

### **1.3 Objetivos**

En el presente trabajo de investigación se pretende cumplir con los objetivos siguientes.

#### **1.3.1 Objetivo General**

Conocer y evaluar el problema de contaminación producido por una posible generación de drenaje ácido de roca, y así poder tomar acciones correctivas o preventivas para las soluciones ácidas producidas por dicha generación.

#### **1.3.2 Objetivos Particulares**

- Implementación del balance entre producción y consumo de ácido en los desechos mineros.
- Comprobación del resultado obtenido del Balance Ácido-Base, con ayuda de pruebas cinéticas de columnas de lixiviación.
- Estudiar la movilización y los niveles de metales tóxicos en el agua, como son Au, Ag, Cu, Fe, Zn, Mn, Pb, Hg y Cd.
- Interpretación de los resultados obtenidos en las pruebas cinéticas de columnas de lixiviación.

## **2 ANTECEDENTES**

### **2.1 Álamo Dorado**

#### **2.2.1 Ubicación de la Mina Álamo Dorado.**

La mina Álamo Dorado es propiedad de Pan American Silver Corp's, estando como subsidiaria Minera Corner Bay. La mina está ubicada en el estado de Sonora al noroeste de México (Figura 1), aproximadamente a 40 kilómetros al sureste del pueblo de Álamos, ubicada a una altitud de 372 metros sobre el nivel del mar. Sus coordenadas geográficas son 26° 44' 44.2" de Latitud Norte y 108° 40' 00.7" de Longitud Oeste, esta zona se encuentra entre las planicies de la zona costera del Golfo de California y la cadena montañosa de la Sierra Madre Occidental; fisiográficamente se encuentra en la Provincia de la Sierra Madre Occidental y en la sub-provincia del Pie de la Sierra [5, 6].



Figura 1. Ubicación de la Mina Álamo Dorado

### 2.2.2 Descripción Breve del Proceso: Álamo Dorado

En la mina de Álamo Dorado su sistema de explotación de plata y oro es a tajo abierto, y la planta de beneficio consta de las siguientes etapas: trituración, molienda-clasificación, lixiviación en tanques, filtración, electrodeposición, refinación y el proceso de AVR (acidificación-volatilización-reneutralización) en el cual se realiza la recuperación del cianuro utilizado en el proceso de extracción de Ag y Au. La Figura 2 muestra el diagrama de flujo general de la planta de procesos “Álamo Dorado”.

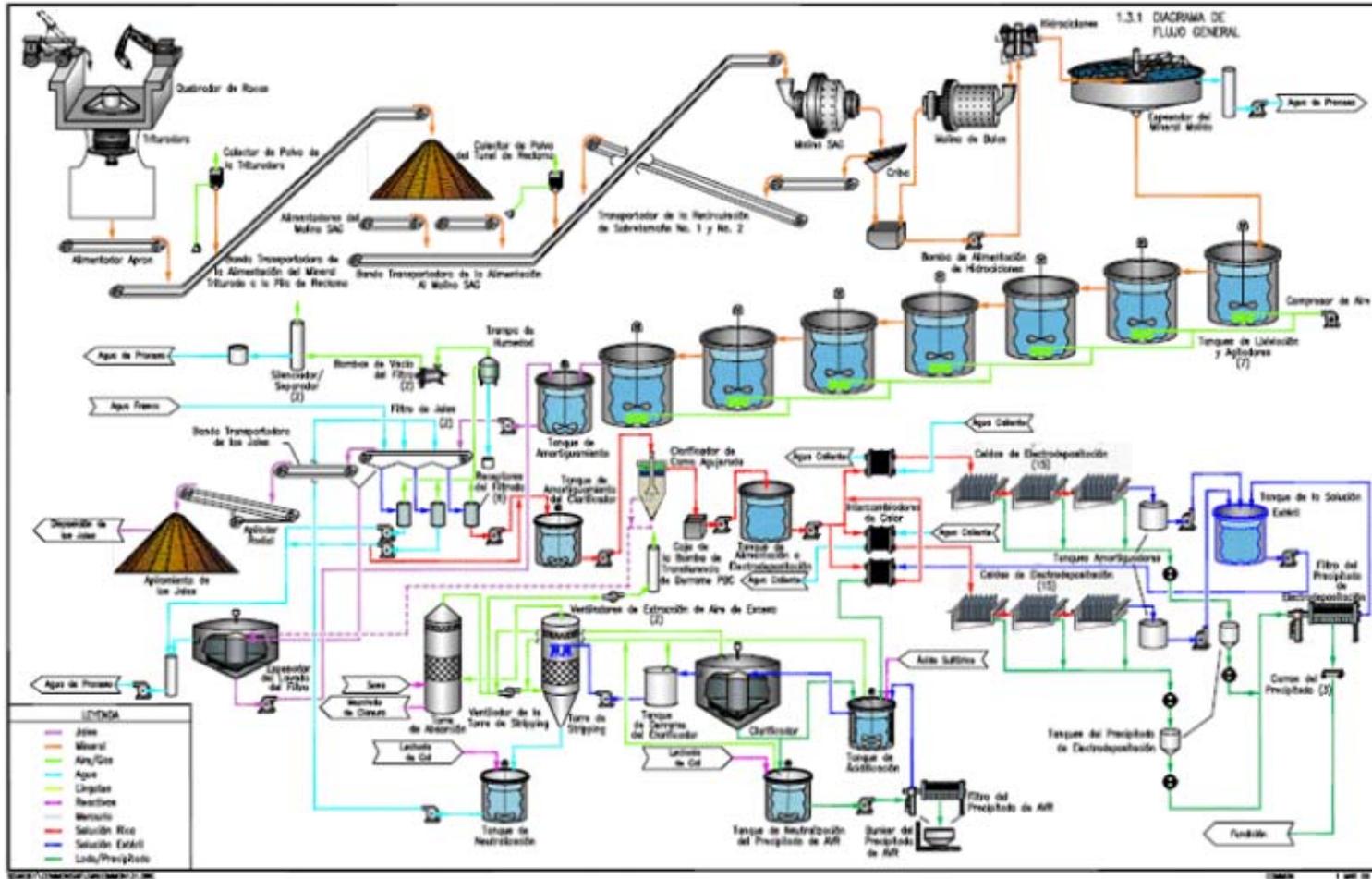


Figura 2. Diagrama del Proceso Álamo Dorado

El proceso de beneficio, se inicia con la trituración del mineral procedente de la mina a tajo abierto. Consistiendo la mineralogía del mineral en óxidos, (como la clorargirita ( $\text{AgCl}$ ) que contiene el 75% en peso de Ag y es un mineral de coloración púrpura grisácea a verde tendiendo a blanco, y algo de oro nativo), sulfuros (como la argentita y acantita ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ) conteniendo el 87% en peso de Ag y es de color oscuro que tiende a gris) y sulfosales de plata. El material de mina es transportado hacia el área de trituración utilizando camiones de Caterpillar 773 de 50 toneladas de capacidad, este material tiene un tamaño máximo de 1 m y es descargado hacia el área de trituración. Para la reducción del tamaño de la roca se utiliza una trituradora giratoria para alcanzar una granulometría menor a 102 mm, por lo que el 80% del material triturado es menor de este tamaño, mismo que es transportado hacia una pila de almacenamiento.

