

Meatzeko drenatze azidoa: Geokimikaren eta mineralogiaren ikuspegiak

María Jesús Irabien

Mineralogia eta Petrologia Saila
Zientzia eta Teknologia Fakultatea/Euskal Herriko Unibertsitatea
644 P.K. 48080 BILBO

1. SARRERA

1998an, Aznarcolarreko meatokietako basa-putzuaren apurketak Doñana Parkea urpetu zuen olatu kutsakor handi bat eragin zuen, gizarteari baliabide naturalen ustiapenaren arriskuak oroitaraziz. Baina meataritzak eragindako ingurumen-kalteak ez da arazo berria eta errealitate horren lekukoak dira duela 2.000 urte erromatarrek induskatu zituzten meazuloak eta garai hartan mineralen tratamenduaren erruz kutsatutako lurzorua. Alde batetik, ez dago ukatzerik meatzeko lanek kalte zuzenak eragiten dituztela ustiatutako lurretan. Izan ere, kalkulatu da 1975-2000 urte bitartean 37.000 m²-ko aldea (Lurreko azalera osoaren %0,2a) landu dela gure planetaren aberastasun minerala ustiatzeko [1]. Ingurumen-lege berriek meatzeko aldean berriztapena sustatu dute, utzitako lursailentzako irtenbide desberdinak bilatuz: zenbait kasutan industria-hondakinak biltegiratzeko erabili diren bitartean, besteetan parke natural bilakatu dira. Substratu fisikoaren suntsiduraz gain, mineralen erazteak eta ondorengo prestaketak dira mota desberdinetako hondakin kutsakorren sortzearen erantzule: solidoak (besteak beste meategietako hondakindegietan metatzen diren substantziak, balio ekonomikorik ez dutenak), likidoak (metaletan kutsatutako urak) eta gasak (mineralen metalurgiako tratamenduaren bidez edota ikatzaren errektuzaren bidez sortuak). Arazo honen larritasunaz jabetzeko, aipatzekoa da A.E.B.-etako meatzeko lanek hango ibaietako 17.000 km baino gehiago kaltetu dituztela. Herrialde horretan meatzeko enpresek urtero 300 milioi euro baino gehiago gastatzen dituzte isurki likidoak eta solidoak garbitzeko, baina eginko aurreikuspenen arabera gutxienez 6.000 milioi euro inbertitu beharko lituzkete arazoa konpontzeko.

Sulfuroen alterazioak sorturiko drenatze azidoa da gaur egun meataritzarekin harremanetan dauden ingurumen-arazo larrienetariko bat.

Mineral hauek oxigenorik gabeko konposatuak direnez, sufrez eta metal batez edo gehiagoz osaturik, ingurumen oxidatzailean oso erraz aldatzen dira aire eta uraren ekintzagatik. Prozesu geokimiko hauek, arroken osaera mineralogikoa aldatzeaz gain, eragin handia izan dezakete sulfuro-hobiak edota sulfuroen ustiapenak sortutako hondakinak zeharkatzen dituzten ur-korronteetan: uretako kolorea aldatu, metalen eta sulfatoen kontzentrazioak handiagotu, eroankortasun elektrikoa igo (ur normalena baino 100 aldiz handiagoa izatera hel daiteke) eta pH-a jaitsi egiten dira. Alterazio-prozesuei bidea ematen dien mekanismoaren arabera, bi drenatze azido mota bereiz daitezke:

- a) Higadurak, hots, atmosferako eragileen ekintza suntsikor iraunkorrrak sulfuro-hobiak azalerazten dituelarik, mineral hauek airearekin eta urarekin kontaktuan jartzen dira guztiz naturala den era batez. Izan ere, irizpide garrantzitsutzat hartu izan dira drenatze azidoa jasaten duten ur-korronteetan eta aldameneko arroketan ikusten diren koloratze bereizgarriak (gorrizka-horixka) mineral-hobi berrien prospekzioan, erromatarren garaitik, sulfuro metalikoak egotearen seinale ez-zuzenak baitira. Prozesu hau adierazteko ARD siglak erabili ohi dira («acid rock drainage» = arroken drenatze azidoa).
- b) Meatze-eskualdeetan lehen lurperaturik zeuden sulfuroak babesik gabe geratzen dira aire zabaleko meategietan, lurpeko meazuloetan, garbiketeta- eta lixibiazio-metaketetan eta putzuetan, hondakindegietan, e.a... Kasu honetan gizakien ekintzen laguntzaz bizkortutako prozesu bat dugu, AMD izeneko («acid mine drainage» = meatzeko drenatze azidoa).

