

Traducción de Dold, B. (2010): “Basic concepts in environmental geochemistry of sulfide mine-waste management”. In: Sunil Kumar (Ed.) “Waste Management”, ISBN 978-953-7619-84-8. INTECH open access publications, 173-198. <http://www.intechopen.com/books/show/title/waste-management>.

Capítulo 10

Conceptos básicos de geoquímica ambiental sobre el manejo de desechos mineros sulfhídricos

Bernhard Dold,
*Instituto de Geología Económica Aplicada (GEA), Universidad de Concepción
Chile*

1. Introducción

1.1 Minería y medio ambiente

Debido a que los minerales, que son esenciales para las economías industriales, no escasean en la actualidad ni tampoco parece que serán escasos en las próximas generaciones, no se puede suponer, por más tiempo, que la minería y el procesamiento de minerales es el mejor de todos los posibles usos del suelo. Este sector debe competir con las urgentes demandas de usos alternativos. La protección y la rehabilitación medioambiental se están transformando, rápidamente, en prioridades importantes alrededor del mundo y ya no están sólo confinadas a los países industrializados. Las regulaciones medioambientales en los países desarrollados son una de las principales razones por las cuales algunas compañías mineras y de metales se han trasladado, en las últimas décadas, a naciones menos desarrolladas. Además, la mano de obra de bajo costo, el potencial de exploración y las legislaciones ambientales poco estrictas o inexistentes, promueven este proceso (Hodges, 1995). Los países industrializados comenzaron a formular informes medioambientales y a implementar leyes marco ambientales en los años 70 (p. ej. EE.UU., Europa Central, Japón). Sin embargo, los países en vías de desarrollo iniciaron este proceso recién en los años 90 (p. ej. Chile, Perú, Corea, Nigeria), según lo informado por Jänicke y Weidner (1997). El crecimiento de la población mundial junto con el crecimiento económico en países emergentes (p. ej. China, India, Brasil, etc.) aumentan, constantemente, la demanda de metales y minerales para el futuro y las evaluaciones ambientales asociadas. A pesar de que la crisis económica mundial detuvo esta tendencia durante un año, los precios del metal, que nuevamente aumentan en el mercado mundial, confirman que esta tendencia continuará.

1.2 Minería y procesos de extracción

La explotación comienza una vez que la exploración de un cuerpo mineralizado es exitosa. La extracción de un mineral puede realizarse en una mina a tajo abierto o subterránea. Luego el mineral es transportado a pilas de acopio o directamente al proceso de molienda donde, por medio del chancado y de la molienda, se disminuye el tamaño del grano para el proceso de beneficio. La trituración del mineral se debe optimizar con relación a la lixiviación, la tostación-lixiviación, o a los posibles circuitos de beneficio como la agitación, la flotación, la separación magnética de alta intensidad, los medios pesados y otros. La liberación del mineral mediante el proceso se determina por el tamaño del grano y la complejidad mineralógica de la mena (Ritcey, 1989).

Los circuitos de flotación son unos sistemas de celdas y equipamiento auxiliar dispuestos para obtener resultados óptimos de un mineral (alrededor de 80-90% de recuperación) en la producción de un concentrado después de la trituración y del tratamiento reactivo (Fig. 1). La flotación espumosa implica la acumulación de burbujas de aire y de partículas de minerales en un medio acuoso, con un alzamiento posterior de los agregados hacia la superficie y el cambio hacia una fase espumosa. Que la fijación y la acumulación de las burbujas ocurra o no, depende del grado de humedad que tenga la superficie de la partícula. Cuando una superficie sólida es poco afín con el agua, se dice que es hidrofóbica. Ello permite que una burbuja de aire se adhiera a la superficie. El carbón y la molibdenita son importantes minerales hidrofóbicos naturales. En el caso de los sulfuros, a excepción de la molibdenita y, posiblemente, la antimonita y los minerales no sulfurados, la condición, que debe cumplir la superficie para que se efectúe la flotación, se obtiene mediante reactivos específicos llamados colectores. Además, los minerales complejos necesitan, para la óptima extracción del mineral, de una combinación, también compleja, de acondicionamiento, recolección y supresión (Weiss, 1985). Una vez extraídos los minerales económicamente interesantes, mediante la flotación, el material residual (en minas de cobre normalmente 95-99% del material tratado) es transportado,

como una suspensión, a los tranques de relaves¹ para su disposición final. En la práctica, la recuperación de minerales sulfurados es inferior al 100%, y la flotación de la pirita se suprime, generalmente, por medio de la adición de cal. Por lo tanto, los relaves obtenidos de los minerales sulfurados contienen un cierto porcentaje de sulfuros, principalmente de pirita.

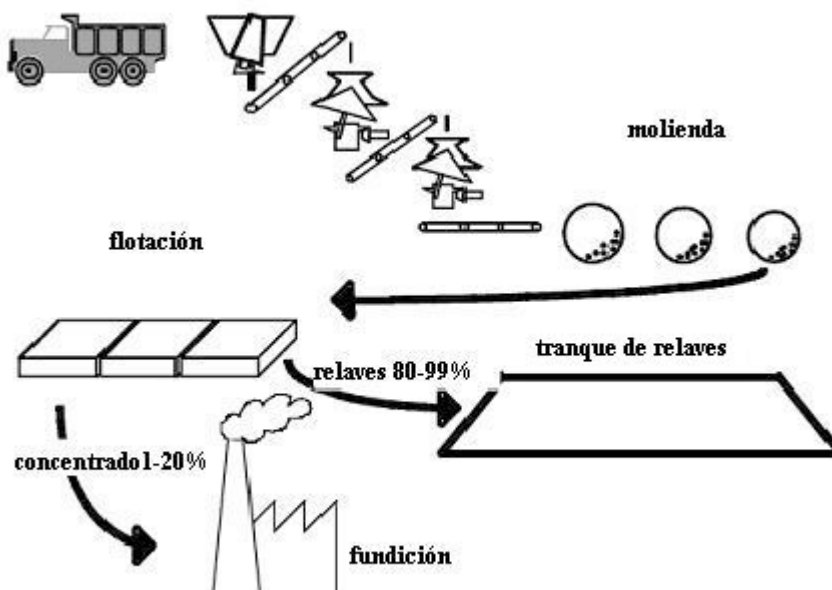


Fig. 1: Trayectoria del flujo del mineral desde la mina, a través del chancado y la molienda, hacia la flotación. El concentrado es refinado en la fundición, mientras que la mayor parte del material tratado será depositado en los tranques de relaves. Las proporciones de los relaves y del concentrado pueden diferir de los porcentajes dados.

2 Diseño de depósitos de desechos sólidos y de tranques de relaves y técnicas de disposición.

La técnica de disposición de relaves, más económica y comúnmente más utilizada, es la disposición húmeda cerca de la mina. Mediante esta técnica, se bombean relaves en suspensión a depresiones topográficas cercanas, como lagos o cuencas de drenaje. Una práctica económica también frecuente es la disposición marítima, cuando la mina se encuentra cerca del océano. A menudo, esta disposición tiene impactos ambientales peligrosos (Dold, 2006). Otras técnicas son el método semiseco subaéreo, la descarga espesada, y la disposición en aguas profundas (Ritcey, 1989).

En países con una topografía pronunciada, como lo es la de Chile, la mayoría de los tranques de relaves son diseñados como tranques de represa de valle. Este tipo de diseño se logra al poner un dique a través del valle. Los métodos de construcción de una represa más comunes son los métodos de aguas abajo y aguas arriba. En el método de disposición húmeda, el lodo de los relaves se espesa con sólidos hasta un 35-40% y luego se descarga ya sea por descarga de punto o en línea. A menudo una descarga de punto se mueve periódicamente. Como resultado del movimiento periódico del punto de descarga y de la separación gravimétrica de los granos, de acuerdo a su tamaño, se puede observar, entre el punto de descarga de los relaves hasta la laguna de decantación, una tendencia general en el sentido de que el tamaño del grano va de más grueso a más fino. Además, la estratificación no homogénea de la arena fina, con horizontes de limo y arcilla, hace muy compleja la situación hidrológica en el material de los relaves. En general, se supone que los horizontes más gruesos son responsables de la permeabilidad y que se comportan como acuíferos conectados. Esto debiera considerarse en el muestreo y en el cálculo de los coeficientes de permeabilidad. Debido a que los horizontes tienen grosores de centímetros a decímetros, las muestras totales frecuentemente dan como resultado bajos coeficientes de permeabilidad.

En el caso de Chile, la combinación de: a) los tranques de represa de valle con gran energía potencial, b) una actividad sísmica extremadamente alta y c) que el país es muy rico en recursos mineros, hace que la construcción de los tranques de relaves altamente estables sea un problema mayor. Además, debido a que el material de los relaves es, por lo general, de grano fino, la retención de la humedad en climas áridos y el proceso de licuefacción durante la actividad sísmica son

¹ Diques de jales; estanques de colas

problemas cruciales (Byrne y Beaty, 1997). Por otra parte, sólo en la última década ha crecido el interés por investigar la inestabilidad geoquímica tanto de los relaves como de los desechos sólidos.

3 Los procesos secundarios en los desechos mineros sulfurados – Una revisión

3.1 Terminología

Para describir la mineralogía de desechos mineros se utiliza la clasificación propuesta por Jambor (1994). El término “primario” se usa para especificar la mineralogía de todos los minerales de mena, tanto “hipógenos” como “supérgenos”. Minerales “secundarios” son aquellos que se forman dentro del tranque de relaves como resultado de los procesos de meteorización. Minerales “terciarios” son aquellos que se forman después de que la muestra se ha sacado del relave.

3.2 Oxidación sulfurosa en los desechos mineros

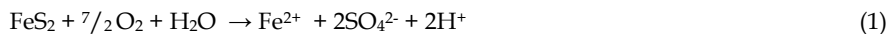
El problema de la oxidación de sulfuros y del drenaje ácido de mina (DAM) asociado, llamado también drenaje ácido de roca (DAR), junto con los procesos en solución y precipitación de metales y minerales, han sido un foco principal de investigación durante los últimos 50 años (Blowes et ál., 1991; Jambor, 1994; Moses et ál., 1987; Nordstrom, 1982; Sato, 1960). Menor interés ha existido por investigar las interacciones mineralógicas y geoquímicas que ocurren dentro de los depósitos de relaves y de desechos (Dold y Fontboté, 2001; Jambor, 1994). Lo último constituye un aspecto esencial para entender los parámetros que determinan la formación del drenaje ácido de mina y para desarrollar métodos efectivos de prevención. La composición mineralógica primaria tiene una fuerte influencia en los procesos de oxidación. Así, Huminicki y Rimstidt (2009); Rimstidt et ál. (1994); Rimstidt y Vaughan (2003), han demostrado que las cinéticas de reacción presentan diferencias significativas, que dependen de los sulfuros que son oxidados por Fe(III) y del posible recubrimiento de hidróxido de Fe(III). Los experimentos de meteorización, de tipo cinético, indican la importancia que la composición de los elementos traza tienen en la estabilidad de sulfuros específicos. Si diferentes sulfuros están en contacto entre sí, es posible que ocurran procesos electroquímicos que influyen en su reactividad (Kwong, 1993).