De la pila de almacenamiento, el material triturado es colocado sobre 2 bandas alimentadoras, las cuales son descargadas encima de la banda transportadora de alimentación al molino semi-autógeno (SAG), transportando el mineral hacia el molino SAG. Sobre la banda alimentadora al molino SAG también es agregado el material grueso que es retornado de la criba vibratoria del molino SAG. La pulpa, descargada del molino SAG, fluye encima de la criba vibratoria, la cual separa el material grueso, mismo que es transportado de regreso hacia el transportador de alimentación del molino SAG. El material fino de la criba vibratoria del molino SAG es enviado hacia un sumidero de descarga del molino, para su posterior clasificación en los hidrociclones, donde tiene como función separar las partículas finas y gruesos de los sólidos de la pulpa. El material fino, obtenido del vórtex del hidrociclón, contiene la mayor parte del material fino obteniendo un material molido al 80% pasando una malla de 74 micras. Las partículas gruesas, provenientes de la descarga del hidrociclón (apex), son enviadas a un molino de bolas. Una vez realizada la clasificación del material, este es enviado a un espesador para aumentar la densidad de la pulpa (de un 30% de sólidos que sale de los hidrociclones hasta un 50% de sólidos) y acondicionarla para el proceso de cianuración de lixiviación dinámica. El derrame del espesador se devuelve al proceso como agua de proceso para su reutilización.

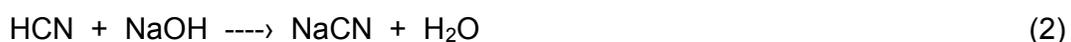
La pulpa del espesador se alimenta al primero de los siete tanques de lixiviación, a su vez, es agregada la lechada de cal y una solución de cianuro de sodio. La pulpa fluye por gravedad a través de los tanques que están conectados en serie. El tiempo de residencia de la pulpa en esta etapa es de 108 horas. Durante este tiempo la plata, el oro, el cobre y otros metales como el Hg, se disuelven por el cianuro de sodio, en presencia de oxígeno y a un pH mínimo de 10.5. La pulpa del último tanque es el producto final de la lixiviación en el cual la mayoría del oro y la plata se encuentran disueltos en la fase líquida.

La pulpa lixiviada es enviada a una etapa de lavado y filtrado. Luego es alimentada a dos filtros de banda de vacío. En esta etapa se separa el líquido del sólido. El líquido obtenido representa la solución rica la cual contiene los valores de beneficio y el cianuro residual, en cambio al sólido, mejor conocido como jales o colas, se le realizan dos lavados: el primero con solución neutralizada (proveniente del proceso de AVR) y el segundo con agua fresca para desplazar toda la solución (producida por el primer lavado) y producir jales filtrados y lavados libres de cianuro. Los jales son depositados en una presa de jales para su almacenamiento final.

El circuito de electrodeposición consta de 10 líneas paralelas de tres celdas de electrodeposición en serie (de 3.5 m<sup>3</sup> de cada una). La solución rica, proveniente de los filtros horizontales de vacío (previa clarificación), se alimenta hacia el tanque de alimentación de electrodeposición a través de intercambiadores de calor (donde se eleva la temperatura de la solución a 60°C), y calentadores (donde se eleva la temperatura de la solución a 40°C), para después ser enviada hacia dos distribuidores de solución. Los distribuidores dividen el flujo de la corriente en diez flujos iguales menores (cinco por distribuidor), para que fluyan por gravedad a cada una de las diez líneas de las celdas. Durante este proceso la plata, el oro y otros metales (Hg), son depositadas en los cátodos de acero inoxidable, formando un precipitado de metal en la superficie del cátodo en forma de lodo, una parte del precipitado cae al fondo de la celda. El precipitado es obtenido diariamente del lavado de los cátodos y del fondo de las celdas de electrodeposición. Todo el

precipitado que estaba en cada celda es enviado, por medio de una bomba de diafragma, hacia el filtro prensa de 1.1 m<sup>3</sup> de capacidad. Una vez lleno, el filtro prensa, es abierto y el precipitado húmedo es llevado a las retortas para su secado y eliminación del mercurio. Concluido el secado, el precipitado es mezclado con fundentes (borax y carbonato de calcio), posteriormente la mezcla final es dirigida hacia los hornos de inducción para finalmente de ahí obtener las barras de doré, las cuales están compuestas del 98% de Ag y 0.24% de Au. La solución estéril, obtenida al final de las celdas de electrodeposición, se envía posteriormente al proceso de AVR.

El proceso AVR hace referencia a la recuperación de cianuro de la solución estéril proveniente al área de electrodeposición. La solución estéril contiene cianuro libre y una cantidad apreciable de complejos de cianuro con metales. La solución es mezclada con ácido sulfúrico (bajo condiciones controladas), con ello los complejos cianurados de metales se destruyen, generando ácido cianhídrico (HCN) y precipitados cianúricos de los metales. La solución acidificada pasa hacia un clarificador, donde el sólido se sedimenta permitiendo tener una solución limpia en la parte superior del clarificador. Los lodos son removidos y enviados a un filtro prensa con la finalidad de eliminar la humedad. El producto del filtrado es descargado dentro de un bunker de precipitado para su disposición. La solución ácida es alimentada a la torre de separación para la volatilización del ácido cianhídrico, esto se logra mediante el contacto a contracorriente con un flujo de aire para separar el HCN como gas. La mezcla HCN-aire, se pasa a una torre de absorción donde se pone en contacto con el hidróxido de sodio a un rango de pH de 11-12 unidades, el ácido es absorbido en la solución para formar una solución concentrada de cianuro de sodio (NaCN). La solución obtenida se retorna al proceso de lixiviación. Las reacciones principales del proceso de AVR son las siguientes:



La descarga de la torre de separación fluye hacia el tanque de neutralización y es mezclado con la lechada de cal para incrementar el pH. Esta solución con

un contenido bajo de cianuro residual, es utilizada como agua de lavado para los filtros de los jales. Cualquier metal precipitado en la solución neutralizada es removido por los filtros de los jales [6, 7].

### 2.2.3. Aspectos Climatológicos de la Región

Para conocer el tipo de clima se han tomado datos de la Estación Climatológica ubicada en esta región. Los datos obtenidos fueron recopilados de la estación pluviométrica llamada WeatherLink 5.7, ubicada a una elevación: 340 metros en el cerro del radial, latitud. 26° 45' 21" N y longitud: 108° 39' 47" W, en una zona aledaña a las inmediaciones de la mina Álamo Dorado. La estación procesa datos como la velocidad del viento, temperaturas máximas / mínimas, indicador de la fase lunar, hora / salida del sol, fecha / puesta del sol, presión barométrica, lluvia, radiación ultravioleta, humedad y punto de rocío. Un resumen del promedio mensual y anual de temperaturas, precipitaciones y humedades obtenidos de la Estación Pluviométrica de Álamo Dorado correspondiente al período 2008 y 2009, se presenta en las Tablas I y II.

Para el año 2008 la temporada de lluvias se presentó en los meses de junio a octubre y las temperaturas máximas se produjeron en los meses de junio a octubre. Las precipitaciones más intensas, en promedio anual del año 2009 fueron de 38.9 mm, estas ocurren en época de verano durante los meses de junio, julio, agosto, septiembre y octubre, mientras que de enero a abril, las precipitaciones fueron nulas o escasas. La temperatura promedio anual registrada en esta estación para el 2009, fue de aproximadamente de 35.8°C. Las temperaturas más altas resultaron durante el período de junio a agosto y varían entre los 40 y 42°C [7].

