}}\right) \left(\frac{28,32 L}{1 \text{ pie}^3}\right) \left(\frac{300 \text{ mg CaCO}_3 \text{ alc.}}{L}\right) \left(\frac{1 \text{ kg}}{10^6 \text{ mg}}\right) (25 \text{ año})}{0,90}$$

$$M = 128,793 \text{ kg} \times \left(\frac{2,2 \text{ lbs}}{1 \text{ kg}}\right) \left(\frac{1 \text{ t}}{2000 \text{ lbs}}\right) = 142 \text{ t caliza}$$

Skousen *et al.* (1994) también plantea el diseño de estos sistemas considerando un tiempo de permanencia de 12 horas y propone una expresión para calcular la cantidad de caliza total (Mt) que se emplearía en un ALD.

$$Mt (t) = (Q \times Ac \times 0,0022 \times T) / (z \times Se)$$

donde:

Q = Caudal (gpm)

Ac = Acidez del efluente (mg/l)

T = Período de vida del ALD (años)

z = Calcio contenido en la caliza (%)

Se = Disolución esperada de la caliza (%)

0,0022 = Factor de conversión del caudal y acidez a toneladas por año (t/a)

Considerando que 1 t de caliza (tamaño entre 4 y 10 cm) ocupa un volumen de 0,4 m³ llega a determinar el tamaño de la celda del sistema ALD (largo, ancho y profundidad).

Otra forma de estimar la caliza requerida para la construcción de un ALD es la estimación directa, ejemplo, calcular la caliza necesaria de un ALD para neutralizar durante 20 años un drenaje ácido cuyo caudal es de 500 mg/litro, la caliza a emplear tiene un contenido de Ca de 90% y el sistema esta diseñado para un ratio de disolución del 75%.

$$M = \left(\frac{500 \text{ mg}}{\text{litro}} \right) \left(\frac{28,32 \text{ l}}{1 \text{ pie}^3} \right) \left(\frac{1 \text{ g}}{10^3 \text{ mg}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol CaCO}_3}{100 \text{ g}} \right) \left(\frac{Q \text{ pie}^3}{1 \text{ s}} \right) \left(\frac{86400 \text{ s}}{1 \text{ día}} \right) \left(\frac{365 \text{ día}}{1 \text{ año}} \right) \\ \times \left(\frac{1 \text{ kg}}{10^3 \text{ g}} \right) \left(\frac{2,2 \text{ lbs}}{1 \text{ kg}} \right) \left(\frac{1 \text{ t}}{2000 \text{ lbs}} \right) = 4,9 \text{ t caliza / año}$$

$$M = (4,9 \text{ t caliza/año}) \times 20 \text{ años} = 98 \text{ t caliza}$$

$$M = (98 \text{ t} / 0,9 \times 0,75) = 145,2 \text{ t CaCO}_3$$

10.1.4. Canal o drenaje óxico calizo (OLC ó OLD).

Es un canal cuyo lecho esta relleno de caliza por el que fluye el agua a tratar (Fig. 71), cuyo objetivo es incrementar el pH y la alcalinidad para disminuir la acidez. El elevado contenido de oxígeno, produce la oxidación e hidrólisis del Fe y Al disueltos, que precipitan como oxihidróxidos. Su diseño esta en función del tiempo de retención (tr) y caudal a tratar (Q):

$$M_s = Q[(t_l \cdot C/x) + (tr \cdot D/n)]$$

donde:

M_s = cantidad de caliza requerida

t_l = vida del dispositivo

C = alcalinidad deseada en el efluente

x = pureza de la caliza (moles de carbonato)

D = densidad de partícula

n = porosidad del medio.



Figura 71. Circulación del agua a través de un canal revertido de caliza y construido en una escombrera restaurada.

10.1.5. Sistema de producción sucesiva de alcalinidad (SAPS).

Este sistema de tratamiento de aguas ácidas de mina fue desarrollado por Kepler y McCleary (1994) para solucionar el problema de la gran superficie que requieren los humedales anaerobios y la precipitación de los hidróxidos de Fe y Al en los sistemas ALD. Por tanto, en un SAPS se buscan los objetivos de una balsa orgánica (reducción del sulfato y retención metálica) y un ALD (incrementar la alcalinidad).

Un SAPS consiste en un estanque en cuyo interior se depositan bajo agua dos substratos, uno de material alcalino y otro de compuestos orgánicos, que están en una profundidad de entre 1 y 3 m, y que es drenado por la parte inferior mediante un conjunto de tubos (Fig. 72). El substrato inferior es de caliza (0,5 a 1 m de espesor) y sirve para neutralizar el pH del influente. La capa superior es de material orgánico (0,1 a 0,5 m de espesor) y en ella se elimina el oxígeno disuelto del agua, se reduce el sulfato y se transforma el Fe^{3+} en Fe^{2+} , evitándose la precipitación del hidróxido de Fe^{3+} sobre la capa de caliza (Skousen *et al.*, 1998; USEPA, 2000).

Para optimizar la reducción del sulfato y el incremento del pH en el sistema, el agua que entra por la parte superior se embalsa para conseguir condiciones de anoxia en las capas inferiores, y se fuerza a un flujo vertical a través de las capas de materia orgánica y caliza, para finalmente drenarla desde la base y conducirla generalmente a una balsa de precipitados.

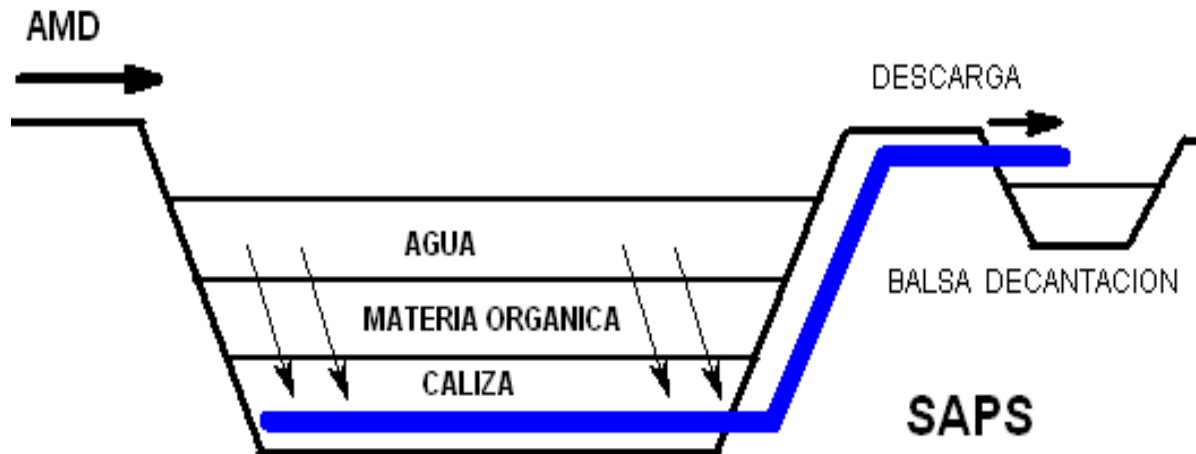


Figura 72. Disposición de los substratos y dirección del flujo de agua.

En el dimensionamiento de un SAPS se pueden seguir dos criterios (Watzlaf e Hyman, 1995; Skousen *et al.*, 1998): uno basado en el tiempo de retención en el dispositivo por unas 12 a 15 horas, considerando un tamaño aproximado de los trozos de caliza de 6 a 15 cm.

$$\text{Volumen (m}^3\text{)} = \text{Caudal (l/h)} \times 12 \text{ h} / \text{Volumen de poros (0,3 a 0,5)}$$

Otro, en función a eliminación teórica de la acidez equivalente de CaCO_3 por metro cuadrado y día, que a su vez permite determinar la superficie del SAPS.

Eliminación de acidez: 30-50 g /m².día.

Superficie (m²) = (g acidez/día) / 30-50 g /m².día.

10.1.6. Metodología de sistemas de tratamientos pasivos.

Por lo general, el tratamiento de aguas ácidas de mina de flujo superficial se basa en procesos físicos, químicos y biológicos que tienen lugar en los humedales o ciénagas naturales (*Wetlands*), en donde se promueve la formación de especies insolubles que precipiten como oxihidróxidos y se favorece la neutralización del agua. Para ello, se recurre al uso de material alcalino para neutralizar la acidez, al empleo plantas (*Typha*) que promueven el intercambio iónico y la captura de metales como nutrientes, y, de bacterias para catalizar las reacciones y acelerar los procesos que forman precipitados.

A partir principalmente de las propuestas de Skousen *et al.* (1994 y 1998), Watzlaf e Hyman (1995) y Hedin (1997), se ha elaborado un diagrama de flujo (Fig. 73) que permite seleccionar el tipo y/o la secuencia de tratamientos pasivos más adecuados en función de las características químicas del drenaje de mina a tratar.

En la práctica existe cierto solapamiento de los rangos de aplicación de cada tratamiento pasivo y generalmente se requiere el empleo combinado de dos o más métodos para tratar un determinado tipo de agua.

En general los humedales aerobios pueden tratar aguas con alcalinidad neta, los drenajes anóxicos calizos tratan aguas con bajo contenido en Al, Fe^{3+} y oxígeno disuelto, y los humedales anaerobios (balsas orgánicas) y SAPS pueden tratar aguas con acidez neta y elevadas concentraciones de Al, Fe^{3+} y oxígeno disuelto.

Los drenajes de mina tipificados como netamente alcalinos se tratan directamente en un humedal aerobio al no ser necesario incrementar su alcalinidad. Las aguas netamente ácidas con oxígeno disuelto alto (>5 mg/l) y contenido en Fe^{3+} y Al superiores a 1 mg/l se tratan directamente en una balsa orgánica o en un SAPS seguido de un humedal aerobio.

Las aguas netamente ácidas con oxígeno disuelto por debajo de 2 mg/l, bajos contenidos de Fe^{3+} y Al (< 1 mg/l) y con cantidades de Fe^{3+} inferiores al 10% del hierro total, se tratan en primer lugar en un drenaje anóxico calizo (ALD), seguido a continuación, en función de su acidez, con un humedal aerobio si ésta es baja (<300 mg/l), o con una balsa orgánica si su acidez supera los 300 mg/l.

