

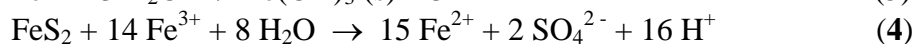
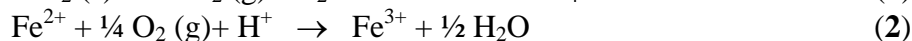
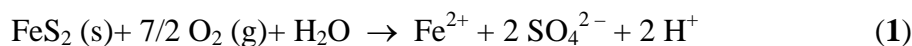
## V. GENERACIÓN DE AGUAS ÁCIDAS DE MINA

La presencia de aguas ácidas de mina en las numerosas explotaciones mineras ubicadas en la Faja Pirítica Ibérica (FPI) desde épocas remotas, ha provocado la contaminación de aguas y sedimentos fluviales. Por su naturaleza, magnitud y sus elevados costes económicos de remediación, este hecho presenta una difícil solución.

### V.1. LA OXIDACIÓN DE LA PIRITA COMO ORIGEN DE LAS AGUAS DE MINA

Al entrar en contacto los sulfuros con el oxígeno y la humedad atmosférica en las excavaciones mineras, comienza un complejo mecanismo de oxidación de estos (principalmente de la pirita), dando lugar a la producción y puesta en solución de sulfato, metales y acidez.

Las reacciones que intervienen en la oxidación de la pirita pueden ser representadas por las siguientes cuatro ecuaciones (Skousen *et al.*, 1998; Nordstrom y Alpers, 1999; Mills, 1999).



En la reacción de oxidación de la pirita actuando como agente oxidante el oxígeno (1) se produce  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{H}^+$ . Esta reacción provoca un incremento en el total de sólidos disueltos y un aumento de la acidez, que va asociado a una disminución del pH, a menos que la acidez generada sea neutralizada. En presencia de oxígeno el  $\text{Fe}^{2+}$  se oxida a  $\text{Fe}^{3+}$  mediante la reacción 2. Por lo general, por encima de un pH de alrededor de 3, el ión férrico formado precipita mediante hidrólisis como hidróxido (3), disminuyendo, por tanto, el  $\text{Fe}^{3+}$  en solución, mientras que el pH baja simultáneamente al liberar la reacción hidrogeniones. Por último, algunos cationes férricos ( $\text{Fe}^{3+}$ ) que se mantienen en solución cuando el pH es inferior a 3, pueden seguir oxidando adicionalmente a la pirita introduciendo de nuevo al sistema  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{H}^+$  (4).

Cinéticamente, la oxidación de la pirita por el oxígeno (1) en un principio es un proceso lento ( $0,3$  a  $3 \times 10^{-9} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  abiótica y  $8,8 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  biótica, Nordstrom y Alpers, 1999), que acaba con el hierro liberado precipitado como hidróxido (3) al ser todavía relativamente alto el pH. Progresivamente, la capacidad neutralizadora del medio va disminuyendo, y al alcanzar el pH el valor de 3 deja de formarse el hidróxido y la actividad del  $\text{Fe}^{3+}$  en solución se incrementa. A este pH, además, las bacterias catalizan y aceleran la oxidación de  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  (2) en varios ordenes de magnitud ( $5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$  oxidación biótica y  $3 \times 10^{-12} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$  oxidación abiótica, Nordstrom y Alpers, 1999). Es entonces cuando empieza a tener lugar la reacción (4) de oxidación de la pirita actuando como agente oxidante el  $\text{Fe}^{3+}$  ( $1$  a  $2 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  en medio abiótico, Nordstrom y Alpers, 1999), siendo la causa de la rápida oxidación de la pirita a pH ácido.

Así pues, si bien la cinética de la oxidación de la pirita por oxígeno en medio abiótico es relativamente lenta, en presencia del ión férrico y con la acción de bacterias catalizadoras, la velocidad de la reacción se puede incrementar varios órdenes de magnitud. En las diferentes reacciones se genera a su vez un conjunto de contaminantes solubles que, posteriormente, son disueltos y transportados por el agua de lluvia o de escorrentía, produciéndose un flujo contaminado de bajo pH y altas concentraciones de sulfatos y metales pesados que desembocan en los cursos de aguas naturales.