Tabla I. Resultados de Parámetros Climatológicos de la Estación Pluviométrica del año 2008

MES	Lluvia (mm)	Temperatura Máxima (°C)	Temperatura Mínima (°C)	Humedad Relativa (%) Promedio Mensual	Velocidad Aire Máxima (m/s)	Velocidad Aire Promedio (m/s)
ENERO/2008	0	25.10	13.60	49.20	1.4	0.31
FEB./2008	0	40.14	1.53	71.95	10.62	1.67
MARZO/2008	0	32.29	12.26	43.42	9.73	1.52
ABRIL/2008	0	30.20	22.40	25.20	11.20	0.71
MAY/2008	0	30.80	22.60	30.30	10.7	0.65
JUNIO/2008	7.3	40.88	18.47	56.15	16.25	2.17
JULIO/2008	211.4	39.08	20.77	91.85	14.52	1.48
AGOS./2008	228.6	35.90	21.1	78.2	14.3	0.50
SEPT./2008	183	37.30	20.8	73.9	10.3	0.40
OCT./2008	79.4	37.92	14.89	91.0	30.65	1.51
NOV./2008	0	31.45	12.69	89.15	6.69	1.46
DIC./2008	0.7	28.74	9.30	83.43	6.85	1.44
TOTAL/PROMEDIO	59.2	34.15	15.86	65.31	11.93	1.15

Precipitación Promedio/anual 59.2 mm

Velocidad. Aire Promedio/anual 1.15 m/s

Tabla II. Resultados de Parámetros Climatológicos de la Estación Pluviométrica del año 2009

MES	Lluvia (mm)	Temperatura Máxima (°C)	Temperatura Mínima (°C)	Humedad Relativa (%) Promedio Mensual	Velocidad Aire Máxima (m/s)	Velocidad Aire Promedio (m/s)
ENERO	0.2	28.86	9.06	71.30	6.97	1.45
FEBRERO	0.2	31.58	8.00	60.16	8.10	1.75
MARZO	3.7	31.41	10.50	65.16	8.35	1.79
ABRIL	0	33.69	11.53	50.33	9.2	2.0
MAYO	51.3	40.67	11.89	52.42	15.95	2.29
JUNIO	29.5	42.50	21.60		13.4	0.70
JULIO	78.5	40.9	21.7		17.4	0.70
AGOSTO	83.3	40.9	20.7		21.0	1.00
SEPTIEMBRE	74.7	39.6	20.4	62.31	21.5	0.8
OCTUBRE	130.0	34.4	9.9	87.75	12.1	0.6
NOVIEMBRE	0.0	37.65	4.88	89.14	12.95	1.54
DICIEMBRE	15.4	27.64	6.69	81.34	8.04	1.61
TOTAL/PROMEDIO	38.9	35.8	13.07	68.8	12.9	1.35

Precipitación Promedio/anual 38.9 mm

Velocidad. Aire Promedio/anual 1.35 m/s

## 2.2 Drenaje Ácido de Mina

En México ha existido una gran cantidad de actividades mineras por más de 400 años, teniendo como principal función la extracción de importantes recursos, aunado a esto la producción de diferentes tipos de desechos mineros. Las rocas consideradas como desechos se producen durante el descapote, las perforaciones y la extracción de minerales de mena y ganga. Este material no es removido o segregado físicamente pero es depositado en los terreros. La composición química de estos terreros puede contener cantidades variables de minerales de sulfuros por lo que difieren de un sitio a otro, estos minerales presentan cierto grado de reactividad al estar en contacto con el agua y el oxígeno, donde pueden oxidarse y liberar concentraciones de metales y metaloides tóxicos, dando paso al drenaje ácido de mina-lixiviación de metales (DAM-LM) dando lugar, quizás, el problema más grave en la industria minera, debido a su naturaleza, extensión y dificultad de resolución.

El fenómeno DAM (drenaje ácido de mina) es asociado a minas abandonadas donde se produce un proceso de oxidación natural. El drenaje ácido de mina provoca la contaminación de las aguas que se encuentran en arroyos de aguas superficiales, ríos y lagos, las cuales contienen de manera natural, muchos compuestos químicos que generalmente se encuentran en concentraciones muy pequeñas. Además, los procesos naturales como el intemperismo químico de yacimientos metálicos y de rocas ricas en metales, así como erupciones volcánicas y zonas mineralizadas pueden producir la acidez de manera natural. El drenaje ácido de roca resulta de acontecimientos naturales y de la combinación de fuentes antropogénicas y fenómenos naturales, por ejemplo: la construcción de las carreteras, minas, canteras, obras civiles, tala de árboles, entre otras [8, 9, 10, 11].

El mineral (cualquier tipo pero principalmente pirita), antes de ser minado, se encuentra muy poco expuesto a las condiciones necesarias para producir drenaje ácido, por el contrario, al exponer un depósito mineral al oxígeno atmosférico y agua meteórica se forma un frente de avance de oxidación que ocurre de forma natural y de manera lenta. Cabe destacar que la oxidación de

la pirita produce 4 moles de acidez (equivalente de hidrógeno) a partir de las reacciones que la controlan. La cantidad de ácido que, teóricamente, se puede liberar de la oxidación de un mineral sulfuroso puede calcularse a partir de las reacciones estequiometrias mostradas en las ecuaciones de oxidación, donde 1 tonelada de jales que contiene 10 Kg de azufre (1%) requiere de 31.25 kg de  $\text{CaCO}_3$  para no producir acidez. El drenaje ácido de rocas no es un proceso que se produzca instantáneamente, sino que se desarrolla durante un período de tiempo necesario para que se generen reacciones químicas de oxidación, así como otros fenómenos químicos relacionados con estas. El agua contaminada por el drenaje ácido, producido por la filtración del agua de lluvia en el material de desecho, de los sitios de oxidación de una mina, va reaccionando con el suelo y el material de roca que se encuentra en los alrededores, con lo cual tiene lugar una disminución del pH, generando altas concentraciones de los contaminantes en el drenaje. Por otro lado, en el mejor de los casos, esto puede ser neutralizado por material alcalino a lo largo de la trayectoria del flujo de agua [10, 12, 13, 14].

La Figura 3 muestra algunos de los procesos geoquímicos que ocurren en los residuos mineros. Para entender un poco de estos procesos nos basaremos en lo siguiente [15].

1.- Oxidación de sulfuros: producción de acidez, altas concentraciones de sulfatos y liberación de metales pesados a la fase acuosa, encontrados originalmente en estructuras cristalinas de los sulfuros. Normalmente la generación de acidez es controlada por la oxidación de pirita. La oxidación es favorecida con un balance de los sulfuros, agua y oxígeno.

2.- Disolución de carbonatos y fases que neutralizan la acidez: estas reacciones controlan las condiciones ácido-base en los residuos. Si existe neutralización por especies minerales que al disolverse aporten alcalinidad (carbonatos), las condiciones de pH permanecen de neutras a alcalinas, favoreciendo la adsorción de los metales disueltos en las especies de óxidos de Fe presente 12s.