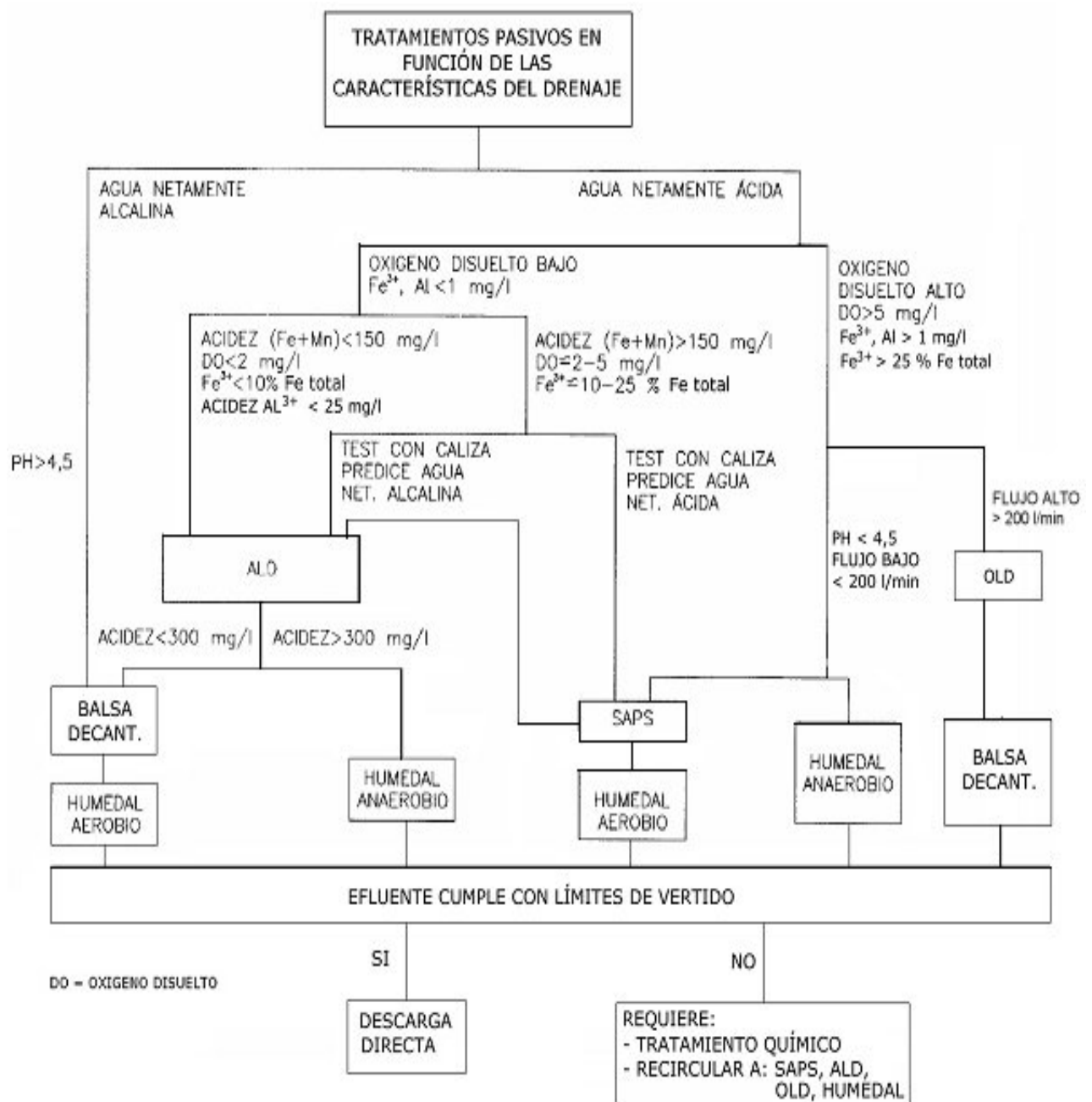


Figura 73. Sistemas de tratamientos pasivos en función de las características del drenaje de mina.

En las figuras 74 y 75 se presentan otras secuencias metodológicas para la selección de los dispositivos de tratamiento pasivo.

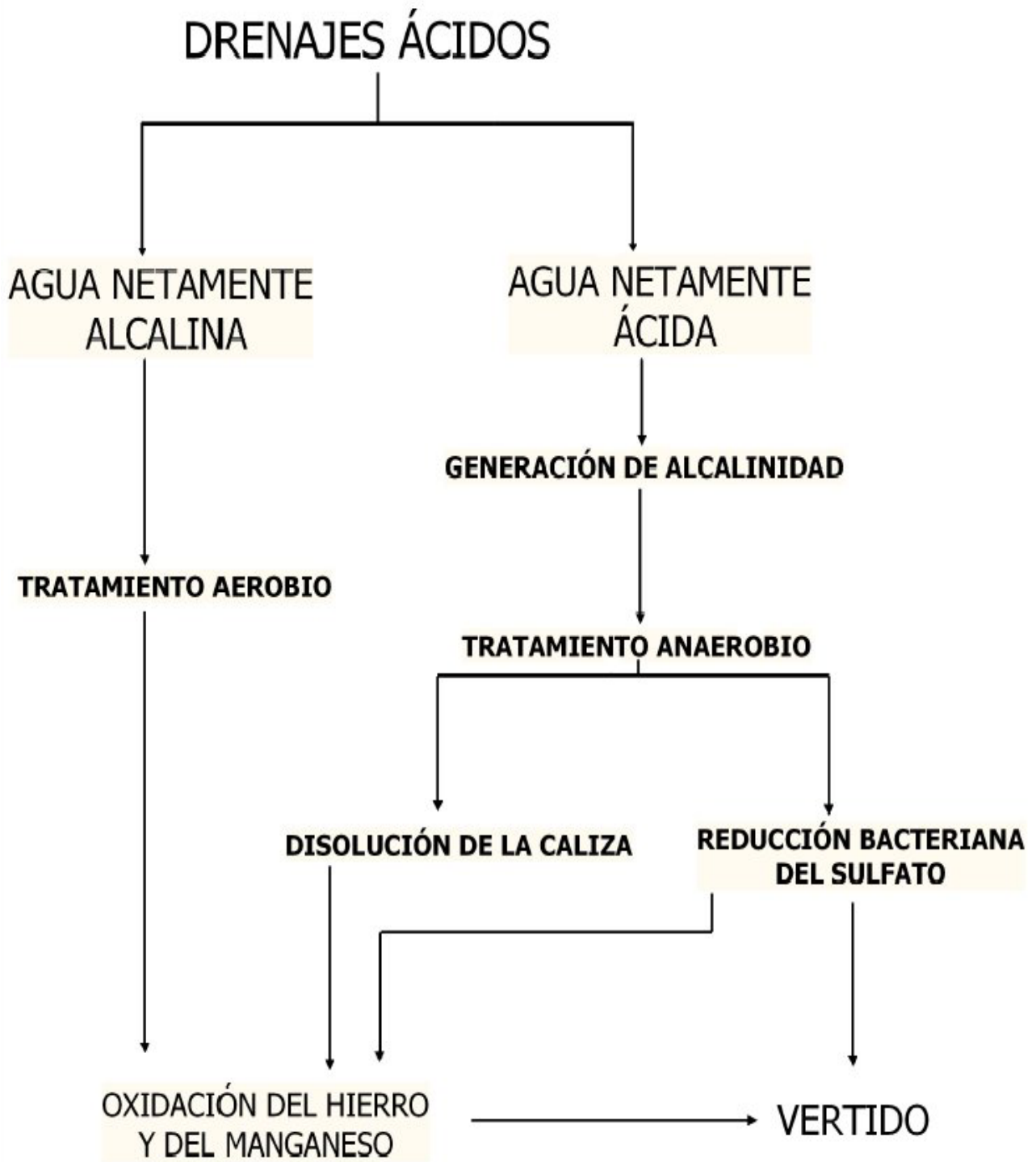


Figura 74. Secuencia de tratamiento de aguas ácidas en función a contenido de alcalinidad y acidez.

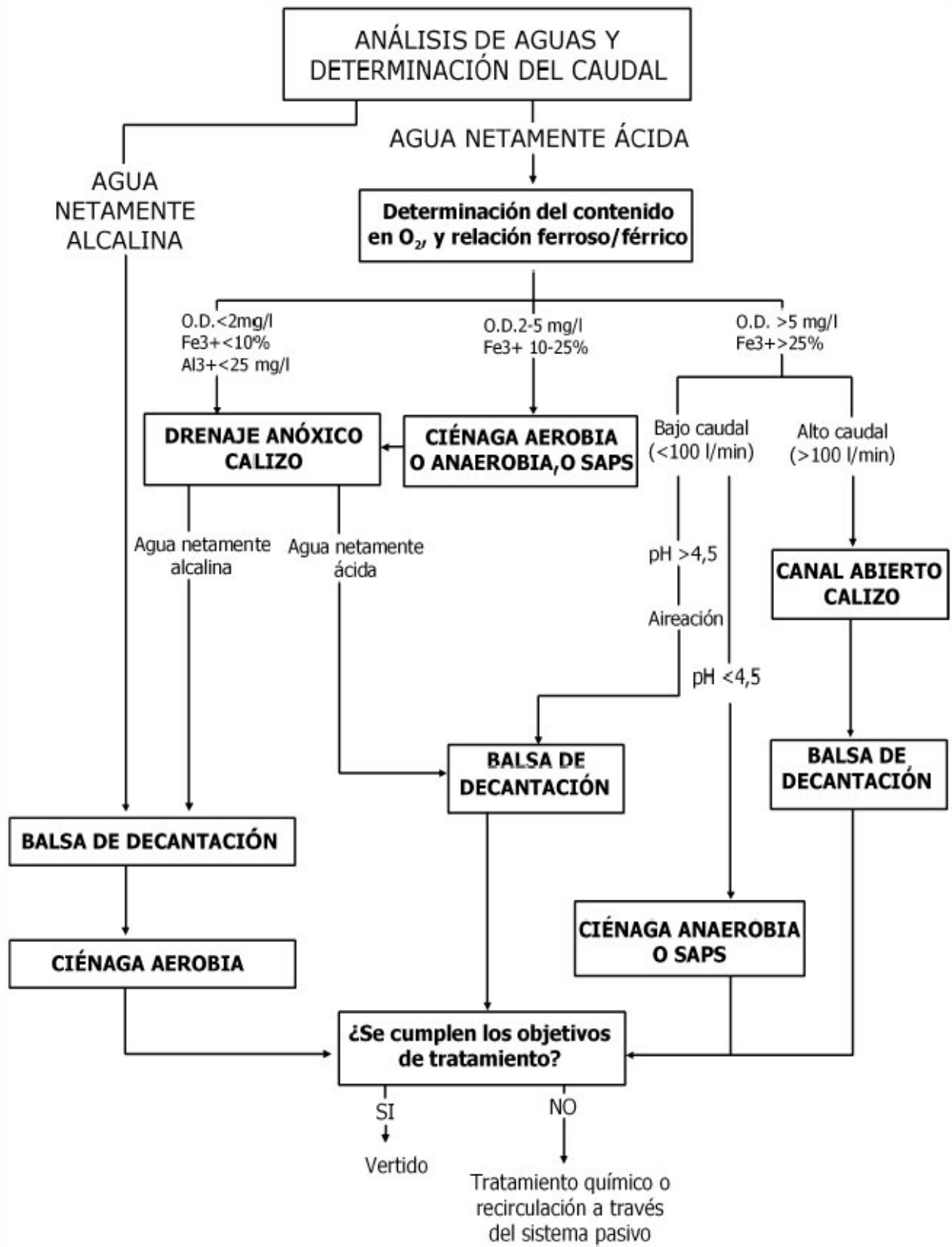


Figura 75. Tratamiento de aguas ácidas en dispositivos pasivos.

10.2. Tratamiento de aguas de mina de flujos subterráneos.

10.2.1. Barreras reactivas permeables (PRB).

Cuando las aguas ácidas de mina se manifiestan como un flujo subterráneo, el dispositivo de tratamiento se configura como una pantalla permeable y reactiva dispuesta perpendicularmente a la dirección del flujo.

Como cualquier otro tratamiento pasivo su objetivo es reducir la cantidad de sólidos disueltos (sulfatos y metales principalmente) e incrementar el pH. Su construcción consiste en hacer una zanja transversal al flujo, la cual se rellena con diversos tipos de materiales reactivos (caliza, materia orgánica, limaduras de Fe, etc.). Así, los procesos depuradores en el interior de la barrera son la reducción bacteriana de los sulfatos, la retención de los metales precipitando como sulfuros, y el incremento del pH principalmente por disolución de la caliza.

Entre los materiales reactivos más corrientes que pueden emplearse están el hierro, la caliza y el carbono, activado o no. Los materiales reactivos se mezclan con arena para facilitar que el agua fluya a través de la barrera, en lugar de alrededor de ella. En algunos sitios, la barrera es parte de un embudo que dirige las aguas subterráneas contaminadas hacia la parte reactiva de la pared, disposición que recibe en inglés el nombre de *"funnel and gate"* (Fig. 76). La zanja o el embudo relleno se cubren con tierra, por lo que no resulta visible en la superficie.

