



Procesos de oxidación de pirita en medios superficiales: potencial acidificante e interés para la recuperación de suelos de mina

Pyrite oxidation processes in surface systems: acidifying potential and its interest in minesoils reclamation

URRUTIA, M.; GRAÑA, J.; GARCIA-RODEJA, R.; MACIAS, F.

Se analizan los mecanismos de oxidación de pirita, considerando las diferentes vías de evolución admitidas en la bibliografía, la influencia de las condiciones del medio (Eh, pH, microorganismos, etc.), la naturaleza de los productos formados y su potencial acidificante en distintas condiciones.

Como ejemplo se presentan datos obtenidos en el estudio de dos explotaciones mineras en rocas anfíbolíticas ricas en sulfuros de las proximidades de Santiago de Compostela. Se concluye la necesidad del conocimiento de estos procesos para una mejor planificación de las medidas de control del impacto ambiental en suelos, aguas y organismos, así como de los procedimientos más adecuados para la recuperación de escombreras y «suelos de mina».

Palabras clave: oxidación de la pirita, acidificación, condiciones de pH-EH.

Some aspects of pyrite oxidation mechanism such as the evolution pathways recognized in the literature, the influence of environmental conditions (Eh, pH, microorganism, etc.), nature of formed products and acidifying potential under different conditions are revised. As an example, the results obtained in a study of two mines in sulphide rich amphibolitic rocks near Santiago de Compostela, are included. It is concluded the need of the knowledge of these processes in order to improve the planification of the methods to control environmental impacts in soils, waters and organisms, as well as to establish the most suitable procedures for waste materials and minesoils reclamation.

Key words: Pyrite oxidation, acidification, Eh-pH conditions.

INTRODUCCION

La mayor parte de los procesos de oxidación que se producen en ambientes naturales llevan consigo una modificación simultánea del estado ácido-base del sistema, incrementando generalmente su acidez. Uno de los de mayor interés, por su alto potencial de impacto ambiental, es la oxidación de sulfuros metálicos que se produce cuando grandes cantidades de sedimentos fuertemente reducidos y ricos en sulfuros, procedentes de actividades mineras, procesos de recuperación de sedimentos con sulfuros u otras causas, son expuestos a la intemperie en áreas relativamente reducidas. En estas situaciones el exceso de acidez afecta rápidamente al medio acuoso, escasamente amortiguado, donde pueden llegar a producirse valores de pH inferiores a 3. Posteriormente, se reduce el pH de los suelos y sedimentos a valores inferiores a 4, con una modificación drástica de las concentraciones de distintos elementos en las fases fluídas y en el complejo coloidal, pudiendo llegar a la destrucción completa de las estructuras cristalinas y a la práctica imposibilidad del crecimiento vegetal cuando la acidez es muy fuerte.

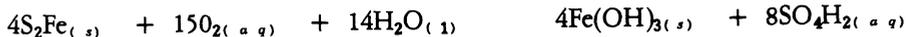
Los procesos de oxidación de sulfuros son, todavía, poco conocidos, a pesar de la gran cantidad de estudios dedicados a esclarecer tanto los mecanismos por los que transcurren, como los productos que se ven afectados por ellos en diferentes condicio-

nes. Sin embargo, existe ya una base de conocimientos que puede y debe ser utilizada para minimizar los impactos ambientales de zonas afectadas por estos procesos, especialmente escombreras de minas con fuerte concentración de sulfuros. Dado que en Galicia hay una minería importante con estos posibles problemas (lignitos, Cu, Zn, Pb, arsenopiritas...) se ha iniciado un programa de estudio de los denominados «Suelos de Mina» pretendiendo realizar en este primer trabajo una revisión de los mecanismos, productos y potencial de creación de acidez de la oxidación de la pirita, por ser los sulfuros más frecuentes. Los ejemplos de Galicia se han tomado de análisis realizados en dos explotaciones en rocas de tipo anfíbolítico con presencia de sulfuros, la cantera del Touro y la mina de Fornás, ambas en las inmediaciones de Santiago de Compostela.

PROCESO DE OXIDACION

La oxidación de los sulfuros metálicos es un proceso complejo, que incluye varios tipos de reacciones (óxido-reducción, hidrólisis, formación de complejos iónicos, solución-precipitación, etc.) de cuyo conjunto se origina alguna forma oxidada de hierro, aniones sulfato y una fuerte acidez, estimada como 2 moles de ácido por mol de pirita, si se considera como ecuación general de la oxidación la siguiente:

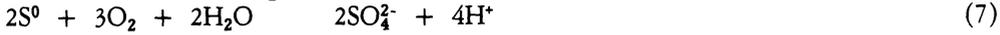
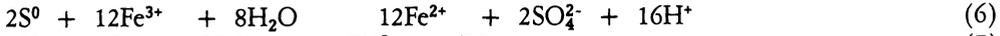
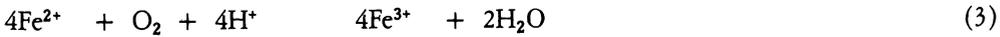
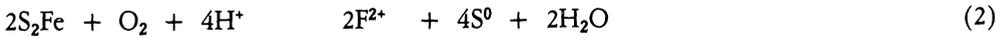
(1)



Esta reacción de oxidación e hidrólisis implica la pérdida de un electrón por el Fe, 14 electrones por el S y la ganancia de 7 electrones y medio por el oxígeno, por cada mol de pirita, así como la precipitación de un mol de hierro hidrolizado, proceso que claramente no puede suceder en una etapa única (NORDSTROM, 1982) puesto que, cinéticamente, las reacciones con transfe-

rencia de más de dos electrones son muy poco probables (BASOLO y PEARSON, 1967).

Las etapas más comunmente citadas (TEMPLE y DELCHAMPS, 1953; VAN BREEMEN, 1973; LE ROUX *et al.*, 1974; STUMM Y MORGAN, 1981; BACKES *et al.*, 1986) son las siguientes:



En ellas los agentes oxidantes son el Oxígeno molecular (reacciones 2, 3 y 7) y el Fe³⁺ (reacciones 5 y 6).

Algunos autores señalan también la formación de oxianiones de S metaestables como polithionatos, sulfitos y tiosulfatos (MOSES, 1982; GOLDHABER, 1983).

