

MINERIA

Biolixiviación en columnas de sulfuros polimetálicos del yacimiento de Aznalcóllar (Faja Pirítica Ibérica).

Por A. CONCHA (*), R. OYARZUN (*), R. LUNAR (*) y J. SIERRA (*)

RESUMEN

Una alternativa al tratamiento clásico de los sulfuros polimetálicos a través del circuito flotación diferencial - fundición es el desarrollo de procesos hidrometalúrgicos eficientes que permitan la extracción selectiva de cobre, plomo y zinc. Entre las técnicas hidrometalúrgicas, la biolixiviación de menas sulfuradas complejas podría constituir un tipo de proceso limpio, de bajo costo y eficiente para extraer estos metales a partir de los materiales de mina (por lixiviación «in situ», en pila o de escombreras) o para subir selectivamente la ley (en cobre, plomo o zinc) en los concentrados de planta.

Esta investigación muestra los resultados de pruebas de lixiviación en columnas, de minerales de la mina de Aznalcóllar, mediante la utilización de soluciones ácidas conteniendo una cepa (ATCC 19859) de *Thiobacillus ferrooxidans*. Los minerales (8,57 Kg.; pirita-calcopirita-esfalerita-galena; 0,38 por 100 Cu, 4,42 por 100 Zn, 2,11 por 100 Pb) fueron lixiviados continuamente durante 31 semanas. El tamaño de partícula elegido estuvo entre +2,0 mm. (Series DIN 1171; parte inferior de la columna) y -2,0 +1,2 mm. (parte superior de la columna). Pruebas de lixiviación continua adicionales fueron realizadas en embudos de decantación (3.000 ml.; 0,9 Kg. de mena; -2,0 +1,2 mm.) durante 28 semanas.

Se alcanzaron altas extracciones de zinc (59,9 por 100 - 63,0 por 100) cuando el pH fue nivelado en 2,0. Cuando se pararon las pruebas el proceso de lixiviación continuaba a una tasa sostenida, por lo que puede presumirse que extracciones mayores pueden conseguirse si se emplea más tiempo en el proceso.

La precipitación generalizada de minerales refractarios al proceso (e.g. sulfatos férricos) sobre las superficies de los granos de sulfuros fue impedida mediante la no utilización del medio nutriente 9 K durante la lixiviación. La precipitación de sulfatos hidratados de zinc y de hierro ferroso (gunningita, $ZnSO_4 \cdot 6H_2O$, rozenita y melanterita) tomó lugar bajo condiciones extremas de sobresaturación, y puede ser considerada como un fenómeno restringido que no impidió la extracción de metales.

Palabras clave: Biolixiviación, *Thiobacillus ferrooxidans*, Sulfuros polimetálicos, Minerales refractarios, Aznalcóllar.

ABSTRACT

An alternative to the classic differential flotation — smelter circuit to treat complex sulphide ores is the development of efficient hydrometallurgical processes leading to the selective extraction of copper, lead and zinc. Among the hydrometallurgical techniques, the biological leaching of complex sulphide ores might result in a clean, cheap and efficient method to extract these metals from the mine materials (through «in situ», heap-, or dump-leaching) or to upgrade the plant concentrates.

This research shows the results of column leaching tests on complex sulphide ores from the Aznalcollar mine, using acid solutions containing a strain (ATCC 19859) of *Thiobacillus ferrooxidans*. The ore (8.57 Kg.; pyrite-chalcopyrite-sphalerite-galena; 0.38 per 100 Cu, 4.42 per 100 Zn, 2.11 per 100 Pb) was continuously leached during 31 weeks. Particle size ranged between +8 (BSS 410; lower half of the column) and -8 +14 (upper half of the column). Additional leaching tests were run on separatory funnels (3,000 ml.; 0.9 Kg. of ore; -8 +14) during 28 weeks.

High extraction of zinc (59.9 - 63.0 per 100) was achieved when pH was set-up at 2.0. When leaching tests were stopped, the process was still going strong, therefore, higher extractions can be achieved providing enough time is employed to complete the process.

(*) Departamento de Cristalografía y Mineralogía. Facultad de Ciencias Geológicas. Universidad Complutense. 28040 Madrid.

Precipitation of refractory minerals (e.g. ferric sulphates) on the sulphide mineral surfaces was generally inhibited by avoiding the use of the cation-rich 9 K nutrient medium (basal salts). Mineral precipitation of hydrated zinc and ferrous iron sulphates (gunningite, $ZnSO_4 \cdot 6H_2O$, rozenite, and melanterite) occurred under restricted supersaturation conditions, and can be regarded as localized phenomena which did not prevent metal extraction.

Key words: Bioleaching, *Thiobacillus ferrooxidans*, Complex sulphide ores, Refractory minerals, Aznalcollar.

1. INTRODUCCION

Las mineralizaciones sulfuradas complejas (e.g. pirita-calcopirita-esfalerita-galena) presentan una serie de problemas metalúrgicos relacionados con la tecnología extractiva en uso i.e. flotación diferencial. En la actualidad, a partir de este procedimiento se obtienen concentrados de cobre, de zinc y de plomo, cada uno de los cuales contiene además contenidos variables en los otros dos metales. Aparte de la baja recuperación del metal en cada concentrado, en general, las fundiciones (si no pertenecen a la misma compañía) pagan poco o nada por los contenidos en los otros dos metales (pagándose por el metal principal en cada concentrado). Una solución para este problema consiste en subir químicamente la ley de cabeza o de los concentrados («chemical upgrading») (1) extrayendo selectivamente uno o dos metales. Esto puede ser hecho mediante ataque químico-bacteriano (proceso oxidativo) sobre una mineralogía inicial del tipo pirita-calcopirita-esfalerita-galena. Los resultados obtenidos por este grupo de investigación demuestran que esta biotecnología podría ser empleada sobre mineralizaciones españolas del tipo sulfuros masivos (e.g. yacimientos de la Faja Pirítica Ibérica), quedando —no obstante— algún camino por recorrer en lo que se refiere a la optimización del medio lixivante.

A diferencia de los trabajos más clásicos sobre el tema, esta investigación ha incorporado, aparte de los aspectos químicos y biológicos, el estudio mineralógico del problema. Resulta sorprendente la poca atención que se ha prestado a este aspecto, el que a nuestro juicio es básico si se quiere entender el proceso de biolixiviación globalmente. No debemos olvidar que el substrato que se está lixiviando está compuesto por minerales, y que parte de los problemas que presenta esta tecnología se refieren justamente a la inadecuada interacción solución-mineral y/o a la formación de capas de minerales refractarios (e.g. minerales del grupo de la jarosita) (2). Estos minerales refractarios precipitan sobre la

superficie de los granos de sulfuros, impidiendo o disminuyendo la capacidad de ataque y transporte por parte de la solución. De hecho, cuando se forma una capa de jarosita sobre un sulfuro, la oxidación puede proceder sólo por difusión a través de la capa sulfatada (2).

De esta manera la investigación se centró en la observación y análisis de las condiciones bajo las cuales precipitaban minerales refractarios, y en la búsqueda de mecanismos químicos que impidiesen en lo posible la precipitación de estas especies minerales.

2. MATERIALES Y METODOS

2.1. MICROORGANISMOS Y CONDICIONES DE CRECIMIENTO

El microorganismo utilizado durante esta investigación fue una cepa de *Thiobacillus ferrooxidans* (ATCC 19859), de la American Type Culture Collection, gentilmente cedida por el Dr. H. Maturana (Universidad de La Serena, Chile, Departamento de Minas). *T. ferrooxidans* fue crecido en un medio líquido 9 K (3) a pH 2,5 y con un contenido en sales de 3,0 g/l. de $(NH_4)_2SO_4$; 0,1 g/l. de KCl; 0,5 g/l. de K_2HPO_4 ; 0,5 g/l. de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$; 0,015 g/l. de $Ca(NO_3)_2$; 44,2 g/l. de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$. Para conseguir la adaptación del microorganismo a los minerales de Aznalcóllar se añadieron al citado medio cantidades cada vez mayores del mineral, comenzando con una densidad de pulpa de 1,5 por 100 para terminar con 3,0 por 100. Dicho período de crecimiento y adaptación fue realizado en erlenmeyers sujetos a agitación continua (100-150 rpm), a 28° C, durante siete semanas.