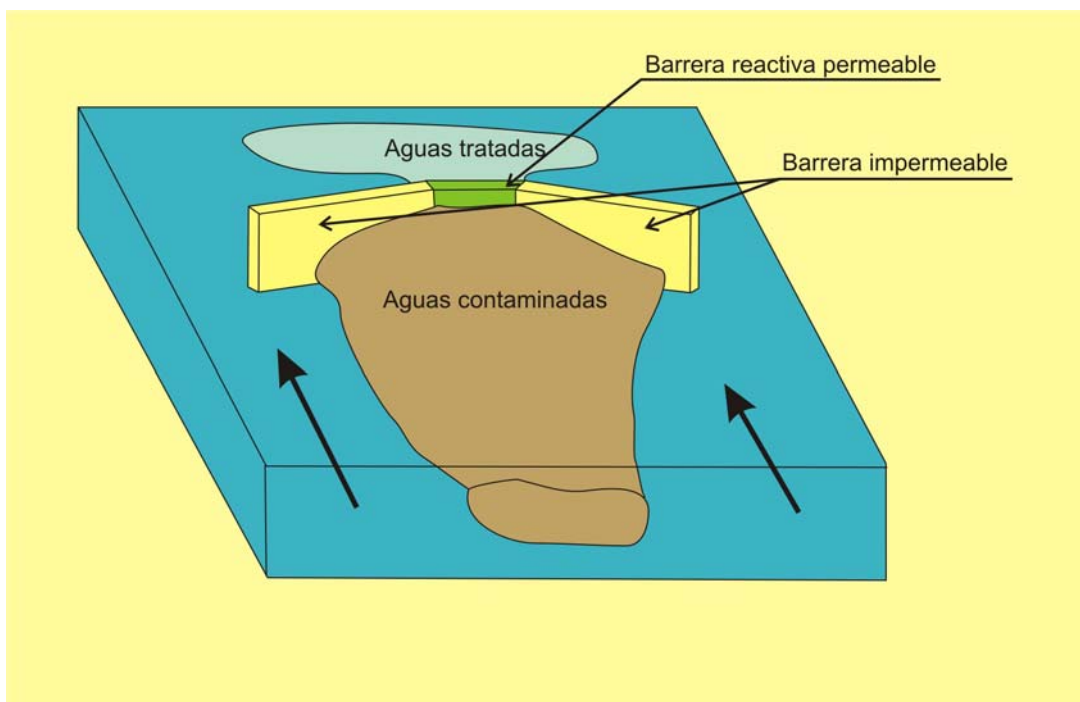


Figura 76. Sistema de una barrera reactiva permeable.

El relleno reactivo de la barrera es más poroso y de menor densidad que el suelo circundante, facilitando de esta forma que el agua fluya a través de ella y entre en contacto con las condiciones oxidantes o reductoras del sistema, favoreciendo en algunos casos la precipitación de metales y otras sustancias contaminantes, y en otros la retención por adherencia en el sistema. Cada tipo de relleno actúa por medio de procesos

químicos diferentes, en función a la forma de interactuar con los flujos de aguas contaminadas las barreras se pueden agrupar en tres tipos: adsorción, precipitación y degradación (Fig. 77).

Las *barreras de adsorción* contienen materiales adsorbentes como ceolita o carbón activado, que retiran los contaminantes de las aguas subterráneas sin que sufran ningún cambio, quedando los elementos contaminantes retenidos físicamente en la superficie de los materiales de la barrera (Fig. 77.a). En cambio las *barreras de precipitación* llevan materiales como caliza y otros que reaccionan con los contaminantes disueltos en las aguas que pasan por la barrera, los precipitan como sólidos insolubles y quedan atrapados dentro del dispositivo (Fig. 77.b). Respecto a las *barreras de degradación*, estas causan reacciones que descomponen o degradan los contaminantes del agua y los convierten en sustancias inocuas que fluyen a través de la barrera, en este caso se pueden emplear materiales como gránulos de hierro que degrada ciertos compuestos orgánicos volátiles, o nutrientes y fuentes de oxígeno que estimulan la actividad de microorganismos que se encargan de la biodegradación de los contaminantes (Fig. 77.c).

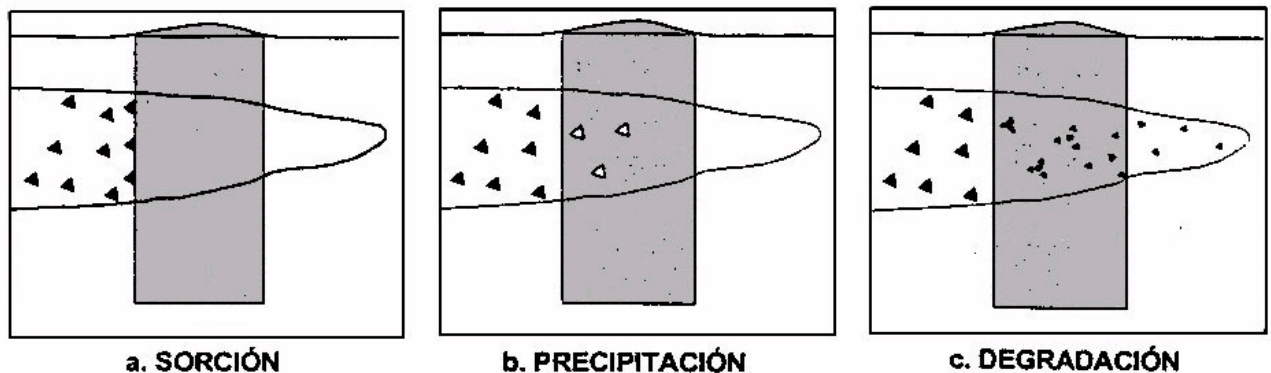


Figura 77. Tipos de barreras reactivas permeables

10.3. Tratamiento de lagos mineros ácidos.

La inundación de cortas una vez finalizado el ciclo productivo de la mina es una práctica habitual para el control de la estabilidad física y química de la instalación minera. Para lograr este objetivo se recurre al tratamiento de las aguas por métodos pasivos o químicos.

Aunque los reactivos utilizados en sistemas pasivos son distintos de los que se usan en sistemas activos, los principios de tratamiento en ambos tipos de sistema son bastante parecidos. Se reconocen varios enfoques distintos para convertir metales en formas menos móviles.

10.3.1. Neutralización con álcalis.

En el caso de los sistemas de neutralización de las aguas de las cortas inundadas se realiza por adición de materiales alcalinos, que va desde una aplicación directa de lechadas de cal en la superficie de la lámina de agua hasta el empleo de circuitos cerrados de bombeo a una planta de neutralización (Fig. 78).

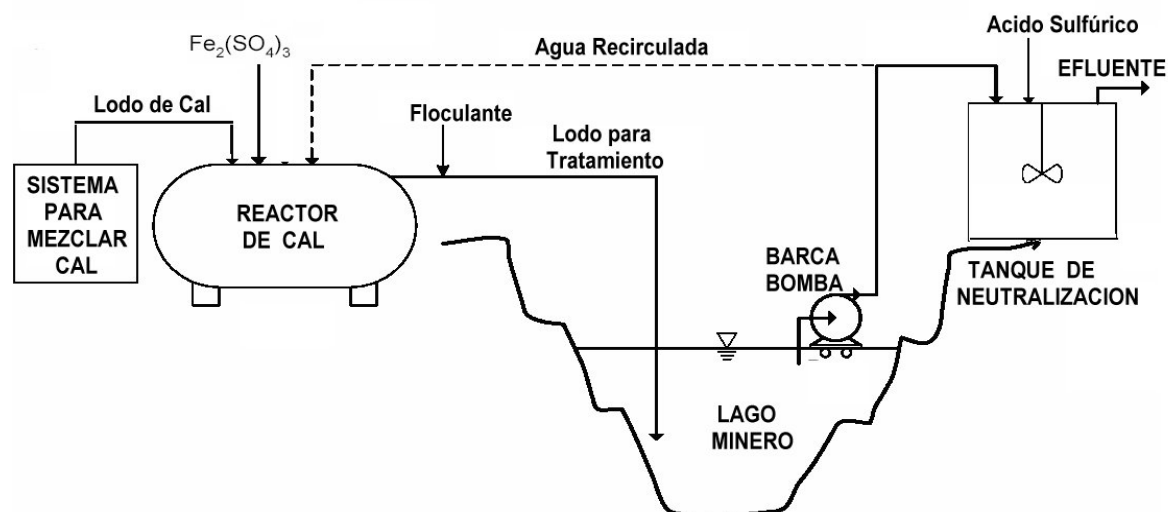
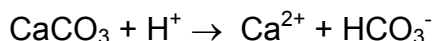


Figura 78. Tratamiento de las aguas del lago minero por neutralización con cal.

Las etapas que comprende este sistema de tratamiento son las siguientes:

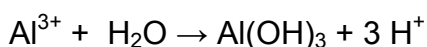
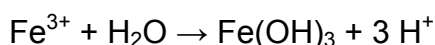
A. Disolución de carbonatos.

Los carbonatos tales como calcita y dolomita brindan un amortiguamiento fuerte a la acidificación de suelos y aguas en zonas mineras.



B. Precipitación de hidróxidos.

Casi todos los metales ecotóxicos son susceptibles de formar sólidos hidróxidos ($\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, etc.). La reacciones típicas de precipitación de estos hidróxidos son las siguientes:



Estas reacciones producen acidez, ya que liberan tres protones (H^+) por cada mol de metal hidrolizado. Esta acidez precisa neutralización en el proceso de tratamiento global y generalmente esta demanda de agentes neutralizantes es mucho más grande que la demanda ejercida por el pH del agua.

Aunque la precipitación de hidróxidos se practica para remover los metales ecotóxicos en solución, los hidróxidos mismos tienen propiedades muy favorables a la sorción de otros contaminantes. Por ejemplo, la co-precipitación del arsénico junto con la precipitación del $\text{Fe}(\text{OH})_3$, por tanto, se puede afirmar que este proceso de precipitación de hidróxidos tiene ventajas añadidas además de los de la precipitación misma.

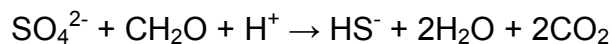
En el caso del aluminio, debido a que solamente tiene un estado de oxidación en los sistemas acuáticos (+3), sus concentraciones en las aguas de mina están influenciadas principalmente por la solubilidad del $\text{Al}(\text{OH})_3$. A niveles de pH entre 5 y 8, el $\text{Al}(\text{OH})_3$ es

altamente insoluble y las concentraciones de Al disuelto son normalmente inferiores a 1 mg/l. A valores de pH inferiores a 4, el $\text{Al}(\text{OH})_3$ es altamente soluble y son posibles concentraciones de Al disuelto mucho más altas de 2mg/l.

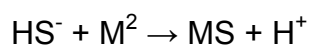
El paso del agua de mina a través de ambientes altamente oxidados o altamente reducidos no tiene efecto sobre las concentraciones de Al a menos que el pH también cambie. Sin embargo, cuando el pH del agua de mina decrece (debido a la oxidación e hidrólisis del hierro), las concentraciones de Al pueden aumentar debido a la disolución de arcillas (aluminio-silicatos) por el agua ácida. Cuando el agua ácida de mina pasa a través de ambientes anaerobios, el aumento de pH que puede resultar de la disolución de carbonatos o actividad microbiana puede causar la precipitación del Al.

C. Reducción bacteriana de sulfatos y precipitación de sulfuros.

Las aguas ácidas de mina contienen concentraciones muy altas de sulfato (SO_4^{2-}), que pueden ser catalizadas a sulfuros por varios géneros de bacterias sulfatoreductoras, mediante la siguiente reacción:



Donde CH_2O representa una fuente de carbono. Una vez que existen iones de HS^- en solución, los metales divalentes podrían reaccionar y precipitarse como sulfuros minerales, según:



Donde M^{2+} representa Fe^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , etc. En las dos reacciones anteriores se consume y libera un protón, por lo que se puede conjeturar que el proceso de reducción bacteriana de sulfatos no alterará el pH del agua. Sin embargo, siempre se ve un aumento considerable de pH por medio de estas reacciones, debido a que la cantidad de SO_4^{2-} que se reduce es siempre mucho mayor que la cantidad de MS que se precipita.

Además, el CO_2 liberado se convierte en HCO_3^- (una fuente importante de alcalinidad) una vez que el pH sobrepasa 4,5. Es importante tener en cuenta que los minerales sulfurosos formados por estas reacciones son estables solamente en condiciones reducidas, y por eso es aconsejable usar reducción bacteriana cuando se sabe que se mantendrán estas condiciones indefinidamente.

