

PREDICCIÓN Y ESTUDIO DE DRENAJE ÁCIDO DE MINA SOBRE MINERAL DE ESCOMBRERA



A. Senese^{1*}, M. Negrelli², N. Hidalgo²

1: Ingeniera, UNSJ-IIM-FI1. San Juan, Argentina

2: Geóloga, UNSJ-IIM-FI1. San Juan, Argentina

* asenese@unsj.edu.ar

PALABRAS CLAVE	RESUMEN
Pirita. Ácido, pH, Metales pesados.	El drenaje ácido es el resultado de la oxidación natural de minerales sulfurados contenidos en rocas, siendo uno de los principales la pirita, que han sido expuestos a la humedad y condiciones oxidantes lo que genera una reducción del pH y lixiviación de metales. El objetivo de este trabajo fue evaluar y predecir la posible generación de drenaje ácido de mina y determinar la presencia de lixiviación de metales de tres muestras de mineral identificadas como ME-1, ME-2 y ME-3 provenientes de una escombrera correspondiente a una mina de explotación de cobre. Dicha escombrera ocupa una superficie de 150 hectáreas y se ubica en el límite geográfico entre Argentina y Chile. Los ensayos se realizaron en dos etapas la primera consistió en la predicción de la posible formación del drenaje ácido de las muestras en estudio basado en pruebas estáticas conocidas como Balance Ácido-Base, mientras que en la segunda etapa se aplicaron pruebas dinámicas mediante test de celdas húmedas determinándose la calidad del agua con base en la movilidad de elementos metálicos y el pH. Se determinó que las muestras ME-1 y ME-2 son posibles generadoras de ácido debido al bajo poder de neutralización y la muestra ME-3 resultó ser una muestra con potencial de generación de ácido incierto. En los lixiviados de las muestras no se reportaron contenidos de metales pesados tales como Cr, Pb y Cd. El As y el Hg se encontraron en valores de partes por billón (ppb) y otros elementos pesados en el orden de los no detectables.

PREDICTION AND STUDY OF ACID MINE DRAINAGE ON LANDFILL MINERAL

KEYWORDS	ABSTRACT
Pyrite. Acid. pH. Heavy metals.	Acid drainage is the result of the natural oxidation of sulphur minerals contained in rocks, one of them being pyrites, which have been exposed to moisture and oxidizing conditions, which generates a reduction in the pH of the infiltration water and leaching of metals. The objective of this work was to evaluate and predict the possible generation of acid mine drainage and determine the presence of metal leaching from three mineral samples identified as ME-1, ME-2 and ME-3 coming from a dump located on the geographical limit between Argentina and Chile, which occupies about 150 hectares which comes from an exploitation of copper. The

tests were carried out in two stages, the first one consisted of predicting the possible formation of acid drainage of the samples under study based on static tests known as Acid-Base Balance, while in the second stage dynamic tests were applied by means of a wet cell test determining the water quality based on the mobility of metallic elements and the pH. It was determined that the samples ME-1 and ME-2 would be possible acid generators due to the low neutralization power, while the results for ME-3 indicated to be a sample with potential to generate acid uncertain. In the leachates of the samples no heavy metal content such as Cr Pb and Cd are reported. The As and Hg are found in ppb values and other heavy elements in the order of non-detectable.

1. INTRODUCCIÓN

La industria minera ha evolucionado considerablemente a tal grado de ser una de las actividades potencialmente más rentables. No obstante, está ligada a la producción de residuos sólidos, líquidos y gaseosos que han provocado impactos significativos sobre el suelo, aire y aguas subterráneas [1]. Actualmente la minería a cielo abierto es una de las más factibles y comúnmente la más utilizada, sin embargo producen un gran impacto medioambiental contaminando aguas subterráneas y el aire en forma de polvo tóxico [2]. La generación de drenajes ácidos de mina (DAM) es una de las principales problemáticas que generan los trabajos mineros en el ámbito nacional e internacional. El material estéril de mina es depositado en terrenos en donde se encuentra en contacto con la atmósfera y el agua; la presencia conjunta de estos elementos favorece el proceso de oxidación de los minerales sulfurados y la presencia de ciertas bacterias pueden acelerar la formación de drenaje ácido de roca [3]. Los sulfuros metálicos en su estado original (en las profundidades de la tierra) son minerales estables que no representan un peligro para el ambiente; pero cuando el hombre los

extrae y los pone en contacto con la intemperie se oxidan, proceso mediante el cual adquieren una coloración amarillo-rojiza que es característica del hierro oxidado [4]. Siendo una de las características más importantes de los DAM que una vez generados el proceso de formación es cíclico e irreversible y perdura por años o décadas hasta tanto no sea eliminado uno de los principales agentes que lo causan [5]. El drenaje ácido se puede definir como resultado de la oxidación natural de minerales sulfurados contenidos en las rocas, principalmente pirita, que han sido expuestos al aire y al agua lo que genera una reducción del pH del agua de infiltración y lixiviación de metales [6]. Los sulfuros reaccionan con el oxígeno para formar sulfato de hierro ferroso e iones hidrógeno [7].

1.1. Generación de DAM

A continuación, la Figura 1 explica el proceso de formación de aguas ácidas en tres fases:

Fase I. La oxidación de minerales sulfurados libera hierro ferroso que bajo condiciones neutras se oxida químicamente y se



transforma a hierro férrico que precipita como hidróxido y aporta acidez al medio.

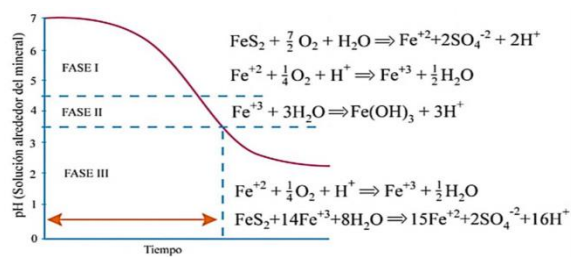


Figura 1. Etapas en la generación química de DAM [8].

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

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

Fase III. Cuando el pH desciende por debajo de 3 en la proximidad de los granos de pirita (en cuyo caso el pH del agua disminuye hasta aproximadamente 4,5), el ion férrico se ve afectado por las reacciones de oxidación-reducción y la acción bacteriana puede lixiviar el sulfuro de hierro directamente a sulfato. En esta etapa varía la generación de ácido al aumentar la solubilidad del hierro y

disminuye la precipitación de hidróxido férrico. En resumen, la Thiobacillus ferrooxidans oxida el ion ferroso a férrico que a su vez oxida a los sulfuros (pirita) produciendo más ácido. En este momento se producen grandes cantidades de ácido y se deben tener en cuenta los siguientes puntos:

- El mecanismo más importante es el indirecto ya que es el que se autocataliza (si se inhibe la bacteria Thiobacillus ferrooxidans la producción de ácido se reduce al menos en un 75%).
- Si el pH del agua sube por encima de 5, igualmente se inhibe la oxidación.
- Si el pH del agua desciende por debajo de 4,5 debe esperarse que todo el sulfuro de hierro termine oxidándose.
- Si el pH desciende por debajo de 2,5 se establece un equilibrio en el que la actividad bacteriana se estabiliza ya que habrá alcanzado su óptimo de desarrollo (la velocidad de reacción se habrá incrementado entre 105 y 106 veces respecto al mecanismo directo [9]).