La mayoría de las operaciones mineras están rodeadas por pilas o tranques, que contienen material pulverizado o desechos del proceso de beneficio. Estos tranques son conocidos como tranques de relaves, botaderos o pilas de acopio. Los botaderos contienen, generalmente, material de baja ley que es extraído, pero no molido (granulometría post tronadura). Estos materiales aún pueden contener grandes concentraciones de minerales sulfurados que quizá experimenten la oxidación, produciendo una fuente importante de contaminación ácida y de metales (Dold et ál., 2009). Aún no se comprende por completo los complejos procesos microbiológicos, hidrológicos, mineralógicos y geoquímicos posteriores a la disposición y cómo estos interactúan en ambientes de desechos mineros. La próxima sección se centra en: a) los minerales sulfurados productores de acidez, b) en otros procesos productores de ácido, c) en los procesos neutralizadores de ácido y d) en los factores que son determinantes para la movilidad de los elementos.

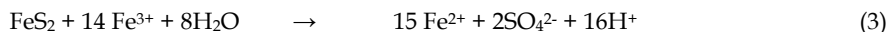
3.2.1 Minerales sulfurados productores de acidez

3.2.1.1 Pirita (FeS₂)

El sulfuro más común es la pirita (FeS₂). La oxidación de la pirita ocurre en varias etapas, incluida la formación de productos secundarios metaestables: ferrihidrita (5Fe₂O₃·9H₂O), schwertmannita (entre Fe₈O₈(OH)₆SO₄ y Fe₁₆O₁₆(OH)₁₀(SO₄)₃), y goethita (FeO(OH)), además de jarosita (KFe₃(SO₄)₂(OH)₆) y hematina (Fe₂O₃), minerales secundarios más estables, lo cual depende de las condiciones geoquímicas (Bigham et ál., 1996; Cornell y Schwertmann, 2003; Dutrizac et ál., 2000; Jambor, 1994; Jerz y Rimstidt, 2004; Nordstrom, 1982; Rimstidt y Vaughan, 2003). Se puede decir que la oxidación de la pirita ocurre en tres fases principales: (1) oxidación de azufre (ecuación 1); (2) oxidación de hierro ferroso (ecuación 2); y (3) hidrólisis y precipitación de minerales y complejos férricos (ecuación 4). Las cinéticas de cada reacción son diferentes y dependen de las condiciones existentes en los relaves.



cinéticas de reacción fuertemente elevadas por
la actividad microbiana (p. ej. *Acidithiobacillus spp.* or *Leptospirillum spp.*)



La ecuación (1) describe la etapa inicial de la oxidación de la pirita en presencia de oxígeno atmosférico. Una vez que se produce hierro férrico por la oxidación de hierro ferroso (oxidación que quizá es fuertemente acelerada por la actividad microbiológica (ecuación 2) especialmente en condiciones de pH bajo), el hierro férrico será el oxidante primario

(ecuación 3) de la pirita (Ehrlich, 1996; Moses et ál., 1987; Nordstrom et ál., 1979). En condiciones abióticas, la cinética de oxidación de la pirita mediante el hierro férrico es determinada por la cinética de oxidación del hierro ferroso, el que disminuye rápidamente con el pH decreciente. Cuando el pH es inferior a 3, la oxidación de la pirita por el hierro férrico es alrededor de diez a cien veces más rápida que por el oxígeno (Ritchie, 1994).

Desde hace 50 años se sabe que los microorganismos tales como *Acidithiobacillus ferrooxidans* o *Leptospirillum ferrooxidans* obtienen energía mediante la oxidación del Fe^{2+} a Fe^{3+} a partir de sulfuros por la catálisis de esta reacción (Bryner et ál., 1967), lo cual puede provocar un aumento en la cinética de reacción (2) hasta un factor de casi 100 por sobre la oxidación abiótica (Singer y Stumm, 1970). En los resultados más recientes se muestra que una comunidad compleja de microorganismos es responsable de la oxidación sulfurada (Ehrlich, 1996; Johnson, 1998; Johnson, 1999; Johnson y Hallberg, 2003a; Norris y Johnson, 1998). Nordstrom y Southam (1997) afirman que la etapa inicial de la oxidación de la pirita no necesita una secuencia elaborada de diferentes reacciones geoquímicas que dominan a diferentes rangos de pH. *Acidithiobacillus spp.* forman nanoambientes para crecer sobre superficies minerales sulfuradas. Estos nanoambientes pueden desarrollar películas delgadas de agua ácida que no representan el pH total de la composición química del agua. Debido a la oxidación progresiva, los nanoambientes pueden transformarse en microambientes. La evidencia de microambientes ácidos en presencia de pH casi neutro pueden explicarse a partir de la presencia de jarosita en determinados horizontes de suelo, donde el pH del agua existente es neutro; sin embargo, este mineral se forma a un pH cercano a 2 (Carson et ál., 1982). Barker et ál. (1998) observaron la colonización microbiana de la biotita y midieron el pH en los microambientes en los alrededores de microcolonias vivas. El pH de la solución disminuyó de casi neutro en la superficie mineral hasta 3 a 4 alrededor de las microcolonias que vivían dentro de espacios definidos en planos interiores de clivajes colonizados.

Cuando el agua de minas, rica en hierro ferroso y férrico, alcanza la superficie, se oxida, hidroliza y precipita por completo a ferrihidrita (fh), schwertmannita (sh), goethita (gt) o jarosita (jt), dependiendo de las condiciones de pH-Eh y de la existencia de elementos claves tales como el potasio y el azufre (Fig. 2). La jarosita, la schwertmannita y la ferrihidrita son metaestables en comparación con la goethita (Bigam et ál., 1996).

La hidrólisis y la precipitación de hidróxidos de hierro (y, en menor grado, la jarosita) producen la mayor parte del ácido en este proceso. Si el pH es inferior a 2, los productos de la hidrólisis férrica como $\text{Fe}(\text{OH})_3$ no son estables y el Fe^{3+} permanece en solución:



Es importante destacar que la reacción neta de la oxidación total de la pirita, la hidrólisis de Fe^{3+} y la precipitación de hidróxido de hierro (suma de las reacciones 1, 2 y 4) produce 4 moles de H^+ por mol de pirita (en el caso de la formación de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, véase la ecuación 5). Es decir, la oxidación de pirita es el productor más eficiente de ácido entre los minerales sulfurados comunes (reacción neta 5; Tabla 2). Sin embargo, es importante tener en cuenta que la hidrólisis del $\text{Fe}(\text{OH})_3$ es la principal causa de la producción de ácido (3 de 4 moles de H^+ por mol de pirita).



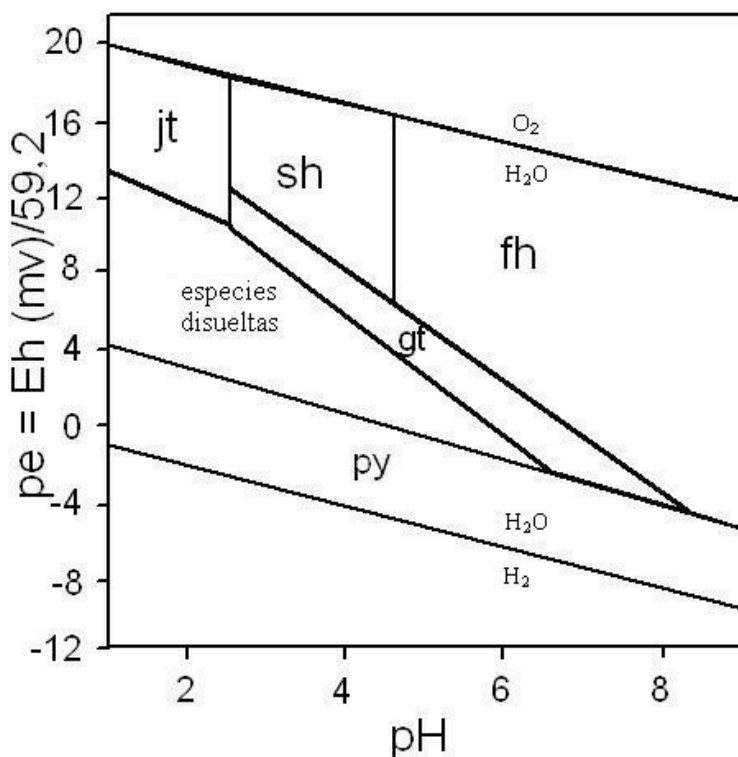


Fig. 2: Diagrama pe-pH para el sistema Fe-S-K-O-H a 25°C donde $pe = Eh(mV)/59,2$; log actividades totales de $Fe^{2+} = -3,47$; $Fe^{3+} = 3,36$ ó $-2,27$; $SO_4^{2-} = -2,32$; $K^+ = -3,78$; valores de log K de solubilidad para fases sólidas Gt = goethita, Jt = K-jarosita, Fh = ferrihidrita, Sh = schwermannita son 1,40, -12,51, 4,5 y 18,0, respectivamente. Py = pirita. La composición media de las schwermannitas utilizadas para el desarrollo de este diagrama de pe-pH fue $Fe_8O_8(OH)_{4,8}(SO_4)_{1,6}$. De acuerdo a Bigham et ál. (1996). Es importante destacar que estos campos de estabilidad se deben interpretar como indicativos, puesto que en los datos termodinámicos publicados a partir de la schwermannita y la ferrihidrita se muestra una alta variabilidad (Majzlan et ál., 2004).

La precipitación de estos hidróxidos de Fe(III) secundarios puede formar cubiertas (Huminicki y Rimstidt, 2009) y zonas cementadas (Blowes et ál., 1991; Dold et ál., 2009), lo cual puede disminuir las cinéticas de oxidación. Evangelou y Zhang (1995) informaron de una cinética de oxidación elevada de la pirita por la adición de HCO_3^- debido a la formación de complejos de Fe(II)- CO_3 en la superficie de la pirita. Esto significa que el tratamiento de caliza aplicado frecuentemente para el manejo de desechos mineros debe ser discutido de un modo crítico, porque si es capaz de neutralizar el ácido producido, también puede aumentar la cinética de la oxidación de la pirita.

La marcasita, el dimorfo ortorrómbico de la pirita, también puede aparecer en gran cantidad como un mineral primario en los relaves sulfurados, principalmente a partir de depósitos estratificados de metales base y como un producto de la alteración primaria de la pirrotita. La marcasita tiene la misma fórmula que la pirita y da como resultado la misma cantidad de producción de ácido por medio de la oxidación. La observación directa (p. ej. el depósito de Zn-Pb de Reocín, España) sugiere que sus cinéticas de oxidación debieran ser más rápidas que las de la pirita, tal vez como resultado de su morfología característica de macla y del tamaño más fino del grano, lo que ofrece mayor superficie para la oxidación que la pirita. Además, Jambor (1994) señala la presencia de marcasita como producto de la alteración secundaria de la pirrotita en patrones zonales de relaves mineros en oxidación.

