

Procesos geoquímicos en aguas ácidas por meteorización de sulfuros

M. P. Asta Andrés, P. Acero Salazar, L. F. Auqué Sanz, M. J. Gimeno Serrano y J. B. Gómez Jiménez

Grupo de Modelización Geoquímica, Área de Petrología y Geoquímica del Departamento de Ciencias de la Tierra, Universidad de Zaragoza, Campus San Francisco, c/ Pedro Cerbuna 12, 50010 Zaragoza (España)
masta@ucmerced.edu

RESUMEN

Las aguas ácidas formadas a partir de la disolución oxidativa de sulfuros metálicos son una de las principales fuentes de contaminación de aguas superficiales y subterráneas, suelos y sedimentos a nivel mundial. Este tipo de aguas se caracteriza por su elevada acidez así como por el alto contenido en sulfatos y otros elementos potencialmente contaminantes (Fe, As, Cd, Sb, Zn, Cu, etc). La cantidad de acidez generada por los procesos de oxidación de sulfuros está condicionada fundamentalmente por el tipo, cantidad y disposición de los materiales ricos en sulfuros, por las características físicas de los materiales que determinarán la accesibilidad de las soluciones acuosas y los gases a los sulfuros, por la presencia de microorganismos catalizadores de las reacciones involucradas en los procesos de generación del drenaje ácido y por la existencia de minerales capaces de neutralizar la acidez. Por tanto, se trata de un problema de gran complejidad y debe ser abordado de forma multidisciplinar, teniendo en cuenta aspectos geológicos, geoquímicos, mineralógicos y microbiológicos, entre otros. En este trabajo se pretende ofrecer una visión general acerca de estos procesos, así como de los factores que generan y condicionan la evolución de estos sistemas y del estado de conocimiento científico actual existente sobre cada uno de ellos. Con ello, se proporciona un punto de partida para comprender y estudiar los sistemas de aguas ácidas asociadas a la meteorización de sulfuros metálicos y de los procesos asociados a la generación, migración, evolución y atenuación natural de aguas ácidas en estos ambientes.

Palabras clave: drenaje ácido, geoquímica, meteorización, mina

Geochemical processes in acidic water caused by the weathering of metal sulphides

ABSTRACT

Acid generated by the oxidative dissolution of metal sulphides is one of the main sources of pollution in runoff water, groundwater, soils and sediments throughout the world. These types of water are very acidic and contain high concentrations of sulphate and other potentially contaminating elements such Fe, As, Cd, Sb, Zn and Cu. The acidity generated by sulphide oxidation processes is mainly controlled by the type, quantity and distribution of the sulphide-rich rocks, by the physical characteristics of the rocks (since they determine the accessibility of aqueous solutions and gases to the sulphides), by the presence of microorganisms able to catalyze the main chemical reactions involved in the formation of acid drainage, and by the existence of minerals capable of neutralizing acidity. As a result, the generation of acidic water is a very complex problem, the study of which must be undertaken via a multidisciplinary approach, taking into account geological, geochemical, mineralogical and microbiological aspects among others. The aim of our work is to provide a general overview of these processes and other factors that influence the generation and evolution of these systems, together with information concerning current scientific knowledge about each of these approaches. Thus we hope to provide a basic background to the understanding and study of acid-water systems associated with the weathering of metal sulphides and the processes involved in the generation, migration, evolution and natural attenuation of acidic waters in these environments.

Key words: acid drainage, geochemistry, mining, weathering

Introducción

La generación de aguas ácidas ligada a la meteorización de sulfuros se ha convertido, en las últimas décadas, en uno de los principales problemas medioambientales debido a su enorme potencial contaminante. Generalmente, en este tipo de "aguas ácidas" se incluyen aquellas originadas por exposición subaérea de sulfuros metálicos, ya sea por causas naturales (debido a los procesos geológicos, en lo que se conoce como *Acid Rock Drainage* o ARD en la

literatura anglosajona) o antropogénicas (fundamentalmente por la removilización de materiales geológicos para la extracción minera o para la construcción de edificios u otras infraestructuras). Dicha exposición al oxígeno atmosférico desestabiliza los sulfuros y hace que éstos tiendan a descomponerse, lo que desencadena la aparición de complejos procesos de disolución oxidativa que pueden dar lugar a la aparición de aguas ácidas.

Desde el punto de vista geoquímico, este tipo de aguas se caracteriza por su elevada acidez (altas con-

centraciones de H⁺ disuelto), con valores de pH que típicamente varían entre 2 y 4, aunque a veces se han determinado incluso valores de pH negativos (Nordstrom y Alpers, 1999 y referencias en este texto; Nordstrom *et al.*, 2000) y por las altas concentraciones disueltas de sulfato (SO₄²⁻), hierro y otros elementos potencialmente contaminantes (Al, As, Sb, Cu, Cd, Zn etc.) (Lottermoser, 2003, capítulo 3).

Aunque, como ya se ha indicado, las aguas ácidas se pueden generar de forma natural ligadas a los procesos geológicos, es muy frecuente que sean las labores de minería las responsables de su aparición. De hecho, la mayor parte de los estudios realizados hasta el momento se centran en el denominado Drenaje Ácido de Minas (*Acid Mine Drainage* o *AMD* en nomenclatura inglesa). La gran magnitud de la problemática de generación de drenajes ácidos de minas se asocia a la enorme cantidad de materiales ricos en sulfuros que se remobilizan y procesan para su explotación minera, fundamentalmente para la obtención de distintos metales (Cu, Pb, Zn, Sn, Ni, Mo, W, Au, Ag, Pt, etc.) pero también para la explotación de yacimientos de uranio, fosfatos, carbón o hidrocarburos. Como consecuencia de las actividades mineras, se estima que cada año se producen en el mundo entre 15000 y 20000 Mt de residuos mineros sólidos, lo que se encuentra en el mismo orden de magnitud que la cantidad estimada de material movilizad o en los procesos geológicos globales (Lottermoser, 2003 y referencias en este texto).

Debido a la gran dificultad del tema, en este trabajo se pretende dar únicamente una visión general de los principales procesos y factores que condicionan la generación y evolución geoquímica de los sistemas de aguas ácidas naturales o mineras. Muchos de los procesos reseñados en este artículo serán tratados con mucho mayor detalle en otros trabajos de este mismo volumen. Además, en cada uno de los apartados tratados se ha intentado proporcionar referencias bibliográficas que permitan ampliar y profundizar en los aspectos tratados.

Puesto que una gran parte de los drenajes ácidos aparecen ligados a la minería, el primer apartado de este trabajo se ha dedicado a describir muy brevemente principales procesos mineros de extracción y procesado, destacando especialmente en cada uno de ellos los tipos de residuos generados. Posteriormente, se realiza una revisión general de los principales procesos geoquímicos generadores de aguas ácidas. Seguidamente, se repasan los factores más importantes que controlan las características y la evolución geoquímica de estos sistemas. Finalmente, el último apartado de este trabajo se ha destinado a exponer una serie de conclusiones y recomendacio-

nes generales relacionadas con el estudio de los sistemas de aguas ácidas.

Procesos de extracción y procesado minero y generación de residuos

Aunque este apartado se centra en la descripción de los procedimientos mineros de extracción y procesado de los propios sulfuros, conviene tener presente que estos minerales también son abundantes en yacimientos de carbón, hidrocarburos o fosfatos, entre otros, y que, aunque en menor medida a escala global, la minería de estos materiales también puede generar aguas ácidas.