La acidez y constituyentes disueltos en el drenaje dependen de la naturaleza y reactividad de los sulfuros, de los constituyentes químicos de las rocas y de los controles físicos y químicos que limitan la razón de oxidación y lixiviación. La formación del drenaje ácido depende de varios factores: la mineralogía (sulfuros y minerales neutralizadores), presencia de agua (por el clima), oxígeno del medio ambiente, tamaño de partícula y la interacción microbiológica [8].

Las rocas con minerales sulfurosos como pirita, calcopirita, pirrotina, marcasita, galena, arsenopirita entre otros, se exponen a los distintos factores mencionados, comienza en su superficie un complejo proceso que



engloba en su desarrollo fenómenos químicos, físicos y biológicos. La contaminación de los desechos se determina por la oxidación de los sulfuros donde el mineral sulfuroso está presente en el interior de las rocas asociadas con un metal, la oxidación da como resultado la producción de ácido sulfúrico provocando la lixiviación de los metales, esta reacción se agrava más cuando existe una movilización de grandes volúmenes de material de roca expuestos al aire y al agua [6]. Las reacciones que rigen el drenaje ácido de mina generan altos índices de acidez y liberan iones sulfato, hierro y metales que están contenidos en los sulfuros produciendo un lixiviado tóxico, por tal motivo se deberá neutralizar el mineral con una reacción básica para evitar la producción de drenaje ácido y así el efecto sobre el medio ambiente sería menos grave [10]. Para no contribuir con esta contaminación es necesario tener un balance entre los minerales productores potenciales de ácido (sulfuros, generalmente pirita) y los minerales consumidores potenciales de ácido (carbonatos, hidróxidos y silicatos) [11].

1.2. Diagrama de Pourbaix

Un diagrama de Pourbaix es una representación gráfica del potencial (eje de ordenadas) en función del pH (eje de abscisas) para un metal dado bajo condiciones termodinámicas estándar (usualmente agua a 25 °C). El diagrama tiene en cuenta los equilibrios químicos y electroquímicos y define el dominio de estabilidad para el electrólito (normalmente agua), el metal y los compuestos relacionados, por ejemplo, óxidos, hidróxidos e hidruros. Tales diagramas pueden ser construidos a partir de cálculos basados en la ecuación de Nernst y en las constantes de equilibrio de distintos compuestos metálicos. Para el caso del hierro, en la Figura 2 se observan las

regiones de estabilidad termodinámica de las especies que se pueden formar entre este elemento metálico y el agua a 25 °C.

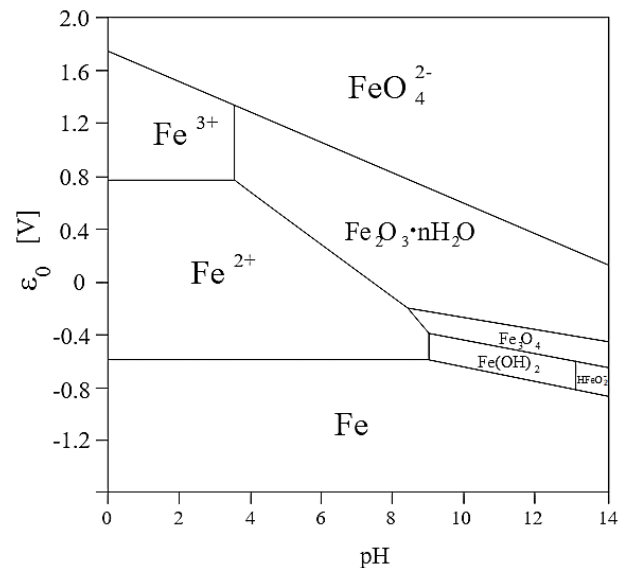


Figura 2. Diagrama de Pourbaix del hierro [12].

En la Figura 3 se establece la variación de la velocidad de oxidación de sulfuros en función del pH, en donde puede observarse que la velocidad de oxidación es mayor a medida que disminuye el pH.

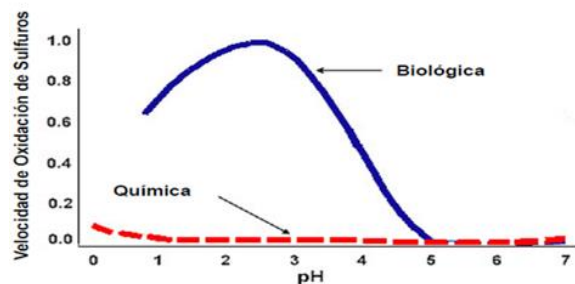


Figura 3. Variación de velocidad de oxidación de sulfuros en función del pH [13].

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1. Preparación y conminución de las muestras

El primer paso fue seleccionar zonas de muestreo de la escombrera siguiendo la regla

de extracción adecuada para que las muestras resultaran representativas. Se extrajeron tres muestras procedentes de una escombrera de una mina de explotación de Cu. Dicha escombrera ocupa una superficie de 150 hectáreas y se ubica en el límite geográfico entre Argentina y Chile. Su extracción fue realizada por personal técnico de la Universidad Nacional de San Juan (Facultad de Ingeniería de Minas) y fueron identificadas como: ME-1, ME-2 y ME-3. Los pesos de cada una de ellas expresados en tonelada (t) se encuentran en la tabla 1.

Tabla 1. Denominación de las muestras y peso de cada una de ellas en toneladas.

Denominación de las muestras	Botadero	Peso de las muestras (t)
ME-1	Azul	10,206
ME-2	Verde	22,824
ME-3	Púrpura	201,557

Cada una de las muestras fue sometida al proceso de preparación y conminución. Se redujeron a un tamaño inferior a 1 pulgada (-25,4 mm) en trituradora de mandíbulas y posteriormente fueron cuarteadas. Una de las fracciones se redujo hasta alcanzar un tamaño correspondiente al retenido en 1/4 de pulgada (+6,35 mm) en una trituradora de mandíbulas y una de rodillos. Se realizaron cuarteos sucesivos con el objeto de sacar muestras representativas para ser enviadas al laboratorio de análisis químico y mineralógico, y posteriormente llevar a cabo los ensayos estáticos y dinámicos.

