



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA
INSTITUTO DE GEOLOGÍA

**ESTUDIO DE LA MOVILIDAD DE LOS ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS
(HIERRO, ALUMINIO Y ZINC) PROVENIENTES DE DRENAJE ÁCIDO DE MINA EN
TAXCO, GUERRERO**

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRA EN CIENCIAS DE LA TIERRA

PRESENTA:

Q. TANIA RICO MALACARA

TUTORA: DRA. AGUEDA ELENA CENICEROS GÓMEZ

PROGRAMA DE POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA

Ciudad de México, junio de 2018



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), a la Coordinación de Estudios de Posgrado de la UNAM y al Programa de Maestría en Ciencias de la Tierra.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada y al Programa de Apoyo a los Estudios de Posgrado (PAEP) por el apoyo para la asistencia al 253rd American Chemical Society National Meeting en San Francisco, California, EUA.

A la Dra. Agueda Elena Ceniceros Gómez por su apoyo completo, asesoramiento y sobretodo paciencia en el desarrollo de esta tesis.

Al Dr. José Luz González Chávez por su constante ayuda y recomendaciones en el desarrollo del proyecto.

A la Dra. Margarita Eugenia Gutiérrez Ruiz, jefa del Laboratorio de Biogeoquímica Ambiental por permitir el uso del equipo e instalaciones.

A la M. en C. Raquel Domínguez Martínez del Laboratorio de Biogeoquímica Ambiental por su asesoramiento en los experimentos y gran apoyo en los análisis realizados en ICP-OES.

Al Dr. Francisco Martín Romero y al equipo del Laboratorio de Geoquímica Ambiental del Instituto de Geología, el Dr. Gerardo Martínez Jardines, Q. I. Inés Ramos, Q. Astrid Vázquez, M. en C. Daniel Ramos y M. en C. Alicia Santana por el apoyo en los análisis de las muestras de esta tesis.

A la Q. Leiny López por su ayuda en análisis de FRX, Q. Ricardo Robledo, M. en C. Zoila Fernández y a todo el personal de LABQA que brindó apoyo en esta investigación.

Al comité de evaluación semestral y al jurado presente que revisó esta tesis.

Índice

LISTA DE TABLAS.....	6
LISTA DE FIGURAS.....	8
LISTA DE GRÁFICAS.....	10
RESUMEN	11
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	13
1.1. Objetivo	14
1.1.1. Objetivos particulares.....	14
1.2. Hipótesis	14
CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO	15
2.1. Sitio de estudio	15
2.1.1. Antecedentes	15
2.1.2. Ubicación geográfica.....	15
2.1.3. Clima.....	16
2.1.4. Hidrografía	17
2.1.5. Edafología.....	18
2.1.6. Geología	18
2.2. Drenaje ácido de mina	22
2.3. Tratamientos del drenaje ácido de mina	27
2.4. Procesos geoquímicos	32
2.4.1. Hierro (Fe)	38
2.4.2. Aluminio (Al)	41
2.4.3. Zinc (Zn).....	44
CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA.....	46
3.1. Experimentos previos.....	46
3.2. Tratamiento pasivo <i>in situ</i>	46
Caracterización de muestras del tratamiento pasivo <i>in situ</i>	49
3.3. Muestreo para las pruebas de tratamiento pasivo de neutralización controlado en el laboratorio50	

3.4. Caracterización de muestras para las pruebas de tratamiento pasivo de neutralización controlado en el laboratorio	51
Roca caliza	51
Drenaje ácido de mina (DAM)	52
3.5. Cálculos teóricos para determinar el pH de precipitación para los hidróxidos de Fe (III), Al (III) y Zn (II)	54
3.6. Tratamiento controlado en laboratorio	55
Drenaje ácido de mina sintético	55
3.6.1. Pruebas de tratamiento pasivo de neutralización	56
Caracterización de las fases obtenidas de las pruebas del tratamiento pasivo de neutralización	57
 CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	58
4.1. Resultados previos	58
4.2. Tratamiento pasivo <i>in situ</i>	59
Caracterización de muestras del tratamiento pasivo <i>in situ</i>	60
4.3. Caracterización de muestras para las pruebas de tratamiento pasivo de neutralización controlado en el laboratorio	69
Roca caliza	69
Drenaje ácido de mina (DAM)	71
4.4. Cálculos teóricos para determinar pH de precipitación de los hidróxidos de Fe (III), Al (III) y Zn (II)	76
4.5. Tratamiento pasivo controlado en laboratorio.....	77
Drenaje ácido de mina sintético	77
4.5.1. Pruebas de tratamiento pasivo de neutralización	80
Drenaje ácido de mina (DAM)	81
Caracterización de las fases obtenidas de las pruebas del tratamiento pasivo de neutralización de 0.5 L de DAM	82
Caracterización de las fases obtenidas de las pruebas del tratamiento pasivo de neutralización de 5 L de DAM	87
Drenaje ácido de mina sintético	95
Caracterización de las fases obtenidas de las pruebas del tratamiento pasivo de neutralización de 0.5 L de DAM sintético	96
 CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES.....	105
5.1. Recomendaciones	106
 BIBLIOGRAFÍA	107
 ANEXOS	112

Anexo I: Fundamentos de las técnicas analíticas	112
Cromatografía iónica.....	112
Espectrofotometría óptica de emisión atómica por plasma inductivamente acoplado (ICP-OES).....	113
Microscopía electrónica de barrido acoplado a un detector de energía dispersiva de rayos X (MEB-EDX)	114
Anexo II: Cálculos teóricos	115
Anexo III: Resultados complementarios	121
Concentración (mg/L) remanente de Fe, Al y Zn en disolución del pH del tratamiento pasivo <i>in situ</i> y pruebas de tratamiento pasivo de neutralización en el laboratorio (DAM y DAM sintético).....	121
Caracterización de las fases sólidas de los tratamientos pasivos por microscopía electrónica de barrido acoplado a un detector de energía dispersiva de rayos X (MEB-EDX)	123
Anexo IV: Yeso (CaSO₄•2H₂O)	128

Lista de Tablas

Tabla 2. 1. Efectos de elementos potencialmente tóxicos provocados en seres humanos y plantas. (Simate & Ndlovu, 2014; Ponka et al., 2015; Johnson & Hallberg, 2005)	26
Tabla 2. 2. Características químicas de drenajes ácido de mina en diferentes partes del mundo (Kefeni et al., 2017)	27
Tabla 2. 3. Abundancia de los elementos en la corteza terrestre y suelo en mg/kg, modificada (Sposito, 2008)	32
Tabla 2. 4. Minerales generadores de alcalinidad, su pH de amortiguamiento, potencial de neutralización y reactividad con respecto a su interacción con el DAM (Consejo Minero, 2002)	35
Tabla 2. 5. Óxidos, oxi-hidróxidos e hidróxidos de hierro más comunes (Ponka, et al., 2015; Kämpf et al., 2000; Sparks, 2003).....	40
Tabla 2. 6. Óxidos, oxi-hidróxidos e hidróxidos de aluminio más comunes (Sparks, 2003)	43
Tabla 4. 1. Promedio de los resultados previos del monitoreo del DAM mediante pH, conductividad eléctrica, cromatografía iónica e ICP-OES (mayo y junio 2016).....	58
Tabla 4. 2. Valores mínimos, máximos y desviación estándar de los resultados previos del monitoreo del DAM mediante pH, conductividad eléctrica, cromatografía iónica e ICP-OES (mayo y junio 2016)	58
Tabla 4.3. Concentración total en mg/kg de la roca caliza mediante ICP-OES.....	69
Tabla 4. 4. pH y conductividad eléctrica del DAM en campo y en el laboratorio	71
Tabla 4. 5. Concentración en mg/L y mM del sulfato presente en el DAM mediante cromatografía iónica.....	72
Tabla 4. 6. Concentración en mg/L y mM de Fe, Al y Zn en DAM mediante ICP-OES	72
Tabla 4. 7. pH de inicio y fin de precipitación calculados de los hidróxidos de Fe, Al y Zn.....	76
Tabla 4. 8. pH y conductividad eléctrica del DAM sintético.....	78
Tabla 4. 9. Concentración en mg/L y mM de aniones presentes en el DAM sintético mediante cromatografía iónica	79
Tabla 4. 10. Concentración en mg/L y mM de Fe, Al y Zn en el DAM sintético mediante ICP-OES.....	79
Tabla 4. 11. Comparación del porcentaje de remoción del Fe en disolución en el tratamiento pasivo in situ contra las pruebas de tratamiento pasivo de neutralización controlado en el laboratorio de 0.5 L de DAM	83
Tabla 4. 12. Comparación del porcentaje de remoción del Al en disolución en el tratamiento pasivo in situ contra las pruebas de tratamiento pasivo de neutralización controlado en el laboratorio de 0.5 L de DAM	84
Tabla 4. 13. Comparación del porcentaje de remoción del Zn en disolución en el tratamiento pasivo in situ contra las pruebas de tratamiento pasivo de neutralización controlado en el laboratorio de 0.5 L de DAM	84
Tabla 4. 14. Comparación del porcentaje de remoción del Fe en disolución en el tratamiento pasivo in situ contra las pruebas de tratamiento pasivo de neutralización controlado en el laboratorio de 5 L de DAM	88
Tabla 4. 15. Comparación del porcentaje de remoción de Al en disolución en el tratamiento pasivo in situ contra las pruebas de tratamiento pasivo de neutralización controlado en el laboratorio de 5 L de DAM	89

Tabla 4. 16. Comparación del porcentaje de remoción de Zn en disolución en el tratamiento pasivo in situ contra las pruebas de tratamiento pasivo de neutralización controlado en el laboratorio de 5 L de DAM	89
Tabla 4. 17. Comparación del porcentaje de remoción de Fe en disolución en el tratamiento pasivo in situ contra las pruebas de tratamiento pasivo de neutralización controlado en el laboratorio de 0.5 L de DAM sintético	98
Tabla 4. 18. Comparación del porcentaje de remoción de Fe en disolución en las pruebas de tratamiento pasivo de neutralización controlado en el laboratorio de 5 L de DAM contra las pruebas de tratamiento pasivo de neutralización 0.5 L de DAM sintético	98
Tabla 4. 19. Comparación del porcentaje de remoción de Al en disolución en el tratamiento pasivo in situ contra las pruebas de tratamiento pasivo de neutralización controlado en el laboratorio de 0.5 L de DAM sintético	99
Tabla 4. 20. Comparación del porcentaje de remoción de Al en disolución en las pruebas de tratamiento pasivo de neutralización controlado en el laboratorio de 5 L de DAM contra las pruebas de tratamiento pasivo de neutralización 0.5 L de DAM sintético	99
Tabla 4. 21. Comparación del porcentaje de remoción de Zn en disolución en el tratamiento pasivo in situ contra las pruebas de tratamiento pasivo de neutralización controlado en el laboratorio de 0.5 L de DAM sintético	100
Tabla 4. 22. Comparación del porcentaje de remoción de Zn en disolución en las pruebas de tratamiento pasivo de neutralización controlado en el laboratorio de 5 L de DAM contra las pruebas de tratamiento pasivo de neutralización 0.5 L de DAM sintético	100
Tabla A.III. 1. Concentración en porcentaje m/m de la caracterización de la fase sólida de las piletas tipo filtro en el tratamiento pasivo in situ mediante MEB-EDX	124
Tabla A.III. 2. Concentración en porcentaje m/m de la caracterización de la roca caliza utilizada en el tratamiento pasivo in situ mediante MEB-EDX	124
Tabla A.III. 3. Concentración en porcentaje m/m de la caracterización en la fase sólida de las pruebas de tratamiento pasivo controlado en el laboratorio en 5 L de DAM. Obtenidas mediante MEB-EDX	125
Tabla A.III. 4. Concentración en porcentaje m/m de la caracterización en la fase sólida de las pruebas de tratamiento pasivo controlado en el laboratorio en 0.5 L de DAM sintético. Obtenidas mediante MEB-EDX	127

Lista de figuras

Figura 2. 1. Ubicación geográfica del estado de Guerrero en la República Mexicana (Travel by Mexico, 2012)	16
Figura 2. 2. Ubicación geográfica del municipio de Taxco de Alarcón en el estado de Guerrero (INEGI, 2009)	16
Figura 2. 3. Climas presentes en Taxco de Alarcón, modificado (INEGI, 2009)	17
Figura 2. 4. Hidrografía de Taxco de Alarcón, modificado (INEGI, 2000).....	17
Figura 2. 5. Edafología de Taxco de Alarcón, modificado (INEGI, 2009).....	18
Figura 2. 6. Fisiografía de Taxco de Alarcón, modificado (INEGI, 2009)	20
Figura 2. 7. Columna estratigráfica (Campa & Ramírez, 1979; Dótor Almazán, 2007)	20
Figura 2. 8. Geología de Taxco de Alarcón, modificado (INEGI, 2009).....	22
Figura 2. 9. Diagrama de los factores que afectan la producción, migración y dilución del DAM, modificado (Favas et al., 2016)	24
Figura 2. 10. Tratamientos para la remediación del DAM (Favas et al., 2016; Johnson & Hallberg, 2005)	28
Figura 2. 11. Tratamientos pasivos abióticos, modificado (Cravotta III, 2010; Favas et al., 2016) 30	
Figura 2. 12. Ciclo biogeoquímico general de los metales (Fifield & Haines, 1995).....	33
Figura 2. 13. Reacción de precipitación (Pearson Prentice Hall, Inc., 2009).....	37
Figura 2. 14. Representación de la formación de coloides (Christian, 2004)	37
Figura 2. 15. Diagrama Eh-pH del sistema Fe-O-H a 298.15 K, 10 ⁵ Pa (Takeno, 2005)	38
Figura 2. 16. Ciclo biogeoquímico del hierro, modificado (Nature Education, 2010)	39
Figura 2. 17. Diagrama de solubilidad del hidróxido de hierro (Gazea et al., 1996)	40
Figura 2. 18. Diagrama pE-pH/Eh-pH del sistema Fe-K-S-CO ₂ -H ₂ O, a 298 K y 1 bar, modificado (Langmuir, 1997).....	41
Figura 2. 19. Estabilidad de los aluminosilicatos a 25 °C, modificado (McSween, et al., 2003)	42
Figura 2. 20. Diagrama Eh-pH del sistema Al-O-H a 298.15 K y 1 bar a) Takeno, 2005, b) Brookins, 1988.....	42
Figura 2. 21. Diagrama de solubilidad en el sistema K-Al-SO ₄ en función del pH y concentración de sulfatos a 298 K y 1 bar, modificado (Langmuir, 1997)	43
Figura 2. 22. Diagrama Eh-pH del sistema Zn-O-H a 298.15 K, 1 bar (Takeno, 2005).....	44
Figura 2. 23. Movilidad del zinc. A) en ausencia del cuarzo, B) en presencia de cuarzo; modificado (McPhail et al., 2003).....	45
Figura 2. 24. Diagrama Eh-pH del sistema ZnO-H-S-C a 298 K y 1 bar, modificado (Brookins, 1988)	45
Figura 3. 1. Ubicación satelital del Socavón 1412 y del tratamiento pasivo in situ, modificado (Google Earth).....	47
Figura 3. 2. Ubicación del tratamiento pasivo in situ, sistema de piletas (enero 2017)	47
Figura 3. 3. Tratamiento pasivo in situ, sistema de piletas y su función	48
Figura 3. 4. Microscopio electrónico de barrido acoplado a un detector de energía dispersiva de rayos X (MEB-EDX), Hitachi Tabletop con procesador TM-1000	49
Figura 3. 5. Socavón 1412, mina inactiva.....	50
Figura 3. 6. Drenaje ácido de mina (DAM).....	50
Figura 3. 7. Caliza presente en el sitio de estudio	51
Figura 3. 8. Tamiz malla 10.....	51

Figura 3. 9 Molino Frisch Pulverisette 6.....	51
Figura 3. 10. Horno de microondas Ethos Easy de Millestone.....	52
Figura 3. 11. Equipo de espectrofotometría óptica de emisión atómica por plasma inductivamente acoplado (ICP-OES), Agilent Technologies 5100.....	52
Figura 3. 12. Potenciómetro Beckman pH-Metro Φ 720w	53
Figura 3. 13. Conductímetro Corning modelo Conductivity meter 441.....	53
Figura 3. 14. Agitador orbital Heidolph, Unimax 2010.....	56
Figura 3. 15. Horno de secado J.M. Ortiz.....	57
Figura 4. 1. Tratamiento pasivo in situ, sistema de piletas y su función.....	59
Figura 4. 2. Micrografías de las fases sólidas de las piletas con filtro de roca caliza en el tratamiento pasivo in situ. Obtenidas mediante MEB-EDX.....	64
Figura 4. 3. Micrografía de la roca caliza utilizada en el tratamiento pasivo in situ mediante MEB-EDX.....	70
Figura 4. 4. Drenaje ácido de mina (DAM).....	71
Figura 4. 5. Titulación del DAM, con NaOH 0.09 M.....	75
Figura 4. 6. Drenaje ácido de mina sintético	78
Figura 4. 7. Filtros del tratamiento pasivo controlado en el laboratorio con 0.5 L de DAM	81
Figura 4. 8. Prueba de movilidad, muestra inicial 5 L de DAM	85
Figura 4. 9. Filtros de las pruebas del tratamiento pasivo controlado en el laboratorio con 5 L de DAM	86
Figura 4. 10. Fotografías y micrografías de las fases sólidas de las pruebas de tratamiento pasivo controlado en el laboratorio con 5 L de DAM. Obtenidas mediante MEB-EDX	90
Figura 4. 11. Filtros de las pruebas de tratamiento pasivo controlado en el laboratorio con 0.5 L de DAM sintético	95
Figura 4. 12. Fotografías y micrografías de la fase sólida de las pruebas de tratamiento pasivo controlado en el laboratorio con 0.5 L de DAM sintético. Concentraciones obtenidas, mediante MEB-EDX	101
Figura 4. 12. (Continuación) Fotografías y micrografías de la fase sólida de las pruebas de tratamiento pasivo controlado en el laboratorio con 0.5 L de DAM sintético. Concentraciones obtenidas, mediante MEB-EDX.....	102
Figura A.I. 1. Fundamentos de la cromatografía iónica, modificado (Christian, 2004).....	112
Figura A.I. 2. Separación de aniones por cromatografía iónica (Christian, 2004)	113
Figura A.I. 3. Diagrama de excitación y emisión de los átomos, modificado (Barbooti et al., 2015)	113
Figura A.I. 4. Diagrama de microscopio electrónico de barrido acoplado a un detector de energía dispersiva de rayos X (Departamento de Ciencias Químicas).....	114
Figura A.III. 1. Micrografías de las fases sólidas de las pruebas de tratamiento pasivo in situ... ..	123
Figura A.III. 2. Micrografía de la roca caliza utilizada en el tratamiento pasivo in situ mediante MEB-EDX	124
Figura A.III. 3. Micrografías de las fases sólidas de las pruebas de tratamiento pasivo controlado en el laboratorio con 5 L de DAM. Obtenidas mediante MEB-EDX	125
Figura A.III. 4. Micrografías de las fases sólidas de las pruebas de tratamiento pasivo controlado en el laboratorio con 0.5 L de DAM sintético. Obtenidas mediante MEB-EDX.....	126
Figura A.IV. 1. Diagrama de Eh-pH del calcio (Brookins, 1988).....	128

Figura A.IV. 2. Micrografía de yeso mediante MEB (Promat, 2018).....	128
--	-----

Lista de gráficas

Gráfica 4 1. pH promedio en el tratamiento pasivo in situ, monitoreados en campo de mayo y junio (Laboratorio de Geoquímica Ambiental, 2016).....	60
Gráfica 4. 2. Porcentaje remanente de Fe, Al y Zn en disolución del pH del tratamiento pasivo in situ. Concentraciones relativas a las iniciales obtenidas mediante ICP-OES	62
Gráfica 4. 3. Concentración promedio en porcentaje de Fe, Al y Zn en la fase sólida de las piletas en el tratamiento pasivo in situ mediante MEB-EDX.....	65
Gráfica 4. 4. Difracción de rayos X de la roca caliza	70
Gráfica 4. 5. Curva de titulación del DAM con NaOH 0.09 M	74
Gráfica 4. 6. Modelación termodinámica de los posibles precipitados de Fe, Al y Zn del DAM mediante MINEQL+	75
Gráfica 4. 7. Modelación termodinámica de los hidróxidos de Fe, Al y Zn del DAM mediante MINEQL+ en presencia de sulfatos	77
Gráfica 4. 8. Modelación de los posibles precipitados del DAM sintético, mediante MINEQL+ ...	80
Gráfica 4. 9. Porcentaje remanente en disolución de Fe, Al y Zn en 0.5 L de DAM en las pruebas de tratamiento pasivo controlado en el laboratorio. Concentraciones relativas a las iniciales obtenidas mediante ICP-OES.....	82
Gráfica 4. 10. Porcentaje remanente en disolución de Fe, Al y Zn en 0.5 L de DAM en las pruebas de tratamiento pasivo controlado en el laboratorio. Concentraciones relativas a las iniciales obtenidas mediante ICP-OES.....	87
Gráfica 4. 11. Porcentaje de Fe, Al y Zn en la fase sólida de las pruebas de tratamiento pasivo controlado en el laboratorio en 5 L de DAM mediante MEB-EDX.....	91
Gráfica 4. 12. Porcentaje remanente en disolución de Fe, Al y Zn en 0.5 L de DAM sintético, en las pruebas de tratamiento pasivo controlado en el laboratorio. Concentraciones relativas a las iniciales obtenidas mediante ICP-OES	97
Gráfica 4. 13. Porcentaje de Fe, Al y Zn en la fase sólida de las pruebas de tratamiento pasivo controlado en el laboratorio en 0.5 L de DAM sintético mediante MEB-EDX.....	102

Resumen

La Unidad Minera de Taxco, Guerrero, era uno de los productores de metales más importantes de México desde épocas prehispánicas. En 2006 Industrial Minera México (IMMSA), cerró sus operaciones en este distrito minero y los trabajadores se declararon en huelga. Los metales que destacaban en su producción eran plata, plomo y zinc. Debido a que estas actividades se llevaron a cabo por siglos, éstas generaron cantidades considerables de residuos y problemas ambientales relacionados a la explotación minera, como lo es el drenaje ácido. El drenaje ácido de mina (DAM) es calificado a nivel mundial, por su acidez y alta concentración de metales y metaloides, como uno de los grandes problemas ambientales que involucran a la industria minera.

El DAM proveniente de una mina inactiva (Socavón 1412) en Taxco, Guerrero, ha provocado afectaciones al ambiente, principalmente contaminación por hierro, aluminio y zinc, de cuerpos de agua superficiales como el Río Taxco; por lo que se han realizado distintos tratamientos pasivos para su remediación. En 2015 se implementó un proceso de neutralización con material geológico proveniente de la zona; sin embargo, este tratamiento no fue del todo eficiente. En 2016 se construyó un sistema de 9 piletas con roca caliza de la zona para aumentar el pH en etapas, lo que favorece la homogenización, sedimentación y neutralización del DAM.

El objetivo de la presente investigación es estudiar los procesos geoquímicos, con énfasis en la precipitación de los elementos potencialmente tóxicos (EPT's) (hierro, aluminio y zinc) del DAM; que controlan su movilidad para identificar las condiciones de la posible remoción de estos elementos en procesos de remediación pasiva.

Se tomaron muestras del DAM y caliza de la zona utilizada en el sistema de piletas, esta última tiene una concentración de 411 250 mg/kg de Ca y 17 375 mg/kg de Mg; el DAM tiene un pH de 2.54 y una conductividad eléctrica de 5.92 mS/cm, una concentración de SO_4^{2-} de 5 386 mg/L, Fe 700 mg/L, Al 116 mg/L y Zn 1 015 mg/L.

A partir de cálculos teóricos y titulaciones ácido-base, se determinaron los valores de pH de inicio y fin de precipitación de los hidróxidos de los EPT's de interés; posteriormente se realizaron pruebas de movilidad en el laboratorio, en ellas se evaluó la interacción del DAM con roca caliza con un tamaño de partícula de 2 mm (malla 10) a pH de 2.68, 4.07, 5.38, 6.06. Los sobrenadantes se analizaron por espectrometría de emisión atómica (ICP-OES) y los sólidos por microscopía electrónica de barrido (MEB). De estos resultados se observó que el Fe precipita, favoreciendo su remoción en un 99 %, a valores de pH de 4.58, de igual forma el Al a partir de pH de 5.80 se remueve 99 % en el caso del Zn, éste permanece en disolución y sólo disminuye entre un 30 y 50 % a valores de pH mayores a 6.70. Se determinó que el inicio de precipitación del Zn es a pH mayor de 6.66; sin embargo, la caliza genera una reacción de amortiguamiento, por lo que no es posible tener un valor mayor a pH 6.71.

En cuanto a los sólidos obtenidos, se especula que se forman oxi-hidroxisulfatos de Fe y Al a valores de pH más ácidos (pH 2.68), seguidos por oxi-hidróxidos e hidróxidos a pH mayores de 4.07; así como la constante formación de yeso en el tratamiento. Debido a que estos sólidos tienen baja cristalinidad, su identificación tiene limitaciones.

Adicionalmente, para estudiar los procesos geoquímicos de forma controlada y minimizando interferencias de la matriz natural del DAM, en el laboratorio se preparó un DAM sintético, cuyas

concentraciones son similares al DAM muestreado (SO_4^{2-} de 9 644.9mg/L, Fe 820 mg/L, Al 85 mg/L y Zn 1 005 mg/L), con un pH de 1.37 y una conductividad eléctrica de 26.6 mS/cm. El DAM sintético interaccionó con la caliza y se caracterizaron del mismo modo los sobrenadantes y los sólidos precipitados.

La comparación del comportamiento entre el DAM sintético y el DAM real, nos indicó que la presencia de los diferentes cationes y concentración de sulfatos, interfieren en la remoción de los elementos potencialmente tóxicos de interés (hierro, aluminio y zinc).

En la caracterización de los sólidos precipitados, los resultados son congruentes con lo observado en disolución. Es importante mencionar que en valores de pH entre 3 y 5 se tiene la presencia tanto de Al como de Zn en los sólidos, lo que nos indica que existen otros fenómenos como coprecipitación o sorción de estos elementos en la interacción del DAM con los filtros de caliza.

Capítulo 1. Introducción

Desde la prehistoria (Edad de Piedra y Edad de Bronce) el hombre ha excavado o minado minerales y metales para su uso en herramientas o armas, principalmente cobre, plomo, cobalto, estaño, zinc, cuarzo, cuarcita. Después de la Segunda Guerra Mundial la explotación de minerales se incrementó de manera incontrolable, y en el periodo de 1959-1990 la producción de metales no ferrosos (zinc, cobre, plomo, estaño, níquel y aluminio) aumentó ocho veces en la historia de la humanidad. Hoy en día se reconoce que esta industria provee abundancia económica e impulso tecnológico en todo el mundo, por lo que su demanda continúa incrementándose (Sheoran & Sheoran, 2006; Kefeni et al., 2017; Dold, 2017). A pesar de los beneficios que genera a un país la industria minera, la gran cantidad de residuos que se producen de esta actividad son tóxicos al ser humano y su alrededor.

La Secretaría de Economía ubica a México entre los 10 principales productores de 16 diferentes minerales (plata, bismuto, yeso, plomo, zinc, oro, cobre, entre otros) y el sector minero-metalúrgico contribuye al 4 % del Producto Interno Bruto Nacional, por lo que la industria minera en nuestro país es de suma importancia (Secretaría de Economía, 2017).

Taxco era uno de los distritos mineros más importantes desde 1530, éste se ubica en el límite de los terrenos Mixteca y Guerrero (Commons, 1989). Los yacimientos minerales de la región son vetas hidrotermales con sulfuros de Pb/Zn encajonadas en lutitas, calizas y areniscas. Los metales que se han reportado son plomo, plata nativa, cobre, hierro y zinc. Algunos de los sulfuros presentes son pirita (FeS_2), esfalerita (ZnS), galena (PbS), en la ganga se pueden encontrar cuarzo (SiO_2), calcita (CaCO_3), magnetita (Fe_3O_4) y rodocrosita (MnCO_3). La esfalerita y galena son los minerales más importantes de mena de Zn y Pb, los cuales son abundantes en Taxco, la oxidación de estos minerales puede disminuir el pH y aumentar la movilidad de algunos de los elementos presentes en la geología de la zona (Armienta et al., 2003; Romero, 2004; Corrales Pérez, 2015; Farfán Panamá et al., 2013).

La actividad minera es reconocida mundialmente como uno de los principales productores de contaminantes en el ambiente y la presencia de minerales sulfurados y residuos mineros (jales), así como minas inactivas, han generado a lo largo del tiempo drenaje ácido de mina (DAM). En 1989, se estimó que cerca de 19 300 km de arroyos y ríos y 72 000 hectáreas de lagos y reservorios en todo el mundo fueron severamente dañados por estos drenajes ácidos. Debido a que las actividades mineras, minas inactivas y residuos han aumentado, también las cantidades de contaminantes en el mundo. En México, entre los años 2003 y 2006 se reportaron ante la SEMARNAT 755 emergencias de contaminación ambiental por residuos que afectaron suelos, aguas, sedimentos, zonas agrícolas, etc. (SEMARNAT, 2010; Sheoran & Sheoran, 2006; Kefeni et al., 2017).

El DAM es consecuencia de la oxidación química y biológica de minerales sulfurados en presencia de oxígeno y agua. Se caracteriza por un pH ácido, con concentraciones altas de sulfatos y metales, principalmente Fe, Al, Mn, Zn, Cu, Pb, Cd y Ni, que cambian dependiendo de la geología de la región; así como su alta toxicidad para los ecosistemas y seres humanos que se encuentren alrededor. En estudios anteriores se determinó que el DAM de Taxco, Guerrero, tiene concentraciones altas de Fe, Al y Zn (Corrales Pérez, 2015). El estudio de estos elementos es de suma importancia, ya que la formación de óxidos y oxi-hidróxidos de estos elementos puede afectar el comportamiento de otros metales y generar un impacto visual en las comunidades, así como afectaciones en el medio ambiente; por lo que el tratamiento del DAM es fundamental.

Aunque el Fe y Zn son fundamentales en nuestro organismo, el exceso de estos elementos puede llevar a problemas graves de salud; por ejemplo, exposiciones crónicas del hierro pueden desarrollar daño en corazón e hígado. En el caso del zinc provoca enfermedades gastrointestinales y puede provocar deficiencia de cobre en el cuerpo. Se sabe que el aluminio es un elemento neurotóxico y se acumula en los riñones, puede causar asma, cáncer y existe una relación de este elemento con el Alzheimer (Simate & Ndlovu, 2014; Ponka et al., 2015; Johnson & Hallberg, 2005).

Los tratamientos pasivos para la remediación del DAM han sido utilizados desde la década de los 90's, tienen como beneficios mantenimiento y operación de bajo costo, también estos procedimientos son adecuados para minas abandonas y flujos de DAM continuos. Uno de los beneficios que brinda la aplicación de tratamientos pasivos es que los impactos ambientales suelen ser menores y los materiales utilizados son minerales ambientalmente apropiados para una posible restauración ecológica, ya que algunos sedimentos generados tienden a tener propiedades de biomineralización. (Cravotta III, 2010; Cravotta III & Trahan, 1999; Gazea et al., 1996).

La presente investigación estudia el proceso que se lleva a cabo en la interacción del DAM de Taxco de una mina inactiva, en un tratamiento pasivo con roca caliza; así como el comportamiento y movilidad que tienen el Fe, Al y Zn en este tipo de remediación.

1.1. Objetivo

Estudiar la movilidad de los elementos potencialmente tóxicos (hierro, aluminio y zinc) en el drenaje ácido de mina de Taxco, Guerrero, después de su tratamiento con roca caliza, para proponer un mecanismo del proceso de remediación.

1.1.1. Objetivos particulares

- Caracterizar el drenaje ácido de mina presente en Taxco, Guerrero
- Evaluar la movilidad de los elementos potencialmente tóxicos (hierro, aluminio y zinc) del drenaje ácido de mina en un tratamiento pasivo con roca caliza a través de un diseño específico con 9 piletas implementado para su remediación
- Identificar las condiciones geoquímicas para la posible remoción de los elementos potencialmente tóxicos (hierro, aluminio y zinc) por un proceso de precipitación.

1.2. Hipótesis

La interacción de caliza con el drenaje ácido de mina proveniente de Taxco, Guerrero; aumentará el pH, lo que propiciará la precipitación de los elementos potencialmente tóxicos (hierro, aluminio y zinc).

Capítulo 2. Marco teórico

2.1. Sitio de estudio

2.1.1. Antecedentes

Taxco estuvo poblada por nahuas hasta la conquista de Tenochtitlan en 1519. En 1530, cuando Hernán Cortés llegó a Taxco en busca de metales para la fabricación de armas, se iniciaron los primeros procesos de explotación de minerales de plata. A partir de 1534, cuando Hernán Cortés toma posesión de la Ciudad de México, se localizaron yacimientos de estaño y hierro, además minas ricas de plata comenzaron a ser descubiertas, por lo que su extracción se incrementó de forma importante; esto generó la llegada de numerosos trabajadores, pobladores y comerciantes (Flores Clair, 2000; Commons, 1989).

En el siglo VIII existieron periodos de crisis, los mineros se enfrentaron con dificultades para mantener activas las minas, la calidad del mineral disminuía, los costos de producción y extracción aumentaban, derrumbes y hundimientos provocaban deserción de los trabajadores. A pesar de los problemas presentes en la producción de minerales, este distrito minero fue uno de los más importantes desde la Colonia (Quiroz Rosas, 2015; Flores Clair, 2000; Commons, 1989).

En 1892 se promulgó la Ley Minera que permitía la introducción de negocios extranjeros al sector minero. A principios del siglo XX se introdujo el proceso de flotación para la producción de Pb y Zn; lo que permitió que se procesaran 1 000 toneladas diarias de mineral. El complejo minero consistía en varias minas subterráneas y la planta de flotación, éstas pertenecientes a Industrial Minera México (IMMSA) (Romero, 2004)

En el periodo de 1992 a 1996 se produjeron 369 kg de oro, 137 194 kg de plata, 19 099 toneladas de plomo, 1 681 toneladas de cobre y 66 957 toneladas de zinc. En 2006 IMMSA demandó ante la Junta Federal de Conciliación y Arbitraje, el cierre de las operaciones de las minas en Taxco, debido al agotamiento de las reservas explotables. En julio de 2007 los trabajadores se declararon en huelga, la cual sigue a la fecha (Grupo México, 2015; Pavón, 2008; Gómez Mena, 2007).

2.1.2. Ubicación geográfica

El municipio de Taxco de Alarcón se encuentra en el estado de Guerrero (Figura 2.1), representa el 1.3 % de la superficie del estado y se localiza aproximadamente a 160 km al norte de su capital. Sus coordenadas geográficas son 18° 41', 18° 21' de latitud norte y 99° 25'; 99° 46' de longitud oeste y una altitud de 1 752 msm. Colinda al norte con los municipios de Tetipac, Pilcaya y el estado de Morelos; al este con el estado de Morelos y el municipio de Buenavista de Cuéllar; al sur con los municipios de Iguala de la Independencia, Teloloapan e Ixcateopan de Cuauhtémoc, al oeste con Pedro Ascencio Alquisiras y Tetipac (Figura 2.2) (INEGI, 2009).



Figura 2. 1. Ubicación geográfica del estado de Guerrero en la República Mexicana (Travel by Mexico, 2012)

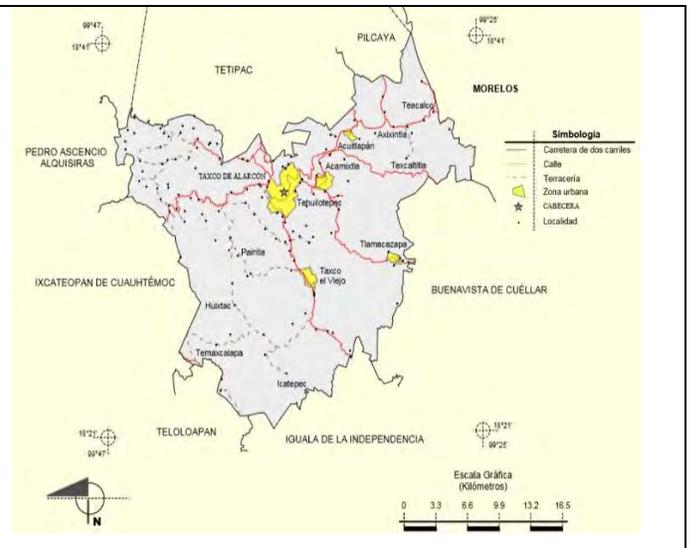


Figura 2. 2. Ubicación geográfica del municipio de Taxco de Alarcón en el estado de Guerrero (INEGI, 2009)

2.1.3. Clima

El clima de Taxco de Alarcón (Figura 2.3), presenta temperatura entre 18 y 26 °C, la época de lluvias abarca los meses de mayo a septiembre con precipitaciones promedio anuales de 800 a 1 500 mm. Se presentan una gran variedad climas que a continuación se describen y presentan por porcentaje de superficie (INEGI, 2009) :

- C(w₂): clima templado subhúmedo con lluvia en verano, de mayor humedad. 26.68 % de la superficie municipal
- ACw₁: clima semicálido subhúmedo con lluvias en verano, de humedad media. 24.68 % de la superficie municipal
- A(w₀): clima cálido subhúmedo con lluvias e verano, de menor humedad. 21.19 % de la superficie municipal
- A(w₁): clima cálido subhúmedo con lluvias en verano, de humedad media. 15.88 % de la superficie municipal
- ACw₂: clima semicálido subhúmedo con lluvias en verano, de mayor humedad. 11.57 % de la superficie municipal

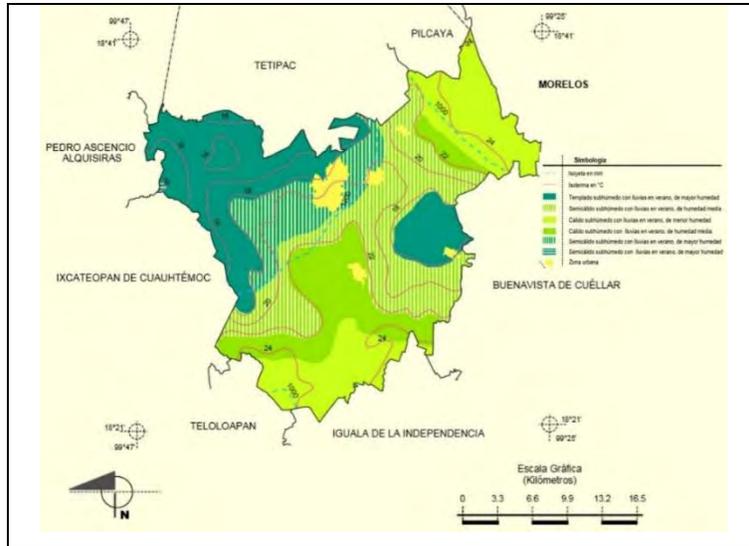


Figura 2. 3. Climas presentes en Taxco de Alarcón, modificado (INEGI, 2009)

2.1.4. Hidrografía

La hidrografía de Taxco, que se presenta en la Figura 2.4, se encuentra controlada por su litología. Taxco pertenece a la Región Hidrológica de las Balsas., la cuenca está formada por los ríos Balsas-Mexcala y Grande de Amacuzac y la subcuenca por los ríos Cocula o Iguala y Alto Acuzac. Un 80 % de la red hidrográfica está constituido por arroyos y ríos intermitentes (Axixintla, Capulines, El Añil, El limón, Granadas, Grande, Huixteco, La Cueva de la Vieja, La Gotera, Landa, las Bocas, Los Aguacates, Los Naranjos, Marmajita, San Jerónimo, San Juan, Taxco y Zapotitla) y 20 % por ríos perennes (Acatlán, Almolonga, Amacuzac, Campuzano, Chitosto, Encino Solo, La Trampa, Plan de Campos, San Juan, San Pedro Atengo, Taxco, Temixco y Zacapalco) (INEGI, 2009; Méndez Ramírez, 2017).