3.2.1.2 Pirrotita ($Fe_{(1-x)}S$)

Los desechos de minerales sulfurados con frecuencia contienen pirrotita asociada a la pirita. La fórmula general de la pirrotita es $Fe_{(1-x)}S$, donde x puede variar de 0,125 (Fe_7S_8) a 0,0 (FeS , troilita). Las cinéticas de oxidación y los productos de meteorización de la pirita son bien conocidos, pero pocas investigaciones se han concentrado en la oxidación de la pirrotita. Nicholson y Scherer (1994) proponen para la oxidación de la pirrotita la siguiente ecuación:



en la que la estequiometría de la pirrotita afecta la producción relativa de ácido. En un extremo, si $x = 0$ y la fórmula es FeS , ningún H^+ será producido en la reacción de oxidación; en el otro extremo, la cantidad máxima de ácido será producida por la fase Fe_7S_8 deficiente de hierro. La mayor parte del ácido es producida por la oxidación de la pirita (ecuación 1) y la hidrólisis posterior de los hidróxidos férricos (ecuación 4). En conclusión, el rol de la pirrotita en el proceso de acidificación es similar al de la pirita, pero es muy importante en las etapas de meteorización temprana, porque su cinética de oxidación es 20 a 100 veces más alta que la de la pirita en concentraciones atmosféricas de O_2 y a 22°C (Nicholson y Scharer, 1994).

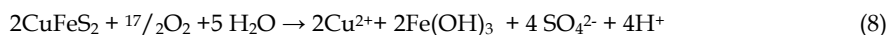
La oxidación de la pirrotita también puede implicar la formación de azufre elemental (Ahonen y Tuovinen, 1994), marcasita (Jambor, 1994), o la formación de pirita. Estas son reacciones consumidoras de ácido.

3.2.1.3 Calcopirita (CuFeS_2)

La oxidación completa de la calcopirita se podría escribir como:



sin producción de ácido. No obstante, la combinación de la oxidación de hierro ferroso y la hidrólisis de ferrihidrato es nuevamente el principal proceso productor de ácido.



La calcopirita junto con la molibdenita es conocida como uno de los sulfuros más resistentes a la oxidación (Plumlee, 1999). Rimstidt et ál. (1994) informaron que la cinética de oxidación de la calcopirita aumenta con la concentración creciente de hierro férrico, pero con una cinética de oxidación de 1 a 2 órdenes de magnitud menor que la pirita.

3.2.1.4 Arsenopirita (FeAsS)

La arsenopirita (FeAsS) puede ser oxidada por la siguiente secuencia de reacción (Mok y Wai, 1994):



En combinación con la oxidación de hierro ferroso y la precipitación de ferrihidrato, la reacción general de la oxidación de la arsenopirita se puede plantear como sigue:



Si el hierro férrico es el oxidante, la cinética de oxidación de la arsenopirita es similar a la cinética de oxidación de la pirita. Si es el oxígeno, la cinética de oxidación de la arsenopirita es un poco más baja que la de la pirita (Mok y Wai, 1994).

Tabla 1: Iones de hidrógeno por mol producido por la oxidación mediante O_2 de algunos minerales frecuentes en los relaves mineros (Plumlee, 1999) y algunos datos sobre la cinética de reacción obtenidos en el laboratorio por Rimstidt et ál. (1994). Sin embargo, Jambor (1994) sugirió la resistencia relativa de los sulfuros en ambientes de relaves en oxidación para seguir el orden creciente de pirrotita \rightarrow esfalerita-galena \rightarrow pirita-arsenopirita \rightarrow calcopirita \rightarrow magnetita:

Mineral	Mol H^+ /Mol Mineral	Peso % relativo de H^+ /Mol Mineral	Reacción con $\text{Fe}(\text{III})^{1)}$
Pirita	4	0,03	$2,7 \times 10^{-7}$
Marcasita	4	0,03	$1,5 \times 10^{-7}$
Arsenopirita	2	0,018	$1,7 \times 10^{-6}$
Calcopirita	2	0,011	$9,6 \times 10^{-9}$
Pirrotita	2-0	0,022	-
Enargita	1	0,002	-

¹⁾ $m \text{Fe}^{3+} = 10^{-3}$ y $\text{pH} = 2,5$ a 25°C ; $\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$; - = no estudiado por Rimstidt et ál. (1994)

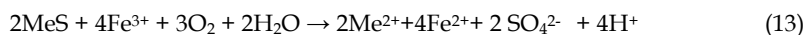
3.3.2 Minerales sulfurados no productores de ácido

3.3.2.1 Esfalerita (ZnS) y galena (PbS)

La esfalerita y la galena son los minerales más importantes que contienen metales base. Si bien el Zn es tóxico sólo en concentraciones muy altas, la esfalerita puede contener cantidades significativas de Cd y talio (Tl) que son peligrosas para el medio ambiente. Además, el Fe puede remplazar significativamente al Zn en la esfalerita, en algunos casos hasta 15 mol % (Baumgartner et ál., 2008). Si el hierro sustituye al zinc, la esfalerita será un generador de ácido semejante a la pirrotita debido a la hidrólisis de las fases férricas. La galena es la principal fuente de contaminación de Pb en áreas mineras. El resultado común de la oxidación húmeda de la esfalerita es una lixiviación rica en Zn disuelto y sulfato, con cantidades de Cd variables, mientras que la de la galena es la anglesita secundaria (PbSO₄) en equilibrio con una solución Pb²⁺ y SO₄²⁻ de acuerdo con las siguientes ecuaciones:



El recubrimiento de la galena por anglesita secundaria puede aumentar la resistencia aparente, porque la anglesita tiene una solubilidad relativamente baja y protege a los sulfuros del contacto directo con los reactivos oxidantes (Jambor y Blowes, 1998). Ante la presencia de Fe³⁺, la oxidación de MeS (donde Me = metal bivalente) produce acidez según los esquemas de reacción donde parte de la capacidad de oxidación del sistema se deriva de Fe³⁺, como por ejemplo:



Plumlee (1999) señaló que la oxidación de los minerales sulfurados por el hierro férrico disuelto genera cantidades de ácido significativamente mayores que la oxidación por oxígeno (p. ej. ecuación 3 y 13). Esto es efectivo en el caso de que se agregue hierro férrico al sistema (p. ej. en forma de minerales férricos primarios o percolación de soluciones que contienen hierro férrico). Sin embargo, si consideramos que el hierro férrico se produce por la oxidación de hierro ferroso en el sistema (p. ej. oxidación de la pirita catalizada microbiológicamente), por cada mol de hierro férrico producido se consume un mol de protones (ecuación 2). Esto da como resultado la misma cantidad producida total de dos protones por mol de pirita oxidada, como en el caso de la oxidación de la pirita mediante O₂ (compárese las ecuaciones 1, 2 y 3). Además, en el caso de la oxidación por medio del hierro férrico, no se puede producir acidez mediante la hidrólisis de las fases férricas, que es el principal proceso productor de ácido en la oxidación de sulfuros (véase ecuación 4). De esta manera, la oxidación de sulfuros por el hierro férrico tiene cinéticas más rápidas y es capaz de oxidar minerales sulfurados en ausencia de oxígeno, pero no produce más ácido que la oxidación por medio del oxígeno cuando el hierro férrico se produce en el sistema. Sin embargo, el manejo de soluciones ricas en hierro férrico en los ambientes de desechos mineros puede resultar en la fuerte exportación del potencial de acidez y, por lo tanto, hay que prestarle especial atención (Dold et ál., 2009).

En la Tabla 1 se muestra un resumen de los iones de hidrógeno producidos por algunos minerales sulfurados comunes mediante la oxidación vía O₂. Existen diferencias importantes y, por a eso, es crucial contar con los conocimientos exactos sobre los minerales sulfurados contenidos en los desechos sólidos o en los relaves para un adecuado balance ácido-base (BAB).

3.3.3 Hidróxidos de Fe(III) secundarios, oxihidróxidos y oxihidróxido sulfatos

Como se explicó en el apartado 3.2.1, los procesos de producción de ácido se pueden dividir en dos partes. La primera es la oxidación de minerales sulfurados por el oxígeno y el hierro férrico. La segunda es la hidrólisis principalmente de Fe(III) y la precipitación posterior de oxihidróxidos férricos o de oxihidróxido sulfatos.

El proceso de hidrólisis de Fe(III) ha sido estudiado por Sylva (1972), Flynn (1984), Schneider y Schwyn (1987), Stumm y Morgan (1996), y Cornell y Schwertmann (2003). Los iones de metales experimentan la hidrólisis, porque el agua coordinada es un ácido más fuerte que el agua libre. Este es el resultado del efecto de que el enlace de metal-oxígeno debilita los enlaces de O-H de modo que, en sistemas acuosos, las moléculas de agua libre se comportan como receptores de protones. Por eso, la hidrólisis de iones de metal es el resultado de la desprotonación de las moléculas de agua coordinada (Sylva, 1972).

La hidrólisis, es decir la desprotonación, comienza con el ión hexaaco (Fe(III) es hidratado por 6 moléculas de agua), excepto a un pH muy bajo, donde Fe³⁺ es estable. Inicialmente, las especies de peso molecular bajo tales como Fe(OH)₂⁺ y Fe(OH)₂¹⁺ se forman rápidamente. Las siguientes especies disueltas son estables dependiendo del pH (también véase Fig. 3 y Tabla 2): Fe³⁺, Fe(OH)₂⁺, Fe(OH)₂⁺, Fe(OH)₃⁰ (aq), Fe(OH)₄⁻, Fe₂(OH)₂⁴⁺ y Fe₃(OH)₄⁵⁺ (Stumm y Morgan, 1996). Mediante el "envejecimiento" de los polímeros cada vez más complejos, se forman óxidos de Fe(III), oxihidróxidos o oxihidróxido sulfatos como ferrihidrita, schwertmannita, goethita y jarosita (Fig. 2; Bigham et ál., 1996). Dependiendo de las fases secundarias precipitadas, se producen cantidades de protones considerablemente diferentes (Tabla 3).