2.2 Análisis químico

Las tres muestras sólidas fueron analizadas en el laboratorio de análisis químico del Instituto de Investigaciones Mineras (I.I.M.) para identificar los elementos químicos presentes. La composición química de cada muestra sólida fue analizada por medio de un equipo de plasma de acoplamiento

inductivo (ICP). Los carbonatos fueron determinados por pérdida de peso por calcinación, la sílice y sulfatos por gravimetría, el Hg por vapor frío y el As en horno de grafito.

2.3. Análisis mineralógico

Para este propósito se emplearon las correspondientes técnicas de estudio: Observaciones a la Lupa Binocular, Microscopía Óptica y Difracción de Rayos X.

El instrumental empleado fue el siguiente:

- Lupa binocular Leica S6D Stereo Microscope (10x-64x) provisto de una cámara de video Leica DFC 295 incorporada y monitor de alta resolución, con su correspondiente programa computarizado para tratamiento de imágenes.
- Microscopio Óptico de Polarización Leica DM 2700 P (10x, 20x, 40x y 60x). El cual está equipado con una cámara de video Leica DFC 295 incorporada y monitor de alta resolución, con su correspondiente programa computarizado para tratamiento de imágenes.
- Equipo de Difracción de Rayos X Shimadzu, con una geometría del tipo Bragg-Brentano $\Theta / 2\Theta$. Se usó radiación de Cu $K\alpha$ ($\lambda=1.540600 \text{ \AA}$) y monocromador secundario de grafito operado a 30 mA y 20 kV en la fuente de alta tensión.

A cada una de las muestras, se le realizaron observaciones a la lupa binocular. Observaciones al microscopio óptico por refracción, mediante la técnica de grano suelto con líquido de inmersión ($\eta=1,54$) y microscopía por reflexión por medio de



observaciones en secciones pulidas (briquetas).

Para el análisis de Difracción de Rayos X se tomó una porción representativa de cada una de las muestras, la cual se pulverizó y se analizó el pasante -325#. La interpretación de las fases minerales presentes se realizó con el software Match comparando el difractograma experimental con las distintas especies minerales insertas en la base de datos COD (Cristalography Open Database).

2.4. Pruebas de solubilidad

Se realizó la prueba del frasco agitado (volumen 1000 ml) en las muestras en estudio la cual se detalla a continuación:

- Se introdujo una porción representativa de cada una de las muestras del mineral en un recipiente, luego se añadió agua destilada en una relación en peso (w/w) de 3:1, agua:sólidos, para garantizar que no haya limitaciones de solubilidad y que se puedan disolver todos los productos solubles.
- Luego se colocó el recipiente en un extractor rotativo (Figura 4), el cual fue construido por el investigador Mg. Ing. Luis Gutiérrez en el taller local del I.I.M. con pautas de diseño avaladas por la experiencia con el objetivo que la carga mineral se agite sin producir centrifugación es decir alcanzar una agitación eficiente para que las partículas permanezcan en contacto durante 24 horas de forma suave para garantizar una exposición continua de todas las superficies.
- Tras la agitación se dejaron las muestras por un mínimo de 3 horas para garantizar que las partículas en suspensión puedan sedimentar. Luego se recolectó la

solución sobrenadante, a la que se le analizó su pH, contenido de sulfatos y una serie de metales disueltos. En la Figura 4 se observa el ensayo de solubilidad.



Figura 4. Ensayo de solubilidad de las muestras en estudio llevado a cabo en el extractor rotativo.

2.5 Ensayos estáticos

Con el tiempo los minerales al ser expuestos al agua y al aire se comportan de manera distinta, unos como productores de ácido y otros como neutralizantes. Con estos valores se puede predecir la calidad del agua y por ende el potencial ácido/base. Los ensayos estáticos se basan en la evaluación del balance entre el potencial de generación ácida (oxidación de minerales sulfurosos) y la capacidad de neutralización ácida (disolución de carbonatos y otros minerales que aportan alcalinidad). Estos ensayos no predicen el rango de generación ácida sólo indican el potencial de generación ácida. En los ensayos estáticos se consideraron los siguientes factores:

- % S⁻: contenido total de azufre y las especies sulfurosas en las tres muestras en estudio. El azufre total se analizó utilizando un horno Leco.

- pH en pasta.
- Máximo potencial de producción ácida o potencial de acidez (PA. Acid Potential).
- Máxima neutralización potencial o potencial de neutralización (PN. Neutralizing Potential).
- El potencial de neutralización neta (PNN) que mide la acidez o basicidad de una muestra y se obtiene por diferencia entre el potencial de neutralización (PN) o alcalinidad total y el potencial de acidez (PA) o acidez total ($PNN = PN - PA$).
- Grado de generación ácida (PN/PA).

2.5.1 Porcentaje de sulfuro

Se determinó el porcentaje de azufre como sulfuro como la diferencia entre el azufre total y el azufre como sulfato.

2.5.2 pH en pasta

El pH en pasta es un indicador de la acidez total almacenada en la muestra, así como la extensión en la que ha ocurrido la oxidación antes de un análisis más acabado. Se determinó pesando 150 g. de mineral triturado a -4 mm convenientemente cuarteado y usando agua destilada. Se procedió a saturar los 150 g. de muestra con agua destilada, la cual fue añadida a la muestra sin agitar. Se dejó reposar durante una hora, luego se agitó la muestra y se ajustó hasta lograr una consistencia pastosa agregando más agua destilada (el agua no debe empozarse en la superficie ni debe aparecer material seco). Luego se midió el pH de pasta a las 24, 48 y 120 h, para cada una de las muestras; insertando un electrodo de pH combinado en el líquido sobrenadante de la pasta. A continuación, en la Figura 5 se

puede observar el acondicionamiento de las muestras para posterior medición de pH en pasta.



Figura 5. Muestras acondicionadas para su posterior medición de pH en pasta.

2.5.3 Cálculo del Potencial de Neutralización (PN)

La medición del potencial de neutralización (PN) consistió en la aplicación del método ABA [14]. El PN es una medida del material carbonatado disponible para neutralizar el ácido y su valor es determinado agregando ácido a una muestra, la cual fue titulada por una base (NaOH) para determinar la cantidad de ácido consumido. En las Figuras 6, 7, 8 y 9 se observan las diferentes etapas para la determinación del PN.

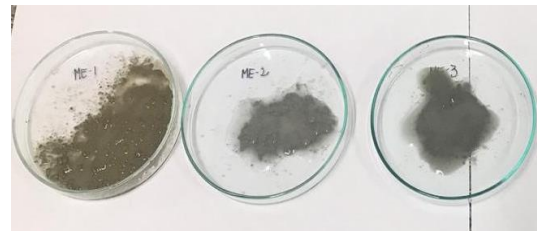


Figura 6. Determinación del grado de efervescencia utilizando HCL.