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. En el trabajo de [Nordstrom y Alpers \(1999\)](#) se presenta una relación exhaustiva de procesos específicos que contribuyen en su conjunto en la geoquímica de las aguas ácidas de mina. Estos procesos son los siguientes: 1) la oxidación de la pirita, 2) la oxidación de otros sulfuros, 3) la oxidación e hidrólisis del hierro disuelto y otros metales, 4) la capacidad neutralizadora de la ganga mineral y roca encajante, 5) la capacidad neutralizadora de las aguas bicarbonatadas, 6) la disponibilidad de oxígeno, 7) la disponibilidad de agua líquida o en forma vapor, 8) la localización y forma de zonas permeables en relación con las vías de flujo, 9) las variaciones climáticas (diarias, estacionales o episodios de tormentas), 10) la formación de eflorescencias y su redisolución, 11) 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), 12) la temperatura, 13) la acción de catálisis de las bacterias, 14) la adsorción microbiana de metales, 15) la precipitación y disolución de minerales durante el transporte, 16) adsorción y desorción de metales durante el transporte, 17) la foto-reducción del hierro, 18) la formación de complejos orgánicos y 19) los procesos microambientales sobre superficies o entorno a organismos.

## **V.2. ACTIVIDAD MINERA: AGENTE POTENCIADOR DE LA OXIDACIÓN DE LA PIRITA**

La oxidación de los sulfuros y, por tanto, la generación de aguas ácidas, es un hecho que se puede presentar de forma natural, esto es, sin relación alguna con actividad extractiva. Prueba de ello es la existencia de los *gossan* o monteras de oxidación, formadas por la progresiva oxidación de las masas de sulfuros más cercanas a la superficie.

Si bien en este proceso se producen aguas ácidas, la generación de las mismas no es ilimitada en el tiempo. Una vez oxidados los sulfuros más superficiales y que los lixiviados producto de esta oxidación se hayan cementado en niveles inferiores, estas monteras de oxidación van ralentizando el avance del frente de oxidación hasta casi su total detención. Con lo que la generación de estas aguas ácidas quedaría altamente minimizada.

En el caso de que existiera sobre un yacimiento una montera de oxidación, la actividad minera provoca una ruptura brusca del equilibrio alcanzado en cuanto a la oxidación de los sulfuros. De nuevo, a través de los huecos mineros (galerías y pozos construidos), se expone a las masas de sulfuros frescas sin oxidar a la acción del oxígeno y del agua, reiniciándose con cierta virulencia el fenómeno de generación de aguas ácidas.

Además de la oxidación de los sulfuros en las paredes de pozos y galerías (en ambiente subterráneo), se debe de contar con la oxidación adicional de los sulfuros en ambiente superficial (escombreras y balsas). Las aguas ácidas generadas en el interior de la mina salen al exterior por bombeo durante el periodo de explotación o por inundación progresiva de galerías y pozos, las cuales terminan rebosando una vez es abandonada la actividad.

La ruptura del equilibrio al que se ha hecho referencia anteriormente es más brusca e intensa cuando se aborda la explotación de la masa de sulfuros con minería a cielo abierto. La exposición de los sulfuros a los agentes oxidantes es total, además, se movilizan volúmenes considerables de estériles con un contenido en sulfuros muy elevado. Las escombreras de la minería a cielo abierto en la Faja Pirítica se pueden considerar como auténticos reactores de oxidación.

Las escombreras presentan una granulometría heterogranular, lo que facilita la entrada de oxígeno y agua, necesarios en primera instancia para iniciar la oxidación de los sulfuros. La abundancia de pirita en las escombreras puede llegar a ser considerable ya que durante ciertas épocas la pirita no ha sido objetivo de la explotación, considerándose como estéril. Además, asociadas a grandes minas de la Faja Pirítica (p.ej. Aznalcóllar, Corta Atalaya, Tharsis, La Zarza, San Telmo, etc.) existen escombreras de gran tamaño con capacidad suficiente para retener el agua de lluvia e ir liberando lentamente el agua ácida generada en la oxidación de los sulfuros. Estos drenajes de escombreras pueden permanecer activos durante todo el año a pesar del largo estiaje.

### **V.3. FOCOS GENERADORES DE DRENAJES ÁCIDOS**

Las zonas mineras en su conjunto se pueden considerar como áreas fuente de drenajes ácidos. Para evaluar los lixiviados ácidos de un área minera bastará con medir el caudal en el punto de la red fluvial que recoge todos los drenajes procedentes de la misma y analizar su calidad. Con el dato de volumen y concentración se puede determinar la carga contaminante. También se puede hacer una aproximación al cálculo del ratio de oxidación de los sulfuros mediante sus productos de oxidación disueltos en estas aguas.