El recuento de microorganismos vivos durante este período se realizó en el Departamento de Microbiología de la Facultad de Farmacia (UCM), mediante el método de contaje directo por microscopía de epifluorescencia (4,5).

2.2. MINERALOGIA DEL SUBSTRATO SUJETO A LIXIVIACION

El mineral sobre el que se basa esta investigación procede de la mina de Aznalcóllar (Faja Pirítica Ibérica), donde se explotan sulfuros polimetálicos para la obtención de concentrados de cobre, plomo y zinc (parte de la producción está también orientada hacia la producción de ácido sulfúrico) (6). El yacimiento de Aznalcóllar está constituido, en su mayor parte, por pirita masiva y contenidos variables en esfalerita, galena y calcopirita (en orden decreciente de importancia). Las principales características texturales de estos minerales se muestran en la figura 1. La ley media de cabeza del mineral utilizado en las pruebas de biolixiviación es la siguiente: 4,42 por 100 Zn, 2,11 por 100 Pb y 0,38 por 100 Cu.

2.3. COLUMNAS DE LIXIVIACION (A, AU-1, AU-2)

2.3.1. Prueba A

Para las pruebas de lixiviación se diseñó un tipo de columna de vidrio con las siguientes características: 1.100 mm. (altura) \times 75 mm. (diámetro) (fig. 2 A). Presenta tres aperturas laterales regularmente espaciadas desde arriba hacia abajo que permiten una fácil obtención de muestras durante el proceso. La columna fue cargada con dos fracciones granulométricas (gruesa y media) del mineral de Aznalcóllar, hasta una altura efectiva de mineral de 810 mm. (70 por 100 de la columna):

Fracción gruesa: +2 mm. (Series DIN 1171): 3,780 Kg. de mineral localizados en la parte inferior de la columna. Bajo esta carga se colocó lana de vidrio para que actuase como material filtrante. Leyes del mineral: 45,4 por 100 S; 39,0 por 100 Fe; 4,3 por 100 Zn; 2,10 por 100 Pb; 0,38 por 100 Cu; 72 ppm Ag.

Fracción media: +1,2 -2 mm. (Series DIN 1171): 4,790 Kg. de mineral situados sobre la fracción +2 mm. Leyes del mineral: 44,25 por 100 S; 38,0 por 100 Fe; 4,55 por 100 Zn; 2,12 por 100 Pb; 0,37 por 100 Cu; 71,5 ppm Ag.

Una vez cargada la columna se procedió a un proceso de «curado» del mineral mediante la adición

de 1,5 l. de una solución ácida (agua bidestilada; pH^r 2,5; acidulada con ácido sulfúrico) inoculada con 15 ml. de cultivo adaptado de *T. ferrooxidans*. El mineral cargado se mantuvo en reposo cerrándose la llave inferior de la columna durante cinco días. El mineral no debe quedar totalmente inundado (8), ya que en ese caso no se genera una adecuada oxigenación en el interior de la columna, impidiéndose el comienzo de la oxidación del ión ferroso a férrico. Durante el período de curado el pH subió a 4,0 y la población de *T. ferrooxidans* descendió de 5×10^8 microorganismos/cc. a 10^5 microorganismos/cc.

2.3.2. Pruebas AU-1 y AU-2

Con el fin de realizar pruebas adicionales a pH inferior (2,0) y con mezcla de ácidos se cargó mineral de la fracción +1,2 -2,0 mm. en dos embudos de decantación (3.000 ml.), cada uno con una carga de mineral de 0,9 Kg. (fig. 2 B). Filtros de lana de vidrio fueron colocados bajo la carga de mineral. Para la prueba AU-1 se empleó una acidulación con una mezcla de ácido sulfúrico - ácido clorhídrico en proporción 7 : 3 en volumen. En la prueba AU-2 se utilizó ácido sulfúrico como único agente acidulante. La altura efectiva de mineral fue de 100 mm. Problemas mecánicos con una de las bombas peristálticas alargaron inesperadamente el período de curado en los embudos de decantación a 21 días. El curado del mineral se realizó con 260 ml. de solución ácida (pH: 2,0) inoculada con 2,6 ml. de cultivo adaptado de *T. ferrooxidans*.

2.3.3. Instalación del circuito abierto y continuo en las pruebas A, AU-1 y AU-2

Una vez extraída la solución del curado descrita anteriormente, se procedió a la fase de lixiviación continua con interfase abierta al exterior (reservorio de solución) para permitir una buena oxigenación de la solución. La circulación continua se logró mediante el empleo de dos bombas peristálticas de dos tomas cada una (flujo medio: 60 ml/min.) (fig. 2 B). Para la prueba A se utilizó una solución permanente de 1.000 ml., y de 800 ml. para las pruebas AU-1 y AU-2. Los tiempos de lixiviación fueron de 215 días (columna A) y de 193 días (embudos de decantación AU-1 y AU-2).