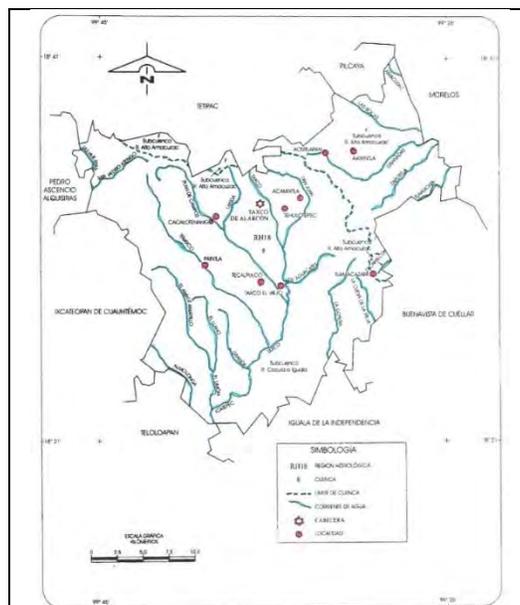


Figura 2. 4. Hidrografía de Taxco de Alarcón, modificado (INEGI, 2000)

2.1.5. Edafología

Los suelos dominantes de Taxco de Alarcón (Figura 2.5) son Phaozem, Cambisol, Luvisol y Leptosol (INEGI, 2009). La Guía para la interpretación de la Cartografía Edafológica basado en la clasificación de suelos de la FAO define a estas unidades de suelo de la siguiente manera (INEGI, 2004):

Phaozem: es el cuarto tipo de suelo más abundante en el país. Tiene una capa superficial oscura, suave, rica en materia orgánica y en nutrientes. El uso óptimo de estos suelos depende en muchas ocasiones de otras características del terreno y sobretodo de la disponibilidad de agua para riego.

Cambisol: son suelos jóvenes, poco desarrollados y se pueden encontrar en cualquier tipo de vegetación o clima, excepto en los de zonas áridas. Se caracterizan por presentar en el subsuelo una capa con terrones que presentan vestigios del tipo de roca subyacente y que además puede tener pequeñas acumulaciones de arcilla, carbonato de calcio, hierro o manganeso. Son de moderada a alta susceptibilidad a la erosión.

Luvisol: son suelos con acumulación de arcillas. Se encuentran en zonas templadas o tropicales lluviosas. La vegetación es generalmente de bosque o selva y se caracterizan por tener un enriquecimiento de arcilla en el subsuelo. Son frecuentemente rojos o amarillentos, aunque también presentan tonos pardos.

Leptosol: el material original puede ser cualquiera, tanto rocas como materiales no consolidados con menos del 10 % de tierra fina. Se encuentran por lo general en zonas altas o medias con una topografía escarpada y elevadas pendientes. Se encuentran en todas las zonas climáticas y, particularmente, en áreas fuertemente erosionadas.

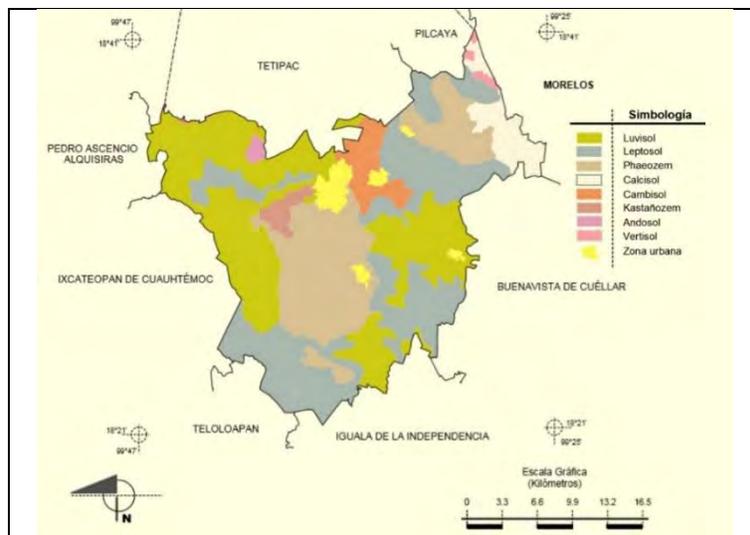


Figura 2. 5. Edafología de Taxco de Alarcón, modificado (INEGI, 2009)

2.1.6. Geología

Guerrero se encuentra entre la Faja Volcánica Transmexicana y la Sierra Madre Sur, en esta última se encuentra Taxco de Alarcón; pertenece a las subprovincias de Sierras y Valles Guerrerenses y Depresión del Balsas, y está conformado por Sierra alta compleja con cañadas, Sierra de cumbres tendidas, Meseta de aluvi3n con lomerío y Valle de laderas tendidas con lomerío (Figura 2.6) (INEGI, 2000; INEGI, 2009).

Las edades geológicas de las formaciones rocosas de Taxco van desde el Cretácico Inferior hasta el Terciario (Figura 2.7), se han calculado mediante métodos de datación, con edades que oscilan entre 36-135 Ma (Corrales Pérez, 2015).

En 1960 Fries clasificó a las formaciones geológicas en la región de Taxco-Guerrero como Tilzapotla, Balsas, Mexcala y Morelos. Las rocas más antiguas son esquistos (134 Ma), sobre ellos descansan rocas sedimentarias que pertenecen a las Formaciones Morelos y Mexcala (Romero, 2004; INEGI, 2009).

Esquisto Taxco. Fries propuso el nombre de Esquisto Taxco y lo define como “rocas aflorantes al oriente y sureste de la ciudad de Taxco, donde dichas rocas han quedado al descubierto por la erosión. Además, asoman también al oriente de Taxco el Viejo en un área casi del doble de la ciudad de Taxco”. Lo describió como sericítico de color gris con intercalaciones de filitas, compuesto por cuarzo, feldespato sericita, todos enclavados en una matriz sericítica más densa, aunque también hay esquistos cloríticos y talcosos. El esquisto presenta numerosas vetillas de calcita y lentes de cuarzo que concuerdan con la esquistosidad. Este tipo de rocas constituyen a los niveles estructuralmente superiores y se reconocen en la ciudad de Taxco sobre la carretera federal México-Acapulco (Fries, 1960; Dótor Almazán, 2007).

Roca Verde Taxco Viejo. Constituye los niveles estructuralmente más bajos y rocas. Está compuesta por interestratificación de tobas, brechas y corrientes lávicas, casi todas de composición andesítica; sobreyace al esquisto Taxco en una inconformidad angular, de acuerdo con su posición stratigráfica le han asignado una edad del Jurásico Superior. Se ubica en la Barranca Honda o Cañada de los Aguacates al oriente del poblado de Taxco el Viejo (Fries, 1960; Pérez Martínez, 2002).

Formación Morelos. En 1960 Fries propuso el nombre de Formación Morelos y la define como una sucesión de estratos potentes de caliza y dolomita aflorando de los estados de Morelos, México y Guerrero. Esta formación aflora en la parte oriental y suroccidental de Taxco, Guerrero.

Formación Mexcala. Sucesión de capas interestratificadas de lutitas calcáreas, limolitas y areniscas. La base de esta formación es calcárea, mientras que su cima es arcillosa; estas variaciones litológicas son muy importantes en el control de la mineralización producida en el distrito. Su nombre le hace referencia al poblado Mexcala y al Río Balsas, se encuentra en la parte central de Taxco, se encuentra expuesta al suroeste de la ciudad de Taxco. Las areniscas de aproximadamente 105 Ma contienen cuarzo, feldespato y fragmentos líticos de origen volcánico y sedimentario. (Fries, 1960; Dótor Almazán, 2007).

Formación Balsas. Variedad de rocas clásticas continentales entre las que incluyen: yeso, caliza lacustre, conglomerado volcánico, tobas y otras. Está separada de las otras formaciones por una inconformidad horizontal. Aflora en la parte centro-norte de Taxco y se encuentra en forma de franja en dirección este-oeste al norte de la ciudad. Las rocas de esta formación yacen sobre las rocas sedimentarias del Cretácico (Fries, 1960; Corrales Pérez, 2015).

Formación Tilzapotla: Serie de ingibritas, derrames riolíticos y tobas de la misma composición. Es una secuencia de extensos afloramientos de brechas tobáceas, flujos de riolitas e ignimbritas, sobreyaciendo en concordancia a la Formación Balsas. Aflora al norte de Taxco y ocupa mayor extensión y sobreyace en todas las unidades litológicas del área (Fries, 1960; Dótor Almazán, 2007).

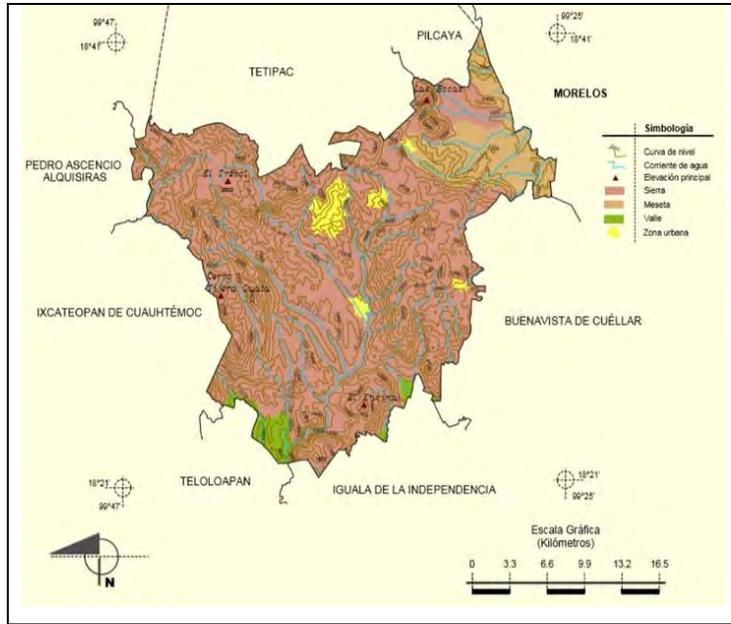


Figura 2. 6. Fisiografía de Taxco de Alarcón, modificado (INEGI, 2009)

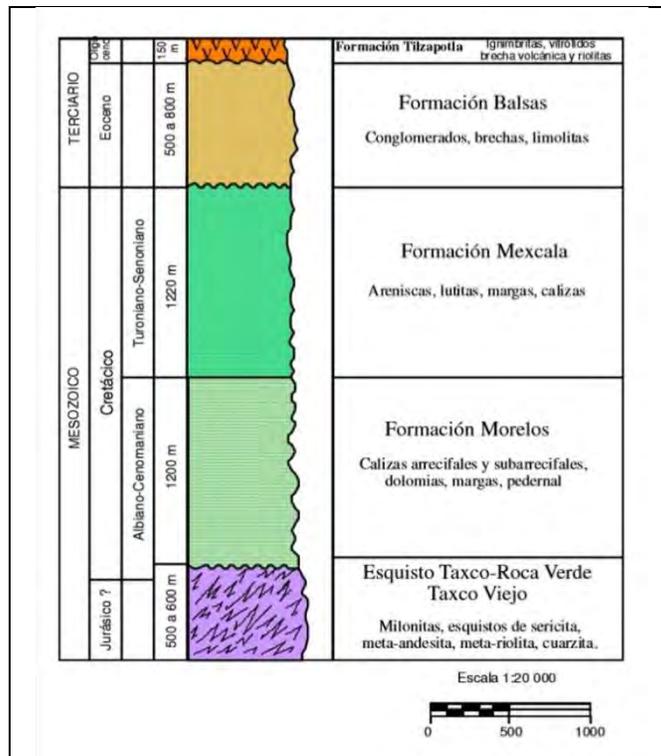


Figura 2. 7. Columna estratigráfica (Campa & Ramírez, 1979; Dótor Almazán, 2007)

El tipo de rocas que se presentan en el sitio son metamórficas (metasedimentarias y metavolcánicas), ígnea extrusiva (toba ácida, brecha volcánica básica y basalto) y sedimentaria (caliza, dolomita, lutita-arenisca, conglomerado, arenisca-conglomerado) (Figura 2.8) (INEGI, 2009).

Taxco se ubica en el límite de los terrenos Mixteca y Guerrero, que forma parte del cinturón de depósitos epitermales polimetálicos de Pb/Zn con cantidades variables de Ag y Au (Farfán Panamá et al., 2013).

Los yacimientos minerales de la región son principalmente vetas hidrotermales con sulfuros de Pb/Zn encajonadas en lutitas, calizas y areniscas formadas a bajas temperaturas (200-260 °C) (Romero et al., 2008).

La mineralogía varía dependiendo de los depósitos y es muy heterogénea. Los metales que se han reportado en Taxco son: plomo, plata, cobre, hierro y zinc. Los sulfuros presentes son pirita (FeS_2), esfalerita (ZnS), galena (PbS) (Romero, 2004), calcopirita (CuFeS_2), pirrotita (Fe_{1-x}S), arsenopirita (FeAsS), argentita (Ag_2S), plata nativa (Ag), polibasita ($(\text{AgCu})_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11}$), proustita (Ag_3AsS_2), barita (BaSO_4) y piragirita (Ag_3SbS_3), boulangerita ($\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$), freibergita ($\text{Ag}_6\text{Cu}_4\text{FSb}_4\text{S}_{13}$), tetraedrita ($(\text{CuFe})_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$) (Armienta et al., 2003; Corrales Pérez, 2015; Romero et al., 2008).

En cuanto a los minerales transparentes¹ encontramos que los mayores son cuarzo (SiO_2), calcita (CaCO_3) y feldespato potásico (KAlSi_2O_8), y entre los menores sericita ($\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$), albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), clorita, fluorita (CaF_2), illita, epidota, tremolita ($\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$) y biotita (Armienta et al., 2003; Corrales Pérez, 2015; Romero et al., 2008; Pérez Martínez, 2002).

El estudio de Farfán et al. en 2013, sobre la mineralización metálica de los depósitos del área de estudio, indica que los mantos mineralizados están compuestos de placas xenomórficas de esfalerita rica en hierro, así como placas de galena.

También se observan parches de calcopirita que se transforman parcialmente a bornita y pequeños parches de pirrotita y magnetita. En la parte inferior de las vetas se pueden encontrar placas de esfalerita con galena, las cuales contienen pequeñas fracturas rellenas de arsenopirita, tennantina, teraeditra y pirita. Se tiene evidencia que ocasionalmente aparecen cristales y aglomerados policristalinos de estibinita, polibasita y argentita. En la parte superior de las vetas tenemos presencia de esfalerita en menor cantidad con posible presencia de óxidos de zinc y/o hierro (Farfán Panamá et al., 2013).

¹ Los minerales transparentes dejan pasar la luz con facilidad y se puede ver a través de ellos (Lye, 1980).

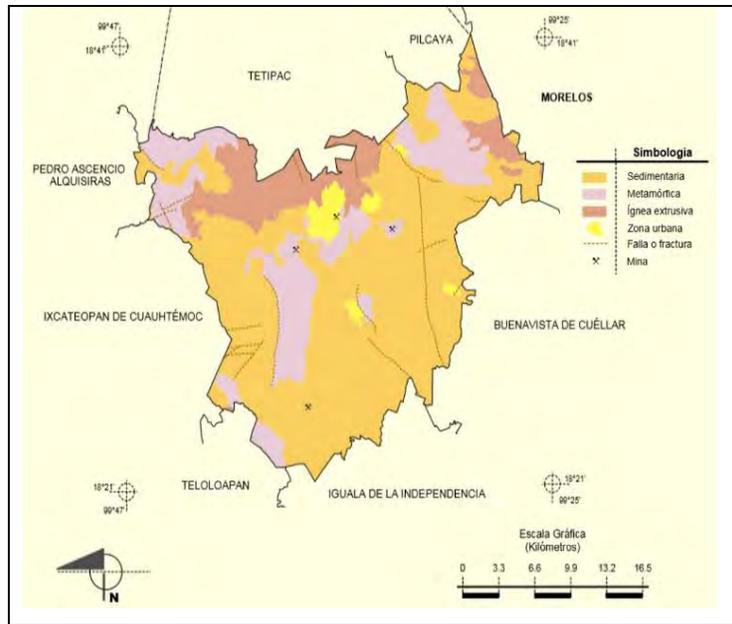


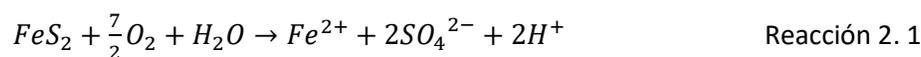
Figura 2. 8. Geología de Taxco de Alarcón, modificado (INEGI, 2009)

2.2. Drenaje ácido de mina

La minería ha sido una de las actividades esenciales para el desarrollo del ser humano a lo largo de la historia. Hoy en día esta industria provee abundancia económica e impulso tecnológico en todo el mundo, por lo que su demanda sigue incrementándose. A pesar de los beneficios que genera a un país la industria minera, la gran cantidad de residuos que se producen de esta actividad son tóxicos al ser humano y a su alrededor.

La explotación de minerales metálicos como oro, plata, cobre, níquel, entre otros; tiene como consecuencia ambiental la formación de drenaje ácido de mina (DAM). El DAM es generado por la oxidación química y biológica de residuos o minerales sulfurados en presencia de oxígeno, agua y microorganismos promotores de esta oxidación (Akcil & Koldas, 2006; SEMARNAT, 2011). Aunque el drenaje ácido puede generarse de forma geogénica (drenaje ácido de roca, DAR); la industria minera es su principal productor.

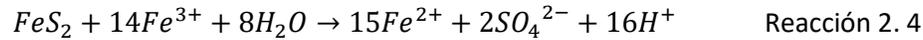
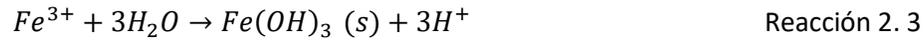
Existen diversos factores que influyen en la formación del DAM, uno de los más importantes es la geología de donde proviene, ya que ésta va a determinar los elementos que se encuentran presentes; por lo que el DAM va a ser característico de cada zona. La generación de ácido y por lo tanto la solubilidad de los elementos potencialmente tóxicos del DAM, se expresan generalmente por la reacción de oxidación de la pirita (FeS_2), ya que es uno de los minerales sulfurados más abundantes de la Tierra (Corrales Pérez, 2015; Akcil & Koldas, 2006). La primera reacción que se presenta es la oxidación de la pirita al tener contacto con agua y el oxígeno del ambiente, esta reacción forma el Fe^{2+} , sulfato y protones (reacción 2.1).



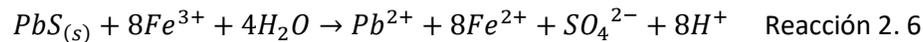
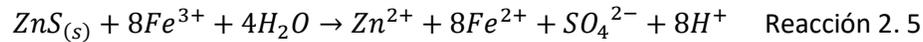
La presencia de estos iones provoca el aumento en la acidez y concentración de estos elementos en disolución. Posteriormente, el ambiente oxidante genera que el Fe^{2+} se oxide a Fe^{3+} .



Después de la reacción representada en la reacción 2.2, el destino del Fe^{3+} , dependiendo del pH y concentración, puede seguir dos direcciones: (i) puede precipitarse como hidróxido de hierro ($Fe(OH)_3$), goethita ($FeOOH$), ferrihidrita ($Fe_2O_3 \cdot H_2O$) o hidroxisulfatos como jarosita ($(H,K,Na)Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$), schwertmanita ($Fe_8O_8(OH)_6SO_4$) (reacción 2.3) o (ii) permanecer en disolución y actuar como oxidante adicional de la pirita (reacción 2.4) (Cravotta III & Trahan, 1999).



También es importante retomar que el Fe^{3+} actúa como agente oxidante de otros minerales presentes en la zona como la galena (PbS), esfalerita (ZnS) y otros minerales que no tengan presencia de hierro, como se observa en las reacciones 2.5 y 2.6.



La generación del DAM a partir de la oxidación de la pirita, disuelve minerales como carbonatos, óxidos y aluminosilicatos, lo que provoca que las concentraciones de Mn^{2+} , Al^{3+} y otros elementos, se encuentren elevadas.

El DAM comúnmente se desarrolla en sitios donde minerales como calcita ($CaCO_3$) y dolomita ($CaMg(CO_3)_2$) se encuentran ausentes o deficientes en relación con la presencia de la pirita.

Se puede observar que otros factores importantes en la formación del DAM, son el pH y la concentración de los elementos potencialmente tóxicos y como se mencionó, va a depender de las condiciones geoquímicas del sitio (Cravotta III & Trahan, 1999).

Ferguson & Erickson, 1988, describen que la cantidad y calidad del DAM dependen de factores que se pueden clasificar en primarios, secundarios o terciarios. En los factores primarios se consideran los sulfatos, el oxígeno, agua, la temperatura, el pH y microorganismos.

Las características mineralógicas de los sulfatos pueden determinarse por el intemperismo y éste a su vez por la cristalinidad, estructura y propiedades. Como ya se mencionó, el pH y la temperatura influyen en la solubilidad y movilidad de los elementos y compuestos presentes. El oxígeno y la formación de CO_2 interfieren en la actividad de los microorganismos que pueden aumentar o disminuir su actividad (Consejo Minero, 2002).

El segundo factor es la presencia de minerales con capacidades de neutralizar el ácido formado. El mineral más común es la calcita, que al interaccionar con los portones (H^+) del sistema produce bicarbonato (HCO_3^-) y ácido carbónico (H_2CO_3); si la presencia de estos minerales en la mina o en los residuos mineros generadores de DAM es mínima, este efecto amortiguador de pH, que podría beneficiar la precipitación de los metales es nulo. El tercero depende de los aspectos estructurales y físicos de la localización, ya que ésta influye en la producción, migración y dilución del DAM (Wei & Wolfe, 2013).

En la Figura 2.9 se describen los tres factores mencionados y se puede observar que si el DAM está en contacto con un cuerpo de agua que no esté contaminado (pH 7), aguas abajo puede promover la precipitación y acumulación de algunos elementos, además los elementos que se encuentran en disolución pueden ser sorbidos por plantas, consumidos por animales o infiltrarse a aguas subterráneas (Favas et al., 2016).

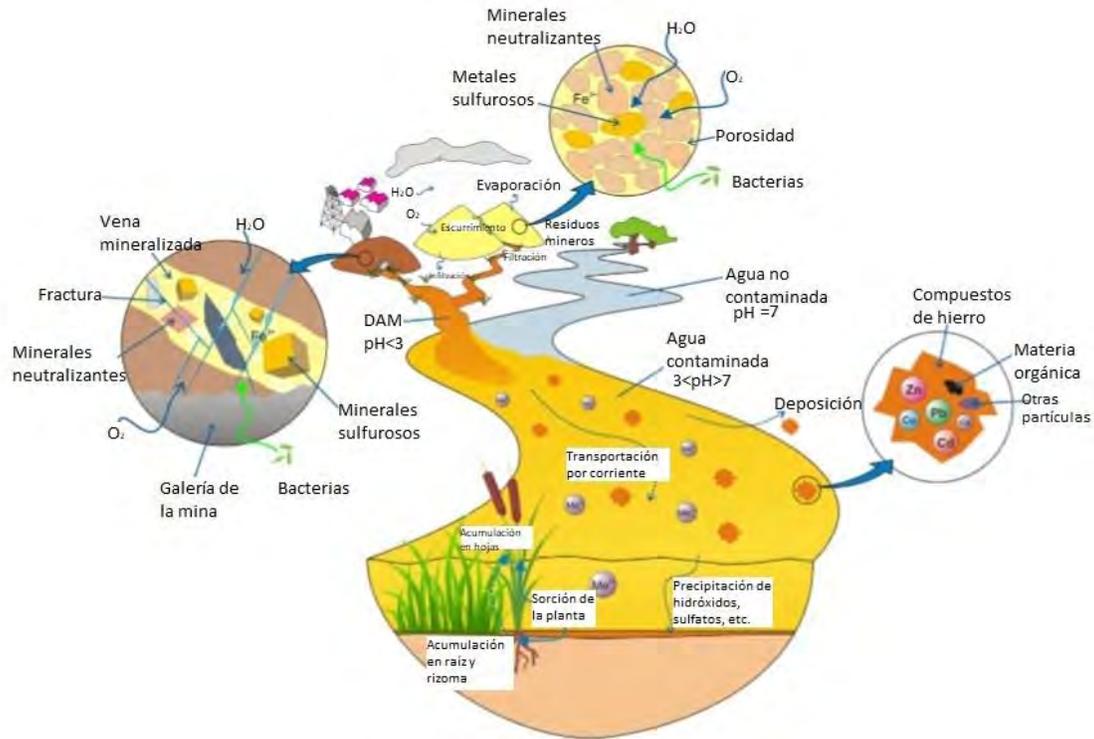


Figura 2. 9. Diagrama de los factores que afectan la producción, migración y dilución del DAM, modificado (Favas et al., 2016)

Como se observa, el principal medio de transporte del DAM es el agua y se ha evaluado que las minas inactivas son más propensas a intensificar el problema, ya que las minas activas tienen bombas y drenajes que eliminan la presencia de agua, sin embargo, una mina inactiva o abandonada ya no tiene este tipo de mecanismos, el agua se acumula hasta que es descargada por entradas o salidas de la mina; esto provoca que las minas inactivas contaminen durante un periodo más largo de tiempo (Akcil & Koldas, 2006; Cravotta III & Trahan, 1999).

Los impactos ambientales provocados por el DAM se ven reflejados en suelos, aguas superficiales y subterráneas, ecosistemas terrestres y acuáticos, hasta llegar a cadenas tróficas (Figura 2.9). Estos riesgos son sustanciales, ya que una de las características importantes del DAM es su elevada concentración de elementos potencialmente tóxicos como aluminio, arsénico, cadmio, cromo, cobre, hierro, plomo, magnesio, mercurio, níquel, plata, selenio y zinc (Johnson & Hallberg, 2005).

El impacto que tiene el DAM en la calidad del agua es referente a las concentraciones de los elementos potencialmente tóxicos (EPT's) presentes, ya que si éste llega a tener contacto con cuerpos de agua y se tienen concentraciones altas de elementos disueltos, pueden afectar a la agricultura y ganadería de la zona (Favas et al., 2016).

El DAM tiene severas implicaciones tóxicas en la salud humana, el contacto y contaminación con este tipo de elementos tienen dos aspectos importantes. Primero, los metales y metaloides persisten en los ecosistemas por periodos extendidos de tiempo; segundo, tienen la habilidad de acumularse en cadenas biológicas en concentraciones elevadas y provocar enfermedades crónicas y agudas (Alloway, 2010).

Los elementos potencialmente tóxicos pueden interrumpir funciones metabólicas en el cuerpo por dos vías, (i) se acumulan en órganos y glándulas como el corazón, cerebro, hígado, riñones, huesos e interfieren en sus procesos metabólicos; (ii) desplazan o inhiben la absorción de minerales y nutrientes esenciales. Como se mencionó, los efectos tóxicos de los EPT's del DAM también afectan a la flora y fauna de su alrededor, estos contaminantes se disuelven o re-disuelven cuando tienen contacto con el agua; por ejemplo, en época de lluvias. Las plantas se ven afectadas en su crecimiento ya que estos elementos ocasionan daño celular, interrupción en la homeostasis iónica, así como en la fisiología y morfología de la planta (Simate & Ndlovu, 2014).

En la Tabla 2.1 se describen brevemente algunos de los efectos dañinos que pueden tener algunos EPT's en seres humanos y plantas, cabe mencionar que depende de la cantidad y el tiempo de exposición (Simate & Ndlovu, 2014; Alloway, 2010; Ponka et al., 2015).

A pesar de los daños causados por los EPT's presentes, el pH también provoca efectos dañinos en los ecosistemas. En los ecosistemas acuáticos, la acumulación de los contaminantes es mediante vías directas (agua) e indirectas (cadenas tróficas); el cadmio, cobre, plomo y zinc son metales que generan daños severos a estos ecosistemas, ya que reducen el crecimiento y la reproductividad de los animales, provoca deformidades y muerte (Ponka et al., 2015; Langmuir, 1997).

En el agua y su biodiversidad el pH es muy importante, ya que los procesos que se generan en ella suceden en un intervalo de pH de 6 a 9; cuando un ambiente está fuera de este intervalo, provoca consecuencias letales a los organismos que ahí residen. Si el agua tiene un valor de pH aproximado de 5, plancton y musgos empiezan a invadir el ecosistema y provoca que algunas poblaciones de peces desaparezcan; cuando son valores por debajo de 4.5, la presencia de peces es nula y los musgos son los que predominan en el área. Por lo tanto, el intervalo ideal de pH es entre 5 y 9 y es ahí donde el ecosistema acuático tiene su máxima productividad y es seguro para la vida acuática (Simate & Ndlovu, 2014).

En el caso de las plantas, el pH del suelo es muy importante; ya que de éste depende la disponibilidad de macro y micronutrientes. Por ejemplo, cuando un suelo tiene un valor de pH bajo, el nitrógeno, potasio y fósforo no se encuentran disponibles para que la planta los absorba; el calcio y magnesio, que son esenciales, se encuentran ausentes o deficientes en el suelo. Y cuando el pH del suelo aumenta de la neutralidad, la solubilidad de estos elementos decrece y estos elementos precipitan, provocando una deficiencia de ellos en las plantas; a excepción del potasio y azufre, ya que se tienen mayor disponibilidad a valores de pH entre 6 y 9. Con respecto al aluminio, hierro y manganeso están disueltos y son liberados del suelo, lo que provoca que aumente la toxicidad de la planta. Por otro lado, en valores de pH bajos, la actividad de organismos que oxidan la materia orgánica decrece significativamente (Simate & Ndlovu, 2014; Johnson & Hallberg, 2005; Ponka et al., 2015; Sparks, 2003).

Tabla 2. 1. Efectos de elementos potencialmente tóxicos provocados en seres humanos y plantas. (Simate & Ndlovu, 2014; Ponka et al., 2015; Johnson & Hallberg, 2005)

Elemento	Efecto en seres humanos	Efecto en plantas
Aluminio	Relacionado con Alzheimer y problemas neurotóxicos	Disminuye el crecimiento en tallos y raíces
Arsénico	Bronquitis, dermatitis, envenenamiento	Afecta el crecimiento de planta y hojas ²
Cadmio	Disfunción renal, enfermedades respiratorias, cáncer de pulmón, defectos óseos, aumento de la presión sanguínea, bronquitis, cáncer en huesos, enfermedades gastrointestinales	Disminución en semillas de germinación, contenido de lípidos y crecimiento de la planta, induce producción de fitoquelatinas
Cobre	Anemia, daños en hígado y riñones, irritación gastrointestinal	Inhibe la fotosíntesis, procesos de reproducción y crecimiento de la planta, disminuye el área superficial de tilacoides
Cromo	Daño en el sistema nervioso, fatiga e irritabilidad	Disminuye la actividad enzimática y crecimiento de la planta, daños en la producción de membranas, raíces y clorosis
Hierro	Altas concentraciones provocan daños en corazón e hígado	Inhibe sorción, transporte y utilización de nutrientes
Manganeso	Daños al sistema nervioso	Interfiere en la fotosíntesis y crecimiento de la planta en altas concentraciones
Mercurio	Provoca abortos espontáneos, cambios fisiológicos menores, temblores, gingivitis, daño al sistema nervioso, acrodinia	Disminución de la actividad fotosistemática, absorción de agua y antioxidantes enzimáticos, acumulación de fenol y prolina
Plomo	En niños produce retraso mental, encefalopatía fatal, desarrollo retardado; parálisis congénita, pérdida de audición neurosensorial, epilepsia, daños agudos a crónicos en hígado, riñones, sistema nervioso y gastrointestinal	Reduce la producción de clorofila y crecimiento de la planta; incrementa el superóxido dismutasa
Zinc ¹	Daños en membranas nerviosas	Afecta el crecimiento de la planta, raíces y producción

² A pesar de ser un elemento no dañino en plantas, en concentraciones mayores a las necesarias es tóxico. La concentración va a depender de cada tipo de planta.

Por lo tanto el drenaje ácido de mina es un problema mundial que se debe de tratar, por ejemplo en la Tabla 2.2 se muestran diferentes tipos de drenajes ácidos de mina del mundo donde se presentan sus características importantes.

Tabla 2. 2. Características químicas de drenajes ácido de mina en diferentes partes del mundo (Kefeni et al., 2017)

DAM	pH	Concentración del contaminante (mg/L)	
		Metal	SO ₄ ²⁻
Aznalcóllar, España (2000)	4	Al=15 Cu=1 Zn=20	1 000
Shilbottle, Reino Unido (2003)	<4	Al=16-862 Fe=10-800 Mn=5.4-227	8 700
South Carolina, E.U.A. (2002)	3.2-4.2	Al=69-2 710 As=0.26-20 Cd=0.003-1.4 Fe=83-10 500 Ni=0.05-2.12 Pb=0.03-4.08 Zn=2.6-1 060	1 800-49 500
Florida, E.U.A.	6.46	Fe=30 Mn=1.62	Sin datos

2.3. Tratamientos del drenaje ácido de mina

La generación de DAM se puede prevenir mediante distintos procedimientos: (i) inundar y sellar minas profundas, (ii) solidificación de residuos mineros, (iii) aplicación de surfactantes aniónicos, (iv) coberturas de materia orgánica. La mayoría de estos procedimientos se basan en la remoción del oxígeno y agua del sistema para que la oxidación de la pirita o minerales sulfurados no suceda (Johnson & Hallberg, 2005).

A pesar de que la implementación de medidas preventivas para la formación del DAM ha sido estudiada desde hace varios años, estos procedimientos tienden a ser difíciles de ejecutar y necesitan costos recurrentes (Johnson & Hallberg, 2005). Por lo tanto, el siguiente paso son los procesos de tratamiento. En la Figura 2.10 se describen y clasifican los tipos de tratamientos, éstos suelen dividirse en dos categorías: activos y pasivos y se subdividen en abióticos y biológicos. La elección del tratamiento va a depender de la composición del DAM, su pH, la geología y factores económicos (Favas et al., 2016; Kefeni et al., 2017).