Figura 7. Muestras acondicionadas para posterior agitación y titulación.



Figura 8. Agitación de las muestras durante 24 horas en el agitador orbital.



Figura 9. Medición de pH para posterior titulación con hidróxido de sodio.

2.5.4 Cálculo del Potencial Ácido (PA)

Para calcular el PA se multiplicó el % en peso de azufre (como sulfuros) por el factor 31,25 para convertirlo a equivalentes de carbonato de calcio (t/t de mineral), tal y como se describe en la siguiente ecuación. Esto permitió una comparación directa con los análisis del PN.

$$PA(\text{Potencial ácido}) = \%S_{\text{sulfuros}} \times 31,25 \quad (1)$$

Nota: las unidades de PN, PA y PNN se suelen expresar en $t_{\text{CaCO}_3}/1.000 \text{ t. de material}$.

2.5.5 Grado de generación ácida (PN/PA)

La relación PN/PA se utilizó para evaluar también la predicción ácida de las tres muestras en estudio. Un valor de esta relación mayor a 3 indica que la muestra no

presenta potencial de generación ácida. En la Tabla 2 se muestran los criterios utilizados de evaluación para la predicción ácida.

Tabla 2. Criterios de evaluación para la predicción ácida. Tomado de MEM (Ministerio de energía y Minas) 1995. *Guía Ambiental Para el Manejo de Drenaje Ácido de Minas.*

Potencial de Generación de aguas ácidas	PNN (t CaCO ₃ / 1000 t material)	Relación PN/PA
No tiene	+20	> 3,0
Incierto	-20 < X < +20	1,0 < X < 3,0
Probable	< -20	< 1,0

2.6 Ensayos dinámicos (celdas húmedas)

En los ensayos dinámicos se trata de reproducir los procesos y las condiciones naturales de los lugares de mina cuyo mineral pueden generar acidez. Estos ensayos requieren mayor tiempo y son más costosos que los ensayos estáticos. Para llevar a cabo los ensayos dinámicos se preparó un conjunto de celdas cilíndricas con tapa plástica con doble fondo con una base perforada sobre la cual se ubica una tela filtrante para evitar la migración de finos. Las celdas se diseñaron bajo norma ASTM-D5744-96 (Sociedad Americana para pruebas y Materiales). Se procedió a llenar la celda con 1.000 g. de mineral al tamaño de partícula seleccionado (-6 mm).

El procedimiento de ejecución de los ensayos consistió en ciclos semanales de inyección de aire seco y húmedo en forma alternativa sobre la superficie de la muestra. La inyección de aire se inició con tres días de inyección de aire seco a través de la celda para reducir el contenido de humedad inicial.

Esto estuvo seguido por tres días de aire húmedo inyectado a través de la muestra para garantizar que hubiera suficiente



humedad para la reacción. Al séptimo día se detuvo el flujo de aire, se removió la parte superior de la celda y se taponaron las líneas de fondo para ingreso de aire y drenaje.

Luego se añadió 1.000 ml de agua destilada, se hace recircular un par de veces a través de la cama de mineral y luego de 6 horas de lixiviación se deja drenar el contenido de las celdas durante 20 horas. Posteriormente se recolectó, se filtró y se analizó la solución de lixiviación usando ICP para cuantificar la presencia de metales en solución, además de arsénico y sulfatos. También se hicieron lecturas de pH a las muestras en estudio. Una vez enjuagada la muestra se inició el siguiente ciclo con la introducción de aire seco.

El enjuague semanal tiene como fin lavar los productos de oxidación que se han acumulado en la celda durante los segmentos húmedo y seco del ciclo. En la Figura 10 se muestran las celdas húmedas donde se llevaron a cabo los ensayos dinámicos.

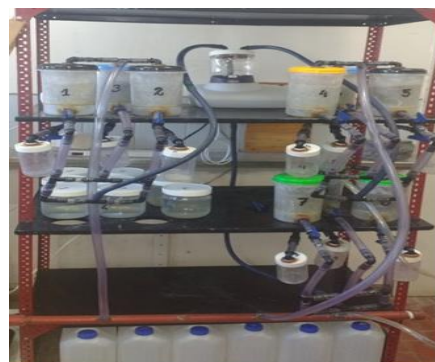


Figura 10. Equipo de celdas húmedas donde se llevaron a cabo los ensayos dinámicos de las muestras en estudio.

3. RESULTADO Y ANÁLISIS

3.1. Análisis químico de metales en la fase sólida de las muestras en estudio

En la Tabla 3 se presentan los elementos químicos contenidos en las muestras ME-1, ME-2 y ME-3.

Tabla 3. Elementos químicos contenidos en las muestras en estudio.

Muestra	μg/g																%
	Al	Ba	Ca	Cr	Cu	Fe	K	Li	Mg	Mn	Na	Si	V	Zn	Hg	As	
ME-1	15430	117,1	2306	105,1	2605	47340	6057	9,7	12560	185,6	1613	386	46,1	118,8	0,59	4,80	3,80
ME-2	13630	109,4	18530	173	1279	28820	6713	15,1	11990	149,1	757	238,1	30,3	118,9	1,58	7,90	3,50
ME-3	15510	62,1	9625	247,7	62,6	46550	3512	17,1	9203	1005	1172	221,6	61,5	199,8	0,8	40,80	0,10

* Pb, Sn, Mo, Ni, Ag, Ti, Zn, B, Bi, Cd, Co, Ga, In y Tl no fueron detectable (N/D) en las muestras analizadas ME-1, ME-2 y ME-3. Referencia: μg/g=mg/Kg.

De la Tabla 3 se puede indicar que elementos como Pb, Zn, Cd y Mo no representan potencial alguno de contaminación al observarse que fueron no detectables en las muestras sólidas en estudio por encontrarse en muy bajas cantidades. El valor de Hg de la muestra ME-2 (1,58 μg/g) excede el valor permitido para uso agrícola según la Ley 24.585 de Protección Ambiental, que hace parte del Código Minero de Argentina [15], la cual establece un valor permitido hasta 0,8 μg/g.

El valor del As para la muestra ME-3 (40,8 μg/g) también excede el valor permitido para uso agrícola según esta ley, en la cual el límite aceptable es hasta un valor de 20 μg/g.

3.2 Análisis mineralógico

En la Tabla 4 se muestran los resultados de las observaciones realizadas con lupa binocular de las muestras en estudio.

Tabla 4. Minerales presentes en las muestras ME-1, ME-2 y ME-3 identificados a la lupa binocular.