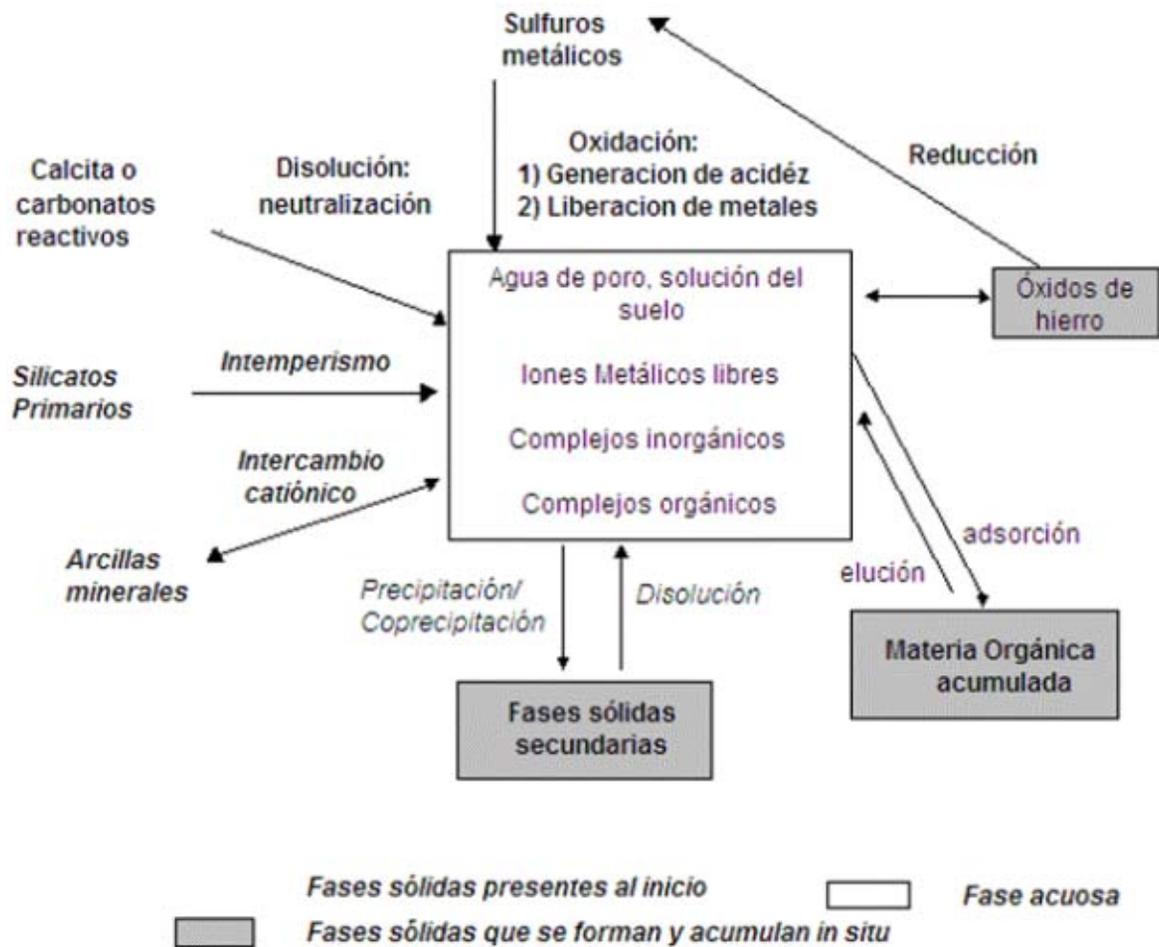


Figura 3. Procesos Geoquímicos que Ocurren en Depósitos de Jales

3.- Formación de especies metálicas en solución: Los componentes de mayor presencia en solución, son los controladores del equilibrio ácido-base y de precipitación-disolución, así como la naturaleza de las especies disueltas de los metales: libres o complejadas. La materia orgánica que va acumulándose como resultado de la colonización vegetal, puede eluirse y complejar a los metales.

4.- Redistribución de metales pesados en las diferentes fases sólidas: El destino de los metales que originalmente se encontraban como sulfuros es controlado por varios factores como las condiciones redox, las concentraciones metálicas en solución y su estado de saturación respecto a fases secundarias que puedan precipitar, la adsorción en óxidos de hierro, así como también por la materia orgánica que se acumula y por el intercambio catiónico en las arcillas de origen hidrotermal (caolinita, esmectita, montmorilonita y clorita) [15].

Con esta situación se deberá plantear la necesidad de desarrollar metodologías que permitan evaluar la peligrosidad real de los residuos hacia el ambiente nacional, mediante el uso de métodos accesibles en México. Para predecir el potencial de generación ácida de un material es necesario apoyarse en metodologías de predicción o pronóstico, apropiadas para estimar el grado de contaminación ambiental debido a este fenómeno, las pruebas de DAM, generalmente, pruebas estáticas y cinéticas, son desarrollados para cumplir con uno de los siguientes propósitos:

- Determinar las concentraciones máximas de contaminantes que se liberan hacia el medio ambiente, a partir de depósitos de roca que contienen sulfuros, para conocer las medidas de control de DAM que serán requeridas o si las medidas propuestas son las adecuadas.
- Para obtener estimaciones del contenido promedio de las cargas y contaminantes y a su vez el rango probable de variación, con el propósito de diseñar la recolección del drenaje contaminado y el sistema de tratamiento de agua [16].

### 2.3 Formación del Drenaje Ácido: Etapas de Oxidación

A pesar de la gran variedad de estudios que existen, la oxidación de los sulfuros es muy compleja y consta de varias reacciones, cada una tiene una tasa de oxidación diferente y sus efectos pueden variar con el tiempo, de un lugar a otro, mostrando una fuerte dependencia de las condiciones específicas del lugar. Los factores determinantes en el desarrollo y velocidad de procesos físicos y químicos, que influyen en la liberación y retención de las especies. Las concentraciones de metales y metaloides tóxicos dependerán principalmente de la composición química y mineralogía original, del agua, del oxígeno, la actividad bacteriana, el pH y las condiciones climáticas de la región donde se ubiquen. El drenaje ácido y la lixiviación de metales a las aguas superficiales pueden no ser evidentes por semanas, meses o muchos años, tanto en experimentos en campo y en las pruebas de laboratorio, como lo ilustra en la Figura 4 [9,10].

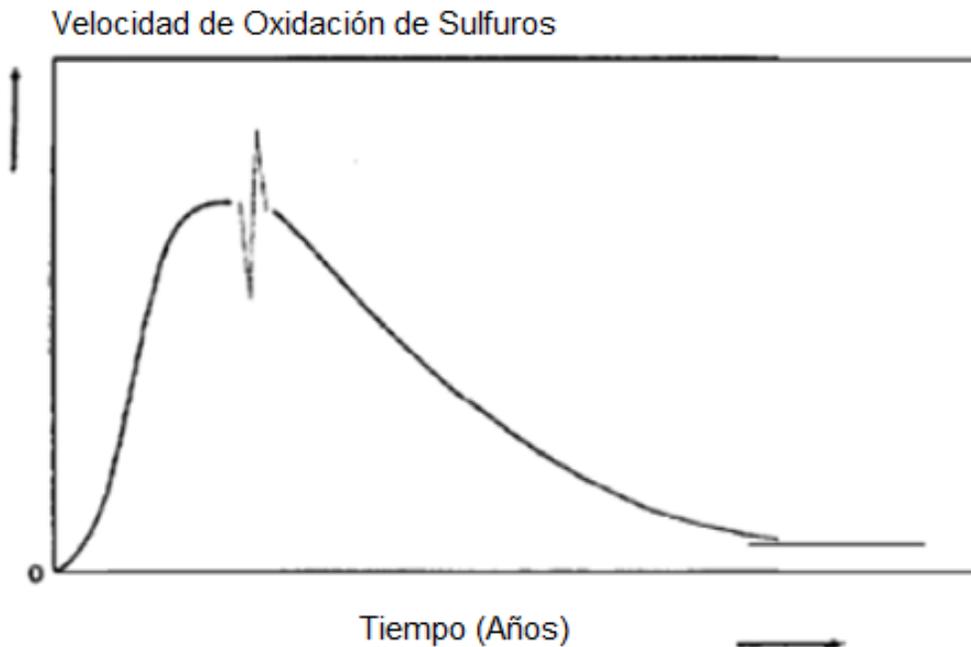


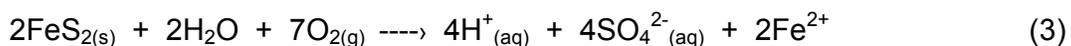
Figura 4. Velocidad de Oxidación como una Función del Tiempo.