10.3.2. Bioprocesos anaerobios.

En el caso de cortas o tajos inundados con aguas ácidas y alto contenido de metales, se están empleando con éxito bioprocesos anaeróbicos mediante el uso de bacterias reductoras de sulfato (BRS) que fijan su hábitat en medios ácidos. Estas bacterias en la búsqueda de fuentes de energía y carbono para su desarrollo promueven la producción biológica de sulfuro de hidrogeno y la precipitación de sulfuros metálicos (Fig. 79), por lo que, el proceso de tratamiento se inicia con la preparación de las condiciones idóneas para el crecimiento de estos microorganismos, para ello se recurre a la introducción de nutrientes (glucosa) y paja al agua para el crecimiento de algas y se genere materia orgánica en el lago. Cuando el pH del agua es muy ácido (pH 2 a 4) requiere un

tratamiento previo mediante a adición de material alcalino para neutralizar la excesiva acidez del medio. Para grandes volúmenes de agua como los que hay en los lagos mineros, éstos procesos presentan mayores ventajas comparadas con los procesos químicos y sistemas pasivos de tratamiento, llegando a alcanzar importantes grados de eficiencias en la eliminación de iones Cd(II), Cr(II), Cu(II), Fe(II), Fe (III), Mn(II), Ni(II), Pb(II) y Zn(II) a unos costos inferiores respecto a otros procesos.

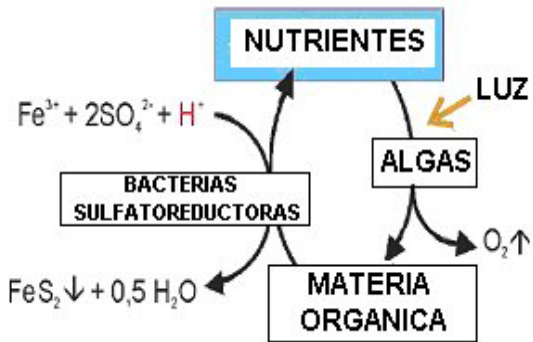


Figura 79. Biotratamiento de aguas ácidas en lagos mineros (pit lake).

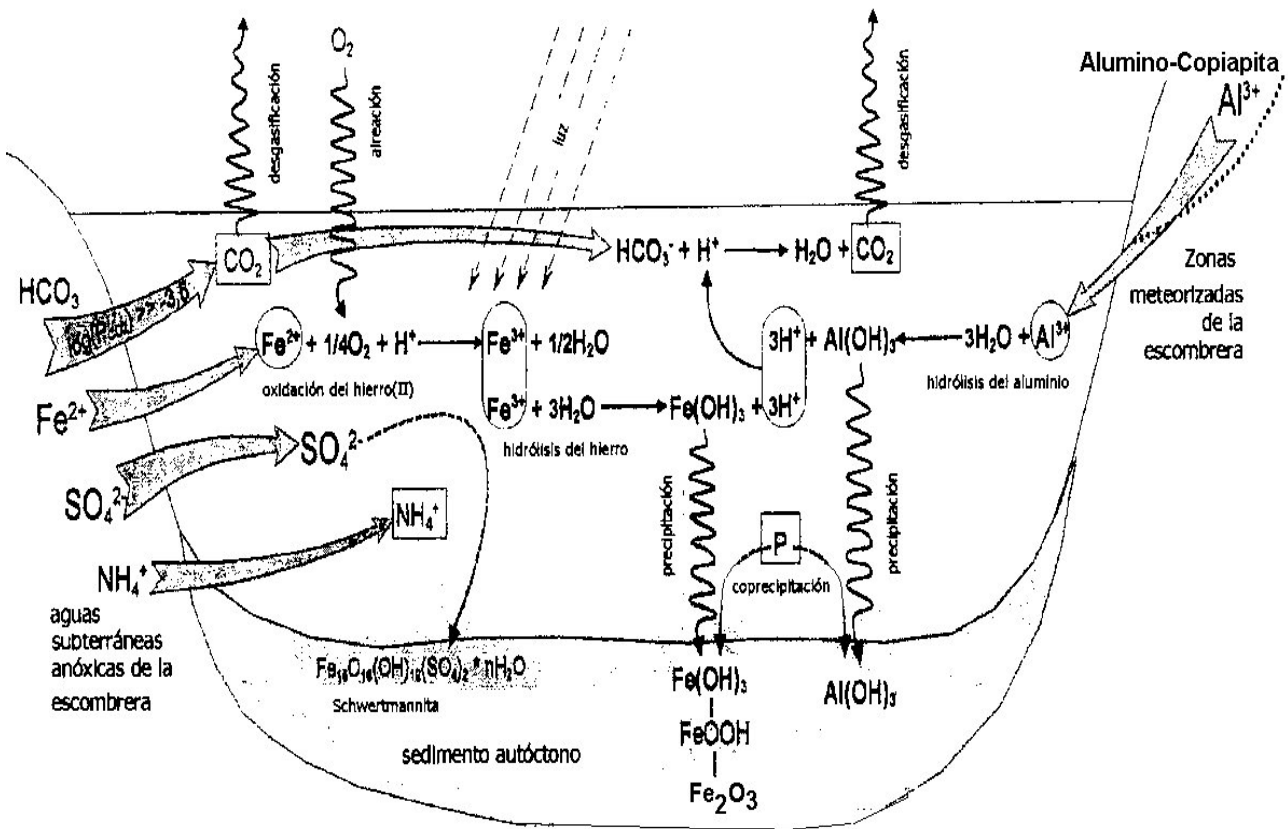


Figura 80. Procesos de neutralización, precipitación y acidificación en lagos mineros.

11. BIBLIOGRAFÍA

Achterberg, E., Herzl, V., Braungardt, C. y Millward, G. 2003. Metal behaviour in an estuary polluted by acid mine drainage: the role of particulate matter. *Environmental Pollution*, 121, 283-292.

Aduvire, O. y Aduvire, H. 2005. Aguas ácidas de mina: caracterización, mineralogía y microbiología. *Revista INGEOPRES* 141. Madrid (España). 52-62.

Aduvire, H., López-Jimeno, C. y Aduvire, O. 2000. Inventario y evaluación del riesgo por ordenador durante la clausura de minas abandonadas. *Industria y Minería*, 341, pp. 37-42.

Aduvire, O., López-Jimeno, C. y Aduvire, H. 1997. Evaluación del impacto ambiental en la minería (Parte 1). *Latinominería*, 23, pp. 59-64.

Aduvire, O., López-Jimeno, C. y Aduvire, H. 1997. Evaluación del impacto ambiental en la minería (Parte 2). *Latinominería*, 26, pp. 59-70.

Aduvire, H., López Jimeno, C. y Aduvire, O. 1999. Inventory and risk assessment using a Pc during closure procedure of abandoned mines. *Mine, Water & Environment Congress*. Sevilla (España), 13 pp.

López, E., Aduvire, O. y Baretino, D. 2002. Tratamientos pasivos de drenajes ácidos de mina: estado actual y perspectivas de futuro. *Boletín Geológico y Minero*, 113 (1), pp. 1-19.

Aduvire, O. y Aduvire, H. 2005. Treatment of acid mine drainage with ecological technology. I Congreso internacional de Gestión ambiental y sociedad. Tacna (Perú), 7-10 diciembre.

Fdez.-Canteli, P., Arranz, J. y Aduvire, O. 2003. Abandoned mines Spain: environmental, technical and legal needs. *ECl International Conference on Green Brownfields II*. Dresden (Germany), 15-19 junio.

Sánchez, J., López, E., Santofimia, E., Aduvire, O., Reyes, J. Baretino, D. 2005. Acid mine drainage in the Iberian pyrite belt (Odiel river, Spain): geochemistry, mineralogy and environmental implications. *Applied Geochemistry*, 20, pp. 1320-1356.

Alpers, C., Hunerlach, M., Hamlin, S. y Zierenberg, R. 2003. Reconnaissance of acid drainage sources and preliminary evaluation of remedial alternatives at the Copper Bluff mine, Hoopa Valley Reservation, California. *U.S. Geological Survey*. California, USA. 63pp.

Amaral, L., Amils, R., Gómez, F., Keenan, B. y Sogin, M. 2001. Eukaryotic diversity in an acidic, metal-rich environment: Spain's Tinto River. *General Meeting of the NASA. Astrobiology Institute*, "Current Earth Environments as Analogues for Extraterrestrial Environments". Washington D.C. 118-119.

ASTM 2000. Estándar Guide for Selection of Sampling Equipment for Waste and Contaminated Media Data Collection Activities. *ASTM International*, PA, USA. 27pp.

Bacelar-Nicolau, P. y Johnson, B. 1999. Leaching of pyrite by acidophilic heterotrophic iron-oxidizing bacteria in pure and mixed cultures. *Applied and Environmental Microbiology*, 65 (2), 585-590.

Bachmann, T., Friese, K. y Zachmann, D. 2001. Redox and pH conditions in the water column and in the sediments of acid mining lake. *Journal of Geochemical exploration*, 73, 75-86.

- Baker, B., Hugenholtz, P., Dawson, S. y Banfield, J. 2003. Extremy acidophilic protists from acid mine drainage host Rickettsiales-lineage endosymbionts that have intervening sequences in their 16S rRNA genes. *Applied and Environmental Microbiology*, 69 (9), 5512-5518.
- Ball, B. y Brix, K. 2000. Passive treatment of metalloids associated with acid rock drainage. *Parametrix, Inc.*, Washington, USA. 19pp.
- Ball, J., Nordstrom, K., McCleskey, B. y Bangthanh, B. 1999. A new method for the direct determination of dissolved Fe(III) concentration in acid mine drainage. *Technical Meeting Charleston South Carolina*. Contamination from hard-rock mining, waste-resources, USA. Volume 1, Seccion D. 297-304.
- Bauer, A. 2000. Reclamation planning of pits and quarries. *American Society of Landscape Architects. ASLA-LATIS*. Washington, DC.USA. 40 pp.
- Bender, J. y Phillips, P. 1996. Biotratamiento de desagues de mina. *Mining*, Abril, 31-33.
- Benner, S., Gould, W. y Blowes, D. 2000. Microbial populations associated with the generation and treatment of acid mine drainage. *Chemical Geology*, 169, 435-448.
- Berghorn, G. y Hunzeker, G. 2001. Passive treatment alternatives for remediating abandoned mine drainage. En: John Wiley & Sons. Inc. (ed.), *Remediation/Summer*. USA. 111-127.
- Berglund, S., Malmstrom, M., Jarsjo, J. y Destouni, G. 2003. Effects of spatially variable flow on the attenuation of acid mine drainage in groundwater. *Mining and the Environment Conference, Sudbury '03*, Ontario, Canada. 10pp.
- Bierens de Haan, S. 1991. A review of the rate of pyrite oxidation in aqueous systems at low temperature. *Earth-Science Reviews*, 31, 1-10.
- Biglari, M., Krpan, N., Scharer, J. y Nicholson, R. 2003. Development of a kinetic model for biotic oxidation of pyrite/pyrrhotite on rocks surface. *Mining and the Environment Conference, Sudbury '03*, Ontario, Canada. 8pp.
- Blight, K. y Ralph, D. 2004. Effect of ionic strength on iron oxidation with batch cultures of chemolithotrophic bacteria. *Hydrometallurgy*, 73, 325-334.
- Bond, P., Smriga, S. y Banfield, J. 2000. Phylogeny of microorganisms populating a thick, subaerial, predominantly lithotrophic biofilm at an extreme acid mine drainage site. *Applied and Environmental Microbiology*, 66 (9), 3842-3849.
- Bond, P., Druschel, G. y Banfield, J. 2000. Comparison of acid mine drainage microbial communities in physically and geochemically distinct ecosystems. *Applied and Environmental Microbiology*, 66 (11), 4962-4971.
- Bowell, R.J., Rees, S.B. y Parshley, J.V. 2000. Geochemical predictions of metal leaching and generation: geologic controls and baseline assessment. En: Cluer, J., Price, J., Struhsacker, E., Hardyman, R. y Morris, C. (eds), *Geology and ore deposits, Geological Society of Nevada Symposium Proceeding*, Reno, USA. 799-823.
- Bowell, R.J. y Parshley, J.V. 2005. Control of pit-lake water chemistry by secondary minerals, Summer Camp Pit, Getchell mine, Nevada. *Chemical Geology*, 215, 373-385.
- Brake, S., Connors, K. y Romberger, S. 2001. A river runs through it: impact of acid mine drainage on the geochemistry of West Little Sugar Creek pre-and post-reclamation at the Green Valley Coal Mine, Indiana, USA. *Environmental Geology*, 40, 1471-1481.