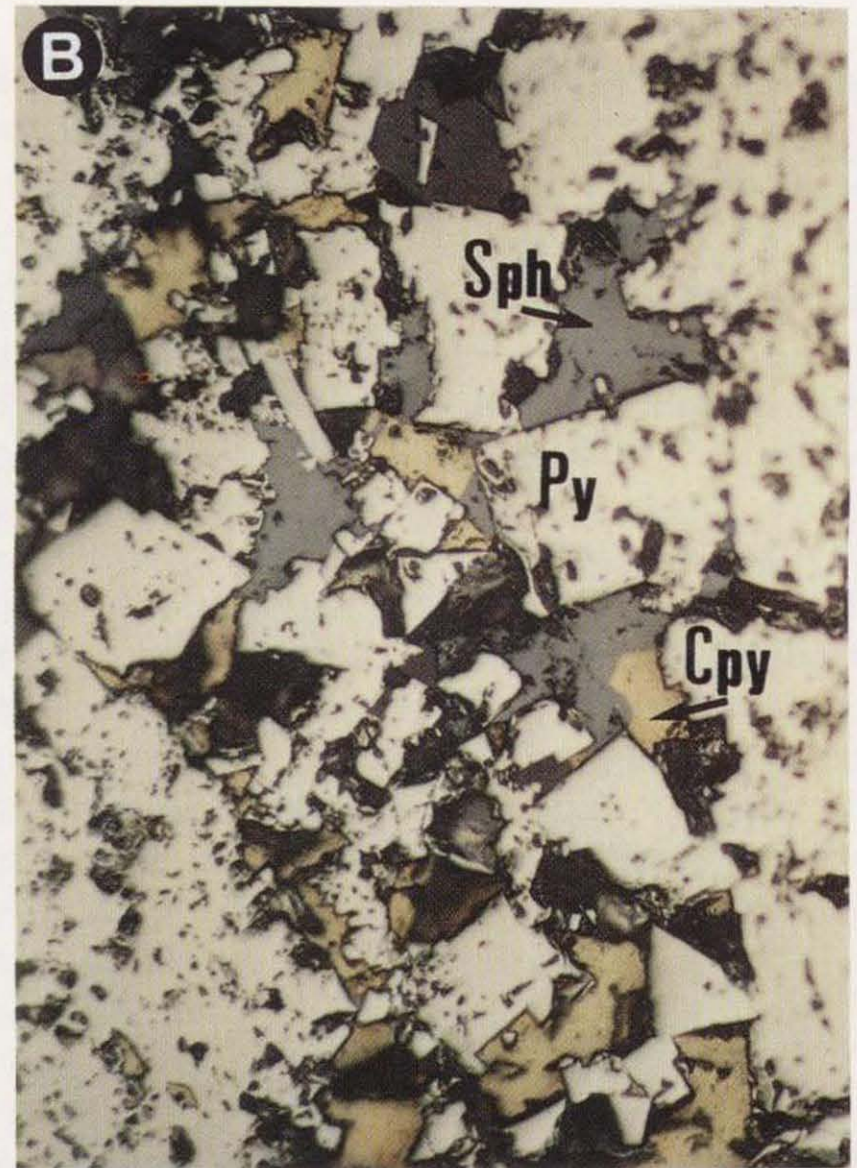
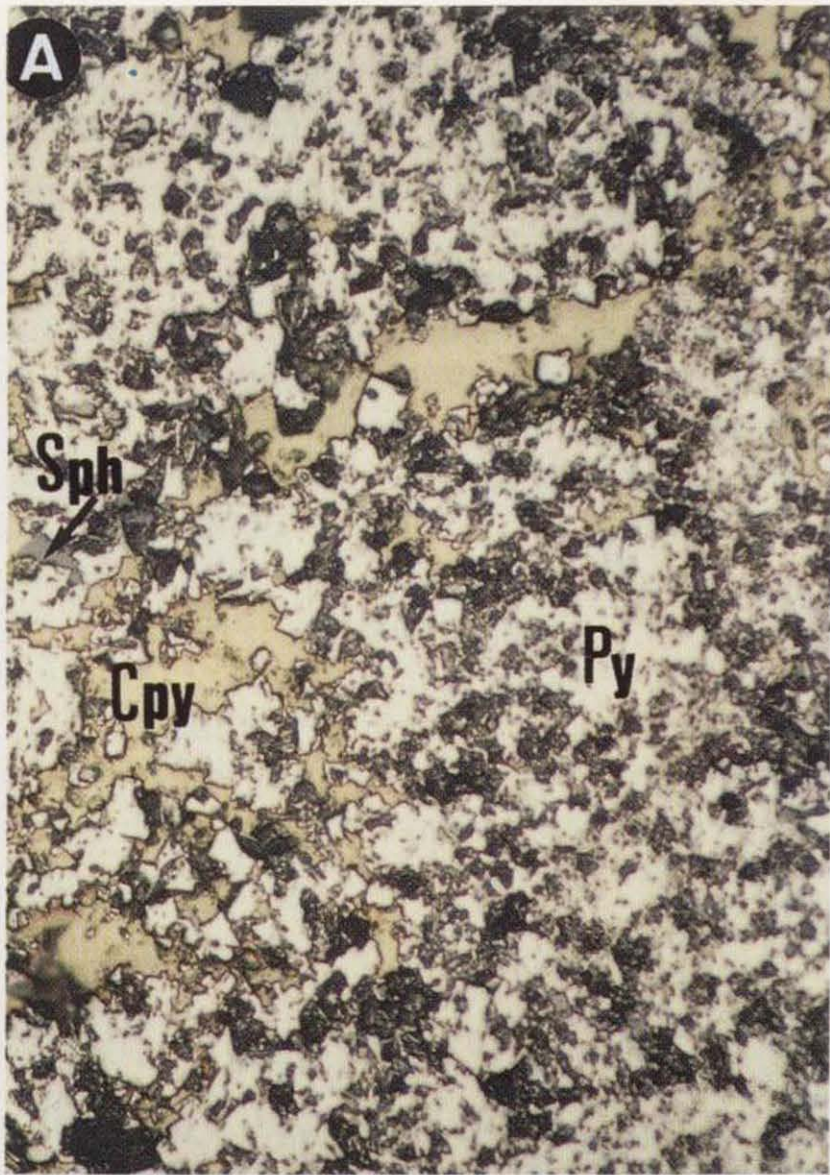


Figura 1.—Fotomicrografías de la mineralización sulfurada de Aznalcóllar. A) Pirita (Py), calcopirita (Cpy) y menor esfalerita (Sph); $\times 60$. B) Calcopirita y esfalerita relleno huecos entre cristales idiomorfos de pirita; $\times 250$.

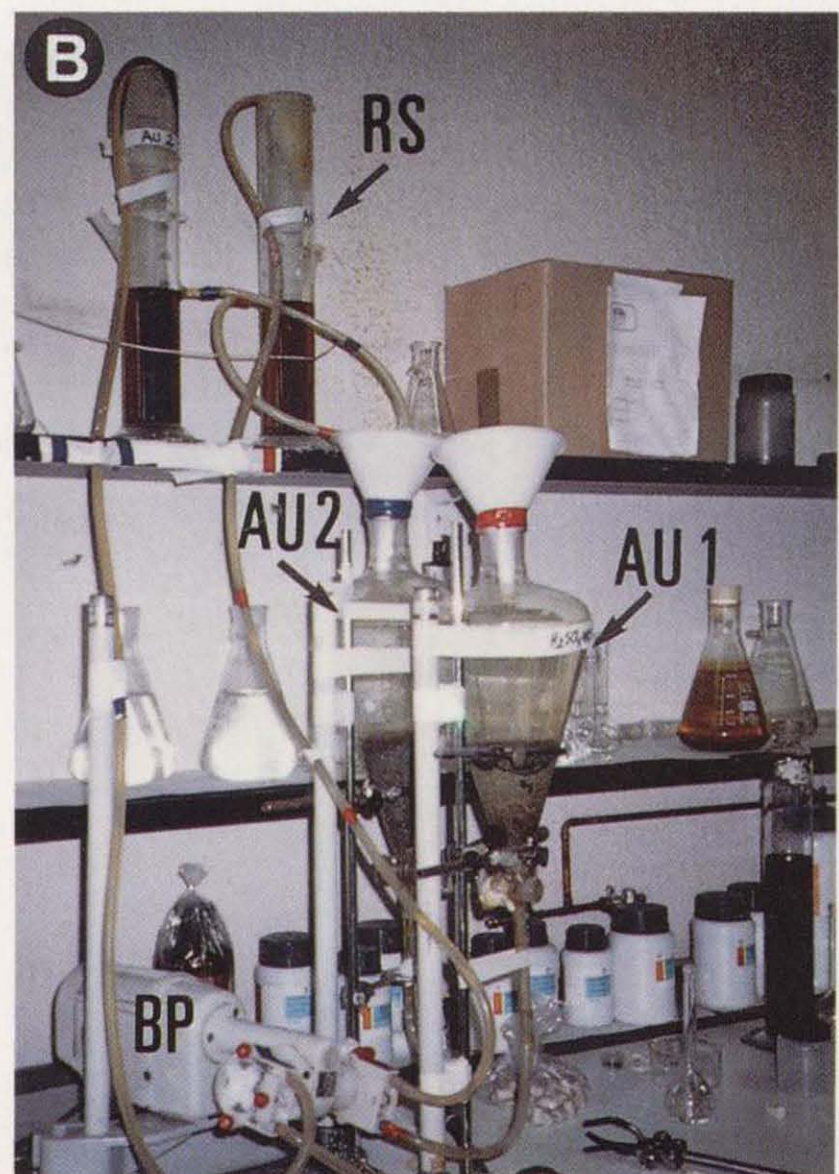
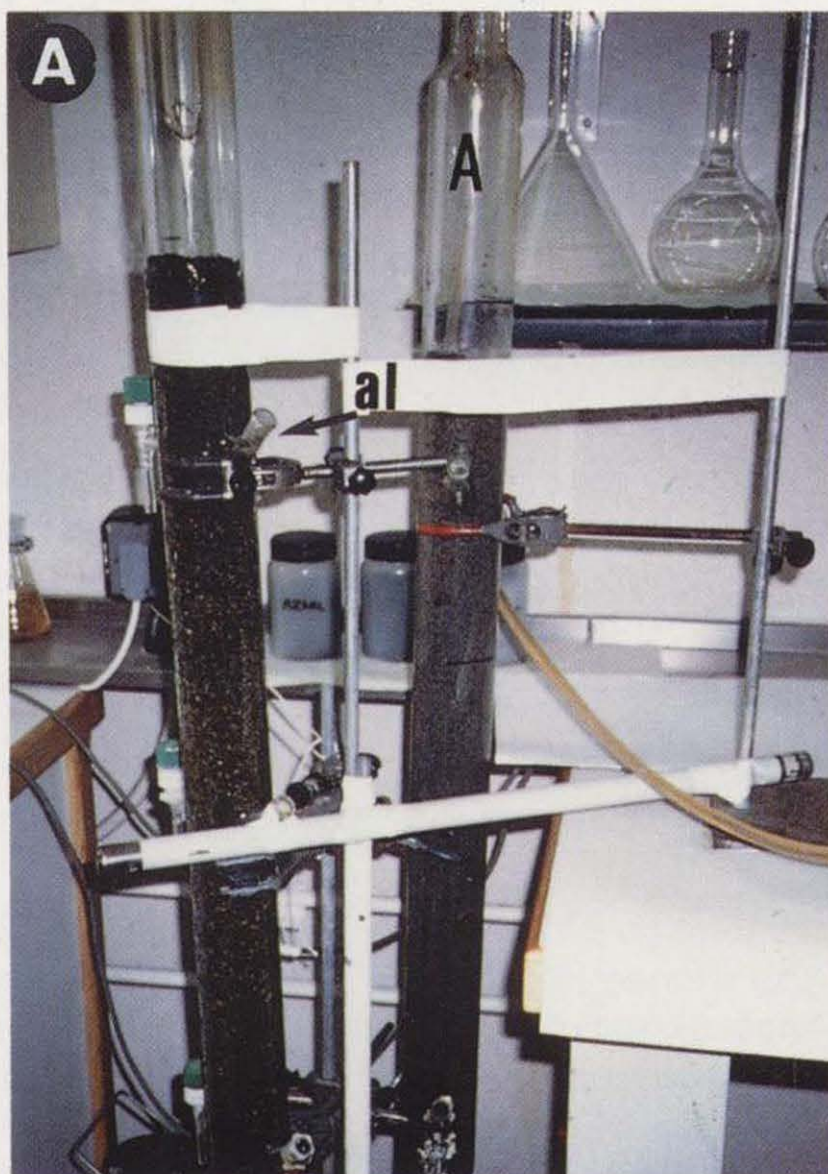