Debido a la complejidad del proceso no se conoce con certeza que reacción predomina a un pH dado, cuáles son los reactivos y los productos y cómo varían en el tiempo; en ello radica la dificultad de realizar estudios cinéticos y la variabilidad de datos en-

contrados entre los realizados (GARRELS y THOMPSON, 1960; SMITH y SHUMATE, 1970; MATHEWS y ROBINS, 1972; NORDSTROM, 1982; MCKIBBEN y BARNES, 1986). Estos últimos, en estudios de oxidación experimental en soluciones de HCl diluidas a temperatura de 30 °C, concluyen que:

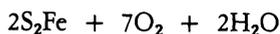
— La velocidad de oxidación de la pirita por el ión Fe³⁺, a pH 1-2, es función de la concentración de protones en este rango de pH del siguiente modo:

$$R_{sp}Fe^{3+} = -10^{-9.74} \cdot [Fe^{3+}]^{0.5} \cdot [H^+]^{-0.5}$$

— La velocidad de oxidación por el oxígeno disuelto es función de la concentración de O₂ y prácticamente independiente de la de protones en el intervalo de pH de 2-4, según la expresión:

$$R_{sp/O_2} = -10^{-6.77} \cdot [O_2]^{0.5}$$

Además, los parámetros fisicoquímicos del medio de oxidación ejercen un efecto importante en estas reacciones, especialmente el potencial redox de cada uno de los pares redox implicados y el pH al que se producen las mismas. Ambos parámetros son frecuentemente utilizados para caracterizar los entornos geoquímicos, aunque en realidad son consecuencia del balance químico global de todas las sustancias presentes en el sistema y no a la inversa (SATO, 1960a). Asimismo pueden modificar los mecanismos de oxidación, que se concretan en dos tipos fundamentales:



— Un *mecanismo de naturaleza inorgánica*, debido al oxígeno molecular o al ión férrico.

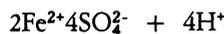
— Un *mecanismo con intervención biótica* fundamentalmente bacterias oxidantes del azufre y del hierro.

Ambos pueden suceder simultáneamente (SILVERMAN, 1967) y el predominio de uno u otro vendrá determinado fundamentalmente por el pH y el Eh y, a continuación, por factores limitantes del crecimiento bacteriano (Temperatura, concentración de sulfatos, etc.).

Oxidación inorgánica

Se distinguen dos modos de oxidación inorgánica de la pirita, en función del agente oxidante implicado:

— El primer mecanismo es la *oxidación por medio del Oxígeno* según la reacción:



en la cual el 87,5 % del oxígeno del sulfato es aportado por el oxígeno molecular y el 12,5 % restante deriva del agua (TAYLOR *et al.*, 1984). Es una reacción claramente limitada por la disponibilidad de oxígeno que suele ser baja debido a la dificultad de difusión de este elemento, y su cinética depende de la velocidad de reducción del oxígeno molecular (SATO, 1960b; NORDSTROM, 1982). Esto implica que la reacción no transcurre cuando la concentración de O₂ en el medio es baja, lo que en términos de Eh sucede a valores inferiores a 300 mv. La velocidad de difusión depende de las relaciones físicas entre las fases sólidas y fluidas, fundamentalmente de la porosidad y contenido en agua. BORNSTEIN *et al.* (1980) observan que la velocidad de difusión es máxima, en suelos, subsuelos y arenas, para contenidos de agua entre el 10

y 20 % respecto a peso seco y para porcentajes de poros rellenos de aire entre el 30 y el 70 %. Por consiguiente la reacción será mucho más lenta en suelos excesivamente secos o totalmente encharcados. Por otra parte, las concentraciones de H⁺, SO₄²⁻ y Fe²⁺ también intervienen en la velocidad de reacción, que disminuye a medida que se incrementan aquellas.

En resumen, el mecanismo inorgánico de oxidación por acción del O₂ se favorece en medios abiertos y bien drenados, con fácil eliminación de los productos disueltos, pH inferior a 4,0, Eh por encima de 300 mv y contenidos en agua inferiores a la capacidad de campo pero no excesivamente bajos.

— El segundo mecanismo es la *oxidación por medio del hierro férrico* (GARRRELS y THOMPSON, 1960; SMITH *et al.*, 1968) según la reacción:



que se obtiene combinando las reacciones (5) y (6). En ella, el 100 % del oxígeno del anión sulfato deriva del agua (TAYLOR *et al.*, 1984). El factor limitante en este caso es la disponibilidad de Fe³⁺ y también influyen, aunque en menor medida, las concentraciones de Fe³⁺, SO₄²⁻ y H⁺ haciendo decrecer la velocidad de la reacción a medida que se incrementan. La concentración de Fe³⁺ depende del Eh, pH y de la naturaleza de la fase sólida más soluble del sistema que, por debajo de pH 4.5, es el Fe(OH)₃ amorfo (Fig. 1). A pesar de que no es la fase más estable parece lógico considerar este producto como el que controla la concentración de Fe³⁺ ya que se ha demostrado ex-

perimentalmente que es el producto que se forma en las fases iniciales de la oxidación (NORDSTROM, 1982).

El pH tiene un doble efecto; por una parte la solubilidad de las fases sólidas de hierro depende fuertemente de este parámetro, incrementándose unas mil veces por cada unidad de descenso del mismo y, por otra, cuando es superior a 4 la concentración de Fe³⁺ en solución se vuelve excesivamente baja (inferior a 10⁻⁸ M si se considera el equilibrio con el Fe(OH)₃ amorfo). En cuanto al Eh, si se tiene en cuenta el siguiente mecanismo de oxidación de Fe²⁺ a Fe³⁺ :



$$\text{Eh} = 0,77 - 0,059 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

se deduce que los valores de este parámetro deben ser muy altos (Eh mayor de 500 mv) para poder mantener una alta concentración

de Fe³⁺ y una relación [Fe²⁺]/[Fe³⁺] favorable a la marcha de la oxidación (Tabla I).