2. MEATZEKO DRENATZE AZIDOA (AMD)

Lehen esan den bezala, gaur egun mineralen erauzketak eta prozesamenduak toneladaka hondakin ekoizten dituzte urtero. Metal-meategi arrunt gehienetan, landutako arroka-bolumen osoaren %40a inguru baztertu ohi da zuzenean ustiategi-frontean bertan, %50a ehoketa-prozesuan zehar galtzen den bitartean [2]. Honi gehitu beharrekoa da metalurgiako eraldaketa atmosferara erraustu moduan askatzen dena (%2a inguru). Beraz, ateratako hasierako bolumenaren %2a baino ez da bilakatzen balio ekonomikodun produktu. Baztertutako gaiak hobitik gertu biltegitratzen dira (sarritan aire zabalean), eta hauetako batzuk ingurune oxidatzailean oso erreaktiboak diren sulfurotan aberatsak dira. Baina meatze-hondar guztiek ez dute drenatze azidoa garatzeko erraztasun bera. Hondakindegien arriskugarritasunean eragina duten faktore nagusiak hurrengo hauek dira [3]:

1. *Hondakinen ezaugarri mineralogikoak eta geokimikoak.* Pirita (FeS_2 , sulfurorik ugariena) eta pirrotita (Fe_{1-x}S) dira AMD-ren erantzule nagusiak, mineral bi hauen oxidazioari lotuta dagoelako prozesu honetan sortzen den azidotasunaren %99a baino gehiago [5]. Azken urte hauetan eskala mikroskopikoan eginiko ikertetek egiaztatu dute kristal-sarearen perfekzioak eragin handia daukala mineralen errektibotasunean [5]. Pirrotita pirita baino errektiboagoa da bere burdina-eskasia bereizgarriagatik (Fe_{1-x}S formulak berak adierazita), hau da, kristal-egituran aldaketa fisiko-kimikoak hasteko hutsune (akats) egokiak izateagatik. Hondarren granulometria oso garrantzitsua da era berean, sulfurozko pikorren tamaina txikitzen den neurrian azalera errektibo aske handitu egiten delako, eta honekin batera oxidazioa garatzeko aukera ere handitzen da. Hau dela-eta, normalean hondakin solido handiak biltegitratzen diren aldeetan baino alterazioa arinagoa garatzen da basa-putzuetan, non pikor fineko gaiak metatzen diren. Hala ere, material hauen kudeaketak abantaila handi bat dauka: lodiak baino errazago trinkotzen dira, eta behin konprimatuz gero, nahiko iragazkaitzak izaten dira. Beraz, ez dute oxigenoa eta ura barrurantz sartzen uzten, AMD-aren aurrerapena geldiaraziz. Antzeko jokabide dute zenbait hondakindegitan tartekaturik azaltzen diren «hardpan» edo «ferrikreta» izeneko geruza gogortuek. Burdina oxidoz osatutako nahasketak hauek aurkitzen dira maiz osaera desberdineko hondakinen arteko mugetan.

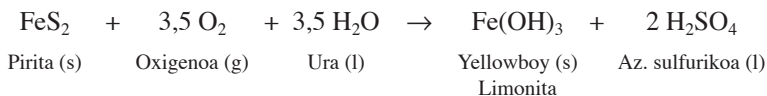
Azkenik azpimarratu behar da gangaren osaera kimikoa oso garrantzitsua dela drenatze-azidoaren bilakaera aurreikusteko ordua, balio ekonomikorik ez izateagatik baztertuak gertatu diren zenbait mineral (batez ere karbonatoak) ur azidoetako pH-aren jaitsiera geldiarazteko gai direlako.

2. *Klima.* Euri- eta tenperatura-gorabeherak uraren ugaritasuna mugatzen dute. Latitude baxuetako klima tropikaletako gehiegizko euriek soluzioen diluzioa faboratzen dute (sulfuroen alterazioa oztopatuz), eta latitude altuetako tenperatura baxuek erreakzio mineralogikoen zinetika geldiarazten dute. Beraz, klima mediterraniarrean gertatzen dira drenatze azidoaren garapenerako baldintza egokienak.

3. *Hondakindegia ezaugarriak (forma, bolumena, pisua, maila freatikoa kokapena, e.a.).* Orokorrean esan daiteke metaketaren sakonera handitzen doan neurrian zirrikitueta aireko oxigeno kopurua jaitzen doala. Baina, bestalde, aipatu beharrekoa da piritaren eta pirrotitaren oxidazioa prozesu exotermikoa dela, eta pilaketaren barruko aldean tenperatura 65°C -ra irits daitekeela. Tenperaturen arteko alde hauek oxigenoa barrura eraman dezaketen aire-fluxu konbektiboak sor ditzakete; fluxu hauek gainazaletik nahiko urrun dauden sulfuroen oxidazioa errazten dute [2].