Los drenajes de aguas ácidas en una zona minera se pueden clasificar en función de su origen o procedencia como drenajes procedentes de un hueco minero (galería, pozo, corta, etc.) o de una acumulación de residuos (escombreras, balsas, etc.).

Cuando el drenaje surge de una galería o pozo el agua es de origen netamente subterráneo (p.ej. Minas de La Poderosa, Esperanza y Campanario, entre otras). Si el drenaje proviene de una corta parcialmente llena o rebosando se trata de un origen mixto, con mayor o menor influencia del agua superficial. Así, por ejemplo, en el caso de las cortas que están en una ladera o cerca de una elevación topográfica (p.ej. Angostura, Confesionarios, Concepción) el origen del drenaje es fundamentalmente subterráneo, a diferencia de las cortas que se excavan sobre la red fluvial (p.ej. Aznalcóllar y San Telmo) donde el origen de las aguas es mixto. La mayor o menor influencia del agua superficial en estos drenajes está en relación con su actividad a lo largo del año. Los que tienen una menor dependencia del agua superficial (origen

subterráneo) tienden a permanecer activos todo el año, y los que no, presentan un carácter marcadamente estacional.

El tipo de drenaje más frecuente relacionado con residuos es el de las numerosas escombreras que existen en las áreas mineras. La actividad de estos drenajes es muy variable a lo largo del año. Se ha observado en algunos drenajes, generalmente en pequeñas escombreras (p.ej. Confesionarios y Monte Romero) que su actividad está ligada exclusivamente a episodios de lluvias. Otros drenajes presentan un carácter estacional, reduciéndose su caudal hasta su desaparición en los meses de verano (drenaje de Corta Atalaya por laguna del Barrizal). En las escombreras gigantes (Aznalcóllar, Corta Atalaya, Tharsis, San Telmo) hay drenajes permanentes durante todo el año, si bien su caudal se reduce, como es lógico, en los meses de verano.

Hay que indicar que en muchas ocasiones hay dudas de si los drenajes de escombrera provienen exclusivamente de ésta o si, por el contrario, tienen alguna relación con labores subterráneas anegadas y cubiertas por la escombrera, o con filtraciones desde una corta próxima inundada (p.ej. Tharsis, cabecera de Dehesa Boyal).

Las balsas de lodos generados en el tratamiento del mineral también son focos generadores de aguas de mina.

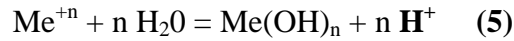
En la tabla 5.1 se presenta un resumen del número de minas y los volúmenes de material depositado en las distintas balsas y escombreras de la cuenca Tinto-Odiel.

	<b>ODIEL</b>	<b>TINTO</b>	<b>TOTAL</b>
<b>Número de minas</b>	141	35	176
<b><i>Balsas mineras:</i></b>			
Nº de balsas	10	3	13
Volumen (m <sup>3</sup> )	41.365.000	2.650.000	44.015.000
<b><i>Escombreras de mina:</i></b>			
Nº de escombreras	57	10	67
Superficie (m <sup>2</sup> )	6.226.000	1.982.000	8.208.000
Volumen (m <sup>3</sup> )	107.119.000	26.230.000	133.349.000

Tabla 5.1. Minas, balsas mineras y escombreras de mina en las cuencas de los ríos Tinto y Odiel ([Inventario de Balsas y Escombreras, IGME, 1988](#); [Junta de Andalucía-INYPSA, 1990](#)).

#### **V.4. LA ACIDEZ TOTAL. IMPORTANCIA DEL FE(III) Y AL(III) COMO ESPECIES TAMPONADORAS DE AGUAS DE MINA**

La acidez total de un drenaje de mina representa la concentración de iones hidrógeno libres (los que definen el pH), junto con los iones hidrógeno que se pueden generar por la hidrólisis de los metales (Me<sup>+n</sup>) que contiene la solución, tales como el hierro y el aluminio, a través de la reacción:



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 sería la suma de la acidez atribuible a los iones  $\text{H}^+$  y la potencial de los cationes metálicos ( $\text{Me}^{+n}$ ) al hidrolizarse (5). La acidez total en un agua de mina se puede obtener en laboratorio por medio de una valoración con una base (p.ej. NaOH), hasta alcanzar un pH de 8,3, expresándose habitualmente el valor de acidez en mg/l equivalente de  $\text{CaCO}_3$ .