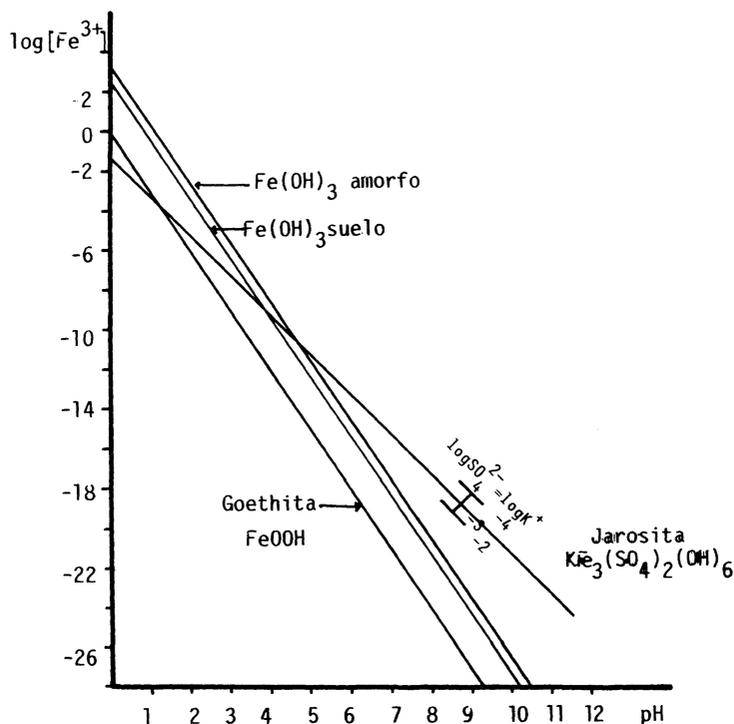


Fig. 1: Diagrama de solubilidad de distintos compuestos de Fe

TABLA I. Valores de Eh correspondientes a diferentes relaciones $[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}]$ según el mecanismo anterior.

$[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}]$	Eh (v)
0,01	0,888
1	0,770
100	0,652
10.000	0,534

En resumen, se trata de un mecanismo de oxidación poco probable ya que exige valores de Eh muy elevados y de pH muy bajos (Fig. 2). Sin embargo se ve favorecido por la acción catalizadora de determinadas bacterias quimiolitotróficas acidófilas, oxidantes del Fe^{2+} , como el *Thiobacillus ferrooxidans*. Estas bacterias incrementan la

velocidad de la reacción de oxidación del Fe^{2+} en casi seis veces, lo que permite la existencia en solución de suficiente Fe^{3+} para que la oxidación de la pirita continúe y con ello el proceso se autopropetúa (SINGER, y STUMM, 1970; LACEY y LAWSON, 1970; NORDSTROM, 1976; IVARSON et Al., 1982).

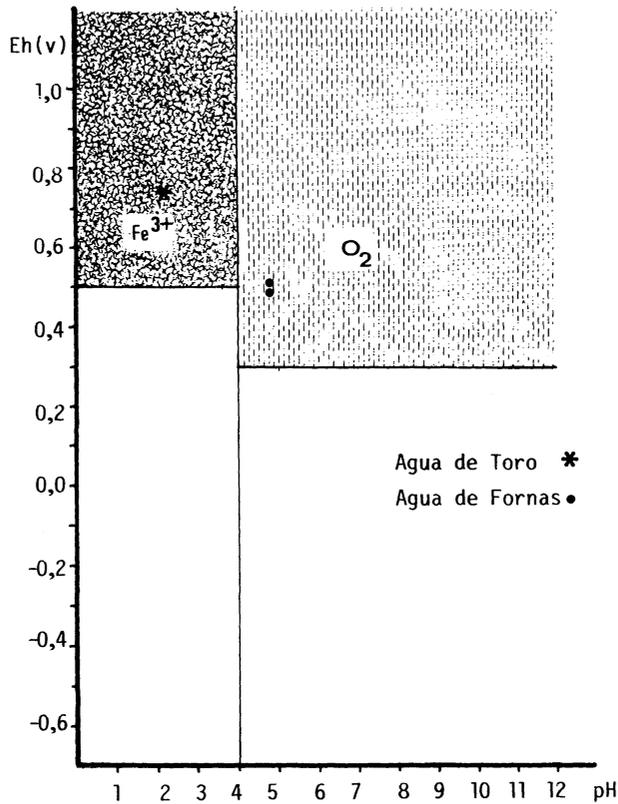


Fig. 2: Condiciones Eh-pH en las que es posible la oxidación inorgánica de la pirita debida al O_2 o al Fe^{3+}

Además de los ya nombrados otros factores que influyen en la oxidación inorgánica (CLARK, 1966; SHUMATE *et al.*, 1971; VAN BREEMEN, 1970; RICHARDSON, 1976).

- Temperatura: La velocidad de oxidación debida al oxígeno se duplica por cada incremento de 10 °C en la temperatura.
- Tamaño de partícula: A menor tamaño de partícula mayor superficie y mayor velocidad de oxidación. También influye el tipo de pirita destacando como más reactiva la framboi-

dal (CARUCCIO *et al.*, 1976; PUGH *et al.*, 1984).

- Presencia de otros sulfuros (calcopirita, blenda...): Hacen disminuir la velocidad de oxidación de la pirita por protección galvánica (NORDSTROM, 1982).
- Superficie expuesta: Consecuencia del grado de alteración o forma de la superficie, tal como describen MCKIBBEN y BARNES (1986), que aseguran que la presencia de hendiduras, bordes de fractura, defectos, inclusiones, etc., son los factores su-

El *T. ferrooxidans* puede tomar parte en la oxidación de la pirita de dos modos:

- Según un mecanismo de «contacto indirecto», como catalizador de la oxidación de hierro ferroso a férrico en medios ácidos (MARGALITH *et Al.*, 1966) (mecanismo inorgánico mediado bacterianamente).
- Según un mecanismo de «contacto directo», actuando sobre la superficie de la pirita y oxidando enzimáticamente al hierro y al sulfuro (BRYNER y JAMESON, 1958; DUNCAN *et Al.*, 1967; BECK y BROWN, 1968; TORMA, 1971; DUNCAN y WALDEN, 1972).