La formación del drenaje ácido de mina está en relación con la hidrólisis de los sulfuros, que ocurre como un resultado de los procesos de oxidación tanto química como biológica, así como también por fenómenos físico-químicos

asociados, incluyendo la precipitación de minerales secundarios (formados en o cerca al ambiente superficial y con influencia de aguas subterráneas y la atmosfera), como oxihidróxidos, sulfatos (yeso,  $\text{CaSO}_4$ , y anglesita,  $\text{PbSO}_4$ ), carbonatos, arsenitos, otros compuestos de metales pesados y el encapsulamiento [9, 10, 11, 16, 17]

La siguiente discusión se centra en las reacciones de disolución de minerales de minas que influyen en la calidad de residuos de drenaje. Las reacciones presentadas son resultado de la producción y neutralización de ácido, relacionando de manera integra la liberación de los metales. Asimismo, se identificaran algunas de las fases sólidas de interés en la caracterización de los desechos de minas. La Figura 5, muestra el desarrollo de DAM con respecto al tiempo, y en donde se observa un proceso de tres etapas definidas por el pH del agua en el microambiente de los minerales sulfurosos.

La oxidación de los minerales de sulfuro de Fe, pirita ( $\text{FeS}_2$ ), son los responsables de la mayoría de la producción de ácido por los desechos de minas. El azufre ( $\text{S}_2^{2+}$ ), presente en la pirita, se oxida para formar productos de iones de hidrogeno ( $\text{H}^+$ ), iones sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) y el hierro ferroso soluble, libre en solución, lo que le permite que siga reaccionando. La siguiente reacción química describe claramente la primera etapa de la oxidación de la pirita, en donde el principal oxidante es el oxígeno:



La velocidad de oxidación, de la reacción, es relativamente baja y la acidez generada es inmediatamente neutralizada por la alcalinidad disponible en las etapas iniciales, por lo tanto la oxidación de los yacimientos de minerales, la liberación de los ácidos y la movilización de los metales es lenta y el agua liberada presenta un pH cercano a la neutralidad. En este rango de pH, entre 5 y 7, la generación de ácido se debe principalmente a la oxidación química. La solubilidad de algunos metales es baja a pH neutros y consecuentemente las concentraciones de los contaminantes son bajas. Los minerales alcalinos, como la calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), presente en las rocas, neutralizan la acidez y

mantiene condiciones de pH que van desde neutras hasta la alcalinidad (pH>7) en las aguas que fluyen sobre la roca [9, 10, 11, 12, 15].

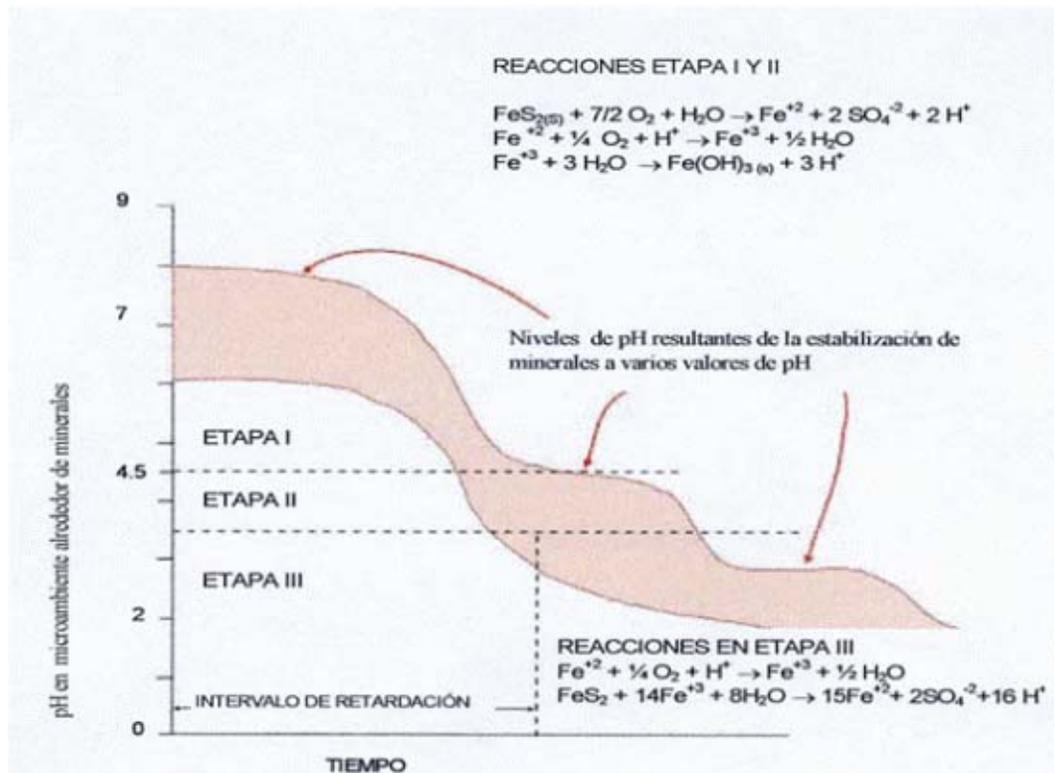
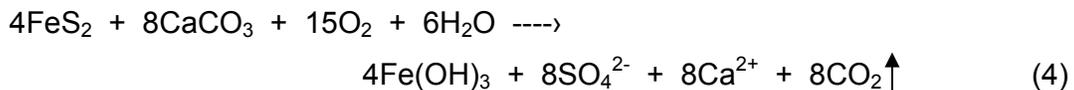


Figura 5. Etapas de la Formación de DAM

La reacción global de oxidación de la pirita y neutralización de la acidez por calcita es:



La etapa 1 puede representarse en la Figura 6, donde se muestra la velocidad de generación ácida en función del pH, observándose que a una disminución de pH se incrementa la velocidad de oxidación. Cuando la velocidad de oxidación se da en un rango de pH neutro indica que la generación ácida es debida a una oxidación química, por lo tanto la velocidad de oxidación es lenta y la acidez rápidamente neutralizada. Al consumirse los minerales portadores de la alcalinidad, el pH comienza a disminuir, provocando las reacciones de

oxidación biológica, de tal manera que acelera el proceso de generación ácida. La rapidez de generación ácida se debe a un aumento en la velocidad de oxidación, la cual disminuye al agotarse los minerales sulfurosos, para posteriormente ocurrir una caída en la velocidad de oxidación [16].