- Bratcova, S., Groudev, S. y Georgiev, P. 2002. The effect of some essential environmental factors on the microbial dissimilatory sulphate reduction. *Annual of the University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski"*, Volume 44-45, Part II, Sofia, Bulgaria. 123-127.
- Brandl, H. 2001. Microbial leaching of metals. En: *Microbial Diversity in Bioleaching Environments*. Zurich, Switzerland, 192-206.
- Brewis, T. 1996. Extracción de metales por oxidación bacteriana. *Mining*, Abril, 35-41.
- Brierley, J.A. y Brierley, C.L. 2001. Present and future comercial applications of biohydrometallurgy. *Hydrometallurgy*, 59, 233-239.
- Bridge, T. y Johnson, B. 2000. Reductive dissolution of iron minerlas by *Acidophilium* SJH. *Microbiology Journal*, 17, 193-206.
- Brown, M., Cusworth, J., Atkinson, K. y Barley, B. 2003. Passive minewater treatment practical implications. *Mining Environmental Management*, 11 (3), 13-16.
- Bruschke, K., Plebow, A. y Heinrichs, H. 2002. Speciation of solutes in drainage and pore waters of two former lignite mines (Germany). *Water, Air, and Soil Pollutions: FOCUS*, 2, 27-36.
- Brugam, R. y Stahl, J. 2000. The potential of organic matter additions for neutralizing surface mine lakes. *Transactions of the Illinois State Academy Science. USA*. Vol. 96, Nº 2, 127-144.
- Bunce, N., Chartrad, M. y Keech, P. 2001. Electrochemical treatment of acidic aqueous ferrous sulfate and copper sulfate as models for acid mine drainage. *Water Research*. 35(18), 4410-4416.
- Burke, S. y Banwart, S. 2002. A geochemical model for removal of iron(II)(aq) from mine water discharges. *Applied Geochemistry*, 17, 431-443.
- Cameron, K., Madramootoo, C., Crolla, A. y Kinsley, C. 2003. Pollutant removal from municipal sewage lagoon effluents with a free-surface wetland. *Water Research*, 37, 2803-2812.
- Casiot, C., Bruneel, O., Personné, J.C., Leblanc, M. y Elbaz-Poulichet, F. 2004. Arsenic oxidation and bioaccumulation by the acidophilic protozoan, *Euglena mutabilis*, in acid mine drainage (Carnoules, France). *Science of the Total Environment*, 320, 259-267.
- Casiot, C., Leblanc, M., Bruneel, O., Personné, J.C., Koffi, K. y Elbaz-Poulichet, F. 2003. Geochemical processes controlling the formation of As rich waters within a tailings impoundment (Carnoules, France). *Aquatic Geochemistry*, 9, 273-290.
- Casiot, C., Morin, G., Juillot, F., Bruneel, O., Personné, J.C., Leblanc, M., Duquesne, K., Bonnefoy, V. y Elbaz-Poulichet, F. 2003. Bacterial immobilization and oxidation of arsenic in acid mine drainage (Carnoules creek, France). *Water Research*, 37, 2929-2936.
- Chabbi, A., Kusel, K. y Trinkwalter, T. 2002. Microbial interactions in the rhizosphere of bulbous rush colonizing acidic sediments. *17th World Congress of Soil Science*. Bangkok, Thailand, Symposium 06. Paper 475.1-6.
- Chang, I. Shin, P. y Kim, B. 2000. Biological treatment of acid mine drainage under sulphate-reducing condition with solid waste materials as substrate. *Water Research*, 34 (4), 1269-1277.
- Chevrel, S. 2003. General guidelines for modelling mining related pollution dissemination from EO and GIS data. General guidelines for rehabilitation and remediation. *Mineo-IST-CE*. Programme:

Assessing and monitoring the environmental impact of mining activities in Europa using advanced Earth Observation techniques. 40 pp.

Chopin, E., Black, S., Hodson, M., Coleman, M. y Alloway, B. 2003. A preliminary investigation into mining and smelting on trace element concentrations in the soils and vegetation around Tharsis, SW Spain. *Mineralogical Magazine*, 67 (2), 27-288.

Colorado Division of Minerals and Geology 2002. Best practices in abandoned mine land reclamation. *Department of Natural Resources. The State of Colorado*. USA. 42 pp.

Cravotta III, C., Brady, K., Rose, A. y Douds, J. 1999. Frequency distribution of the pH of coal mine drainage in Pennsylvania. *Technical Meeting Charleston South Carolina*. Contamination from hard-rock mining, waste-resources, USA. Volume 1, Seccion D. 313-325.

Cravotta III, C. 2003. Size and performance of anoxic limestone drains to neutralize acidic mine drainage. *Journal Environmental Quality*, 32 (4), 1277-1289.

Crundwell, F. 2003. How do bacteria interact with minerals?. *Hydrometallurgy*, 71, 75-81.

Cummings, D., March, A., Bostick, B., Spring, S., Caccavo, F., Fendorf, S. y Rosenzweig, R. 2000. Evidence for microbial Fe(III) reduction in anoxic, mining-impacted lake sediments (Lake Coeur d'Alene, Idaho). *Applied and Environmental Microbiology*, 66(1), 154-162.

Davis, L., DuPoldt, C., Edwards, R., Garber, L., Isaacs, B., Lapp, J., Murphy, T., Rider, G., Sayers, M. y Webster, H. 1999. A Handbook of constructed wetlands. Guide to creating wetland for coal mine drainage. Volume 4, Mid-Atlantic Region. United States.

Demchak, J., Skousen, J. y McDonald, M. 2004. Longevity of acid discharges from underground mines located above the regional water table. *Journal Environmental Quality*, 33 (2), 656-668.

Dempsey, B. Roscoe, H., Ames, R., Hedin, R. y Jeon, B. 2001. Ferrous oxidation chemistry in passive abiotic systems for the treatment of mine drainage. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 1, 81-88.

Dempsey, B. y Jeon, B. 2001. Characteristics of sludge produced from passive treatment of mine drainage. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 1, 89-94.

De, G.C., Oliver, D. y Pesic, B. 1997. Effect of heavy metals on the ferrous iron oxidizing ability of *Thiobacillus ferrooxidans*. *Hydrometallurgy*, 44, 53-63.

De Haan, S. 1991. A review of the rate pyrite oxidation in aqueous systems at low temperature. *Earth-Science Review*, 31, 1-10.

Diz, H. 1997. Chemical and biological treatment of acid mine drainage for the removal of heavy metals and acidity. *Virginia Polytechnic Intitute and State University*. Tesis Doctor of Philosophy. 89pp.

Dopson, M. y Lindstrom, E.B. 1999. Potential role of *Thiobacillus caldus* in arsenopyrite bioleaching. *Applied and Environmental Microbiology*, 65 (1), 36-40.

Dopson, M., Baker-Austin, C., Hind, A. y Bond, P. 2004. Characterization of ferropasma acidarmanus sp. nov., extreme acidophiles from acid mine drainage and industrial bioleaching environments. *Applied and Environmental Microbiology*, 70 (4), 2079-2088.

Drury, W. 2000. Modeling of sulfate reduction in anaerobic solid substrate bioreactors for mine drainage treatment. *Environmental Engineering Department, Montana Tech*. Butte, Montana. 15 pp.

- Duquesne, K., Lebrun, S., Casiot, C., Bruneel, O., Personné, J., Leblanc, M., Elbaz-Poulichet, F., Morin, G. y Bonnefoy, V. 2003. Immobilization of arsenite and ferric iron by *Acidithiobacillus ferrooxidans* and its relevance to acid mine drainage. *Applied and Environmental Microbiology*, 69(10), 6165-6173.
- Durkin, T. y Herrmann, J. 1994. Focusing on the problem of mining wastes: an introduction to acid mine drainage. *Seminar EPA "Managing Environmental Problems at Inactive and Abandoned Metals Mine Sites"*, Sacramento, CA. USA. 4 pp.
- Eastlick, K. 1999. A primer on constructed wetlands. Project Wetlands Wastewater Treatment for the Canadian Prairies. *Faculty of Environmental Design. The University of Calgary, Canada*. 128pp.
- Edwards, K., Schrenk, M., Hamers, R. y Banfield, J.F. 1998. Microbial oxidation of pyrite: experiments using microorganisms from an extreme acidic environment. *American Mineralogist*, 83, 1444-1453.
- Edwards, K., Goebel, B., Rodgers, T., Schrenk, M., Gihring, T., Cardona, M., Hu, B., McGuire, M., Hamers, R., Pace, N. y Banfield, J. 1999. Geomicrobiology of pyrite (FeS₂) dissolution: case study at Iron Mountain, California. *Geomicrobiology Journal*, 16, 155-179.
- Edwards, K., Gihring, T. y Banfield, J.F. 1999. Seasonal variations in microbial populations and environmental conditions in an extreme acid mine drainage environment. *Applied and Environmental Microbiology*, 65 (8), 3627-3632.
- Edwards, K., Bond, P., Gihring, T. y Banfield, J.F. 2000. An archaeal iron-oxidizing extreme acidophile important in acid mine drainage. *Science*, 287, 1796-1799.
- Edwards, K., Bond, P., Druschel, G., McGuire, M., Hamers, R. y Banfield, J. 2000. Geochemical and biological aspects of sulfide mineral dissolution: lessons from Iron Mountain, California. *Chemical Geology*, 169, 383-397.
- Edwards, K., Hu, B., Hamers, R. y Banfield, J. 2001. A new look at microbial leaching patterns on sulfide minerals. *Microbiology Ecology FEMS*, 34, 197-206.
- Eger, P. y Wagner, J. 2003. Wetland treatment systems how long will they really work?. *Mining and the Environment Conference*, Volume I, Session 6A, Sudbury, Ontario, Canada. 14pp.
- Ehrlich, H. 1997. Microbes and metals. *Applied Microbiology Biotechnology*, 48, 687-692.
- Ehrlich, H. 2001. Past, present and future of biohydrometallurgy. *Hydrometallurgy*, 59, 127-134.
- Emerson, D., Weiss, J. y Megonigal, J. 1999. Iron oxidizing bacteria are associated with ferric hydroxide precipitates (Fe-Planque) on the roots of wetland plants. *Applied and Environmental Microbiology*, 65(6), 2758-2761.
- Environment Australia. 1997. Managing sulphidic mine wastes and acid drainage. *Best Practice Environmental Management in Mining*, Australia. 15pp.
- Falco, L., Pogliani, C., Curutchet, G. y Donati, E. 2003. A comparison of bioleaching of covellite using pure cultures of *Acidithiobacillus ferrooxidans* and *Acidithiobacillus thiooxidans* or a mixed culture of *Leptospirillum ferrooxidans* and *Acidithiobacillus ferrooxidans*. *Hydrometallurgy*, 71, 31-36.

Fernández-Remolar, D., Gómez-Elvira, J., Gómez, F., Sebastián, E., Martín, J., Manfredi, J., Torres, J., González-Kesler, C. y Amils, R. 2004. The tinto river, an extreme acidic environment under control of iron, as an analog of the *Terra Meridiani* hematite site of Mars. *Planetary and Space Science*, 52, 239-248.

Fife, D., Bruhn, D., Miller, K. y Stoner, D. 2000. Evaluation of a fluorescent lectin-based staining technique for some acidophilic mining bacteria. *Applied and Environmental Microbiology*, 66 (5), 2208-2210.

Fife, D., Bruhn, D., Miller, K. y Stoner, D. 2000. Evaluation of a fluorescent lectin-based staining technique for some acidophilic mining bacteria. *Applied and Environmental Microbiology*, 66(5), 2208-2210.

Fines, P., Wilson, G., Williams, D., Tran, A. y Miller, S., 2003. Field characterisation of two full scale waste rock piles. *ICARD Sixth International Conference on Acid Rock Drainage*. QLD. Australia. 903-909.

Firth, I., McAllister, P., Eaglen, P. y McGuire, G. 1999. Optimisation of the kinetics of biological manganese removal from mine site water as a post closure strategy. *International Network for Acid Prevention (INAP)*, Australia. 16pp.

Ford, K. 2003. Passive treatment systems for acid mine drainage. *U.S. Department of the Interior. Bureau of Land Management*, USA. Technical Note 409. 14pp.

Foucher, S., Battaglia-Brunet, F., d'Hugues, P., Clarens, M., Godon, J. y Morin, D. 2003. Evolution of the bacterial population during the batch bioleaching of a cobaltiferous pyrite in a suspended-solids bubble column and comparison with a mechanically agitated reactor. *Hydrometallurgy*, 71, 5-12.