Otros autores, como KLEINMANN (1979) o ARKESTEYN (1980), apoyan la idea de que el *T. ferrooxidans* es capaz de vivir incluso a pH mayor que 7,0; KLEINMANN considera que aunque el medio ten-

ga un pH próximo a la neutralidad éste valor no sería representativo ya que en la proximidad de los granos de pirita es considerablemente menor y, en estas zonas, se situarán los Thiobacilos actuando por contacto directo en las etapas iniciales del proceso. Esto se ha confirmado en el presente estudio por medio de datos de pH de abrasión de pirita y mezclas de sulfuros, que dan valores de 5,80 y 5,97, respectivamente, cuando se establece el equilibrio en medio acuoso. Si el contenido de oxígeno en solución es mayor el pH se vuelve fuertemente ácido; Así, en agua oxigenada (50 %) el pH de abrasión es menor de 0,1 con un tiempo de contacto de 2 minutos (Tabla II). Por el contrario SOKOLOVA y KARAVAIKO (1968) o ZAJIC (1969) opinan que otras especies Thiobacillus son capaces de realizar una función similar y KELLY *et Al.* (1969) encuentran que los cultivos mixtos oxidan la pirita con mayor eficacia que los puros. Es evidente,

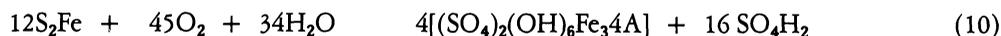
TABLA II. Datos de pH de abrasión de pirita, mezclas de sulfuros y anfíbolita encajante en agua y de pirita en agua oxigenada al 50 % (tiempo de contacto 2 m 15 s).

	pH abrasión	[H ⁺]	meq H ⁺ /100gr
Pirita	5,80	1,58.10 ⁻⁶	3,16.10 ⁻⁴
Mezcla de sulfuros	5,97	1,07.10 ⁻⁶	2,14.10 ⁻⁴
Anfíbolita	9,56	2,75.10 ⁻¹⁰	5,50.10 ⁻⁸
Pirita (H ₂ O ₂)	0,08	0,83	332

por tanto, que la intervención de otras especies bacterianas en la catálisis de estas reacciones es todavía objeto de discusión.

En principio la oxidación microbiológica puede ser representada por la ecuación de oxidación de la pirita (reacción 1) (BRUY-

NESTEYN y HACKL, 1984) pero, puesto que la bacteria precisa la presencia de anión sulfato como predominante para oxidar al Fe²⁺, éste elemento no precipita como hidróxido sino como un mineral tipo jarosita u otros sulfatos básicos de hierro:



siendo A = H₃O⁺, NH₄⁺, Na⁺ o K⁺ ...

lo que permite una mayor concentración de Fe^{3+} que la que se produciría en el equilibrio con el hidróxido amorfo a pH ligeramente ácidos o alcalinos. El umbral de pH al que la jarosita regula la concentración de Fe^{3+} es dependiente de la concentración de sulfatos, según se observa en la (Fig. 4) lo que también influirá en las condiciones en que puede producirse la oxidación inorgánica con Fe^{3+} como agente oxidante (Fig. 2).

Por tanto, la oxidación bacteriana depende fundamentalmente de la cinética de

crecimiento de las bacterias (NORDSTROM, 1982), es decir, de la temperatura, humedad, sustancias nutritivas, etc.

Productos de la oxidación

Como productos de la oxidación se originan una serie de precipitados que son, fundamentalmente, combinaciones del hierro con el oxígeno o con el sulfato, de cristalinidad variable (Tabla III). Gradualmente

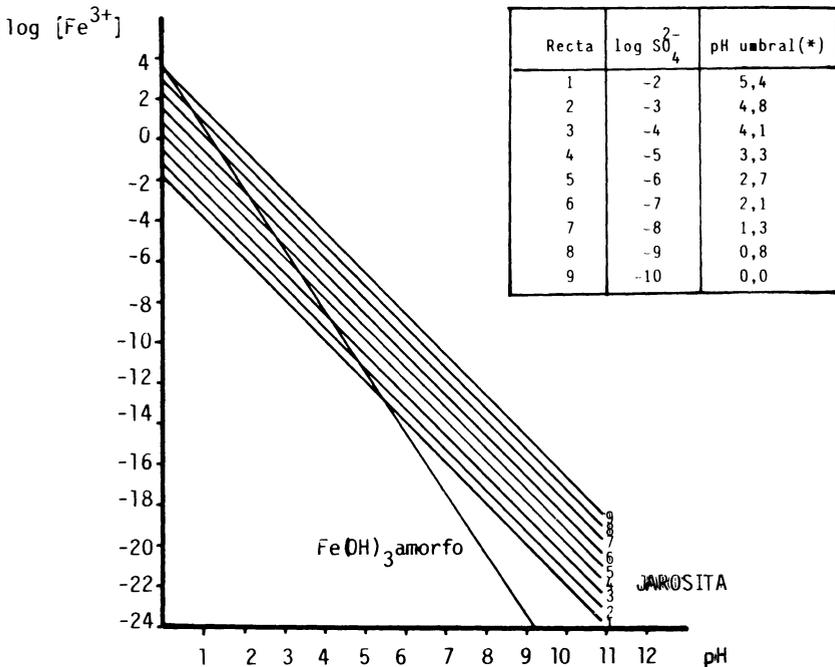


Fig. 4: Solubilidad de la jarosita en función de la concentración de SO_4^{2-} del medio. ($\log K^+ = -3$). (*) A valores de pH mayores la jarosita controla la concentración de Fe en solución).

los sulfatos pueden evolucionar por deshidratación y oxidación hacia ferrihidrita o goethita, que es el compuesto de mayor estabilidad en la mayor parte de los medios naturales (Fig. 1 y Fig. 5). La jarosita únicamente sería estable en medios de pH fuerte-

mente ácidos (menor de 4) y Eh muy elevado, con altas concentraciones de sulfatos. Estos dos ambientes se han identificado en el estudio de las aguas de escorrentía superficial en las minas de Fornas y Touro (Fig. 5).