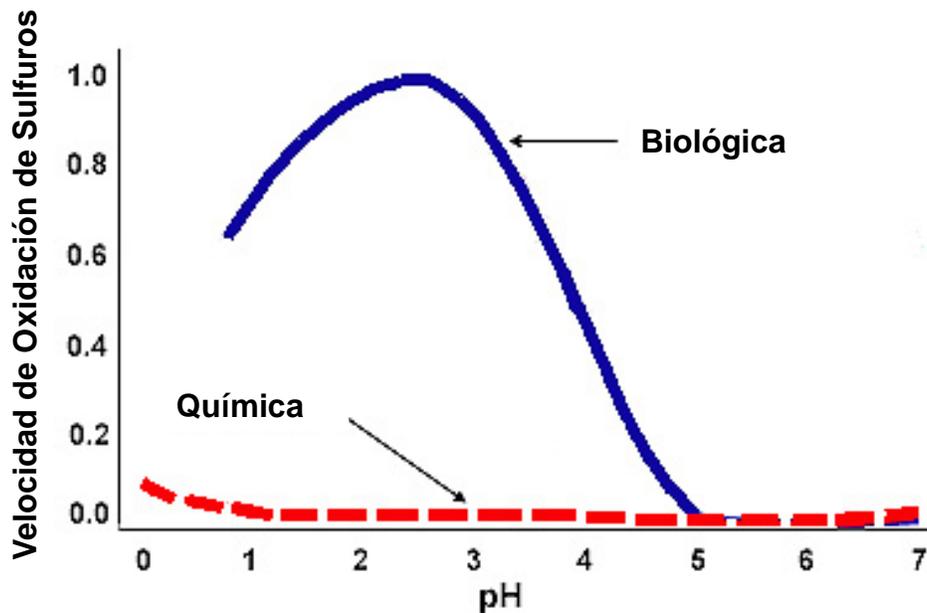


Figura 6. Velocidad de Oxidación como Función de pH

Posteriormente el ion ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ) es oxidado, esto ocurre cuando reacciona con el oxígeno para formar el hierro férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ), produciéndose la reacción cuando hay la suficiente cantidad de oxígeno disuelto en el agua o cuando el agua es expuesta al suficiente oxígeno atmosférico, como se indica en la reacción (5).



La oxidación de hierro ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ) es rápida a un pH igual o superior a 7, y a pH bajos la reacción se vuelve más lenta, de esta manera la velocidad de oxidación química de la piritita es relativamente baja, comparada con las etapas posteriores de oxidación, ya que el ion férrico no contribuye como un oxidante. La producción general de hierro férrico, a partir del ferroso (ecuación 6), se convierte en la etapa controlante del proceso total de oxidación. Generalmente

en esta etapa la calidad del agua se caracteriza por los niveles elevados de sulfatos, con un pH cercano a la neutralidad, el ácido producido es neutralizado mientras que el ion férrico precipita como hidróxido ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) (ecuación 6), u oxihidróxido férrico ( $\text{FeOOH}$ ) insoluble, con lo cual se absorben partículas de carbón y otros materiales, llegando a formar costras duras y espesas en el fondo de los ríos y lagos, destruyendo la fauna bentónica y no participa en la reacción química.



A medida que continúa la generación de ácido y se agotan o se vuelven inaccesibles los minerales carbonatados, el pH del agua disminuye, y el proceso se encamina hacia la segunda etapa.

Cuando el pH se encuentra por debajo de 4.5 y por arriba de 3.5 unidades ocurren reacciones de oxidación tanto química como biológica, las cuales son más rápidas debido a la presencia de bacterias capaces de catalizar la velocidad de reacción, generando un aumento en la tasa de producción ácida. En este rango de pH la oxidación biológica del Fe es catalizada por una variedad de bacteria filamentosa llamada Metallogenium. En esta etapa la oxidación por el hierro férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ) es más fuerte, convirtiéndose así en el proceso de oxidación dominante.

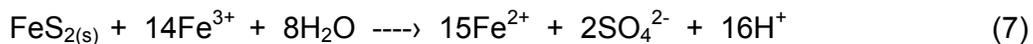
En el rango de pH, correspondiente a la segunda etapa, se pueden presentar niveles de pH relativamente constantes, los cuales representan la disolución de un mineral alcalino, convirtiéndose más soluble a ese nivel de pH. Si la oxidación continúa, hasta agotado todo el material alcalino, se presentarán valores de pH por debajo de 3.5. Conforme la velocidad de generación de ácido se acelera en las etapas II y III, el pH disminuye progresiva y gradualmente [9, 10, 11, 12, 15].

En la tercera etapa inicia la actividad del  $\text{Fe}^{3+}$  la cual llega a hacer significativa a un pH de 2.5, en esta misma etapa los minerales alcalinos se consumen, se recubren, o bien, se produce acidez a mayor velocidad que alcalinidad, por lo

que el pH se vuelve ácido. A falta del ion férrico a un pH de 3.0 - 2.5, el ácido sulfúrico disuelve el carbonato de algunos metales pesados y a los minerales de óxidos, pero tiene poco efecto sobre los sulfuros reactivos de metales pesados, sin embargo, los iones férricos son capaces de disolver muchos minerales de sulfuro de metales pesados, incluidos los de plomo, cobre, zinc y cadmio, es por este proceso que cantidades significativas de metales pesados pueden ser solubilizados por DAM.

A pH menor de 3.0, la solubilidad del hierro aumenta y decrece la precipitación de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  resultando un incremento de la actividad  $\text{Fe}^{3+}$ . Las reacciones dominantes se transforman principalmente de oxidación química a oxidación biológica. De las reacciones de oxidación sulfurosa, se produce el ion ferroso, que se oxida biológicamente y se convierte en el ion férrico, reemplazando al oxígeno como el oxidante principal. En esta etapa la velocidad de oxidación es considerablemente más rápida que en la etapa I, el descenso del pH incrementa la velocidad de oxidación.

Cuando existe el ion férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ) y el suficiente oxígeno disuelto en solución, el ion férrico puede promover la oxidación química de los minerales sulfurosos, y el ciclo de las ecuaciones (5) y (6) es llevado a cabo. Si el ion férrico producido en la ecuación (5) entra en contacto con la pirita, puede generar la siguiente reacción de disolución:



La reacción anterior gana mayor acidez en el sistema. El agua de drenaje es generalmente ácida, caracterizada por altos niveles de sulfatos e iones metálicos disueltos. Debido a la relativa insolubilidad del ion  $\text{Fe}^{3+}$ , la mayor parte del hierro en solución a valores de pH mayores de 3.5 está presente como  $\text{Fe}^{2+}$  las soluciones cercanas al valor de pH neutro son relativamente reductoras, mientras que las soluciones más ácidas son oxidantes, y a valores menores de pH de 3.5 pueden presentarse mayores cantidades de  $\text{Fe}^{3+}$ .

En la Tabla III se resumen las reacciones y mecanismos involucrados en el drenaje ácido de mina [9, 10, 11, 12, 15].