Los yacimientos de sulfuros considerados explotables raramente poseen más allá del 10% del mineral buscado y en algunos casos, como en el de la minería de oro, pueden no superar los 3 gramos de metal por tonelada. Por este motivo, es necesario movilizar y tratar enormes volúmenes de material para obtener el mineral económicamente rentable o mena. Para ello, las formas más típicas de minería de sulfuros son la excavación de galerías y la explotación a cielo abierto mediante cortas (*open pits*, en nomenclatura inglesa; Fig. 1a). En ambos tipos de minería, uno de los primeros pasos tras la excavación y extracción del yacimiento consiste en la separación entre la fracción que se considera explotable y la que no, lo que viene determinado por la ley del yacimiento y condicionado por el valor de mercado del metal explotado en el momento de su comercialización futura. El material que no se considera económicamente rentable es normalmente dispuesto en pilas de residuos (*waste piles*, *dumps* o *heaps*, en nomenclatura inglesa) de hasta decenas de hectáreas de superficie y decenas de metros de altura (Ritchie, 1994). En general, la fracción considerada explotable contiene el o los metales de interés en concentraciones demasiado bajas como para ser procesada directamente y requiere una preconcentración que normalmente implica una reducción en el tamaño de grano del material mediante machaqueo y molienda hasta alcanzar tamaños típicamente entre 1 mm y 25 micras (Blowes *et al.*, 2005). Posteriormente, el material ya molido suele someterse a un proceso de oxidación, por aplicación de calor, de presión o incluso por la actividad oxidante de bacterias, seguido generalmente de un procesado por flotación para la recuperación selectiva de distintos concentrados de sulfuros metálicos. Tras la flotación se generan grandes cantidades de residuos de granulometría fina que son descargados en suspensión líquida en las denominadas balsas de lodos mineros (llamadas en inglés *tailings* o *tailings impoundments*,

| Unidades | | Valores máximos consumo humano (CE) ^a | Mina Richmond (California, EE UU). Galerías mineras ^b | Kidd Creek (Ontario, Canada). Zona saturada en balsa de lodos mineros. ^c | Kidd Creek (Ontario, Canada). Zona vadosa en balsa de lodos mineros. ^c | Aguas teñidas (Huelva, España). Drenaje de mina. ^d | Tinto Santa Rosa (Huelva, España). Drenaje en bocamina. ^e | Cueva de la Mora (Huelva, España). Aguas de poro en balsa de lodos mineros. ^f | Mina Aitik (Suecia). Drenaje de mina. ^g | Mina Haveri, SW Finlandia. Drenaje de mina procedente de balsas de lodos. ^h | Mina de Enguialés, Francia. Aguas de/jeit lake o lago minero ⁱ | Río Tinto (Huelva, España). Corta Alayala ^j | Mina de Tharsis. (Huelva, España) |
|-------------------------------|--------------------|--------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|-----------------------------------|
| pH | Unidades Estándar | n.m. | -3.6 - 1.51 | 6.98 | 3.85 | 3.1 | 3.32 | 2.31 | 4.2 | 3.4 | 2.7 | 2.6 | 2.0 |
| Eh | mV | n.m. | n.m. | 165 | 621 | 604 | 568 | 575 | n.m. | n.m. | n.m. | 752 | 612 |
| Cond | S·cm ⁻¹ | 2500 | n.m. | n.m. | n.m. | 1950 | 4550 | 48500 | n.m. | 1882 | n.m. | 9400 | 6010 |
| SO ₄ ²⁻ | mg L ⁻¹ | 250 | 14000-760000 | 3740 | 21400 | 1370 | 4170 | 130000 | 220 | 1030 | 13600 | 5370 | 4110 |
| Fe | mg L ⁻¹ | 0.2 | 2670-141000 | 7.68 | 19.4 | 162 | 1055 | 20120 | 2.8 | 6.6 | 253 | 855 | 1123 |
| Al | mg L ⁻¹ | 0.2 | n.m. | n.m. | 5.5 | 34 | 128 | 8590 | 6.5 | n.m. | 780 | 58 | 177 |
| Cu | mg L ⁻¹ | 2 | 293-4760 | n.m. | 2.61 | 8 | 76 | 2038 | 1.2 | 1.7 | 45 | 2 | 121 |
| Zn | mg L ⁻¹ | n.m. | 58-23500 | 0.15 | 1430 | 51 | 107 | 13836 | 0.4 | 0.8 | 22 | 46 | 4 |
| Pb | g L ⁻¹ | 10 | 100-4300 | n.m. | 1076 | 183 | 1 | 3390 | n.m. | 0.5 | 1510 | 76 | 34 |
| As | g L ⁻¹ | 10 | 3000-12000 | 19 | 21 | 108 | 1400 | 3457 | n.m. | n.m. | n.m. | 4595 | 2219 |
| Cd | g L ⁻¹ | 5 | 400-211000 | n.m. | 42800 | 133 | 4 | 74100 | n.m. | n.m. | n.m. | 36 | 31 |

fuentes: ^aComisión Europea (1998); ^bNorsdstrom et al. (2000); ^cAl et al. (1997); ^dSánchez-España et al. (2005); ^eAsta et al. (2010c); ^fAcero et al. (2007c); ^gStrömberg y Banwart (1994); ^hPlacencia-Gómez, E. (2010); ⁱCourtin-Nomade et al. (2005); ^jSanchez-España et al. (2005)

n.m.: no mencionado en el texto correspondiente

Tabla 1. Principales rasgos hidrogeoquímicos de varias aguas generadas en entornos ricos en sulfuros. Obsérvese la gran variedad de concentraciones elementales y, especialmente, de pH

Table 1. Main hydrogeochemical features of several waters generated in sulphur-rich environments. Note the wide range of elemental concentrations and also pH values

Figura 1c). Estas balsas de lodos mineros se construyen a menudo aprovechando valles o depresiones naturales y construyendo un represamiento, empleando incluso el propio residuo minero de grano grueso.

Aunque durante la operación de la mina las balsas suelen mantenerse recubiertas de agua, una vez cesadas las actividades mineras es frecuente, sobre todo en zonas de clima árido o semiárido, que en un corto espacio de tiempo los residuos queden expuestos a la entrada del oxígeno atmosférico lo que, como se tratará con más detalle a continuación, puede conducir a la oxidación de los sulfuros contenidos en el residuo y a la producción de aguas ácidas. Además de la alteración de los residuos mineros propiamente dicha, es muy habitual que, una vez finalizadas las

labores mineras en una zona, se generen también aguas ácidas como consecuencia del cese de operación de los bombeos de agua que mantenían deprimido el nivel piezométrico en la zona explotada, lo que puede hacer que se inunden las cortas mineras (creando los llamados lagos mineros o *pit lakes*, en nomenclatura inglesa; Fig. 1a) o las galerías de explotación (Fig. 1b) que estaban hasta entonces expuestas a la oxidación.

Como se puede apreciar, existen multitud de tipos de residuos de distinta naturaleza generados en las distintas etapas de la explotación minera. Aunque las diferencias de granulometría, disposición, disponibilidad de agua y otros factores van a marcar importantes diferencias en el comportamiento y evolución de los distintos tipos de residuos y otros materiales geo-