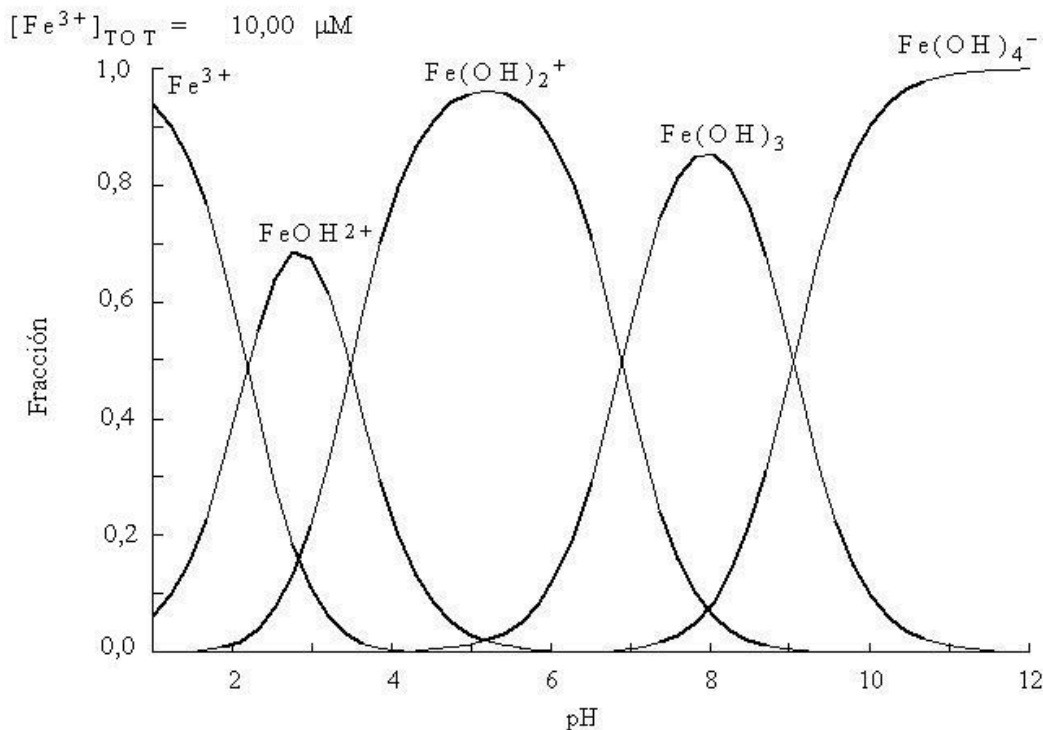


Fig. 3: Fracción de mol de Fe(III) disuelto total presente en forma de Fe^{3+} y de complejos de Fe(III)-OH como una función de pH en agua pura a 25°C (según Langmuir, 1997).

Tabla 2: Reacciones de la hidrólisis de especies de Fe(III) y los protones producidos (según Stumm y Morgan, 1996).

Especies	Ecuación	Fe^{3+}	H^+	$\log K (I = 3 \text{ M})$
Fe^{3+}		1	0	0
$\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$	$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})^{2+} + \text{H}^+$	1	-1	-3,05
$\text{Fe}(\text{OH})_2^+$	$\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}^+$	1	-2	-6,31
$\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{aq})$	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3(\text{aq}) + 3\text{H}^+$	1	-3	-13,18
$\text{Fe}(\text{OH})_4^-$	$\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_4^- + 4\text{H}^+$	1	-4	-22,7
$\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$	$2\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+} + 2\text{H}^+$	2	-2	-2,91
$\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+}$	$3\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+} + 4\text{H}^+$	3	-4	-5,77

Tabla 3: Protones producidos por la hidrólisis de las diferentes fases mineralógicas secundarias de Fe(III).

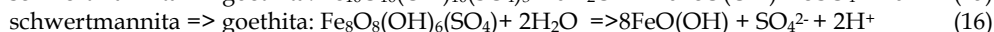
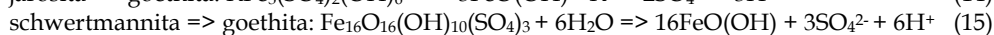
Fase	Ecuación	moles H^+ /mol Fe^{3+} hidrolizado
amp. $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s}) + 3\text{H}^+$	3
ferrihidrita	$10 \text{Fe}^{3+} + 60\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + 30\text{H}^+$	3
goethita	$\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{FeO}(\text{OH}) + 3\text{H}^+$	3
hematita	$2\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+$	3
schwertmannita	$8\text{Fe}^{3+} + \text{SO}_4^{2-} + 14\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6\text{SO}_4 + 22\text{H}^+$	2,75
	$16\text{Fe}^{3+} + 3\text{SO}_4^{2-} + 26\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}_{16}\text{O}_{16}(\text{OH})_{10}(\text{SO}_4)_3 + 42\text{H}^+$	2,625
jarosita	$3\text{Fe}^{3+} + \text{K} + 2\text{SO}_4^{2-} + 6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 + 6\text{H}^+$	2

3.3.4 Disolución de minerales de sulfato

3.3.4.1 Minerales de sulfato de hierro

Los minerales de sulfato de hierro son los minerales secundarios más comunes que se encuentran en el ambiente oxidante de los desechos mineros debido a la amplia distribución de pirita y pirrotita como una fuente de hierro y azufre. Estos minerales también son comunes en las porciones oxidadas de las zonas de meteorización de yacimientos de minerales (p. ej. "gossans" o montera de hierro). Pueden estar compuestos de Fe(II), Fe(II) + Fe(III) o sólo de Fe(III). Algunos ejemplos son la melanterita, roemerita y coquimbita, respectivamente (Alpers et ál. , 1994; Nordstrom y Alpers, 1999). En general, estos minerales tienen una alta solubilidad, mientras que la jarosita supérgena muestra cinéticas de disolución relativamente bajas. Baron y Palmer (1996) realizaron una serie de experimentos de disolución con la jarosita a temperaturas variables de entre 4 a 35°C y a valores de pH entre 1,5 y 3. El equilibrio en el experimento se logró después de aproximadamente 3 a 4 meses. Es importante destacar que este grupo de minerales es metaestable con respecto a los óxidos e hidróxidos de hierro más estables y pueden liberar acidez por medio de esta transformación (véase ecuación 14-16).

Transformación:



3.3.4.2 Sulfatos solubles en agua (sales eflorescentes)

Un amplio grupo de cloruros y de sulfatos altamente solubles en agua, por ejemplo yeso, calcantita ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) o eriocalcita ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), formados en condiciones de oxidación y tasas de evaporación altas, puede liberar cantidades considerables de metales y ácidos con lluvia. Este grupo de minerales es un factor importante que conlleva a las variaciones estacionales en los niveles de contaminación de las aguas subterráneas y de la superficie, especialmente en climas semiáridos y áridos (Alpers et ál., 1994; Dold, 2006; Dold y Fontboté, 2001). Además, este grupo de minerales, solubles en agua, dejan expuestos metales pesados para el transporte eólico en climas áridos en una forma altamente biodisponible y, por lo mismo, se le debe prestar especial atención a las evaluaciones de riesgo para la salud (Dold, 2006).

3.4 Procesos de neutralización

El ácido producido en los procesos antes mencionados puede resultar normalmente a un pH en el rango de 1,5 a 4 en el ambiente de desechos mineros. De manera excepcional, el pH incluso puede alcanzar valores negativos (Nordstrom et ál., 2000). Esta acidez junto con el Fe(III) son capaces de disolver los minerales y de movilizar los elementos en los relaves (Dold y Fontboté, 2001). En su trayectoria, el ácido producido y los elementos movilizados reaccionan con los minerales neutralizadores de ácido tales como carbonatos y silicatos. Las reacciones neutralizadoras de ácido aumentan el pH del agua de los poros. Este aumento en el pH es acompañado con frecuencia por la precipitación de oxihidróxidos que contienen metales y oxihidróxido sulfatos que remueven los metales disueltos desde el agua que migra dentro de los poros de los relaves. Estos minerales secundarios actúan bajo ciertos rangos de pH como tampones, por lo que se puede observar una secuencia de reacciones reguladoras de pH en ambientes de relaves (Blowes y Ptacek, 1994).

3.4.1 Carbonatos

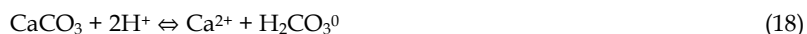
La disolución de carbonatos libera cationes metálicos, incluso Ca, Mg, Fe, y Mn. Estos cationes participan en la formación de sólidos secundarios, incluso sólidos de hidróxido simple que, en algunos casos, se pueden disolver y contribuir a la neutralización de ácidos. La capacidad de los carbonatos de neutralizar los ácidos por una reacción rápida, los convierte en parte importante de la composición mineralógica para la predicción y prevención del DAR.

3.4.1.1 Calcita (CaCO_3)

La calcita es el carbonato más común y el más rápido de disolver. Su solubilidad depende de la concentración de los protones como se muestra en la siguiente ecuación:



Esta reacción se regula a un pH casi neutro (6,5 - 7), mientras que en ambientes más ácidos se puede escribir la siguiente ecuación:



La especiación de los carbonatos depende del pH (Fig. 4) y la disolución de la calcita aumenta la cantidad de carbonatos en solución, incrementando asimismo el potencial de neutralización de la solución. Es importante mencionar que la calcita regula el pH a valores neutros y a pH 7 el HCO_3^- es la especie dominante (Fig. 4). De este modo, se necesita 1 mol de calcita para la neutralización de 1 mol H^+ como se indica en la ecuación (17). A valores de pH inferiores a 6,3, el carbonato puede neutralizar dos moles de protones, porque la especie dominante es H_2CO_3^0 (ecuación 18). Cuando ocurre la neutralización y el pH aumenta, la calcita puede precipitar como un mineral secundario.

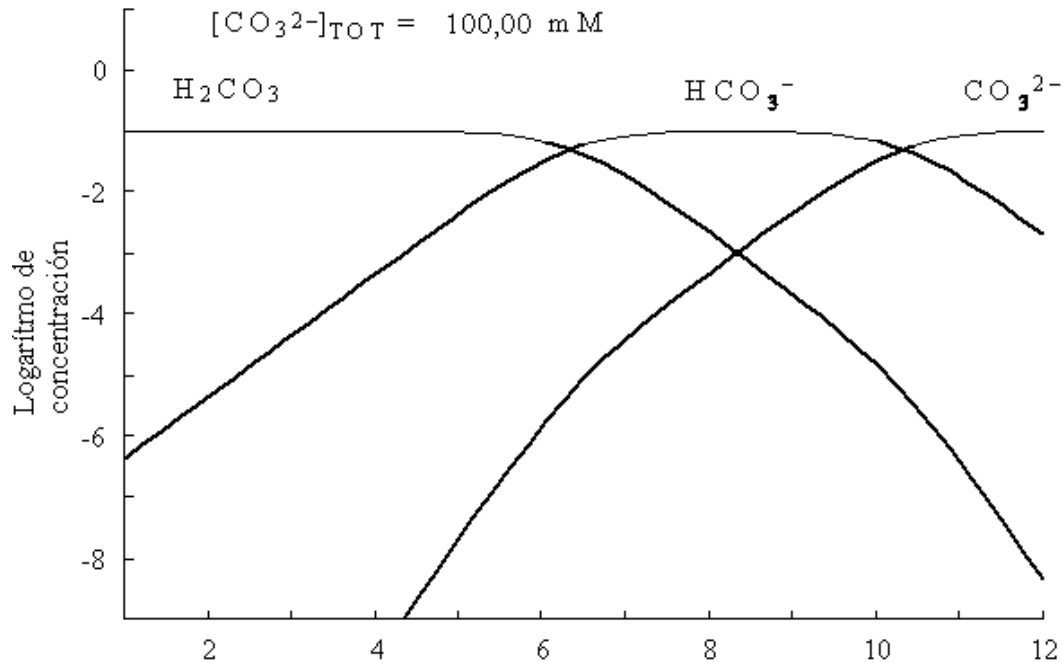


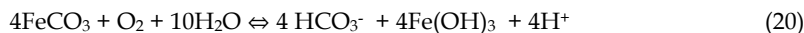
Fig. 4: Distribución de especies solubles en el sistema acuoso carbonatado. Logaritmo de concentración vs. pH para 100 mM CO_3^{2-} .