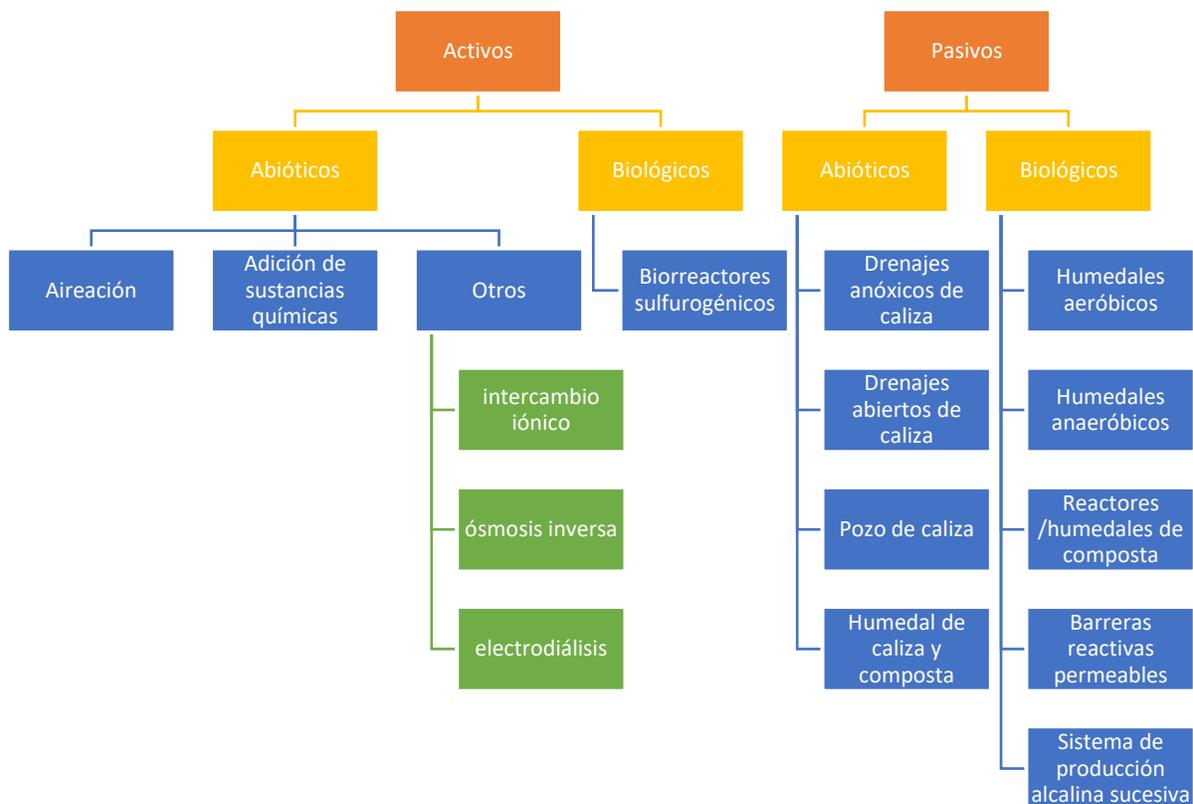


Figura 2. 10. Tratamientos para la remediación del DAM (Favas et al., 2016; Johnson & Hallberg, 2005)

Los tratamientos activos se refieren, entre otros, a una continua aplicación de materiales alcalinos para la neutralización del DAM y promover la precipitación de metales. En estos tratamientos, los reactivos más utilizados son el hidróxido de calcio, hidróxido de sodio, óxido de calcio, carbonato de sodio, e hidróxido y óxido de magnesio. Los metales presentes precipitan en forma de hidróxidos, carbonatos, óxidos o sulfatos (Akcil & Koldas, 2006).

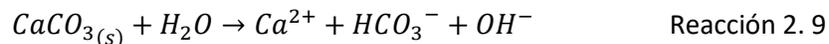
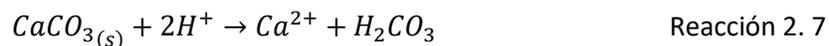
Los tratamientos activos biológicos, como los biorreactores, tienen tres ventajas potenciales: (i) son más controlados, (ii) los EPT's pueden ser recuperados selectivamente y reutilizados, (iii) las concentraciones de sulfatos en él pueden disminuir de forma significativa; las grandes desventajas de este tratamiento es que se necesitan construcciones amplias y los costos de mantenimiento son considerablemente altos (EPA, 2000; Johnson & Hallberg, 2005).

Por otro lado, los tratamientos pasivos han sido utilizados desde la década de los 90's, tienen beneficios de mantenimiento y operación de bajo costo, también estos procedimientos son adecuados para minas abandonas y flujos de DAM continuos (Kefeni et al., 2017).

Uno de los beneficios que brinda la aplicación de este tipo de tratamientos, es que los impactos ambientales suelen ser menores y los materiales utilizados son minerales ambientalmente apropiados para una posible restauración ecológica, ya que algunos sedimentos generados tienden a tener propiedades de bio-mineralización. Una desventaja que tienen estos tratamientos es que se necesitan largos periodos de tiempo para tener una remediación efectiva (Cravotta III, 2010).

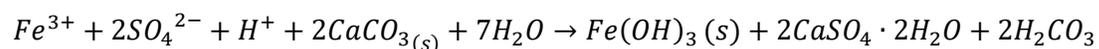
Los tratamientos biológicos pasivos pueden ser humedales aeróbicos, humedales anaeróbicos, reactores de composta, barreras reactivas permeables y sistemas de producción alcalina sucesiva. En los tratamientos abióticos pasivos se encuentran los drenajes anóxicos, drenajes abiertos de caliza, pozos de caliza, humedales de caliza y compostas. En la Figura 2.11 se esquematizan los tratamientos abióticos pasivos (Favas et al., 2016).

Los drenajes de caliza abiertos (Figura 2.11) son sistemas simples, la caliza es agregada a lo largo del paso del DAM. Se utilizan distintos tamaños de caliza (que en su mayoría se trata de CaCO_3), como se observa en la Figura 2.11 A; la caliza fina se disuelve rápidamente en comparación de la caliza de mayor tamaño. Por lo general este método se utiliza para agregar alcalinidad y neutralizar en la parte baja de la corriente, el tiempo de residencia en este tipo de tratamiento es muy importante, ya que las partículas pueden ser arrastradas a lo largo del drenaje (Cravotta III & Trahan, 1999). La disolución de CaCO_3 aumenta el pH, neutraliza el DAM e incrementa las concentraciones de elementos alcalinos ($\text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$) y Ca^{2+} mediante las siguientes reacciones:



La disolución de CaCO_3 en sistemas abiertos (reacción 2.8) depende del pH, de la presión parcial del CO_2 y de las actividades del Ca^{2+} y HCO_3^- . Generalmente esta disolución va a disminuir el pH y la presión parcial del CO_2 y esto provoca que aumenten las actividades del Ca^{2+} y HCO_3^- (Gazea et al., 1996; Cravotta III & Trahan, 1999).

Por lo tanto se puede resumir que las reacciones que se producen cuando el hierro del DAM tiene contacto con CaCO_3 en los tratamientos de drenajes de caliza abiertos son los siguientes (Corrales Pérez, 2015; Cravotta III & Trahan, 1999):



Reacción 2. 10

Como se observa en la reacción 2.10, la disolución de carbonatos, en este caso la CaCO_3 , consume protones del DAM, por lo que se genera alcalinidad y disminuye la acidez.

*Donde $[\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{CO}_{2(ac)}]$

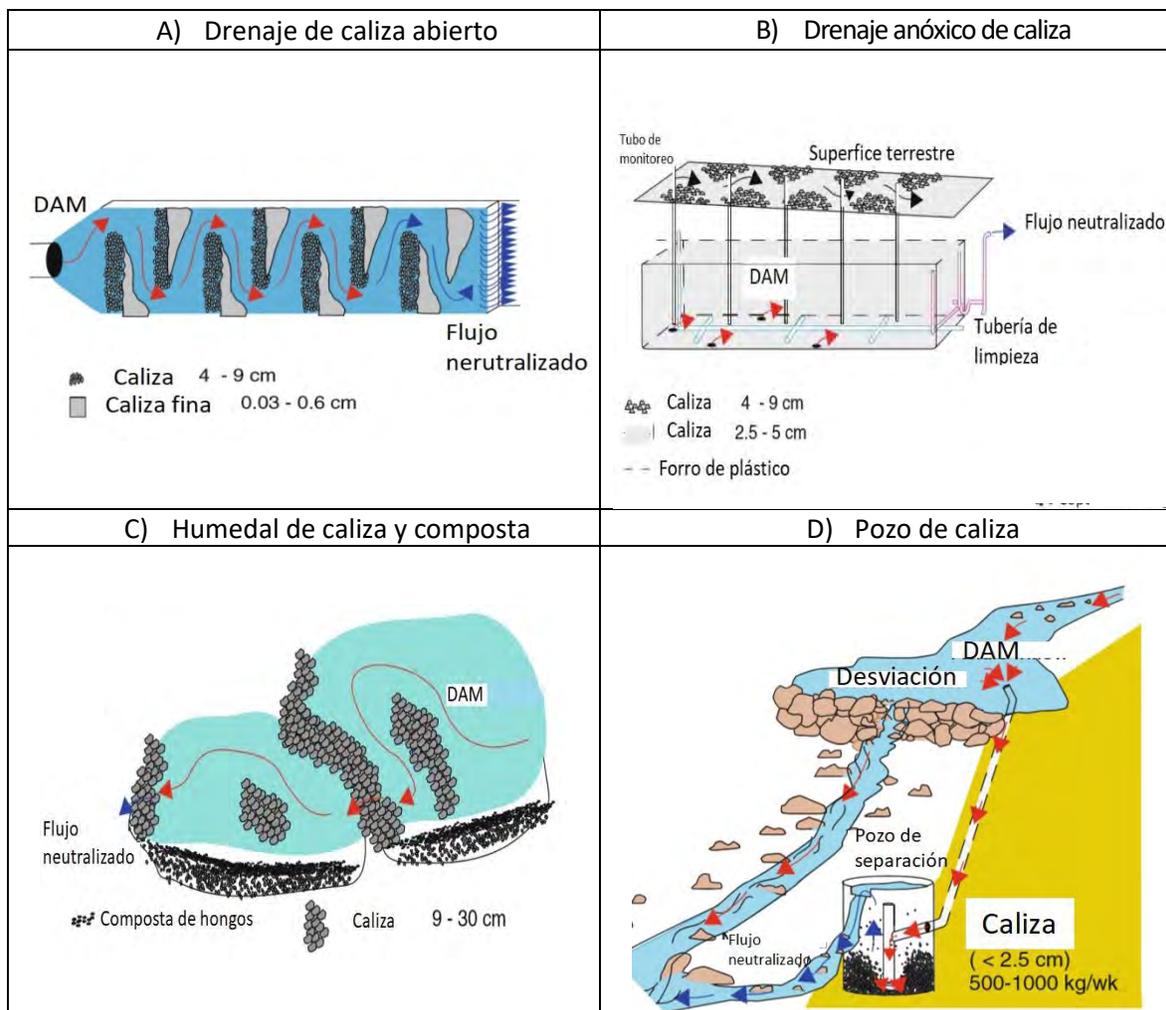


Figura 2. 11. Tratamientos pasivos abióticos, modificado (Cravotta III, 2010; Favas et al., 2016)

Este tipo de tratamientos tienen algunas desventajas que impiden que la eficiencia de la producción de alcalinidad aumente, esto es que las altas concentraciones de Fe^{3+} y Al^{3+} forman precipitados que generan una capa o cubierta (“encostramiento”), que disminuye la porosidad y permeabilidad de los tratamientos que utilizan caliza. Otra desventaja, es que como se encuentra abierto y en contacto con la atmósfera, el dióxido de carbono que se genera crea una reacción de amortiguamiento, evitando tener un pH mayor de 6 (Cravotta III & Trahan, 1999).

Los tratamientos con drenajes anóxicos de caliza (Figura 2.11 B), están diseñados para evitar el “encostramiento” de la caliza. El sistema se entierra en una trinchera llena de caliza, éste intercepta el DAM antes de que tenga contacto con el oxígeno atmosférico. La retención del CO_2 en un sistema cerrado puede mejorar la disolución de la caliza y aumenta la alcalinidad, como muestra la reacción 2.8. Al evitar la presencia de O_2 en este tipo de tratamientos, la precipitación de los compuestos de hierro y aluminio *in situ* es menor. En la Figura 2.11 B se muestra una opción de mejora en el tratamiento, que es la incorporación de una tubería de limpieza donde se pueden descargar y remover los precipitados formados (Kefeni et al., 2017; Cravotta III & Trahan, 1999; Cravotta III, 2010).

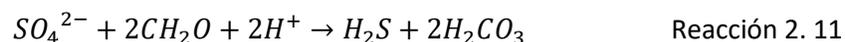
En el humedal de caliza y composta que se presenta en la Figura 2.11 C, la materia orgánica favorece la reducción de los sulfatos mediante sustratos y enraizamiento de planta; lo que favorece la alcalinidad y remoción de los EPT's (Cravotta III, 2010; Favas et al., 2016).

En el caso del tratamiento por pozo de caliza (Figura 2.11 D), el DAM es desviado a una tubería donde, mediante fuerzas hidráulicas, es llevado hasta un pozo (diámetro 1-2 m) que contiene caliza. En este tipo de tratamiento se tienen desventajas, como tener que renovar la caliza cuando se presenta el “encostramiento”, esto puede llegar a ser una tonelada semanalmente, dependiendo de las concentraciones de Fe^{3+} y Al^{3+} y del volumen de DAM a tratar, también es necesario tener en cuenta las limitaciones para la localización del pozo (Cravotta III, 2010).

En el caso de los tratamientos biológicos pasivos, se agregan nitratos y microorganismos para generar procesos de desnitrificación, metanogénesis, reducción del sulfato, hierro y manganeso. Existen distintas ventajas que generan este tipo de tratamientos como lo son, bajo costo de mantenimiento y la propia formación de precipitados que pueden utilizarse como sedimentos; una de las mayores desventajas es que se necesitan grandes áreas para su instalación y el costo de ésta suele ser alto (Favas et al., 2016; Kefeni et al., 2017).

En los humedales aeróbicos la presencia de plantas acuáticas que desprenden oxígeno mediante las raíces y rizomas, favorecen la oxigenación, lo que promueve la formación de un hábitat sustentable para el desarrollo de colonias de bacterias que transforman el Fe^{2+} a Fe^{3+} , el cual precipita como hidróxidos u oxihidróxidos de hierro. Los procesos más importantes que suceden en este tipo de tratamientos son: filtración o materiales suspendidos, adsorción de metales e intercambio iónico, bioacumulación de metales en raíces y partes aéreas de la planta y precipitación de compuestos (Favas et al., 2016).

Los humedales abióticos y reactores de composta, son tratamientos completamente cerrados y subterráneos; se produce una catálisis microbiana donde la reducción de sulfato a sulfuro genera alcalinidad y se transforma un ácido fuerte (ácido sulfúrico) a un ácido débil (sulfuro de hidrógeno) como se describe en la reacción 2.11.



En estos humedales o reactores, al contrario de los humedales aeróbicos, las reacciones reductoras que ocurren en la composta son conducidas por donadores de electrones que se derivan de la materia orgánica (Johnson & Hallberg, 2005).

Las barreras reactivas permeables han sido utilizadas en las últimas décadas, éstas se recomiendan cuando el DAM afecta el agua subterránea o proviene de un flujo subterráneo. Consiste en enterrar materiales reactivos en una trinchera o zanja para que el DAM pase vertical y transversalmente. Los materiales reactivos pueden ser: zeolitas, $Fe(O)$, carbón activado, materia orgánica, entre otros (Kefeni et al., 2017; Favas et al., 2016).

El sistema de producción alcalina sucesiva es considerado una combinación de diferentes tratamientos pasivos. Tiene las funciones de un humedal anaerobio (reducción del sulfato y retención de metales) y de un drenaje anóxico de caliza (aumentar la alcalinidad). Consiste en un tanque donde se colocan dos diferentes materiales (alcalinos, parte de abajo y compuestos orgánicos, parte de arriba) donde se hace pasar el DAM. La parte de arriba (materia orgánica)

remueve el oxígeno, genera la reducción del sulfato y transforma el Fe³⁺ a Fe²⁺, evitando la precipitación de compuestos; la parte de abajo (caliza) neutraliza el pH (Favas et al., 2016).

Debido a la importancia que implica la remediación del DAM, se han propuesto nuevos tratamientos como:

- la aplicación de nanopartículas magnéticas
- membranas
- intercambio aniónico y catiónico

Pero a pesar de que estas nuevas tecnologías se están aplicando, la investigación de los procesos del DAM, formación, tratamiento y remediación se están enfocando en otras áreas, ya que se ha observado que los precipitados de hierro y aluminio pueden generar reacciones de sorción y coprecipitación con otros EPT's, promoviendo una recuperación de metales y minerales de interés económico (zinc, yeso, etc.), recuperación de ácido sulfúrico, producción de electricidad, fertilizantes, pigmentos, adsorbentes para el mejoramiento de la calidad de agua, entre otros (Akil & Koldas, 2006; Simate & Ndlovu, 2014).

2.4. Procesos geoquímicos

La geoquímica estudia la composición y dinámica de los elementos químicos en la Tierra. Los elementos mayoritarios son aquellos que exceden los 100 mg/kg, éstos incluyen O, Si, Al, Fe, Ca, K, Na, Mg, Ti, C, P y constituyen el 99 % del total de los elementos en la corteza terrestre; los elementos traza son el 1 % y son Li, Be, V, Cr, Mn, Cu, Zn, As, Sr, Zr, Mo, Co, Ni, Pb, Hg, entre otros (Sposito, 2008) En la Tabla 2.3 se muestran las concentraciones promedio en mg/kg de los elementos mayoritarios y traza en la corteza y suelo (Sposito, 2008).

Tabla 2. 3. Abundancia de los elementos en la corteza terrestre y suelo en mg/kg, modificada (Sposito, 2008)

Elemento	Corteza	Suelo	Elemento	Corteza	Suelo
Ag	0.07	0.05	Mn	716	330
Al	79 600	47 000	Mo	1.1	0.6
As	1.7	5.2	N	60	2 000
B	17	26	Na	23 600	5 900
Ba	584	440	Ni	56	13
Be	2.4	0.6	O	472 000	490 000
C	1 990	16 000	P	757	260
Ca	38 500	9 200	Pb	14.8	16
Cd	0.1	0.2	S	697	1 200
Cl	472	100	Sb	0.3	0.5
Co	24	7	Se	0.12	0.26
Cr	126	37	Si	288 000	310 000
Cs	3.4	4	Sn	23	0.9
Cu	25	17	Sr	333	120
Fe	43 200	18 000	Ti	4 010	2 400
Hg	0.04	0.06	U	1.7	2.3
K	21 400	15 000	V	98	58
Li	18	20	Zn	65	48
Mg	22 000	4 400	Zr	203	180

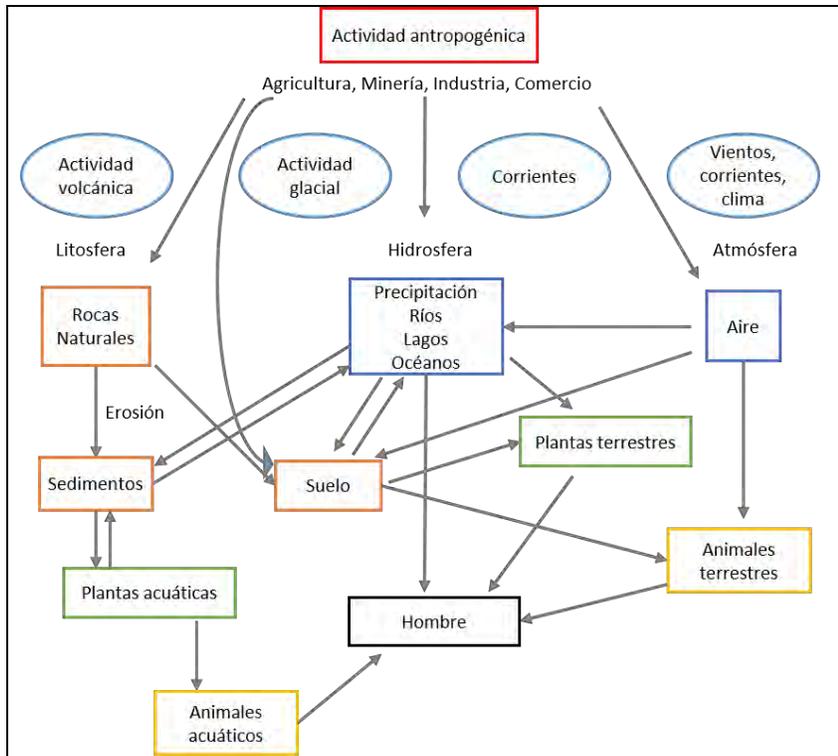


Figura 2. 12. Ciclo biogeoquímico general de los metales (Fifield & Haines, 1995)

Aunque estos elementos se encuentran naturalmente en la corteza terrestre, existen actividades antropogénicas como la minería, agricultura, etc., que los liberan, lo que puede generar contaminación. Después de que los elementos se encuentran en el ambiente, se pueden acumular y transportar en distintos medios, transportarse por corrientes de agua, los polvos por vientos o incorporarse en sedimentos y suelos. La Figura 2.12 muestra en forma simple todas las interacciones que tienen los metales de forma geogénica y antropogénica (Fifield & Haines, 1995).

Los procesos biogeoquímicos influyen en los elementos potencialmente tóxicos, éstos controlan la solubilidad, movilidad, biodisponibilidad y toxicidad de dichos elementos. Por lo tanto, su concentración va a depender de diversas reacciones, las cuales incluyen neutralización, reacciones de óxido-reducción, precipitación, disolución, sorción y desorción.

Las reacciones químicas tienden a un equilibrio que puede ser modificado por la acción de diversos factores. La ley de acción de masas, que es una ley de equilibrio químico se expresa: *La velocidad de una reacción química dada a una temperatura dada, es directamente proporcional a las concentraciones de las sustancias reaccionantes* (Christian, 2004; Orozco, 1978; Ayres, 1970) Entonces tenemos que:



La velocidad de la reacción hacia la formación de productos es igual a una constante por la concentración de cada especie elevada a la potencia del número de moléculas que participan en la reacción como se muestra continuación (Christian, 2004):



Donde k_x es la constante de velocidad de formación de productos y k_y es para la reacción inversa y para un sistema en equilibrio es la velocidad resulta:



Por lo tanto se obtiene una constante de equilibrio (K) y su valor determina el sentido de la reacción, pudiendo decir que K tendrá valor alto cuando la reacción sea de reactivos a productos y valores menor cuando sea de productos a reactivos (Orozco, 1978).

$$K = \frac{k_y}{k_x} = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} \quad \text{Reacción 2. 15}$$

La *neutralización*, en química se define como la reacción entre un ácido y una base, para dar lugar a la formación de agua y sales, como se describe a continuación:



Los procesos de neutralización en el ambiente están relacionados con el grado de ionización de las sustancias y productos (Pietrzyk & Frank, 1983).

Esta reacción de neutralización puede ser generada por minerales que proveen alcalinidad, la cual depende de la reactividad y del tipo de mineral (Tabla 2.3). Los carbonatos son los minerales alcalinos naturales en cantidades suficientes, considerados efectivos en el control de drenajes ácidos. Algunos minerales como silicatos y aluminosilicatos, como la mica y las arcillas, también tienen capacidades neutralizadoras. Sin embargo, las cinéticas de las reacciones intervienen en los procesos de alcalinidad y por lo tanto en la movilidad de los metales y su precipitación (Consejo Minero, 2002).

En la Tabla 2.4 se presentan distintos minerales con potenciales de neutralización, así como los valores de pH amortiguador que se forman al tener contacto con el DAM y su reactividad química. A mayor potencial de neutralización, mayor reactividad neutralizante y mayor pH de amortiguamiento.

Los carbonatos como la calcita, la dolomita, la magnetita y la aragonita, tienen mayor potencial para neutralizar el ácido y su pH de amortiguamiento es el mayor en comparación con los demás minerales, por lo que son los más utilizados en tratamientos pasivos para la remediación de DAM. Dependiendo del grado de meteorización de los carbonatos, silicatos e hidróxidos, se determina la capacidad que tienen para la generación de alcalinidad y neutralización del DAM (Johnson et al., 2000; Plumlee, 1994).

Como se mencionó, los carbonatos, en este caso caliza, aumenta el pH, neutraliza el DAM e incrementa las concentraciones de elementos alcalinos ($\text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$) y Ca^{2+} , como se mostró en las reacciones 2.7, 2.8 y 2.9. Estas reacciones se pueden generalizar en cuanto al consumo de H^+ y liberación de bicarbonatos, ácido carbónico y calcio, con otro tipo de carbonatos como la dolomita, ankerita o magnesita (Jambor & Blowes, 1998).

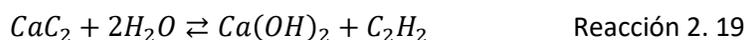
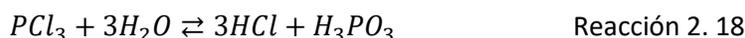
Tabla 2. 4. Minerales generadores de alcalinidad, su pH de amortiguamiento, potencial de neutralización y reactividad con respecto a su interacción con el DAM (Consejo Minero, 2002)

Grupo	Minerales	pH	Potencial de neutralización	Reactividad
Disolución rápida	Calcita, aragonita, dolomita, magnetita	6-11	7-10	1.0
Meteorización rápida	Anortita, olivino, wollastonita	5.5-11	3-6	0.6
Meteorización media	Epidota, clorita, actinolita, biotita	4.8-7.3	1.5-5	0.4
Meteorización lenta	Albita, vermiculita, manganita, kaolinita, goethita	2.4-5.1	0.5-3	0.002
Meteorización muy lenta	Muscovita ferrihidrita	2.2-4.1	0.2-1	0.01
No reactivo	Cuarzo, rutilo	3.3-3-5	0.01	0.004

La *hidrólisis* se puede definir como la reacción de una sustancia con agua para formar un ácido y una base, sin necesidad de que ocurran reacciones de óxido-reducción (Ayres, 1970):



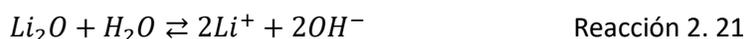
Este tipo de reacciones también dependen del grado de disociación del ácido y de la base de los que se trata. Algunos ejemplos de estas reacciones son las siguientes (Orozco, 1978; Pietrzyk & Frank, 1983).



La hidrólisis va a depender de ciertos factores como la naturaleza de las sustancias y productos de reacción, la concentración del soluto y la temperatura a la que se realiza dicha reacción (Ayres, 1970). Por ejemplo, la hidrólisis de óxidos no metálicos (reacción 2.20) va a generar la formación de oxiácidos produciendo H^+ (Luther III, 2016).



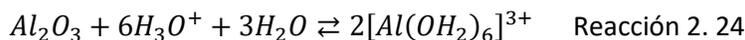
En el caso de la hidrólisis de óxidos metálicos, los productos son OH^- y cationes metálicos, como se muestra en las reacciones 2.21 y 2.22, por lo que se denominan óxidos básicos (Ayres, 1970; Luther III, 2016).



En la reacción 2.23 se representa una reacción de un óxido no metálico con un óxido metálico, dando lugar a la formación de sales (Luther III, 2016; Christian, 2004).



Los óxidos anfóteros (óxidos que reaccionan con ácidos y bases) como el óxido de aluminio pueden formar oxi-hidróxidos, como se muestra en las reacciones 2.24 y 2.25 (Luther III, 2016).



La *precipitación* es la aparición de una fase sólida en un líquido por adición de un reactivo que forma un producto insoluble o bien por concentración hasta sobrepasar la saturación, el precipitado es el producto sólido que se ha originado. Esta reacción se representa generalmente de la siguiente manera: (Burriel et al., 1951; Pietrzyk & Frank, 1983).



El proceso de precipitación (Figura 2.13) ocurre en diferentes etapas que incluyen sobresaturación, saturación, nucleación y crecimiento del cristal.

La saturación de una disolución es cuando contiene la máxima cantidad de producto que permite la solubilidad del mismo, la sobresaturación es una condición que no es el equilibrio y ocurre cuando la fase líquida contiene más producto del permitido; ésta es la primera etapa de precipitación. La nucleación es un proceso que da origen a partículas más pequeñas, capaces de crecer espontáneamente. Una vez formado el núcleo, continuará creciendo por la disposición continua de partículas del precipitado, los iones M^+ y X^- se depositarán en lugares específicos de forma ordenada y uniforme dando lugar al cristal. Existen condiciones que afectan la precipitación como la temperatura, concentración, propiedades de la superficie, distribución, etc. Los precipitados formados tienen diferentes características: (i) tamaño de partícula, se ha observado que existe un tamaño máximo para un nivel de sobresaturación, al incrementar ésta se observa una disminución de tamaño; (ii) estado coloidal (Figura 2.14), ésta es la primera etapa de la precipitación, las partículas por lo general tienen diámetros entre 1×10^{-7} y 1×10^{-5} cm; así al pasar del estado coloidal a partículas más grandes se debe tomar en cuenta la existencia de cargas eléctricas y amplia superficie de los coloides (Burriel et al., 1951; Pietrzyk & Frank, 1983; Christian, 2004).

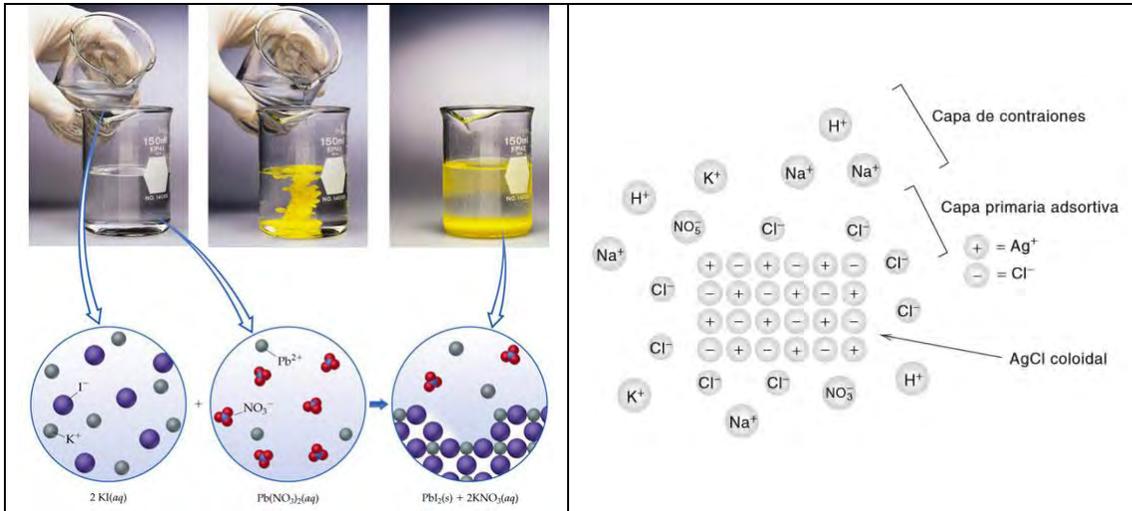
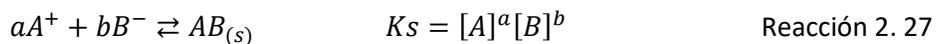


Figura 2. 13. Reacción de precipitación (Pearson Prentice Hall, Inc., 2009)

Figura 2. 14. Representación de la formación de coloides (Christian, 2004)

Cuando se forma un precipitado, se puede contaminar de distintos iones y el disolvente de la disolución, esta contaminación se llama coprecipitación. La coprecipitación puede ser de distintos tipos: la adsorción, oclusión, sustitución isomórfica y postprecipitación. La adsorción superficial es cuando un precipitado adsorbe cationes o aniones en su superficie. En la postprecipitación las impurezas parcialmente solubles son arrastradas con el precipitado. En la sustitución isomórfica se sustituyen unos iones por otros, de tamaño y forma similar en la estructura cristalina, los cuales no pueden ser eliminados mediante lavados. La oclusión es cuando los iones y moléculas del disolvente quedan dentro del cristal de forma heterogénea dentro del cristal (Pietrzyk & Frank, 1983; Sposito, 2008).

Cuando un mineral se disuelve en agua los cationes y aniones que lo componen alcanzan una concentración específica. El producto de sus actividades elevadas a su coeficiente estequiométrico es el equilibrio bajo condiciones estándar es conocido como su producto de solubilidad (K_s) (Langmuir, 1997):



Sin embargo una solución puede no estar en equilibrio y se conocen las actividades de los iones, este estado se describe como el producto de actividad iónica (PAI) y cuando el PAI es comparado con el K_s se obtiene el índice de saturación (IS) (Sposito, 2008; Hounslow, 1995).

$$IS = \log \frac{PAI}{K_s} \quad \text{Ecuación 2. 1}$$

El (IS) determina si el agua está saturada, sobresaturada o insaturada con respecto a un mineral si:

$$IS = \log \frac{PAI}{K_s} = 0 \text{ saturada (equilibrio)}$$

$$IS = \log \frac{PAI}{K_s} < 0 \text{ insaturada, se disuelve}$$

$$IS = \log \frac{PAI}{K_S} > 0 \text{ sobresaturada, precipita}$$

Las reacciones anteriores nos ayudan a comprender los procesos geoquímicos de los elementos potencialmente tóxicos que nos interesan; así como conocer cómo se pueden comportar en algún tipo de remediación.

2.4.1. Hierro (Fe)

El hierro es el metal de transición más abundante de la corteza terrestre y el cuarto elemento en abundancia como se muestra en la Tabla 2.3, esto se debe a que se encuentra en minerales, en rocas ígneas y metamórficas que movilizan al hierro por el intemperismo de estas rocas. Presenta distintos estados de oxidación 0, 2+, 3+, 4+ y 6+; pero los más estables en diferentes valores de pH y en la naturaleza son el 2+ y 3+. El Fe^{3+} se reduce fácilmente mediante el hidrógeno y el Fe^{2+} es oxidado lentamente por el aire. Tiene un carácter anfótero y presenta cuatro isótopos estables en la naturaleza ^{54}Fe , ^{56}Fe , ^{57}Fe , ^{58}Fe (IGME, 2002; Sposito, 2008).

El porcentaje de hierro en el suelo, es por lo general de 0.5-5 %, y se presenta como óxidos e hidróxidos de Fe (III). El hierro se encuentra en numerosos compuestos inorgánicos con oxígeno como magnetita (Fe_3O_4), hematita ($\alpha-Fe_2O_3$), goethita ($\alpha-FeOOH$), carbonatos, sulfuros como pirita (FeS_2), fosfatos, cloruros y fluoruros. Las reacciones de este elemento están influenciadas por el pH y Eh (Figura 2.15) ($E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0.77 V/ENH$) (Ponka et al., 2015; Alloway, 2010; Takeno, 2005).

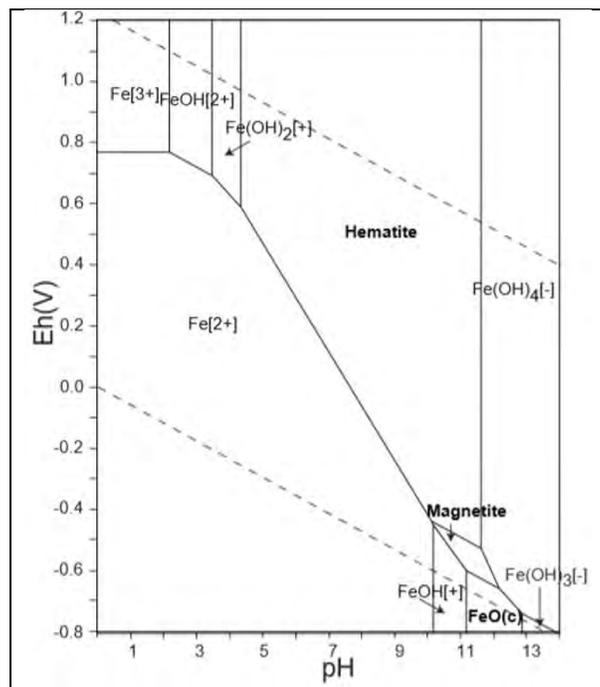


Figura 2. 15. Diagrama Eh-pH del sistema Fe-O-H a 298.15 K, $10^5 Pa$ (Takeno, 2005)

El ciclo biogeoquímico del hierro en el ambiente se representa en la Figura 2.16. Se puede observar que en los procesos naturales y antropogénicos existen reacciones de oxidación y reducción, éstas dependen de las condiciones ambientales y actividades microbianas. El hierro se oxida a Fe^{3+} bajo condiciones aeróbicas o por actividades microbianas a pH ácido y es reducido a Fe^{2+} en condiciones anaeróbicas. También se puede observar que el hierro puede ser transportado mediante cenizas

provenientes de actividades volcánicas, éstas a su vez llegan a la hidrosfera incrementando la bioaccesibilidad del hierro. Posteriormente, microorganismos secretan sideróforos, agentes quelantes, para extraer el hierro de minerales, por lo que el hierro del ambiente está disponible para los microorganismos y las bacterias presentes (Barbeau et al., 2001; Duggen et al., 2009).

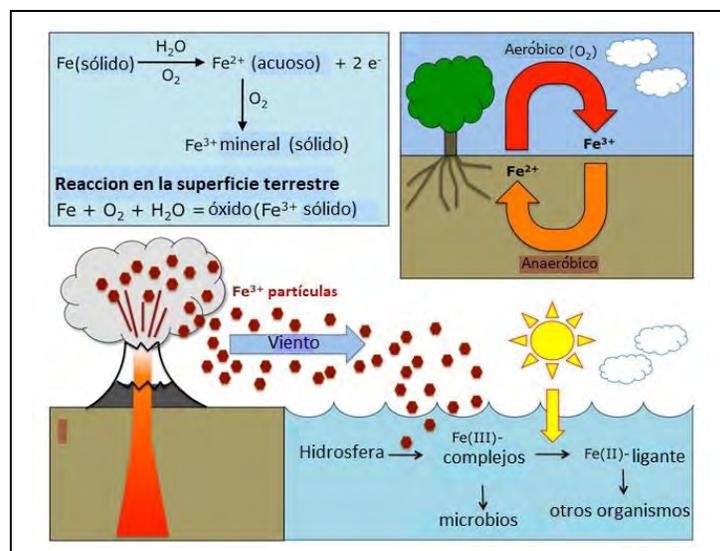


Figura 2. 16. Ciclo biogeoquímico del hierro, modificado (Nature Education, 2010)

La solubilidad del Fe en el suelo depende de diferentes reacciones como hidrólisis, complejación, procesos redox, y por lo tanto puede estar afectada por los sulfatos, fosfatos y carbonatos estén presentes. En aguas superficiales y sedimentos oxidantes, el hierro soluble se mantiene móvil a valores de pH menores de 3 ó 4 como Fe^{3+} y Fe (III) como complejos inorgánicos. A pH entre 5 y 6 el Fe (III) también es móvil en diferentes suelos, aguas superficiales y subterráneas como complejos de hierro orgánico en ácidos húmicos y fúlvicos; mientras que en valores de pH entre 3 y 8 se inmoviliza como coloides de oxi-hidróxidos de hierro. En condiciones reductoras, el hierro es soluble y móvil como Fe (II) a pH menores de 7 y 8, cuando esto sucede, por lo general se presenta como ion Fe^{2+} . Sin embargo, cuando se encuentran presentes iones de sulfato y las condiciones son suficientemente anaerobias para generar la reducción del sulfato, el Fe (II) precipita casi cuantitativamente como sulfuro (Langmuir, 1997; Ponka et al., 2015).