Muestras	color	Minerales transparentes de ganga	Minerales opacos presentes
ME - 1	Gris	Feldespatos, cuarzo, yeso con inclusiones de metálicos.	Partículas con brillo metálico de color amarillo (pirita – calcopirita) en partes iridiscentes púrpuras (probable covelina – calcosina) y magnetita.
ME - 2	Gris blanquecina	Feldespatos alterados, cuarzo y yeso.	Partículas con brillo metálico de color amarillo (pirita – calcopirita) en partes iridiscentes púrpuras (probable covelina – calcosina) y magnetita.
ME - 3	Gris oscuro	Feldespatos, cuarzo y yeso	Presencia y tamaño de opacos similar a la ME - 2.

En las figuras 11, 12 y 13 se observan algunas especies minerales identificadas en cada una de ellas.

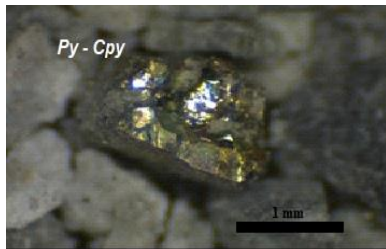


Figura 11. Partícula con brillo metálico de color amarillo correspondiente a la muestra ME-1. (Py: pirita, Cpy: calcopirita).

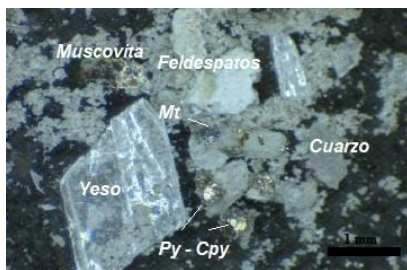


Figura 12. Minerales presentes en la muestra ME-2(Py: pirita, Cpy: calcopirita, Mt: magnetita).

En la Tabla 5 se muestran las observaciones realizadas al microscopio óptico con luz transmitida para la identificación de los minerales transparentes, para lo cual las muestras fueron tamizadas en la malla # -70 +100 y se empleó la técnica de grano suelto. Para la identificación de los opacos se

procedió a la microscopía por reflexión, mediante observaciones en briquetas.

En la Tabla 6 se muestran las fases inorgánicas (especies minerales) identificadas en las ME-1, ME-2 y ME-3 mediante el análisis por Difracción de Rayos X (DRX).



Figura 13. Minerales presentes en la Muestra ME-3 (Py: pirita, Cpy: calcopirita).

En las figuras 14, 15 y 16 se exhiben los difractogramas correspondiente a las muestras analizadas. A partir de la Figura 14 referida al difractograma de la muestra ME-1, se identificaron las fases minerales que se presentan en mayor proporción y que corresponden a cuarzo, albita y muscovita y en menor proporción a sulfuros como pirita, calcopirita y covelina. También se detectaron algunos picos de arcillas identificados como caolinita.

A partir de la Figura 15 perteneciente al difractograma de la muestra ME-2, se

identificaron las fases minerales correspondientes a cuarzo, albita, moscovita y en menor proporción a pirita y óxidos como magnetita. También se detectaron algunos picos de arcillas identificados como caolinita.

La Figura 16 señala el difractograma de la muestra ME-3, en donde las fases minerales identificadas son las siguientes: cuarzo, albita, moscovita y óxidos como magnetita. También se detectaron algunos picos de arcillas (caolinita).

Tabla 5. *Minerales presentes en las muestras ME-1, ME-2 y ME-3 identificados por microscopía óptica.*

Muestras	Minerales transparentes identificados	Minerales opacos identificados
ME - 1	Feldespatos parcialmente alterados a minerales arcillosos (probable caolinita). Individuos de Cuarzo. Moscovitas. Como accesorios: apatitas.	Piritas libres, en ganga y en contacto con ella. Tamaño máximo de 200µm en las libres. Tamaños entre 20 a 80 µm como inclusión. Tamaños de 80 µm en contacto con la ganga.
ME - 2	Feldespatos parcialmente alterados a minerales arcillosos (probable caolinita). Individuos libres de cuarzo. Moscovitas.	Piritas libres y en ganga. Tamaño máximo de 160µm en las libres. Tamaños entre 40 a 50 µm diseminadas en la ganga. Observaciones: mayor proporción de piritas diseminadas en la ganga.
ME - 3	Feldespatos parcialmente alterados a minerales arcillosos (probable caolinita). Individuos libres de Cuarzo. Moscovitas.	Piritas libres y en ganga. Tamaños desde 100 a 400 µm en las libres. Tamaños entre 100 a 50 µm diseminadas en la ganga. Observaciones: mayor proporción de piritas libres

Tabla 6. *Fases minerales con las que fueron contrastados los difractogramas de cada una de las muestras en estudio.*

Especie Mineral	Abreviatura	Fórmula Química	COD (Crystallography Open Database)
Albita	Alb	NaAlSi ₃ O ₈	96-900-9664
Calcopirita	Cpy	CuFeS ₂	96-901-5637
Caolinita	Cao	K[Al ₄ Si ₄ O ₁₀](OH) ₃	96-900-9235
Cuarzo	Qz	SiO ₂	96-900-5018
Covelina	Cv	CuS	96-900-8370
Moscovita	Msc	KAl ₂ [AlSi ₃ O ₁₀](OH) ₂	96-101-9235
Magnetita	Mt	Fe ₃ O ₄	96-900-7707
Pirita	Py	Fe ₂ S	96-900-0596



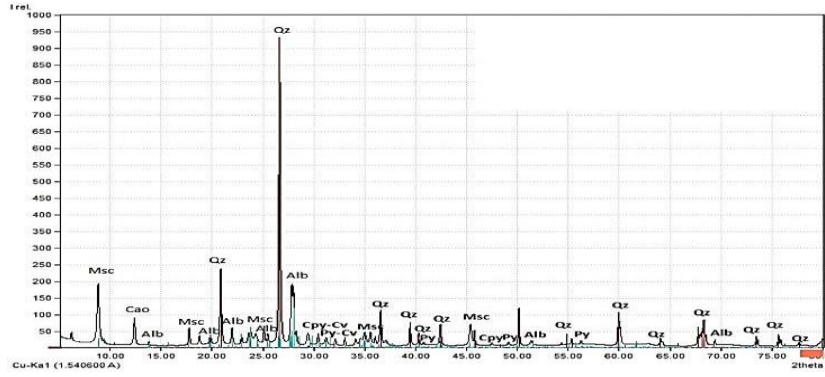


Figura 14. Difractograma correspondiente a la muestra ME-1.