3. MEATZEKO DRENATZE AZIDOAREN GEOKIMIKAREN IKUSPEGIAK

Sulfuroen deskonposizioa hidratazioaren, hidrolisiaren eta oxidazioaren bitartez (mikrobioen katalisi-eraginaren laguntzaz) burutzen den oso prozesu biogeokimiko konplexua da. Ideia orokor bat izan dezagun, aldaketa kimiko hauek guztiak erreazio bakar batean labur daitezke:

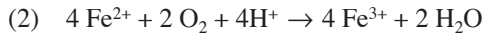


Pirita (sulfurorik ugariena) osatzen duten sufrea eta burdina ferrosoa oxidatzen direlarik, azido sulfurikoa (uretako pH-aren jaitsieraren erantzulea) eta Fe oxi-hidroxidoez osatutako nahasketa disolbaezina sortzen dituzte. Burdinan oso aberatsa den gai hauspeatu honi «yellowboy» edo «limonita» deritzo bere kolore bereizgarriengatik (horia-laranja). Baina piritaren oxidazioa modu sakonago batez aztertzen bada, lau aldi nagusi bereiz daitezke [2, 3, 5]:



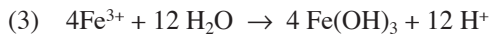
Piritaren disoluzioa hasten da mineral honek aireko oxigenoarekin eta urarekin errektionatzen duenean. Erreakzio honen ondorioz askatutako sulfatoak, Fe^{2+} eta protoiak disoluziora sartzen direlarik, urak metaletan kutsatzen dira eta pH-a jaitsi egiten da. Lehenengo urrats honetan alboko arroketako eta uretako jatorrizko kolorea ez da aldatzen, sortutako substantzia hauek koloreak direlako. Azidotasunaren igoerari dagokionez, oso garrantzitsua da sulfuroak inguratzen dituzten arroken osaeraren eragina, mineral batzuk (batez ere karbonatoak) gai izan daitezkeelako uretako pH-aren jaitsiera neurri handi batean moteltzeko. Hau dela-eta, zirrikituetan harrapatu-rik geratu diren uretako azidotasuna neurtzen denean, sarritan lortutako baliok ez dira oso baxuak izaten ($\text{pH} > 4,5$).

Alterazioaren hasierako fase hau abiotikotzat hartu izan da betidanik, inguruko baldintza geokimikoak oraindik ez direlako egokiak katalizatzaile moduan jokatzen duten bakterio azidofiloak bizitzeko. Hala eta guztiz ere, zentzuzkoa da hau bezalako sistema natural konplexuetan erreazio fisiko-kimiko guztiak eskala mikroskopikoan hasiko direla pentsatzea. Beraz, baliteke sulfurozko pikorren azalean azidotasun handiko oso gune txikiak agertzea ($\text{pH} < 3$, orokorra altuagoa bada ere), non lehen aipatutako bakterioak ondo gara daitezkeen [6]. Horregatik, substantzia bakterizidoen erabilera ere lagungarria gerta daiteke hasierako une honetan AMD-ari aurre egiteko.

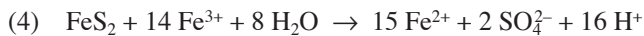


Fe^{2+} -ren oxidazio abiotikoa (Fe^{3+} bihurtzeko) nahiko prozesu arina da uretako $\text{pH} > 4$ mantentzen den bitartean. Muga honetatik behera, aldiz, oso geldoa da prozesua. Uretako azidotasuna handitzen doan neurrian bakterio azidofiloen garrantzia nagusitzen doa, *Thiobacillus thiooxidans*, *T. ferroxidans*, *T. Thioparus* eta *Leptospirillum ferrooxidans* bezalako organismoak erreazio tasa milioi bat aldiz handiago egitera hel baitaitezke. Erreakzioak protoiak kontsumitzen baditu ere (pH -aren jaitsiera motelduz), burdinaren balentzia-aldaketa honek AMD-a garatzeko aukerak baldintzatzen ditu neurri handi batean, sortutako Fe^{3+} piritaren ondorengo oxidazioaren elektroihartzailea (elementu oxidatzailea) baita.

Ikusi dugunez, lehenengo bialdi hauetan oxigenoaren parte-hartzea behar-beharrezkoa da piritaren alterazioa gerta dadin. Hau dela-eta, nahiko estrategia eraginkorra izaten da sulfurodun hondakinak airetik eta uretatik isolaturik mantentzea, AMD-aren garapena geldiarazteko hasierako faseetan. Gainera prozedura honek bakterioen ekintza kontrolpean mantentzen du, oxigenoak eta urak erreazioak katalizatzen dituzten bakterioei elikagaien garraio-mekanismoa ematen dietelako.

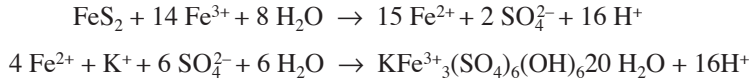


Erreakzio honen bitartez disoluzioan dauden ioi ferrikoak hidrolizatu egiten direlarik, protoiak askatzen dira eta uretako azidotasuna handiagotu egiten da. Baina lortutako produktuak desberdinak dira inguruko pH -aren arabera. Parametro honen balioak oso txikiak direnean ($\text{pH} < 3,5$), ez dago fase solidoa hauspetzerik eta burdina ferrikoa disoluzioan gelditzen da. Uretako $\text{pH} > 3,5$ denean aldiz, Fe-oxihidroxidoez osatutako prezipitatu bat eratzen da («yellowboy» edo «limonita» delakoa). Gai honek kolore laranja-horiatz tintatzen ditu AMD-a pairatzen duten ur-korronteak eta arroak.