Existen gran variedad de moléculas orgánicas que pueden ligarse con Fe (III), aunque esta cantidad disminuye cuando se trata del Fe (II). La complejación mediante ligantes cambia las propiedades termodinámicas y cinéticas del hierro. La especiación inorgánica es controlada por la hidrólisis con precipitación subsecuente de oxi-hidróxidos ($\text{Fe}_{n/2}(\text{OH})_{3-n} \cdot x\text{H}_2\text{O}$) de hierro amorfos. Estas formas evolucionan con el tiempo a formas más estables incluyendo hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$) y lepidocrocita ($\gamma\text{-FeOOH}$). El hidróxido menos insoluble del Fe^{3+} es $\alpha\text{-FeOOH}$ y del Fe^{2+} es la magnetita (Fe_3O_4) (Blain & Tagliabue, 2016).

En los óxidos de hierro (Tabla 2.5) el octaedro es la unidad estructural básica. Cada átomo de hierro está rodeado por seis oxígenos o por iones O^{2-} y OH^- . Los diferentes óxidos de hierro difieren principalmente en los arreglos del octaedro y la forma en que están unidos (Kämpf et al., 2000). El Fe^{3+} puede ser remplazado por Al^{3+} , Mn^{3+} y Cr^{3+} mediante sustitución isomórfica. Otros cationes

como Ni, Ti, Co, Cu y Zn también se pueden encontrar en las estructuras de los óxidos de hierro (Schwertmann & Cornell, 1991; Sparks, 2003).

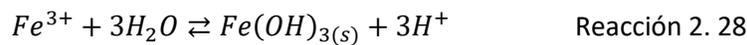
Tabla 2. 5. Óxidos, oxi-hidróxidos e hidróxidos de hierro más comunes (Ponka, et al., 2015; Kämpf et al., 2000; Sparks, 2003)

Óxidos		Oxi-hidróxidos		Hidróxidos	
Hematita	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Goethita	$\alpha\text{-FeOOH}$	Bernalita	$\text{Fe}(\text{OH})_3$
Maghemita	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Akaganeita	$\beta\text{-FeOOH}$		
Magnetita	Fe_3O_4	Ferroxihita	$\delta\text{-FeOOH}$		
Ferrihidrita	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$				

En suelos y sedimentos se producen procesos de adsorción en los óxidos de Fe, los cuales pueden controlar la distribución de elementos como Zn, Mn, Pb, V, Cu, Ni, Co y Mo (Méndez Ramírez, 2017).

Los minerales de hierro son explotados, procesados para obtener el hierro metálico y se utiliza generalmente para las aleaciones como el acero y combinaciones con otros elementos; también se utilizan en los pigmentos y productos farmacéuticos (Ponka et al., 2015).

La reacción de hidrólisis por acción del Fe^{3+} se muestra en la reacción 2.28 y se favorece en medio básico



Esta reacción de hidrólisis resulta en la formación de hidróxidos de hierro, que rápidamente se precipitan como sólidos color naranja; ésta ocurre abióticamente y depende del pH y de la concentración total de Fe^{3+} (Burriel et al., 1951). En la Figura 2.17 se representa el diagrama de solubilidad del hidróxido de hierro poco cristalino (“amorfo”) y se puede observar que bajo condiciones de equilibrio una concentración baja de Fe^{3+} en disolución existe aún a valores de pH menores a 3 (Gazea et al., 1996).

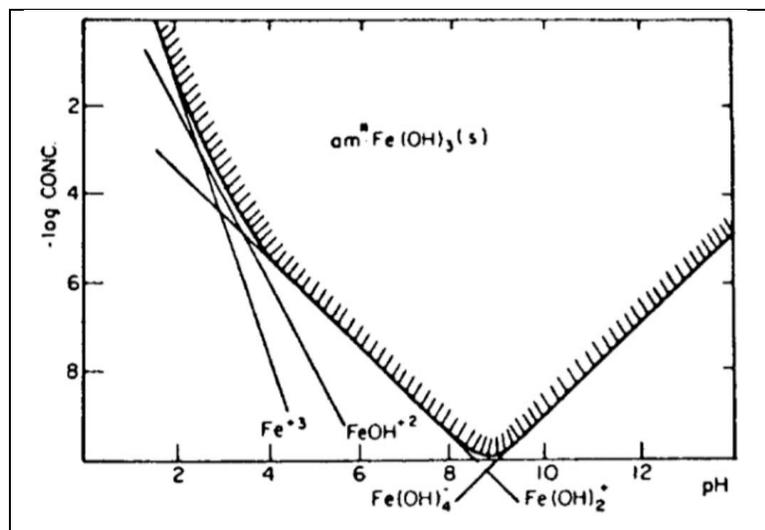


Figura 2. 17. Diagrama de solubilidad del hidróxido de hierro (Gazea et al., 1996)

El hierro es uno de los principales elementos presentes en el drenaje ácido de mina, éste proviene de la oxidación de la pirita. En la Figura 2.18, se muestra un diagrama de Eh-pH, que representa las especies predominantes en el sistema Fe-K-S-CO₂-H₂O (Langmuir, 1997).

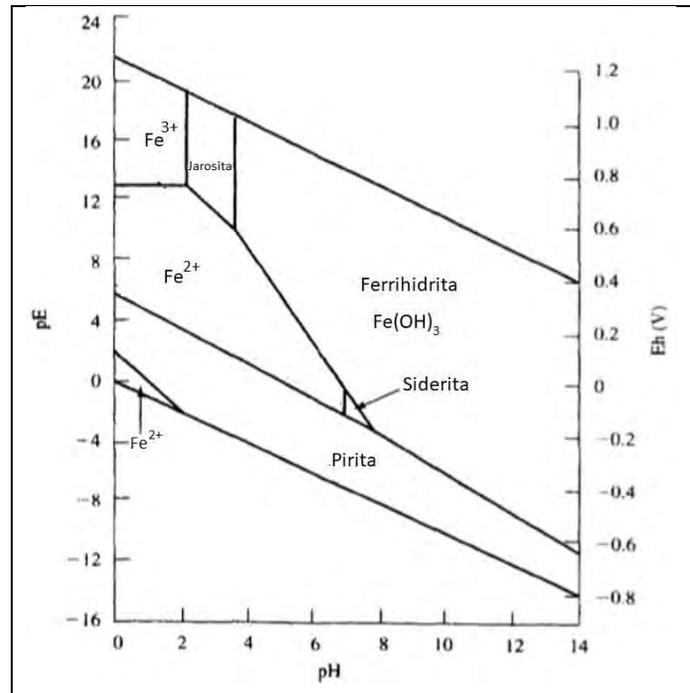


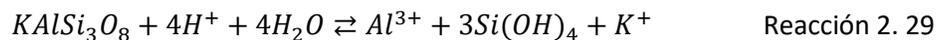
Figura 2. 18. Diagrama pE-pH/Eh-pH del sistema Fe-K-S-CO₂-H₂O, a 298 K y 1 bar, modificado (Langmuir, 1997)

2.4.2. Aluminio (Al)

El aluminio es el tercer metal más abundante en la corteza terrestre (Tabla 2.3), y se combina con oxígeno, flúor y sílice, entre otros. Aunque el aluminio no se encuentra en forma metálica, se distribuye ampliamente. La principal fuente de aluminio es la bauxita, constituida por una mezcla de minerales formados por el intemperismo de las rocas que contienen aluminio, los minerales de aluminio más importantes son diásporo (AlO(OH)), la gibbsita (Al(OH)₃) y bohemita (AlOOH). Los silicatos que contienen aluminio abundan en la naturaleza (Nordberg, 1998; Ayres, 1970; Sjögren et al., 2015; Krebs, 2006).

El aluminio tiene 23 isótopos que van del ²¹Al hasta el ⁴³Al, de los cuales el ²⁷Al es el más estable y abundante en la naturaleza. El ²⁶Al se forma en la atmósfera, pero es un isótopo radiactivo, el cual es el más utilizado para análisis de datación (IGME, 2002).

Una de las principales fuentes de aluminio en el ambiente es la disolución de aluminosilicatos como el feldespato que se muestra en la reacción 2.29 (España et al., 2016). En la figura 2.19 se presenta la estabilidad de los disitintos aluminosilicatos en el ambiente.



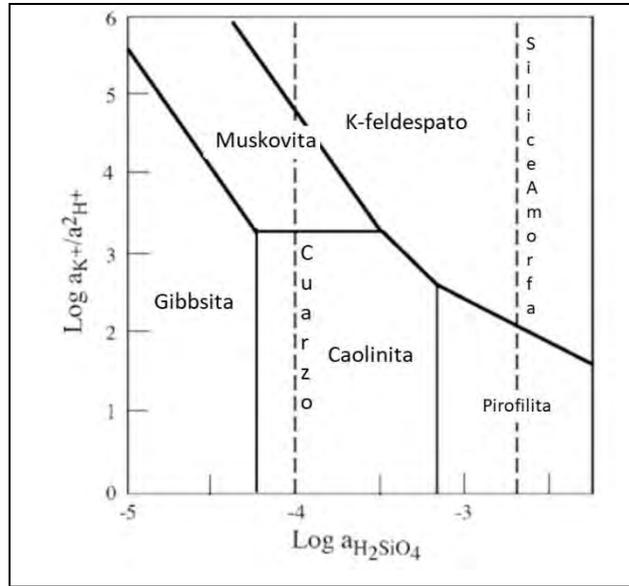


Figura 2. 19. Estabilidad de los aluminosilicatos a 25 °C, modificado (McSween, et al., 2003)

El aluminio disuelto en aguas se presenta como hidróxidos o forma compuestos con otros aniones como los sulfatos (Figura 2.20). En valores menores de pH 5, el aluminio permanece en disolución y arriba de este pH es precipitado como hidróxidos; por ejemplo corindón (Al_2O_3) o la gibbsita $[Al(OH)_3]$ cristalina o amorfa]. La gibbsita y la caolinita usualmente controlan las concentraciones de aluminio en el ambiente; por lo que la reacción de hidrólisis por este elemento se presenta en la reacción 2.30 (España et al., 2016; Jones et al., 2011).

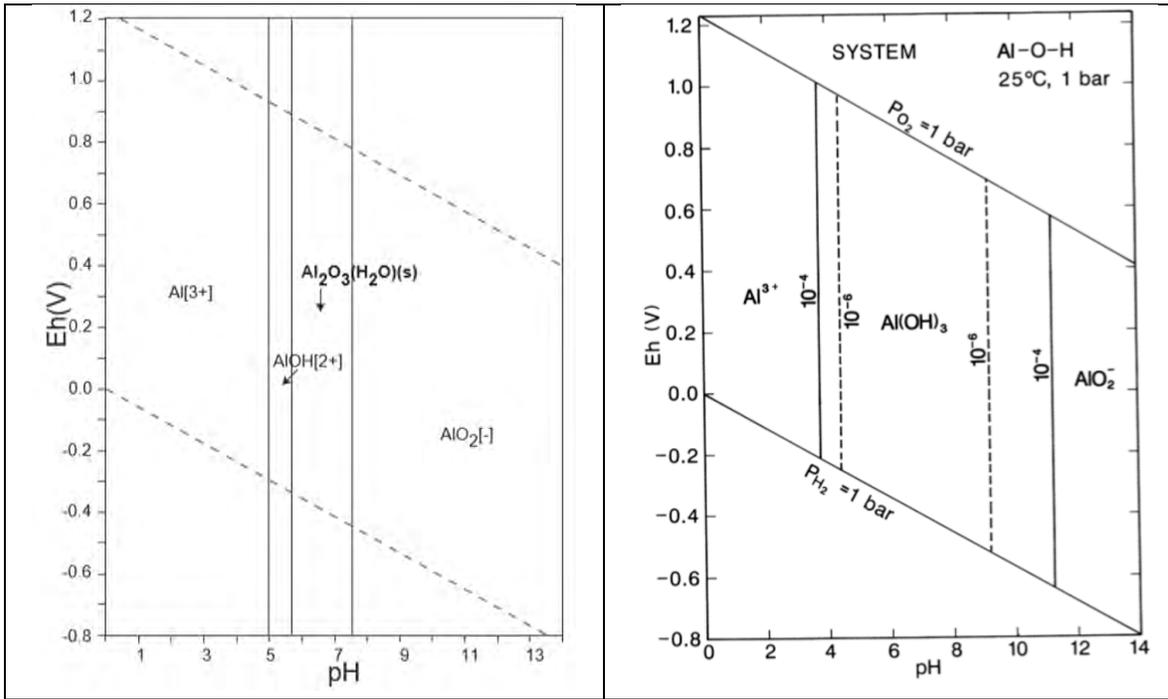
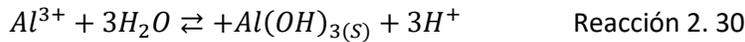


Figura 2. 20. Diagrama Eh-pH del sistema Al-O-H a 298.15 K y 1 bar a) Takeno, 2005, b) Brookins, 1988

La especiación química del aluminio tiene influencias toxicocinéticas y toxicodinámicas, ya que su escasa asociación con ligantes lo hace soluble hasta pH de 6.2, por lo que puede ser sorbido y distribuido en el cuerpo (Sjögren et al., 2015; Takeno, 2005).

Como ya se mencionó, un número de óxidos, oxi-hidróxidos e hidróxidos de Al cristalinos se encuentran en entornos naturales (Tabla 2.6). Los oxi-hidróxidos son menos comunes que los hidróxidos. Sólo dos óxidos se forman naturalmente en los suelos. Los óxidos anhidros de Al pueden encontrarse en algunas rocas ígneas y metamórficas (Sparks, 2003).

Tabla 2. 6. Óxidos, oxi-hidróxidos e hidróxidos de aluminio más comunes (Sparks, 2003)

Óxidos		Oxi-hidróxidos		Hidróxidos	
Corindón	Al_2O_3	Bohemita	$\gamma-AlOOH$	Bayerita	$\alpha-Al(OH)_3$
		Diásporo	$\alpha-AlOOH$	Gibbsita	$\gamma-Al(OH)_3$

Los compuestos de aluminio son ampliamente usados en aleaciones ya que éste se puede alea con muchos elementos como cobre, zinc, silicio, magnesio, manganeso y níquel, en la industria del papel se utiliza con sulfatos, ya que para la impresión de papeles se adicionan arcillas y resinas. Los sulfatos de aluminio también son ampliamente utilizados en tratamientos de agua (Ebbing & Gammon, 2008).

El comportamiento del aluminio se ve modificado si se encuentra en presencia de sulfatos en condiciones ácidas (Figura 2.21), la solubilidad de este elemento ahora es controlada por otros minerales como la basaluminita ($Al_4(SO_4)(OH)_{10}$), jurbanita ($Al(OH)SO_4 \cdot 5H_2O$) o alunita ($KAl_3(SO_4)(OH)_6$) (España et al., 2016; Langmuir, 1997).

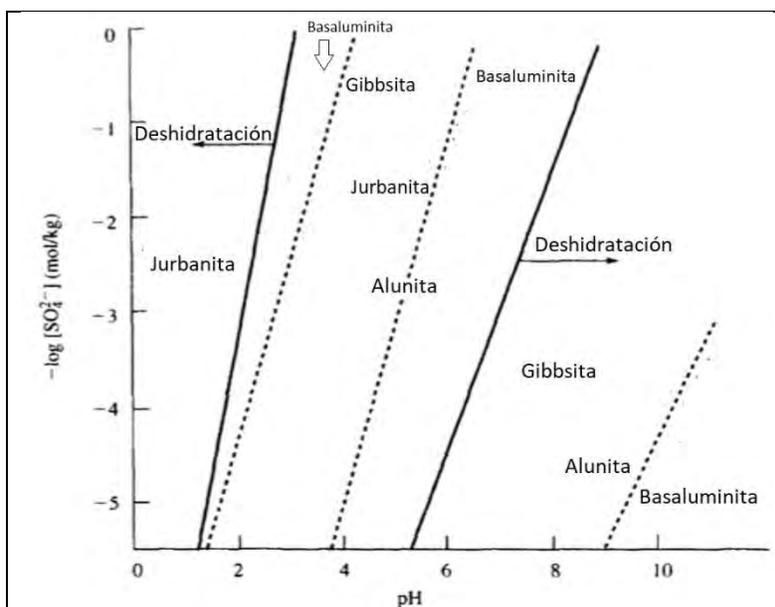


Figura 2. 21. Diagrama de solubilidad en el sistema K-Al-SO₄ en función del pH y concentración de sulfatos a 298 K y 1 bar, modificado (Langmuir, 1997)

2.4.3. Zinc (Zn)

El zinc se encuentra ampliamente distribuido en la naturaleza y constituye el 0.02 % de la corteza terrestre y es el 24vo. metal en abundancia en la Tierra (Tabla 2.3). Se encuentra en forma de sulfuro, carbonato, óxido y silicato, combinado con muchos minerales (Nordberg, 1998). Este elemento tiene cinco isótopos estables ^{64}Zn , ^{66}Zn , ^{67}Zn , ^{68}Zn y ^{70}Zn . Su estado de oxidación es el 2+ y no es encontrado en forma metálica en la naturaleza (IGME, 2002; Sandstead, 2015).

El Zn se encuentra en diversos minerales como la esfalerita (ZnS), esmitsonita (ZnCO_3), hidrozincita ($\text{Zn}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$), tarbutita ($\text{Zn}_2(\text{PO}_4)(\text{OH})$), scholzita ($\text{CaZn}_2(\text{PO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y se encuentra en pequeñas porciones en minerales ricos en hierro como la magnetita (Fe_3O_4), piroxenos ($\text{Mg, Fe}\text{Si}_2\text{O}_6$), anfíboles ($\text{Ca}_2(\text{Mg,Fe})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$) y otros (McPhail et al., 2003).

La concentración del zinc natural va a depender de la composición del material parental. Por procesos de erosión, el zinc es transportado por sedimentos, lluvia y viento. Fenómenos naturales como actividades volcánicas, incendios forestales y brisas marítimas también pueden contribuir al ciclo biogeoquímico del zinc. Una vez liberado, su movilidad depende de las actividades antropogénicas, y de las reacciones físico-químicas. (Alloway, 2010).

La solubilidad del zinc afecta el transporte de este mineral, las especies acuosas de este elemento predominan en los océanos, esto se debe a que el Zn^{2+} es el ion predominante. A pH alcalino el zinc es transportado como hidróxido de zinc; en general el zinc puede ser fácilmente solubilizado y transportado en condiciones ácidas y si aumenta la concentración del zinc, aumenta la acidez del medio (Figura 2.22) (McPhail et al., 2003; Takeno, 2005).

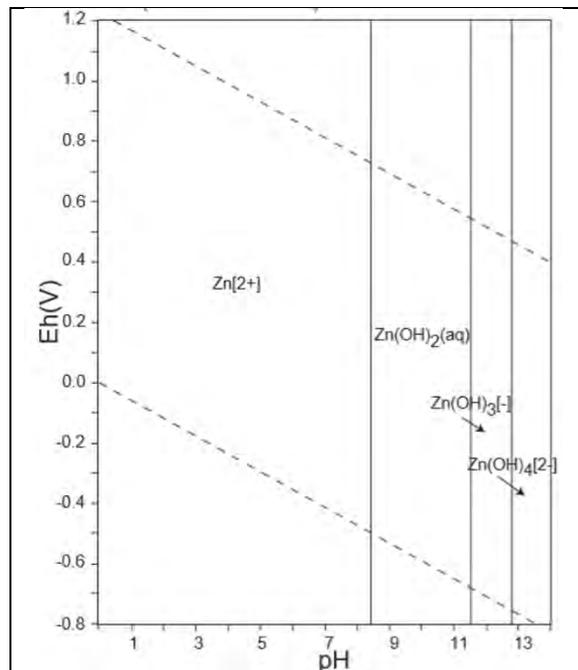


Figura 2. 22. Diagrama Eh-pH del sistema Zn-O-H a 298.15 K, 1 bar (Takeno, 2005)

Existen dos factores importantes que afectan la movilidad del zinc, uno es la presión parcial del CO_2 y el otro es la presencia de sílice, como se muestra en la Figura 2.23. Con el aumento de la presión del CO_2 (Figura 2.23 A), los minerales carbonatados limitan la movilidad del Zn; la presencia de sílice

(Figura 2.23 B) limita la estabilidad de los carbonatos, por lo que en la presencia de cuarzo, la willemita (Zn_2SiO_4) es estable.

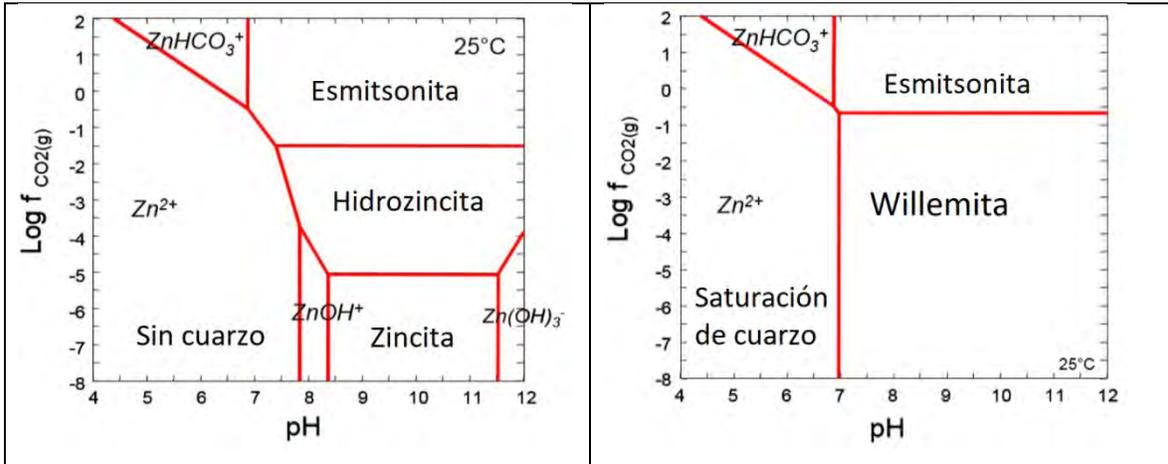
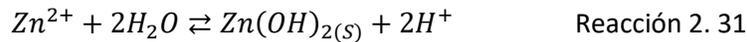


Figura 2. 23. Movilidad del zinc. A) en ausencia del cuarzo, B) en presencia de cuarzo; modificado (McPhail et al., 2003)

Aunque la hidrólisis del zinc depende de diferentes factores, como pH, temperatura y concentración de Zn^{2+} ; se considera como un catión débilmente hidrolizable y se representa en la reacción 2.26 (Hirsche et al., 2017).



Existen tres fases sólidas importantes en los procesos de precipitación del Zn: sulfuros, carbonatos e hidróxidos. La Figura 2.24 representa el diagrama de Eh-pH de las fases sólidas, el sulfuro es el sólido predominante en la escala del pH (a potenciales reductores) y la formación de carbonatos e hidróxidos necesitan valores de pH más básicos para su precipitación (Burriel et al., 1951; Brookins, 1988).

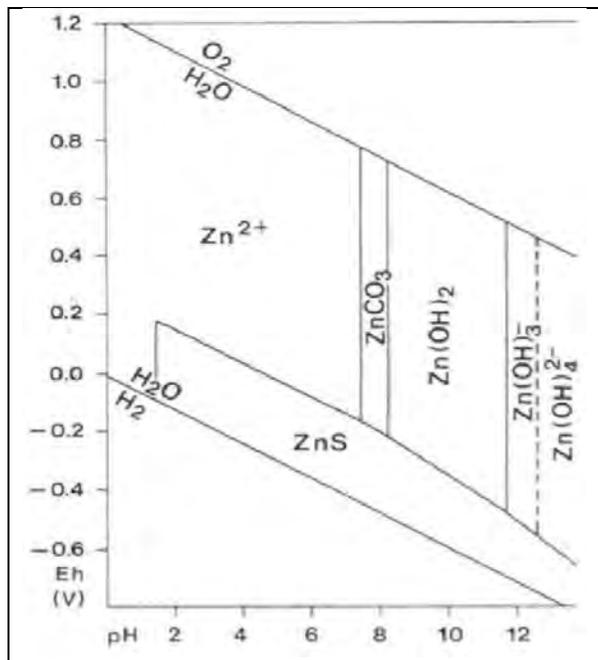


Figura 2. 24. Diagrama Eh-pH del sistema ZnO-H-S-C a 298 K y 1 bar, modificado (Brookins, 1988)

Capítulo 3. Metodología

3.1. Experimentos previos

Como se mencionó anteriormente, el drenaje ácido de mina (DAM) es uno de los problemas más importantes de la contaminación minera alrededor del mundo, por lo que ha sido ampliamente estudiado.

El DAM proveniente de una mina inactiva (Socavón 1412) de Taxco, Guerrero; no es la excepción, ya que existen diversas investigaciones que lo han caracterizado. En 2015, se comenzó con la implementación de un tratamiento pasivo para su neutralización con material geológico proveniente de la zona; sin embargo, este tratamiento no fue del todo eficiente. Por lo tanto, en 2016, como parte de un proyecto solicitado por la empresa minera, se decidió construir un sistema de 9 piletas para aumentar el pH utilizando material geológico de la zona (roca caliza). El tratamiento se planteó en etapas favoreciendo la homogenización, sedimentación y neutralización del DAM.

En el desarrollo del proyecto el DAM del Socavón 1412 fue monitoreado desde enero del 2016, los parámetros analizados fueron pH, conductividad eléctrica, cromatografía iónica e ICP-OES.

3.2. Tratamiento pasivo *in situ*

El objetivo de esta parte de la investigación es dilucidar el mecanismo que se llevaba a cabo en el tratamiento pasivo en el sitio, supervisado por un grupo de trabajo conformado por investigadores de la Facultad de Química y del Instituto de Geología. A continuación, se describe brevemente el tratamiento del sistema de piletas y posteriormente la metodología implementada en esta investigación para la caracterización de las fases en las distintas pileta.

El sitio de estudio, Socavón 1412 se encuentra en el municipio de Taxco de Alarcón en el estado de Guerrero, México.

En enero de 2016, a poca distancia de la mina inactiva (Socavón 1412, 0437160 E y 2049466 N), se acondicionó un sistema de 9 piletas para el tratamiento del DAM (0437433 E, 2049060 N). En las Figuras 3.1 y 3.2 se muestran el sistema de piletas y su ubicación satelital con respecto al Socavón 1412 y a Taxco, y en la Figura 3.3 se indican las distintas funciones de cada pileta.



Figura 3. 1. Ubicación satelital del Socavón 1412 y del tratamiento pasivo in situ, modificado (Google Earth)



Figura 3. 2. Ubicación del tratamiento pasivo in situ, sistema de piletas (enero 2017)



Figura 3. 3. Tratamiento pasivo in situ, sistema de piletas y su función

Las diferentes funciones de las piletas del tratamiento pasivo *in situ*, se describen brevemente a continuación:

- **Homogenización:** es la etapa inicial del tratamiento *in situ*, en ella se realiza una mezcla del DAM proveniente de la mina inactiva (Socavón 1412) y el bombeo de agua de infiltraciones que fluyen en los niveles 7 a 5 de la misma mina. Este proceso provee la dilución del DAM a remediar.
- **Sedimentación:** las piletas de este tipo (pileta 1, 3, 6 y 9) están colocadas antes de cada filtro de roca caliza, para remover la mayor cantidad de sólidos suspendidos que pueden ser oxi-hidróxidos, hidróxidos, carbonatos, sulfatos y oxi-hidroxisulfatos, formados por el cambio de pH y la interacción del DAM con los filtros de caliza.
- **Filtro de roca caliza:** la interacción del DAM con los filtros de caliza (pileta 2, 4, 5, 7 y 8) promueve el aumento del pH y favorece procesos de precipitación, disminuyendo la concentración de los elementos tóxicos disueltos en el drenaje.

El tamaño de la piedra caliza utilizada es de 3/4 de pulgada, a excepción de la pileta 8, donde tiene un tamaño de partícula menor (1/4 de pulgada). El objetivo de las piletas con el mineral, es ser un filtro del DAM (por lo que se denominan filtros), que tiene como función la inmovilización de los elementos potencialmente tóxicos en las diferentes etapas del sistema.

El tratamiento *in situ* (sistema de piletas) implementado se monitoreó con mediciones de pH, los meses de mayo y junio de 2016.

Una vez optimizado el funcionamiento del sistema de piletas, se tomaron muestras de aproximadamente 10 L, de las diferentes fases de las 9 piletas del tratamiento pasivo *in situ*.

Caracterización de muestras del tratamiento pasivo *in situ*

Las 9 muestras tomadas tanto sólidas como líquidas fueron recolectadas en contenedores de polietileno, etiquetadas y llevadas al Laboratorio de Biogeoquímica Ambiental, ubicado en el Instituto de Geografía de la UNAM, para su posterior análisis. En el laboratorio se aislaron las fases sólidas y líquidas de las 9 piletas.

Fase líquida

Las muestras líquidas filtradas provenientes de las 9 piletas se analizaron mediante espectrofotometría óptica de emisión atómica por plasma inductivamente acoplado (ICP-OES), Perkin Elmer modelo Optima 8300 en el Instituto de Geología y adicionalmente con un equipo Agilent Technologies 5100 del Laboratorio de Biogeoquímica Ambiental. Se realizaron 3 réplicas. Los controles de calidad son los indicados en el método EPA 6010C; la curva de calibración es de 7 puntos y su linealidad tiene un coeficiente de determinación mayor o igual a 0.995, la verificación de la medición se realiza con blanco y estándar de verificación continua cada 10 muestras, cumpliendo los criterios del blanco menor al límite de detección del método y la verificación una desviación porcentual relativa (DPR) $\pm 10\%$ de recobro.

Fase sólida

Las muestras sólidas de cada etapa en el tratamiento pasivo implementado en campo fueron secadas, cuarteadas, homogenizadas, tamizadas y molidas, conforme a los lineamientos de preparación de muestras del laboratorio (NMX-AA-132-SCFI-2016).

Por otra parte, solamente las muestras que representan las etapas con filtros de roca caliza en campo fueron analizadas puntualmente, mediante un microscopio electrónico de barrido acoplado a un detector de energía dispersiva de rayos X (MEB-EDX) de mesa marca Hitachi Tabletop con un procesador TM-1000 (Figura 3.4).



Figura 3. 4. Microscopio electrónico de barrido acoplado a un detector de energía dispersiva de rayos X (MEB-EDX), Hitachi Tabletop con procesador TM-1000

3.3. Muestreo para las pruebas de tratamiento pasivo de neutralización controlado en el laboratorio

Como se mencionó anteriormente el DAM y el tratamiento pasivo *in situ* fueron monitoreados durante los meses de mayo y junio; por lo que se determinó que las características del DAM (pH, conductividad eléctrica y concentraciones de aniones y cationes) cambian constantemente.

Para la identificación de los procesos geoquímicos del tratamiento pasivo y debido a que el DAM tiende a cambiar sus características, se planteó llevar a cabo un muestreo para posteriormente, realizar las pruebas de tratamiento pasivo de neutralización de los elementos Fe, Al y Zn con la roca caliza en condiciones controladas de laboratorio y poder optimizar el sistema de piletas.

El Socavón 1412 es una mina inactiva de Ag, Pb y Zn. En las Figuras 3.5 y 3.6, se observa que el DAM por estudiar, proviene de la salida de dicha mina con coordenadas 14 Q 0437160 E y 2049466 N.



Figura 3. 5. Socavón 1412, mina inactiva



Figura 3. 6. Drenaje ácido de mina (DAM)

El día 3 de octubre de 2017 se realizó el muestreo del DAM y roca caliza. La temperatura ambiental era de 26 °C, se tomaron muestras (60 L) de drenaje ácido de mina, se midieron *in situ* los parámetros de temperatura, pH y conductividad eléctrica, con una sonda Hanna Instruments HI 9828.

Las muestras tomadas presentaban una coloración naranja-rojiza translúcida, se observó la presencia de precipitado del mismo color.

Así mismo, como se mencionó anteriormente, se colectaron muestras de roca caliza (50 kg) utilizada en el sistema de piletas (Figura 3.7).



Figura 3. 7. Caliza presente en el sitio de estudio

Las muestras tomadas tanto sólidas como líquidas, fueron recolectadas en recipientes (botellas y bolsas) de polietileno, etiquetadas y llevadas al Laboratorio de Biogeoquímica Ambiental, ubicado en el Instituto de Geografía de la UNAM, para su posterior análisis.

3.4. Caracterización de muestras para las pruebas de tratamiento pasivo de neutralización controlado en el laboratorio

Roca caliza

La muestra de caliza del sitio de estudio (50 kg) es el material geológico neutralizante en el tratamiento pasivo *in situ* y posteriormente en nuestra investigación. Esta caracterización nos ayudará a determinar su composición e identificar que no contenga algún elemento potencialmente tóxico.

La caracterización de la roca caliza consistió en triturar y tamizar a malla 10 (tamaño de partículas 2.0 mm) (Figura 3.8). Posteriormente se pesaron 200 g de la caliza tamizada y fueron molidos en un molino Frisch Pulverisette 6 (Figura 3.9) y tamizados a malla 100 (tamaño de partícula 150 μ m).



Figura 3. 8. Tamiz malla 10



Figura 3. 9 Molino Frisch Pulverisette 6

Para la caracterización elemental de la caliza se realizó una digestión ácida, según el método establecido EPA 3051 A, se pesaron aproximadamente 0.2 g de muestra en una balanza analítica marca Ohaus Discovery, se coloca en un vaso de teflón y se agregan 10 mL de HNO₃ concentrado. Posteriormente las muestras se introducen al horno de microondas Ethos Easy de Milestone (Figura 3.10) con software de Milleston Ethos One; con un programa de temperatura de 10 minutos de rampa de calentamiento hasta una temperatura de 175 °C y mantenimiento de 5 minutos, siguiendo los controles de calidad del Laboratorio de Biogeoquímica Ambiental por lote, como blancos, blancos adicionados y muestras duplicadas.

Al terminar la digestión las muestras se dejaron enfriar a temperatura ambiente, ya frías se filtraron con papel Whatman No. 42 en un matraz aforado de 25 mL. Después de 3 lavados con agua acidificada al 2 %, se afora la muestra y se prosigue a la caracterización elemental mediante espectrofotometría óptica de emisión atómica por plasma inductivamente acoplado (ICP-OES), con un equipo Agilent Technologies 5100 (Figura 3.11), estos análisis fueron realizados bajo los lineamientos y controles de calidad del Laboratorio de Biogeoquímica Ambiental que se establecen de acuerdo con el método EPA 6010 C.

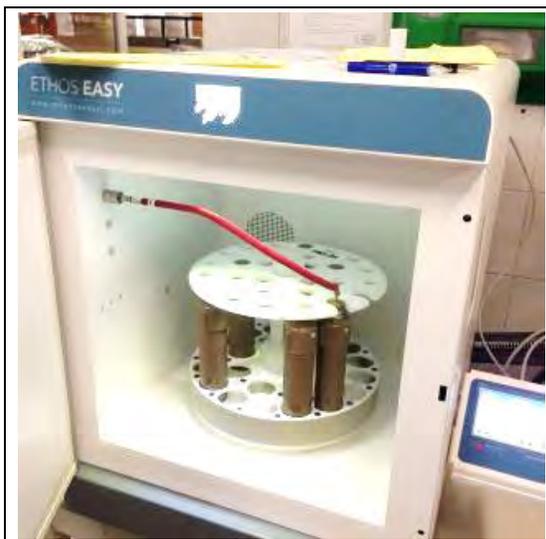


Figura 3. 10. Horno de microondas Ethos Easy de Milestone



Figura 3. 11. Equipo de espectrofotometría óptica de emisión atómica por plasma inductivamente acoplado (ICP-OES), Agilent Technologies 5100

La roca caliza también se caracterizó mediante un microscopio electrónico de barrido acoplado a un detector de energía dispersiva de rayos X (MEB-EDX) de mesa marca Hitachi Tabletop con un procesador TM-1000 (Figura 3.4). Se analizaron las partículas puntuales de la muestra.

Adicionalmente la roca caliza se caracterizó por difracción de rayos X mediante un analizador portátil XRD-XRF TERRA, Olympus en el Laboratorio de Geoquímica Ambiental.

Drenaje ácido de mina (DAM)

Las muestras de DAM se caracterizaron en el laboratorio tanto por parámetros fisicoquímicos, como concentración total de elementos por medio de diferentes técnicas analíticas como: pH,

conductividad eléctrica, cromatografía iónica (sulfatos) e ICP-OES, la metodología utilizada se presentan a continuación.

Parámetros fisicoquímicos (pH y conductividad eléctrica)

Se midió el pH con un potenciómetro Beckman pH-Metro Φ 720w, la conductividad eléctrica con un conductímetro Corning modelo Conductivity meter 441, ambos calibrados con disoluciones estándar (calibración pH 7.01 y pH 4.01 J.T. Baker y calibración conductividad eléctrica Hanna Instruments 12.88 mS/cm) antes del análisis de acuerdo con el método EPA 9040C (Figuras 3.12 y 3.13).



Figura 3. 12. Potenciómetro Beckman pH-Metro Φ 720w



Figura 3. 13. Conductímetro Corning modelo Conductivity meter 441

Cromatografía iónica e ICP-OES

La determinación de aniones se realizó en el Laboratorio de Geoquímica Ambiental del Instituto de Geología, mediante un cromatógrafo de iones Metrohm 883 Basic IC Plus con un detector de conductividad. En el análisis de los SO_4^{2-} se utilizó una columna de polivinilalcohol con grupos de amonio cuaternario modelo Metrosep A Supp 4 250/4.0 con una fase móvil de NaHCO_3 / Na_2CO_3 con supresión química (Laboratorio de Geoquímica Ambiental, 2017).