TABLA III. Productos de oxidación de la pirita (S. S. A. = encontrado únicamente en suelos sulfato-ácidos)

<p>Combinaciones hierro-oxígeno</p>	<p>— Oxidos o hidróxidos de Fe - GOETHITA</p> <p>— Oxihidróxidos casi amorfos - FERRIHIDRITA</p>	<p>VAN BREEMEN, 1973; SCHWERTMAN y TAYLOR, 1977; NORDSTROM, 1982; THORNBER y WILDMAN, 1984; THORNBER, 1985; LAZAROFF et Al. 1985.</p>
<p>Combinaciones hierro-sulfato (y otros metales existentes en el medio).</p>	<p>— JAROSITAS (con NH_4^+, K^+, Na^+, o H_3O^+)</p>	<p>SHOKAREV et Al., 1972; IVARSON, 1973; VAN BREEMEN, 1973; NORDSTROM, 1982; LAZAROFF et Al., 1985; ROSS e IVARSON, 1980.</p>
	<p>— Sulfatos hidratados: $(\text{SO}_4)_3\text{Fe}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$</p> <p>— Eflorescencias: — <i>Melanterita</i>: $\text{So}_4\text{Fe} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — <i>Rozenita</i>: $\text{SO}_4\text{Fe} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ — <i>Szomolnokita</i>: $\text{SO}_4\text{Fe} \cdot \text{H}_2\text{O}$ — Roemerita: $(\text{SO}_4)_4 \text{Fe}^{(2+)}\text{Fe}^{3+} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ — Sulfato férrico ligeramente básico: $\text{Fe}_7(\text{SO}_4)_9(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ — Yeso: SO_4Ca — Pickeringita: $\text{MgAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ (S. S. A.)</p> <p>— Copiapita: $\text{Fe}_3 \cdot \text{Fe}_2 \cdot (\text{OH})_2(\text{SO}_4)_6 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ — Voltaita: $\text{K}_2\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{2+}(\text{SO}_4)_{12} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ — Rhomboclasa: $\text{FeH}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ — Coquimbita: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ — Tamarugita: $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 20\text{H}_2$ (S. S. A.) — Alunita sódica: $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (S. S. A.) — Sulfatos de Fe y K, Cu, Pb, Ca, Al...</p>	<p>VAN BREEMEN, 1973; BURMAN, 1975; RICHARDSON, 1976; ROSS e IVARSON, 1980; IVARSON et Al., 1982; NORDSTROM, 1982; LAZAROFF et Al., 1985; THORNBER, 1985.</p>

(Subrayados los sulfatos más frecuentemente citados)

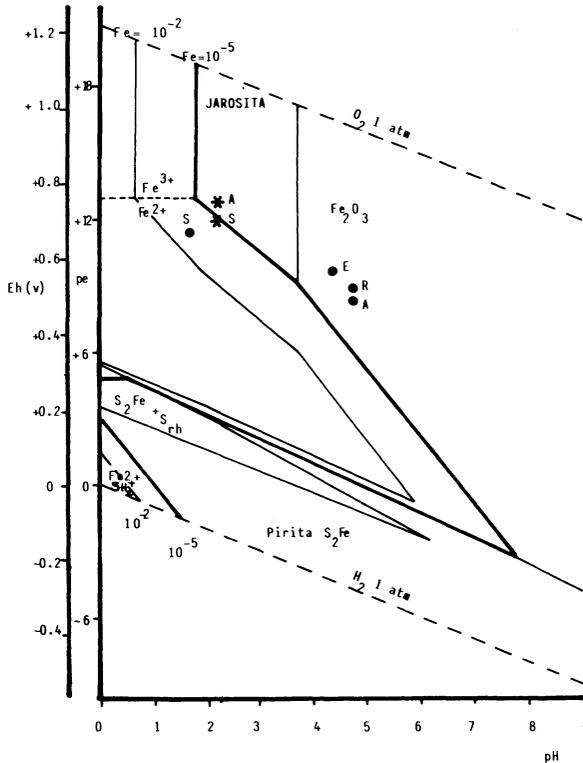


Fig. 5: Diagrama pe-pH de Pirita, S r6mbico, Fe₂O₃ amorfo, jarosita y K⁺ SO₄²⁻, Fe²⁺ y Fe³⁺ disueltos a un log [SO₄²⁻] = -2,3, log [K⁺] = -3,3, 25°C y 1 atm. (Van Breemen, 1973) y situaci3n de las condiciones de las aguas de escorrentía superficial de las minas estudiadas: ● Mina de Fornas; * Mina de Toro. A: Agua; S: Sedimento; E: Escombrera; R: Rí0 Fornás.

ACIDIFICACION

Durante todo el proceso de oxidaci3n de la pirita la producci3n de ácido es continua,

variando su cantidad seg3n el grado de oxidaci3n del hierro, el mecanismo de oxidaci3n y los productos resultantes de la reacci3n (VAN BREEMEN, 1973; BRUYNES-TEYN y HACKL, 1984) (Fig. 6).

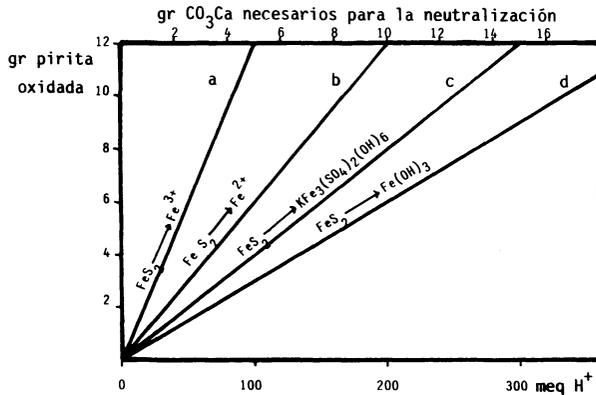


Fig. 6: Producci3n de ácido durante la oxidaci3n de pirita (Van Breemen, 1973).

— Si todo el hierro se oxida y permanece en solución como Fe^{3+} , cada mol

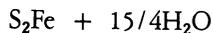


Esto sucedería en medios muy ácidos y oxidantes (Eh mayor de 500 mv).



Esto se producirá cuando las condiciones de Eh sean menores de 500 mv, y el pH menor o próximo a 8.