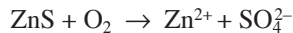


Honela piritak jarraitzen du oxidazio prozesua pairatzen, aurreko faseetan sortutako burdina ferrikoarekin erreazionatzean, oxigeno libre beharrik izan barik. Une honetatik aurrera alterazioa azkar garatuko da, pirita edota disoluzioan dagoen Fe^{3+} agortu arte. Berez elikatzen den mekanismoa denez, azkenengo fase honetan askoz ere zailagoa da AMD-ari aurre egiteko neurri eraginkorrak sortzea.

Aipatutako erreazio hauek guztiak piritaren oxidazioa era orokor batez adierazteko erabil daitezke, baina alterazio-mekanismoak aldatzen dira leku batetik bestera, inguruko baldintzen arabera. Hona hemen produktu desberdinak ekoizten diren beste kasu bat:



Ikerketa gehienak piritaren oxidazioan aritzen dira, hobi gehienetan mineralik ugariena delako pirita. Beste sulfuroekin eginiko lanek egiaztatu dute aldatzeko orduan desberdintasun garrantzitsu bat dagoela MS_2 formuladunen (pirita bezalakoan eta FeS_2 -aren) eta MS motakoan artean (esfalerita ZnS , galena PbS ...): lehenengoek normalean protoiak askatzen dituzte zuzenean eta azkenengoek ez [8]. Adibide gisa esfaleritaren disoluzioa aipa daiteke:



Nahiz eta geroko hidrolisi erreazioek protoiak askatu disoluziora, kasu honetan uretako pH-aren jaitiera murriztagoa da piritaren oxidazioak eragindakoarekin erkatuz.

Burdinaz gain, sulfuro askok izaki bizidunentzat oso toxikoak diren beste zenbait elementu izaten dituzte (Zn, Pb, Cu, As, Cd...). Baina sulfuroen disoluzioan parte hartzen duten mikroorganismo katalizatzaileek (bakterio azidofiloe) elementu hauekiko jasankorrak izateko genetikoki kodifikatutako mekanismoak dituzte [9]. Adibidez Galeseko hobietan egindako ikerketa batek frogatu du As, Mo, Ag, Sn, Sb, Hg, Ba, Tl eta Pb oxidatutako mineralez osatutako metaketa solidoetan kontzentratzen direla [10]. Mn, Co, Ni, Cu, Zn eta Cd, ostera, uretan gelditzen dira.

4. MINERALOGIAREN IKUSPEGIAK

AMD-aren ingurumen-ondorioak aurreikusteko eta kontrol-estrategia eraginkorrak finkatzeko lehendabizi beharrezkoa da mineralogiako azterketa sakonak egitea [11]. Orokorrean hiru substantzia mota aztertu behar dira: oxidazioa jasaten duten mineralak (mineral primarioak), alterazioko produktuak (mineral sekundarioak) eta prozesu honetan zehar sortzen den azidotasuna neutraliza dezaketen mineralak.

4.1. Mineral primarioak

Ehundaka sulfuro natural desberdin ezagutzen badira ere, gutxi dira drenatze azidoan zeregin dutenak (1. taula). Ikerketa asko egin dira sulfuro bakoitzaren erreaktibotasuna finkatzeko asmotan [12, 13, 14, 15], bai laborategian (kontrolpeko atmosferan) bai *in situ* (meatokietako hondakindegietan). Lortutako emaitzek baieztatu dute aldatzeko ahalmena oso aldakorra dela inguruko baldintzen arabera (uretako pH eta osaera, Eh, tenperatura,

1. taula. AMD-ko mineral primarioak eta sekundarioak [13].