3.4.1.2 Siderita (FeCO_3)

La siderita puede actuar, en ciertas condiciones, como un neutralizador y, en otras, como un productor de ácido. La siguiente reacción de disolución puede ocurrir y regular el sistema a un pH cercano a 5:



En combinación con la oxidación de hierro ferroso y la precipitación de la ferrihidrato, la reacción general de la oxidación de la siderita es:



Esto indica que con un pH elevado, donde el bicarbonato es estable, la reacción total, desde la disolución de la siderita hasta la precipitación de ferrihidrato, da una producción neta de ácido de un mol de hidrógeno por mol de siderita disuelta. Sin embargo, en condiciones más ácidas, donde el ácido carbónico es estable, no hay una producción neta de ácido. Sin embargo, se debe considerar que se libera hierro ferroso, que puede ser movilizado en condiciones de pH neutro, y cuando fluye aguas abajo, en condiciones oxidantes, se oxida e hidroliza debido a la liberación de protones, produciendo DAM lejos de la fuente.

Si el hierro ferroso está presente en una solución que contiene bicarbonato, puede producirse la formación de siderita por la siguiente reacción:



Esta reacción regula el pH a alrededor de 5 - 5,5. Esta secuencia de reacción puede ser una alternativa para la oxidación del hierro ferroso a hierro férrico y para la precipitación sucesiva de oxihidróxidos de Fe(III). En estudios geoquímicos realizados por varios autores se ha demostrado que, con frecuencia, en los tranques de relaves y en los acuíferos afectados por el DAM, las aguas están casi saturadas o incluso sobresaturadas con respecto a la siderita (Blowes et ál., 1994; Blowes et ál., 1991; Morin y Cherry, 1986).

3.4.2 Cal (Ca(OH)₂)

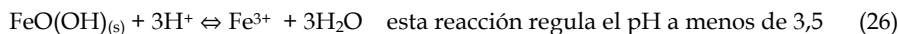
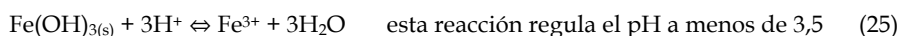
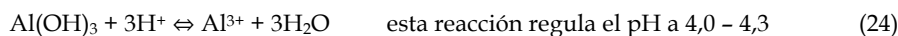
La cal es un agente común en el circuito de flotación para la supresión de la flotación de piritita por el aumento del pH a 10,5.



La cal se utiliza en procesos hidrometalúrgicos debido a su alta solubilidad en el agua y a su rápida reacción de neutralización. Puede ser lavado de los tranques de relaves. En este caso, el rol que desempeña en neutralizar el ácido producido en los relaves puede ser menor. Por eso, para la regulación del pH en los desechos mineros (relaves y botaderos) se debiera preferir la utilización de carbonatos.

3.4.3 Disolución de hidróxidos metálicos

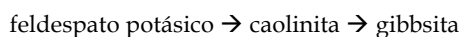
Como resultado de la neutralización y el aumento del pH, se dan las condiciones favorables para la precipitación de hidróxidos metálicos o de hidróxido sulfatos en forma de gibbsita, Al(OH)₃ amorfo, Fe(OH)₃ amorfo, ferrihidrita, goethita o schwertmannita. Algunas de estas reacciones se pueden describir como se indica a continuación:



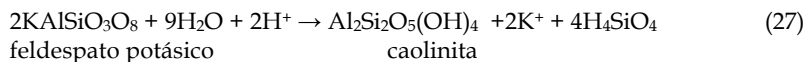
Estas reacciones complementan una secuencia ideal de neutralización, la que comienza con la calcita (pH 6,5 - 7,5) y es seguida por la siderita (pH 5,0 - 5,5). Cuando todos los carbonatos se han acabado, el próximo tampón es la gibbsita (pH 4,0 - 4,3), seguida por los hidróxidos de Fe(III) como la goethita (pH bajo 3,5). En la misma zona de oxidación, el rango de pH está, comúnmente, entre 2 y 3 dependiendo de la cantidad de goethita, schwertmannita y jarosita (Dold y Fontboté, 2001).

3.4.4 Silicatos

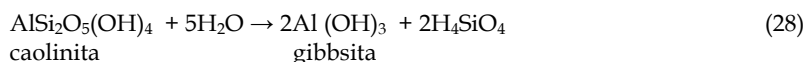
La disolución de gran parte de los minerales aluminosilicatos también consume H⁺ y aporta cationes base (Ca, Mg, Fe(II)), elementos alcalinos (Na, K) y Si y Al disueltos al agua de poros de los relaves (Blowes y Ptacek, 1994). Sin embargo, la disolución de los minerales aluminosilicatos es más lenta que la de los hidróxidos metálicos y mucho más lenta que la de los carbonatos (Tabla 4). La meteorización del feldespato se controla principalmente por el pH, la sílice y las concentraciones de Na, K y Ca. Una posible secuencia de reacción es la siguiente:



Las reacciones 27 y 28 ilustran esta secuencia.



En esta reacción, K y Si entran a la solución, mientras que los protones se consumen. La solubilidad del feldespato aumenta cuando la actividad de los protones se eleva o cuando la supresión de K o Si es rápida, por ejemplo, debido a la formación de minerales secundarios. La caolinita secundaria puede disolverse para formar gibbsita, reacción que no neutraliza el ácido:



La disolución es controlada, principalmente, por los complejos de la superficie de los protones o de los ligandos orgánicos tales como los ácidos orgánicos acetato, oxalato y citrato. Los ácidos orgánicos son ampliamente utilizados en los estudios de las cinéticas de disolución y la solubilidad de hidróxidos y óxidos secundarios, especialmente en las ciencias del suelo y en el drenaje ácido de mina (Cornell y Schwertmann, 2003; Dold, 2003a). Por ejemplo, las cinéticas de disolución de los hidróxidos de Fe(III) por oxalato se incrementan, de forma fotoquímica, por la acidez, la temperatura más elevadas y por la presencia de Fe(II) en el sistema (Suter et ál., 1988). La reducción también aumenta las cinéticas de disolución, porque Fe(II) tiene un radio atómico mayor (0.76 Å) que Fe(III) (0.64 Å). Por lo tanto, Fe(II) ya no se ajusta al sistema cristalino de los minerales férricos y se facilita la separación del ión ferroso (Stumm y Sulzberger, 1992).

3.6 Predicción – Balance ácido base (BAB)

En las secciones anteriores se ha mostrado que existen minerales capaces de producir ácido (Potencial de Ácido – PA) y otros que son capaces de neutralizar el ácido (Potencial de Neutralización – PN) en los desechos mineros. Al comprender la influencia relativa de estos dos parámetros se puede realizar un cálculo del potencial neto de producción de ácido (PNPA) o del potencial neto de neutralización (PNN). Es importante ser capaz de predecir si una unidad geológica tiene o no la capacidad de generar ácido y es un factor decisivo para las estrategias posteriores del tratamiento del material. Dependiendo de la complejidad de la composición mineral, es una tarea importante comprender todas las interacciones y los procesos que ocurren y calcular el balance ácido base (BAB). Un BAB se puede describir como un intento de cuantificar estos dos grupos importantes de minerales (sulfuros y carbonatos), con el objetivo de predecir si una unidad de roca producirá o no un ambiente ácido. White III et ál. (1999) entregó una revisión de los tests estáticos y cinéticos usados. Un BAB simple consistiría en medir los contenidos totales de sulfuro y de carbono en una muestra y en suponer que el valor total de sulfuro representa el contenido de pirita y el contenido total de carbono, el de calcita. Otros métodos más elaborados intentan tomar en cuenta las diferentes fases que contienen sulfuros y registrar la complejidad de la composición mineral neutralizadora de ácido. Por ejemplo, se pueden utilizar los procedimientos de extracción secuencial como un método BAB de alta resolución (Dold, 2003b).

Sin embargo, continúa existiendo un problema mayor en la valoración del BAB estándar. La mayoría de los procedimientos de balance ácido base (BAB) suponen que el H_2CO_3 (ecuación 18) es la especie dominante, que tiene como resultado un factor de conversión para el potencial ácido (PA) de 31,25 basado en la concentración de sulfuros. Esto es correcto a un pH más bajo (pH inferior a 6,3) y se duplica la capacidad de neutralización de la calcita (ecuación 18). Sin embargo, si el sistema se debiera regular a un pH neutro, también se debería considerar la ecuación 17, donde un mol de calcita puede neutralizar sólo un mol de protones, lo que resulta en un factor de conversión para el potencial ácido de 62,5. El factor 31,25 genera una sobrevaloración de un 100% del potencial de neutralización ante un pH neutro. Además, el BAB estándar no considera la mineralogía específica presente en la muestra (p. ej. oxihidróxido sulfatos de Fe(III) productores de ácido como la jarosita y la schwertmannita).

3.7 Movilidad y procesos de sorción

La liberación de elementos desde los minerales depende principalmente de la solubilidad de los minerales, que actúan como huéspedes de los metales o de otros elementos. Una vez que el elemento es liberado, su movilidad es determinada por la estabilidad de las especies de complejos ante el pH existente, el potencial de oxidación-reducción (redox) y otras condiciones geoquímicas y por la carga de la superficie de los sorbentes, la que también depende del pH. Los hidróxidos y los minerales arcillosos se caracterizan por su fina granulometría y por sus grandes superficies en combinación con una carga neta de la superficie; por eso, son sorbentes efectivos.

3.7.1 Complejación

Stumm y Morgan (1996) definen la formación de complejos como se indica a continuación: coordinación o formación de complejos se refiere a cualquier combinación de cationes con moléculas o aniones que contienen pares libres de electrones (bases). Esta combinación puede ser electroestática, covalente o una mezcla de ambas. El catión metálico se denomina átomo central y los aniones son ligandos. Se puede distinguir dos tipos de especies de complejos: los pares de iones y los complejos. Los iones de una carga opuesta que se acercan a una distancia crítica efectivamente pueden formar un par de iones, dejando de ser efectivos electroestáticamente. Por el contrario, las entidades más estables, que resultan de la formación de enlaces ampliamente covalentes entre un ión metálico y un ligando donador de electrones, son llamadas complejos (Parks, 1990).

3.7.2 Estabilidad de las especies de complejos

Las especies y la especiación química se refieren a la forma real en la que una molécula o un ión está presente en solución. Si se libera un catión metálico a una solución, éste buscará un compañero. Como resultado de ello, los cationes metálicos suelen formar acuo- e hidroxocomplejos en el agua. Este proceso se denomina hidrólisis y se discutió en el ejemplo sobre la formación de hidróxidos férricos (3.2.1). En la Fig. 5 se ilustran las especies de complejos predominantes del Fe(III) que dependen del pH del estado de oxidación del átomo central y de la solución.

El equilibrio en las reacciones de la hidrólisis se obtiene normalmente de forma rápida, porque las especies de hidrólisis son simples. El “envejecimiento” de la solución y de la formación asociada de complejos polinucleares es un proceso más lento y se puede considerar como el estado intermedio para el precipitado sólido. En consecuencia, las especies de hidrólisis son termodinámicamente inestables o metaestables (Stumm y Morgan, 1996).