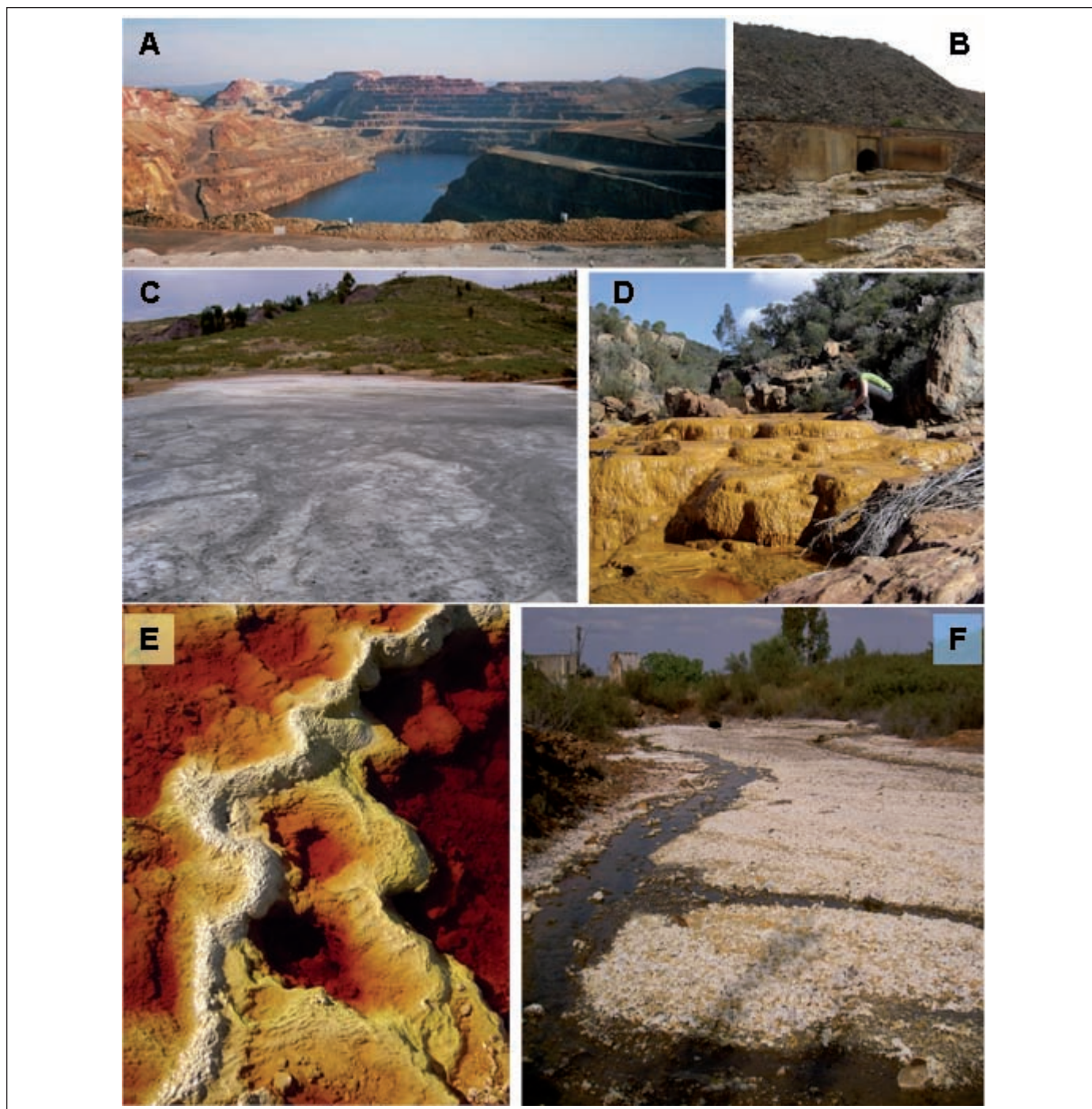


Figura 1. Imágenes típicas de muchos de los ambientes habituales en entornos de aguas ácidas. A) Corta minera abandonada e inundada (Corta Cerro Colorado, Huelva, España); B) Salida de galería minera en Tharsis (Huelva, España); C) Superficie de balsa de lodos mineros en Cueva de La Mora (Huelva, España), sobre la que se puede apreciar una capa de precipitados blancuecinos correspondientes a sulfatos solubles precipitados por evaporación; D) Terrazas de precipitados en un arroyo minero ácido, en el que los precipitados recientes están constituidos por schwertmannita y los más antiguos por goetita y jarosita; E) Detalle del mismo tipo de terrazas de precipitados en arroyos; F) Precipitados sulfatados solubles formados por evaporación en las orillas de un arroyo minero

Figure 1. Typical images of many of the commonest acid-water environments: A) abandoned, flooded open-cast mine (Corta Cerro Colorado, Huelva, Spain); B) mine adit at Tharsis (Huelva, Spain); C) surface of a mine tailings pond at Cueva de La Mora (Huelva, Spain), on the surface of which can be seen a layer of whitish precipitates formed by soluble sulphates precipitated by evaporation; D) terraces of precipitates in an acidic mine stream, in which the recent precipitates are composed of schwertmannite and the oldest of goethite and jarosite; E) detail of the same type of precipitates on stream terraces; F) soluble sulfate precipitates formed by evaporation on the banks of a mine stream

lógicos ricos en sulfuros, existe una serie de procesos geoquímicos comunes a todos ellos. Dichos procesos se tratarán en el siguiente apartado.

Procesos geoquímicos generadores de aguas ácidas

Entre otros, se pueden encontrar revisiones con distintos niveles de detalle sobre los procesos geoquímicos generales involucrados en la formación de aguas ácidas en Banks *et al.* (1997), Nordstrom y Southam (1997), Nordstrom y Alpers (1999), Holmes y Crundwell (2000) o Blowes *et al.* (2005). Además, todos los procesos descritos a continuación y sus

principales interrelaciones han sido incluidos de forma esquemática en la Figura 2.

El sulfuro metálico más frecuente en la naturaleza y por lo tanto el más presente también en las explotaciones y residuos mineros de este tipo es la pirita (FeS_2). Los mecanismos y velocidades para las reacciones de oxidación de este mineral han sido extensamente estudiadas (ver, entre muchos otros, los trabajos de Moses y Herman, 1991; Evangelou, 1995; Williamson y Rimstidt, 1994; Rimstidt y Vaughan, 2003 o Descostes *et al.*, 2004).

De forma muy simplificada, la oxidación de la pirita se puede expresar en tres pasos básicos correspondientes a tres reacciones químicas globales. El

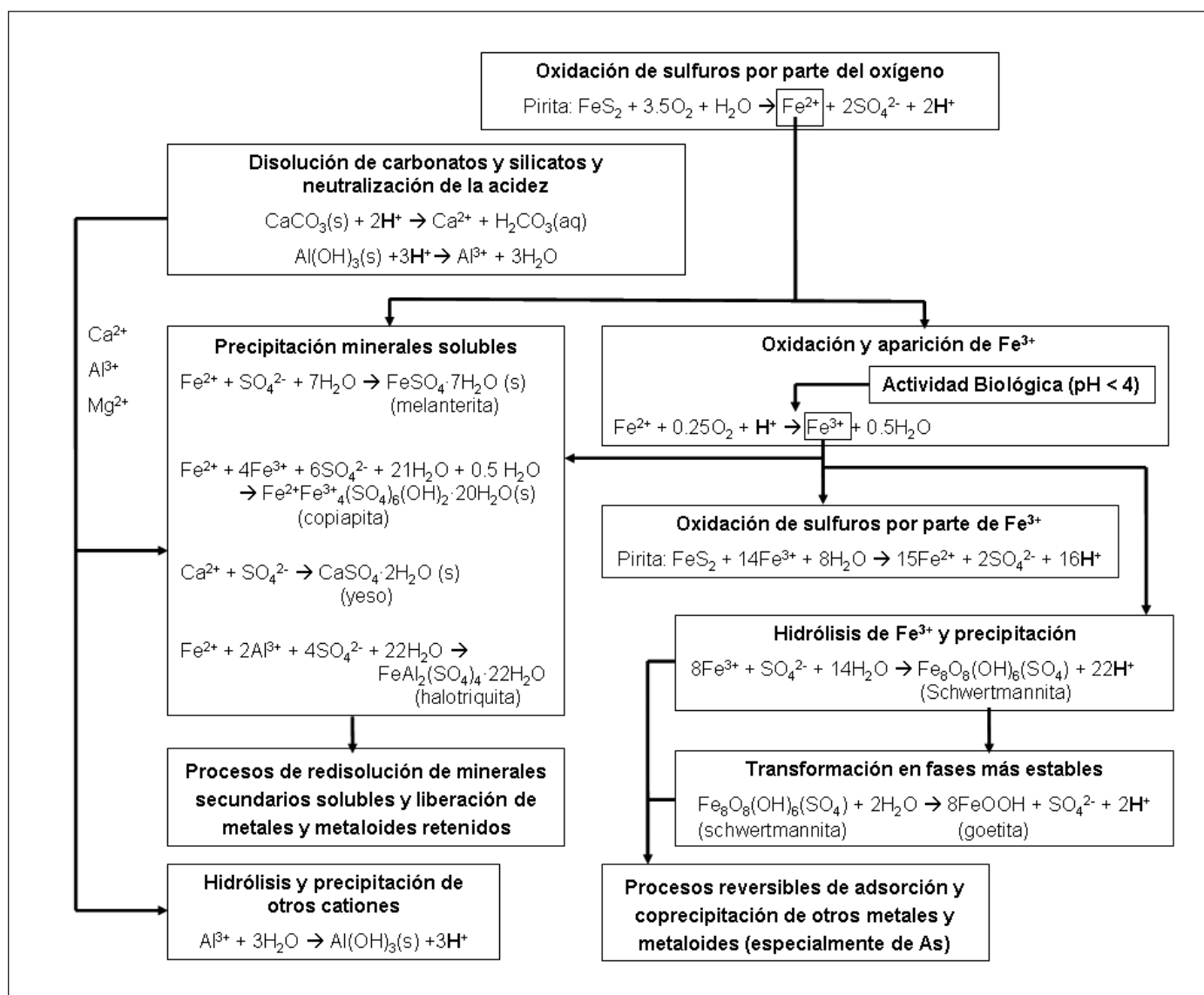
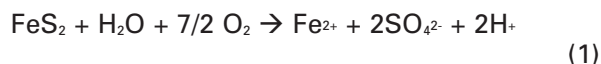


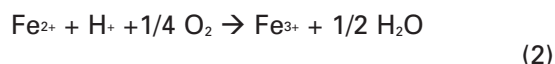
Figura 2. Esquema resumen con los principales tipos de procesos geoquímicos habituales en entornos de aguas ácidas
 Figure 2. Schematic summary of the main types of geochemical processes common in acid-water environments

primer paso consiste en la oxidación del azufre, según una reacción que puede simplificarse como:

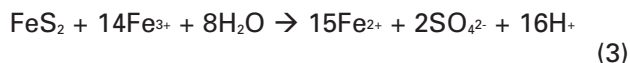


donde se muestra que, por cada mol de pirita oxidado se generan directamente 2 moles de hidrogenión (H^+), lo cual se traduce generalmente en un aumento de la acidez de la solución y, por tanto, en un descenso del pH. Una importante implicación para la generación de aguas ácidas que se puede derivar de la reacción (1) es que, para oxidar pirita por este mecanismo es necesaria la presencia tanto de agua como de oxígeno. Por lo tanto, tanto la ausencia de agua (ej. en climas áridos o en zonas bien drenadas) como de oxígeno (ej. en medios completamente saturados de agua) conllevan la detención en la producción de aguas ácidas.