Minerala	Formula		
Mineral primarioak			
Pirita	FeS ₂		
Markasita	FeS ₂		
Pirrotita	Fe _{1-x} S		
Arsenopirita	FeAs		
Kalkopirita	CuFeS ₂		
Galena	PbS		
Esfalerita	ZnS		
Mineral sekundarioak			
<i>Oxidoak</i>		<i>Sulfatoak</i>	
*Goethita	α-FeO(OH)	Kopiapita	Fe ^{II} Fe ^{III} ₄ (SO ₄) ₆ (OH) ₂ ·20H ₂ O
Lepidokrozita	γ-FeO(OH)	Fibroferrita	Fe ^{III} SO ₄ (OH)·5H ₂ O
Akaganeita	β-FeO(OH, Cl)	Metahohmannita	Fe ^{III} (SO ₄) ₂ (OH) ₂ ·3H ₂ O
Maghemita	γ-Fe ₂ O ₃	Alunogel	Al(SO ₄) ₃ ·17H ₂ O
Hematite	α-Fe ₂ O ₃	Hidrobasaluminita	Al(SO ₄) ₃ (OH) ₁₀ ·nH ₂ O
Diasporo	AlO(OH)	Halotrikita	Fe ^{II} Al ₂ (SO ₄) ₄ (OH) ₂ ·22H ₂ O
Ferridrita	Fe ₃ HO ₈ ·4H ₂ O	Pickengirita	MgAl ₂ (SO ₄) ₄ (OH) ₂ ·22H ₂ O
<i>Karbonatoak</i>			
Zerusita	PbCO ₃		
Azurita	Cu ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂		
Hidrozinzita	Zn ₅ (CO ₃) ₂ (OH) ₆		
<i>Sulfatoak</i>		<i>Besteak</i>	
Basanita	2CaSO ₄ ·H ₂ O	*Sufre	S
*Igeltsoa	CaSO ₄ ·2H ₂ O	*Kobellita	CuS
Goslarita	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	*Markasita	FeS ₂
Melanterita	FeSO ₄ ·7H ₂ O	Krisokola	(Cu ^{II} , Al ₂ H ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ ·nH ₂ O
Ferrohexahidrita	FeSO ₄ ·6H ₂ O	Hemimorfita	Zn ₄ Si ₂ O ₇ (OH) ₂ ·H ₂ O
Siderotil	FeSO ₄ ·5H ₂ O	Kristobalita	SiO ₂
Rozenita	FeSO ₄ ·4H ₂ O	Opalo	SiO ₂ ·nH ₂ O
Epsomita	MgSO ₄ ·7H ₂ O	Kaolinita	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄
Hexahidrita	MgSO ₄ ·6H ₂ O	Eridrita	Co ₃ (As ₄) ₂ ·8H ₂ O
Pentahidrita	MgSO ₄ ·5H ₂ O	Hidrobiotita-ber-	X _{0.3} Y _{2.3} (Si, Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₂ ·nH ₂ O
Starkeyta	MgSO ₄ ·4H ₂ O	mikulita-esmektita	
Anglesita	PbSO ₄		
Thenardita	Na ₂ SO ₄		
*Jarosita	KFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆		
Natrojarosita	NaFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆		
Hidroniojaros.	(H ₃ O)Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆		
Alunita	KAl ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆		

* mineralik ugarietak.

hezetasun erlatiboa, e.a.). Hala ere, oxidazioaren aurkako jasakortasunaren arabera ondoko sailkapen hau proposatu da, sulfurodun hobi askotan aztertutako aldaketa mineralogikoetan oinarrituta [16]:

pirrotita < galena – esfalerita < piritita – arsenopiritita < kalkopiritita

Azidotasuna sortzeko ahalmenari dagokionez, era kuantitatibo batez adieraz daiteke, AEA (Azidoa Ekoizteko Ahalmena) izeneko parametroa erabiliz [16]:

$$AEA = S (\%) \times 31,25$$

Formulan adierazten den moduan, AEA-a kalkulatzeko aztertutako gaiak duen sulfuroaren kontzentrazioa analizatu behar da (S). Baina lagin askotan sulfuroak (AMD-aren erantzuleak) alterazioak sortutako sulfatoekin batera nahastuta azaltzen dira (1. taula), batez ere drenatze azidoaren prozesua aurreratuta dagoenean. Ikerlari batzuek proposatzen dute kontzentrazio osoa erabiliz lortutako emaitzek azidotasuna sortzeko ahalmenaren berri adierazgarria eta fidagarria eman dezaketela, baina orokorrean komenigarriagoa izaten da sulfatoen eragina saihestea, hau da, aurrez oxidatu diren mineralen proportzioa kentzea. Mineral mota bakoitzaren ekarpena finkatzeko eraso kimiko selektiboak egin daitezke, konposatu desberdinek disolbatzen dituzten errektibo desberdinak elkarren segidan erabiliz.

4.2. Mineral sekundarioak

Erraz uler daiteke drenatze azidoan zehar sortzen diren gaien mineralogia oso aldakorra dela jatorrizko arroken ezaugarri fisiko-kimikoen eta inguruko baldintzen arabera. Adibide moduan, 1. taulan azaltzen dira sulfuroen prozesamenduaren ondorioz sortutako pikor fineko hondakinetan aurkitutakoak [16]. Zerrenda oso luzea izan arren, faserik ugariak hurrengo hauek izaten dira: goethita (oxihidroxido ferrikorik egonkorrena), igeltsoa (batez ere hobiko ganga kaltzita denean), jarosita (hori koloreko hidroxisulfato bereizgarria), kobellita (metaketan kobredun sulfuroak dardenean), markasita (piritaren polimorfoa) eta sufre natiboa (pirrotitaren alteraziotik eratorria).