Fowler, T. y Crundwell, F. 1998. Leaching of zinc sulfide by *Thiobacillus ferrooxidans*: experiments with a controlled redox potential indicate no direct bacterial mechanism. *Applied and Environmental Microbiology*, 64 (10), 3570-3575.

Fowler, T., Colmes, P. y Crundwell, F. 1999. Mechanism of pyrite dissolution in the presence of *Thiobacillus ferrooxidans*. *Applied and Environmental Microbiology*, 65(7), 2987-2993.

González-Toril, E., Gómez, F., Rodríguez, N., Fernández-Remolar, D., Zuluaga, J., Marín, I. y Amils, R. 2003. Geomicrobiology of the Tinto River, a model of interest for biohydrometallurgy. *Hydrometallurgy*, 71, 301-309.

González-Toril, E., Llobet-Brossa, E., Casamayor, E., Amann, R. y Amils, R. 2003. Microbial ecology of an extreme acidic environment, the Tinto River. *Applied and Environmental Microbiology*, 69 (8), 4853-4865.

Gatti M., Milocco, R. y Giaveno, A. 2003. Modeling the bacterial oxidation of ferrous iron with acidithiobacillus ferrooxidans using kriging interpolation. *Hydrometallurgy*, 71, 89-96.

Gatzweiler, R., Jahn, S., Neubert, G. y Paul, M. 2001. Cover design for radioactive and AMD-producing mine waste in the Ronneburg area, Eastern Thuringia. *Waste Management*, 21 (2), 175-184.

Gerhardt, A., Janssens, L. y Soares, A. 2004. Macroinvertebrate response to acid mine drainage: community metrics and on-line behavioural toxicity bioassay. *Environmental Pollution*, 130, 263-274.

Glombitza, F. 2001. Treatment of acid mine flooding water by means of microbial sulfate reduction. *Waste Management*, 21 (2), 197-203.

- Gusek, J. 2000. Reality check: passive treatment of acid mine drainage an emerging technology or proven methodology?. *SME Annual Meeting*. Salt Lake City, Utah, USA. 1-10.
- Gusek, J. y Wildeman, T. 2002. Passive treatment of aluminum-bearing acid rock drainage. *23rd Annual West Virginia Surface Mine Drainage Task Force Symposium*. Morgantown, WV, USA. 9pp.
- Guerrero, J. 1998. Biotecnología en la disolución y recuperación de metales. *1^{er} Congreso Peruano de Biotecnología y Bioingeniería*. Trujillo, Perú. 8pp.
- Grady, C.P., Daigger, G. y Lim, H. 1999. Biological wastewater treatment. *Marcel Dekker, Inc.* New York, USA. 1076pp.
- Groudev, S., Komnitsas, K., Spasova, I. y Paspaliaris, I. 2001. Treatment of acid mine drainage by a natural wetland. *Wetlands & Remediation Conference*, Burlington, October, 1-8.
- Hallberg, K. y Johnson, B. 2002. Passive mine water treatment at the former Wheal Jane Tin Mine, Cornwall: important biogeochemical and microbiological lessons. *Land Contamination and Reclamation*, 11 (2), 213-220.
- Hallberg, K. y Johnson, B. 2003. Novel acidophiles isolated from moderately acidic mine drainage waters. *Hydrometallurgy*, 71, 139-148.
- Hammarstrom, J.M. y Smith, K.S. 2002. Geochemical and mineralogic characterization of solids and their effects on waters in metal-mining environments. En: Seal II, R.R. y Foley, N.K. (eds), *Progress on geoenvironmental models for selected mineral deposit types, U. S. Geological Survey*, Reston VA. USA. (B), 8-54.
- Hammarstrom, J.M., Seal II, R., Meier, A. y Kornfeld, J. 2005. Secondary sulfate minerals associated with acid drainage in the Eastern US: recycling of metals and acidity in surficial environments. *Chemical Geology*, 215, 407-431.
- Hansford, G. y Vargas, T. 2001. Chemical and electrochemical basis of bioleaching processes. *Hydrometallurgy*, 59, 135-145.
- Harahuc, L., Lizama, H. y Suzuki, I. 2000. Selective inhibition of the oxidation of ferrous iron or sulfur in *Thiobacillus ferrooxidans*. *Applied and Environmental Microbiology*, 66 (3), 1031-1037.
- Hard, B. y Higgins, J. 2003. Bioremediation of acid rock drainage using sulphate-reducing bacteria. *Mining and the Environment Conference*, Volume I, Session 6A, Sudbury, Ontario, Canada. 7pp.
- Hrncir, D. y McKnight, D. 1998. Variation in photoreactivity of iron hydroxides taken from an acidic Monuntain stream. *Environmental Science Technology*, 32, 2137-2141.
- Harris, M. y Ragusa, S. 2000. Bacterial mitigation of pollutants in acid drainage using decomposable plant material and sludge. *Environmental Geology*, 40 (1-2), 195-215.
- Harvey, T. 2002. The role of biological technology in the advancement of mineral processing technology. *Biometmine*, 2pp.
- Hasche, A. y Wolkersdorfer, C. 2004. Mine water treatment with a pilot scale RAPS-system. En: *Treatment technologies for mining impacted water*. Berg-und Huttenmannischer Tag. TU Bergakademie Freiberg. 93-99.

Hawkins, J. 1999. Hydrogeological characteristics of surface mine spoil. En: Ridge, T. y Seif, J. (eds.), *Coal mine drainage prediction and pollution prevention in Pennsylvania*. Pennsylvania Department of Environmental Protection, PA. USA. Capitulo 3, 13 pp.

Herbert, R.B. 1999. Sulfite oxidation in mine waste deposits. A review with emphasis on dysoxic weathering. *Mitigation of the environmental impact from mining waste (MIMI)*. Stockholm, Sweden, 46 pp.

Hernandez, M., Marchand, E., Roberts, D. y Peccia, J. 2002. Insitu assessment of active Thiobacillus species in corroding concrete sewers using fluorescent RNA probes. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 49, 271-276.

Ho, C., Arnold, B., Cochran, J., Taira, R. y Pelton, M. 2004. A probabilistic model and software tools for evaluating the long-term performance of landfill covers. *Environmental Modelling & Software*, 19 (1), 63-88.

Horne, A. 2000. Phytoremediation by constructed wetlands. En: Terry, N. y Banuelos, G. (eds), *Phytoremediation of Contaminated Soil and Water*, Lewis Publishers, Washington, USA. 389pp.

Jage, C., Zipper, C. y Noble, R. 2001. Factors affecting alkalinity generation by successive alkalinity-producing systems: regression analysis. *Journal Environmental Quality*, 30, 1015-1022.

Jerez, C. 2001. Chemotactic transduction in biomining microorganisms. *Hydrometallurgy*, 59, 347-356.

Jerz, J. y Rimstidt, J. 2003. Efflorescent iron sulfate minerals: paragenesis, relative stability, and environmental impact. *American Mineralogist*, 88, 1919-1932.

Johnson, B. 1998. Biodiversity and ecology of acidophilic microorganisms. *FEMS Microbiology Ecology*, 27 (4), 307-317.

Joeckel, R., Ang Clement, B. y VanFleet Bates, L. 2005. Sulfate-mineral crusts from pyrite weathering and acid rock drainage in the Dakota formation and Graneros shale, Jefferson County, Nebraska. *Chemical Geology*, 215, 433-452.

Johnson, B. 2001. Importance of microbial ecology in the development of new mineral technologies. *Hydrometallurgy*, 59, 147-157.

Johnson, B. y McGuinness, S. 1991. Ferric iron reduction by acidophilic heterotrophic bacteria. *Applied and Environmental Microbiology*, 57 (1), 207-211.

Johnson, B., Ghauri, A y Saiz, M. 1992. Isolation and characterization of a acidophilic, heterotrophic bacterium capable of oxidizing Ferrous iron. *Applied and Environmental Microbiology*, 58 (5), 1423-1428.

Johnson, B., Rolfe, S., Hallberg, K. y Iversen, E. 2001. Isolation and phylogenetic characterization indigenous to acidic drainage waters at an abandoned Norwegian copper mine. *Environmental Microbiology*, 3(10), 630-637.

Johnson, B. y Hallberg, K. 2002. Pitfalls of passive mine water treatment. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 1, 335-343.

Johnson, B., y Bridge, T. 2002. Reduction of ferric iron by acidophilic heterotrophic bacteria: evidence for constitutive and inducible enzyme systems in Acidiphilium spp. *Journal of Applied Microbiology*, 92, 315-321.

- Johnson, B. 2003. Chemical and microbiological characteristics of mineral spoil and drainage waters at abandoned coal and metal mines. *Water, Air and Soil Pollution*, 3, 47-66.
- Johnson, B. y Hallberg, K. 2003. The microbiology of acidic mine waters. *Research in Microbiology*, 154, 466-473.
- Kalin, M. 2001. Biogeochemical and ecological considerations in designing wetland treatment systems in post-mining landscapes. *Waste Management*, 21 (2), 191-196.
- Kalin, M. y Caetano, W. 2003. Acid reduction using microbiology: treating AMD effluent emerging from an abandoned mine portal. *Hydrometallurgy*, 71, 217-225.
- Kasama, T. y Murakami, T. 2001. The effect of microorganisms on Fe precipitation rates at neutral pH. *Chemical Geology*, 18, 117-128.
- Kapoor, A., Dinardo, O., Gould, W., Kuiper, A., Kawaja, J. y Bédard, P. 2002. Application of rotating biological contactor technology for mine effluent treatment and metal bioleaching operations. *Mining and the Environment Conference, Sudbury '03*, Ontario, Canada. 10pp.
- Kepler, D. y McCleary, E. 2003. Successive alkalinity producing systems by Damariscotta. *Annual West Virginia Surface Mine Drainage Task Force Symposium*. Morgantown, WV, USA. 5pp.
- Kolmert, A. y Johnson, B. 2001. Remediation of acidic waste waters using immobilised, acidophilic sulfate-reducing bacteria. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 76, 836-843.
- Kim, J.Y. y Chon, H.T. 2001. Pollution of a water course impacted by acid mine drainage in the Imgok creek of the Gangreung coal field, Korea. *Applied Geochemistry*, 16, 1387-1396.
- Kim, J.J. y Kim, S.J. 2003. Environmental, mineralogical, and genetic characterization of ochreous and white precipitates from acid mine drainages in Taebaeg, Korea. *Environmental Science Technology*, 37, 2120-2126.
- Kusel, K., Dorsch, T., Acker, G. y Stackebrandt, E. 1999. Microbial reduction of Fe(III) in acidic sediments: isolation of *acidiphilium cryptum* JF-5 capable of coupling the reduction of Fe(III) to the oxidation of glucose. *Applied and Environmental Microbiology*, 65 (8), 3633-3640.
- Kuyucak, N. 2001. Microorganisms, biotechnology, and acid rock drainage. Emphasis on passive biological control and treatment methods. En: Kawatra, S y Natarajan, K. (eds), *Mineral Biotechnology. Microbial aspects of mineral beneficiation, metal extraction, and environmental control*. SME, Colorado, USA. 169-188.
- Lamminen, M., Wood, J., Walker, H., Chin, Y.P., He, Y. y Traina, S. 2001. Effect of flue gas desulfurization (FGD) by-product on water quality at an underground coal mine. *Journal Environmental Quality*, 30, 1371-1381.
- Lamontagne, A., Fortin, S., Poulin, R., Tasse, N. y Lefebvre, R. 2000. Layered Co-Mingling for the construction of waste rock piles as a method to mitigate acid mine drainage. *ICARD Fifth International Conference on Acid Rock Drainage*. Denver CO. 779-788.
- Lapakko, K. 2002. Metal mine rock and waste characterization tools: an overview. *Mining, Minerals and Sustainable Development*. (IIED-Minesota Department of Natural Resources, U.S.) N° 67. 29pp.