El Fe^{2+} liberado mediante la reacción (1) puede, a su vez, ser oxidado posteriormente según muestra la reacción (2):



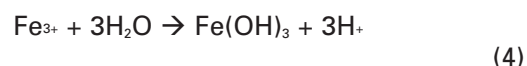
Como se puede observar, esta reacción consume parte de la acidez generada por la disolución oxidativa de la pirita (reacción 1). En soluciones acuosas a pH inferior a 4, la oxidación abiótica del Fe(II) es bastante lenta y su velocidad es prácticamente independiente del pH (Singer y Stumm, 1970). No obstante, en presencia de microorganismos, esta reacción puede acelerarse hasta 5 o 6 órdenes de magnitud (Nordstrom y Southam, 1997 y referencias en este texto; Nordstrom y Alpers, 1999; Nordstrom, 2003). A medida que el pH de las soluciones acuosas va aumentando por encima de aproximadamente 4, la velocidad de oxidación de Fe(II) a Fe(III) aumenta rápidamente (Singer y Stumm, 1970). De hecho, a pH circumneutral (cercano a 7) la velocidad abiótica de oxidación del Fe(II) es tan rápida que la presencia de catálisis bacteriana no ha sido demostrada y tampoco es necesaria para explicar las velocidades observadas (Nordstrom y Southam, 1997). El Fe^{3+} generado puede, a su vez, promover la oxidación de la pirita de acuerdo a la reacción (3)



Esta reacción es mucho más rápida que la reacción (1) pero está limitada por la regeneración de Fe^{3+} mediante la reacción (2) que, a su vez, depende de la presencia de microorganismos (Nordstrom y Alpers, 1999) y de la disponibilidad de oxígeno. Según Singer

y Stumm (1970), la oxidación de pirita con Fe^{3+} como agente oxidante es predominante en soluciones ácidas mientras que, a valores de pH circumneutrales, el principal oxidante es el O_2 , debido fundamentalmente a la baja solubilidad del Fe^{3+} en esas condiciones. Aunque aparentemente la reacción (3) genera mucha más acidez que la reacción (1), hay que tener en cuenta que, para que el proceso pueda continuar en el sistema, es necesario regenerar el Fe(III) consumido a partir del Fe(II) producido. Para ello, de acuerdo con la reacción (2), se consume 1 mol de H^+ por cada mol de Fe(II) oxidado, con lo que se deduce que la reacción neta de oxidación férrica (combinación de reacciones 2 y 3) de 1 mol de pirita produce 2 H^+ , al igual que la de oxidación por oxígeno (reacción 1).

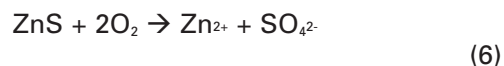
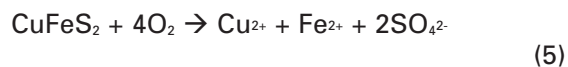
Por otra parte, el Fe^{3+} puede hidrolizarse y precipitar, de acuerdo a reacciones similares a la reacción (4)

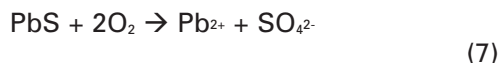


donde $\text{Fe}(\text{OH})_3$ representa un compuesto férrico teórico.

Esta reacción de hidrólisis genera aún más acidez. En realidad, lo más común en drenajes ácidos es que se produzca la precipitación de fases férricas más complejas, como los hidróxidos, oxihidróxidos y oxihidróxisulfatos denominados coloquialmente en conjunto como "ocres" (o también *yellow boys* o *boulder coats*, en nomenclatura inglesa). Entre estas fases, las más frecuentes son posiblemente la schwertmannita ($\text{Fe}_8\text{O}_8\text{SO}_4(\text{OH})_6$), la jarosita ((K, Na, H_3O) $\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$), la goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$) y la ferrihidrita ($\text{Fe}_5\text{OH}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).

Debido al habitual predominio de la pirita sobre otros sulfuros, todos los procesos se han descrito hasta este punto en relación con la disolución de este mineral. La oxidación de otros sulfuros, como la pirrotina (Fe_{1-x}S , donde x está comprendido normalmente entre 0 y 0'2), la galena (PbS), la esfalerita (ZnS), la calcopirita (CuFeS_2), la marcasita (FeS_2) o la arsenopirita (FeAsS), se puede expresar de forma similar a la de la pirita. No obstante, es importante destacar que la disolución de estos sulfuros minoritarios no siempre produce acidez por sí misma, aunque se pueden generar hidrogeniones libres por la hidrólisis posterior de los metales liberados (Banks *et al.*, 1997). Por ejemplo, la disolución oxidativa de la calcopirita, la esfalerita o la galena responde a las siguientes reacciones (5), (6) y (7), respectivamente:





Como se puede observar, ni la disolución de la esfalerita ni la de la galena generan en sí acidez cuando el mecanismo de oxidación es controlado por el oxígeno mientras que en el caso de la calcopirita, sí se puede generar si se produce la posterior oxidación del Fe(II) a Fe(III) y su hidrólisis, de forma similar a como se detalla en las reacciones (2) y (4), ya citadas para la pirita. Sin embargo, cuando la oxidación de esfalerita y galena se produce en presencia de Fe(III), como en zonas poco oxigenadas por debajo del nivel piezométrico, las reacciones disolutivas sí generan acidez (ver Rimstidt *et al.*, 1994). Aunque el número de trabajos centrados en los mecanismos y velocidades de disolución de éstos y otros sulfuros minoritarios y en la dependencia de dichas velocidades de los factores ambientales es mucho menor que en el caso de la pirita, algunas recopilaciones para distintos sulfuros se pueden encontrar en los trabajos de Janzen *et al.*, (2000), Acero *et al.* (2007a y b), Acero *et al.*, (2009), Asta *et al.*, (2010a y b) y Kimball *et al.* (2010).

Para finalizar este apartado, conviene destacar que, si bien los procesos descritos tienen la capacidad para producir acidez y/o para liberar metales o metaloides, la aparición o no de aguas ácidas con elevadas concentraciones de estos elementos en un sistema dado dependerá también de otros procesos y factores, muchos de los cuales se tratarán en el siguiente apartado. La amplia variedad de posibles procesos y sus interacciones hace que las características hidrogeoquímicas de las aguas presentes en sistemas afectados por la meteorización de sulfuros sean también muy variadas, como se recoge en la recopilación de datos hidrogeoquímicos de algunos de estos sistemas que se muestra en la Tabla 1. A modo de comparación, se muestran también en dicha tabla los valores permitidos y los estándares respectivos de agua potable de la UE o de la EPA.

Factores que controlan la producción de aguas ácidas

Existen múltiples factores y procesos que determinan la generación y evolución de los drenajes ácidos y, además, las interrelaciones entre la mayor parte de ellos son de una gran complejidad. Por ejemplo, las características físicas de los materiales ricos en sulfuros condicionarán en gran medida el acceso de las soluciones acuosas y de los gases lo que, a su vez, determinará gran parte de los procesos de meteorización y éstos condicionarán enormemente el tipo y densidad de microorganismos presentes en el siste-

ma lo que, sin duda, puede modificar las características físico-químicas del medio.

Por estos motivos, la comprensión del funcionamiento de estos sistemas y el desarrollo de cálculos predictivos sobre su comportamiento posterior en diversos escenarios de evolución futura (por ejemplo, tras el abandono de una explotación minera o a consecuencia de la puesta en marcha de un tratamiento para la remediación de un drenaje ácido) sólo puede alcanzarse mediante la implementación de modelos acoplados de flujo de fluidos y transporte reactivo. Buenas perspectivas sobre distintos aspectos del desarrollo de este tipo de modelos y sobre los factores y propiedades a tener en cuenta en los mismos pueden encontrarse, entre otros muchos trabajos, en el texto ya clásico de Alpers y Nordstrom (1999) o en la revisión más moderna de Mayer *et al.* (2003).