— Si todo el hierro oxidado precipita como jarosita, se producen 2,66 moles de protones por mol de pirita (reacción 10), lo cual tendrá lugar en medios ácidos y muy oxidantes (pH menor de 4 y Eh mayor de 600 mv),



de pirita produce un equivalente de protones:



— Si se forma Fe^{2+} se origina doble cantidad de protones:



con fuerte concentración de sulfatos, restringiéndose el campo al decrecer ésta (Figs. 4 y 5).

— Finalmente, la mayor producción de ácido se obtiene cuando el hierro oxidado se hidroliza a hidróxido férrico, originándose 4 moles de protones por mol de pirita (pH mayor de 4 y Eh mayor de 200 mv):



En la naturaleza realmente tiene lugar una combinación de estas reacciones, principalmente de las dos últimas, con lo cual la producción de ácido oscilará entre 1,2-2 moles de protones por mol de pirita oxidada (BRUYNESTEYN y HACKL, 1984). Al mismo tiempo, la fuerte tendencia que presenta el ión férrico a hidrolizarse y precipitar favorece los dos últimos procesos, convir-

tiendo la oxidación de pirita en una de las reacciones de meteorización más acidificantes (STUMM y MORGAN, 1981). Como ejemplo de este hecho se presentan los datos de la acidez creada a partir de la oxidación de piritas, en medio acuoso y con agua oxigenada, y dos tipos de material existente en las escombreras de la mina de Fornas (Fig. 7 y Tabla IV).

TABLA IV. $\text{MeqH}^+ / 100 \text{ gr}$ producidos en su oxidación por pirita y escombreras de la mina de Fornas (F2 = Escombrera con vegetación; F3 = Escombrera estéril)

ESCOM.	F2, 0-2 cm	F2, 2-15 cm	F 3/1	F 3/2	PIRITA	H_2O	H_2O_2
0,125 d.	$1,26 \cdot 10^{-4}$	$2,01 \cdot 10^{-4}$	0,80	0,201	2m.15s	$0,89 \cdot 10^{-3}$	332
1d.	$5,05 \cdot 10^{-4}$	$5,05 \cdot 10^{-4}$	0,253	0,800	2h.	$2,10 \cdot 10^{-3}$	672
2d.	$6,35 \cdot 10^{-4}$	$5,05 \cdot 10^{-4}$	0,505	0,800	3h.	$13,00 \cdot 10^{-3}$	720
4d.	$6,35 \cdot 10^{-4}$	$5,05 \cdot 10^{-4}$	0,505	0,635	25h.	$12,00 \cdot 10^{-3}$	838
15d.	$6,35 \cdot 10^{-4}$	$8,00 \cdot 10^{-4}$	0,800	1,008	30h.	$20,00 \cdot 10^{-3}$	885
30d.	$10,08 \cdot 10^{-4}$	$3,18 \cdot 10^{-4}$	1,280	1,600			
60d.	$15,92 \cdot 10^{-4}$	$4,01 \cdot 10^{-4}$	1,280	2,000			
90d.	$25,38 \cdot 10^{-4}$	$15,92 \cdot 10^{-4}$	1,280	1,600			

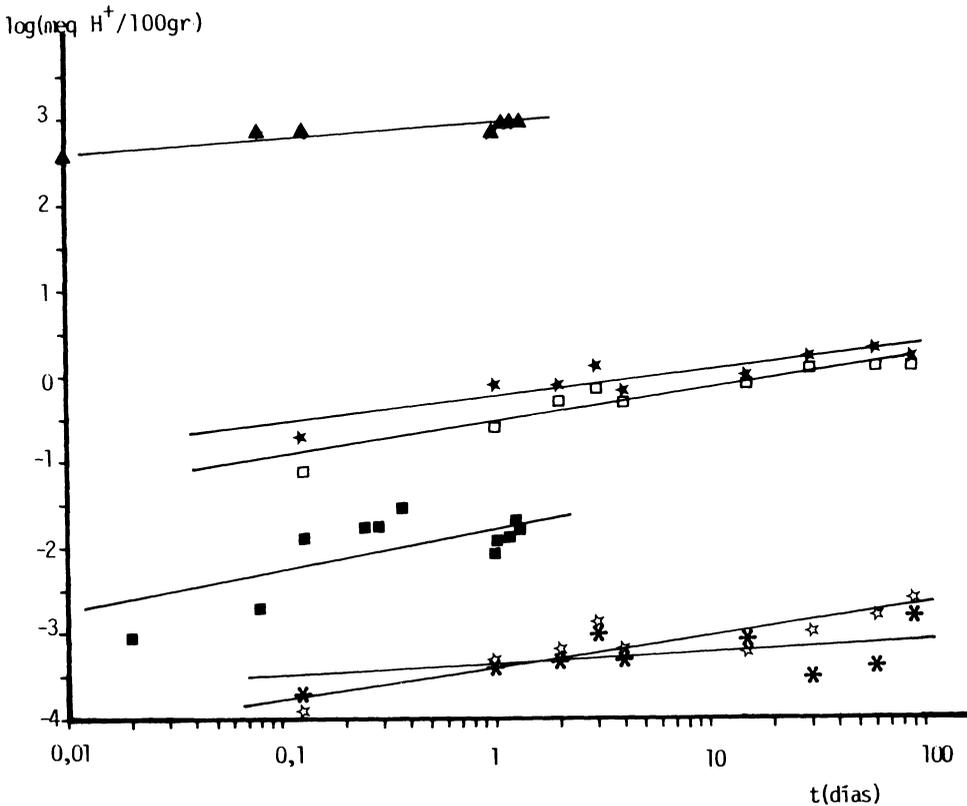


Fig. 7: Cantidad de protones producidos por 100 gr de muestra en escombreras de la mina de Fornas y pirita (en agua y H₂O₂) a lo largo del tiempo (expresado como log (meqH⁺/100 gr) frente a log tiempo (días). ▲ Pirita en H₂O₂; ■ Pirita en agua; ☆ Escombrera con vegetación (0-2cm); ☆ Escombrera con vegetación (2-15cm); □ Escombrera sin vegetación I; ☆ Escombrera sin vegetación II.