Para la determinación elemental de las concentraciones totales de los elementos predominantes y de interés (Fe, Al y Zn) en el DAM, se realizó una digestión ácida asistida por microondas. Como la matriz es acuosa, se utiliza una modificación del método EPA 3051A, que consiste en tomar 5 mL de DAM (sin filtrar) y agregar 5 mL de HNO_3 concentrado a los vasos de teflón. Posteriormente se introducen al horno de microondas Ethos Easy de Milestone utilizando el programa descrito anteriormente (Figura 3.10).

Al terminar la digestión las muestras se dejaron enfriar a temperatura ambiente, se caracterizan mediante ICP-OES con un equipo Agilent Technologies 5100 (Figura 3.11), estos análisis fueron realizados utilizando los controles de calidad del Laboratorio de Biogeoquímica Ambiental (EPA 6010C) para asegurar la confiabilidad de los resultados. Se realizaron 3 réplicas. Los controles de calidad son los indicados en el método EPA 6010C; la curva de calibración es de 7 puntos y su linealidad tiene un coeficiente de determinación mayor o igual a 0.995, la verificación de la medición

se realiza con blanco y estándar de verificación continua cada 10 muestras, cumpliendo los criterios de aceptación del blanco es menor al límite de detección del método y la verificación continua un DPR $\pm 10\%$ de recobro.

Titulación ácido-base del DAM

Se llevó a cabo una titulación con NaOH para evaluar en el laboratorio la precipitación de los elementos potencialmente tóxicos del DAM, la cual consiste por cuestiones cinéticas, en la precipitación de los hidróxidos de hierro, aluminio y zinc.

El NaOH se normalizó con biftalato de potasio anhidro, con diferentes masas (0.14, 0.15 y 0.16 g), lo que nos permitió determinar que el hidróxido de sodio tenía una concentración de 0.09 M.

Con el NaOH normalizado se llevó a cabo la titulación del DAM, se tomó una alícuota de 50 mL del drenaje ácido de mina en agitación constante, el seguimiento de la titulación se realiza con el potenciómetro Beckman pH-Metro $\Phi 720w$, se dejó un tiempo aproximado de 2 minutos de equilibrio entre cada mililitro agregado.

3.5. Cálculos teóricos para determinar el pH de precipitación para los hidróxidos de Fe (III), Al (III) y Zn (II)

Posteriormente a la caracterización del DAM y con el objetivo de modelar la movilidad de los elementos potencialmente tóxicos, se realizaron cálculos teóricos (Anexo II) para determinar los valores de pH de inicio y fin de precipitación de los hidróxidos del hierro $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$, aluminio $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ y zinc $[\text{Zn}(\text{OH})_2]$ (Pietrzyk & Frank, 1983).

Como se ha mencionado, una de las características principales del DAM es la presencia de aniones y cationes; por lo tanto, en estos cálculos se toma en cuenta la fuerza iónica (I) de la disolución determinada a través de la medida de la conductividad (Δ) (Ecuación 3.1). La fuerza iónica (I) de la disolución se calcula considerando los cationes y aniones en disolución, donde (C_i) es la concentración del ion y (Z_i) es su carga (Ecuación 3.2). La conductividad (Δ) de la disolución es la suma de las contribuciones independientes de cada tipo de ion presente en la disolución, considerando la conductividad equivalente iónica a dilución infinita (λ^∞) de cada ion y su concentración (ν) (Ecuación 3.1) y ésta a su vez nos ayuda a determinar los coeficientes de actividad (γ_i) de los iones presentes, ésta describe el comportamiento efectivo del ion en los equilibrios en los que participa (Ecuación 3.3) (Maron & Prutton, 2007; Skoog et al., 2003; Langmuir, 1997).

$$\Delta = (\lambda^\infty_+ [\nu_+] + \lambda^\infty_- [\nu_-]) \quad \text{Ecuación 3. 1}$$

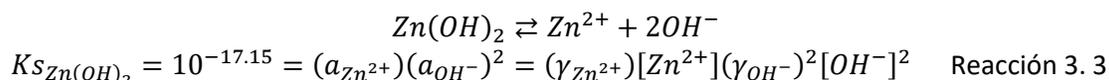
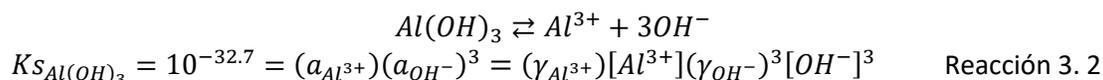
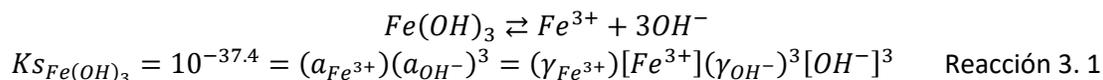
$$I = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2 \quad \text{Ecuación 3. 2}$$

$$-\log \gamma_i = \frac{A \times Z_i^2 \times \sqrt{I}}{1 + B a_i \times \sqrt{I}} \quad \text{Ecuación 3. 3}$$

A y B dependen del disolvente y la temperatura. Para el agua a 25 °C se toma el valor de 0.5 y 0.33 respectivamente, (a_i) representa el radio del ion solvatado, que para los iones comunes en disolución acuosa es de 3 Å (Christian, 2004; Langmuir, 1997).

Con los datos anteriores y las concentraciones totales, obtenidas de los análisis de ICP-OES, podemos determinar mediante el producto de solubilidad (K_s) y los coeficientes de actividad (γ_i)

de dichos hidróxidos (Reacciones 3.1 a 3.3) los valores de pH de inicio y fin de precipitación para esa especie química (Meyer, 2000).



Los cálculos teóricos y los resultados experimentales anteriores nos ayudarán a determinar las condiciones de los experimentos del tratamiento del DAM controlados en el laboratorio.

3.6. Tratamiento controlado en laboratorio

Drenaje ácido de mina sintético

Los resultados de los experimentos previos, del monitoreo *in situ* y la caracterización del DAM en el laboratorio, indican que esta matriz cambia constantemente y es compleja, por la alta cantidad de cationes y aniones presentes, por lo que se preparó un DAM (al que le llamaremos DAM sintético) con compuestos químicos y condiciones del laboratorio. Éste fue caracterizado y analizado usando las mismas técnicas e instrumentos que el DAM obtenido de la mina inactiva, Socavón 1412 mencionada en la sección 3.4.

Parámetros fisicoquímicos (pH y conductividad eléctrica)

Se midió el pH con un potenciómetro Beckman pH-Metro Φ 720w, la conductividad eléctrica con un conductímetro Corning modelo Conductivity meter 441.

Cromatografía iónica e ICP-OES

La determinación de aniones se realizó con un cromatógrafo de iones, del Laboratorio de Geoquímica del Instituto de Geología; el cromatógrafo utilizado es Metrohm 883 Basic IC Plus (Laboratorio de Geoquímica Ambiental, 2017).

Para la determinación elemental de las concentraciones totales de los elementos predominantes y de interés (Fe, Al y Zn), se realizó una digestión ácida asistida por microondas. Posteriormente se analizan por ICP-OES.

3.6.1. Pruebas de tratamiento pasivo de neutralización

Para la optimización del sistema de remediación implementado, se planteó identificar las condiciones geoquímicas para la remoción de los elementos potencialmente tóxicos predominantes en este drenaje (Fe, Al y Zn).

Para las pruebas de tratamiento pasivo de neutralización en el laboratorio se utilizaron tanto la muestra del DAM proveniente de la mina (Socavón 1412) tomada en octubre del 2017, como el DAM sintético preparado.

Las muestras de cada uno de los DAM se colocaron en un agitador orbital Heidolph modelo Unimax 2010 (Figura 3.14) a 100 rpm. El pH se midió constantemente con el potenciómetro Beckman pH-Metro Φ 720w.



Figura 3. 14. Agitador orbital Heidolph, Unimax 2010

Estos experimentos consisten en diversos pasos que se enumeran a continuación.

- 1) En el agitador orbital se coloca un volumen³ determinado de DAM a neutralizar en una cubeta de polietileno de 10 L y se agita a 100 rpm⁴
- 2) El pH se mide hasta que permanece constante
- 3) Se toma una alícuota⁵ y se etiqueta
- 4) Se agrega lentamente la caliza⁶, hasta llegar al pH de inicio de precipitación del hidróxido de Fe⁷ (pH 2.6)
- 5) Se toma una alícuota⁴ y se etiqueta
- 6) El DAM se filtra al vacío con papel Whatman No. 42, en un embudo Büchner y un matraz kitasato
- 7) El sólido obtenido es secado a 80 °C por 18 horas en un horno de secado
- 8) El líquido se coloca nuevamente en un recipiente y posteriormente en el agitador orbital a 100 rpm

³ Volúmenes utilizados:

- 0.5 y 5 L de DAM real proveniente de la mina inactiva Socavón 1412, muestreado en octubre 2017.
- 0.5 L de DAM sintético preparado.

⁴ La agitación permanece constante en toda la prueba.

⁵ La alícuota depende del volumen inicial, es decir, para los volúmenes de 0.5 L, se tomaron alícuotas de 0.025 L y para el volumen de 5 L se tomó una alícuota de 0.1 L.

⁶ Caliza triturada y con tamaño de partícula malla 10

⁷ Los valores de pH son los obtenidos experimentalmente de la sección 3.3.1.3

- 9) Se vuelve a medir el pH y se toma una alícuota
- 10) Se agrega caliza hasta llegar al pH final de precipitación del hidróxido de Fe (pH 3.96), se toma una alícuota
- 11) La muestra se filtra y regresa al recipiente y al agitador orbital a 100 rpm
- 12) El sólido es secado a 80 °C por 18 horas
- 13) Este procedimiento se repite hasta llegar a los valores teóricos calculados de pH de inicio y fin de precipitación del Al (pH 4.34 y 5.68) y Zn (pH 6.66 y 8.66).

Caracterización de las fases obtenidas de las pruebas del tratamiento pasivo de neutralización
Se caracterizaron las muestras de las fases líquidas y sólidas obtenidas de las pruebas del tratamiento pasivo de neutralización con el DAM real y el DAM sintético.

Fase líquida

Las fases líquidas obtenidas a diferentes valores de pH, se digieren según el método EPA 3051 A como se explicó anteriormente y se analizan por ICP-OES como se indica en la metodología anterior (EPA 6010 C).

Fase sólida

Debido a que el tratamiento de remediación implementado se basa en el incremento del pH y por consiguiente la precipitación de diferentes compuestos con los EPT's presentes; es importante el caracterizar estos sólidos.

Como se mencionó, las muestras sólidas obtenidas se secaron a 80 °C por 18 horas en un horno de secado J.M. Ortiz (Figura 3.15).



Figura 3. 15. Horno de secado J.M. Ortiz

Las muestras sólidas obtenidas se analizaron mediante el microscopio electrónico de barrido acoplado a un detector de energía dispersiva de rayos X (MEB-EDX) en un equipo marca Hitachi con un procesador TM-1000 (Figura 3.10).

Capítulo 4. Resultados y discusión

En este capítulo se describen y discuten los resultados obtenidos de los análisis realizados conforme la metodología anterior.

4.1. Resultados previos

Los resultados previos obtenidos durante el monitoreo del DAM de los meses de mayo a junio del 2016 por el Laboratorio de Geoquímica Ambiental del Instituto de Geología se muestran a continuación.

Tabla 4. 1. Promedio de los resultados previos del monitoreo del DAM mediante pH, conductividad eléctrica, cromatografía iónica e ICP-OES (mayo y junio 2016)

DAM	Promedio	
pH	1.71	
Conductividad eléctrica (mS/cm)	11.1	
Cromatografía iónica (SO ₄ ²⁻)	8 930.45 mg/L (93.3 mM)	
ICP-OES	Fe	261 mg/L (4.7 mM)
	Al	235 mg/L (8.7 mM)
	Zn	530 mg/L (8.0 mM)

Tabla 4. 2. Valores mínimos, máximos y desviación estándar de los resultados previos del monitoreo del DAM mediante pH, conductividad eléctrica, cromatografía iónica e ICP-OES (mayo y junio 2016)

DAM	Mínimo		Máximo		Desviación estándar	
pH	1.42		2.26		0.27	
Conductividad eléctrica (mS/cm)	10.5 mS/cm		11.64 mS/cm		0.47 mS/cm	
Cromatografía iónica (SO ₄ ²⁻)	8 727.5 mg/L (91.2 mM)		9 133.3 mg/L (95.4 mM)		286.9 mg/L (3.0 mM)	
ICP-OES	Fe	0.0 mg/L (0.0 mM)	Fe	892.1 mg/L (16 mM)	Fe	405.6 mg/L (7.3 mM)
	Al	34.4 mg/L (1.3 mM)	Al	321.3 mg/L (11.9 mM)	Al	101.0 mg/L (3.7 mM)
	Zn	245.5 mg/L (3.7 mM)	Zn	613.3 mg/L (9.3 mM)	Zn	125.4 mg/L (1.9 mM)

Se observó que los parámetros fisicoquímicos y las concentraciones totales de los aniones y cationes, no son constantes y que tienden a elevarse o disminuirse por cuestiones naturales. Lo anterior nos indica que el DAM es dinámico; sin embargo, se determinó que los elementos potencialmente tóxicos de mayor interés a estudiar son el Fe, Al y Zn.

4.2. Tratamiento pasivo *in situ*

A continuación, en la Figura 4.1 se presentan el tratamiento pasivo *in situ* mediante fotografías de cada pileta e indicando su función.

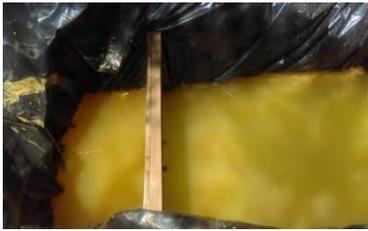
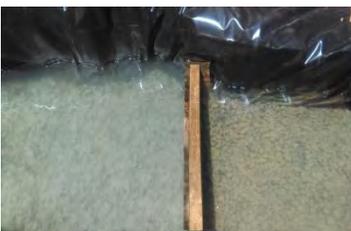
Homogenización Pileta 0	Sedimentación Pileta 1	Filtro de roca caliza Pileta 2
		
Sedimentación Pileta 3	Filtro de roca caliza Pileta 4	Filtro de roca caliza Pileta 5
		
Sedimentación Pileta 6	Filtro de roca caliza Pileta 7	Filtro de roca caliza Pileta 8
		
Sedimentación Pileta 9		
		

Figura 4. 1. Tratamiento pasivo *in situ*, sistema de piletas y su función

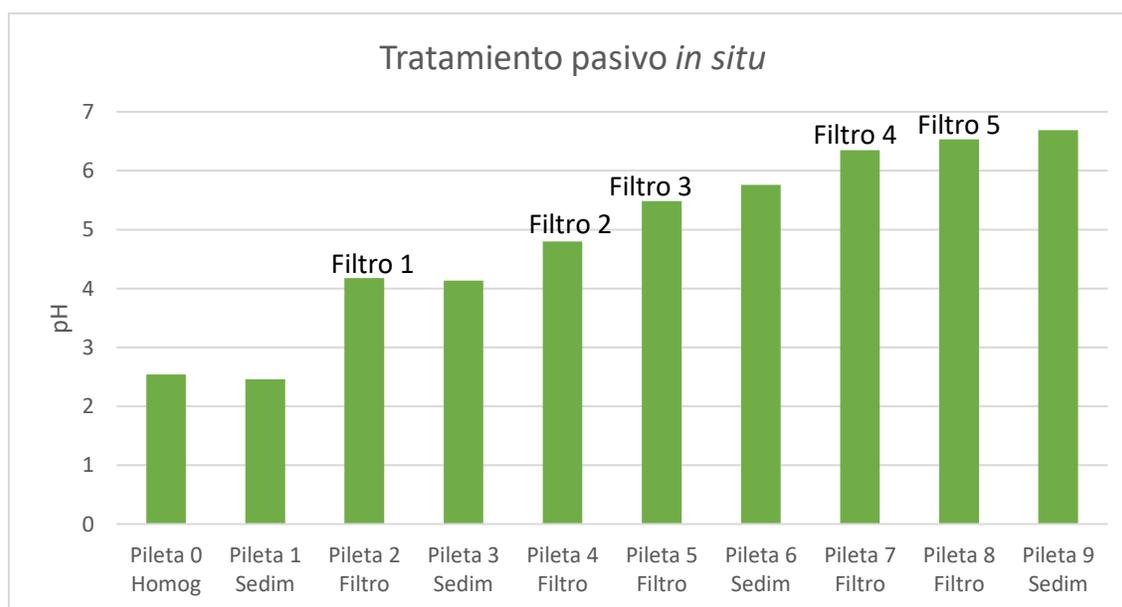
Las diferentes funciones de las piletas del tratamiento pasivo *in situ*, se describen brevemente a continuación:

- **Homogenización:** es la etapa inicial del tratamiento *in situ*, en ella se realiza una mezcla del DAM proveniente de la mina inactiva (Socavón 1412) y el bombeo de agua de infiltraciones que fluyen en los niveles 7 a 5 de la misma mina. Este proceso provee la dilución del DAM a remediar.
- **Sedimentación:** las piletas de este tipo (pileta 1, 3, 6 y 9) están colocadas antes de cada filtro de roca caliza, para remover la mayor cantidad de sólidos suspendidos que pueden ser oxi-hidróxidos, hidróxidos, carbonatos, sulfatos y oxi-hidroxisulfatos, formados por el cambio de pH y la interacción del DAM con los filtros de caliza.
- **Filtro de roca caliza:** la interacción del DAM con los filtros de caliza (pileta 2, 4, 5, 7 y 8) promueve el aumento del pH y favorece procesos de precipitación, disminuyendo la concentración de los elementos tóxicos disueltos en el drenaje.

Caracterización de muestras del tratamiento pasivo *in situ*

Fase líquida (parámetros fisicoquímicos e ICP-OES)

Debido a que el pH es el factor principal en la precipitación y movilización de los metales, éste fue monitoreado en cada pileta, durante los meses de mayo y junio. Los resultados promedio obtenidos de los valores de pH medidos en campo se presentan en la Gráfica 4.1.

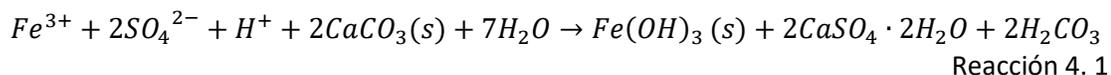


Gráfica 4.1. pH promedio en el tratamiento pasivo *in situ*, monitoreados en campo de mayo y junio (Laboratorio de Geoquímica Ambiental, 2016)

Como se observa, el pH más ácido (pH 2.54, desviación estándar de 0.25) se presenta en la homogenización del DAM (pileta 0) y el pH más básico (pH 6.69, desviación estándar de 0.22) se encuentra en la última sedimentación (pileta 9).

En cuanto a las piletas tipo filtro que contienen roca caliza (pileta 2, 4, 5, 7 y 8), aumentan su pH conforme se avanza en el tratamiento pasivo *in situ*, como se observa en la Gráfica 4.1.

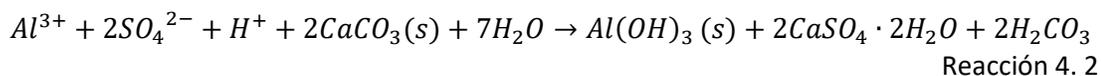
En el primer filtro de caliza en el sistema (pileta 2), se alcanza un valor de pH de 4.18 (desviación estándar de 0.39), según lo reportado que indica que puede estar ocurriendo la reacción 4.3 (Corrales Pérez, 2015; Cravotta III & Trahan, 1999):



En la reacción 4.3 se muestra que el hidróxido de hierro pudiera precipitar, de igual manera que se puede esperar la formación de yeso con la interacción con la caliza ya que se tiene una concentración inicial de sulfatos de 8 930.45 mg/L (93.3 mM) y existe la liberación de calcio de la roca caliza, además que éste mineral puede estar presente entre valores de pH 3.8 a 6.5 (Anexo IV) (Brookins, 1988; Promat, 2018).

En el segundo filtro con roca caliza (pileta 4), el pH aumenta hasta 4.80 (desviación estándar de 0.99). Se puede observar en la fotografía de la Figura 4.1, que el color de las fases cambia de color naranja a café, el color se puede deber a la formación $Fe(OH)_3$, ferrihidrita ($Fe_2O_3 \cdot H_2O$) o goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$) (Langmuir, 1997); así como el arrastre de precipitado de las piletas anteriores.

En el tercer filtro de roca caliza, el DAM aumenta su pH a 5.49, desviación estándar de 1.12 (pileta 5). La coloración de las fases cambia ligeramente a un café más claro, lo que indica que existe arrastre de precipitados de Fe (III) pertenecientes a las piletas anteriores. En este valor de pH se puede tener la precipitación de compuestos de Al, así como la continua formación de yeso, como se muestra en la reacción 4.4 (Carrero et al., 2015):

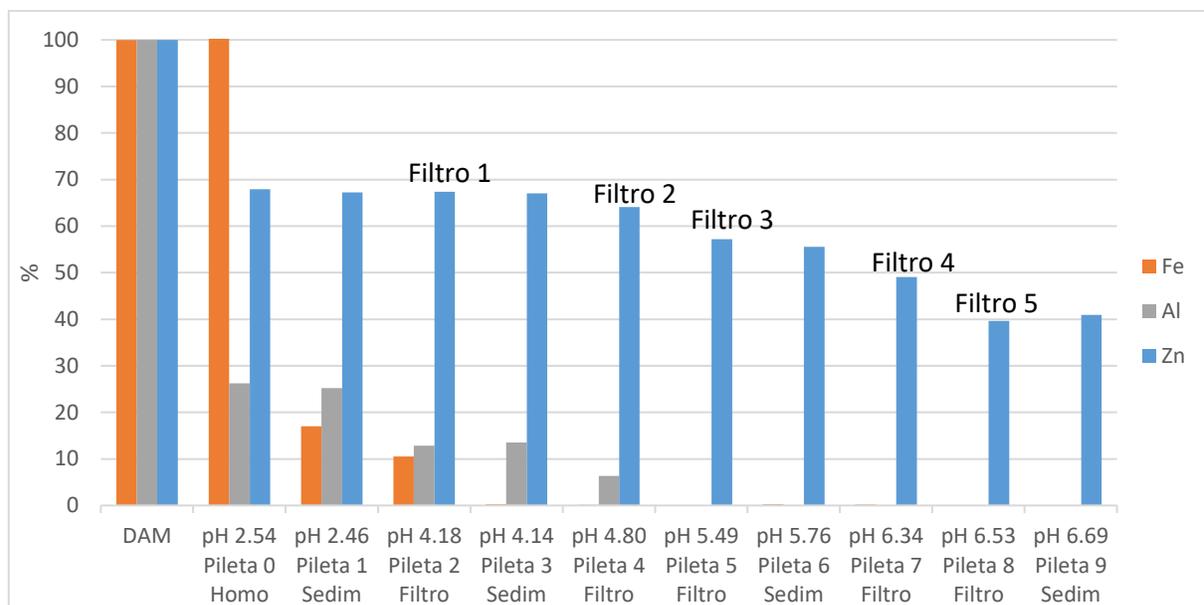


El cuarto filtro (pileta 7) la interacción del DAM con la caliza genera el aumento de pH hasta un valor de 6.35 (desviación estándar de 0.26), el cual puede favorecer la formación de oxi-hidroxisulfatos de aluminio (cap. 2, secc. 2.4.2) como lo son la basaluminita ($Al_4(SO_4)(OH)_{10}$), jurbanita ($Al(OH)SO_4 \cdot H_2O$) o aluminita ($Al_2(SO_4)(OH)_4 \cdot H_2O$) (Langmuir, 1997). En este filtro puede continuar la formación de yeso. En campo se observa todavía la presencia de un precipitado café que se debe al arrastre de precipitados de Fe (III) anteriores.

El último filtro de roca caliza (pileta 8) y como se mencionó en la metodología, éste tiene un tamaño de partícula menor (1/4 de pulgada) en comparación de los demás filtros, para favorecer la reacción por el aumento de la superficie de reacción. El valor del pH del DAM en esta interacción aumenta ligeramente con respecto al filtro anterior con un valor de 6.53 (desviación estándar de 0.26); sin embargo el pH únicamente llega a 6.69 (pileta 9), debido a la reacción de amortiguamiento que ocurre entre el CO_2 atmosférico y el generado en el tratamiento *in situ* al tener contacto la caliza con el DAM (Cravotta III & Trahan, 1999).

La concentración elemental total de las muestras líquidas, provenientes del sistema de piletas, se determinó mediante ICP-OES. Con la información obtenida, se estableció que los elementos predominantes en el DAM son Fe, Al y Zn. Los resultados de los porcentajes remanentes en disolución de estos elementos obtenidos se muestran en la Gráfica 4.2. En el Anexo III que corresponde a los resultados complementarios, se presenta la gráfica del mismo comportamiento del tratamiento pasivo *in situ* pero en función de la concentración en mg/L (Gráfica A.III.1).

Se determinó el porcentaje de cada elemento en disolución, para evaluar la movilidad de los elementos potencialmente tóxicos de interés (Fe, Al y Zn) en el tratamiento pasivo *in situ*, por lo que se tomó como el 100 % la concentración inicial de estos elementos en el DAM; que para el Zn es 530 mg/L (8.0 mM), Fe 261 mg/L (4.7 mM) y Al 235 mg/L (8.7 mM).



Gráfica 4.2. Porcentaje remanente de Fe, Al y Zn en disolución del pH del tratamiento pasivo *in situ*. Concentraciones relativas a las iniciales obtenidas mediante ICP-OES

Con respecto a los resultados mostrados en la Gráfica 4.2, se puede observar que la mezcla del DAM proveniente del Socavón 1412 con agua bombeada desde la mina como sucede en la homogenización (pileta 0), generan una dilución disminuyendo los porcentajes de Al a un 26 % y Zn a un 68 % y que tiene un valor de pH de 2.54. La concentración de Fe no disminuye ya que el agua bombeada contiene Fe. En la primera sedimentación (pH 2.46, pileta 1) se disminuye el Fe en disolución un 83 %, debido a que su función es la remoción de los sólidos suspendidos, quiere decir que la dilución, homogenización y tiempo de sedimentación influyen en la remoción de estos elementos potencialmente tóxicos antes del primer filtro de roca caliza.

Gracias a la homogenización con el agua de bombeo y sedimentación mencionada anteriormente, la interacción del DAM con el primer filtro de roca caliza colocado en la pileta 2, incrementa el pH hasta 4.18, y el porcentaje de Fe en disolución disminuye un 89 %.

En pH mayores; es decir en los filtros 2 (pH 4.80) al 5 (pH 6.53), ya se tiene una remoción del 100 % de este elemento en disolución, lo que indica que el Fe se encuentra completamente precipitado al llegar al segundo filtro de caliza (pH 4.80, pileta 4). Debido a las diferentes especies que se encuentran generalmente en el DAM, la precipitación de los compuestos de hierro pueden ser hidróxidos, óxidos, oxi-hidróxidos y oxi-hidroxisulfatos de hierro.

La concentración del Al en disolución disminuye un 74 % desde la homogenización (pH 2.54, pileta 0), lo que nos puede indicar que este elemento se encuentra diluido y posiblemente precipitado en esta primera etapa. Lo anterior no es el comportamiento esperado de este elemento, ya que el inicio teórico de precipitación del $Al(OH)_3$ observado en el diagrama de la Figura 2.20 (cap. 2, secc. 2.4.2),

es un pH de cercano a 4 (Brookins, 1988). Esto puede deberse a la formación oxi-hidroxisulfatos de este elemento mencionados anteriormente, los cuales pueden provocar la precipitación anticipada del Al (cap. 2, secc. 2.4.2). Posteriormente en la primera interacción con la caliza (filtro 1, pH 4.18) se tiene una remoción del 87 % en disolución de este elemento, en el filtro 2 (pH 4.80) un 94 % y es hasta los filtros 3 a 5 (pH's 5.49 a 6.53) de donde el Al se encuentra precipitado al 100 %, logrando la remoción total de Al de la disolución del DAM.

El caso del Zn es diferente a los elementos anteriores; ya que en el filtro 1 (pH 4.18) solamente se remueve 33 % de la disolución debido a la dilución con el agua de bombeo. En la Gráfica 4.3, se observa que el Zn permanece constante en la fase líquida en todo el sistema. A partir del filtro 5 (pH 6.53) es cuando se tiene una mayor remoción del Zn que llega a ser un 60 %, ya que este elemento se encuentra soluble hasta un pH de 7 y precipita posterior a este pH (cap. 2, secc. 2.4.3) (Brookins, 1988). Debido a esto es posible que la remoción del Zn en las piletas con pH ácido, se deba a una coprecipitación en la disolución ya que los oxi-hidróxidos y oxi-hidroxisulfatos de aluminio y hierro que pudieran estarse formando en las piletas anteriores tienden a coprecipitar y adsorber elementos potencialmente tóxicos como el As, Cd, Zn, Cr (Jones et al., 2011; Carrero et al., 2015; España et al., 2016).

Fase sólida

Para cuantificar los elementos potencialmente tóxicos de interés (Fe, Al y Zn) y tratar de identificar los procesos geoquímicos que ocurren en el tratamiento *in situ*, se analizaron las muestras sólidas obtenidas de las piletas tipo filtro del sistema implementado en campo. Un primer análisis se realizó mediante difracción de rayos X por 2 difractómetros diferentes, (i) analizador portátil XRD-XRF TERRA, Olympus en el Laboratorio de Geoquímica Ambiental y (ii) difractómetro EMPYREAN equipado con filtro de Ni, tubo de cobre de foco fino y detector PIXcel3D, en el Laboratorio de Difracción de Rayos X del Instituto de Geología. Debido a que las muestras presentan muy baja cristalinidad, los resultados de esta técnica no fueron concluyentes, por lo que se decidió utilizar MEB-EDX.

En las muestras se realizaron micrografías de microscopía electrónica de barrido, éstas se muestran en la Figura 4.3. A las partículas identificadas se les realizó el análisis puntual y semicuantitativo de energía dispersiva de rayos X. Los resultados obtenidos se presentan en la Gráfica 4.4, donde se indica el porcentaje de los elementos de interés presentes en un promedio de 20 análisis puntuales de las partículas seleccionadas de cada muestra.

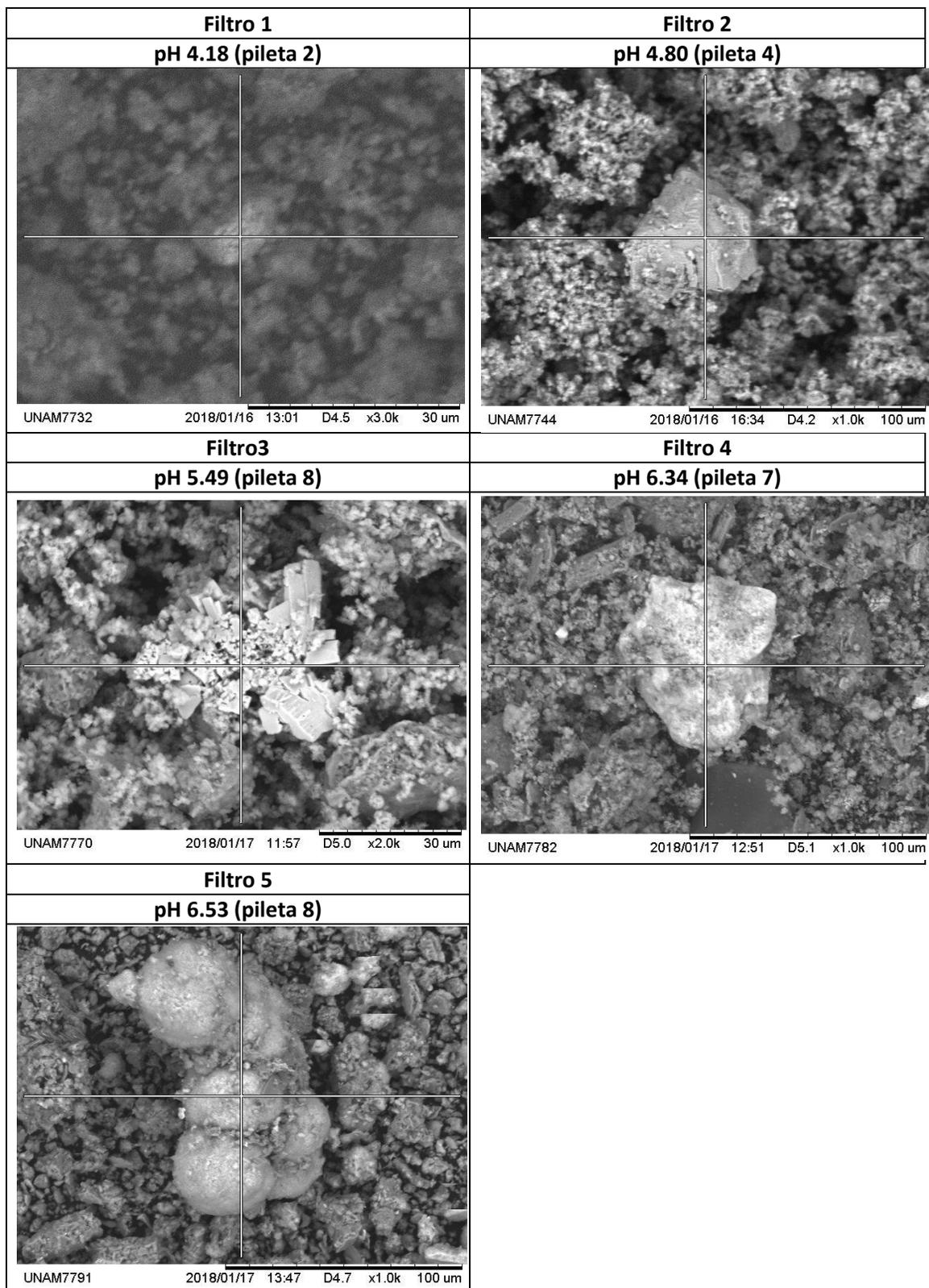
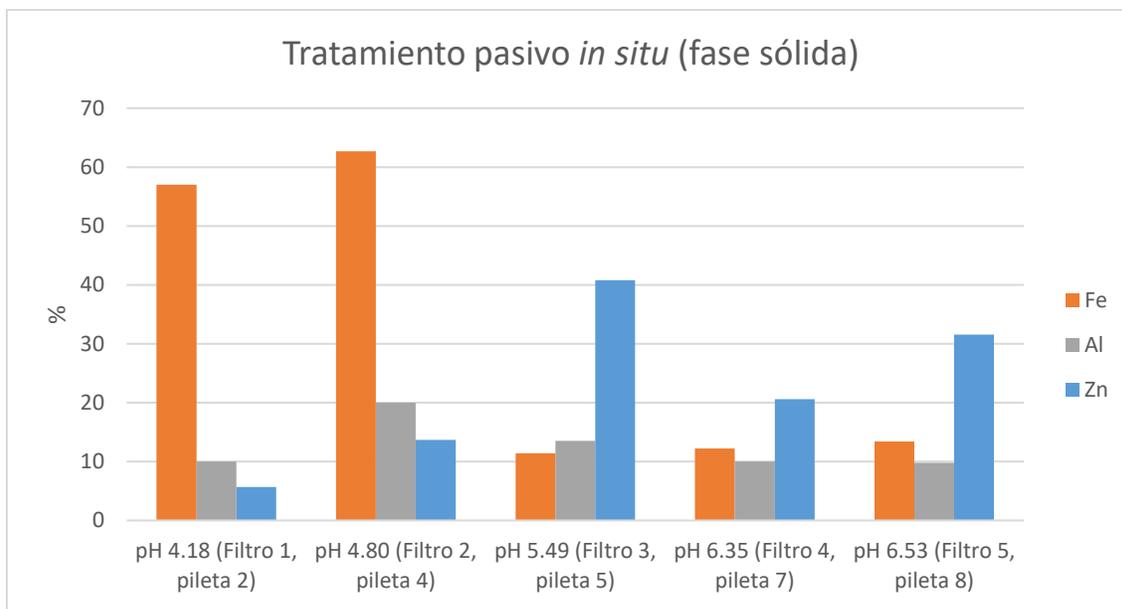


Figura 4. 2. Micrografías de las fases sólidas de las piletas con filtro de roca caliza en el tratamiento pasivo in situ. Obtenidas mediante MEB-EDX



Gráfica 4. 3. Concentración promedio en porcentaje de Fe, Al y Zn en la fase sólida de las piletas en el tratamiento pasivo in situ mediante MEB-EDX

En la Figura 4.2, se muestra la imagen de la fase sólida proveniente del primer filtro del tratamiento (pH 4.18). Se observa que la muestra carece de cristalinidad, lo que nos indica que está compuesta mayoritariamente por hidróxidos o compuestos amorfos. Se determinó en la Gráfica 4.3, que el elemento en mayor cantidad es el Fe con un valor de 57 % m/m (10.2 mol/kg), así mismo que se tiene presencia de Al 10 % m/m (3.7 mol/kg), Zn 6 % m/m (0.9 mol/kg), además S 15 % m/m (4.7 mol/kg) y Ca 12 % m/m (3.0 mol/kg). Estas cantidades nos pueden dar una idea de qué minerales se están precipitando en el tratamiento pasivo *in situ*.