Mineral sekundario batzuk (melanterita eta kopiapita bezalako sulfato disolbagarriak) urtaro lehorrean baino ez dira hauspeatzen, normalean alde asearen eta ez-asearen arteko mugan garatzen den lurrunketaren ondorioz. Hidratazio maila aldakorra dutelarik (1-22 ur molekula unitate-formulako), nahiko fase ezegonkorrak izaten dira giro-tenperaturan. Hau dela-eta, mineralogiaren ikerketa egiten denean oso komenigarria da analisi guztiak ahalik eta lasterren burutzea, hartutako laginek jatorrizko ezaugarriak gal

ez ditzaten laborategian inguruko baldintzak aldatzean. Mineral hauen agertzeko era nahiko berezia da, egun gutxitan ager edo desager daitezkeen zarakarrak edota efloreszentziak ematen dituztelako.

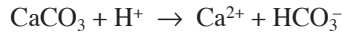
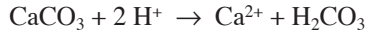
1.go taulan agertzen diren mineral guztiak ondo kristaldutako faseak dira, hau da, X izpien difrakzioren bidez identifika daitezke zalantzarik gabe. Baina hauetaz gain, kristalinitate maila baxuko gaiak ager daitezke, eta horrelakoetan $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ formula ideala duen schwertmannita da ohikoena. Izan ere, Fe-sulfuroen oxidazio biogeokimikoaz sortutako prezipitaturik ugariena bide da uretako pH-a 2-4 artean dagoenean [17, 18]. Schwertmannitaren osaera kimikoa eta kolorea Fe-oxido arruntenen eta jarositarenaren artean daude, eta bere kristal-egitura akaganeitarenaren antzekoa da. Normalean kristalinitate aldakorreko beste fasekin nahastuta azaltzen denez (ferrihidrita, goethita, lepidokrozita edota jarositarekin), oso zaila izaten da mineral hau zehazki identifikatzea.

Azken urteotan alterazioko mineral hauei buruzko interesa nabarmen handitu da Mineralogiaren munduan. Alde batetik, ingurumen-babesari begira, AMD-aren garapenari buruzko oso informazio baliogarria ematen dutelako. Beste aldetik, Martitzeko azala osatzen duten gaiak antzeko ezaugarriak baitituzte. Osaera kimikoari dagokionez, egiaztatu da planeta honen lurzorua sufrea aberatsak direla (%7 SO_3) bertoko arroekin erkatzen direnean (%<1 SO_3) [19, 20]. Gainera, Pathfinderrek ekarritako laginen azterketatik ondorioztatu da planeta horretako eskualde argiak silikatoetan eta pikor fineko Fe-mineraletan aberatsak diren lurzoruez estalita daudela [21]. Fe-oxihidridoak prezipitatu hauek eta Lurrean mekanismo biotikoez zein abiotikoez sortu diren gaiak ezaugarri espektral bateragarriak dituzte [22], eta ikerlari batzuek prozesu exobiologikoen seinaleztat hartu dute antzekotasun hau [23].

4.3. Mineralen eragin neutralizatzailea

Aurreko ataletan azaldu da ingurune supergenikoan garatzen den sulfuroen alterazioak uretako pH-a jaitsiarazten dutela. Baina badaude sortutako azidotasuna neutralizatze (edo gutxienez moteltzeko) gai diren zenbait mineral. Izan ere, gangaren osaera mineralogikoak eragin handia izan dezake AMD-aren garapenaren abiaduran. Potentzial hau era kuantitatiboan adierazteko neutralizazio ahalmena (NA) izeneko parametroa erabiltzen da. Metodo desberdinak proposatu dira arroken eta meatze-hondakinen NA finkatzeko [24, 25, 26], baina laginak azido klorhidrikoaren ekintza disolbatzailearen aurka jartzen duen erresistentzian oinarritzen da gehien erabiltzen den metodoa [27]. Disoluziorako erraztasuna (eta honekin batera azidotasuna neutralizatze gaitasuna) handitzen doan neurrian, parametro honen balioak ere handitzen doaz. Baina, edonola ere, laborategian finkatzen diren disoluzio tasak askoz ere handiagoak izaten dira mendian neurtutakoan alde [28].

2. taulan ikusten da karbonatoak direla uretako azidotasuna neutralizatzeko mineralik errektiboan: CaCO_3 (kaltzita), $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$ (dolomita), e.a. Azidotasuna kontsumitzen duten erreakzioak hurrengo hauek dira:



2. taula. Azidotasuna neutralizatzeko ahalmenaren araberrako sailkapena [13].