Los complejos con ligandos monodentados son con frecuencia menos estables que aquellos con ligandos multidentados. Un hecho más importante es que el grado de complejidad disminuye con mayor intensidad con la disolución de complejos monodentados que con la de complejos multidentados (quelatos).

3.7.3 Reacciones redox

La estabilidad de las especies depende fuertemente de la reacción oxidación-reducción (redox) que se produce entre los iones. De una forma similar en la que los ácidos y las bases se interpretan como donadores de protones y receptores de protones, los reductores y oxidantes se definen como donadores y receptores de electrones. Debido a que en la naturaleza no existen electrones libres, todo el proceso de oxidación es acompañado por una reducción, o en otras palabras, un oxidante es una sustancia que produce oxidación mientras que al mismo tiempo se reduce.



La combinación de la condición redox (expresada como Eh o pe) y el pH hace posible predecir qué especies son dominantes en condiciones geoquímicas específicas. Estos campos de estabilidad son visibles en los diagramas Eh-pH ampliamente utilizados en geoquímica (p. ej. Fig. 2 y Brookins, 1988).

3.7.4 Sorción

La sorción es un nombre general para la adsorción, la absorción y el intercambio de iones. La sorción también incluye la precipitación superficial y la difusión de elementos. Los procesos de sorción ocurren en la interfase mineral-agua y son controlados por la reactividad de los grupos funcionales superficiales. Los grupos funcionales superficiales son los átomos en la superficie del mineral que pueden generar reacciones químicas con las especies en solución, produciendo complejos mineral-especies.

Si un elemento movilizado es absorbido o no, depende de las condiciones redox que son el resultado de la especiación específica de los complejos metálicos y también depende de la reactividad condicionada por el pH de los grupos funcionales superficiales del adsorbente. Las superficies de óxidos, oxihidróxidos y silicatos en contacto con el agua generalmente tienen una carga eléctrica debido a la ionización de los grupos funcionales. La magnitud y la señal de esta carga superficial varía con el pH de la solución (Parks, 1990).

Se ha investigado, en el laboratorio, los procesos de adsorción y de absorción de los iones metálicos sobre los hidróxidos de hierro, los minerales arcillosos y la calcita (Dzombak y Morel, 1990). La adsorción de iones metálicos sobre hidróxidos de Fe(III) es una función del pH, la temperatura, el área superficial del sorbente, las concentraciones de metal disuelto y el tiempo de reacción (Dzombak y Morel, 1990; Stumm y Morgan, 1996). En los estudios a largo plazo se muestra que los iones metálicos pueden ser incorporados por la difusión a los sistemas cristalinos de los hidróxidos férricos secundarios (Davis y Ritchie, 1986; Donnert et ál., 1990). Se denomina absorción al proceso, donde el ión absorbido se incorpora a la estructura cristalina del sorbente, incluida la formación de una solución sólida por la coprecipitación, o la difusión de estado sólido (Brown et ál., 1995). En la adsorción se pueden distinguir dos procesos. En primer lugar, la adsorción específica o quimosorción, donde la sorción en la interfase mineral-agua puede implicar más reacciones de algunos iones, tiene como resultado la pérdida de uno o más aguas de hidratación desde el ión adsorbido y la formación de un enlace químico relativamente fuerte entre el material adsorbido y el adsorbente (intercambio de ligandos). La especie adsorbida se denomina complejo de adsorción de esfera interior. Una interacción más débil puede ocurrir entre el ión hidratado y la

superficie mineral en la que se retienen las aguas de hidratación (Fig. 5). La adsorción de este tipo se denomina no-específica y la especie adsorbida se denomina complejo de adsorción de esfera exterior (Brown et ál., 1995).

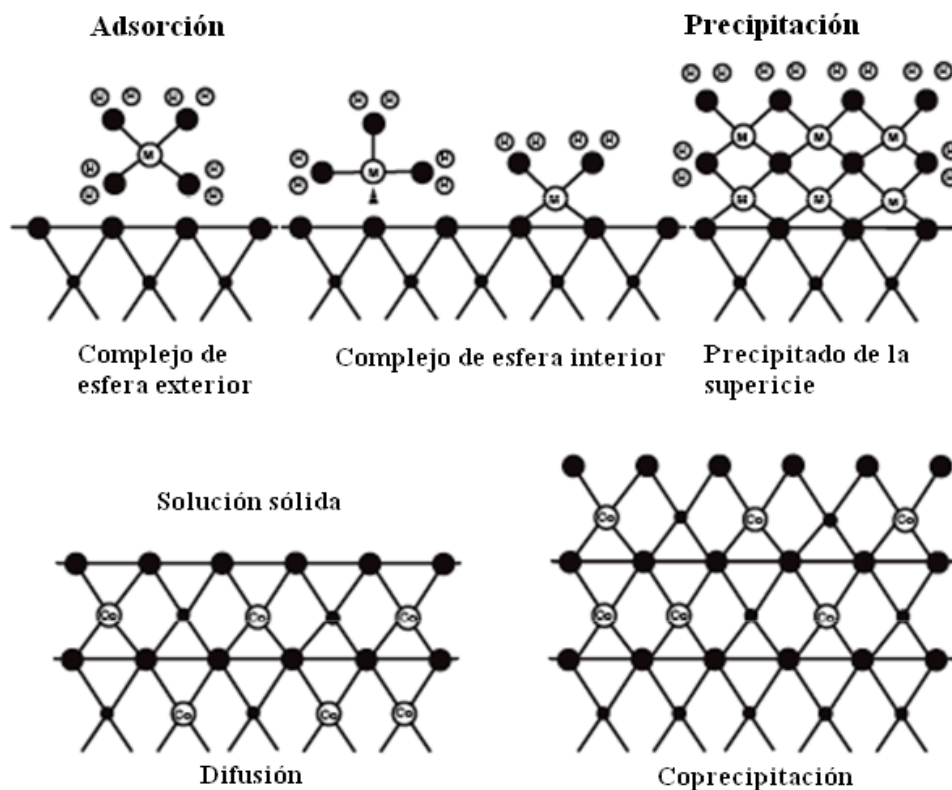


Fig. 5: Posibles complejos de sorción en la interfase mineral-agua. M representa los iones metálicos acuosos y H representa los protones. En las figuras que representan la difusión y la coprecipitación se muestra dos posibles formas de adsorción del cobalto (Co) en la calcita (según Brown et ál., 1995).

La adsorción que resulta es una función de las especies estables a cada pH y la carga neta de la superficie del adsorbente al pH relevante, p. ej. para la goethita es el "punto de carga cero" (PCC) a un pH de 8. En la Fig. 6, se muestra la adsorción de los cationes y los oxianiones con la carga neta de la superficie del adsorbente, en este caso la goethita.

El material subyacente de la zona de oxidación en relaves mineros tiene la función de un tampón para la solución que contiene ácidos y metales mediante los procesos de sorción y neutralización. Una vez que se supera la capacidad de adsorción y neutralización de ácido de los materiales de relaves subyacentes, los elementos movilizados pueden provocar la formación de drenaje ácido de mina (DAM) que contiene altas cantidades de metal.

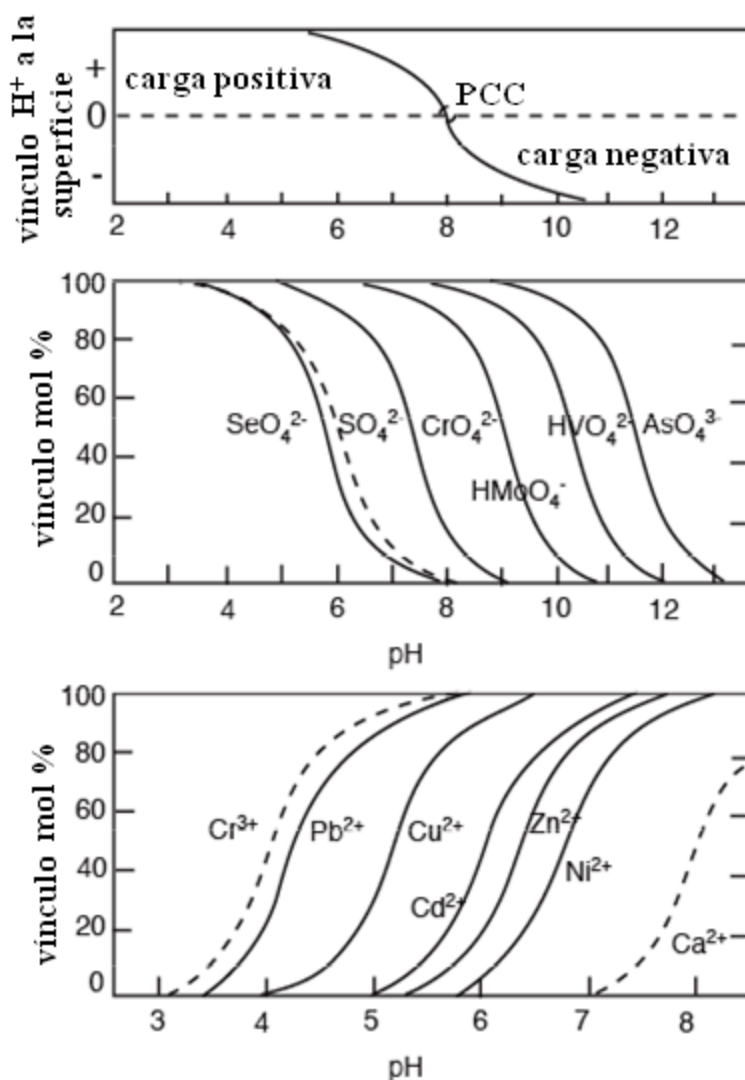


Fig. 6: Adsorción de oxianiones y cationes bivalentes a hidróxidos de Fe(III). Con un pH decreciente, la carga neta de la superficie se vuelve positiva debido a la adsorción de protones en la superficie. Los elementos, que son estables en condiciones ácidas en forma de los oxianiones, son preferentemente adsorbidos. La adsorción de metales estables como los cationes aumenta con el pH debido a la carga superficial negativa creciente del adsorbente. Se ha calculado las curvas de líneas discontinuas (basado en los datos de Dzombak y Morel, 1990; de Stumm y Morgan, 1996).

3.8 Actividad microbiológica

Como se mencionó antes, la actividad microbiológica actúa como un catalizador para la oxidación de hierro ferroso a férrico, que es un proceso clave del problema del drenaje ácido de roca (DAR). La creciente conciencia sobre el rol de los microorganismos en los procesos geológicos ha conducido recientemente a una nueva dirección científica denominada geomicrobiología, p. ej. (Banfield y Nealson, 1997; Ehrlich, 1996). El rol de los microorganismos en la formación de drenaje ácido de mina relacionado con los tranques de relaves y los ambientes de desechos mineros, despierta cada vez mayor interés en el área de la investigación (Diaby et ál., 2007; Johnson y Hallberg, 2003b; Nordstrom y Southam, 1997).