En este apartado no se pretende profundizar en las interacciones que gobiernan la evolución geoquímica de estos sistemas, sino únicamente ofrecer una descripción general de algunos de los principales factores que controlan dicha evolución y de sus interconexiones.

Tipo, cantidad y disposición de los materiales ricos en sulfuros y su relación con la accesibilidad de las soluciones acuosas y los gases

Como ya se ha señalado, no todos los sulfuros metálicos generan acidez por oxidación, aunque sí pueden liberar elementos potencialmente contaminantes y con capacidad para producir acidez por hidrólisis. Por ello, uno de los factores más importantes que condiciona la evolución geoquímica de los entornos ricos en sulfuros es la distribución y abundancia relativa de los distintos sulfuros.

Otro factor de gran influencia en la cantidad de acidez y potencial contaminación generada es la proporción de superficie mineral expuesta a las reacciones de meteorización ya que, cuanto mayor es la superficie expuesta al contacto con el agua y el oxígeno, mayor es la cantidad de sulfuros disueltos. En relación con este factor, la superficie expuesta tiende a ser especialmente alta en el caso de los residuos mineros de granulometría muy fina y, especialmente, en aquellos situados en la zona vadosa, a los que el oxígeno puede acceder con mayor facilidad (Blowes y Ptacek, 1994; Jambor, 1994; Lottermoser, 2003; Blowes *et al.*, 2005). De hecho, lo más habitual en las balsas de residuos mineros es que las reacciones de disolución de sulfuros comiencen en la interfase entre los residuos y el aire y que se desarrolle un frente de oxidación que se va movilizándose hacia abajo en

los residuos hasta alcanzar el nivel piezométrico, donde la oxidación se detiene casi por completo al no existir apenas acceso de oxígeno. En el caso de las pilas de residuos, su meteorización suele estar controlada por la alternancia de períodos de secado, durante los cuales se produce la oxidación de los sulfuros y pueden precipitar minerales secundarios (como sales solubles), y períodos de lavado, debido a las precipitaciones o a la escorrentía, durante los cuales los productos de alteración son solubilizados y transportados y las superficies de los sulfuros se vuelven a quedar expuestas a la oxidación y húmedas. Por su parte, la superficie expuesta en el caso de minas subterráneas suele ser mucho menor, ya que está restringida a las paredes de las galerías y a las zonas accesibles desde éstas a través de las posibles grietas u otras discontinuidades.

Además, una vez solubilizados, la movilidad de muchos elementos, en especial de aquellos que pueden existir en varios estados de oxidación (incluido el Fe), depende también del carácter oxidante o reductor del medio en el que se encuentran lo que, en último término, está controlado generalmente por la disponibilidad de oxígeno.

En relación con el tamaño y morfología de los granos, es necesario tener en cuenta además la porosidad y permeabilidad del residuo o roca meteorizada, ya que estas propiedades determinarán la accesibilidad de las superficies minerales y la circulación y renovación de las soluciones en contacto con los mismos. A su vez, la propia disolución de sulfuros y la precipitación de minerales secundarios pueden cambiar sustancialmente la porosidad y otras propiedades del residuo o roca. De hecho, es bastante frecuente que la precipitación de minerales secundarios en la superficie de lodos mineros o cerca de ella lleve a formar una capa endurecida (en inglés, *hardpan*) que puede limitar la difusión del oxígeno, retener muchos de los elementos potencialmente contaminantes movilizados por las reacciones de disolución e incluso dificultar la infiltración y circulación de agua (Blowes *et al.*, 1991 y referencias en este; Coggans *et al.*, 1999; Dold y Fontboté, 2002; Graupner *et al.*, 2007; Acero *et al.*, 2007c, 2009b). Estas propiedades de las capas cementadas han sido incluso aprovechadas en algunos casos como método de remediación en balsas de residuos mineros (Pérez-López *et al.*, 2007).

Presencia y actividad de microorganismos

A pesar de la elevada acidez y la escasez de nutrientes, existe una gama bastante amplia de

microorganismos adaptados a la vida en los sistemas de aguas ácidas que incluye, entre otros, bacterias, arqueas, algas verdes, hongos, micoplasmas y amebas (Nordstrom y Southam, 1997; Baker y Banfield, 2003). Muchos de estos organismos desempeñan un importante papel catalizador en multitud de reacciones químicas que son clave en este tipo de ambientes y, por lo tanto, en la generación de drenajes ácidos (ver por ejemplo, Schippers, *et al.*, 1996; Sand *et al.*, 2001). De hecho, esta capacidad es empleada en biometalurgia para aumentar la eficiencia de extracción de metales a partir de sulfuros (Nordstrom y Southam, 1997 y referencias en este texto; o más recientemente Gonzalez-Toril *et al.*, 2010). Entre los microorganismos asociados a la generación de drenajes ácidos que mayor atención han recibido se encuentran los géneros de bacterias *Acidithiobacillus*, *Leptospirillum* y *Sulfobacillus*, así como el dominio Archaea (ver revisiones en Nordstrom y Southam, 1997; Nordstrom y Alpers, 1999; Baker y Banfield, 2003 o Lottermoser, 2003, por ejemplo). Dentro de estos grupos de organismos están incluidos tanto oxidantes del hierro como oxidantes del azufre. Las reacciones microbiológicas que intervienen, al igual que sus mecanismos y su cinética, no están completamente claras aún hoy en día (Baker y Banfield, 2003, y referencias en este texto).

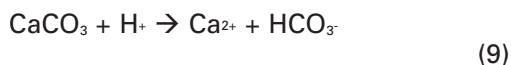
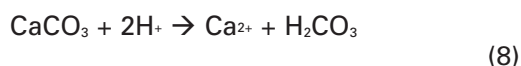
Además de participar activamente en los procesos geoquímicos globales de generación de aguas ácidas, muchos microorganismos son capaces de crear micro- o nanoambientes en torno a la superficie mineral y de este modo poder mantener su actividad independientemente de las condiciones hidrogeoquímicas globales y en muchos casos sin apenas influir en éstas (Nordstrom y Southam, 1997 y referencias en este texto). La existencia de este tipo de microambientes explica, por ejemplo, la precipitación de jarosita en horizontes de suelos con pH circumneutral (Carson *et al.*, 1982). Finalmente, muchos microorganismos pueden participar directamente en la retirada de metales o metaloides disueltos en aguas ácidas, incorporándolos a sus paredes o estructuras celulares (a veces en grandes proporciones) o, indirectamente, favoreciendo la creación de ambientes reductores en los que estos elementos reprecipitan como sulfuros y quedan inmovilizados (Lottermoser, 2003).

Tipo y cantidad de minerales con capacidad de neutralización y tamponamiento

Las aguas de elevada acidez y potencial toxicidad generadas en entornos en los que se produce la meteorización de sulfuros pueden ser neutralizadas si

entran en contacto con minerales capaces de generar alcalinidad, especialmente con carbonatos aunque también, y en menor medida, con hidróxidos o aluminosilicatos (Banks *et al.*, 1997). En la mayor parte de los casos, además, la neutralización de la acidez desencadena una serie de reacciones de atenuación de las concentraciones de solutos, ya que muchos de ellos tienden a precipitar a medida que sube el pH (Lottermoser, 2003).

Como ya se ha señalado, la mayor parte del potencial de neutralización de la acidez en entornos mineros reside en la presencia de carbonatos y, en especial, de calcita (CaCO_3), que es el más común de estos minerales. La disolución de calcita se puede simplificar según las reacciones (8) y (9):



La reacción (8) predomina cuando el pH de la solución es inferior a 6-6,5, mientras que la reacción (9) es la más importante en soluciones totalmente neutralizadas (pH en torno a 7). Por este motivo, se puede considerar que la neutralización total de aguas ácidas se produce según la reacción (9) de la que podemos deducir que 1 mol de protones necesita consumir 1 mol de calcita para neutralizarse por completo (Dold, 2002). En resumen, y teniendo en cuenta las reacciones (1) a (9) y los pesos moleculares de calcita y piritita, se puede deducir que para neutralizar la acidez producida por 1 solo gramo de piritita es necesaria la presencia de, al menos, 3 gramos de calcita.