CONCLUSION

El conocimiento de los mecanismos y de las condiciones bióticas y físico-químicas en que tiene lugar la oxidación de la pirita permite establecer las pautas de acidificación que pueden producirse en distintos sistemas naturales. Este conocimiento resulta esencial para una adecuada planificación de las medidas destinadas a controlar impactos ambientales sobre suelos, aguas y organismos, así como para el establecimiento de los

procedimientos más adecuados dirigidos a la recuperación de escombreras y «suelos de mina». En caso contrario, se corre el riesgo de alcanzar resultados diferentes a los esperados, que en ocasiones pueden llegar a agravar el problema, o, cuando menos, a realizar inversiones de mayor entidad que las realmente necesarias.

Recibido, 28-II-87

Aceptado, 8-V-87

BIBLIOGRAFIA

- ARKESTEYN, G. J. (1980). Pyrite oxidation in acid sulphate soils: The role of microorganisms. *Plant and Soil*, 54: 199-134.
- BACKES, C. A.; PULFORD, I. D.; DUNCAN, H. J. (1986): Studies on the oxidation of pyrite on colliery spoil. I. The oxidation pathway and inhibition of the ferrous-ferric oxidation. *Reclam. Reveg. Res.*, 4: 279-291.
- BASOLO, F.; PEARSON, R. G. (1967). Mechanisms of inorganic reactions. 2nd. edn. S. *Wiley and Sons*, Inc. N. Y. 701p.
- BECK, J. V.; BROWN, G. D. (1968). Direct sulfide oxidation in the solubilization of sulfide ores by *Thiobacillus ferrooxidans*. *J. Bacteriol.* 96: 1433-1434.
- BORNSTEIN, J.; HEDSTROM, W. E.; SCOTT, T. R. (1980). Oxygen diffusion rate relationships under three soil conditions. *LSA Exp. Sta. Tech. Bull.* 98. 12 pp. Univ. Maine.
- BRUYNESTEYN, A.; HACKL, R. P. (1984). Evaluation of acid production potential of mining waste materials. *Minerals and the Environment*, 4: 5-8.
- BRYNER, L. C.; JAMESON, A. K. (1958). Microorganisms in leaching sulfide minerals. *Appl. Microbiol.* 6: 281-287.
- BUURMAN, P. (1975). In vitro weathering products of pyrite. *Geologie in Mijnbouw*, 54: 101-105.
- CARUCCIO, F. T.; GEIDELL, G.; SEWELL, J. M. (1976). The character of drainage as a function of the occurrence of framboidal pyrite and ground water quality in eastern Kentucky, p. 1-6. In *6th Symp. Coal Mine Drainage Res.* Louisville, Ky.
- CLARK, C. S. (1966). Oxidation of coal mine pyrite. *J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.*, 92: 127-145.
- DUNCAN, D. W.; LANDESMAN, J.; WALDEN, C. C. (1967). The role of *Thiobacillus ferrooxidans* in the oxidation of sulfide minerals. *Can. J. Microb.* 13: 397-403.
- DUNCAN, D. W.; WALDEN, C. C. (1972). Microbiological leaching in the presence of ferric iron. *Dev. Ind. Microbiol.*, 13: 66-75.
- GARRELS, R. M.; THOMPSON, M. E. (1960). Oxidation of pyrite in ferric sulphate solution. *Amer. J. Sci.*, 258: 57-67.
- GOLDHABER, M. B. (1983). Experimental study of metastable sulfur oxyanion formation during pyrite oxidation at pH 6-9 and 30 °C. *Amer. Sci.*, 283: 193-217.
- GRANT, W. D.; LONG, P. E. (1985). Environmental Microbiology. In «The Handbook of Environmental Chemistry». Vol. 1, Part D: «The Natural Environment and the biogeochemical cycles». Hutzinger, O. (ed). *Springer Verlag*. Germany.
- IVARSON, K. (1973). Microbiological formation of basic ferric sulfates. *Can. J. Soil Sci.*, 53: 315-323.
- IVARSON, K. C.; ROSS, G. J.; MILES, N. M. (1982): Microbiological transformations of iron and sulfur and their applications to Acid Sulfate Soils and Tidal Marshes. In «Acid sulphate weathering». *Soil Sci. Soc. Am.* pp. 57-75. Madison.
- KELLY, D. P.; NORRIS, P. R.; BRIERLEY, C. L. (1979): Microbiological methods for the extraction recovery of metals. In Bull. Ellwood and Ratledge (eds). *Microbial Technol. Soc. Gen. Microbiol.* pp. 263-308.
- KLEINMANN, R. L. P. (1979). The biogeochemistry of acid mine drainage and a method to control acid formation. Ph. D. Thesis. Princeton Univ. Princeton.
- KLEINMANN, R. L. P.; CRERAR, D. A. (1979). *Thiobacillus ferrooxidans* and the formation of acidity in simulated coal mine environments. *Geomicrobiol. J.*, 1: 373-388.
- LACEY, E. T.; LAWSON, F. (1979). Kinetics of the liquid-phase oxidation of acid ferrous sulfate by the bacterium *Thiobacillus ferrooxidans*. *Biotech, Bioeng.* 12: 29-50.
- LAZAROFF, N. (1963). Sulfate requirement for iron oxidation by *Thiobacillus ferrooxidans*. *J. Bacteriol.* 85: 78-83.
- LAZAROFF, N.; MELANSON, L.; LEWIS, E.; SANTORO, N.; PUESCHEL, C. (1985). Scanning Electron Microscopy and Infrared Spectroscopy of iron sediments formed by *Thiobacillus ferrooxidans*. *Geomicrobiol. J.*, 4: 231-268.
- LE ROUX, N. W.; NORTH, A. A.; WILSON, J. C. (1974). Bacterial oxidation of pyrite In «10 th International Mining Processing Congress», London, (1973). *Inst. Mining and Metallurgy*, pp. 1.051-1.066.
- MARGALITH, P.; SILVER, M.; LUNDGREN, D. G. (1966). Sulfur oxidation by the iron bacterium *Ferroplasma ferrooxidans*. *J. Bacteriol.*, 92: 1.706-1.709.
- MATHEWS, C. T.; ROBINS, R. G. (1972). The oxidation of ferrous disulfide by ferric sulfate. *Austral. Chem. Eng. Aug.* 21-25.
- McKIBBEN, M. A.; BARNES, H. F. (1986). Oxidation of pyrite in low temperature acidic solutions: Rate laws and surface textures. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 50: 1.509-1.520.
- MOSES, C. O. (1982). Kinetic investigations of sulfide mineral oxidation in sterile aqueous media. M. Sc. Dissertation. Univ. Virginia.
- NORDSTROM, D. K. (1976). Kinetic and equilibrium aspects of ferrous iron oxidation in acid mine waters. *Abstract. Geol. Soc. Am. Ann. Mtg.* Denver. Colorado.
- NORDSTROM, D. K. (1982). Aqueous pyrite oxidation and the consequent formation of secondary iron minerals. En «Acid Sulphate Weathering», Ch. 3, pp. 37-56.