Tabla III. Reacciones Responsables de la Oxidación de la Pirita

1.	$\text{FeS}_2 + 7/2 \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 \text{SO}_4^{2-} + 2 \text{H}^+$
2.	$\text{Fe}^{2+} + 5/2 \text{H}_2\text{O} + 1/4 \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 (\text{s}) + 2 \text{H}^+$
3.	$\text{Fe}^{2+} + 1/2 \text{O}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 1/2 \text{H}_2\text{O}$
4.	$\text{FeS}_2 + 14 \text{Fe}^{3+} + 8 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 15 \text{Fe}^{2+} + 2 \text{SO}_4^{2-} + 16 \text{H}^+$
Paso 1: Reacción 1 procede tanto abióticamente como por oxidación bacteriana directa.	
Mecanismo y química: reacción 2 procede abióticamente; el pH cae aproximadamente a 4.5; sulfatos elevados; concentración baja de hierro poca o nula acidez	
Paso 2: Reacción 1 procede abióticamente y por acción bacteriana directa.	
Mecanismo: reacción 2 procede la rapidez determinada por la actividad de T. Ferrooxidans.	
Química: Aproximadamente el rango de pH es de 2.5-4.5; sulfatos elevados; acidez; incremento de hierro total; baja tasa de $\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+}$ .	
Paso 3: Reacción 3 procede de una tasa determinada principalmente por la rapidez de la reacción 3.	
Mecanismo: la reacción 4 procede una tasa determinada principalmente por la rapidez de la reacción 3.	
Química: bajo, aproximadamente 2.5; sulfatos elevados; acidez; hierro total y tasa $\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+}$ .	

Fuente [17]

La formación de ácido sulfúrico en la reacción inicial de oxidación y la consecuente disminución de pH, forma un ambiente favorable para la oxidación biológica de la pirita, la cual es cuatro veces más rápida que la reacción abiótica a un pH de 3.0 o menor. La rapidez de oxidación de la pirita también se incrementa conforme aumenta la temperatura aunque también se ve afectada por la estructura cristalina de la pirita. Cabe destacar que la reacción de oxidación, producida por la pirita, es exotérmica. La Figura 7 esquematiza la

velocidad de oxidación en función de la temperatura, con el potencial de generar una gran cantidad de calor. El calor de la reacción se disipa por conducción térmica o por convección.

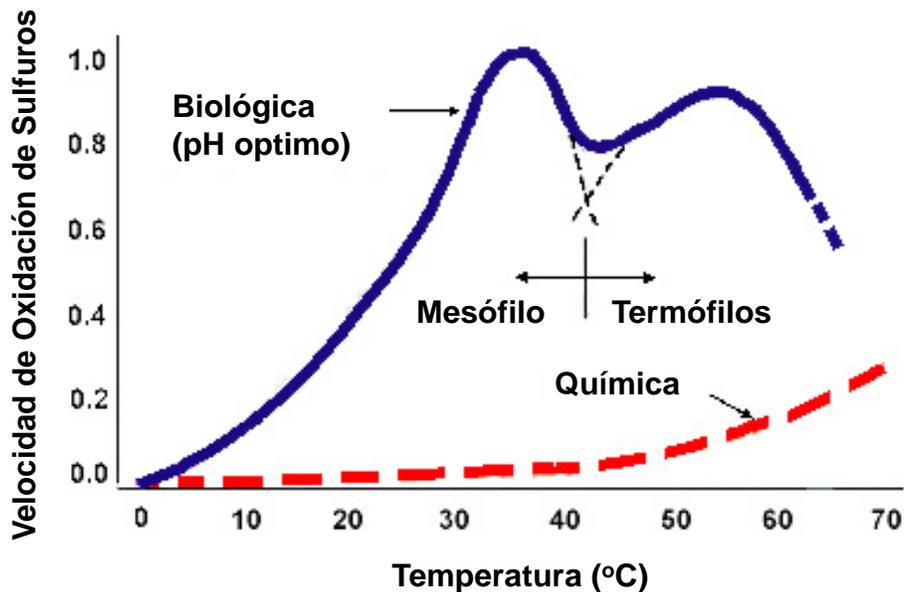


Figura 7. Velocidad de Oxidación en Función de la Temperatura

Una muestra de rocas sulfurosas, que fue expuesta al intemperismo por un periodo de tiempo prolongado, pero no ha estado en contacto con el agua de lluvia, provocaría en la roca una carga limitante de productos fácilmente lixiviables que al ocurrir la precipitación se produciría una generación ácida en una o ambas fases (líquida: solución y sólida: precipitación).

Cuando una muestra es sometida a una prueba de lixiviación puede dar como resultado una curva de la calidad de los lixiviados como se muestra en la Figura 8. Se observa al inicio que se tienen altas concentraciones de contaminantes, los cuales se encontraban almacenados en la superficie de la roca, al ser lixivados forman una carga de productos que son, en su gran mayoría, generadores de acidez, los cuales son liberados en las trayectorias que toma el flujo del agua. Después de disminuir los valores mínimos de concentración de contaminantes, estos pueden volver a incrementarse bajo condiciones producidas, que son favorables para el aumento de velocidades de

generación ácida y la lixiviación de contaminantes. Toda alcalinidad, originalmente disponible en la muestra, puede haber sido consumida antes de la prueba, resultando un rápido desarrollo de la máxima velocidad de generación ácida que puede aplicarse a una muestra fresca [16, 17, 18, 19].

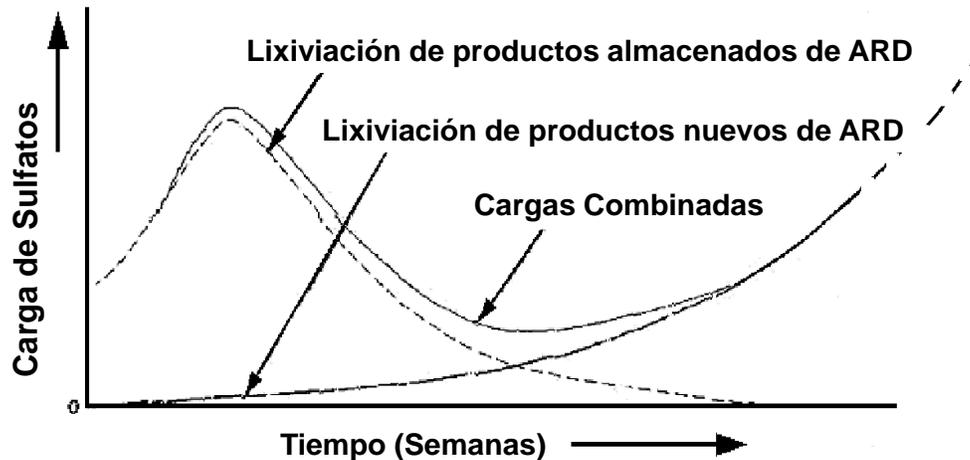


Figura 8. Lixiviación de Sulfatos en Función del Tiempo

## 2.4 Predicción del Potencial Generador de Drenaje Ácido

El reconocimiento prematuro de la posibilidad de que un tipo de roca o componentes de mina genera drenaje ácido es esencial para prevenir el desarrollo de un problema de generación ácida. La identificación de los materiales potencialmente generadores de ácido y el desarrollo de un plan de manejo adecuado de los desechos, pueden reducir considerablemente los problemas ambientales de largo plazo y los costos de las medidas correctivas.

Los objetivos principales en las pruebas de predicción son: la caracterización de la roca, es decir, identificar el potencial de generación ácida, y la predicción de la calidad del agua del drenado. Para ello existen 2 factores importantes que deberán ser considerados cuando se evalúa el potencial de generación ácida de un material rocoso, ambos puntos tienen un profundo impacto de fiabilidad de las pruebas analíticas. La primera sería la recopilación de las muestras en el terrero para su uso en las pruebas analíticas, y el segundo es el método de ensayo analítico que deberá ser utilizado [12].