- Lee, M. 1999. Handbook management of sulfidic mine wastes and acid drainage. *Australian Centre for Mining Environmental Research*. Brisbane, Australia. 23pp.
- Lee, M. 1999. Risk assessment framework for the management of sulfidic mine wastes. *Australian Centre for Mining Environmental Research*. Brisbane, Australia. 20pp.
- Lerson, M. 2001. Deep soil compaction as a method of ground improvement and to stabilization of wastes and slopes with danger of liquefaction, determining of modulus of deformation and shear strength parameters of loose rock. *Waste Management*, 21 (2), 161-174.
- Llamas, J. 2002. Aspectos físico químicos de la acidificación y su evaluación en aguas y suelos. *ETSI de Minas. UPM*. Madrid, España. 24pp.
- Lloyd, J., Sole, V., Van Praagh, V. y Lovley, D. 2000. Direct and Fe(II)-mediated reduction of technetium by Fe(III)-reducing bacteria. *Applied and Environmental Microbiology*, 66(9), 3743-3749.
- Logsdon, M. 2002. ARD in hard-rock mining: a geochemical introduction. *Mining Environmental Management*, 10 (4), 7-11.
- McKnight, D., Kimball, B. y Bencala, K. 1988. Iron photoreduction and oxidation in acidic in an acidic Mountain streams. *Science*, 240, 637-640.
- McKnight, D. y Bencala, K. 1988. Diel variations in iron chemistry in an acidic stream in the Colorado Rocky Mountains, USA. *Arctic and Alpine Research*, 20(4), 492-500.
- McKnight, D., Wershaw, R., Bencala, K., Zellweger, G. y Feder, G. 1992. Humic substances and trace metals associated with Fe and Al oxides deposited in an acidic mountain stream. *The Science of the Total Environment*, 117/118, 485-489.
- Kimball, B., McKnight, D., Wetherbee, G. y Harnish, R. 1992. Mechanisms of iron photoreduction in a metal-rich, acidic stream (St. Kevin Gulch, Colorado, USA). *Chemical Geology*, 96, 227-239.
- McKnight, D. y Bencala, K. 1990. The chemistry of iron, aluminum, and dissolved organic material in three acidic, metal-enriched, Mountain streams, as controlled by watershed and in-stream processes. *Water Resources Research*, 26 (12), 3087-3100.
- McKnight, D., Hornberger, G., Bencala, K. y Boyer, E. 2002. In-stream sorption of fulvic acid in an acidic stream: a stream-scale transport experiment. *Water Resources Research*, 38 (1), 6.1-6.12.
- Marchand, E. y Silverstein, J. 2000. Remediation of acid rock drainage by inducing biological iron reduction. *ICARD Fifth International Conference on Acid Rock Drainage*. Denver CO.1201-1207.
- Marchand, E. y Silverstein, S. 2002. Influence of heterotrophic microbial growth on biological oxidation of pyrite. *Environmental Science Technology*, 36, 5483-5490.
- Marchand, E. 2003. Minerals and mine drainage. *Water Environment Research*, 75 (6), 1-37.
- Marchant, B. 2003. BioteQ to treat acid drainage at two more sites. *Mining Environmental Management*, 11 (5), 14-15.
- Marchand, E. y Silverstein, J. 2003. The role of enhanced heterotrophic bacterial growth on iron oxidation by *Acidithiobacillus ferrooxidans*. *Geomicrobiology Journal*, 20, 231-244.
- Mata, Y., González, F., Ballester, A., Blázquez, J. y Muñoz, J. 2002. Inhibition of acid rock drainage from uranium ore waste using a conventional neutralization and precipitation treatment. *Minerals Engineering*, 15 (12), 1141-1150.

- Matagi, S., Swai, D. y Mugabe, R. 1998. A review of heavy metal removal mechanisms in wetlands. *African Journal for Tropical Hydrobiology and Fisheries*, 8, 23-35.
- Mathew, E., Panda, R. y Nair, M. 2001. Influence of subsurface drainage on crop production and soil quality in a low-lying acid sulphate soil. *Agricultural Water Management*, 47, 191-209.
- Mazuelos, A., Carranza, F., Palencia, I. y Romero, R. 2000. High efficiency reactor for the biooxidation of ferrous iron. *Hydrometallurgy*, 58, 269-275.
- Mazuelos, A., Romero, R., Palencia, I., Iglesias, N. y Carranza, F. 1999. Technical note continuous ferrous iron biooxidation in flooded packed bed reactors. *Minerals Engineering*, 12(5), 559-564.
- Meruane, G. y Vargas, T. 2003. Bacterial oxidation of ferrous iron by acidithiobacillus ferrooxidans in the range 2,5-7,0. *Hydrometallurgy*, 71, 149-158.
- Messerli, M., Amaral, L., Smith, P. y Sogin, M. 2001. Cytosolic pH maintenance in eukaryotic acidophiles. *General Meeting of the NASA. Astrobiology Institute*, "Current Earth Environments as Analogues for Extraterrestrial Environments". Washington D.C. 118-119.
- Morin, K. y Hutt, N. 2001. Relocation of net-acid-generating waste to improve post-mining water chemistry. *Waste Management*, 21 (2), 185-190.
- Montero, I., Brimhall, G., Alpers, C. y Swayze, G. 2005. Characterization of waste rock associated with acid drainage at the Penn mine, California, by ground-based visible to short-wave infrared reflectance spectroscopy assisted by digital mapping. *Chemical Geology*, 215, 453-472.
- Mueller, R. 2001. Microbially mediated thallium immobilization in bench scale systems. *Mine, Water and the Environment*, 20, 17-29.
- Murad, E. 2002. Iron-rich precipitates in a mine drainage environment: mineralogical characteristics and case studies. *17th World Congress of Soil Science*. Bangkok, Thailand, Symposium 26. Paper 2078.1-9.
- Murad, E., y Rojik, P. 2003. Iron-rich precipitates in a mine drainage environment: Influence of pH on mineralogy. *American Mineralogist*, 88, 1915-1918.
- Nakamura, K., Noike, T. y Matsumoto, J. 1986. Effect of operation conditions on biological Fe²⁺ oxidation with rotating biological cantactors. *Water Research*, 20, 73-77.
- Noike, T., Nakamura, K. y Matsumoto, J. 1983. Oxidation of ferrous iron by acidophilic iron-oxidizing bacteria from a stream receiving acid mine drainage. *Water Research*, 17, 21-27.
- Nordstrom, K. 1985. The rate of ferrous iron oxidation in a stream receiving acid mine effluent. *Hydrologic Sciences*, 1, 113-119.
- Nordstrom, K. 2000. Aqueous redox chemistry and the behavior of iron acid mine waters. En: Wilking, R., Ludwig, R. y Ford, R. Proceeding of the *Workshop on Monitoring Oxidation-Reduction Processes for Ground-water Restoration*. Cincinnati, OH, USA. 43-47.
- Nordstrom, K. y Alpers, C. 1999. Negative pH, efflorescent mineralogy, and consequences for environmental restoration at the Iron Mountain superfund site, California. *Proc. Natural Academy Science. USA*. Vol. 96, 3455-3462.

- Nordstrom, K., Alpers, C., Ptacek, C. y Blowes, D. 2000. Negative pH and extremely acidic mine waters from Iron Mountain, California. *Environmental Science & Technology*, 34(2), 254-258.
- Norman, D. y Raforth, R. 1998. Innovations and trends in reclamation of metal-mine tailings in Washington. *Washington Geology*, 26 (2/3), 29-42.
- Nicomrat, D., Dick, W. y Tuovinen, O. 2002. Molecular bacterial ecology of Fe(III) precipitates in a constructed wetland treating acid coal mine water. *17th World Congress Soil Science (WCSS)*. Bangkok, Thailand. Symposium 9, Paper 614, 1-8.
- Nimick, D., Church, S., Cleasby, T., Fey, D., Kimball, B., Leib, K., Mast, A. y Wright, W. 1999. Characterization of metals in water and bed sediment in two watersheds affected by historical mining in Montana and Colorado. *Technical Meeting Charleston South Carolina*. Contamination from hard-rock mining, waste-resources, USA. Volume 1, Seccion A. 11-16.
- Niyogi, D., Lewis, W. y McKnight, D. 2001. Litter breakdown in mountain streams affected by mine drainage: biotic mediation of abiotic controls. *Ecological Applications*, 11(2), 506-516.
- Nuttal, C. y Younger, P. 2000. Zinc removal from hard, circum-neutral mine water using a novel closed-bed limestone reactor. *Water Research*, 34 (4), 1262-1268.
- NSFC, 1998. Constructed wetlands: a natural treatment alternative. *Pipeline (National Small Flows Clearinghouse)*, 9 (3), 1-9.
- OIT-USDE. 2001. New technology recovers metal values from low-grade ores while reducing environmental concerns associated with mining operations. Project anaerobic bioleaching technology for metals release. *Office of industrial Technologies. Energy efficiency and renewable energy. U.S. Department of Energy*.
- Okereke, K. y Stevens, Jr., E. 1991. Kinetic of iron oxidation by *Thiobacillus ferrooxidans*. *Applied and Environmental Microbiology*, 57 (4), 1052-1056.
- Okibe, N. y Johnson, B. 2002. Toxicity of flotation reagents to moderately thermophilic bioleaching microorganisms. *Biotechnology Letters*, 24, 2011-2016.
- Okibe, N., Gericke, M., Hallberg, K. y Johnson, B. 2003. Enumeration and Characterization of acidophilic microorganisms isolated from a pilot plant stirred-tank bioleaching operation. *Applied and Environmental Microbiology*, 69 (4), 1936-1943.
- Ong, C., Cudahy T. y Swayze, G. 2003. Predicting acid drainage related physicochemical measurements using hyperspectral data. *3rd. EARSel Workshop on Imaging Spectroscopy*, Oberpfaffenhofen, Australia. 11pp.
- O'Sullivan, A., McCabe, O., Murray, D., y Otte, M. 1999. Wetlands for rehabilitation of metal mine wastes. *Biology and Environment: Proceedings of the Royal Irish Academy*, Dublin. Volume 99B, N° 1, 11-17.
- Paulson, A. 1997. The transport and fate of Fe, Mn, Cu, Zn, Cd, Pb and SO₄ in a groundwater plume and in downstream surface waters in the Coeur d'Alene Mining District, Idaho, USA. *Applied Geochemistry*, 12, 447-464.
- Pauwels, H., Tercier-Waeber, M., Arenas, M., Castroviejo, R., Deschamps, Y., Lassin, A., Graziottin, F. y Elorza, F. 2002. Chemical characteristics of groundwater around two massive sulphide deposits in an area of previous mining contamination, Iberian Pyrite belt, Spain. *Journal of Geochemical Exploration*, 75, 17-41.

Plumb, R. (Jr.) 1999. Characterization of mine leachates and the development of a ground-water monitoring strategy for mine sites. *U.S.EPA- NERL*, Nevada. 269 pp.

Podda, F., Zuddas, P., Minacci, A., Pepi, M. y Baldi, F. 2000. Heavy metal coprecipitation with hydrozincite $[Zn_5(CO_3)_2(OH)_6]$ from mine waters caused by photosynthetic microorganisms. *Applied and Environmental Microbiology*, 66 (11), 5092-5098.

Rastogi, V. 1999. Pre-treatment of mine soils and wastes for prevention and control of acid drainage. *International Mining and Environment Congress*, Lima, Perú, 395-402.

Rawlings, D., Tributsch, H. y Hansford, G. 1999. Reasons why *Leptospirillum* like species rather than *Thiobacillus ferrooxidans* are the dominant iron-oxidizing bacteria in many commercial processes for the biooxidation of pyrite and related ores. *Microbiology*, 145, 5-13.

Rawlings, D., Dew, D. y Plessis, C. 2003. Biomineralization of metal-containing ores and concentrates. *TRENDS in Biotechnology*, 21 (1), 38-44.

Rensburg, L. y Morgenthal, T. 2003. Evaluation of water treatment sludge for ameliorating acid mine waste. *Journal Environmental Quality*, 32 (5), 1658-1668.

Riaza, A., Ong, C. y Muller, A. 2005. Dehydration and oxidation of pyrite mud and potential acid mine drainage using hyperspectral DAIS 7915 data (Aznalcollar, Spain). *The International Archives of the Photogrammetry, Remote Sensing and Spatial Information Sciences*, Vol. 34, Part XXX. 5pp.