Taldea	Minerala	Errektibotasuna
Disolbagarriak	kaltzita, aragonittoa, dolomita, bruzita, magnesita	1
Alterazio arina	anortita, nefelina, olibino, granate, jadeita, leuzita, espodumena, diopsidoa, wollastonita	0.6
Bitarteko alterazioa	albita, oligoklasa, labradorita, bermikulita, montmorillonita, gibbsita, kaolinita	0.4
Alterazio geldoa	epidota, zoisita, enstatita, hiperstena, augita, hedenbergita, hornblenda, glaukofana, tremolita, aktinolita, antofilita, serpentina, krisotiloa, talkoa, klorita, biotita	
Oso alterazio geldoa	feldespato potasikoa, moskovita	0.01
Geldoak	kuartzo, errutilo, zirkoia	0.004

Mol bat pirita neutralizatzeko, bi mol kaltzita behar dira. Beraz, sulfuro-mineralizazioa karbonatoetan tartekatuta dagoenean, sarritan denboraldi luzeak igaro behar dira drenatze azidoaren lehenengo ondorioak ikusi arte, nahiz eta ustiapen-lanek alterazioaren berezko abiadura bizkortu. Silikatoak, aitzitik, ez dira oso mineral egokiak prozesua atzeratzeko orduan (2. taula), batez ere epe laburrera. AMD-a pairatzen duten materialetan sulfuroaren kontzentrazioa %0,35a baino handiagoa denean (bereziki mea nagusia pirrotita denean), sulfuroen oxidazioa silikatoena baino askoz ere arinagoa da [16].

BIBLIOGRAFIA

- [1] EVANS, A.M. (1997): *An introduction to economic geology and its environmental impact*. Blackwell Science Limited.

- [2] BIGHAM, J.M. eta NORDSTROM, D.K. (2000): «Iron and Aluminum Hydroxy-sulfates from acid sulfate waters». Non: Alpers, C.N., JAMBOR, J.L. eta NORDSTROM, D.K. (Edk.): «Sulfates». *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 40. bol. Mineralogical Society of America Geochemical Society, 351-403.
- [3] FERNÁNDEZ CALIANI, J.C. (2003): «Drenaje ácido de minas: aspectos geoquímicos y mineralógicos». Non: Emilio GALÁN (Ed.): *Mineralogía Aplicada*. Ed. Síntesis, 251-265.
- [4] JAMBOR, J.L.; BLOWES, D.W. eta PTACEK, C.J. (2000): «Mineralogy of mine wastes and strategies for remediation». Non: VAUGHAN, D.J. eta WOGELIUS, R.A. (Edk.): «Environmental Mineralogy». *EMU Notes in Mineralogy*, 2. bol. Eötvös University Press, Budapest, 255-290.
- [5] KEITH, C.N. eta VAUGHAN, D.J. (2000): «Mechanisms and rates of sulphide oxidation in relation to the problems of acid rock (mine) drainage». Non: COTTER-HOWELLS, J.D., CAMPBELL, L.S. VALSAMI-JONES, E. eta BATCHELDER, M. (Edk.): *Environmental Mineralogy: microbial interactions, anthropogenic influences, contaminated land and waste management*. Mineralogical Society of Great Britain and Ireland, London, 117-139.
- [6] NORDSTROM, D.K. eta ALPERS, C.N. (1999): «Geochemistry of acid mine waters». Non: PLUMLEE, G.S. eta LOGSDON, M.J. (Edk.): «The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits: Processes, methods and health issue»s. *Rev. Econ. Geol.* 6A, 133-160.
- [7] SINGER, P.C. eta STUMM, W. (1970): «Acid mine drainage: The rate determining step». *Science* 167, 1121-1123.
- [8] NELSON EBY, G. (2004): *Principles of Environmental Geochemistry*. Thomson Brooks/Cole. 352-354.
- [9] BANDFIELD, J.F. eta WELCH, S.A. (2000): «Microbial controls on the mineralogy of the environment». Non: VAUGHAN, D.J. eta WOGELIUS, R.A. (Edk.): «Environmental Mineralogy». *EMU Notes in Mineralogy*, 2. bol. Eötvös University Press, Budapest, 173-196.
- [10] FUGE, R.; PEARCE, F.M.; PEARCE, N.J. eta PERKINS, W.T. (1994): «Acid mine drainage in Wales and influence of ochre precipitation on water chemistry». Non: ALPERS, C.N. eta BOWES, D.W. (Edk.): *Am. Chem. Soc. Symp. Series* 550: 261-274.
- [11] LAROCQUE, A.C.L. eta RASMUSSEN, P.E. (1998): «An overview on trace metals in the environment, from mobilization to remediation». *Environ. Geol.* 33, 85-91.
- [12] JENNINGS, S.R.; DUTRIZAC, J.E. eta CHEN, T.T. (2000): «Acid production from sulfide minerals using hydroxide peroxide weathering». *Appl. Geochem.* 15, 235-243.
- [13] BRION, D. (1980): «Etude par spectroscopie de photoelectrons de la degradation superficielle de FeS₂, CuFeS₂, ZnS et PbS a l'air dans l'eau». *App. Surf. Sci.* 5, 133-152.