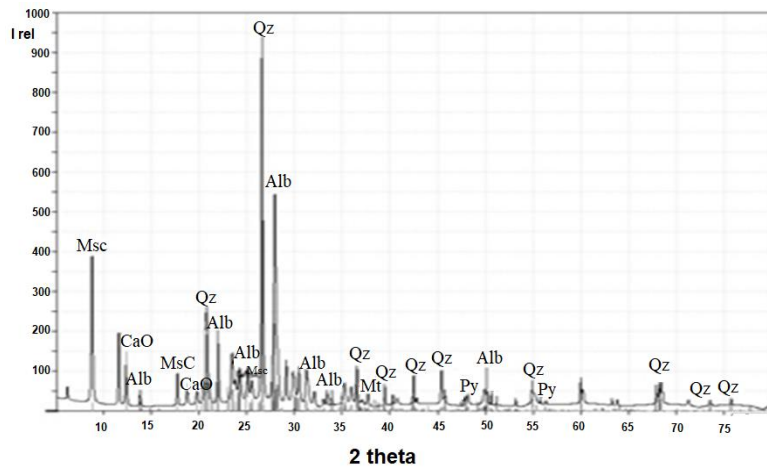


Figura 15. Difractograma correspondiente a la muestra ME-2.

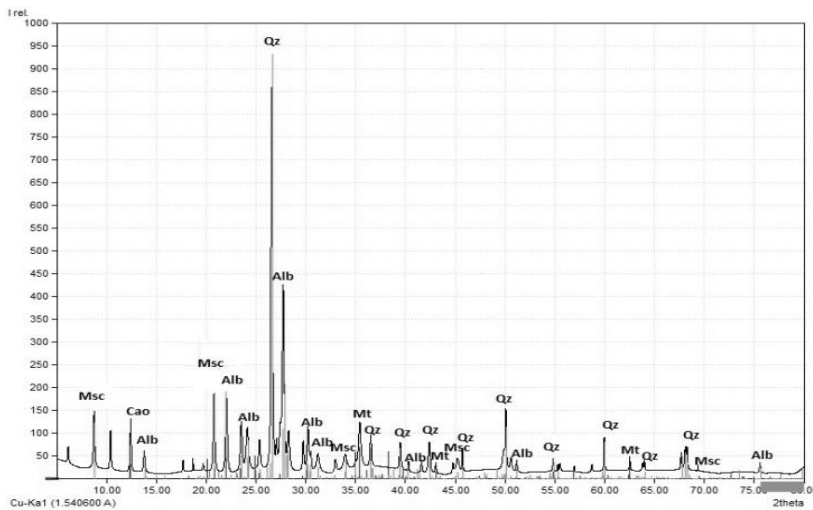


Figura 16. Difractograma correspondiente a la muestra ME-3.

3.3. Ensayo de solubilidad

La Tabla 7 expresa los valores de los elementos químicos y sulfatos resultantes de la prueba de solubilidad realizada a las muestras ME-1, ME-2 y ME-3. De acuerdo con estos resultados se puede indicar que no hay solubilización de metales pesados (Pb,

Ni, Tl, Cr, entre otros.), ya que no se detectan valores de estos en los líquidos analizados. La cantidad de As y Hg es muy baja [16]. Las Muestras ME-1 y ME-2 tiene valores altos de contenido de $SO_4^{=}$ en comparación con la muestra ME-3, lo cual es un indicador de oxidación del mineral sulfurado.

Tabla 7. Resultados del análisis químico elemental y de sulfatos de las muestras en estudio.

Muestras	Cu	Fe	Al	Si	Na	K	Mn	Ca	Mg	$SO_4^{=}$	Hg	As
	mg/l											ppb
ME-1	0,1	0,2	0,1	6,3	14	33	0,5	75,8	12,9	180	24,6	9,2
ME-2	N/D	N/D	0,2	2,2	N/D	62	0,1	63,9	9,1	1325	10,7	N/D
ME-3	N/D	0,3	1,1	8,3	N/D	16	0,1	11,3	2,8	34	14	0,6

* Pb, Sn, Mo, Ni, Ag, Ti, Zn, B, Bi, Cd, Co, Ga, In y Tl no fueron detectable (N/D) en las muestras ME-1. ME-2 y ME-3 analizadas.

3.4. Ensayos Estáticos

Los resultados del test ABA obtenidos mediante los ensayos estáticos de las muestras ME-1 ME-2 y ME-3 se detallan la Tabla 8. Los valores PN/PA comprendidos entre 1 y 3 arrojan una predicción de la producción ácida algo incierta y de difícil

ocurrencia, mientras que para valores de esta relación por encima de 3 el potencial de generación ácida es mucho menor, es por esto que siempre se toma para el caso de análisis de neutralización el triple de material neutralizante que de material generador de acidez.

Tabla 8. Análisis de azufre total, sulfato y sulfuro y potencial neto de neutralización de las muestras en estudio.

Muestras	S _{Total} (%)	S _{Sulfato} (%)	S _{sulfuro} (%)	PA	PN	PN/PA	PNN
ME-1	2,4	1,26	1,14	35,6	-3	-0,09	-38,9
ME-2	1,9	1,15	0,75	23,4	-2	-0,07	-25,2
ME-3	< 0,1	0,03	0,05	1,5	1,5	1	0

PA: Potencial de Acidez (kg $CaCO_3$ /t). PN: Potencial de Neutralización (kg $CaCO_3$ /t). PN/PA: Relación del Potencial de Neutralización y el Potencial de Acidez. S_{Total}: Azufre Total. S_{SO4}: Azufre en Sulfatos.

De acuerdo con este análisis, en las muestras ME-1 y ME-2 el valor de PNN es menor a -20, es decir que serían posibles generadoras de ácido debido al bajo poder de neutralización, mientras que la muestra ME-3 por su valor igual a cero tiene un potencial de generación ácido INCIERTO. También se observa un valor de PN/PA para las muestras

ME-1 y ME-2 menor a uno, lo cual indica que son posibles generadoras de drenaje ácido, mientras que la muestra ME-3 tiene un valor de PN/PA igual a uno lo cual indica una situación de cierto equilibrio en la posibilidad de generación ácida [17].



3.5. pH en pasta

En la Tabla 9 se muestra los resultados de las lecturas del pH en pasta de las muestras ME-1, ME-2 y ME-3.

Tabla 9. Valores de pH medidos a tres tiempos diferentes

Muestras	pH		
	24h	48h	120h
ME-1	5,55	5,56	5,54
ME-2	7,85	7,23	7,47
ME-3	8,60	8,50	8,50

Dado que la muestra ME-1 tiene un valor de pH por debajo de 6, a diferencia de las muestras ME-2 y ME-3, se pudo establecer que tiene una acidez total almacenada en comparación con las otras dos muestras en estudio [18].