En este primer filtro de roca caliza se tiene un pH de 4.18 y el Fe es el elemento mayoritario y se tiene presencia de S, que se encuentran como sulfatos, por lo que se puede especular la precipitación de oxi-hidroxisulfatos de hierro como la schwertmanita $[\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{SO}_4)(\text{OH})_6]$ y la jarosita ácida $[\text{H}_3\text{O}^+\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$; ya que estos compuestos se han reportado en drenajes ácidos, como resultado de la oxidación de metales sulfurados. Al analizar los resultados se descartó la presencia de jarosita, ya que este compuesto se forma en valores de pH <2 y tiende a presentarse en pseudo-cuadrados o pseudo-rombos. Por lo tanto, se especula que el compuesto precipitado es la schwertmanita, éste compuesto se ha reportado en drenajes ácidos de mina a valores de pH entre 3 y 4.5, además precipita en agregados poco cristalinos pseudo-esféricos (España et al., 2016; Anthony et al., 2001; Wang et al., 2006).

La presencia de Al y debido a que tenemos sulfatos en el sistema, nos puede sugerir la formación de oxi-hidroxisulfatos de aluminio como la basaluminita $(\text{Al}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_{10})$, jurbanita $(\text{Al}(\text{OH})\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$, alunógeno $(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O})$ o alunita $(\text{KAl}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_6)$. Debido a que no se identificó la presencia de potasio se descartó la presencia de alunita; por lo tanto en la Figura 2.19 (cap. 2, secc. 2.4.2), se observa que el mineral predominante en el valor de pH del filtro 2 (pH 4.18, pileta2) es la jurbanita, además de que se ha reportado que es el resultado de la oxidación de depósitos sulfurados de aluminio y se ha encontrado en drenajes a temperaturas de 20-27 °C (Anthony et al., 2001; España et al., 2016; Langmuir, 1997).

Adicionalmente, se determinó en la fase sólida la presencia de Zn, ya que este elemento se encuentra soluble en pH ácidos, podemos especular que se trata de fenómenos de coprecipitación o sorción; además de que se ha reportado que los oxi-hidróxidos y oxi-hidroxisulfatos de aluminio y hierro tienden a coprecipitar y adsorber elementos potencialmente tóxicos como el As, Cd, Zn, Cr. (Jones et al., 2011; Carrero et al., 2015; España et al., 2016).

De igual forma la presencia de calcio en el sólido nos puede indicar la presencia de yeso (Anexo IV; Promat, 2018) que se forma por la reacción de la interacción del DAM con la roca caliza, cabe recordar, que en estos valores de pH se encuentra precipitado (Brookins, 1988).

Con respecto a la fase sólida del segundo filtro de roca caliza (pH 4.80, pileta 4), se encuentran compuestos amorfos, hidróxidos y óxidos como se observa en la Figura 4.2, pero se distingue la presencia de otros minerales con mayor cristalinidad en esta fase. En la Gráfica 4.3, se muestra que el elemento de interés en mayor cantidad es el Fe con 63 % m/m (11.3 mol/kg), también se observa la presencia del Al de una concentración de 20 % m/m (7.4 mol/kg) y un aumento en la cantidad de Zn en la fase sólida con un 14 % m/m (2.1 mol/kg), así como S 2 % m/m (0.6 mol/kg) y Ca del 1 % m/m (0.2 mol/kg).

Nuevamente el elemento predominante es el Fe, si recordamos este elemento no se encuentra en la fase líquida de esta pileta, lo que indica que está precipitado en su totalidad; con la transformación de oxi-hidroxisulfatos o hidróxidos a óxidos, que son especies más estables, como se observa en Figura 2.18 (cap. 2 secc. 2.4.1). Debido a las condiciones de pH 4.80, se especula que se puede encontrar una mezcla de óxidos presente como la ferrihidrita ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) y la goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$), ya que estos compuestos pueden ser amorfos y se han reportado en ambientes de drenajes ácidos de mina, así como resultado de la oxidación de minerales sulfurados (Anthony et al., 2001; Langmuir, 1997).

El Al se encuentra en una mayor concentración en la fase sólida en comparación de la pileta anterior, debido a que el pH de esta pileta es de 4.80 y se determinó que en la fase líquida solamente se tiene un 6 % residual, entonces este elemento se encuentra en la fase sólida presumiblemente precipitado, lo que indica el aumento de la concentración y cantidad. Ya que se tiene la presencia de azufre se especula que este elemento puede precipitar en un oxi-hidroxisulfato, que pudiera ser aluminita ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) y basaluminita ($\text{Al}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_{10}$), ya que si observamos el diagrama de solubilidad de la Figura 2.21, este mineral está presente en estos valores de pH; así como la posible mezcla de este tipo de minerales; ya que se han reportado en ambientes de drenajes ácidos por el intemperismo de arcillas causado por el ácido del resultado de la oxidación de minerales sulfurados o de minerales con impurezas de aluminio.

La cantidad del Zn en esta fase sólida aumenta, lo que nos indica que ocurre una coprecipitación de este elemento, ya que en la fase líquida disminuye solamente un 3 % y como se mencionó, se ha reportado que los oxi-hidróxidos y oxi-hidroxisulfatos de Al y Fe tienden a coprecipitar y adsorber el Zn (Carrero et al., 2015; España et al., 2016; Jones et al., 2011). Las cantidades de calcio y azufre sugieren nuevamente la formación de yeso, además de que este mineral se encuentra a estos valores de pH (Brookins, 1988).

Las micrografías de algunas muestras sólidas del tercer filtro de caliza con un pH de 5.49 (pileta 5) se presentan en la Figura 4.2. Se observa que existe presencia de compuestos metálicos, que se

pueden distinguir de los compuestos amorfos y poco cristalinos. En la Gráfica 4.3, se representan las concentraciones de los elementos de interés, se determinó que el Zn con un porcentaje del 41 % m/m (6.2 mol/kg), es el elemento mayoritario seguido del Al con 14 % m/m (5.2 mol/kg) y posteriormente el Fe con 11 % m/m (2.0 mol/kg), además de S 16 % m/m (5.0 mol/kg) y Ca 13 % m/m (3.2 mol/kg).

La presencia de Fe a pH de 5.49 de la pileta nos indica el posible arrastre de compuestos de este elemento por falta de control en la sedimentación de los precipitados formados o por el “encostramiento” de la caliza en las piletas.

El Al tiene un porcentaje de 14 % m/m (5.2 mol/kg), este elemento puede presentarse como hidróxido amorfo ($\text{Al}(\text{OH})_3$) o aluminita ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$), ya que este compuesto tiende a ser producto del intemperismo de aluminosilicatos y se observa en la Figura 2.21, que puede provenir de la transformación de la basulaminita.

El Zn es el elemento predominante en los sólidos de esta pileta con una concentración de 41 % m/m (6.2 mol/kg), debido a que existe arrastre de compuestos de Fe y Al y se tiene un pH de 5.49, sigue ocurriendo el proceso de coprecipitación de este elemento; además que se pueden estar formando especies como la zincaluminita ($\text{Zn}_6\text{Al}_6(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_{26}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$); ya que se predice la precipitación de este elemento como $\text{Zn}(\text{OH})_2$ en valores de pH más básicos (cap. 2, secc.2.4.3). También se identifica la presencia de Ca y S y por lo tanto la posible formación de yeso en el sistema.

En el caso del cuarto filtro de roca caliza (pH 6.34, pileta 7) y de acuerdo con la Figura 4.2, se distingue la presencia de distintos minerales entre los compuestos no cristalinos y arcillosos presentes. De igual forma, en la Gráfica 4.4 se observa que la fase sólida tiene una cantidad de 12 % m/m (2.1 mol/kg) de Fe, 10 % m/m (3.7 mol/kg) de Al y 21 % m/m (3.2 mol/kg) de Zn, junto con 10 % m/m (3.1 mol/kg) de S y 17 % m/m (4.2 mol/kg) de Ca. En esta muestra se observaron elementos como Mg, Si, K y Mn; lo que indica que están sucediendo procesos de coprecipitación en esta pileta.

Las cantidades anteriores de Fe y Al, nos indican el continuo arrastre de minerales de estos elementos o el “encostramiento” mencionado anteriormente, ya que esta pileta tiene un pH de 6.34 y no se presentan Fe y Al en la fase líquida. Lo anterior nos indica que los compuestos no permanecen en las piletas que tienen como función la sedimentación.

Uno de los elementos predominantes de esta pileta es el Zn con 21 % m/m, ya que el pH es de 6.34 por lo que este elemento puede empezar a precipitarse o coprecipitarse de forma que se pueden estar formando minerales como la zincaluminita ($\text{Zn}_6\text{Al}_6(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_{26}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$) o la zincowardita ($\text{ZnAl}(\text{SO}_4)(\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$), ya que se han reportado como minerales secundarios de la oxidación de minerales de zinc (Anthony et al., 2001).

Los resultados de la fase sólida del último filtro que tiene pH de 6.53 (pileta 8), se presentan en la Figura 4.2; en ésta se identifican diferentes tipos de minerales y compuestos en el precipitado en comparación a las piletas pasadas. De acuerdo con la Gráfica 4.3, las cantidades obtenidas de estos sólidos se tiene una continuidad en la presencia del Fe con 13 % m/m (2.3 mol/kg) y Al 10 % m/m (3.7 mol/kg), el elemento predominante es el Zn con 32 % m/m (4.9 mol/kg); también se observó Ca 19 % m/m (4.7 mol/kg), S 2 % m/m (0.6 mol/kg) y presencia de Mg y K.

El pH de este filtro de roca caliza es de 6.53 (pileta 8), en comparación al filtro anterior no se observa un cambio significativo en este parámetro, lo que señala que se está generando el amortiguamiento del CO₂ atmosférico y el generado por la reacción del DAM con la caliza (Cravotta III & Trahan, 1999; Gazea et al., 1996).

El porcentaje del Fe y Al se debe a los sucesos anteriormente mencionados: el arrastre no controlado de los minerales precipitados y el “encostramiento” de caliza superficial por estos elementos.

El Zn continúa siendo el elemento predominante con 32 % m/m (4.9 mol/kg), además que se tiene un pH de 6.53 y en la fase líquida disminuye su porcentaje, este elemento puede seguir coprecipitando con los minerales de Fe, Al; ya que para que este elemento precipite se necesitan pH más básicos (Brookins, 1988).

El análisis de los resultados obtenidos nos permitió identificar, que gracias a las etapas de homogenización, sedimentación y filtros de roca caliza en el tratamiento pasivo *in situ*, se tiene una remoción del 100 % para los elementos Fe y Al a partir del segundo y tercer filtro, respectivamente. El Zn permanece en disolución, aproximadamente un 40 %; su máxima remoción fue al final del sistema.

Dos sucesos importantes se observaron en el tratamiento pasivo *in situ*:

- I. se observa el continuo arrastre de minerales ya precipitados en las piletas, esto se puede deber a la falta de control de la sedimentación
- II. el “encostramiento” de caliza superficial por el Fe y Al. Estos elementos afectan la porosidad y por lo tanto la permeabilidad al mineral, lo que limita el proceso de remoción.

Para entender el mecanismo del tratamiento pasivo implementado en campo y tener un mejor control de los problemas mencionados anteriormente, se propuso realizar la experimentación de la interacción del DAM con la caliza en el laboratorio.

4.3. Caracterización de muestras para las pruebas de tratamiento pasivo de neutralización controlado en el laboratorio

Para la identificación de los procesos geoquímicos del tratamiento pasivo y debido a que el drenaje tiende a cambiar sus características se realizó una caracterización de la muestra roca caliza y de DAM utilizado en esta etapa del proyecto.

Roca caliza

La muestra de caliza se tomó del mineral designado al tratamiento pasivo *in situ* (sistema de piletas), se seleccionó de tal forma que no se observaran impurezas superficiales

Se caracterizó la roca caliza previamente digerida, mediante ICP-OES para identificar que no existiera liberación de los elementos de interés, la muestra fue previamente digerida por horno de microondas. En la caracterización del DAM anterior, se determinó que los elementos de interés son el Fe, Al y Zn. Las concentraciones totales (mg/kg) de estos elementos, Cay Mg en la roca caliza se presentan en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3. Concentración total en mg/kg de la roca caliza mediante ICP-OES

Caliza	Fe	Al	Zn	Ca	Mg
	mg/kg				
	<LD ⁸	<LD	<LD	411 250	17 375

Se observó que el elemento predominante es el calcio con 411 250 mg/kg, seguido de Mg con 17 375 mg/kg. A pesar de que esta concentración nos daría una pureza cercana al 100 % para una fórmula de (CaCO₃), existen minerales como cuarzo, aluminosilicatos y otros carbonatos [CaMg(CO₃)₂] que pueden estar presentes en la roca y la concentración de Mg nos indica que se tiene en la muestra dolomita. También se determinó que no se tienen impurezas de los elementos de interés Fe, Al y Zn, por lo que la muestra es idónea para los experimentos de remoción de Fe, Al y Zn.

La muestra de caliza fue analizada mediante microscopía electrónica de barrido acoplado a un detector de energía dispersiva de rayos X. Este análisis nos proporciona una micrografía (Figura 4.3) de la muestra, así como el porcentaje superficial de los elementos presentes. En la Gráfica 4.4 se presenta difracción de rayo X de la muestra de roca caliza.

⁸ <LD: menor al límite de detección del equipo utilizado.

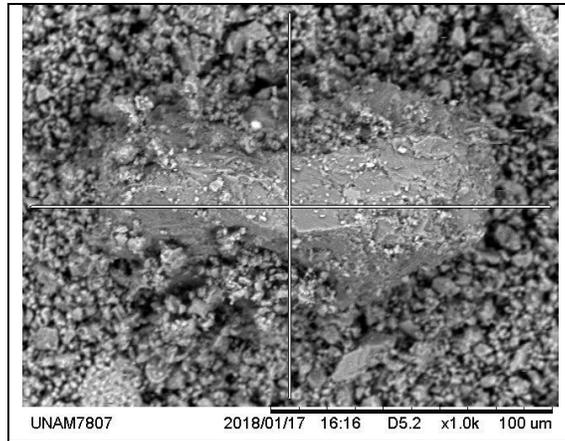
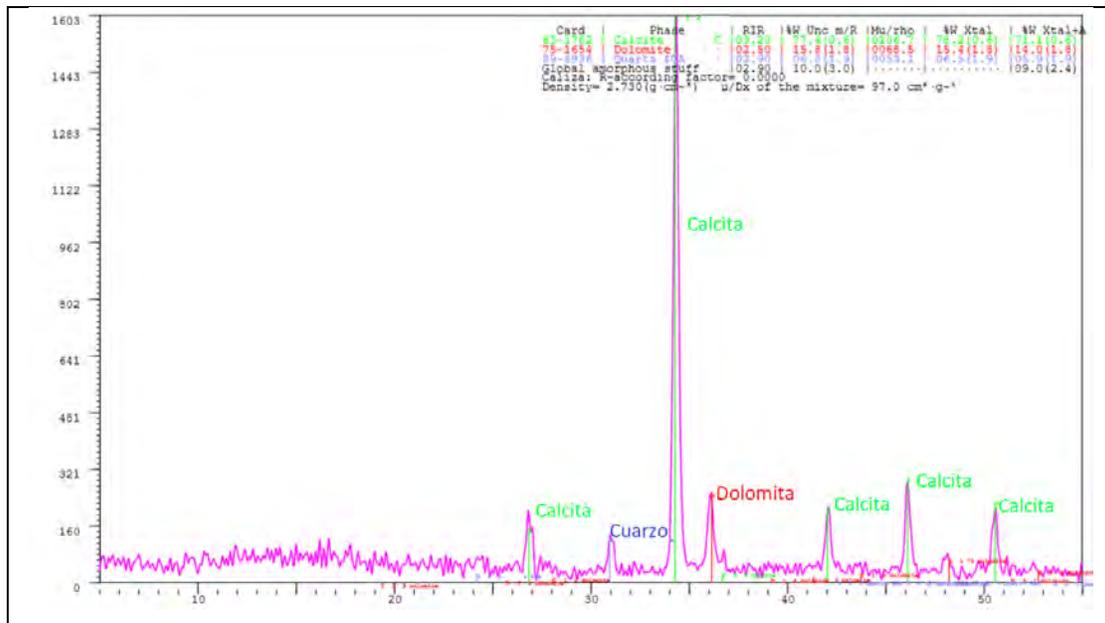


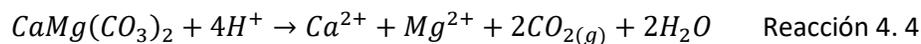
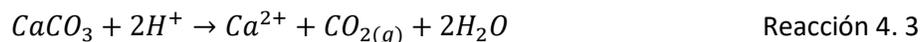
Figura 4. 3. Micrografía de la roca caliza utilizada en el tratamiento pasivo in situ mediante MEB-EDX



Gráfica 4. 4. Difracción de rayos X de la roca caliza

La caracterización de la caliza mediante MEB-EDX, nos muestra que está compuesta por un 97.8 % m/m (24.4 mol/kg) de Ca con presencia de 0.7 % de Mg (0.3 mol/kg), cabe mencionar que esta técnica no determina elementos ligeros como oxígeno y carbono; sin embargo, los resultados se corroboraron por DRX, donde se puede concluir que las fases minerales en la roca caliza principalmente son calcita (CaCO₃) con presencia de dolomita [CaMg(CO₃)₂].

Por lo tanto, la caliza a utilizar tiene efecto neutralizante como se muestra en las reacciones 4.1 y 4.2 ya que consumen protones.



Con los resultados anteriores comprobamos que no existe la presencia de los elementos potencialmente tóxicos de interés (Fe, Al y Zn) que pudieran afectar en las concentraciones de dichos elementos en las pruebas a realizar y controladas en el laboratorio.

Drenaje ácido de mina (DAM)

El aspecto del drenaje ácido de mina (DAM) proveniente de Taxco, Guerrero, tomado el 3 de octubre de 2017, se muestra en la Figura 4.4, éste tiene un color naranja-rojizo translúcido, presenta un precipitado del mismo color.

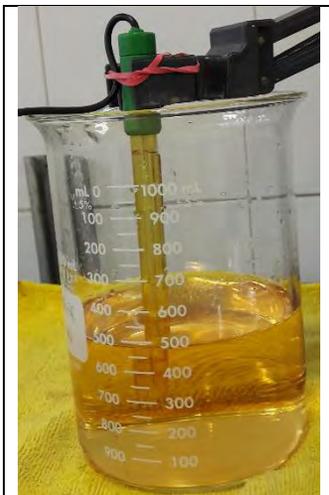


Figura 4. 4. Drenaje ácido de mina (DAM)

Parámetros fisicoquímicos (pH y conductividad eléctrica)

De las muestras tomadas el 3 de octubre, se midió pH y conductividad eléctrica del DAM *in situ* y posteriormente en el laboratorio, los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 4.4.

Tabla 4. 4. pH y conductividad eléctrica del DAM en campo y en el laboratorio

DAM	pH	Conductividad eléctrica (mS/cm)
Campo	2.65	6.67
Laboratorio	2.54	5.92

Se muestra que el pH y la conductividad eléctrica medidos en el laboratorio, muestran una disminución en su valor en comparación a los resultados *in situ*. Uno de los aspectos más significativos relacionados con el pH es la influencia en la solubilidad de los metales o elementos potencialmente tóxicos; es decir a un valor de pH bajo (ácido) estos elementos incrementan su solubilidad y en la mayoría de los casos su toxicidad (Nordberg, 1998).

En cuanto a la conductividad eléctrica, nos indica el contenido de iones disueltos que conducen la electricidad, ya que una de las características del DAM es la alta cantidad de iones disueltos este valor es congruente con lo esperado (Favas et al., 2016).

El pH del DAM es ácido con un valor de 2.54 y una conductividad eléctrica de 5.92 mS/cm, lo que significa que tenemos un alto contenido de cationes y aniones disueltos en la muestra. Debido a la geología de la mina inactiva (Socavón 1412) y la caracterización de las muestras obtenidas del tratamiento pasivo *in situ* se especula que los iones predominantes son Fe^{3+} , Al^{3+} , Zn^{2+} y SO_4^{2-} . Cabe

mencionar que los valores obtenidos de estos parámetros fisicoquímicos del DAM muestreado el 3 de octubre difiere con los resultados monitoreados los meses de mayo y junio.

Cromatografía iónica e ICP-OES

Con los resultados anteriores se decidió realizar la caracterización el DAM mediante cromatografía iónica para la determinación de la concentración del ion sulfato e ICP-OES para la determinación de los cationes predominantes que mediante la caracterización anterior se determinó que son Fe, Al y Zn. A continuación, en la Tabla 4.5 se presentan los resultados obtenidos para los aniones.

Tabla 4. 5. Concentración en mg/L y mM del sulfato presente en el DAM mediante cromatografía iónica

DAM	SO ₄ ²⁻	
	mg/L	mM
	5 386.5	56.3

El sulfato tiene una concentración de 5 386.5 mg/L (56.3 mM), esto es de esperarse, ya que este anión es el ion indicativo de la oxidación en la generación del DAM (Akcil & Koldas, 2006; Johnson & Hallberg, 2005; Favas et al., 2016). La alta cantidad de sulfatos se lo podemos atribuir a la geología del sitio, la cual presenta gran variedad de minerales sulfurados como: pirita (FeS₂), esfalerita (ZnS), galena (PbS), (calcopirita (CuFeS₂), pirrotita (Fe_{1-x}S), arsenopirita (FeAsS), argentita (Ag₂S); entre otros que mediante reacciones de oxidación e hidrólisis generan dichos sulfatos (Armienta et al., 2003; Romero et al., 2008).

Posteriormente, se determinaron las concentraciones totales de los cationes presentes en el DAM mediante ICP-OES. En la Tabla 4.6 se presentan las concentraciones de los elementos mayoritarios, que al igual que lo determinado en el tratamiento *in situ* fueron Fe, Al y Zn.

Tabla 4. 6. Concentración en mg/L y mM de Fe, Al y Zn en DAM mediante ICP-OES

DAM	Fe	Al	Zn
	mg/L		
	700	116.5	1 015
	mM		
	12.5	4.3	15.4

Se determinó que el Zn se encuentra en mayor concentración 1 015 mg/L (15.4 mM), seguido del Fe 700 mg/L (12.5 mM) y finalmente el Al 116.5 mg/L (4.3 mM). De igual forma que los sulfatos, la alta concentración en disolución de estos elementos se debe a la geología de la zona; ya que se tiene la presencia de aluminosilicatos y minerales como pirita (FeS₂), esfalerita (ZnS), calcopirita (CuFeS₂), pirroita (Fe_{1-x}S), arsenopirita (FeAsS) (Armienta et al., 2003; Corrales Pérez, 2015; Romero et al., 2008).

Con los resultados obtenidos podemos determinar que uno de los factores importantes de la generación del DAM es la geología, ya que de ésta dependerán los elementos disueltos que se tendrán presentes, además de las reacciones de oxidación de los minerales sulfurados, ya que estas generan protones y provocan el aumento de la acidez, que a su vez incrementa la solubilidad de las

especies como Fe^{3+} , Al^{3+} , Zn^{2+} y SO_4^{2-} y como consecuencia una conductividad eléctrica elevada. Debido a que se tiene Fe^{3+} y el pH del DAM es ácido, esta especie contribuye a la continua oxidación de minerales sulfurados, disminuyendo aún más el pH y generando una concentración mayor de cationes y aniones solubles en el DAM (Simate & Ndlovu, 2014; Favas et al., 2016).

Como se puede observar las concertaciones obtenidas de los elementos de interés (Fe, Al y Zn) son mayores en comparación del DAM monitoreado entre mayo y junio; sin embargo la concentración de sulfatos es menor, lo que nos indica que efectivamente esta matriz es compleja y cambia sus propiedades.

Posterior a estos análisis se prosigue con la caracterización del DAM que involucra la posible precipitación de los elementos potencialmente tóxicos predominantes como hidróxidos.

Titulación de ácido-base

Estos resultados permitirán aproximar el tratamiento de remediación controlado en el laboratorio, a los valores teóricos de pH de inicio y fin de precipitación de elemento; con una remoción final de Fe, Al y Zn de 99.99 % de la concentración inicial. Para corroborar los resultados teóricos con los experimentales del DAM, se realizó la titulación potenciométrica ácido-base con NaOH 0.09 M, previamente normalizada. La curva de titulación se presenta a continuación (Gráfica 4.5), con la primera y segunda derivada, para la identificación de los puntos de equivalencia en la curva.

En la Gráfica 4.5 se representan los valores de pH experimentales de inicio de precipitación (flecha verde) de los hidróxidos de Fe, Al y Zn que son similares con los obtenidos por los cálculos teóricos.

Al evaluar los puntos de equivalencia en la curva, se determinó que la interpretación de los valores de pH de inicio y fin de precipitación de los hidróxidos de Fe, Al y Zn, en la titulación ácido-base, resulta ser complicada. Esto se debe a que la presencia de diferentes iones en el DAM interfiere en la identificación de estos valores de pH. Sin embargo, tanto los cálculos teóricos y la titulación nos aproximan a los valores de pH idóneos para la remoción de un 99.99 % de la concentración inicial de cada elemento en el tratamiento de remediación.

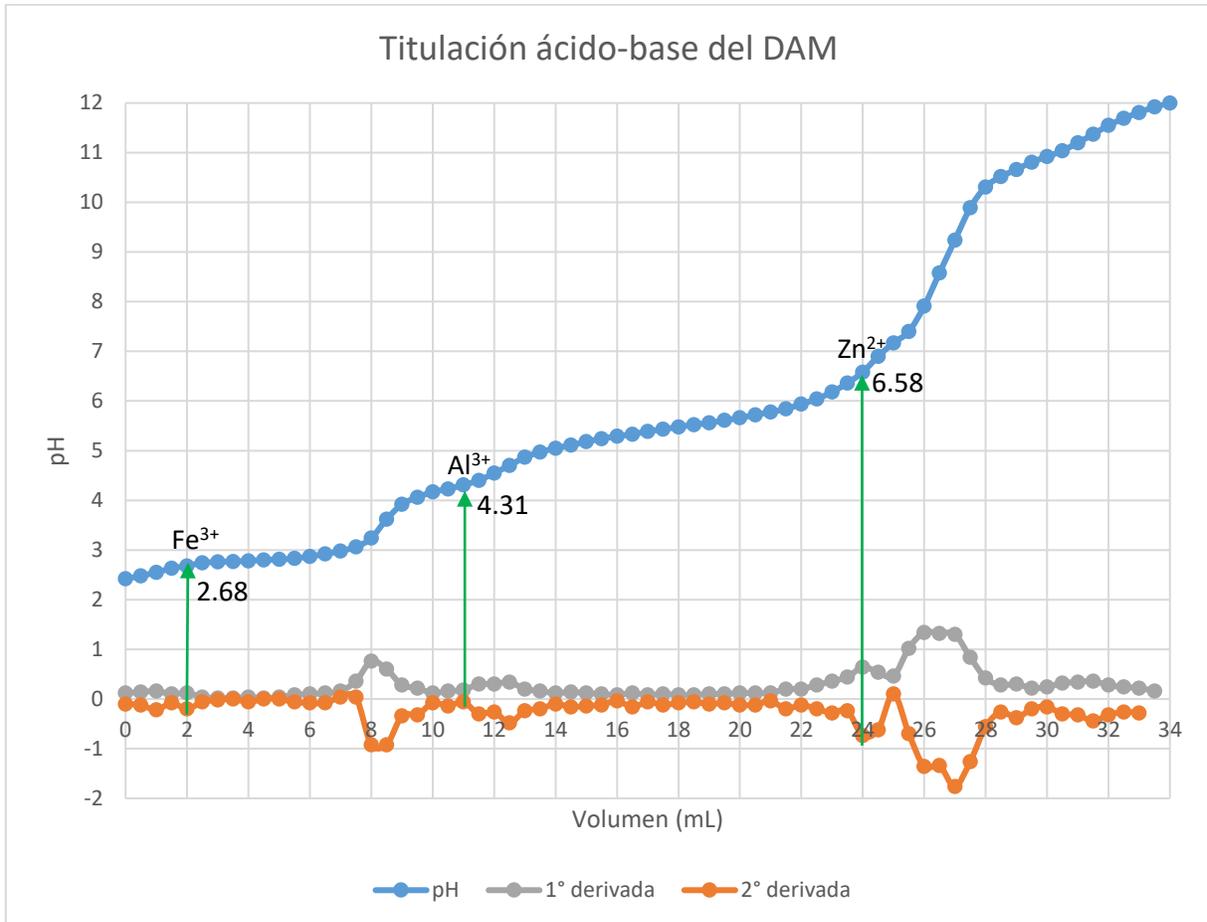
Por ejemplo, en el caso del Fe se tiene un fin de precipitación teórico en un pH de 3.96, así mismo el inicio de precipitación teórico del Al se encuentra en un pH de 4.34; como se observa en la Gráfica 4.5 experimentalmente el inicio de precipitación del hidróxido de Al se encuentra en un pH de 4.31, este ligero desplazamiento puede deberse a la interacción del sulfato presente en el DAM y la posible formación de oxi-hidroxisulfatos de Al; por lo tanto podemos determinar que el pH donde termina de precipitar el Fe puede intervenir en la clara distinción del pH de inicio de precipitación del Al mediante una curva de titulación ácido-base, es decir, que no se podrán separar eficientemente el Fe y Al n el DAM por medio de precipitación.

De igual forma, para el caso del fin de precipitación del Al se calculó un pH teórico de 5.68, el cual no es posible distinguir en la curva de titulación (Gráfica 4.5), ya que se está ocurriendo la precipitación de cationes divalentes (Cd, Cu, Ni y Mn) que se encuentran presentes en el DAM; estos a su vez interfieren en la identificación del fin de precipitación del hidróxido de Al.

Para el Zn, que es un ion divalente, se determinó teóricamente un pH de inicio de precipitación de 6.66 y experimentalmente se observa en 6.58. Como mencionamos anteriormente la presencia de

distintos iones, y en este caso específicamente de iones divalentes, no permite la clara identificación del pH de inicio de precipitación del hidróxido de Zn, cabe mencionar que a pesar que en la curva de titulación se llegó a valores de pH de 12, en el tratamiento pasivo *in situ* se tiene un equilibrio entre el CO₂ atmosférico y el de la caliza, por lo que se genera una reacción de amortiguamiento la cual no permite tener valores de pH mayores a 7 en campo (Cravotta III & Trahan, 1999; Gazea et al., 1996).

En la Figura 4.5 se observa que la precipitación de compuestos de hierro interfiere en la determinación visual de algún otro compuesto de interés.



Gráfica 4.5. Curva de titulación del DAM con NaOH 0.09 M

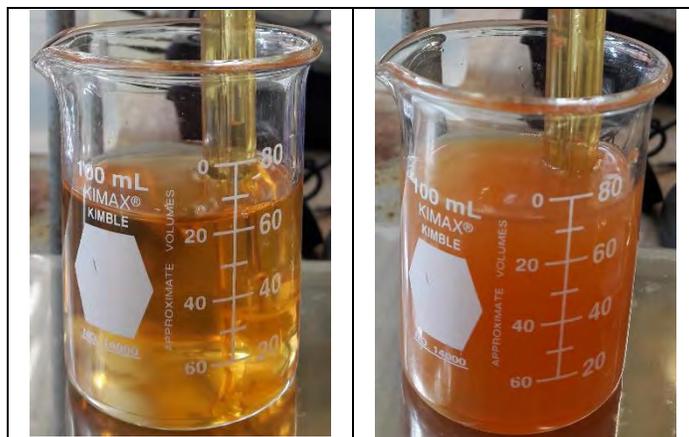
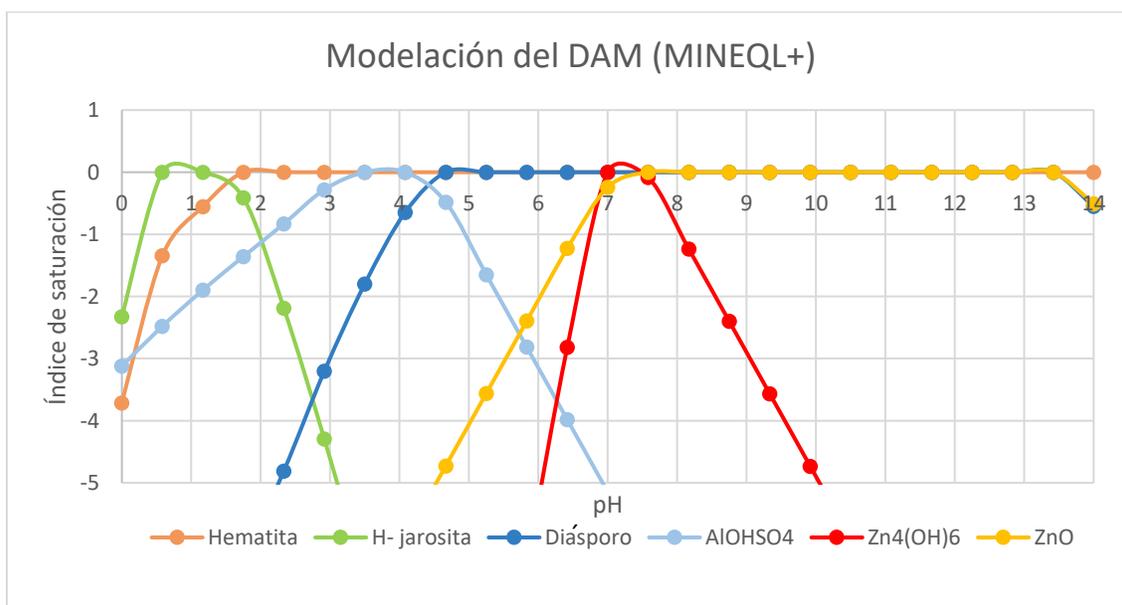


Figura 4. 5. Titulación del DAM, con NaOH 0.09 M

Para tener mayor evidencia del mecanismo de la interacción de los elementos de interés Fe, Al, Zn en el DAM con la roca caliza, se realizó la modelación los elementos de interés y los minerales termodinámicamente estables que se forman en el DAM. La modelación fue realizada mediante el programa MINEQL+, utilizando las concentraciones de Fe^{3+} 700 mg/L (12.5 mM), Al^{3+} 116.5 mg/L (4.3 mM), Zn^{2+} 1 015 mg/L (15.4 mM) y SO_4^{2-} 5 386.5 mg/L (56.3 mM); en un sistema abierto. La Grafica 4.6, indica los minerales de Fe, Al y Zn que se pueden formar y muestran un índice de saturación de cero; lo cual indica su precipitación en condiciones de equilibrio termodinámico.



Gráfica 4. 6. Modelación termodinámica de los posibles precipitados de Fe, Al y Zn del DAM mediante MINEQL+

En la gráfica anterior se puede observar que a valores de pH ácidos se puede tener la presencia de H-jarosita, la cual se disuelve después de un valor de pH de 1.16, posterior a este valor se tendría la presencia de hematita, esto en caso del Fe. Para el Al se tiene la posible precipitación de un hidróxido de aluminio que se disuelve pasando un pH de 4.08 y en un pH de 4.66 se podría presentar la precipitación del diásporo, que es un oxi-hidróxido de este elemento. Finalmente, como

se puede observar, la posible precipitación del Zn empieza a valores de pH de 7 y este elemento se podría encontrar como un hidróxido y posteriormente como óxido.

Cabe mencionar que la modelación es el comportamiento en condiciones termodinámicas de cada elemento y tiene limitaciones, como por ejemplo: (i) no se proveen todas las constantes de formación de los minerales que pudieran estar presentes, pero nos da una idea del comportamiento de los elementos de interés Fe, Al y Zn, en presencia de sulfatos en un sistema abierto; (ii) nos muestra los minerales termodinámicamente más estables y no necesariamente los que se forman en los intervalos de tiempo de los experimentos; (iii) al querer introducir otros elementos como los de roca caliza y los iones restantes del DAM modelación no resultó adecuada.

Los resultados anteriores del tratamiento pasivo *in situ*, de la caracterización de la roca caliza y el DAM, nos guiaron a los factores necesarios del laboratorio que pueden ser controlados (pH, concentración, filtración, agitación, etc.), para poder así identificar los procesos geoquímicos para la remoción del Fe, Al y Zn.

4.4. Cálculos teóricos para determinar pH de precipitación de los hidróxidos de Fe (III), Al (III) y Zn (II)

Debido a que se quiere evaluar la movilidad de los elementos potencialmente tóxicos predominantes como Fe, Al y Zn en el tratamiento pasivo *in situ*, se realizaron cálculos teóricos para determinar el inicio y fin de la precipitación de los elementos de interés, suponiendo que se precipiten todos como hidróxidos en condiciones de equilibrio, para ello se utilizan las constantes de solubilidad (Ks) del hidróxido de cada elemento que se presentan en las reacciones 3.1 a 3.3 (cap. 3, secc.3.4). Los cálculos se detallan en el Anexo II.