Figura 2.—Pruebas de laboratorio. A) Columna Aznalcóllar (A), aperturas laterales (al). B) Pruebas en embudos de decantación (AU-1 y AU-2), reservorio de solución (RS) de la prueba AU-1, bomba peristáltica (BP).

3. T. FERROOXIDANS — EL MEDIO 9K — CONTROL DEL pH

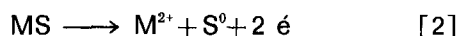
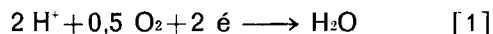
3.1. T. FERROOXIDANS Y EL MEDIO 9 K

Cabe destacar que durante la lixiviación se evitó la utilización del medio nutriente 9 K (o de cualquier otro medio artificial) a fin de inhibir la precipitación de especies minerales refractarias (e. g. jarositas). Se ha observado que la no utilización de este medio no impidió el crecimiento de la población de T. ferrooxidans a niveles que pudiesen ser considerados como perjudiciales para el proceso en términos globales, y que, por el contrario, como se verá en otras secciones, resultó ser una decisión adecuada, ya que no se detectó la presencia de minerales del grupo de la jarosita.

3.2. T. FERROOXIDANS Y EL pH

Se ha observado que el pH aumenta con el tiempo. Este aumento es importante, sobre todo al comienzo (e. g. 2,5 a 3,7 en 14 horas), de hecho, a los tres días de haberse iniciado el proceso el aumento del pH no supera la décima de unidad cada 24 horas. Ante este problema, se decidió controlar y acidular periódicamente la solución (cada 24 horas en las primeras semanas). Este problema fue particularmente importante en los primeros 40 días en la columna A y primeros 65 días en las pruebas AU-1 y AU-2. A partir de ese punto el consumo de ácido fue menor, llegando a ser nulo a partir de los 120 días (pruebas AU-1 y AU-2).

De acuerdo a ELZEKY y ATTIA (9), si al comienzo de la lixiviación las bacterias no están totalmente adaptadas, el pH tiende a subir debido a la reacción de algunos productos de oxidación superficial y/o a reacciones galvánicas:



La reacción catódica [1] consume hidrogeniones, mientras que la reacción anódica [2] genera azufre elemental, en otras palabras, estas reacciones consumen ácido sulfúrico e incrementan el pH de la solución lixivante. Cuando la actividad bacteriana comienza a ser efectiva el pH tiende

a decrecer debido a la oxidación del azufre elemental a ácido sulfúrico:



El pH parece haber sido (entre otros) un factor decisivo en el crecimiento de las poblaciones de T. ferrooxidans. Así, a los 70 días de lixiviación continua en las pruebas AU-1 y AU-2 las poblaciones habían alcanzado valores de $1,30 \times 10^6$ y $4,09 \times 10^6$ microorganismos/cc., respectivamente, lo que muestra que el crecimiento se produjo de una manera óptima (población inicial = 10^5 microorganismos/cc.). En el mismo período, se contaron sólo $8,0 \times 10^5$ microorganismos/cc. en la columna A. Recordemos que en esta última el pH era de 2,5 versus 2,0 en las pruebas AU-1 y AU-2, donde, como se verá a continuación, la extracción de zinc fue máxima.

4. LIXIVIACION DE METALES

4.1. TOMA DE MUESTRAS

Se tomaron muestras de solución cada 5-10 días para ser analizadas por Cu, Zn y Fe mediante espectrometría de plasma ICP. Se intentó igualmente determinar las concentraciones de Pb y Ag en las soluciones; sin embargo, las bajas concentraciones de estos metales impidieron su detección.

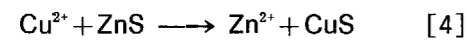
4.2. RESULTADOS

Los principales resultados se muestran a continuación (fig. 3):

	%
1) Extracción de zinc:	
Prueba A	12,65
Prueba AU-1	63,04
Prueba AU-2	59,85
2) Extracción de cobre:	
Prueba A	17,84
Prueba AU-1	13,33
Prueba AU-2	12,99

De estos resultados se desprenden varias apreciaciones:

- 1) La incorporación de HCl al medio lixivante (prueba AU-1) no genera un aumento significativo en la extracción de metales (compárese con prueba AU-2).
- 2) El pH parece ser un factor significativo en lo que respecta a la capacidad extractiva de la solución (compárese pruebas AU-1 y AU-2 versus A); así, a pH menor la extracción se incrementó sustancialmente en el caso del zinc y disminuyó ligeramente en el caso del cobre.
- 3) El fuerte contraste observado para cobre y zinc (baja versus alta lixiviación) en las pruebas AU-1 y AU-2 puede ser explicado en términos de reacciones galvánicas. Investigaciones recientes (10) muestran que el cobre en solución es galvánicamente cementado en presencia de esfalerita, proceso que lleva a una disminución gradual del contenido de cobre en la solución lixivante:



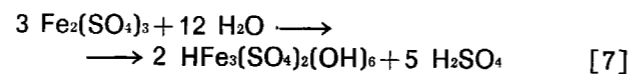
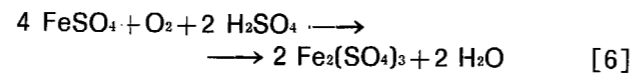
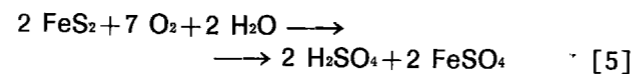
De hecho, la disolución de esfalerita en presencia de otros sulfuros puede ser explicada en función de la electroquímica de esos minerales (10). Entre las diferentes combinaciones binarias posibles para esfalerita (esfalerita-galena, esfalerita-calcopirita, esfalerita-pirita), el par esfalerita-pirita muestra el potencial de combinación más alto, así como una corriente galvánica indicando una actividad electroquímica mayor para la esfalerita en ese par. En este sentido, la lixiviación del zinc sigue el principio galvánico, obteniéndose una máxima extracción cuando se encuentra presente el par esfalerita-pirita. Esto es particularmente relevante a esta investigación, ya que si consideramos que la pirita es largamente el mineral principal de Aznalcóllar, entonces una alta lixiviación del zinc se encontraría asegurada si, además, las condiciones de pH (e.g. 2,0) son las adecuadas. Esto, sumado al hecho de la conducta inversa seguida por el cobre y el zinc (ver reacción [4]), permitiría asegurar una extracción selectiva de este último a partir de una mezcla estándar de sulfuros del mineral de Aznalcóllar.