Además de la calcita, otros carbonatos comunes en entornos mineros son la dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), la ankerita ($\text{Ca}(\text{Fe}, \text{Mg})(\text{CO}_3)_2$) y la siderita (FeCO_3). La presencia de éstos u otros minerales carbonatados en cantidades suficientes como para neutralizar la acidez producida por la disolución de sulfuros hace que en muchos de estos entornos mineros no se generen aguas ácidas (ver Tabla 1 y los trabajos de Blowes y Ptacek, 1994; Banks *et al.*, 1997 y referencias en este texto; Dold y Fontboté, 2002; Lottermoser, 2003 y referencias en el capítulo 3 de este libro). De hecho, la capacidad de neutralización de la acidez de los minerales carbonatados hace que en muchos casos se empleen en el tratamiento de muchos drenajes ácidos (ver, entre otros muchos, los trabajos de Benner *et al.*, 1999; Watten *et al.*, 2005; Rotting *et al.*, 2008 a,b; Soler *et al.*, 2008 o Caraballo *et al.*, 2010).

En muchos casos en los que no existen carbonatos o éstos han sido completamente agotados en el sis-

tema por disolución, el tamponamiento del pH es ejercido por los aluminosilicatos. Sin embargo, estos minerales se disuelven mucho más lentamente que los carbonatos, con lo que su capacidad para neutralizar la acidez es mucho más reducida. Además, en el caso de los aluminosilicatos de hierro (tales como biotita $\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe})_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{F})_2$ o clorita $(\text{Mg}, \text{Fe})_3(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot (\text{Mg}, \text{Fe})_3(\text{OH})_6$), su disolución puede conllevar la generación indirecta de acidez debido a la oxidación del Fe^{2+} liberado y la subsiguiente hidrólisis del Fe^{3+} .

Una vez que los posibles minerales carbonatados presentes en el entorno minero han sido disueltos completamente, y siempre que los aluminosilicatos presentes en el entorno minero no ejerzan un tamponamiento suficientemente efectivo, el pH de las soluciones continuará descendiendo mientras continúen las reacciones responsables de la generación de acidez. Si el proceso prosigue en estos ambientes ácido-sulfatados se forman hidróxidos y sulfatos de aluminio como gibsitita, basaluminita, hidrobasaluminita y alunita (Bigham y Nordstrom, 2000; Kim y Kim, 2003; Sanchez-España *et al.*, 2006, Caraballo *et al.*, 2009). Éstos parecen ser las siguientes fases en tamponar el pH en valores en torno a 4.0-4.5 (Blowes *et al.*, 2005). Tras la desaparición del control por parte de los hidróxidos de aluminio, el pH de las aguas normalmente cae hasta valores de 2,5-3,3, correspondientes al tamponamiento por parte de oxihidróxidos férricos, como la goetita.

Tipo y cantidad de minerales secundarios precipitados y su papel en la atenuación natural de elementos disueltos

En el contexto de los residuos mineros, se denomina minerales secundarios a aquellos que se forman tras el depósito de dichos residuos (Blowes *et al.*, 2005). Aunque en este apartado se pretende únicamente dar una visión general sobre los principales minerales secundarios en entornos mineros, en la literatura existen varias revisiones y monografías sobre el tema, entre las que destacan las de Alpers *et al.* (1994), Nordstrom y Alpers (1999), Bigham y Nordstrom (2000) y Alpers *et al.* (2000).

Además de estar muy condicionado por el resto de factores ya comentados, el tipo de minerales secundarios que aparecen asociados a la meteorización de sulfuros depende en gran medida de la disponibilidad de agua y, en muchos casos, de factores climáticos. De este modo, en zonas en las que existe una importante evaporación (por ejemplo, en la superficie de las balsas de lodos mineros de zonas de clima árido

o semiárido), es muy frecuente que los minerales secundarios dominantes sean sulfatos muy solubles y con grados de hidratación variables, mientras que en áreas más húmedas (por ejemplo, en arroyos ácidos, lagos mineros o balsas de lodos en regiones de clima húmedo) las sales muy solubles no pueden precipitar y, por tanto, los minerales secundarios más abundantes serán oxihidróxidos y oxihidroxisulfatos mucho menos solubles (Alpers *et al.*, 2000). Como se comentará más adelante, la precipitación de unas u otras fases tiene una gran relevancia para la evolución geoquímica de estos sistemas y para el comportamiento de muchos de los elementos disueltos.

Entre los minerales secundarios más frecuentes en áreas dominadas por la evaporación destacan los sulfatos ferrosos hidratados (cuya fórmula general puede expresarse como $\text{FeSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, donde n puede variar entre 1 y 7), los (hidroxi)sulfatos mixtos de Fe(II) y Fe(III) (como la copiapita, $\text{Fe}_2\text{Fe}^{3+}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$, o la roemerita, $\text{Fe}_2\text{Fe}^{3+}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$) e incluso los (hidroxi)sulfatos férricos (como la coquimbita, $\text{Fe}^{3+}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$). Además de todas estas fases de hierro, es bastante común la aparición de sulfatos secundarios de calcio (sobre todo el yeso, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y magnesio (del tipo $\text{MgSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, donde n varía generalmente entre 4 y 7) en zonas en las que existen carbonatos y silicatos de estos elementos asociados a los residuos de sulfuros e implicados en su neutralización, como ya se ha tratado previamente. De forma análoga, es bastante común la aparición de sulfatos de aluminio a partir de la disolución de los aluminosilicatos que acompañan a los sulfuros generadores de aguas ácidas. Estos sulfatos secundarios pueden ser únicamente de aluminio (como el alunógeno, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$) o ser de tipo mixto (como los miembros de la serie halotriquita-pickeringita, $\text{Fe}_2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ - $\text{MgAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$). Además de estos minerales secundarios generalmente predominantes en entornos mineros, existen otros tipos que, aunque normalmente minoritarios, pueden ser localmente muy relevantes. Este es el caso de la gossularita ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), la gunningita ($\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), la zinc-melanterita ($(\text{Fe}^{2+}, \text{Zn})\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) o la calcantita ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). La mayor parte de los sulfatos secundarios solubles citados hasta ahora suelen aparecer formando eflorescencias sobre la superficie de las balsas de lodos mineros (Figura 1) o en zonas no inundadas de cauces de ríos, arroyos o cortas mineras durante períodos secos y pueden solubilizarse al recibir de nuevo el agua de lluvia. Esto hace que, aunque muchos metales y metaloides disueltos sean captados durante la precipitación de estas fases solubles, la capacidad de éstas para retenerlos a largo plazo sea prácticamente nula (Alpers *et al.*, 2000), ya que estos elementos son liberados en

eventos de lluvia o inundación, en ocasiones produciendo incluso picos de altas concentraciones y de acidez (por la hidrólisis de algunos de los cationes liberados) tras dichos eventos en los cauces cercanos (Alpers *et al.*, 2000; Lottermoser, 2003 y referencias en el capítulo 3 de este texto; Hammarmstrom *et al.*, 2005; Canovas *et al.*, 2010).

No obstante, en los arroyos y lagos mineros, en los que existe gran disponibilidad de agua, al igual que en la zona saturada de las balsas de lodos mineros, es mucho más común que se produzca la precipitación mayoritaria de otros oxihidroxisulfatos más solubles (Fig. 1). La precipitación de uno u otro mineral férrico depende, aparte de las concentraciones de Fe(III) y sulfato, del pH, del potencial redox, de la temperatura y de las concentraciones de otros elementos disueltos, como el potasio o el sodio, entre otros (Bigham *et al.*, 1996). Así por ejemplo, la ferrihidrita precipita típicamente a valores de pH entre 4 y 7 y con relativamente bajas concentraciones de sulfato disuelto, mientras que la goetita es más bien un producto de transformación cristalográfica y envejecimiento mineral, siendo la schwertmanita y la jarosita los minerales más típicos en AMD (Bigham *et al.*, 1994, 1996; Alpers *et al.*, 2000; Acero *et al.*, 2006; Asta *et al.*, 2010c).

La influencia de la precipitación de estas fases para la evolución hidrogeoquímica de estos ambientes ha sido puesta de manifiesto en numerosos trabajos (Bigham *et al.*, 1996; Bigham y Nordstrom, 2000; Acero *et al.*, 2006; Asta *et al.*, 2010c) ya que, además de aportar acidez, estos minerales tienden a captar, adsorbidos o coprecipitados, contenidos variables de los metales y metaloides disueltos como: As, Al, Cr, Co, Cu, Pb, Mn, Ni, REE, Sc, U, Y, Zn. En general, esta capacidad puede tener un efecto positivo sobre la calidad de los drenajes ácidos ya que, al retirar parte de los citados elementos disueltos, las concentraciones en solución de los mismos disminuyen. Sin embargo, el efecto opuesto también es posible si la precipitación de estos oxi-hidroxi-sulfatos férricos da lugar a material finamente particulado con altas concentraciones de metales y metaloides en cauces con una cierta turbulencia. De tal modo que estas partículas (al igual que otras partículas arcillosas u orgánicas) pueden transportar en suspensión sus elementos constituyentes a grandes distancias desde la zona de generación de los drenajes ácidos.