Como se mencionó en la sección 2.4.2.1, desde hace 40 años se sabe que la *Acidithiobacillus ferrooxidans* desempeña un rol clave en la oxidación de sulfuros (Singer y Stumm, 1970). Estas bacterias acidófilas quimiolitotróficas y autotróficas consiguen carbono celular de la fijación de CO₂ atmosférico mediante el ciclo de Calvin y obtienen energía a partir de la oxidación de Fe(II) o de los compuestos S reducidos (H₂S, HS⁻, S⁰, S₂O₃²⁻, SO₃²⁻). También se sabe que este microbio es un oxidante H₂ facultativo y es capaz de sobrevivir en condiciones anaeróbicas por medio de la utilización de los compuestos de S reducidos como un donador de electrones y el Fe(III) como un receptor de electrones (Davis, 1997). La *Acidithiobacillus ferrooxidans* es el organismo conocido desde hace más tiempo y más estudiado en el drenaje ácido de mina y en los ambientes

de desechos mineros. Sin embargo, se conoce una población microbiana diversa de *Thiobacilli* tolerantes a los metales, neutrófilos a acidófilos y oxidantes de sulfuros y azufre (Johnson y Hallberg, 2003b; Schippers et ál., 1995). *Leptospirillum ferrooxidans* parece ser el género dominante en algunos ambientes ácidos según lo informado desde Iron Mountain, California (Edwards et ál., 1998), en los relaves mineros (Diaby et ál., 2007), o en las pilas de lixiviación (Rawlings y Johnson, 2007). Las bacterias heterotróficas, las algas verdes, los hongos, las levaduras, el micoplasma y la ameba se han encontrado en las aguas ácidas de mina. Wichlacz y Unz (1981) aislaron 37 heterótrofos acidófilos desde drenaje ácido de mina. Davis (1997) demuestra que la mayor población de *Acidithiobacillus ferrooxidans* se encuentra en el frente de oxidación, mientras que su contraparte heterofóbica *Acidiphilum* spp. muestra una población mayor en la parte superior de una zona de oxidación envejecida de un relave de mina. Diaby et ál. (2007) han demostrado que en un tranque de relaves de pórfido cuprífero, la *Leptospirillum ferrooxidans* es la especie dominante en el área de oxidación y también tiene la población más grande. En datos recientes se muestra estructuras de comunidades complejas en la oxidación de la pirita y en el proceso de biolixiviación (Halinen et ál., 2009; Ziegler et ál., 2009). Ehrlich (1996) informó que varios microorganismos satélites viven en estrecha asociación con la *Acidithiobacillus ferrooxidans*. En la actualidad, se reconoce que las interacciones ecológicas complejas controlan los ciclos de los elementos biogeoquímicos en los ambientes ácidos, como en el caso del Río Tinto, España (Gonzalez-Toril et ál., 2003). Barker et ál. (1998) informaron una liberación elevada de cationes, hasta dos órdenes de magnitud, desde la biotita (Si, Fe, Al) y la plagioclasa (Si, Al) debido a la actividad microbiana en comparación con los controles abióticos. Los autores también informaron de la formación de un microambiente bajo en pH (3-4) asociado a las microcolonias de las bacterias sobre la biotita. Con estos resultados, se sugiere que en los ambientes de drenaje ácido de roca, de relaves y de desechos mineros existe un ecosistema microbiano complejo; los conocimientos de las interacciones y los parámetros controladores de este ecosistema son escasos. Este conocimiento no sólo se necesita para evitar el drenaje ácido de mina y para mitigar su peligroso impacto ambiental, sino que también para aumentar la liberación del metal en los procesos de biolixiviación y lograr métodos de recuperación de metal más efectivos. Estos son aspectos importantes para un enfoque de minería más sustentable (Dold, 2008).

3.9 Conclusiones

Las condiciones geoquímicas en los ambientes de desechos mineros cambian con el tiempo por la exposición de los minerales sulfurados al agua y oxígeno atmosféricos. La oxidación de sulfuros es controlada, principalmente, por el flujo de agua y oxígeno, el tipo de sulfuros, el tipo de minerales neutralizadores y la actividad microbiana. La relación de los procesos productores de ácido y los procesos de neutralización determina tanto las condiciones geoquímicas de Eh-pH como la movilidad de los elementos liberados. De este modo, es crucial determinar los minerales productores de ácido (primarios y secundarios) y los minerales neutralizadores de ácido en los desechos mineros con el objetivo de poder predecir los comportamientos geoquímicos futuros y el potencial de riesgo del material.

En resumen, se puede afirmar que para evaluar, en forma adecuada, el manejo de los desechos mineros, se debe realizar una serie de estudios microbiológicos, geoquímicos y mineralógicos detallados que permitan comprender y predecir las interacciones geomicrobiológicas complejas en la formación del drenaje ácido de roca.

Agradecimientos

Se agradece la traducción del inglés al español por Evelyn Sandoval en el marco de su práctica profesional de traducción, Universidad de Concepción, Chile.

Referencias

- Acker, J.G. and Bricker, O.P., 1992. The influence of pH on biotite dissolution and alteration kinetics at low temperature. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56: 3073-3092.
- Ahonen, L. and Tuovinen, O.L., 1994. Solid-Phase Alteration and Iron Transformation in Column Bioleaching of a Complex Sulfide Ore. In: C.N. Alpers and D.W. Blowes (Editors), *Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation*. ACS Symposium Series, Washington, pp. 79-89.
- Alpers, C.N., Blowes, D.W., Nordstrom, D.K. and Jambor, J.L., 1994. Secondary minerals and acid mine-water chemistry. In: J.L. Jambor and D.W. Blowes (Editors), *Short course handbook on environmental geochemistry of sulfide mine-waste*. Mineralogical Association of Canada, Nepean, pp. 247-270.
- Banfield, J.F. and Nealson, K.H. (Editors), 1997. *Geomicrobiology*. Reviews in Mineralogy, 35. MSA, Washington, DC, 448 pp.
- Barker, W.W., Welch, S.A., Chu, S. and Banfield, J.F., 1998. Experimental observations of the effects of bacteria on aluminosilicate weathering. *American Mineralogist*, 83: 1551-1563.
- Baron, D. and Palmer, C.D., 1996. Solubility of jarosite at 4-35°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(2): 185-195.
- Baumgartner, R., Fontboté, L. and Vennemann, T.W., 2008. Mineral zoning and geochemistry of epithermal polymetallic Zn-Pb-Ag-Cu-Bi mineralization at Cerro de Pasco, Peru. *Economic Geology*: 493-537.

- Bigham, J.M., Schwertmann, U., Traina, S.J., Winland, R.L. and Wolf, M., 1996. Schwertmannite and the chemical modeling of iron in acid sulfate waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(12): 2111-2121.
- Blowes, D.W. and Ptacek, C.J., 1994. Acid-neutralization mechanisms in inactive mine tailings. In: J.L. Jambor and D.W. Blowes (Editors), *Short course handbook on environmental geochemistry of sulfide mine-waste*. Mineralogical Association of Canada, Nepean, pp. 271-291.
- Blowes, D.W. et al., 1994. Acid-Neutralization Reactions in inactive Mine tailings Impoundments and their Effect on the Transport of dissolved Metals., International Land Reclamation and Mine Drainage Conference and the Third International Conference on the Abatement of Acid Drainage, Pittsburgh, pp. 429-438.
- Blowes, D.W., Reardon, E.J., 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.
- Brookins, D.G., 1988. Eh-pH diagrams for geochemistry. Springer, Berlin, 176 pp.
- Brown, G.E., Parks, G.A. and O'Day, P.A., 1995. Sorption at mineral-water interfaces: macroscopic and microscopic perspectives. In: D.J. Vaughan and R.A.D. Patnick (Editors), *Mineral Surfaces*, The Mineralogical Society Series. Chapman & Hall, London, pp. 129-183.
- Bryner, L.C., Walker, R.B. and Palmer, R., 1967. Some factors influencing the biological and non-biological oxidation of sulfide minerals. *Transact. Soc. Mining Eng., A.I.M.E.*, 238: 56-65.
- Byrne, P.M. and Beaty, M., 1997. Liquefaction induced displacements. In: P.S. Seco e Pinto (Editor), *Seismic behaviour of ground and geotechnical structures*. -Proceeding of discussion special technical session on earthquake geotechnical engineering during fourteenth international conference on soil mechanics and foundation engineering. Balkema, Rotterdam, pp. 185-195.
- Carson, C.D., Fanning, D.S. and Dixon, J.B., 1982. Alfisols and ultisols with acid sulfate weathering features in Texas. In: J.A. Kittrick, D.S. Fanning and L.R. Hossner (Editors), *Acid sulfide weathering*. Soil Science Soc. Am. Pub., Madison, pp. 127-146.
- Cornell, R.M. and Schwertmann, U., 2003. *The Iron oxides*. Wiley-VCH, Weinheim, 664 pp.
- Davis, B.S., 1997. Geomicrobiology of the oxic zone of sulfidic mine tailings. In: J.M. McIntosh and L.A. Groat (Editors). *Short Course Series*. Mineralogical Association of Canada, Nepean, pp. 93-112.
- Davis, G.B. and Ritchie, A.I.M., 1986. A model of oxidation in pyritic mine waste: part1 equations and approximate solution. *Appl. Math. Modelling*, 10: 314-322.
- Diaby, N. et al., 2007. Microbial communities in a porphyry copper tailings impoundment and their impact on the geochemical dynamics of the mine waste. *Environmental Microbiology*, 9(2): 298-307
- Dold, B., 2003a. Dissolution kinetics of schwertmannite and ferrihydrite in oxidized mine samples and their detection by differential X-ray diffraction (DXRD). *Applied Geochemistry*, 18: 1531-1540.
- Dold, B., 2003b. Speciation of the most soluble phases in a sequential extraction procedure adapted for geochemical studies of copper sulfide mine waste. *Journal of Geochemical Exploration*, 80: 55-68.
- Dold, B., 2006. Element flows associated with marine shore mine tailings deposits. *Environmental Science and Technology*, 40: 752-758.
- Dold, B., 2008. Sustainability in metal mining: from exploration, over processing to mine waste management. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 7: 275-285.
- Dold, B. and Fontboté, L., 2001. Element cycling and secondary mineralogy in porphyry copper tailings as a function of climate, primary mineralogy, and mineral processing. Special Issue: Geochemical studies of Mining and the Environment, *Journal of Geochemical Exploration*, 74(1-3): 3-55.
- Dold, B., Wade, C. and Fontbote, L., 2009. Water management for acid mine drainage control at the polymetallic Zn-Pb-(Ag-Bi-Cu) deposit of Cerro de Pasco, Peru. *Journal of Geochemical Exploration*, 100(2-3): 133-141.
- Donnert, D., Eberle, S.H. and Horst, J., 1990. Kinetic studies on the interaction of metals between water and clay mineral. In: J.A.C. Broekaert, S. Gücer and F. Adams (Editors), *NATO ASI Series, Metal speciation in the environment*, pp. 121-136.
- Dutrizac, J.E., Jambor, J.L. and Figures, 2000. Jarosites and their application in hydrometallurgy [Review] Alpers CN, Jambor JL. *Sulfate Minerals Crystallography, Geochemistry And Environmental Significance*, 9(Prepayment Required).
- Dzombak, D.A. and Morel, F.M.M., 1990. *Surface complexation modeling - Hydrous ferric oxides*. Wiley, New York, 393 pp.
- Edwards, K.J., Schrenk, M.O., Hamers, R. and Banfield, J.F., 1998. Microbial oxidation of pyrite: Experiments using microorganisms from extreme acidic environment. *American Mineralogist*, 83: 1444-1453.
- Ehrlich, H.L., 1996. *Geomicrobiology*. Dekker, New York, 719 pp.
- Evangelou, V.P. and Zhang, Y.L., 1995. A review; pyrite oxidation mechanisms and acid mine drainage prevention. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 25(2): 141-199.
- Flynn, C.M., 1984. Hydrolysis of inorganic iron(III) salts. *Chemical Reviews*, 84: 31-41.
- Gonzalez-Toril, E., Llobet-Brossa, E., Casamayor, E.O., Ammann, A. and Amils, R., 2003. Microbial ecology of an extreme acid environment, the Rio Tinto River. *Appl. Env. Microbiol.*, 69: 4853-4865.
- Halinen, A.K., Rahunen, N., Kaksonen, A.H. and Puhakka, J.A., 2009. Heap bioleaching of a complex sulfide ore. Part I: Effect of pH on metal extraction and microbial composition in pH controlled columns. *Hydrometallurgy*, 98(1-2): 92-100.