- 4) Como se pudo apreciar en los resultados de extracción (fig. 3), la lixiviación no se desarrolló de manera continua en el tiempo, sino que períodos de alta extracción fueron seguidos por etapas de mínima o nula lixiviación. Esta situación puede estar reflejando ciclos de actividad bacteriana mínima causada por niveles de toxicidad por metales cada vez mayores. Se puede inferir que, bajo estas circunstancias, una parte de la población de *T. ferrooxidans* lograría una adaptación adecuada a los nuevos niveles de concentración catiónica, multiplicándose, y así iniciando un nuevo ciclo extractivo.

5. EFECTOS DE LA LIXIVIACION SOBRE LA MINERALOGIA INICIAL

5.1. ASPECTOS GENERALES

Como se planteaba en la introducción de este trabajo, uno de los aspectos prioritarios de esta investigación era el estudio de la reacción de la fase mineral sulfurada ante un proceso oxidativo en presencia de una solución bacteriana ácida. Dado que la precipitación de sulfatos férricos o hidróxidos de hierro sobre la fase sulfurada impide el contacto de las bacterias con el sustrato sólido (2, 11), el proceso de disolución disminuye o cesa totalmente. Considerando el carácter principalmente pirítico del mineral de Aznalcóllar, se esperaba que la fase sulfatada principal (aun no utilizando el medio 9 K) estuviese compuesta por algún mineral del grupo de la jarosita (2, 12), y que éste precipitase a partir de reacciones del tipo:



Estas reacciones de oxidación son fuertemente estimuladas por la actividad de bacterias del tipo *T. ferrooxidans* (12). Otro factor importante en la precipitación de sulfatos férricos y/o jarositas durante procesos de lixiviación bacteriana es la utilización del medio nutriente 9 K (2).

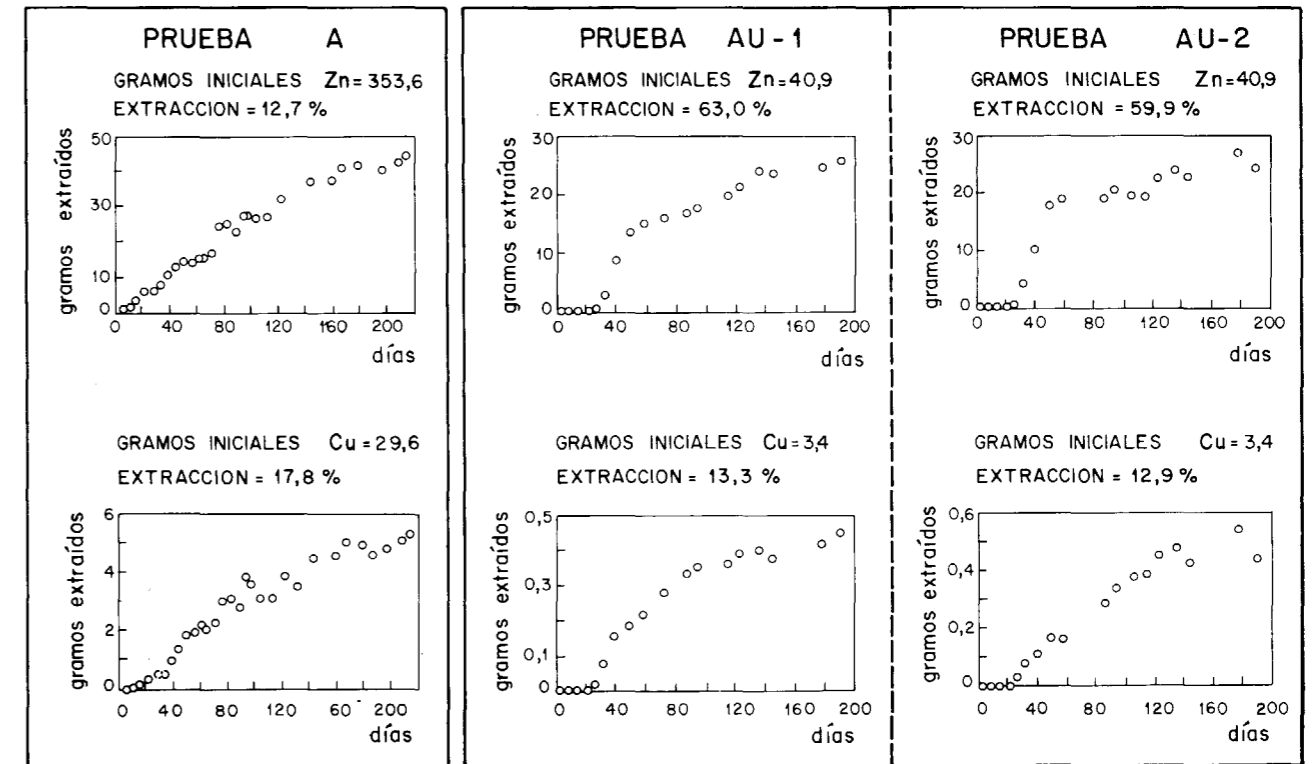


Figura 3.—Resultados de las pruebas de extracción de zinc y cobre (A, AU-1 y AU-2).

5.2. PRECIPITACION DE MINERALES DURANTE LAS PRUEBAS

Dada la complejidad de la mena sujeta a lixiviación, se estimó que, bajo estas condiciones, podrían precipitar un gran número de minerales oxidados (e.g. óxidos, hidróxidos, sulfatos, oxocloruros) de hierro, cobre, plomo y zinc. Ya que la simple inspección al microscopio (óptico o electrónico de barrido: SEM) parecía insuficiente para clasificar el amplio espectro de minerales posibles, se decidió complementar estos estudios con los de difracción de rayos X (DRX). Para ello se utilizó un difractómetro Philips PW 1729 del Departamento de Cristalografía y Mineralogía (UCM). Los difractogramas fueron analizados con el programa POLVO (13), al cual se incorporó una base de datos que incluía los espaciados principales de 276 especies oxidadas y 18 sulfuradas, cuyos valores fueron obtenidos del libro *Powder Diffraction File: Inorganic Phases* (14).

Los resultados del análisis por DRX de los granos de sulfuros atacados mostró dos hechos apa-

rentemente sorprendentes: 1) no se detectó la presencia de minerales del grupo de la jarosita, y 2) el número de especies oxidadas que precipitaron fue relativamente pequeño y no incluía minerales de cobre o plomo.

Las especies detectadas son: gunningita ($\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), una variedad sulfatada hexahidratada de zinc ($\text{ZnSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$), rozenita ($\text{FeSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$), melanterita ($\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$) y goethita ($\text{FeO}(\text{OH})$) (fig. 4).