- [14] SARVESWARA RAO, R.W.; DAS, R.P. eta RAY, H.S. (1991): «Study of leaching of multielemental sulphides through an interdisciplinary approach». *Mineral. Process. Extr. Metall. Rew.* 7, 203-233.
- [15] BOYLE, D.R. (1994): «Oxidation of massive sulfide deposits in the Bathurst Mining Camp, New Brunswick». Non: ALPERS, C.N., BLOWES, D.W. (Edk.): *Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation*. America Geochemical Society, 535-550.
- [16] JAMBOR, J.L. (2000): «The relationship of mineralogy to acid- and neutralization-potential values in ARD». Non: . COTTER-HOWELLS, J.D., CAMPBELL, L.S., VALSAMI-JONES, E. eta BATCHELDER, M. (Edk.): *Environmental Mineralogy: microbial interactions, anthropogenic influences, contaminated land and waste management*. Mineralogical Society of Great Britain and Ireland, London, 141-159.
- [17] BIGHAM, J.M.; SCHWERTMANN, U. eta CARLSON, L. (1992): «Mineralogy of precipitates formed by the biogeochemical oxidation of Fe(II) in mine drainage». Non: SKINNER, H.C.W eta FITZPATRICK R.W. (Edk.): «Biomineralization processes of iron and manganese - Modern and ancient environments». *Catena Supplement* 21, 219-232. Cremlingen-Desdest.
- [18] BIGHAM, J.M.; CARLSON, L. eta MURAD, E. (1994): «Schwertmannite: a new iron oxyhydroxysulfate from Pthäsalmi, Finland, and other localities». *Mineral. Mag.* 50, 641-648.
- [19] CLARK, B.C.; BAIRD, A.K.; WELDON, R.J.; TSUSAKI, D.M.; SCHNABEL, L. eta CANDELARIA, M.P. (1982): «Chemical composition of Martian fines». *J. Geophys. Res.* 87, 10059-10067.
- [20] RIEDER, R.T.; ECOMOMOU, T.; WANKE, H.; TURKEVICH, A.; CRISP, J.; BRUCKNER, J.; DREBUS, G. eta MCSWEEN, H.Y. Jr. (1997): «The chemical composition of Martian soil and rock returned by the mobile alpha proton X-ray spectrometer: preliminary results from the X-ray mode». *Science* 278, 1771-1774.
- [21] MORRIS, R.V.; GOLDEN, D.C.; BELL, J.F. III; SHELFER, T.D.; SCHEINOST, A.C.; HINMAN, N.W.; FURNISS, G.; MERTZMAN, S.A.; BISHOP, J.; MING, D.W.; ALLEN, C.C. eta BIRTT, D.T. (2000): «Mineralogy, composition and alteration of Mars Pathfinder rocks and soils: evidence for multispectral, elemental and magnetic data on terrestrial analogue, SNC meteorite and Pathfinder samples». *J. Geophys. Res.* 105, 1757-1817.
- [22] BISHOP, J.L. eta MURAD, E. (1996): «Schwertmannite on Mars? Spectroscopic analyses of Schwertmannite, its relationship to other ferric minerals and its possible presence in the surface material on Mars». Non: DYAR, M.D., MCCAMMON, C. eta SCHAEFFER, M.W. (Edk.): «Mineral Spectroscopy: a tribute to Roger G. Burns». *Geochemical Society Spec.* Pub. 5, 337-358.
- [23] BISHOP, J.L. (1998): «Biogenic catalysis of soil formation on Mars». *Origins Life Evol. Biosphere* 28, 449-459.
- [24] MEND, (1991): «New methods for determination of key mineral species in acid generation prediction by acid-base accounting». Non: *Project 1.16.1c*

- report by Norecol Environmental Consultants, Ottawa. MEND, Natural Resources Canada.
- [25] PRICE, W.A.; MORIN, K. eta HUTT, N. (1997): «Guidelines for the prediction of acid rock drainage and metal leaching for mines in British Columbia: part II. Recommended procedures for static and kinetic testing». Non: *Fourth International conference on Acid Rock Drainage, ICARD, Vancouver (Ottawa)*. MEND, Natural Resources Canada.
- [26] PAKTUNC, A.D. (1999): «Mineralogical constraints on the determination of neutralization potential and prediction of acid mine drainage». *Environ. Geol.* 39, 103-112.
- [27] SOBEK A.A.; SCHULLER, W.A.; FREEMAN, J.R. eta SMITH, R.M. (1978): «Field and laboratory methods applicable to overburdens and minesoils». Non: *Report EP-60072-78-054*. U.S. Environ. Protect. Agency, Cincinnati (Ohio).
- [28] MALSTRÖM, M.E.; DESTOUNI, G.; BANWART, S.A. eta STRIMBERG, B.H.E. (2000): «Resolving the scale dependence of mineral weathering rates». *Environ. Scil Tech.* 34, 1375-1378.