- Hodges, C.A., 1995. Mineral resources, environmental issues, and land use. *Science*, 268: 1305-1312.
- Huminicki, D.M.C. and Rimstidt, J.D., 2009. Iron oxyhydroxide coating of pyrite for acid mine drainage control. *Applied Geochemistry*, 24(9): 1626-1634.
- Jambor, J.L., 1994. Mineralogy of sulfide-rich tailings and their oxidation products. In: J.L. Jambor and D.W. Blowes (Editors), *Short course handbook on environmental geochemistry of sulfide mine-waste*. Mineralogical Association of Canada, Nepean, pp. 59-102.
- Jambor, J.L. and Blowes, D.W., 1998. Theory and applications of mineralogy in environmental studies of sulfide-bearing mine waste. In: L.J. Cabri and D.J. Vaughan (Editors), *Short Course Handbook on Ore and environmental Mineralogy*. Mineralogical Society of Canada, Nepean, pp. 367-401.
- Jänicke, M. and Weidner, H. (Editors), 1997. *National environmental policies. A comparative study of capacity-building*. Springer, Berlin, 320 pp.
- Jerz, J.K. and Rimstidt, J.D., 2004. Pyrite oxidation in moist air. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(4): 701-714.
- Johnson, D.B., 1998. Biodiversity and ecology of acidophilic microorganisms. *FEMS Microbiology Ecology*, 27: 307-317.
- Johnson, D.B., 1999. Importance of microbial ecology in the development of new mineral technologies. In: R. Amils and A. Ballester (Editors), *Biohydrometallurgy and the Environment Toward the Mining of the 21st Century*. Process Metallurgy. Elsevier, Amsterdam, pp. 645-656.
- Johnson, D.B. and Hallberg, K.B., 2003. The microbiology of acidic mine waters. *Research in Microbiology*, 154(7): 466-473.
- Kwong, Y.T.J., 1993. Prediction and prevention of acid rock drainage from a geological and mineralogical perspective, MEND.
- Langmuir, D., 1997. *Aqueous environmental geochemistry*. Prentice Hall, 600 pp.
- Malmström, M. and Banwart, S., 1997. Biotite dissolution at 25°C. the pH dependence of dissolution rate and stoichiometry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61: 2779-2799.
- Majzlan, J., Navrotsky, A. and Schwertmann, U., 2004. Thermodynamics of iron oxides: Part III. Enthalpies of formation and stability of ferrihydrite (~Fe(OH)₃), schwertmannite (~FeO(OH)_{3/4}(SO₄)_{1/8}), and [epsiv]-Fe₂O₃. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(5): 1049-1059.
- Mok, W.M. and Wai, C.M., 1994. Mobilization of arsenic in contaminated river waters. In: J.O. Nriagu (Editor), *Arsenic in the environment. Part I Cycling and characterization*. John Wiley Interscience, New York, pp. 99-108.
- Morin, A.K. and Cherry, J.A., 1986. Trace amounts of siderite near a uranium-tailings impoundments, Elliot Lake, Ontario, and its implications in controlling contaminant migration in a sand aquifer. *Chemical Geology*, 56: 117-134.
- Moses, C.O., Kirk Nordstrom, D., Herman, J.S. and Mills, A.L., 1987. Aqueous pyrite oxidation by dissolved oxygen and by ferric iron. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51(6): 1561-1571.
- Nesbitt, H.W. and Jambor, J.L., 1998. Role of mafic minerals in neutralizing ARD, demonstrated using a chemical weathering methodology. In: L.J. Cabri and D.J. Vaughan (Editors), *Modern approaches to ore and environmental mineralogy, Short Course Handbook*, pp. 403-421.
- Nicholson, R.V. and Scharer, J.M., 1994. Laboratory studies of pyrrhotite oxidation kinetics. In: C.N. Alpers and D.W. Blowes (Editors), *Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation*. ACS Symposium Series. American Chemical Society, Washington, pp. 14-30.
- Nordstrom, D.K., 1982. Aqueous pyrite oxidation and the consequent formation of secondary iron minerals. In: J.A. Kittrick and D.S. Fanning (Editors), *Acid sulfate weathering*. Soil Sci. Soc. Am. J., pp. 37-56.
- Nordstrom, D.K. and Alpers, C.N., 1999. Geochemistry of acid mine waste. In: G.S. Plumlee and M.J. Logsdon (Editors), *The environmental geochemistry of ore deposits. Part A: Processes, techniques, and health issues*. Reviews in Economic Geology, pp. 133-160.
- 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. *Environ. Sci. Technol.*, 34: 254-258.
- Nordstrom, D.K., Jenne, E.A. and Ball, J.W., 1979. Redox equilibria of iron in acid mine waters, Chemical modeling in aqueous systems. ACS Symposium Series. American Chemical Society, pp. 51-79.
- Nordstrom, D.K. and Southam, G., 1997. Geomicrobiology of sulfide mineral oxidation. In: J.F. Banfield and K.H. Nealson (Editors), *Geomicrobiology*. Reviews in Mineralogy. Mineralogical Society of America, pp. 361-390.
- Norris, P.R. and Johnson, D.B., 1998. Acidophilic microorganisms. In: K. Horikoshi and W.D. Grant (Editors), *Extremophiles: Microbial Life in Extreme Environments*. John Wiley, New York, pp. 133-154.
- Parks, G.A., 1990. Surface energy and adsorption at mineral-water interfaces: an introduction. In: M.F. Hochella and A.F. White (Editors), *Mineral-Water Interface Geochemistry*. Reviews in Mineralogy, pp. 133-175.
- Plumlee, G.S., 1999. The environmental geology of mineral deposits. In: G.S. Plumlee and M.J. Logsdon (Editors), *The environmental geochemistry of ore deposits. Part A: Processes, techniques, and health issues*. Reviews in Economic Geology, pp. 71-116.
- Rawlings, D.E. and Johnson, D.B., 2007. *Biomining*. Springer, Berlin Heidelberg, 314 pp.

- Rimstidt, J.D., Chermak, J.A. and Gagen, P.M., 1994. Rates of Reaction of Galena, Spalerite, Chalcopyrite, and Asenopyrite with Fe(III) in Acidic Solutions. In: C.N. Alpers and D.W. Blowes (Editors), *Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation*. ACS Symposium Series. American Chemical Society, Washington, pp. 2-13.
- Rimstidt, J.D. and Vaughan, D.J., 2003. Pyrite oxidation: a state-of-the-art assessment of the reaction mechanism. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(5): 873-880.
- Ritcey, G.M., 1989. *Tailings management. problems and solutions in the mining industry*. r. Elsevier, Amsterdam, 970 pp.
- Ritchie, A.I.M., 1994. Sulfide oxidation mechanisms: controls and rates of oxygen transport. In: J.L. Jambor and D.W. Blowes (Editors), *Short course handbook on environmental geochemistry of sulfide mine-waste*. Mineralogical Association of Canada, Nepean, pp. 201-244.
- Sato, M., 1960. Oxidation of sulfide ore bodies, II. Oxidation mechanisms of sulfide minerals at 25°C. *Economic Geology*, 55: 1202-1231.
- Schippers, A., Hallmann, R., Wentzien, S. and Sand, W., 1995. Microbial diversity in uranium mine waste heaps. *Appl. Environ. Microbiol.*, 61: 2930-2935.
- Schneider, W. and Schwyn, B., 1987. The hydrolysis of iron in synthetic, biological, and aquatic media. In: W. Stumm (Editor), *Aquatic surface chemistry*. Wiley-Interscience Publication, New York, pp. 519.
- Schwertmann, U., 1964. Differenzierung der Eisenoxide des Bodens durch Extraktion mit Ammoniumoxalat Lösung. *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde*, 105: 194-202.
- Singer, P.C. and Stumm, W., 1970. Acid mine drainage: the rate-determining step. *Science*, 167: 1121-1123.
- Strömberg, B. and Banwart, S., 1994. Kinetic modelling of geochemical processes at Aitik mining waste rock site in northern Sweden. *Applied Geochemistry*, 9: 583-595.
- Stumm, W. and Morgan, J.J., 1996. *Aquatic chemistry*. Wiley, New York, 1022 pp.
- Stumm, W. and Sulzberger, B., 1992. The cycling of iron in natural environments: Considerations based on laboratory studies of heterogeneous redox processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56: 3233-3257.
- Suter, D., Siffert, C., Sulberger, B. and Stumm, W., 1988. Catalytic dissolution of iron(III)(hydr)oxides by oxalic acid in the presence of Fe(II). *Naturwiss.*, 75: 571-573.
- Sylva, R.N., 1972. The hydrolysis of iron(III). *Rev. Pure and Appl. Chem.*, 22: 115-132.
- Weiss, N.L. (Editor), 1985. *SME mineral processing handbook*. SME, 2144 pp.
- White III, W.W., Lapakko, K.A. and Cox, R.L., 1999. Static-test methods most commonly used to predict acid mine drainage: Practical Guidelines for use and interpretation. In: G.S. Plumlee and M.J. Logsdon (Editors), *The environmental geochemistry of ore deposits. Part A: Processes, techniques, and health issues*. *Reviews in Economic Geology*, pp. 325-338.
- Wichlacz, P.L. and Unz, R.F., 1981. Acidophilic, heterotrophic bacteria of acid mine drainage waters. *Appl. Environ. Microbiol.*, 41: 1254-1261.
- Ziegler, S., Ackermann, S., Majzlan, J. and Gescher, J., 2009. Matrix composition and community structure analysis of a novel bacterial pyrite leaching community. *Environmental Microbiology*, 11(9): 2329-2338.