Roden, E. 2003. Diversion of electron flow from methanogenesis to crystalline Fe(III) oxide reduction in carbon-limited cultures of wetland sediments microorganisms. *Applied and Environmental Microbiology*, 69(9), 5702-5706.

Rodríguez, Y., Ballester, A., Blázquez, M., González, J. y Muñoz, J. 2003. New information on the pyrite bioleaching mechanism at low and high temperature. *Hydrometallurgy*, 71, 37-46.

Rolandi, M. y Blasco, O. 2003. Instrumentación para el drenaje del talud NE de la mina de lignitos de Meirama. En: Pernía, J., Mulas, J. y Fernandez-Canteli, P. (eds), *Operatividad de la instrumentación en aguas subterráneas, suelos contaminados y riesgos geológicos*. IGME, Madrid, 65-74.

Romero, A., González, E., Galán, E. y Aguila, E. 2003. Geoquímica de las aguas del drenaje ácido de la mina Peña del Hierro. Papel de las eflorescencias en la inmovilización de elementos trazas. *IV Congreso Ibérico de Geoquímica*, Coimbra, Portugal, 252-255.

Romero, J., Yanez, C., Vásquez, M., Moore, E. y Espejo, R. 2003. Characterization and identification of an iron-oxidizing, *Leptospirillum*-like bacterium, present in the high sulfate leaching solution of a commercial bioleaching plant. *Research in Microbiology*, 154(5), 353-359.

Rose, A., Means, B. y Shah, P. 2003. Methods for passive removal of manganese from acid mine drainage. *Annual West Virginia Surface Mine Drainage Task Force Symposium*. Morgantown, WV, USA. 12pp.

Rossi, G. 2001. The design of bioreactors. *Hydrometallurgy*, 59, 217-231.

Sandstrom, A. y Mattsson, E. 2001. Bacterial ferrous iron oxidation of acid mine drainage as pre-treatment for subsequent metal recovery. *International Journal of Mineral Processing*, 62, 309-320.

- Santelli, C., Welch, S., Westrich, H. y Banfield, J. 2001. The effect of Fe-oxidizing bacteria on Fe-silicate mineral dissolution. *Chemical Geology*, 180, 99-115.
- Salmon, S.U. 2003. Geochemical modelling of acid mine drainage in mill tailings: quantification of kinetic processes from laboratory to field scale. *KTH Land and Water Resources Engineering, TRITA-LWR*. Stockholm, Sweden. 51pp.
- Salmon, S.U. y Malmstrom, M. 2004. Geochemical processes in tailings deposits: modelling of groundwater composition. *Applied Geochemistry*, 19, 1-17.
- Schaaf, W., Gast, M., Wilden, R., Scherzer, J., Blechschmidt, R. y Huttl, R. 1999. Temporal and spatial development of soil solution chemistry and element budgets in different mine soils of the Lusatian lignite mining area. *Plant and Soil*, 213, 169-179.
- Schleper, C., Puehler, G., Holz, I., Gambacorta, A., Janekovic, D., Santarius, U., Klenk, H. y Zillig, W. 1995. *Picrophilus* gen. nov., fam. nov.: a novel aerobic, heterotrophic, thermoacidophilic genus and family comprising archaea capable of growth around pH 0. *Journal of Bacteriology*, 177 (24), 7050-7059.
- Schneider, P., Osenbruck, K., Neitzel, P. y Nindel, K. 2002. In-situ mitigation of effluents from acid waste rock dumps using reactive surface barriers – a feasibility study. *Mine, Water and the Environment. IMWA Spring-Verlag*. 21, 36-44.
- Schippers, A. Jozsa, P. y Sand, W. 1996. Sulfur chemistry in bacterial leaching of pyrite. *Applied and Environmental Microbiology*, 62 (9), 3424-3431.
- Schippers, A. y Sand, W. 1999. Bacterial leaching of metal sulfides proceeds by two indirect mechanisms via thiosulfate or via polysulfides and sulfur. *Applied and Environmental Microbiology*, 65 (1), 319-321.
- Schippers, A., Rohwerder, T. y Sand, W. 1999. Intermediary sulfur compounds in pyrite oxidation: implications for bioleaching and biodepyritization of coal. *Applied Microbiology Biotechnology*, 52, 104-110.
- Schippers, A., Jozsa, P., Kovacs, Z., Jelea, M. y Sand, W. 2001. Large-scale experiments for for microbiological evaluation of measures for safeguarding sulfidic mine waste. *Waste Management*, 21 (2), 139-146.
- Schultz, C. y Buisman, C. 1999. Biological treatment of effluents from the mining and metallurgical industry using Thiopaq technology. *International Mining and Environment Congress*, Lima, Perú, 431-437.
- Schrenk, M., Edwards, K., Goodman, R., Hamers, R. y Banfield, F. 1998. Distribution of *Thiobacillus ferrooxidans* and *Leptospirillum ferrooxidans*: Implications for generation of acid mine drainage. *Science*, 279, 1519-1522.
- Shrihari, Modak, J., Kumar, R. y Gandhi, K. 1995. Dissolution of particles of pyrite mineral by direct attachment of *Thiobacillus ferrooxidans*. *Hydrometallurgy*, 38, 175-187.
- Skousen, J., Simmons, J., McDonald, M. y Ziemkiewicz, P. 2002. Acid-base accounting to predict post-mining drainage quality on surface mines. *Journal Environmental Quality*, 31 (6), 2034-2044.
- Simonton, S., Dimsha, M., Thomson, B., Barton, L., y Cathey, G. 2000. Long-term stability of metals immobilized by microbial reduction. *Conference on Hazardous Waste Research*. 394-403.
- Smith, K., Campbell, D., Desborough, G., Hageman, P., Leinz, R., Stantotn, M., Sutley, S., Swayze, G. y Yager, D. 2002. Toolkit for the rapid screening and characterization of waste piles on

abandoned mine lands. En: Seal II, R.R. y Foley, N.K. (eds), *Progress on geoenvironmental models for selected mineral deposit types*, U. S. Geological Survey, Reston VA. USA. (C), 55-64.

Sullivan, P., Reddy, K. y Yelton, J. 1988. Solubility relationships of aluminum and iron minerals associated with acid mine drainage. *Environmental Geology Water Science*, 11 (3), 283-287.

Stan-Lotter, H. y Radax, C. 2001. Extremophilic microorganisms. *Microbiology III, University of Salzburg*, Austria. 10pp.

Steinhausler, F. 2001. Biotechnology II and III. *University of Salzburg*, Austria. 49pp.

Stoner, D., Miller, K., Fife, D., Larsen, E., Tolle, C. y Johnson, J. 1998. Use of an intelligent control system to evaluate multiparametric effects on iron oxidation by thermophilic bacteria. *Applied and Environmental Microbiology*, 64(11), 4555-4565.

Talavera, O., Yta, M., Moreno, R., Almazán, A., Flores, N. y Duarte, G. 2005. Mineralogy and geochemistry of sulfide-bearing tailings from silver mines in the Taxco, Mexico area to evaluate their potential environment impact. *Geofísica Internacional*, 44(1), 49-64.

Taylor, J. y Waring, C. 2001. The passive prevention of ARD in underground mines by displacement of air with a reducing gas mixture: GaRDS. *Mine, Water and the Environment. IMWA Spring-Verlag*. 20, 2-7.

Taylor, J. y Waters, J. 2003. Treating ARD how, when, where and why. *Mining Environmental Management*, 11 (3), 6-9.

Thompson, D., Sayer, R. y Noah, K. 2001. Sawdust-supported passive bioremediation of Western United States acid rock drainage in engineered wetland systems. En: Kawatra, S y Natarajan, K. (eds), *Mineral Biotechnology. Microbial aspects of mineral beneficiation, metal extraction, and environmental control*. SME, Colorado, USA. 189-205.

Totsche, O., Pothig, R., Uhlmann, W., Buttcher, H. y Steinberg, C. 2003. Buffering mechanisms in acidic mining lakes. A model based analysis. *Aquatic Geochemistry*, 9, 343-359.

Tran, A., Miller, S., Williams, D., Fines, P. y Wilson, G. 2003. Geochemical and mineralogical characterisation of two contrasting waste rock dumps. *ICARD Sixth International Conference on Acid Rock Drainage*. QLD. Australia. 939-947.

US ACE. 2003. Passive and semi-active treatment of acid rock drainage from metal mines. State of the practice.- mining operations. Final Draft Report. *U.S. Army Corps of Engineers*, Massachusetts, USA. 35pp.

US EPA. 2000. Pintail systems inc's aqueous biocyanide process. *Fact Sheet SITE Technology Capsule*, 8pp. EPA 540-R-501a.

US EPA. 2003. Evapotranspiration landfill cover systems. *Fact Sheet. Solid Waste and Emergency Response*, 12pp. EPA 542-F-03-015.

Vircikova, E., Molnar, L., Lech, P. y Reitznenova, E. 1995. Solubilities of amorphous Fe-As precipitates. *Hydrometallurgy*, 38, 111-123.

Walton, K. 1992. Microbiological and chemical characteristics of an stream draining a disused copper mine. *Environmental Pollution*, 76, 169-175.

- Watzlaf, G., Kairies, C., Schroder, K., Danehy, T. y Beam, R. 2002. Quantitative results from the flushing of four reducing and alkalinity producing systems. *23rd Annual West Virginia Surface Mine Drainage Task Force Symposium*. Morgantown, WV, USA. 11pp.
- Wielinga, B., Lucy, J., Moore, J., Seastone, O. y Gannon, J. 1999. Microbiological and geochemical characterization of fluvially deposited sulfidic mine tailings. *Applied and Environmental Microbiology*, 65(4), 1548-1555.
- Wels, C., Lefebvre, R. y Robertson, A. 2003. An overview of prediction and control of air flow in acid generating waste rock dumps. *Enviromine-Infomine*, Canada, 20pp.
- Whiting, K., Huffsmith, R., Olsen, R. y Adams, D. 2003. High-altitude, passive-water-treatment system design and construction for leach-pad effluent. *Mining Engineering*, 55 (3), 37-40.
- Wilton, M. y Lawrence, G. 1998. The evolution of the island copper mine pit lake. *22nd Annual British Columbia Mine Reclamation Symposium*. Penticton, BC, Canada. 173-182.
- Taylor, J. y Waters, J. 2003. Treating ARD how, when, where and why. *Mining Environmental Management*, 11 (3), 6-9.
- Williams, T. y Smith, B. 2000. Hydrochemical characterization of acute acid mine drainage at Duke mine, Mazowe, Zimbabwe. *Environmental Geology*, 39 (4-5), 272-278.
- Winter, M y Redente, E. 2002. Reclamation of high-elevation, acid mine waste with organic amendment and topsoil. *Journal Environmental Quality*, 31 (5), 1528-1537.
- Wood, T., Murray, K. y Burges, J. 2001. Ferrous sulphate oxidation using *Thiobacillus ferrooxidans* cells immobilised on sand for the purpose of treating acid mine-drainage. *Applied Microbiology Biotechnology*, 56, 560-565.
- Wright, W. y Nordstrom, K. 1998. Oxygen isotopes of dissolved sulfate as a tool to distinguish natural mining related dissolved constituents. *Technical Meeting Charleston South Carolina*. Contamination from hard-rock mining, waste-resources, USA. Volume 1, Seccion A. 67-74.
- Yahya, A. y Johnson, B. 2001. Bioleaching of pyrite at low pH and redox potentials by novel mesophilic Gram-positive bacteria. *Hydrometallurgy*, 63, 181-188.
- Young, C. 1999. The daylight solution: ultraviolet radiation and the remediation of cyanide-containing water and acid-mine drainage. *Department of Metallurgical Engineering*. Montana Tech. USA. 5 pp.
- Ziemkiewicz, P., Donovan, J., Frazier, J., Daly, M., Black, C. y Wener, E. 2000. Experimental injection of alkaline lime slurry for in-situ remediation of an acidic surface-mine aquifer. *West Virginia University*. Morgantown, WV, USA. 26pp
- Zhu, C. y Burden, D. 2001. Mineralogical compositions of aquifer matrix as necessary initial conditions in reactive contaminant transport models. *Journal of Contaminant Hydrology*, 51, 145-161.
- Zhu, C. y Anderson, G. 2002. Environmental applications of geochemical modeling. *Cambridge*. UK. 284pp.