3.6. Ensayos dinámicos

A partir de los resultados del ensayo dinámico de las tres muestras en estudio se pudo establecer que ciertos iones (relacionados a Cd y Pb) que son preocupantes desde el punto de vista ambiental están ausentes. Los iones asociados a Cr si bien están contenidos, no están disponibles para su disolución y en ninguno de los casos fue detectado en las soluciones lixiviadas, por lo que fueron reportados como ND (no detectables).

Los valores de sulfatos para las tres muestras son altos en general a lo largo del ciclo, pero la muestra ME-2 presenta algunos valores más altos a lo largo de las 48 semanas. El aumento de sulfatos podría representar el principal producto de oxidación del material.

El Cu está en valores muy altos para la muestra ME-1 para lo aceptado por la ley 24.585 de impacto ambiental de la actividad minera de Argentina, pero resulta razonable

en virtud que estas escombreras provienen de una mina que explota Cu.

El As y el Hg se encuentran en valores del ppb (partes por billón) y otros elementos pesados en el orden de los no detectables (ND). Si bien los tenores registrados son muy bajos se analizó en el contexto de la ley 24.585 de impacto ambiental de la actividad minera de Argentina. Para el caso del As tolera un contenido de 100 ppb para irrigación y de 500 ppb para consumo en ganado, en el caso de los líquidos lixiviados en las 48 semanas no superan los 10 ppb y en el caso de las tres muestras tienden a hacerse ND luego de un cierto tiempo que es variable para cada muestra.

El Hg. merece un análisis más riguroso debido a que para cualquier uso la ley acepta un contenido máximo de 2 ppb y los lixiviados presentan valores más elevados en las primeras semanas los que tienden a tenores debajo de los aceptados por la ley y luego hacerse ND al cabo de 6 a 8 semanas como máximo [16,19].

3.6.1 Lectura de pH de las muestras en los estudios dinámicos durante 48 semanas

En la Figura 17 se observa la variación del pH respecto al tiempo (días) para las tres muestras consideradas, durante la ejecución del estudio dinámico.

La muestra ME-1 brinda lixiviados que presentaron un pH que parte de alrededor de 5 y culmina con valores de alrededor de 3,5 en la semana 48, ver Figura 17 a). En este valor de pH, aparece la actividad bacteriana y comienza acelerar la oxidación de los minerales sulfurosos y los elementos neutralizantes no son suficientes para poder neutralizar el ácido producido al cabo de ese tiempo. Se observó que la muestra ME-1 tiende a estabilizarse luego de 200 días de



lixiviación y la curva se vuelve asintótica en el pH señalado como final [17,20].

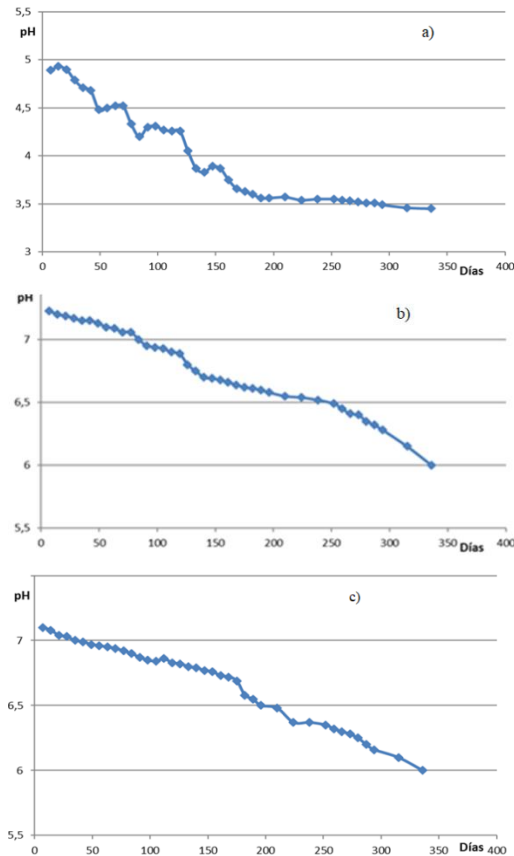


Figura 17. Resultados de la medición de pH de las muestras recolectadas durante las 48 semanas del ensayo dinámico. a) Muestra ME-1. b) Muestra ME-2. c) Muestra ME-3.

Las muestras ME-2 y ME-3 brindaron un lixiviado que presenta un pH que comienza siendo de alrededor de 7 y concluye en la semana 48 en un pH de alrededor de 6, Figura 17 b) y c).

Las muestras ME-2 y ME-3 siguieron mostrando un descenso leve en los pH finales, esto fue debido a que las muestras contienen elementos neutralizantes.

3.7. Análisis químico de las muestras sólidas residuales

En la Tabla 10 se muestra el contenido iónico de las muestras sólidas ME-1, ME-2 y ME-3 luego del periodo de lixiviación durante los nueve meses que estuvieron sometidas al proceso descrito de ciclos secos y húmedos.

Se pudo observar que ciertos iones que son preocupantes desde el punto de vista ambiental están ausentes en el caso del Cd y el Pb por no ser portador de estos elementos en ninguna de las tres muestras estudiadas [20]. El Cr, Al y el As si bien están contenidos no están disponibles para su disolución.

Tabla 10. Resultado del análisis químico en las muestras sólidas residuales.

Muestras	Al	Ba	Ca	Cr	Cu	Fe	K	Li	Mg	Mn	Na	Si	V	Zn	Hg	As
	µg/g															
ME-1	15230,0	102,0	1856,0	83,3	2123,0	45460,0	5200,0	7,5	11640,0	171,8	1143,0	331,0	45,6	114,8	N/D	4,2
ME-2	13380,0	106,0	2400,0	170,8	1270,0	27000,0	6306,0	12,8	8323,0	147,6	608,0	210,3	29,2	113,1	N/D	7,3
ME-3	15410,0	61,5	8880,0	23,2	23,2	44940,0	3330,0	15,9	7836,0	897,1	1016,0	175,1	61,1	182,0	N/D	38,8

* Pb, Sn, Mo, Ni, Ag, Ti, B, Bi, Cd, Co, Ga, In y Tl no fueron detectable (N/D) en las muestras ME-1. ME-2 y ME-3 analizadas.

4. CONCLUSIONES

Las muestras ME-1. ME-2 y ME-3 provenientes de la escombrera fueron sometidas a diferentes estudios donde se concluye:

Lupa binocular:

- Los opacos en estado libre poseen brillo metálico; son de color amarillo y



corresponden a pirita y/o calcopirita, con partes iridiscentes púrpuras (probable covelina-calcosina) y de color gris pertenecientes a magnetita para las tres muestras en estudio.