La ausencia de minerales del grupo de la jarosita se explica, al menos en parte, por la decisión de no utilizar el medio 9 K durante el proceso de lixiviación. Al contener éste potasio y amonio, la formación de jarosita y amoniojarosita se ve favorecida. Otros componentes de este medio, tales como calcio, magnesio y fosfato también favorecen la precipitación de especies minerales nocivas para el proceso, ya que implican la generación de un espectro mayor de minerales que pueden obstruir e «impermeabilizar» la co-

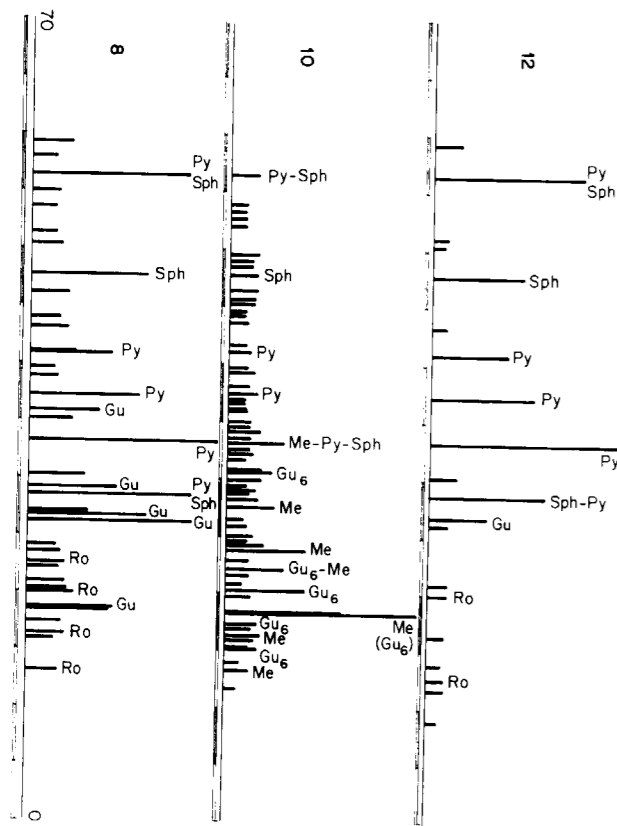
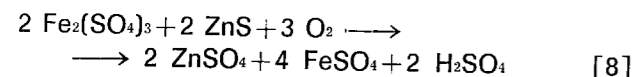


Figura 4.—Diagramas seleccionados del programa POLVO (DRX), muestras 8, 10 y 12. Sólo se han marcado con siglas los peaks principales. Py: pirita; Sph: esfalerita; Gu: gunningita; Gu₆: ZnSO₄ · 6 H₂O; Me: melanterita; Ro: rozenita.

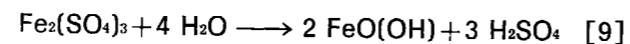
lumna (e. g. yeso), retardando o impidiendo el paso de la solución.

La presencia masiva de gunningita en los precipitados como mineral de neoformación principal no tiene una explicación simple, ya que el sulfato de zinc es una sustancia extraordinariamente soluble. De hecho, el zinc es soluble hasta la altísima concentración de 430 g/l. de agua (15). Bajo un punto de vista estrictamente químico, la oxidación de esfalerita tiene lugar como consecuencia de la formación de sulfato férrico derivado de la oxidación de la pirita (reacciones [5] y [6]):



Esta reacción permitiría explicar en parte la ausencia de sulfato férrico entre los precipitados debido al consumo de éste durante los procesos oxidativos de la esfalerita. Cabe destacar, además, que este proceso también contribuiría a inhibir la precipitación de jarosita por consumo de sulfato férrico (i. e. la reacción [7] se vería inhibida). No obstante, queda por explicar la importante presencia en los precipitados de sulfatos de zinc y sulfatos ferrosos. La respuesta puede encontrarse en la generación de fenómenos de sobresaturación localizados, generados por la evaporación continua de agua de la solución. En este sentido es importante señalar que las muestras estudiadas fueron obtenidas desde las aperturas laterales de control en la columna y de ésta una vez secada para el estudio final. En el caso de las aperturas el fenómeno se explica fácilmente, ya que la tasa de evaporación (y por ende de sobresaturación) en esos sectores era máxima.

En este sentido resulta importante destacar que durante el proceso de lixiviación, en las zonas con fuerte irrigación, el único mineral que precipitó fue goethita (FeO(OH)), un mineral que se forma por la hidrólisis del sulfato férrico si la solución está fuertemente diluida (15), otro proceso que conlleva el consumo de sulfato férrico:



De esta manera, pueden establecerse las condiciones fundamentales bajo las cuales precipitaron los sulfatos e hidróxidos:

- 1) Solución altamente diluida: precipitación de goethita por hidrólisis del sulfato férrico. Esta situación se verifica desde comienzo del proceso (2 a 3 días) en las zonas de la columna donde la irrigación es máxima.
- 2) Solución altamente concentrada (fenómenos de sobresaturación): precipitación de sulfatos de zinc y hierro (e. g. gunningita, rozenita, melanterita). Esta situación se verifica después de varias semanas en zonas de máxima sobresaturación por evaporación de la solución (e. g. aperturas laterales) y una vez cesada la irrigación de la columna.

El estudio mineralógico por microscopía electrónica de barrido se llevó a cabo en el Departamento de Biología Vegetal II de la Facultad de Farmacia (UCM), utilizándose un aparato ISI-SX-

25. Esta técnica resultó de gran importancia para estudiar los aspectos morfológicos y texturales de la fase sulfatada de los precipitados, ya que cristales individuales e irregularidades eran sólo visibles por sobre los 2.000 aumentos, requiriéndose de aumentos de 5.000 y mayores para observar con claridad los detalles de éstos.

La precipitación de sulfatos sobre los sulfuros se ha verificado como apilamientos de cristales (fig. 5 A-B), aglomerados pseudorregulares sobre superficies cristalinas (fig. 5 C-D) o como superficies («costras») amorfas (fig. 5 E-F).

Un fenómeno interesante ha sido observado en las superficies sulfatadas: «túneles» o «cavernas» que parecen comunicar el exterior con la superficie sulfurada bajo ataque (fig. 6 A-C). Esto implicaría que la difusión no fue el único mecanismo que permitió la lixiviación de cationes a través de la superficie sulfatada, sino que habría existido una comunicación directa entre la solución y el sustrato sulfurado. Cabe preguntarse si estas texturas no son, en realidad, sino el resultado de ataque bacteriano directo. De hecho, si *T. ferrooxidans* juega un rol decisivo en la formación de minerales sulfatados (12), entonces estas estructuras cavernosas (fig. 6 A-C) pueden ser en consecuencia el resultado directo de la actividad bacteriana.

Un tipo curioso de actividad biológica fue detectado en estrecha relación espacial con las costras de goethita. Sobre éstas se detectó la presencia de hongos, probablemente del grupo *Fungi imperfecti* (fig. 6 D-F). De acuerdo a ROSSI (2), varios hongos de este grupo (e. g. *Pullularia pullulans*, *Rhodotorula glutinis*, *Rhodotorula rubra*) parecen ser compañeros habituales de *T. ferrooxidans*.

6. CONCLUSIONES

Los resultados de esta investigación pueden ser agrupados en tres apartados distintos: biológicos, químicos y mineralógicos. Aunque el énfasis de esta investigación ha estado desde su inicio en los aspectos mineralógicos de la biolixiviación de minerales de Aznalcóllar, resulta imposible no referirse a los dos primeros.

6.1. ASPECTOS BIOLÓGICOS

- 1) Partiendo del principio de que si en ambientes naturales favorables *T. ferrooxidans* se desarrolla normalmente sin requerimientos especiales, el medio 9 K fue desechado como nutriente durante las pruebas de biolixiviación. La ausencia del medio 9 K no impidió de manera detectable el mantenimiento y crecimiento de la población de *T. ferrooxidans*.
- 2) Altas tasas de lixiviación de metales parecen, en cambio, haber resultado en decrecimientos importantes de la población de *T. ferrooxidans* (mortandad masiva por incremento rápido de la concentración de metales en la solución?); no obstante, estos períodos de «aparente» inactividad químico-biológica siempre estuvieron seguidos por rápidos incrementos en la extracción de metales (particularmente zinc), de lo que se puede conjeturar que algunos individuos con mayor «adaptabilidad» a medios progresivamente más tóxicos, sobrevivieron y se multiplicaron manteniendo el proceso de lixiviación.
- 3) Aun cuando el material tratado fue previamente esterilizado, dentro de la columna A se desarrollaron poblaciones de hongos restringidas espacialmente a sectores donde había precipitado goethita.