Los programas de pruebas de predicción, utilizan métodos que se clasifican como estáticas y cinéticas, siendo comúnmente usados en la planeación y desarrollo de un nuevo sitio de mina y para la valoración de sitios existentes. Las etapas del programa de pruebas de predicción para una nueva mina o una ya existente son: revisión de la geología y mineralogía, clasificación de las rocas de mina y las muestras, pruebas estáticas, pruebas cinéticas, modelación de medidas de control y la evaluación de impactos. Otros elementos considerados son los componentes que afectan la velocidad de generación ácida, tales como los tipos de minerales de sulfuro y carbonatos presentes, tamaño de partícula, disponibilidad de agua y oxígeno, bacterias, entre otros [19, 20, 21].

## **2.5 Pruebas Estáticas: Balance Ácido-Base (BAB)**

Existen una serie de procedimientos disponibles para las pruebas del balance ácido-base mejor conocidas como pruebas estáticas, las cuales tienen como objetivo principal, dar un balance entre la capacidad de una muestra para producir acidez y la capacidad para neutralizarla. Las pruebas estáticas son útiles sólo para predicciones cualitativas del potencial de DAM, y son consideradas rápidas y relativamente de un bajo costo por muestra. En teoría, una muestra será generadora neta de ácido sólo si su potencial para la generación de ácido excede a su potencial de neutralización.

Una de las principales desventajas es no considerar la diferencia entre las respectivas velocidades de disolución de estas reacciones. Otro error potencial es debido a que las pruebas estáticas asumen que todo el ácido producido y en ácido consumido, reaccionan completamente a pesar del tamaño de partícula y su morfología.

Con el paso del tiempo se han desarrollado muchos procedimientos de pruebas estáticas, para la determinación de las proporciones de minerales generadores de acidez y de aquellos neutralizadores. Algunas de las metodologías utilizadas para este tipo de métodos son: prueba modificada de balance ácido-base, método Sobek o EPA, método modificado de oxidación de peróxido de

hidrógeno, prueba de generación neta de ácido y prueba inicial de investigación B.C. [2, 12, 22].

Los principales pasos para el método Modificado del Balance Ácido-Base son (haciendo referencia a la NOM-141-SEMARNAT-2003): medición del pH en la pasta, determinación cuantitativa de las especies sulfurosas, y por último la titulación para la determinación del potencial de neutralización.

La medición del pH en la pasta se realiza para determinar si antes del análisis ha ocurrido una generación de ácido; por lo general si el pH de la pasta es mayor que 8 la muestra probablemente contenga carbonatos reactivos, y si es menor de 5 probablemente haya habido una generación de ácido de la muestra o del material circundante.

La determinación del potencial de acidez de una muestra, se cuantifican los sulfuros como azufre total menos sulfatos, con ello toma en cuenta a los sulfuros que son los que pueden oxidarse y generar drenaje ácido. El potencial de neutralización se determina utilizando un procedimiento de titulación básico en una muestra previamente acidificada [20, 21, 22, 23].

El potencial de generación de drenaje ácido está dado por la razón entre estas dos variables, es decir, potencial de neutralización/potencial de acidez (PN/PA). Si esta razón es mayor a 1.2, se considerará que el material no es potencial generador de drenaje ácido, mientras que si la razón es menor o igual a 1.2 se considerará potencial generador de drenaje ácido. Es decir:

PN/PA > 1.2 la muestra no es potencial generadora de drenaje ácido y  
PN/PA <=1.2 la muestra es potencial generadora de drenaje ácido [24].

## **2.6 Pruebas Cinéticas: Columnas de Lixiviación**

Las pruebas de lixiviación han sido utilizadas ampliamente como métodos de predicción de drenaje ácido de mina, e implican el contacto de la muestra con un volumen determinado del líquido, con el fin de determinar los constituyentes

que serán lixiviados y que podrían ser potencialmente liberados al medio ambiente. Su objetivo es confirmar o reducir la incertidumbre en la clasificación de las pruebas estáticas, identificando las reacciones químicas y climáticas dominantes, y determinar la velocidad de generación ácido y las variaciones temporales en la calidad del lixiviado. Las pruebas cinéticas son consideradas de un periodo largo de prueba y de un costo elevado por muestra.

Existen diferentes tipos de pruebas cinéticas y una de ellas hace referencia a las columnas de lixiviación, las cuales consisten en colocar el material de residuo en cilindros o en un dispositivo similar. Durante la prueba se le realizan ciclos de humectación y secado, mediante la adición de agua y posteriormente permitiendo que la columna se seque. Cada uno de los ciclos puede ocurrir normalmente con una duración de tres días. El agua añadida se recolecta y es analizada para determinar la velocidad de oxidación, la producción de sulfatos, la liberación de metales y otros parámetros [2, 22, 23, 20].

Las pruebas cinéticas se pueden utilizar para evaluar el impacto de las diferentes variables sobre el potencial de generación ácida. Por ejemplo, las muestras podrán ser inoculadas con la bacteria, controlando también la temperatura del medio ambiente. La mayoría de las pruebas requieren que el tamaño de las partículas de la muestra sea inferior a un tamaño de tamiz determinado (por ejemplo, menos de 200 mallas). Volúmenes de muestra más grandes y un equipo de prueba podrá examinar el potencial de ácido de las partículas gruesas. Mecanismos de control de drenajes ácidos, como el aumento de alcalinidad mediante la adición de cal, también pueden ser examinados mediante pruebas cinéticas, siendo de gran utilidad la comprensión de los datos empíricos que caracterizan la muestra, para complementar estas pruebas cinéticas [22, 23, 25].

Finalmente, con la información presentada en la Tabla IV, se podrá categorizar la respuesta del material, en función del pH y la acumulación de sulfatos, para interpretar su comportamiento de una forma más objetiva [26].

Tabla IV. Categoría de Respuesta de las Pruebas de Drenaje Ácido y su Interpretación.

Categoría de respuesta	Descripción de respuesta de la prueba de celdas húmedas		Interpretación
	pH de la solución	Acumulación de sulfatos	
1	Ligeramente ácido a alcalino a través de la prueba, sin acidez apreciable	Con o sin liberación inicial de sulfatos (debido a la disolución de yeso) pero con poca liberación de sulfato en el largo plazo (< 20 mg/kg/semana)	No hay riesgo de drenaje ácido.
2	Ligeramente ácido a alcalino a través de la prueba, niveles bajos a moderados de acidez	Con o sin liberación de sulfatos pero la producción de sulfatos en el largo plazo es mayor que 20 mg/kg/semana.	El riesgo de drenaje ácido es bajo a moderado. El drenaje ácido se formará solo después de un periodo significativo. Improbable si ABA>0.
3	pH disminuyendo a menos de 3.5. Desarrollo de condiciones ácidas e incremento de acidez	La liberación de sulfatos generalmente se incrementa entre la semana 5 y 20 de la prueba. La generación de sulfatos en el largo plazo es mayor a 50 mg/kg/semana.	El riesgo de drenaje ácido es alto
4	Inicialmente ácido (<4.0) pero estable o con ligero incremento en pH. La acidez decrece.	Liberación inicial de sulfatos de la disolución de sales de sulfato de hierro. La producción de sulfato en el largo plazo es baja debido a que los sulfuros son bajos o no son reactivos.	Material intemperizado en un ambiente ácido pero tiene muy poco potencial de drenaje ácido inherente. Sin embargo, la lixiviación inicial del material producir á ácido.
5	Inicialmente ácido (<4.0), con producción continua de acidez y posible disminución del pH a menos de 3	La liberación de sulfatos es generalmente muy alta a través de la prueba. La acumulación de sulfatos es generalmente más grande que 2,000 mg/kg.	Riesgo de formación rápida y agresiva de drenaje ácido.

Fuente [26]