Conclusiones

Las aguas ácidas generadas a partir de la meteorización de sulfuros metálicos y los metales asociados a ellas son un problema ambiental y ecológico de pri-

mera magnitud en muchos países, por lo que la comprensión de los procesos geoquímicos involucrados en la aparición, evolución y tratamiento de estos sistemas es, y continuará siendo en el futuro, de la máxima importancia. Como se ha mostrado brevemente en este trabajo, se trata de un problema de elevada complejidad, en donde todos los procesos están interrelacionados y que debe, por tanto, ser abordado desde un enfoque multidisciplinar que incluya la integración de datos geoquímicos, geológicos, mineralógicos, microbiológicos, hidrogeológicos y geotécnicos, entre muchos otros.

Referencias

- Acero, P., Ayora, C., Torrentó, C. and Nieto, J.M. 2006. The behavior of trace elements during schwertmannite precipitation and subsequent transformation into goethite and jarosite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70, 4130-4139.
- Acero, P., Cama, J. and Ayora, C. 2007a. Rate law for galena dissolution in acidic environment *Chemical Geology*, 245, 219-229.
- Acero, P., Cama, J. and Ayora, C. 2007b. Sphalerite dissolution kinetics in acidic environment. *Applied Geochemistry*, 22(9), 1872-1883.
- Acero P., Ayora C. and Carrera J. 2007c. Coupled thermal, hydraulic and geochemical evolution of pyritic tailings in unsaturated column experiments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71, 5325-5338.
- Acero, P., Cama, J., Ayora, C. and Asta, M. P. 2009a. Chalcopyrite dissolution rate law from pH 1 to 3. *Geologica Acta*, 7, 389-397.
- Acero, P., Ayora, C., Carrera J., Saaltink, M.W. and Olivella, S. 2009b. Multiphase flow and reactive transport model in vadose tailings. *Applied Geochemistry*, 24, 1238-1250.
- Al, T., Blowes, D., Martin, C., Cabri, L. and Jambor, J. 1997. Aqueous geochemistry and analysis of pyrite surfaces in sulfide-rich mine tailings. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61, 2353-2366.
- Asta, M.P., Cama, J. and Acero, P. 2010a. Dissolution kinetics of marcasite at acidic pH. *European Journal of Mineralogy*, 22, 49-61.
- Asta, M.P., Cama, J., Ayora, C., Acero, P. and De Giudici, G. 2010b. Arsenopyrite dissolution rates in O₂-bearing solutions. *Chemical Geology*, 273, 272-285.
- Asta, M.P., Ayora, C., Roman-Ross, G., Cama, J., Acero, P., Gault, A., Charnock, J. and Bardelli, F. 2010c. Natural attenuation of arsenic in the Tinto Santa Rosa acid stream (Iberian Pyritic Belt, SW Spain): The role of iron precipitates. *Chemical Geology*, 271, 1-12
- Alpers, C.N., and Nordstrom, D.K. 1999. Geochemical Modeling of Water-Rock Interactions in Mining Environments. In: Plumlee, G.S. and Logsdon, M.J. (eds.), *The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits, Part A: Processes, Techniques and Health Issues*, Reviews in Economic Geology Vol. 6A, Society of Economic Geologists, Inc., 289-324.
- Alpers, C.N., D.W. Blowes, D.K. Nordstrom, and J.L. Jambor, 1994. Secondary minerals and acid mine-water chemistry. In: Blowes, D.W. y Jambor, J.L. (eds.), *The Environmental Geochemistry of Sulfide Mine-Wastes*, Short Course Handbook, vol. 2, Waterloo, Ontario, Canada, Mineralogical Association of Canada, 247-270.
- Alpers, C.N., Jambor, J.L. and Nordstrom, D.K. (eds.) 2000. *Sulfate Minerals: Crystallography, Geochemistry, and Environmental Significance*. Rev. Mineral. Geochem. 40, Mineralogical Society of America, 608 pp.
- Baker, B.J. and Banfield, J.F. 2003. Microbial communities associated with acid mine drainage. *FEMS Microbiology Reviews*, 44, 139-152
- Banks, D., Younger, P.L., Arnesen, R-T., Iversen, E.R. and Banks, S.B. 1997. Mine-water chemistry: the good, the bad and the ugly. *Environmental Geology*, 32 (3), 157-174.
- Benner, S.G., Blowes, D.W., Gould, W.D., Herbert, R.B. and Ptacek, C.J. 1999. Geochemistry of a permeable reactive barrier for metals and acid mine drainage. *Environmental Science and Technology*, 33, 2793-2799.
- Bigham, J.M. and Nordstrom, D.K. 2000. Iron and aluminum hydroxysulfates from acid sulfate waters. In: Alpers, N., Jambor, J.L. and Nordstrom, D.K. (eds.). *Sulfate Minerals - Crystallography, Geochemistry and Environmental Significance*, Reviews in Mineralogy and Geochemistry 40, 351-403.
- Bigham J.M., Carlson L. and Murad E. 1994. Schwertmannite, a new iron oxyhydroxysulphate from Pyhasalmi, Finland, and others localities. *Mineralogical Magazine*, 58, 641-648.
- Bigham, J.M., Schwertmann, U. and Pfab, G. 1996. Influence of pH on mineral speciation in a bioreactor simulation acid mine drainage. *Applied Geochemistry*, 11, 845-849.
- Blowes D.W. and Ptacek, C.J. 1994. Acid-neutralization mechanisms in inactive mine tailings. In: Jambor, J.L. and Blowes, D.W. (eds.), *Environmental geochemistry of sulfide mine-wastes*. Short Course Series Vol. 22, Mineralogical Association of Canada, 271-292.
- Blowes D.W., Reardon E., Jambor J.L. and Cherry J.A. 1991. The formation and potential importance of cemented layers in inactive sulfide mine tailings. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55, 965-978.
- Blowes D.W., Ptacek, C.J., Jambor, J.L. and Weisener, C.G. 2005. The Geochemistry of Acid Mine Drainage. In: Sherwood Lollar, B. (ed.) *Treatise on Geochemistry, vol. 9: Environmental Geochemistry*. Elsevier-Pergamon, Oxford, 149-204.
- Cánovas, C.R., Olias, M., Nieto, J.M. and Galván, L. 2010. Wash-Out Processes of Evaporitic Sulfate Salts in the Tinto River: Hydrogeochemical Evolution and Environmental Impact. *Applied Geochemistry*, 25, 288-301.
- Caraballo, M.A., Rötting, T.S., Nieto, J.M. and Ayora, C. 2009. Sequential extraction and DXRD applicability to poorly crystalline Fe- and Al-phase characterization from an acid mine water passive remediation system. *American Mineralogist*, 94, 1029-1038.
- Caraballo, M.A., Rotting, T.S., Macias, F., Nieto, J.M. and