6.2. ASPECTOS QUÍMICOS

- 1) El pH es un factor que varía considerablemente durante el proceso, especialmente durante el comienzo del mismo; una acidulación periódica (cada 24 horas) con ácido sulfúrico diluido resulta indispensable para evitar subidas excesivas del pH que inhiban o impidan totalmente la actividad de *T. ferrooxidans*; a partir de unas nueve semanas las subidas del pH se hacen más pequeñas, llegando a ser nulas hacia unas 17 semanas.
- 2) El pH parece ser una variable de primera importancia en lo que a extracción de zinc se refiere: a tiempos equivalentes las pruebas realizadas a pH=2,0 (AU-1 y AU-2) fueron 4-5 veces más eficientes que la realizada a pH=2,5 (prueba A).

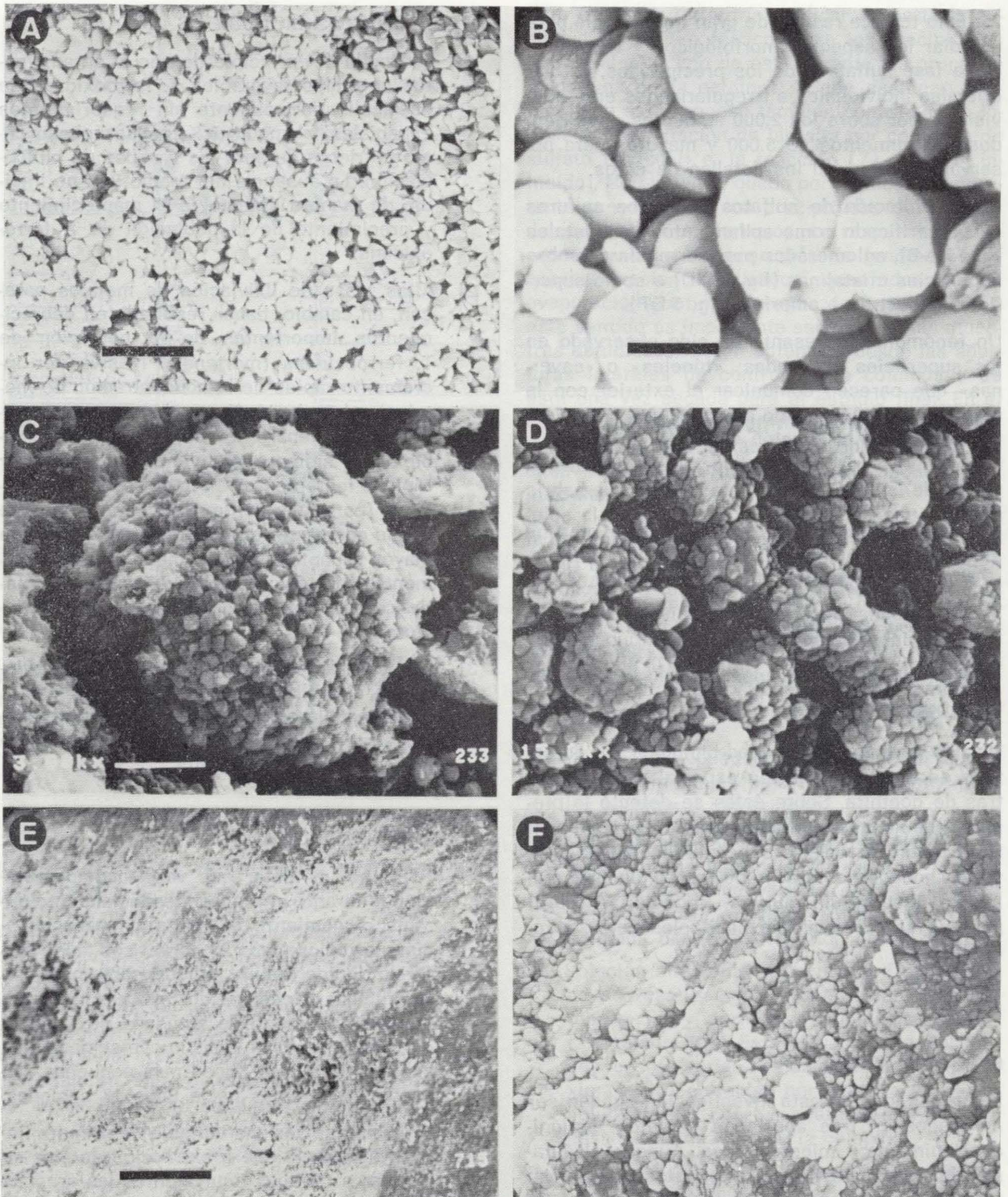


Figura 5.—Fotomicrografías al SEM: precipitación de sulfatos sobre sulfuros. A) Apilamiento de cristales. Prueba A, escala: 10 μm . B) Detalle de la anterior, escala: 1,3 μm . C) Aglomerados pseudoregulares sobre superficies cristalinas (cubo de pirita?). Prueba AU-1, escala: 6,6 μm . D) Detalle de la anterior, escala: 1,3 μm . E) Costras amorfas. Prueba A, escala: 100 μm . F) Detalle de la anterior, escala: 4 μm .