Para la determinación del pH de inicio y fin de precipitación de los hidróxidos se calculó la fuerza iónica del DAM de octubre 2017, obteniendo un valor de $I = 0.08$ M, se utilizaron las concentraciones totales obtenidas de la caracterización del DAM mediante ICP-OES (Fe 700 mg/L, Al 116.5 mg/L y Zn 1 015 mg/L), para el fin de precipitación se supuso una concentración final del 0.01 % de cada elemento en el DAM. Los resultados se muestran a continuación:

Tabla 4. 7. pH de inicio y fin de precipitación calculados de los hidróxidos de Fe, Al y Zn

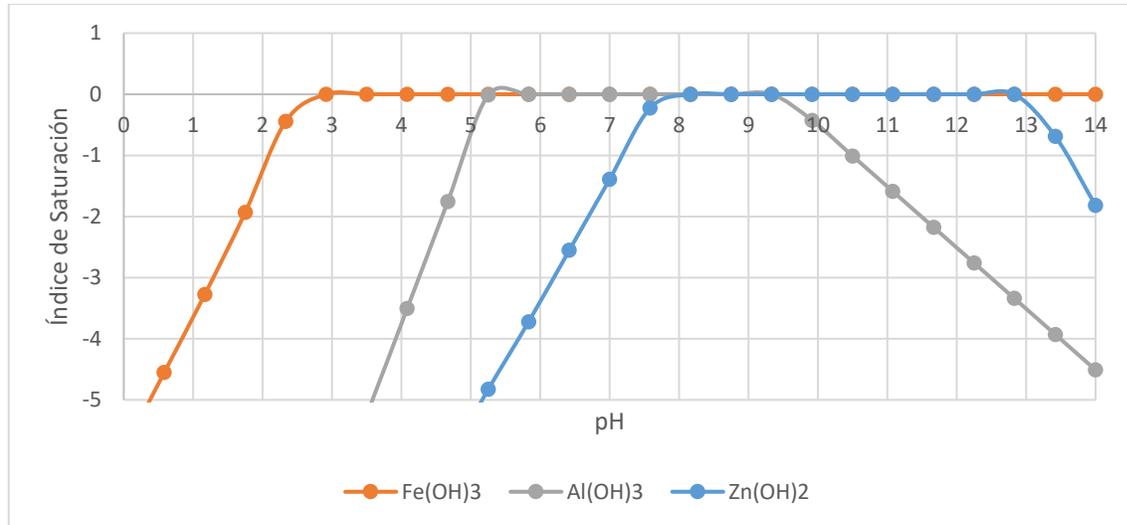
Hidróxido	pH de inicio de precipitación	pH de fin de precipitación
Fe(OH) ₃	2.62	3.96
Al(OH) ₃	4.34	5.68
Zn(OH) ₂	6.66	8.66

En la Tabla 4.7 se definen los valores de pH teóricos del inicio y fin de precipitación de los hidróxidos de interés en las condiciones del DAM de octubre y el cual será usado por las pruebas de tratamiento de neutralización. Estos resultados nos ayudan para determinar en qué valores teóricos de pH se tiene una mayor remoción de Fe, Al y Zn mediante procesos de precipitación.

Posteriormente se realizó una modelación termodinámica del posible comportamiento de estos hidróxidos en el DAM mediante el programa MINEQL+, utilizando las concentraciones de Fe³⁺ 700

mg/L (12.5 mM), Al^{3+} 116.5 mg/L (4.3 mM), Zn^{2+} 1 015 mg/L (15.4 mM) y SO_4^{2-} 5 386.5 mg/L (56.3 mM); en un sistema abierto.

La Gráfica 4.7, nos muestra el posible comportamiento en condiciones termodinámicas para que se lleve a cabo la precipitación de hidróxidos de Fe, Al y Zn presentes en el DAM.



Gráfica 4. 7. Modelación termodinámica de los hidróxidos de Fe, Al y Zn del DAM mediante MINEQL+ en presencia de sulfatos

En la Gráfica 4.7 se puede observar que en condiciones de equilibrio, la precipitación de los hidróxidos de Fe, Al y Zn están desplazadas hacia valores más básicos con respecto a los valores teóricos para la precipitación de hidróxidos tomado en cuenta la fuerza iónica, lo que nos puede indicar que la presencia de los sulfatos del DAM interfiere en el comportamiento de estos elementos.

Debido a las observaciones anteriores se decidió realizar una titulación potenciométrica ácido-base con NaOH, para determinar el comportamiento experimentalmente de estos hidróxidos y así aproximar los pH's del tratamiento en el laboratorio a los valores de pH de precipitación de los elementos de interés para optimizar su remoción.

4.5. Tratamiento pasivo controlado en laboratorio

Drenaje ácido de mina sintético

Los diferentes análisis realizados del DAM determinaron que sus características cambian constantemente y que los cationes y aniones existentes en el drenaje provienen de la geología del sitio; así como éstos brindan una complejidad al drenaje por remediar, por lo tanto, se necesitan buscar alternativas o mejoras para las condiciones óptimas para una remoción mayor de los elementos de interés Fe, Al y Zn en el tratamiento pasivo *in situ*.

Por lo tanto, se preparó un drenaje ácido de mina (al que le llamaremos DAM sintético, Figura 4.6) con compuestos químicos y condiciones del laboratorio. Este drenaje se preparó agregando sulfatos de Fe^{3+} ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$), Al^{3+} ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) y Zn^{2+} (ZnSO_4) en agua; para así obtener las concentraciones de estos elementos de interés cercanas a las del DAM proveniente de la mina inactiva, pero recordando que estas concentraciones tienden a cambiar. Adicionalmente, y con la intención de observar cómo

los iones sulfatos intervienen en los tratamientos pasivos; esta disolución fue aforada en un matraz de 2 L con ácido sulfúrico de tal forma que se tuviera una concentración aproximada de 0.1 M de iones sulfatos, que es similar a la concentración de sulfatos en el DAM monitoreado de mayo a junio de los experimentos previos (8 930.4 mg/L, 93.3 mM; secc. 4.1). Este DAM sintético fue caracterizado y analizado casi de igual forma que el DAM obtenido de la mina inactiva, Socavón 1412. Los resultados se muestran a continuación.



Figura 4. 6. Drenaje ácido de mina sintético

El DAM sintético es incoloro en comparación con el DAM real, esto se debe a la concentración de ácido sulfúrico agregado. Cabe mencionar que en la generación de DAM real en la mina inactiva se tiene contacto continuo con agua, lo que genera la formación de hidróxidos, oxi-hidroxisulfatos de Fe^{3+} y éstos propician la coloración característica naranja-rojiza del DAM real (Burriel et al., 1951; Favas et al., 2016).

Parámetros fisicoquímicos (pH y conductividad eléctrica)

En la Tabla 4.8 se presentan los resultados de pH y conductividad eléctrica del DAM sintético.

Tabla 4. 8. pH y conductividad eléctrica del DAM sintético

DAM sintético	pH	Conductividad eléctrica (mS/cm)
	1.37	26.6

El pH del DAM sintético inicialmente es más ácido con un pH de 1.37, que el monitoreado los meses de mayo y junio (pH 1.71) y el tomado del Socavón 1412 (pH 2.54), también se puede observar que la conductividad eléctrica es más elevada con un valor de 26.6 mS/cm en comparación a 11.1 mS/cm del DAM monitoreado en el tratamiento pasivo *in situ* y 5.92 mS/cm que tiene el DAM real.

Estos resultados se deben a la alta concentración de sulfatos y protones que se tiene en la disolución ya que se preparó el DAM sintético con concentraciones similares de sulfatos, al del DAM monitoreado, esta concentración nos permitirá evaluar la influencia de los sulfatos y la fuerza iónica en la solubilidad de los elementos de interés.

Cromatografía iónica e ICP-OES

De igual forma se realizaron análisis para la confirmación de la concentración de los aniones presentes mediante cromatografía iónica, los cuales se presentan en la Tabla 4.9.

Tabla 4. 9. Concentración en mg/L y mM de aniones presentes en el DAM sintético mediante cromatografía iónica

DAM sintético	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
	mg/L		
	44.9	94.1	9 644.9
	mM		
	1.3	1.5	100.8

El anión que se encuentra en mayor concentración es el sulfato, con una concentración de 9 644.9 mg/L (100.8 mM); el cloruro es el anión minoritario con 44.9 mg/L (1.3 mM) y se tiene presencia de nitratos de 94.1 mg/L (1.5 mM). Como se puede observar el DAM sintético tiene mayor concentración de sulfatos al tomado del Socavón 1412 (5 386.5 mg/L, 56.3 mM; secc. 4.3), pero no tan alejado al del DAM monitoreado de mayo a junio (8 930.4 mg/L, 93.3 mM; secc. 4.1), por lo que se podrá entender el comportamiento de los elementos potencialmente tóxicos Fe Al y Zn en presencia de una concentración elevada de sulfatos.

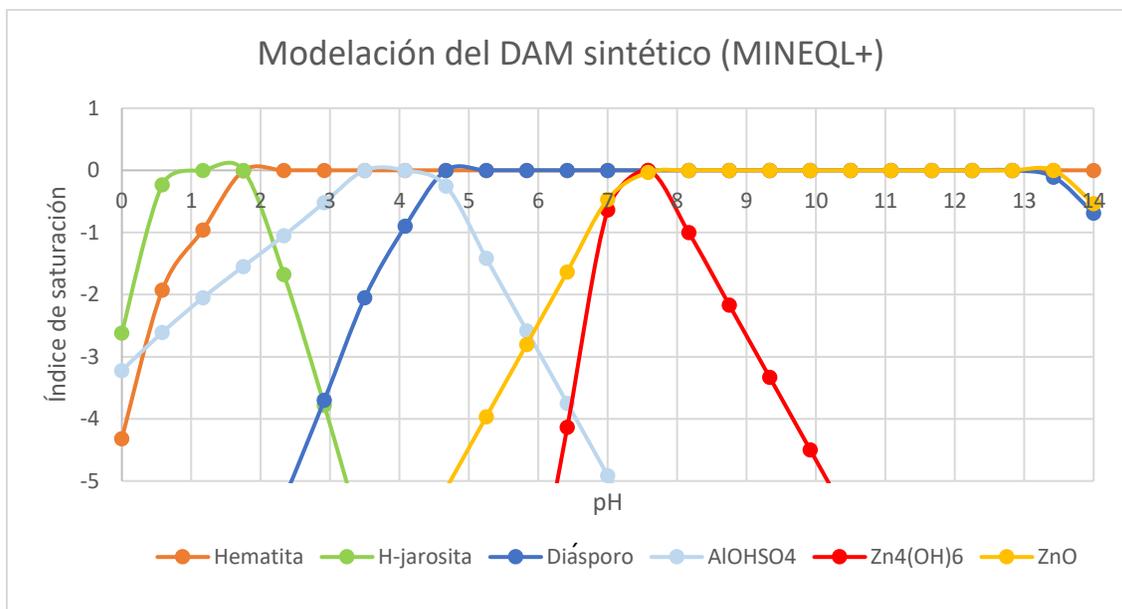
Se determinaron las concentraciones totales de los elementos de interés Fe, Al y Zn en el DAM sintético, mediante análisis de ICP-OES. En la Tabla 4.10 se presentan los resultados obtenidos.

Tabla 4. 10. Concentración en mg/L y mM de Fe, Al y Zn en el DAM sintético mediante ICP-OES

DAM sintético	Fe	Al	Zn
	mg/L		
	820	85	1 005
	mM		
	14.7	3.1	15.3

Con los resultados anteriores se confirmó que las concentraciones de Fe, Al y Zn del DAM sintético, no están alejadas de las concentraciones del DAM del Socavón 1412 muestreado el 3 de octubre, pero que debido a las materiales utilizados existe un % de error El Zn es el elemento mayoritario con una concentración de 1 005 mg/L (15.3 mM) con una diferencia del 1 % en comparación a la concentración del DAM real, el Fe tiene una concentración de 820 mg/L (24.7 mM) con 17 % de diferencia; así como el Al que se encuentra en menor cantidad con 85 mg/L (3.1 mM) y con 27 % de diferencia.

Al igual que el DAM real se realizó la modelación termodinámica que nos muestra condiciones de equilibrio (recordando las limitaciones mencionadas anteriormente) los posibles minerales precipitados de Fe, Al y Zn en el DAM sintético, en función de pH y en un sistema abierto mediante el programa MINEQL+. La modelación se presenta a continuación, Gráfica 4.8.



Gráfica 4.8. Modelación de los posibles precipitados del DAM sintético, mediante MINEQL+

En la Gráfica 4.8 se puede observar que en la modelación termodinámica con las concentraciones del DAM sintético, los valores de pH de precipitación se encuentran un poco desplazada hacia valores de pH más básicos, en comparación de la modelación del DAM real. Se determina que en el caso de Fe, la presencia de H-jarosita se tiene hasta un pH de 1.75 y en este valor de pH se encuentra una mezcla de este mineral y la hematita. Posterior a este pH, la H-jarosita se disuelve y la hematita permanece precipitada. Para los compuestos de Al como el hidroxisulfato y oxi-hidróxido de aluminio que se observó en el DAM real, no se tiene un cambio en el comportamiento. Y como se puede observar en la posible precipitación del Zn se encuentra una mezcla del hidróxido y óxido de este elemento a un pH de 7.58, y posterior a éste se disuelve el hidróxido y permanece precipitado el óxido de este elemento.

Los análisis anteriores indican las características principales de la caliza, el DAM y DAM sintético. Se confirma que los factores necesarios del laboratorio que pueden ser controlados (pH, filtración, agitación, etc.), para así poder identificar los procesos geoquímicos que participan en la remoción del Fe, Al y Zn del DAM.

4.5.1. Pruebas de tratamiento pasivo de neutralización

Con la recopilación de los resultados anteriores, se diseñaron los experimentos de la simulación de los filtros de caliza del tratamiento *in situ*. Estos resultados se presentan por prueba y muestra realizada.

Ya que se quiere evaluar la movilidad de los elementos potencialmente tóxicos mediante procesos de precipitación, se toma como 100 % las concentraciones del Fe, Al y Zn, obtenidas en la caracterización previa del DAM por ICP-OES; de esta manera se obtiene un balance de masa y se obtiene el porcentaje, en disolución o precipitado del elemento en presencia de caliza.

Las pruebas realizadas se dividen entre el DAM proveniente de la mina inactiva Socavón 1412 y el DAM sintético. Los resultados son los siguientes:

Drenaje ácido de mina (DAM)

Inicialmente se hicieron las pruebas de movilidad con 0.5 L de DAM tomado del Socavón 1412. El drenaje se agitó a 100 rpm en un agitador orbital y el pH se midió constantemente, como se muestra en la Figura 4.7. La caliza era agregada lentamente, hasta llegar al pH teórico de inicio de precipitación calculado anteriormente.

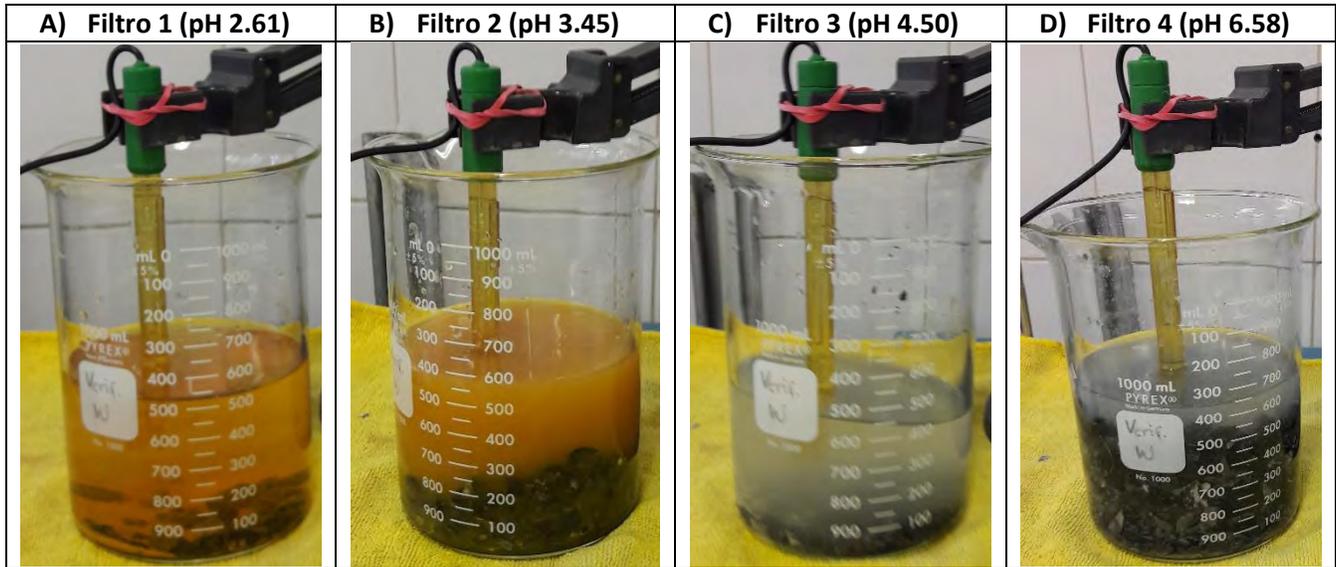


Figura 4. 7. Filtros del tratamiento pasivo controlado en el laboratorio con 0.5 L de DAM

En esta prueba se simularon un total de 4 filtros de caliza (Figura 4.7), con pH's cercanos a los de inicio y fin de precipitación calculados teóricamente para cada catión; sin embargo, el tiempo para alcanzar estos valores depende del DAM utilizado.

Como se observa se tiene diferente coloración en cada uno de filtros. Por ejemplo, en la Figura 4.7 A que corresponde al primer filtro (pH 2.61), la coloración naranja-rojiza de la disolución indica la presencia de Fe (III) y partículas coloidales de Fe (III) en suspensión. En cambio, en el filtro 2 (pH 3.45) que se muestra en la Figura 4.7 B, se observa la presencia de precipitado naranja, que debido al pH en el cual se observó, podría tratarse del $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (Burriel et al., 1951).

Para el filtro 3 (pH 4.05) que se muestra en Figura 4.7 C, se observa una coloración gris, ésta nos pudiera indicar la presencia del Al en disolución, ya que el pH de este filtro es cercano al pH de inicio de precipitación del hidróxido de este elemento, determinado anteriormente. Cabe mencionar que la ausencia de precipitado color naranja es notoria, lo que pudiera mostrar la remoción previamente de compuestos de Fe.

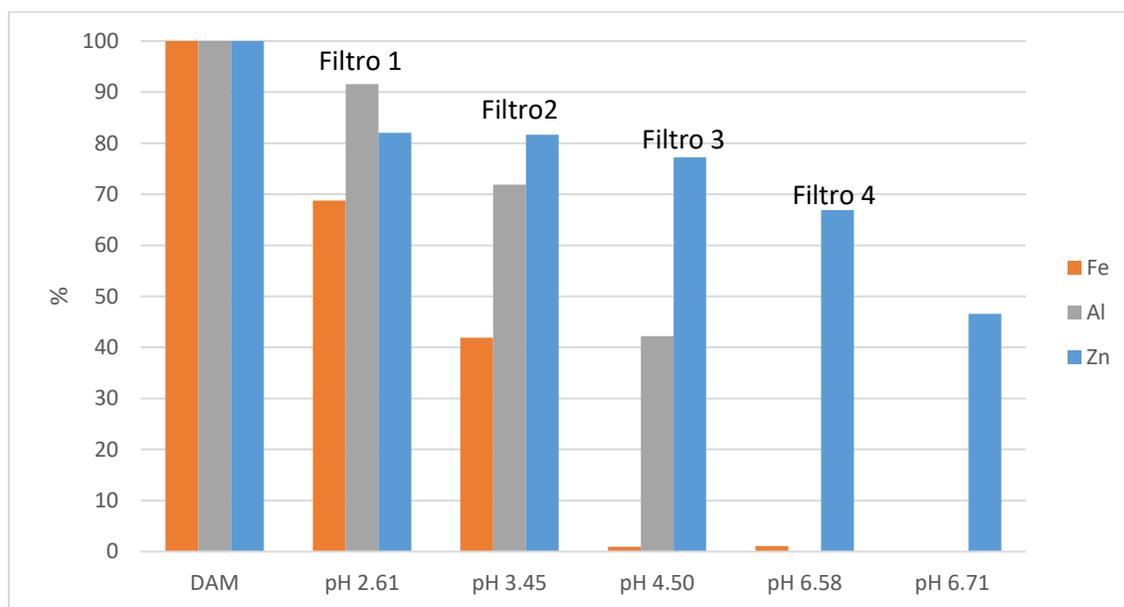
En el último filtro (pH 6.58), la fase líquida es gris con presencia de precipitado, posiblemente se trate del fin de precipitación de compuestos de Al, además de la posible formación de yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) con los sulfatos del DAM y el calcio soluble que se desprende de la interacción del drenaje con el mineral (Anexo IV, Brookins, 1988).

Al filtrar la disolución no se observó la formación de precipitado, de igual forma no se determinó un aumento significativo de pH, por lo que el último valor medido fue de 6.71.

Caracterización de las fases obtenidas de las pruebas del tratamiento pasivo de neutralización de 0.5 L de DAM

Fase líquida

La fase líquida fue analizada por ICP-OES, los resultados se muestran a continuación en la Gráfica 4.9 y se determinó el porcentaje de cada elemento en disolución, para evaluar la movilidad de los elementos potencialmente tóxicos de interés (Fe, Al y Zn) en las pruebas de tratamiento de neutralización, donde el 100 % la concentración inicial de estos elementos en el DAM caracterizado; que para el Fe 700 mg/L (12.5 mM), Al 116.5 mg/L (4.3 mM) y Zn 1 015 mg/L (15.4 mM). En el Anexo III que corresponde a los resultados complementarios, se presenta la gráfica del mismo comportamiento de la prueba del tratamiento pasivo de neutralización con 0.5 L de DAM pero en función de la concentración en mg/L (Gráfica A.III.2).



Gráfica 4. 9. Porcentaje remanente en disolución de Fe, Al y Zn en 0.5 L de DAM en las pruebas de tratamiento pasivo controlado en el laboratorio. Concentraciones relativas a las iniciales obtenidas mediante ICP-OES

En esta gráfica se muestra el comportamiento que muestran los EPT's en disolución al interactuar 0.5 L de DAM con la roca caliza.

Los resultados concuerdan con los cálculos teóricos de pH de inicio y fin de precipitación para los hidróxidos de Fe y Al, ya que en un pH de 4.50 no se observa Fe en la fase líquida, así como a un pH de 6.58 no se encuentra el Al. En el caso del Zn no se llega al pH de fin precipitación con la interacción con roca caliza, ya que este elemento necesita valores de pH más básicos, cercanos a 8 para su remoción.

En la Gráfica 4.9 se muestra que la remoción del Fe en el primer filtro con un pH 2.61 (que es el pH de inicio de precipitación calculado para este del hidróxido de elemento) es de un 31 % del Fe en disolución. En el segundo filtro (pH 3.45), se remueve el 51 % de este elemento en la fase líquida, y es a partir del tercer filtro donde esta remoción es del 99 %. Lo que nos indica que la mayor cantidad

de Fe después de pH 3.45 se debe encontrar en la fase sólida del DAM, posiblemente como hidróxidos, oxi-hidróxidos u oxi-hidroxisulfatos de este elemento.

Con respecto a la remoción del Al, corresponde solamente a un 8 % de remoción de la fase líquida en el primer filtro (pH 2.61), en el segundo filtro se remueve el 18 % del elemento, ya que se tiene un pH de 3.45, esta remoción nos puede indicar que mientras el Fe está precipitando, el Al inicia su precipitación, probablemente como oxi-hidroxisulfatos de Al y se puede observar que en el filtro 3 con un pH de 4.50, esta remoción aumenta al 58 %. La remoción del 99 % en disolución del Al, sucede a partir del filtro 4 con un pH de 6.58; cabe destacar que el valor de fin de precipitación teórico para este elemento fue de 5.7; en este filtro se debe de tener la mayor concentración de aluminio en la fase sólida.

Para el caso del Zn, se determinó que su remoción permanece entre 20 y 30 % en los 4 valores de pH empleados, ya que el inicio de precipitación del Zn se encuentra en valores de pH más básicos, por lo tanto, la remoción en disolución de este elemento puede deberse a fenómenos de coprecipitación en la disolución ya que los oxi-hidróxidos y oxi-hidroxisulfatos de aluminio y hierro que pudieran estarse formando en los valores de pH anteriores tienden a coprecipitar y sorber elementos potencialmente tóxicos como el Zn (Jones et al., 2011; Carrero et al., 2015; España et al., 2016).

Al final de la prueba se llega a pH 6.71, se detuvo la prueba ya que no se observó un aumento de pH significativo; esto se debe a la reacción de amortiguamiento que ocurre entre el CO₂ atmosférico y el generado al contacto de la roca caliza con el DAM (Cravotta III & Trahan, 1999). En este valor de pH se remueve el 53 % del Zn en la fase líquida, esto lo podemos atribuir a que teóricamente el pH de inicio de precipitación de este elemento es cercano a 6.7.

Se realizó la comparación de la remoción del Fe, Al y Zn en el tratamiento pasivo *in situ* contra las pruebas de tratamiento pasivo de neutralización controlado en el laboratorio, los resultados se muestran en las siguientes tablas (Gráfica 4.11, 4.12 y 4.13).

Tabla 4. 11. Comparación del porcentaje de remoción del Fe en disolución en el tratamiento pasivo *in situ* contra las pruebas de tratamiento pasivo de neutralización controlado en el laboratorio de 0.5 L de DAM

Tratamiento pasivo <i>in situ</i>		Pruebas de tratamiento pasivo de neutralización (0.5 L de DAM real)	
pH	% de remoción	pH	% de remoción
4.80	100 %	4.50	99 %
6.53	100 %	6.58	100 %

Se observa que la remoción del Fe tiene la misma tendencia en el tratamiento controlado en el laboratorio y en el tratamiento pasivo *in situ*, cabe recordar que éste último, tiene las etapas de homogenización y sedimentación, las cuales ayudan a diluir y remover los elementos potencialmente tóxicos de interés de manera significativa antes de llegar al primer filtro de roca caliza.

Debido a lo anterior, en los experimentos se tienen valores de pH distintos, pero se puede determinar que del Fe se remueve el 99 % de la fase líquida en valores posteriores a pH 4. Como se muestra en la Tabla 4.11, en el tratamiento *in situ* se remueve el Fe en disolución a un pH de 4.80 y

en el tratamiento controlado a pH 4.50, por lo tanto la diferencia entre los valores de pH de fin de precipitación de este elemento se puede atribuir a los distintos factores que se controlaron en las pruebas como por ejemplo: (i) el tamaño de partícula en la roca caliza, (ii) la agitación continua que genera una interacción más profunda entre el DAM y la caliza, (iii) la eliminación de roca “encostrada” del filtro anterior.

Tabla 4. 12. Comparación del porcentaje de remoción del Al en disolución en el tratamiento pasivo *in situ* contra las pruebas de tratamiento pasivo de neutralización controlado en el laboratorio de 0.5 L de DAM

Tratamiento pasivo <i>in situ</i>		Pruebas de tratamiento pasivo de neutralización (0.5 L de DAM real)	
pH	% de remoción	pH	% de remoción
4.80	94 %	4.50	58 %
6.53	100 %	6.58	100 %

En el caso de Al, la comparación entre los tratamientos empleados (Tabla 4.12) y recordando que el tratamiento pasivo *in situ* tiene las etapas de homogenización y sedimentación que ayudan a diluir y remover el Al, de manera significativa antes de llegar al primer filtro de roca caliza; indica que la remoción de este elemento ocurre a un pH menor en el tratamiento *in situ* que en el tratamiento controlado en el laboratorio.

Los experimentos tienen diferentes valores de pH, se puede determinar que para el tratamiento en campo la remoción del 99 % de Al en disolución a un pH de 5.49 (filtro 3); en cambio en el tratamiento controlado en el laboratorio se observa que la remoción del Al es a un pH de 6.58 presente en el último filtro, las diferencias pudieran deberse a las etapas de homogenización y sedimentación previamente discutidas, adicionalmente que la concentración de sulfatos pueda interferir en la formación de oxi-hidroxisulfatos que al precipitar remueva mayor porcentaje de Al de la disolución. Como se muestra en la Tabla 4.12, en el tratamiento pasivo *in situ* la remoción del Al en disolución es a pH más bajos, se debe tomar en cuenta que no hubo toma de muestra en un pH 5 similar al del sistema en campo.

Tabla 4. 13. Comparación del porcentaje de remoción del Zn en disolución en el tratamiento pasivo *in situ* contra las pruebas de tratamiento pasivo de neutralización controlado en el laboratorio de 0.5 L de DAM

Tratamiento pasivo <i>in situ</i>		Pruebas de tratamiento pasivo de neutralización (0.5 L de DAM real)	
pH	% de remoción	pH	% de remoción
4.80	36 %	4.50	23 %
6.53	60 %	6.58	33 %

En la Tabla 4.13 se presenta la comparación de los tratamientos en cuanto a la remoción del Zn. El comportamiento de este elemento es similar en el tratamiento en campo, ya que se genera una remoción parcial en disolución en los sistemas y se puede observar que a pesar de que se tienen las etapas de homogenización al inicio del tratamiento pasivo *in situ* este elemento se comporta de forma muy similar al tratamiento de neutralización del laboratorio.

Se observa que la remoción de este elemento es mayor en el tratamiento pasivo *in situ* en comparación con el tratamiento de neutralización controlado, esto puede deberse a que en el laboratorio se realizó la filtración de los compuestos de Fe y Al que pueden ser oxi-hidróxidos y oxi-hidroxisulfatos de estos elementos que han sido reportados como importantes en los procesos de coprecipitación o adsorción de elementos potencialmente tóxicos como el Zn (Carrero et al., 2015; España et al., 2016; Jones et al., 2011).

Una de las limitaciones que se tuvo en esta prueba de remoción fue, que al tomar las alícuotas para ser analizadas, se disminuía el volumen inicial del DAM, de tal forma que al final ya no era una muestra representativa, como se observa en la Figura 4.7 D.

Por lo anterior se realizó otra prueba del tratamiento pasivo, con un volumen de 5 L de DAM.

En la siguiente figura (Figura 4.8) se muestra cómo se llevó a cabo la prueba con 5 L de DAM proveniente de la mina inactiva (Socavón 1412), esta prueba también fue realizada con agitación y medición constante de pH.



Figura 4. 8. Prueba de movilidad, muestra inicial 5 L de DAM

En este caso se simularon 4 valores de pH con presencia de roca caliza en los valores cercanos a los pH de inicio y fin de precipitación de los hidróxidos de Fe, Al y Zn, el tiempo necesario para alcanzar estos valores depende de la interacción del DAM con el mineral. Se tomaron alícuotas antes y después de cada interacción (filtro) de roca caliza.

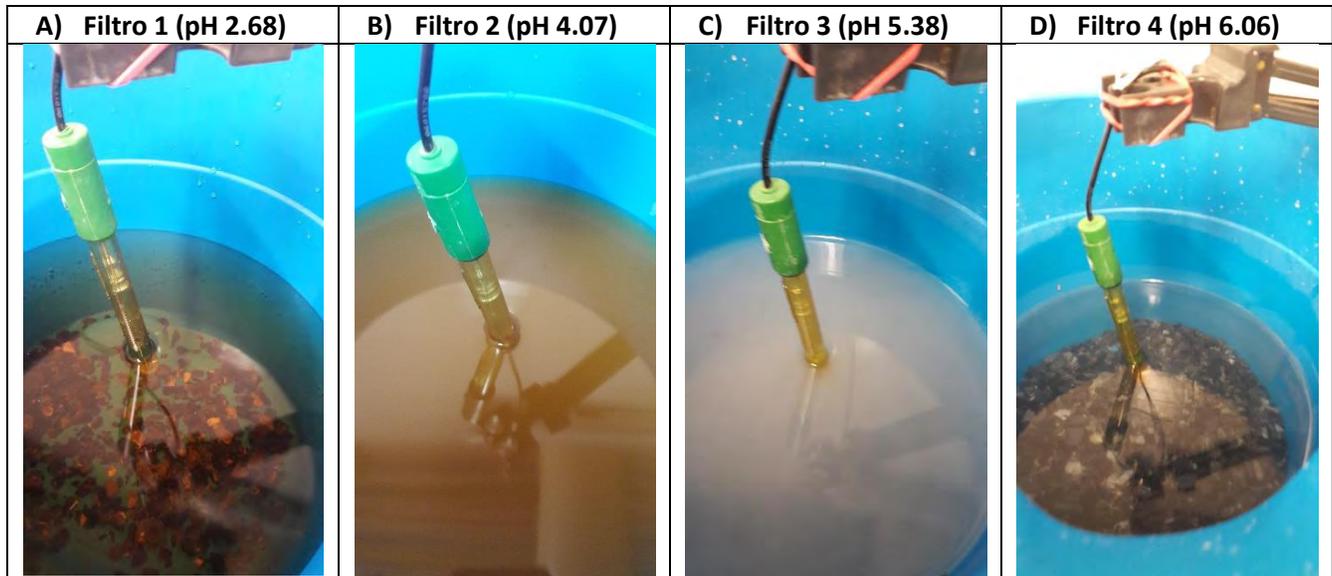


Figura 4. 9. Filtros de las pruebas del tratamiento pasivo controlado en el laboratorio con 5 L de DAM

En la Figura 4.9 se muestran las características físicas de la prueba realizada; es decir, se observó que se tiene diferente coloración en cada uno de filtros, este comportamiento es similar a la prueba anterior.

El primer filtro tiene un valor de pH de 2.67, la fase líquida es de color naranja-rojiza y éste nos puede indicar la presencia del Fe^{3+} en disolución, recordando que inicialmente se tiene este elemento en el DAM con una concentración de 700 mg/L. Este valor de pH es cercano al pH calculado para el inicio de precipitación del hidróxido de Fe (pH 2.62), se observa que en la superficie de la caliza se precipita $Fe(OH)_3$, brindándole un color naranja-rojizo a la roca también.

En el filtro 2 se alcanza un pH de 4.07, se observa la formación de precipitado que le da un aspecto opaco a la fase líquida, como se muestra en la Figura 4.8 B. Esto nos puede indicar que el Fe se encuentra en su mayoría precipitado posiblemente como hidróxidos, oxi-hidróxidos u oxi-hidroxisulfatos de este elemento; el pH de este filtro coincide con el valor calculado para el pH del fin de precipitación de este elemento (pH 3.96).

De igual manera el valor del pH calculado para el inicio de precipitación del Al (pH 4.34) indica que probablemente en este filtro puede ocurrir de forma simultánea la precipitación de este elemento.

En la Figura 4.8 C se observa que en el tercer filtro con un pH de 5.38, cambia a un color gris opaco. Esto es evidencia de que la mayor concentración de Al se encuentra en la fase sólida, el pH de precipitación calculado para el fin de precipitación del hidróxido de Al es de 5.7; además se puede estar formando yeso con los sulfatos del DAM y el calcio soluble de esta interacción (Brookins, 1988).

En el último filtro (pH 6.06), se determina que la fase líquida es transparente, y se observa precipitado gris que se atribuye principalmente al yeso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), formado de la interacción del DAM con el Ca (II) de la roca.

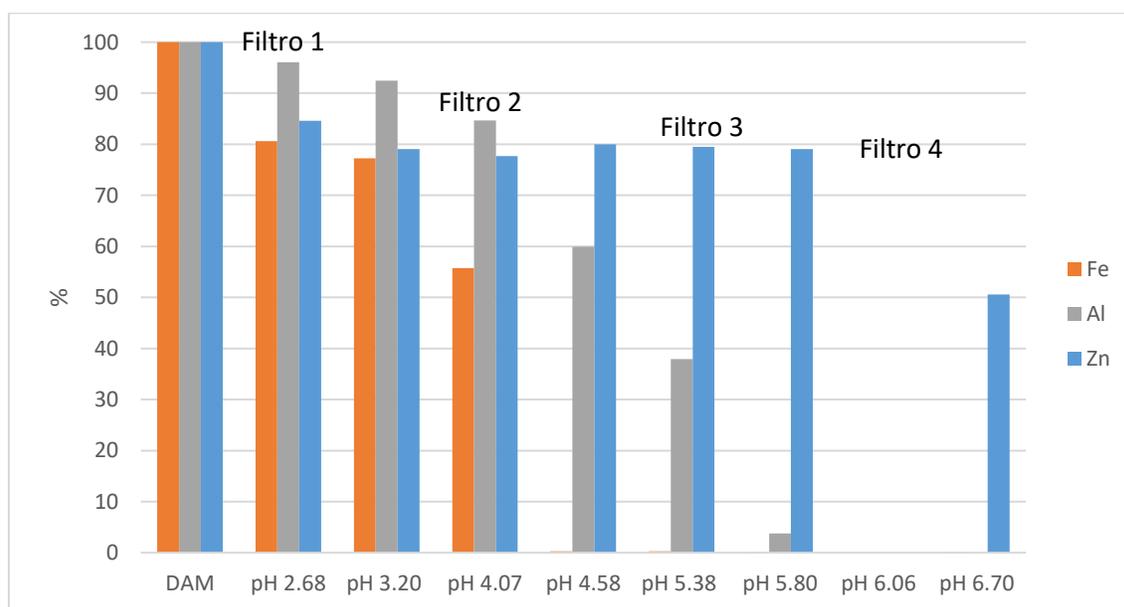
Posterior a este filtro se determinó que el posible aumento de pH a valores deseables para la precipitación del Zn no se logra con la caliza, ya que no se observa un cambio significativo en el

aumento de pH. Lo anterior nos puede indicar que la reacción de amortiguamiento con el CO₂ atmosférico y el generado por la interacción del DAM con la caliza anteriormente mencionado.

Caracterización de las fases obtenidas de las pruebas del tratamiento pasivo de neutralización de 5 L de DAM

Fase líquida

Las fases líquidas de los 4 filtros de caliza fueron analizadas por ICP-OES y los resultados se muestran a continuación en la Gráfica 4.10. En la gráfica se presentan los porcentajes de cada elemento en disolución, para evaluar la movilidad de los elementos potencialmente tóxicos de interés en las pruebas de tratamiento de neutralización, donde el 100 % la concentración inicial de estos elementos en el DAM caracterizado; que para el Fe 700 mg/L (12.5 mM), Al 116.5 mg/L (4.3 mM) y Zn 1 015 mg/L (15.4 mM). En el Anexo III que corresponde a los resultados complementarios, se presenta la gráfica del mismo comportamiento de la prueba del tratamiento pasivo de neutralización con 5 L de DAM pero en función de la concentración en mg/L (Gráfica A.III.3).



Gráfica 4. 10. Porcentaje remanente en disolución de Fe, Al y Zn en 0.5 L de DAM en las pruebas de tratamiento pasivo controlado en el laboratorio. Concentraciones relativas a las iniciales obtenidas mediante ICP-OES

En el primer filtro, es decir una vez que ocurre la interacción del DAM con la caliza, se llega a un pH de 2.68, se observa que el Fe disminuye un 19 % de la disolución, lo que indica el inicio de la precipitación de este elemento, ya que es cercano al pH calculado (pH 2.62). En el filtro 2, la reacción con la roca caliza aumenta el pH a 4.07 y se remueve el 44 % del Fe en disolución. En los filtros 3 y 4, se observa que la remoción del Fe es del 99 %, lo que nos indica que este elemento se encuentra en fase sólida y posiblemente como hidróxidos, óxidos, oxi-hidróxidos u oxi-hidroxisulfatos de este elemento, es importante recordar que el pH de fin de precipitación calculado es de 4.2.