- Ayora, C. 2010. Field multi-step limestone and MgO passive system to treat acid mine drainage with high metal concentrations. *Applied Geochemistry*, 24 (12), 2301-2311.
- Carson, C.D., Fanning, D.S. and Dixon, J.B. 1982. Alfisols and ultisols with acid sulphate weathering features in Texas In: Kittrick, J.A., Fanning, D.S. and Hossner, L.R. (eds.), *Acid sulphate weathering*, Soil Sci. Soc. Am. Pub. 10, Madison, Wisconsin, 127-146.
- Coggans, C.J., Blowes, D.W., Robertson, W.D. and Jambor, J.L. 1999. The hydrogeochemistry of a nickel-mine tailings impoundment – Copper Cliff, Ontario. In: Filipek, L.H. and Plumlee, G.S. (eds.), *The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits, Part B: Case Studies and Research Topics*, Rev. Econ. Geol. 6B, 447-465.
- Comisión Europea 1998. Directiva 98/83/CE del 3 de Noviembre de 1998 del Consejo para las Comunidades Europeas sobre la calidad del agua destinada al consumo humano.
- Courtin-Nomade, A., Grosbois, C., Bril, H. and Roussel, C. 2005. Spatial variability of arsenic in some iron-rich deposits generated by acid mine drainage. *Applied Geochemistry*, 20, 383-396.
- Descostes, M., Vitorge, P. and Beaucaire, C. 2004. Pyrite dissolution in acidic media. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68, 4559-4569.
- Dold, B. 2002. *Basic Concepts of Environmental Geochemistry of Sulfide Mine-Waste*. Apuntes del curso " Biogeochemistry of Mine Water Formation", 29-31 de Mayo de 2002, Universidad de Lausanne, Suiza.
- Dold, B. and Fontboté, L. 2002. A mineralogical and geochemical study of element mobility in sulfide mine tailings of Fe oxide Cu-Au deposits from the Punta del Cobre belt, northern Chile. *Chemical Geology*, 189(3-4), 135-163.
- Evangelou, V.P. 1995. *Pyrite oxidation and its control*. CRC Press, Boca Raton, Florida, USA. 285 pp.
- Gonzalez-Toril, E., Aguilera, A., Rodriguez, N., Fernandez-Remolar, D., Gomez, F., Diaz, E., Garcia-Moyano, A., Sanz, J.L., and Amils, R. 2010. Microbial ecology of Rio Tinto, a natural extreme acidic environment of bihydrometallurgical interest. *Hydrometallurgy*, 104 (2-3), 329-333.
- Graupner, T., Kassahun, A., Rammlair, D., Meima, J.A., Kock, D., Furche, M., Fiege, A., Schippers, A. and Melcher, F. 2007. Formation of sequences of cemented layers and hardpans within sulfide-bearing mine tailings (mine district Freiberg, Germany). *Applied Geochemistry*, 22 (11), 2486-2508.
- Hammarstrom, J.M., Seal, R.R., Meier, A.L. and Kornfeld, J.M. 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.
- Holmes, P.R. and Crundwell, F.K. 2000. The kinetics of the oxidation of pyrite by ferric ions and dissolved oxygen: An electrochemical study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64, 263-274.
- Jambor, J.L. 1994. Mineralogy of sulfide-rich tailings and their oxidation products. In: Jambor, J.L. y Blowes, D.W. (eds.), *Environmental geochemistry of sulfide mine-wastes*. Short Course Series Vol. 22, Mineralogical Association of Canada, 59-102.
- Janzen, M., Nicholson, R. and Scharer, J. 2000. Pyrrhotite reaction kinetics: Reaction rates for oxidation by oxygen, ferric iron, and for nonoxidative dissolution *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64, 1511-1522.
- Kim, J.J. and Kim, S.J. 2003. Environmental, mineralogical, and genetic characterization of ochreous and white precipitates from acid mine drainages in Taebaeg, Korea. *Environmental Science and Technology*, 37, 2120-2126.
- Kimball, BE, Rimstidt, JD and Brantley, S.L. 2010. Chalcopyrite dissolution rate laws. *Applied Geochemistry*, 25 (7), 972-983.
- Lottermoser, B.G. 2003. *Mine wastes: characterization, treatment and environmental impacts*. Springer, Berlin, 304 pp.
- Mayer, U., Blowes, D.W., and E.O. Frind, 2003. Advances in Reactive-Transport Modeling of Contaminant Release and Attenuation from Mine-Waste Deposits. In: Jambor, J.L., Blowes, D.W. and Ritchie, A.I.M. (eds.), *Environmental Aspects of Mine Wastes*, Short Course Series Vol. 31, Mineralogical Association of Canada, 283-302.
- Moses, C.O. and Herman, J.S. 1991. Pyrite oxidation at circumneutral pH. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55, 471-482.
- Nordstrom, D. K., Alpers, C. N., Ptacek, C. J. and Blowes, D. W. 2000. Negative pH and extremely acidic mine waters from Iron Mountain, California. *Environmental Science and Technology*, 34, 254-258.
- Nordstrom, D.K. 2003. Effects of Microbiological and Geochemical Interactions in Mine Drainage. In: Jambor, J.L., Blowes, D.W., Ritchie, A.I.M. (eds.), *Environmental Aspects of Mine Wastes*, Short Course Series Vol. 31, Mineralogical Association of Canada, 227-238.
- Nordstrom, D.K. and Alpers, C.N. 1999. Geochemistry of Acid Mine Waters. In: Plumlee, G.S. and Logsdon, M.J. (eds.), *The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits, Part A: Processes, Techniques and Health Issues*, Reviews in Economic Geology Vol. 6A, Society of Economic Geologists, Inc., 133-160.
- Nordstrom, D.K. and Southam, G. 1997. Geomicrobiology of sulfide mineral oxidation. In: Banfield, J.F. and Nealson, K.H. (eds): *Geomicrobiology: Interactions between Microbes and Minerals*, Rev. Mineral., Vol. 35, 361-390.
- Pérez-López, R., Nieto, J.M., Alvarez-Valero, A.M. and De Almodovar, G. R. 2007. Mineralogy of the hardpan formation processes in the interface between sulfide-rich sludge and fly ash: Applications for acid mine drainage mitigation. *American Mineralogist*, 92 (11-12), 1966-1977.
- Placencia-Gómez, E., Parviainen, A., Hokkanen, T. and Loukola-Ruskeeniemi, K. 2010. Integrated geophysical and geochemical study on AMD generation at the Haveri Au-Cu mine tailings, SW Finland. *Environmental Earth Sciences*, 61, 1435-1447.
- Rimstidt, J.D., Chermak, J.A. and Gagen, P.M. 1994. Rates of Reaction of Galena, Sphalerite, Chalcopyrite, and Arsenopyrite with Fe(III) in Acidic Solutions. In: Environmental Geochemistry of sulphide oxidation, Alpers, C.N. and Blowes, D.W., (eds.). *American Chemical Society Symposium Ser*, 550, 2-13.

- Rimstidt, D.J. and Vaughan, D.J. 2003. Pyrite oxidation: a state-of-the-art assessment of the reaction mechanism. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67, 873-880.
- Ritchie, A. I. M. 1994. The waste-rock environment. In: Blowes, D. W. and Jambor, J. L. (eds.), *Handbook on the Environmental Geochemistry of Sulfide Mine-wastes*, Short Course Series Vol. 22, Mineralogical Association of Canada, Nepean, 133-161.
- Rotting, T.S., Caraballo, M.A., Serrano, J.A., Ayora, C. and Carrera, J. 2008a. Field application of calcite Dispersed Alkaline Substrate (calcite-DAS) for passive treatment of acid mine drainage with high Al and metal concentrations. *Applied Geochemistry*, 23, 1660-1674.
- Rotting, T.S., Thomas, R.C., Ayora, C. and Carrera, J. 2008b. Passive treatment of acid mine drainage with high metal concentrations using dispersed alkaline substrate. *Journal of Environmental Quality*, 37, 1741-1751.
- Sanchez-España, J., Pamo, E. L., Santofimia, E., Aduvire, O., Reyes, J. and Baretino, D. 2005. Acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt (Odiel river watershed, Huelva, SW Spain): Geochemistry, mineralogy and environmental implications. *Applied Geochemistry*, 20, 1320-1356.
- Sánchez-España, J., Pamo, E., Pastor, E., Andrés, J., and Rubí, J. 2006. The removal of dissolved metals by hydroxysulphate precipitates during oxidation and neutralization of acid mine waters, Iberian Pyrite Belt. *Aquatic Geochemistry*, 12, 269-298.
- Sand, W., Gehrke, T., Jozsa, P.G., and Schippers, A. 2001. (Bio)chemistry of bacterial leaching-direct vs. indirect bioleaching. *Hydrometallurgy*, 59, 159-175
- Schippers, A., Jozsa, P.-G. and Sand, W., 1996. Sulfur chemistry in bacterial leaching of pyrite. *Appl. Environmental Microbiology*, 62-9, 3424-3431
- Singer P. C. and Stumm W. 1968. Kinetics of the oxidation of ferrous iron. *Second Symposium on Coal Mine Drainage Research*. Mellon Institute.
- Singer, P. C. and Stumm, W. 1970. Acidic mine drainage. Rate-determining step. *Science*, 167, 1121-1123.
- Soler, J.M., Boi, M., Mogollón, J.L., Cama, J., Ayora, C., Nico, P.S., Tamura, N. and Kunz, M. 2008. The passivation of calcite by acid mine water. Column experiments with ferric sulfate and ferric chloride solutions at pH 2. *Applied Geochemistry*, 23 (12), 3579-3588.
- Strömberg, B. and Banwart, S. 1994. Kinetic modeling of geochemical processes at the Aitik mining waste rock site in northern Sweden. *Applied Geochemistry*, 9, 583-595.
- B.J. Watten, B.J., Sibrell, P.L. and Schwartz, M.F. 2005. Acid neutralization within limestone sand reactors receiving coal mine drainage. *Environmental Pollution*, 137, 295-304
- Williamson, M. and Rimstidt, J. 1994. The kinetics and electrochemical rate-determining step of aqueous pyrite oxidation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58, 5443-5454.

Recibido: noviembre 2010

Revisado: enero 2011

Aceptado: febrero 2011

Publicado: abril 2011