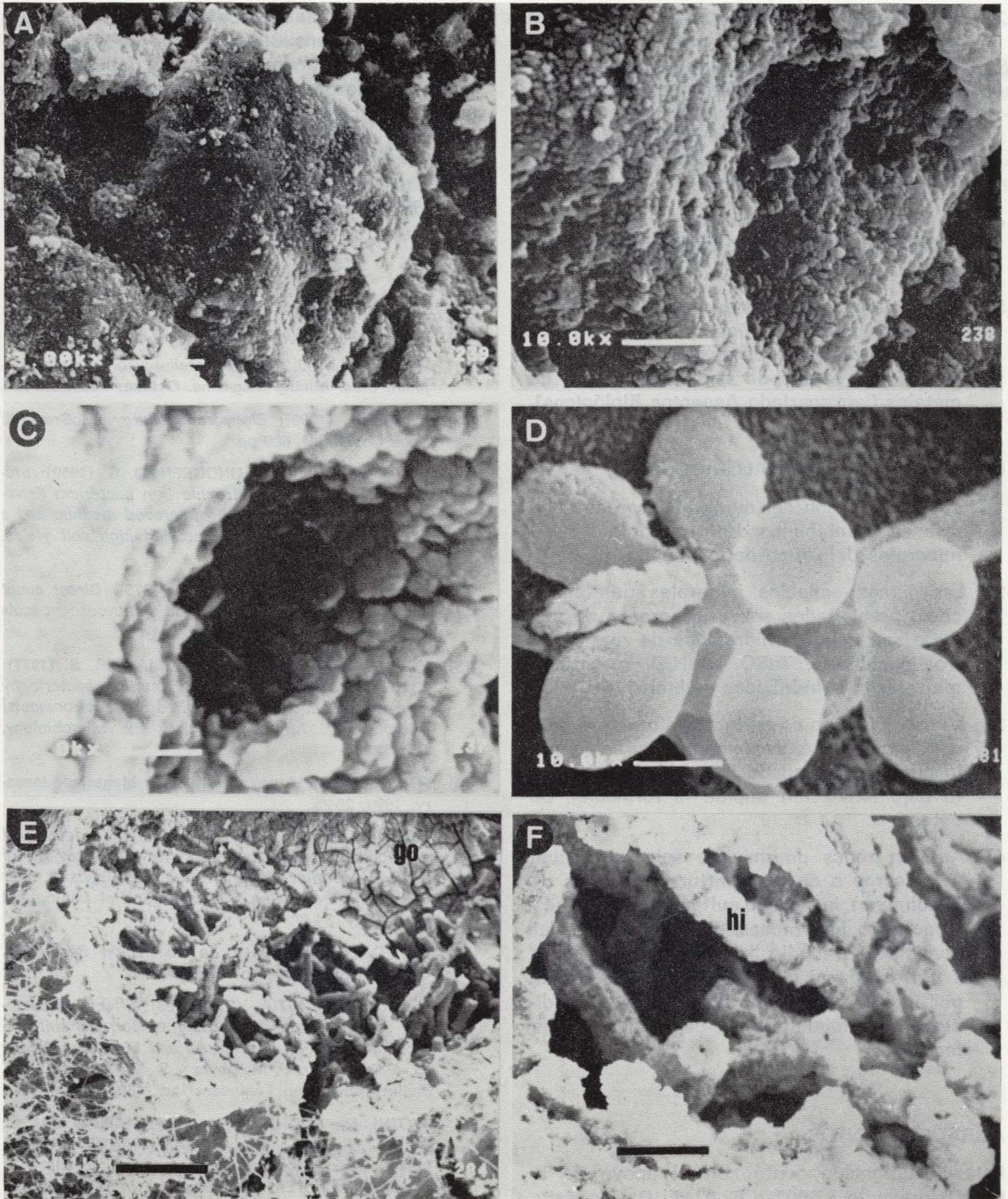


Figura 6.—Fotomicrografías al SEM: actividad química y biológica. A) Estructuras cavernosas en pirita. Prueba AU-1, escala: 6,6 μm . B) Detalle de la anterior, escala: 2 μm . C) Detalle de la anterior, escala: 0,7 μm . D) Conidios (esporas asexuales) de Fungi imperfecti. Prueba A, escala: 2 μm . E) Micelio de Fungi imperfecti sobre goethita (go). Prueba A, escala: 100 μm . F) Detalle de la anterior, hifas (hi), escala: 20 μm .

- 3) La presencia del par esfalerita-pirita genera condiciones galvánicas que hacen que el proceso sea altamente eficiente en lo que a extracción de zinc se refiere; por otra parte, se observó que a mayor extracción de zinc se verifica una menor de cobre, lo que permitiría pensar que una extracción de zinc de forma selectiva podría ser viable.
- 4) La adición de ácido clorhídrico al medio lixiviante (prueba AU-1) no muestra una mayor eficacia en extracción de metales.
- 5) La extracción de metales no es ascendente en forma continua, sino que marcada por una serie de periodos de no extracción seguidos por etapas de rápida lixiviación de metales (ver apartado Aspectos Biológicos).

6.3. ASPECTOS MINERALOGICOS

- 1) La no utilización del medio 9 K parece decisiva en la inhibición de la precipitación de minerales del grupo de la jarosita.
- 2) Las únicas especies minerales detectadas como precipitados sobre los granos de sulfuros son sulfatos hidratados de zinc y hierro: gunningita, $ZnSO_4 \cdot 6 H_2O$, rozenita y melanterita, e hidróxidos de hierro: goethita.
- 3) La precipitación de sulfatos sólo ocurre bajo condiciones de extrema sobresaturación, por lo cual una adecuada irrigación del sustrato bajo lixiviación impide la formación de éstos.
- 4) Aun en zonas de máxima sobresaturación (e.g. cerca o en las aperturas laterales de la columna), la capa de sulfatos presenta perforaciones cavernosas que parecen haber conectado el medio lixiviante (y por ende a *T. ferrooxidans*) con la superficie sulfurada, por lo cual, aun bajo estas extremas condiciones, el ataque químico-bacteriano resulta factible.

AGRADECIMIENTOS

Esta investigación contó con el apoyo de la CICYT, proyecto BT-0024-C02-02. El Dr. H. Matu-rana (Universidad de La Serena, Chile) colaboró estrechamente con este grupo durante el inicio

de esta investigación, cediendo además la cepa de *T. ferrooxidans* utilizada durante este trabajo. El Dr. J. Oyarzun gestionó y facilitó la estancia de uno de los investigadores del proyecto en la Universidad de La Serena para su entrenamiento en técnicas de biolixiviación. Colaboraron también con investigadores del proyecto las Dras. P. Cubas, C. Pardo (microscopía SEM) y C. de la Rosa (microscopía de epifluorescencia) (Facultad de Farmacia, UCM).

REFERENCIAS

- (1) GRAY, Ph. M. J. (1984): *Metallurgy of complex sulphide ores*. Mining Magazine, October 1984, 315-324.
- (2) ROSSI, G. (1990): *Biohydrometallurgy*. McGraw-Hill Book Co. GmbH, 609 pp.
- (3) SIVERMAN, M. P., y LUNDGREN, D. G. (1959): *Studies on the chemoautotrophic iron bacterium Ferrobacillus ferrooxidans*. I. An improved medium and a harvesting procedure for securing high cell yields. J. Bacteriol., 77: 642.
- (4) DALEY, R. J., y HOBBIE, J. E. (1975): *Direct count of aquatic bacteria by a modified epifluorescent technique*. Limnol. Oceanogr., 21: 141-145.
- (5) HOBBIE, J. E.; DALEY, R. J., y JASPER, S. (1977): *Use of nuclepore filters for counting bacteria by fluorescence microscopy*. Applied and Environmental Microbiology. American Society for Microbiology, 1225-1228.
- (6) FOX, K. (1990): *Aznalcollar*. Mining Magazine, January, 1990, 20-25.
- (7) SIERRA, J. (1990): *The massive sulphide deposit of Aznalcollar, Spain, Iberian Pyrite Belt: review of geology and mineralogy*. En: *Sulphide Deposits, their Origin and Processing*. The Institution of Mining and Metallurgy, 34-47.
- (8) CORFO (1986): *Manual de Lixiviación Bacteriana*. CORFO, Chile, Santiago, 62 pp.
- (9) ELZEKY, M., y ATTIA, Y. A. (1989): *Effects of bacterial adaptation on bioleaching of ferrous sulfides*. En: *Biotechnology in Minerals and Metal Processing* (B. J. Schneider, F. M. Doyle y S. K. Kawatra, Eds.). Society of Mining Engineers Inc., 139-149.
- (10) JYOTHI, N.; SUDHA, K. N.; BRAHMAPRAKASH, G. P.; NATARAJAN, K. A., y RAMANANDA RAO, G. (1989): *Electrochemical aspects of bioleaching of mixed sulfides*. En: *Biotechnology in Minerals and Metal Processing* (B. J. Schneider, F. M. Doyle y S. K. Kuwatra, Eds.). Society of Mining Engineers Inc., 9-16.

- (11) HILTUNEN, P.; VUORINEN, A.; REHTIJARVI, P., y TUOVINEN, O. H. (1981): *Bacterial pyrite oxidation: release of iron and scanning electron microscopic observations*. Hydrometallurgy, 7: 147-157.
- (12) IVARSON, K. C. (1973): *Microbiological formation of basic ferric sulfates*. Can. J. Soil Sci., 53: 315-323.
- (13) MARTIN RAMOS, J. D. (1989): *POLVO: Un Programa para la obtención e interpretación de diagramas de*

difracción de Rayos X por el Método de Polvo. Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, 24 pp.

- (14) McCLUNE, W. F. (Ed.) (1987): *Powder Diffraction File, Inorganic Phases, Alphabetical Index (Chemical and Mineral Name)*. International Centre for Diffraction Data, USA, 663 pp.
- (15) BLANCHARD, R. (1968): *Interpretation of leached outcrops*. Nevada Bureau of Mines, Bulletin 66, 196 pp.

Original recibido: Octubre de 1991.
Original aceptado: Noviembre de 1991.