- PUGH, C. E.; HOSSNER, L. R.; DIXON, J. B. (1984). Oxidation rate of iron sulfides as affected by surface area, morphology, oxygen concentration and autotrophic bacteria. *Soil Sci.*, 137: 309-313.
- RALPH, B. J. (1979). Oxidative reactions in the sulfur cycle. En «Biochemical cycling of mineral-forming elements», Ch. 6. 3. Trudinger, P. A. Swaine, D. J. (eds). *Elsevier*. pp.: 369-400.
- RICHARDSON, J. A. (1976). Pit Heap into pasture. Natural and artificial revegetation of coal mine waste. En «Reclamation, Environment and Man», Vol. 4. J. Lenihan and W. W. Fletcher (eds). *Blackie and Son Ltd.* London. pp. 60-93.
- ROSS, G. J.; IVARSON, K. C. (1980). The occurrence of basic ferric sulfates in some canadian soils. *Can. J. Soil Sci.*, 61: 99-107.
- SATO, M. (1960a). Oxidation of sulfide ore bodies, I. Geochemical environments in terms of Eh and pH. *Economic Geol.*, 55: 928-961.
- SATO, M. (1960b). Oxidation of sulfide ore bodies, II. Oxidation mechanisms of sulfide minerals at 25 °C. *Econ. Geol.*, 55-1.202-1.231.
- SCHWERTMAN, U. TAYLOR, R. M. (1977). Iron oxides. En «Minerals in soil environments». J. B. Dixon and S. B. Weed (eds). *Soil Sci. Soc. Am.* Madison, Wis. pp.: 145-180.
- SHOKAREV, M. M.; MERGULIS, E. V.; VERSHINI-NA, F. I.; BEISEKEEVA, L. I.; SAUCHENKO, L. A. (1972); Infrared spectra of iron (III) hydroxide sulfates and hydroxides. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 17: 1.293-1.296 (Traducción al inglés).
- SHUMATE, K. S.; SMITH, E. E.; DUGAN, P. R.; BRANT, R. A.; RANDLES, C. I. (1971): Acid mine drainage formation and abatement. *E. P. A. Rep.* 14010 FPR 04171.
- SILVERMAN, M. P. (1967). Mechanisms of bacterial oxidation. *J. Bacteriol.* 94: 1.051-1.056.
- SINGER, P. C.; STUMM, W. (1970). Acid mine drainage: the rate determining step. *Science*, 167: 1.121-1.123.
- SMITH, E.E.; SHUMATE, K. S. (1970). The sulfide to sulfate reaction mechanism; A study of the sulfide to sulfate reaction mechanism as it relates to the formation of acid mine waters. *Water Poll. Control Res. Ser.*, Ohio State Univ. Res. Found.
- SMITH, E. E.; SUANKS, K.; SHUMATE, K. S. (1968). Sulfide to sulfate reaction studies. *2nd. Symp. Coal Mine Drainage Res.* Pittsburgh, Pa. 12-34.
- SOKOLOVA, G. A.; KARAVAİKO, G. I. (1968). Physiology and geochemical activity of *Thiobacilli*. *Israel Prog. for Scientific. Transl.* 283 p.
- STUMM, W.; MORGAN, J. J. (1981). Aquatic chemistry. An introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters. *Wiley-Interscience*. London.
- TAYLOR, B. E.; WHEELER, M. C.; NORDSTROM, D. K. (1984). Stable isotope geochemistry of acid mine drainage: experimental oxidation of pyrite. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 48: 2.669-2.678.
- TEMPLE, K. L.; DELCHAMPS, E. W. (1953). Autotrophic bacteria and the formation of acid in bituminous coal mines. *App. Microbiol.*, 1: 255-258.
- THORNBUR, M. R. (1985). Supergene alteration of sulphides, VII. Distribution of elements during the gossan-forming process. *Chem. Geol.*, 53: 279-301.
- THORNBUR, M. R.; WILDMAN, J. E. (1984). Supergene alteration of sulphides, VI. The binding of Cu, Ni, Zn, Co and Pb with gossan (iron-bearing minerals). *Chem. Geol.*, 44: 399-434.
- TORMA, A. E. (1971). Microbiological oxidation of synthetic cobalt, nickel and zinc sulfides by *Thiobacillus ferrooxidans*. *Revue Can. Biol.*, 30: 209-216.
- TUOVINEN, O. H.; NIEMELLA, S. I.; GYLLENBERG, H. G. (1971). Effect of mineral nutrients and organic substances on the development of *Thiobacillus ferrooxidans*. *Biotechn. & Bioeng.*, 13: 517-527.
- TUOVINEN, O. H.; KELLEY, B. C.; NICHOLAS, D. J. (1975): The uptake and assimilation of sulfate by *Thiobacillus ferrooxidans*. *Arch. Microbiol.*, 105: 123-127.
- VAN BREEMEN, N. (1973). Soil forming processes in acid sulphate soils. En «Acid Sulphate Soils», Vol. I. *Proc. Int. Symp. H. Dost* (ed). Wageningen. The Netherlands. pp: 66-130.
- WALSH, F.; MITCHELL, R. (1972a). An acid-tolerant iron-oxidizing *Metallogenium*. *J. Gen. Microbiol.* 72: 369-376.
- WALSH, F.; MITCHELL, R. (1972b). A pH-dependent succession of iron bacteria. *Environ. Sci. Technol.*, 6: 809-812.
- ZAJIC, J. E. (1969). Microbial biogeochemistry. *Academic Press*. New York.