Microscopia óptica:

- Dentro de los minerales transparentes se identificaron feldspatos alterados a minerales arcillosos de tipo caolinita, individuos libres de cuarzo, minerales micáceos (moscovitas) y escasas apatitas.
- Los opacos identificados obedecen a piritas que se encuentran diseminadas en la ganga, en baja proporción en contacto con ella y en estado libre. Las que se encuentran en estado libre generalmente son las de mayor tamaño.

Difracción de rayos X:

- Las especies minerales abundantes en las muestras corresponden al grupo de silicatos principalmente: cuarzo (SiO_2), seguido de feldspatos calco-sódicos como la albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), minerales del grupo de los filosilicatos como moscovita ($\text{KA}_{12}[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$) y arcillas (caolinita ($\text{K}[\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_3$)) producto de la alteración de los feldspatos. Las especies metálicas determinadas corresponden a sulfuros de hierro (pirita), sulfuros de cobre y hierro (calcopirita), sulfuro de cobre (covelina) y óxidos como magnetita.

Ensayos estáticos:

- Las muestras ME-1 y ME-2 serían posibles generadoras de ácido ya que presentaron valores de PNN < -20 , debido a la presencia de rocas ácidas como la pirita (principal generador de los DAM) donde la cantidad de ácido generado por

la oxidación de estos minerales sulfurados no pudo ser neutralizado con los elementos alcalinos presentes en el mineral (silicatos). La muestra ME-3 presenta un potencial de generación ácido incierto (PNN igual a cero) esto fue debido que la cantidad de minerales alcalinizantes contenidos en la muestra alcanzaron a neutralizar el ácido generado.

Ensayos dinámicos:

- No hay presencia de iones Cd y Pb por no ser portadoras de estos elementos en las tres muestras estudiadas. El Cr si bien está contenido, no está disponible para su disolución y en ninguno de los casos fue detectado en las soluciones lixiviadas y figura como ND (no detectable). El Hg. tiene un valor aceptable hasta máximo de 2 ppb según la Ley 24.585 de impacto ambiental de la actividad minera de Argentina. Los lixiviados de las tres muestras presentan valores más elevados de Hg. en las primeras semanas los que tienden en las semanas siguientes a tenores debajo de los aceptados por la ley y luego hacerse ND en las semanas finales.

5. REFERENCIAS

[1] F. T. Valencia Guaricela, L. A. Songor Carrión, “Estudio del mecanismo de generación de drenaje ácido en materiales de concentración del proyecto Río Blanco”, Tesis de Ingeniería, Facultad de Ciencia y Tecnología, UDA, Cuenca, EC, 2020.

[2] T. Volke Sepúlveda, J. A. Velasco Trejo, “Tecnologías de remediación para suelos contaminados”- in: Semarnat/INE, México DF, pp. 21, 2002.



[3] K. A. Natarajan, “Microbial aspects of acid mine drainage and its bioremediation”, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 18, pp. 1352-1360, December, 2008.

[4] J. R. Postgate, “Recent advances in the study of the sulfate-reducing bacteria”, *Bacteriol. Rev.*, vol 29, no 4, pp. 425-441, December 1965.

[5] O. Aduvire, “Plan de cierre y tratamiento de aguas ácidas mina”, presentado en: Instituto de Capacitación Minera del Perú, Lima, PE, 2006.

[6] L. T. Chaparro, “Drenajes ácidos de mina. Formación y manejo”, *Revista ESAICA*, vol.1, no.1, pp. 53-57, 2015.

[7] B. Dold, “Basic Concepts of environmental geochemistry of sulfide mine waste”, in: *Mineralogía y Geoquímica Ambiental Mineras*, ES, 2010, pp.37

[8] G. A. Palma Huilca, “Evaluación del funcionamiento de un biorreactor basivo utilizando bacterias sulfato-reductoras para el tratamiento de drenajes ácidos de mina”, Tesis de Ingeniería, Escuela Profesional de Ingeniería Ambiental, UNSA, Arequipa, PE, 2018.

[9] N. Pérez, A. Schwarz, H. Urrutia, “Tratamiento del drenaje ácido de minas: estudio de reducción de sulfato en mezclas orgánicas”, *Tecnol. y Cienc. del Agua*, vol. 8, no.1, pp.53-64, 2017.

[10] A. Akcil, S. Koldas, “Acid mine drainage. causes. treatment and case of studies”, *J. Clean. Prod.*, vol 14, no 12-13, pp. 1139-1145, 2006.

[11] R. Brugam, J. B. Stahl, “The potential of organic matter additions for neutralizing surface mine lakes”, *Trans Ill State Acad Sci*, vol. 96, no. 2, pp.127-144, 2000.

[12] E. Gómez Juárez, “Síntesis, Caracterización y Evaluación electroquímica de un Inhibidor de Corrosión Zwitteriónico para procesos de Extracción de Petróleo”, Tesis de Ingeniería, Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, IPN, Ciudad de México, 2016.

[13] Pan American Silver Corp’s, PORTADA CONTENIDO RESUMEN TESIS LLUVIA [online], <http://tesis.uson.mx/digital/tesis/docs/20605/Capitulo2.pdf> [Accessed: 06-Jul-2021].

[14] O. Aduvire, “Técnicas de prevención y control de la generación ácida en minería”, *REV. MAMYM*, no.4, pp.24-31, 2018.

[15] HONORABLE CONGRESO DE LA NACION ARGENTINA, LEY24.585, disponible, “De la actividad minera- Impacto ambiental”, disponible en:https://www.entrerios.gov.ar/ambiente/userfiles/files/archivos/Normativas/Nacionales/Ley%2024585_Act_Min_EIA.pdf

[16] E. Michalkova, M. Schwarz, P. Pulisova, B. Masa, P. Sudovsky, “Metals recovery from acid mine drainage and possibilities for their utilization”, *Pol. J. Environ. Stud.*, vol. 22, no. 4, pp.1111-1118, 2013.

[17] B. Plante, B. Bussière, M. Benzaazoua, “Lab to field scale effects on contaminated neutral drainage prediction from the tin mine waste rocks”, *J. Geochem. Explor.*, vol 137, pp. 37- 47, February 2014.

[18] W. A. Price, “Prediction Manual for Drainage Chemistry from Sulphidic”, The Mining Association of Canada, MEND Report 1.20.1, 2009.

[19] J. Llamas, “Aspectos físico químicos de la acidificación y su evaluación en aguas y



suelos”- In: Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas y Energía, Madrid, Es, 2002, pp.24.

[20] Y. N. Mata, F. González, A. Ballester, M. L. Blázquez, J. A. Muñoz, “Inhibition of

acid rock drainage from uranium ore waste using a conventional neutralization and precipitation treatment”, Miner. Eng., vol. 15, no 12, pp.1141-1150, 2002.