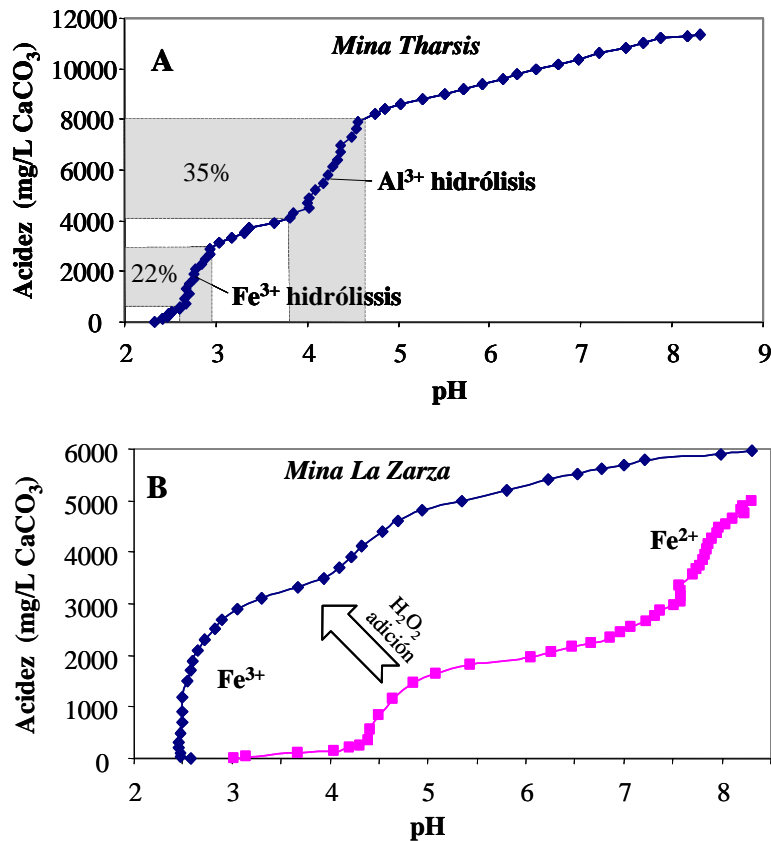


Figura 5.1. Acidez total de dos aguas de mina visualizadas mediante curvas de valoración con NaOH (expresado como mg/l equivalente de  $\text{CaCO}_3$ ). A) Curva realizada con un agua de mina de Tharsis, donde se puede observar la resistencia al incremento del pH que ofrecen la hidrólisis del  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Al}^{3+}$ . B) Curvas realizadas con un agua de mina de La Zarza básicamente ferrosa, antes y después de la completa oxidación del hierro mediante adición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Sánchez *et al.*, 2005).

En la figura 5.1, A se representa la variación del pH durante la valoración de un agua de mina con NaOH a 1,6 N (expresada su adición como mg/l eq. de  $\text{CaCO}_3$ ). Se observa que hay dos fuertes pendientes claramente diferenciadas, resultado de la resistencia que ofrece la solución a la subida del pH. Esto ocurre tanto a pH~2,5 como a pH~4, que es donde se produce la hidrólisis del  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Al}^{3+}$  respectivamente. Comparando esta curva con la obtenida con otra agua de mina en la que prácticamente todo el Fe disuelto estaba como  $\text{Fe}^{2+}$  (Figura 5.1, B), se puede observar que la resistencia a pH~2,5 desaparece, apareciendo una nueva resistencia a pH~7,5, ya que es ahí donde se produce la hidrólisis del  $\text{Fe}^{2+}$ . En la figura 5.1, B también se ha representado la valoración de la

misma agua en la que previamente se ha oxidado todo el  $\text{Fe}^{2+}$  mediante la adición de unas gotas de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Se observa como se recupera el efecto tampón a  $\text{pH}\sim 2,5$ , desapareciendo la resistencia a  $\text{pH}\sim 7,5$  ante la ausencia de  $\text{Fe}^{2+}$  en la solución.

Estas figuras ponen en evidencia la acidez potencial generada por la hidrólisis del  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Al}^{3+}$  en las aguas ácidas de mina. El Fe y Al disueltos en estas aguas actúan como tampones químicos, lo que provoca su carácter bimodal en relación al pH. Así, mientras hay Fe disuelto (oxidado) la solución tiende a conservar un  $\text{pH}\sim 2,7$ , mientras que una vez consumido éste y con la presencia de Al disuelto, el pH más habitual está entorno a 4,5 (Sánchez *et al.*, 2005).

## V.5. MECANISMOS ATENUADORES DE LA ACIDEZ

Los mecanismos atenuadores de la acidez son aquellos procesos que tienen la capacidad de reducir la concentración de hidrogeniones ( $\text{H}^+$ ) en solución.

Estos mecanismos pueden estar relacionados con especies químicas disueltas en las aguas naturales, con las que se mezclan los drenajes ácidos al incorporarse a la red fluvial. Efectivamente, las aguas naturales pueden llevar disueltas ciertas especies químicas (hidroxilos, carbonatos y bicarbonatos son los principales) con capacidad para reaccionar con los hidrogeniones de estos drenajes reduciendo, por tanto, su acidez. Si la cantidad de especies de reacción alcalina (está en función de su concentración y del volumen de agua) frente al drenaje ácido es alta, la atenuación puede ser total, alcanzando la mezcla un pH neutro. Como es natural, la alcalinidad (cantidad de especies que consumen hidrogeniones) del agua de mezcla se ve reducida disminuyendo, por tanto, su capacidad de atenuación.

Las principales especies de reacción alcalina en un agua natural son las derivadas de la puesta en disolución de rocas carbonatadas (carbonatos y bicarbonatos). Las litologías que conforman mayoritariamente la Faja Pirítica Ibérica son de carácter silicatado, estando prácticamente ausentes los carbonatos. Esto provoca que la alcalinidad de las aguas sea muy reducida presentando, por tanto, una baja capacidad de atenuación.

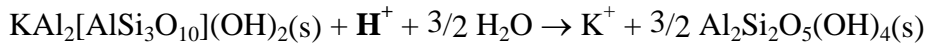
Otra forma de atenuar la acidez de los drenajes desde su mismo origen es por la alteración de los carbonatos y silicatos de las rocas encajantes, por la acción de las propias aguas de mina. La disolución de la calcita es el clásico ejemplo de un proceso de alteración que consume acidez (6). Este es representado por la reacción siguiente, que consume un mol de hidrogeniones por cada mol de calcita puesto en solución y libera sendos moles de calcio y bicarbonato (Stumm y Morgan, 1981).



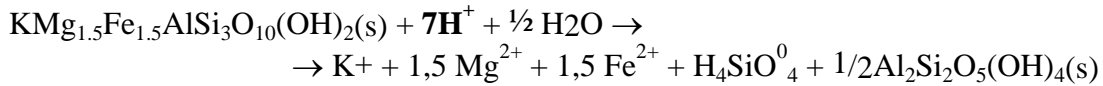
La disolución de la calcita se efectúa con la suficiente rapidez ( $10^{-5}$ - $10^{-6}$  mol  $\text{m}^{-2}$   $\text{s}^{-1}$ ) como para atenuar la acidez generada en la oxidación de los sulfuros si está presente. La disolución de la calcita es entre tres y cuatro ordenes de magnitud más rápida que la disolución oxidativa de los sulfuros ( $10^{-8}$ - $10^{-10}$  mol  $\text{m}^{-2}$   $\text{s}^{-1}$ , Banwart y Malmström, 2001).

La alteración de los minerales aluminosilicatados también consume acidez, aunque los ratios de disolución son mucho más lentos que en la calcita ( $10^{-11}$ - $10^{-13}$  mol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>, Banwart y Malmström, 2001), e insuficientes para amortiguar la acidez generada en la disolución oxidativa de la pirita. Algunos ejemplos de las reacciones de alteración de los principales silicatos son las siguientes (Younger *et al.*, 2002):

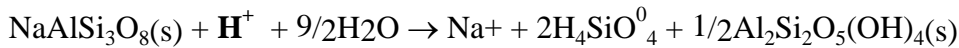
Moscovita:



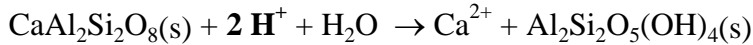
Biotita:



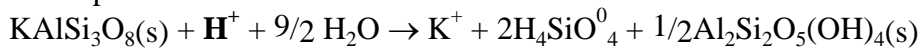
Albita:



Anortita:



Feldespato Potásico:



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