Para el caso del Al, se observa que en los primeros valores de pH de la prueba este elemento permanece en disolución, con una remoción únicamente del 4 %. En el filtro 2 (pH 4.07), el Al disminuye en disolución un 15 %, este pH es un valor cercano al inicio de precipitación (pH 4.34),

demostrando que la precipitación de compuestos de Al inicia mientras que el Fe finaliza su precipitación. En el filtro 3 se alcanza un pH de 5.38 y se disminuye el Al en disolución a un 62 %. En el último filtro donde el pH es de 6.06, se tiene el 96 % del Al en la fase sólida y solamente el 4 % en la fase líquida, lo que concuerda con el fin de precipitación calculado para este elemento (pH 5.68).

El comportamiento del Zn es similar a la prueba anterior, ya que permanece entre el 80 y 70 % en disolución en los filtros 1, 2 y 3; la remoción del Zn en estos filtros se puede deber a fenómenos de coprecipitación, ya que los oxi-hidróxidos y oxi-hidroxisulfatos de aluminio y hierro que pudieran estarse formando en estos filtros tienden a coprecipitar y adsorber elementos como el Zn (Jones et al., 2011; Carrero et al., 2015; España et al., 2016). Solamente en el último filtro se observa una remoción del 49 % ya que se encuentra a un pH de 6.70 y se puede tratar del inicio de precipitación del este elemento. La prueba terminó en pH de 6.70 debido a la reacción de amortiguamiento que ocurre entre el CO₂ atmosférico y el generado en los filtros al contacto con el DAM (Cravotta III & Trahan, 1999).

Se realizó la comparación de la remoción de los elementos Fe, Al y Zn, en el tratamiento pasivo *in situ* contra las pruebas de tratamiento pasivo de neutralización controlado en el laboratorio, los resultados se muestran en las siguientes tablas.

Tabla 4. 14. Comparación del porcentaje de remoción del Fe en disolución en el tratamiento pasivo *in situ* contra las pruebas de tratamiento pasivo de neutralización controlado en el laboratorio de 5 L de DAM

Tratamiento pasivo <i>in situ</i>		Pruebas de tratamiento pasivo de neutralización (5 L de DAM real)	
pH	% de remoción	pH	% de remoción
4.18	89 %	4.07	44 %
5.49	100 %	5.38	100 %
6.35	100 %	6.06	100 %

Al igual que la prueba anterior, debemos recordar que en el tratamiento pasivo *in situ* se tienen etapas de homogenización y sedimentación, las cuales ayudan a diluir y remover los elementos potencialmente tóxicos de interés, de manera significativa antes de llegar al primer filtro de roca caliza.

Se observa que la remoción del Fe en los dos tratamientos se presenta posterior a un pH de 4. En el tratamiento *in situ* la remoción es a pH 5.49 y en el caso del tratamiento controlado en un pH de 5.38 (Tabla 4.14). Los resultados son similares a la prueba anterior, del Fe se remueve el 99 % de la fase líquida en valores mayores a pH 4 en los tratamientos pasivos con caliza.

La diferencia entre los valores de pH de fin de precipitación de este elemento se puede atribuir a los distintos factores que se controlaron en las pruebas como: (i) el tamaño de partícula en la roca caliza, (ii) la agitación continua que genera una interacción más profunda entre el DAM y la caliza, (iii) la eliminación de roca “encostrada” del filtro anterior.

Tabla 4. 15. Comparación del porcentaje de remoción de Al en disolución en el tratamiento pasivo *in situ* contra las pruebas de tratamiento pasivo de neutralización controlado en el laboratorio de 5 L de DAM

Tratamiento pasivo <i>in situ</i>		Pruebas de tratamiento pasivo de neutralización (5 L de DAM real)	
pH	% de remoción	pH	% de remoción
4.18	87 %	4.07	15 %
5.49	100 %	5.38	62 %
6.35	100 %	6.06	97 %

En la comparación de los tratamientos para el Al (Tabla 4.15) y como se mencionó anteriormente el tratamiento pasivo *in situ* tiene las etapas de homogenización y sedimentación que ayudan a diluir y remover el Al de manera significativa antes de llegar al primer filtro de roca caliza y se observa que la remoción de este elemento es a un pH menor en el tratamiento pasivo *in situ* que en el tratamiento controlado en el laboratorio.

Si observamos los valores de pH podemos determinar que para el tratamiento en campo la remoción del 100 % de Al en disolución, es en un pH de 5.49; en cambio en el tratamiento controlado en el laboratorio se observa que la remoción sólo es del 97 % y a un pH de 6.06.

La diferencia del pH de remoción en cada tratamiento puede deberse a que los compuestos filtrados de Fe y Al de los filtros pasados intervengan en la precipitación completa del Al en valores de pH más bajos como se muestra en el tratamiento *in situ*, así como a las etapas de homogenización y sedimentación previamente discutidas, adicionalmente que la concentración de sulfatos pueda interferir en la formación de oxi-hidroxisulfatos que al precipitar remueva mayor porcentaje de Al de la disolución.

Tabla 4. 16. Comparación del porcentaje de remoción de Zn en disolución en el tratamiento pasivo *in situ* contra las pruebas de tratamiento pasivo de neutralización controlado en el laboratorio de 5 L de DAM

Tratamiento pasivo <i>in situ</i>		Pruebas de tratamiento pasivo de neutralización (5 L de DAM real)	
pH	% de remoción	pH	% de remoción
4.18	33 %	4.07	22 %
5.49	43 %	5.38	20 %
6.35	51 %	6.06	24%

En la Tabla 4.16 se presenta la comparación de los tratamientos en cuanto a la remoción del Zn. El comportamiento de este elemento es similar en el tratamiento en campo, ya que se genera una remoción parcial en disolución en los dos sistemas, ya que se requieren pH más básicos para la precipitación final de este elemento y se puede observar que a pesar de que se tienen las etapas de homogenización al inicio del tratamiento pasivo *in situ* este elemento se comporta de forma muy similar al tratamiento de neutralización del laboratorio.

Se observa que la remoción de este elemento es mayor en el tratamiento pasivo *in situ* en comparación con el tratamiento controlado, esto puede deberse a que se realizó la filtración de los compuestos de Fe y Al que pueden ser oxi-hidróxidos y oxi-hidroxisulfatos de estos elementos que

han sido reportados como importantes en los procesos de coprecipitación o adsorción de elementos potencialmente tóxicos como el Zn (Carrero et al., 2015; España et al., 2016; Jones et al., 2011).

Posteriormente se analizaron las fases sólidas obtenidas de las pruebas del tratamiento controlado en laboratorio, para tener información del comportamiento que se tienen entre las dos fases.

Fase sólida

Los sólidos obtenidos de la simulación de los filtros de roca caliza y la interacción de 5 L de DAM, es decir los precipitados de dicha interacción, se filtraron y secaron para posteriormente realizar micrografías de microscopía electrónica de barrido, éstas se muestran en la Figura 4.10. A las partículas identificadas se les realizó el análisis puntual y semicuantitativo de energía dispersiva de rayos X. Los resultados obtenidos se presentan en la Gráfica 4.16, donde se indica el porcentaje de los elementos de interés presentes en un promedio de 20 análisis puntuales de las partículas seleccionadas de cada muestra.

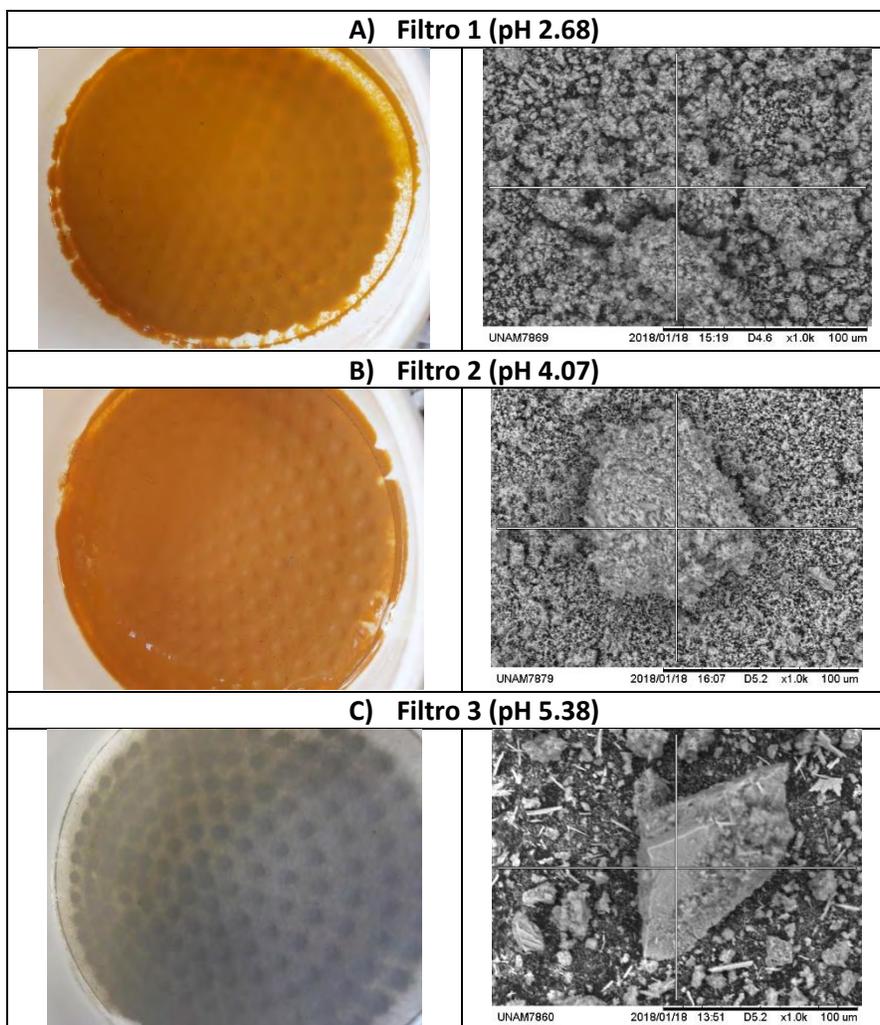


Figura 4. 10. Fotografías y micrografías de las fases sólidas de las pruebas de tratamiento pasivo controlado en el laboratorio con 5 L de DAM. Obtenidas mediante MEB-EDX

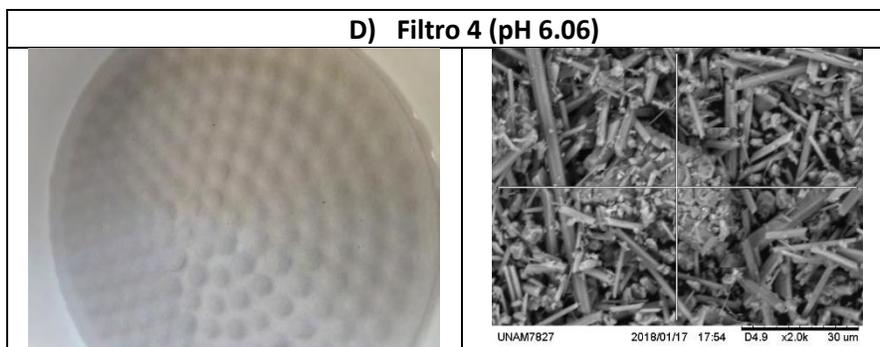
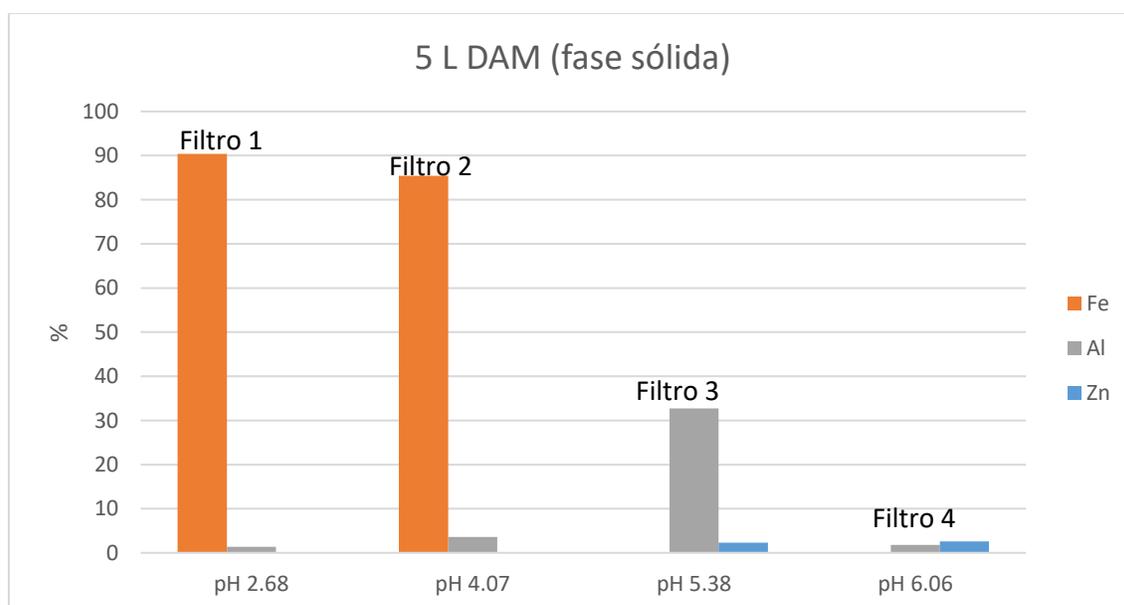


Figura 4. 10 (Continuación) Fotografías y micrografías de las fases sólidas de las pruebas de tratamiento pasivo controlado en el laboratorio con 5 L de DAM. Obtenidas mediante MEB-EDX



Gráfica 4. 11. Porcentaje de Fe, Al y Zn en la fase sólida de las pruebas de tratamiento pasivo controlado en el laboratorio en 5 L de DAM mediante MEB-EDX

En la Figura 4.10 A, se muestra la imagen de la fase sólida proveniente del primer filtro con un pH de 2.68 que corresponde al primer filtro de la prueba con 5 L de DAM. Se observa que la muestra carece de cristalinidad, lo que nos puede indicar que está compuesta mayoritariamente por hidróxidos o compuestos “amorfos”. Se determinó en la Gráfica 4.11, que el elemento en mayor concentración es el Fe con un valor de 90 % m/m (16.1 mol/kg), así mismo que se tiene presencia de Al 2 % m/m (0.7 mol/kg) y S 8 % m/m (2.5 mol/kg). Estas concentraciones nos pueden dar una idea de qué minerales se están precipitando en el primer filtro.

En este filtro se tiene un pH de 2.68 y el Fe es el elemento mayoritario, ya que es el inicio de precipitación de este elemento, se tiene presencia de S, que se deben de encontrar como sulfatos; por lo que esto nos puede indicar la precipitación de oxi-hidroxisulfatos de hierro como la schwertmanita ($\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$) y la jarosita ácida ($\text{H}_3\text{O}^+\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$); al igual que en el tratamiento *in situ* ya que estos compuestos se han reportado en drenajes ácidos, así como resultado de la oxidación de metales sulfurados. Al analizar los resultados se determinó que el valor

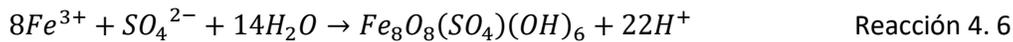
del pH en el que se encuentra este primer filtro podría tratarse de una mezcla de los compuestos anteriores. Estos compuestos se han reportado estar presentes en drenajes ácidos de mina, compuestos forman agregados de poca cristalinidad como se observa en la micrografía de la Figura 4.10 A (España et al., 2016; Anthony et al., 2001; Wang et al., 2006).

Estos compuestos pueden ser formados mediante las siguientes reacciones:

Jarosita ácida ($H_3O^+Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$)



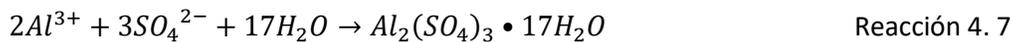
Schwertmanita ($Fe_8O_8(SO_4)(OH)_6$)



La poca presencia de Al y debido a que tenemos sulfatos en el sistema, nos puede sugerir la formación de arcilla y oxi-hidroxisulfatos de aluminio como la basaluminita ($Al_4(SO_4)(OH)_{10}$), jurbanita ($Al(OH)SO_4 \cdot 5H_2O$) o el alunógeno ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 17H_2O$) como se mencionó en los resultados del tratamiento *in situ*. Por lo tanto en la Figura 2.19 (cap. 2, secc. 2.4.2) se observa que el mineral predominante en el valor de pH del filtro (pH 2.68) es la jurbanita; sin embargo, se ha reportado que el alunógeno se ha encontrado en valores de pH menores que la jurbanita (Bigham & Nordstrom, 2000), además que es un mineral secundario de la oxidación de la pirita y se ha reportado su presencia en drenajes ácidos (Anthony et al., 2001; España et al., 2016; Langmuir, 1997).

Estos compuestos pueden ser formados mediante las siguientes reacciones:

Alunógeno ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 17H_2O$)



Jurbanita ($Al(OH)SO_4 \cdot 5H_2O$)



Como se determinó en la fase sólida no se tiene presencia de Zn, lo que demuestra este elemento se encuentra soluble en pH ácidos. La presencia de calcio en el sólido nos puede indicar la presencia de arcillas y de $CaCO_3$ que no ha reaccionado.

Con respecto a la fase sólida del filtro 2 (pH 4.07), también se encuentran compuestos amorfos, pero se empieza a distinguir la formación de otros minerales con mayor cristalinidad como se observa en la Figura 4.9 B. En la Gráfica 4.11, se muestra que el elemento de interés en mayor concentración es el Fe con 85 % m/m (15.2 mol/kg), también se observa la presencia del Al con una concentración del 4 % m/m (1.5 mol/kg), así como Si 1 % m/m (0.4 mol/kg), S con 8 % m/m (2.5 mol/kg) y Ca del 2 % m/m (0.5 mol/kg).

El elemento predominante es el Fe, si recordamos este elemento ya no se encuentra en la fase líquida del filtro, lo que indica que está precipitado en su totalidad. Podemos suponer que las especies formadas pasan de oxi-hidroxisulfatos a óxidos, que son especies más estables, como se observa en la Figura 2.18 (cap. 2 secc. 2.4.1). Debido a las condiciones con un pH 4.07, se especula que se puede encontrar una mezcla de óxidos como la ferrihidrita ($Fe_2O_3 \cdot H_2O$) y la goethita (α -

FeOOH), ya que estos compuestos pueden ser amorfos y se han reportado en ambientes de drenajes ácidos de mina, así como resultado de la oxidación de minerales sulfurados (Anthony et al., 2001; Langmuir, 1997).

Ferrihidrita ($Fe_2O_3 \cdot H_2O$)

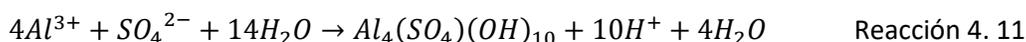


Goethita (α -FeOOH)



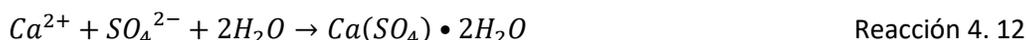
El Al tiene un porcentaje ligeramente mayor en la fase sólida en comparación de la pileta anterior, debido a que el pH de esta pileta es de 4.07 y se determinó que efectivamente el inicio de precipitación del Al es simultáneo con el fin de precipitación del Fe. Ya que se tiene la presencia de azufre se especula que este elemento precipita al igual que en el filtro anterior en un oxihidrosulfato, que pudiera ser basaluminita ($Al_4(SO_4)(OH)_{10}$); ya que si observamos el diagrama de solubilidad de la Figura 2.21, este mineral está presente a estos valores de pH; así como la posible mezcla de este tipo de minerales; ya que se ha reportado en ambientes de drenajes ácidos por el intemperismo de arcillas causado por el ácido del producto de la oxidación de minerales sulfurados o de minerales con impurezas de aluminio. La reacción de precipitación de este mineral es la siguiente:

Basaluminita ($Al_4(SO_4)(OH)_{10}$)



Al igual que el filtro anterior en la fase sólida no presenta Zn, ya que este elemento se encuentra soluble en pH ácidos. La presencia de calcio en el sólido nos puede indicar la formación de yeso con este elemento, ya que este elemento se encuentra a estos valores de pH (Brookins, 1988). La reacción de formación de yeso se presenta a continuación:

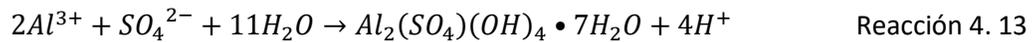
Yeso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$)



En el siguiente filtro se tiene un pH de 5.38, se observa que el Fe no se encuentra presente. El elemento predominante es el Al con un 33 % m/m (12.1 mol/kg), lo que indica que este elemento se encuentra precipitado a este valor de pH. En este filtro ya se identifica el Zn en la fase sólida con 2 % m/m (0.3 mol/kg), asimismo se identifica el Ca con 36 % m/m (9.0 mol/kg), S en 24 % m/m (7.5 mol/kg), Mg 2 % m/m (0.8 mol/kg) y Si 3 % m/m (1.1 mol/kg). La coloración gris opaca del sólido que se observa en la Figura 4.9 C, puede ser una evidencia de la remoción del Al, así como la formación del yeso en las pruebas de tratamiento pasivo de neutralización para evitar la movilidad de los metales (Cravotta III, 2010).

El Al tiene una cantidad de 33 % m/m (12.1 mol/kg), este elemento puede presentarse como hidróxido (gibbsita) amorfa ($Al(OH)_3$) o aluminita ($Al_2(SO_4)(OH)_{10} \cdot 7H_2O$), ya que estos compuestos tienden a ser producto del intemperismo de aluminosilicatos y se observa en la Figura 2.21 que pueden provenir de la transformación de la basulaminita.

Aluminita ($Al_2(SO_4)(OH)_4 \cdot 7H_2O$)



Gibbsta amorfa ($Al(OH)_3$)



Como se mencionó anteriormente, en este filtro se tiene la presencia de Zn en la fase sólida, debido a que su precipitación se espera en pH más básicos, en este caso puede tratarse de fenómenos de coprecipitación por parte de los compuestos de aluminio mencionados.

Las cantidades de los demás elementos encontrados pueden provenir de compuestos como: el calcio y magnesio de arcillas, así como el calcio y el azufre de la formación de yeso (reacción 4.12) ya que en estos valores de pH suele precipitar (Brookins, 1988).

Para el último filtro con un pH de 6.06 y de acuerdo con la Figura 4.9 D se distingue una mezcla entre compuestos amorfos y compuestos más cristalinos, éstos últimos en mayor cantidad. De igual forma, en la Gráfica 4.3 se observa que la fase sólida tiene una cantidad de 2 % m/m de Al y 3 % m/m de Zn, 24 % m/m de S y 70 % m/m de Ca y 1 % m/m de Si.

Como se puede notar, no se tiene presencia de Fe y los porcentajes de Al y Zn son mínimos en comparación con los elementos predominantes que son el azufre y el calcio. Esto nos puede indicar que se está formando yeso en mayor cantidad, lo que se puede explicar debido a que la caliza se está renovando cada vez que se cambia de filtro y no existe el “encostramiento” mencionado anteriormente, por lo tanto, la interacción del DAM con la caliza es más directa formando el yeso en mayor cantidad y cristalinidad.

La cantidad de Zn en el sólido de este filtro, indica que este elemento se coprecipita, además que el inicio de precipitación calculado para este elemento es a pH 6.66.

El análisis de los resultados obtenidos mediante la prueba de 5 L de DAM con el tratamiento pasivo controlado en el laboratorio nos permitió identificar que existe una remoción en disolución del 99 % del Fe en un pH posterior a 4.07 de 96 % del Al en un pH de 5.38. El Zn se remueve parcialmente ya que se mantiene entre 80 y 70 % en disolución y solamente se coprecipita o se sorbe; así como la formación de yeso es evidente en el tratamiento, lo que evidencia la interacción de la roca caliza con el medio ácido.

Mediante esta prueba se identificaron procesos importantes

- I. Al retirar y renovar la caliza en los filtros se evitó el “encostramiento” de la roca, lo que permitió una eficiencia en el sistema en comparación con el tratamiento *in situ*
- II. La filtración de los compuestos formados como oxi-hidroxisulfatos, óxidos o hidróxidos de Fe y Al pudieran disminuir la coprecipitación del Zn el sistema.

Para tener un mayor rendimiento del mecanismo del tratamiento pasivo implementado en campo y tener un mejor control de los iones presentes, se realizaron las pruebas con el DAM sintético. Los resultados se muestran a continuación.

Drenaje ácido de mina sintético

Debido a que el DAM sintético es más ácido (pH 1.37) que el DAM del Socavón 1412 pero tiene una concentración similar de sulfatos al monitoreado de mayo a junio, se agregó caliza hasta tener un valor inicial similar que fue un pH 2.63.

En este caso se simularon 5 filtros de caliza, se observó que había diferencias en la estabilización de los valores de pH de inicio y fin de precipitación de los elementos de interés (Fe, Al y Zn).

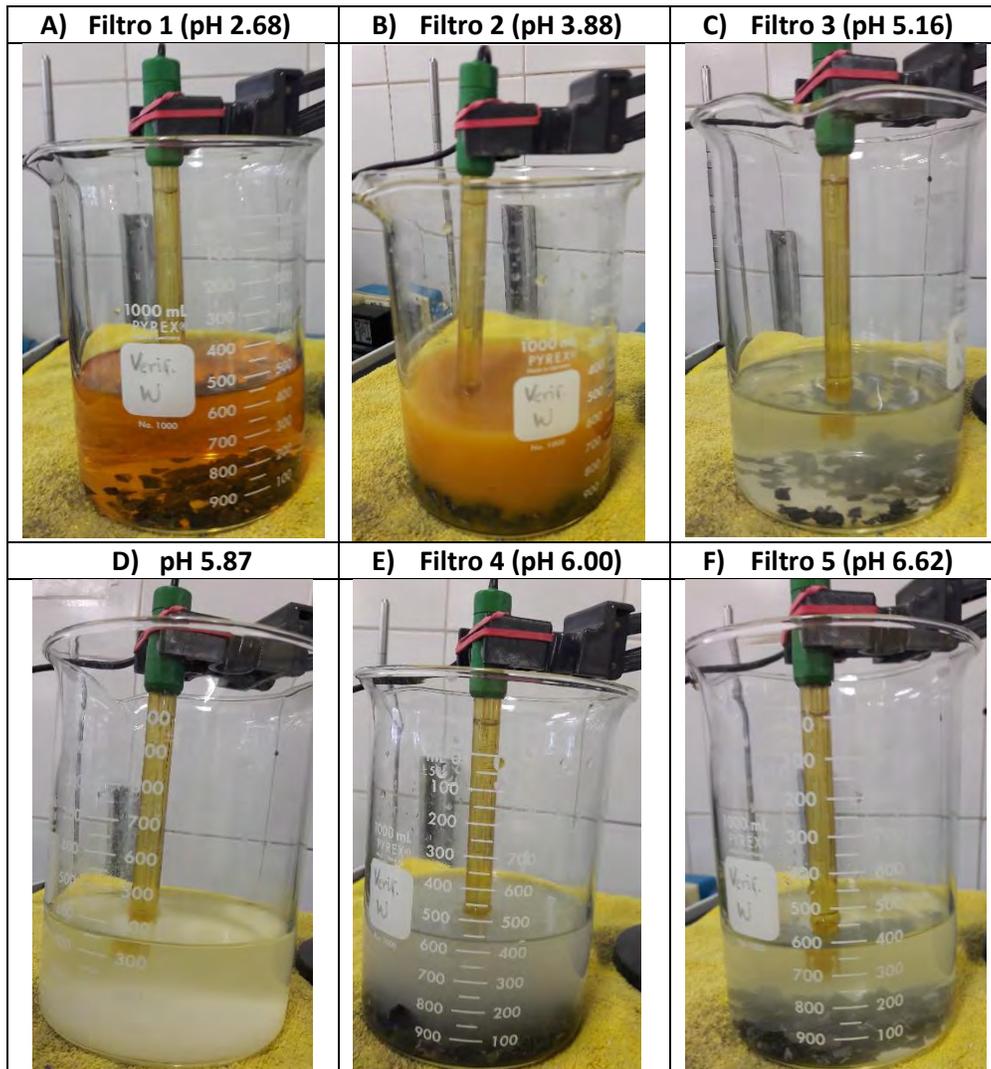


Figura 4. 11. Filtros de las pruebas de tratamiento pasivo controlado en el laboratorio con 0.5 L de DAM sintético

En la Figura 4.11 se muestran las características físicas durante la prueba de neutralización, que nos indica de manera visual la precipitación de los elementos de interés y un comportamiento idéntico al observado con el DAM tomado de la mina inactiva (Socavón 1412).

El primer filtro tiene un valor de pH de 2.68 (Figura 4.11 A), la fase líquida es de color naranja-rojiza y con presencia de precipitado. Como se observó en la caracterización del DAM sintético, éste es incoloro antes del tratamiento y al aumentar su pH a un valor cercano al inicio de precipitación del Fe se observa la formación de precipitado y el color característico de compuestos de Fe. Esto explica

lo observado en campo, ya que a un pH de 2.64 se tiene un color naranja-rojizo en el DAM al salir de la mina.

En la Figura 4.11 B, que pertenece al filtro 2 con un pH de 3.88, se observa presencia de precipitado, al igual que las pruebas anteriores. Esto nos indica que la mayor cantidad de Fe se encuentra en la fase sólida.

El tercer filtro con un pH de 5.16 (Figura 4.11 C), muestra un color gris y con poca cantidad de precipitado que puede deberse al yeso formado. Este cambio de color nos puede demostrar la remoción total del Fe y que no se ha alcanzado la precipitación del Al, adicionalmente que el filtro se encuentra cercano al pH de fin de precipitación de este elemento.

Al finalizar la filtración de la fase sólida del filtro 3, se observó casi inmediatamente la formación de un precipitado blanco en la fase líquida, el cual fue la precipitación del Al ya que la cinética de este elemento es lenta debido a los fenómenos de nucleación (Pietrzyk & Frank, 1983). Además, nos puede indicar que las interacciones de los diferentes iones intervienen en la precipitación de los compuestos de Al como se observó en el tratamiento *in situ* y las pruebas anteriores. Se aislaron en esta nueva precipitación muestras de las fases líquidas y sólidas para ser caracterizadas.

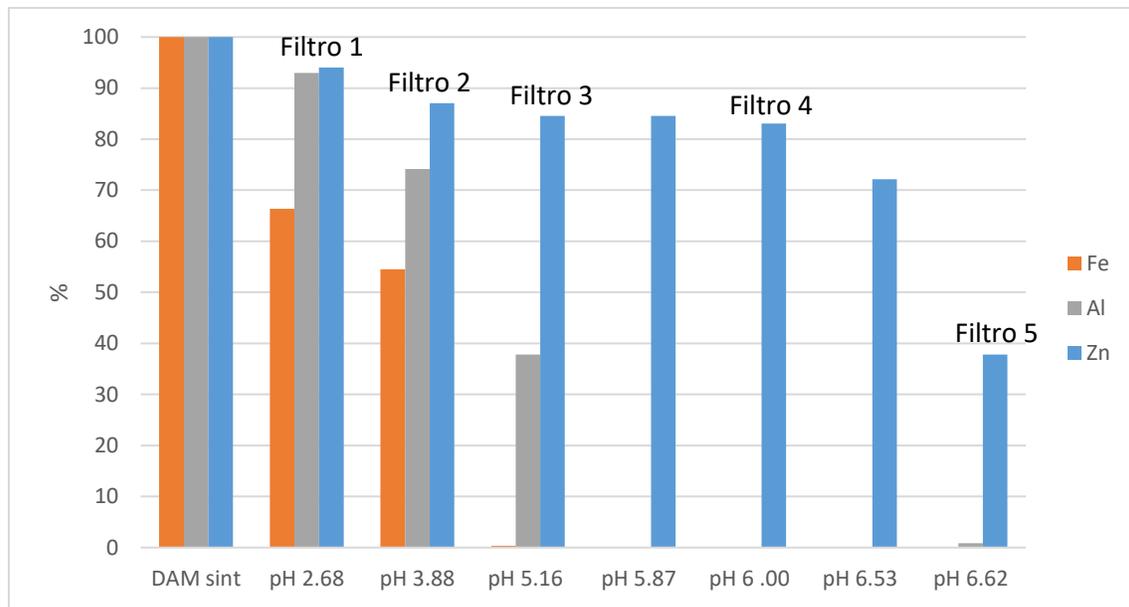
En el filtro 4 (pH 6.00) que se muestra en la Figura 4.11 E, se observa en la fase líquida presencia de sólidos que se puede atribuir a la constante formación del yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) generado por la interacción de los sulfatos del DAM con el mineral rico en CaCO_3 .

En el último filtro (pH 6.62) que se observa en la Figura 4.11 F, la fase líquida es incolora sin presencia de precipitados al igual que las pruebas con el DAM del Socavón 1412 ya que se está generando la reacción de amortiguamiento con el CO_2 atmosférico y el desprendido de la interacción del DAM con la caliza.

Caracterización de las fases obtenidas de las pruebas del tratamiento pasivo de neutralización de 0.5 L de DAM sintético

Fase líquida

Las fases líquidas aisladas de los filtros de la roca caliza en los diferentes valores de pH, fueron analizadas por ICP-OES y los resultados se presentan en la Gráfica 4.12, donde se muestran los porcentajes de Fe, Al y Zn remanente en disolución, de las pruebas del tratamiento de neutralización del DAM sintético; donde el 100 % son las contracciones iniciales de cada elemento, es decir, el Fe 820 mg/L (24.7 mM), Al 85 mg/L (3.1 mM) y Zn 1 005 mg/L (15.3 mM). En el Anexo III que corresponde a los resultados complementarios, se presenta la gráfica del mismo comportamiento de la prueba del tratamiento pasivo de neutralización con 0.5 L de DAM sintético pero en función de la concentración en mg/L (Gráfica A.III.4).



Gráfica 4.12. Porcentaje remanente en disolución de Fe, Al y Zn en 0.5 L de DAM sintético, en las pruebas de tratamiento pasivo controlado en el laboratorio. Concentraciones relativas a las iniciales obtenidas mediante ICP-OES

En la Gráfica 4.12 se muestra el comportamiento que tuvo el DAM sintético en el tratamiento pasivo controlado en el laboratorio.

Como se mencionó anteriormente, el DAM sintético pasa de incoloro a naranja-rojizo conforme se agrega roca caliza hasta llegar al primer filtro con un pH de 2.68, que para el caso del hidróxido de Fe es el inicio de precipitación, lo que explica la coloración y el aspecto del DAM real.

El Fe disuelto en este primer filtro (pH 2.68) disminuye un 34 %, como se comentó el valor de pH de este filtro es el inicio de precipitación de compuestos de Fe. En el filtro 2 con un pH de 3.88, el Fe disminuye un 46 % en la disolución; la formación de precipitado de color naranja en fase sólida indica que este elemento se encuentra precipitado posiblemente como hidróxidos, óxidos, oxi-hidróxidos u oxi-hidroxisulfatos como en el DAM real. En el filtro 3 con un pH de 5.16 se observa que el Fe fue removido 99 % de la disolución; esto quiere decir que en esta prueba con el DAM sintético el fin de precipitación del Fe fue a un pH de 3.88.

En el caso del Al en el primer filtro (pH 2.68) solamente se remueve el 7 % en disolución. En el filtro 2 con un pH de 3.88, la remoción de este elemento es del 26 %, debido a que no se tiene presencia de otros iones más que los de interés, esto nos indica que efectivamente mientras el Fe termina de precipitar, el Al inicia su precipitación antes de lo calculado, por lo tanto, si es posible la formación de oxi-hidróxidos u oxi-hidroxisulfatos de aluminio.

En el tercer filtro se observa una remoción significativa del Al disuelto con un 62 %, lo que indica que el aluminio ya se encuentra en la fase sólida. Posterior a este filtro se observó la formación de precipitado blanco; se analizó la fase líquida y se filtró para la obtención del sólido; en este valor de pH 5.87, el Al ya no se encuentra disuelto, lo que indica que su remoción fue del 100 %, este valor difiere en los experimentos anteriores, ya que el Al era prácticamente cero hasta pH mayores a 6; lo que nos puede indicar que existe influencia de otros iones presentes en la matriz natural, específicamente los iones sulfato, ya que se encuentran en mayor cantidad en este DAM sintético.

El Zn tiene un comportamiento similar a las pruebas con el DAM del Socavón 1412, ya que permanece en disolución entre 90-70 % en los filtros 1 a 4, ya que se forman oxi-hidróxidos y oxi-hidrosulfatos de aluminio y hierro en estos filtros, la remoción del Zn puede deberse a fenómenos de coprecipitación (Jones et al., 2011; Carrero et al., 2015; España et al., 2016). En el filtro 5 que tiene un pH de 6.62, donde se observa una disminución de la cantidad remanente hasta de 39 %, que nos indica el inicio de precipitación de este elemento.

La prueba terminó en un pH de 6.62, ya que se debe a la reacción de amortiguamiento que ocurre entre el CO₂ atmosférico y el generado en los filtros al contacto con el DAM (Cravotta III & Trahan, 1999).

Con a las observaciones realizadas en los tratamientos pasivos con el DAM real y las pruebas realizadas con el DAM sintético se realizó una comparación de la remoción de cada elemento de interés. Los resultados se muestran en las siguientes tablas.

Tabla 4. 17. Comparación del porcentaje de remoción de Fe en disolución en el tratamiento pasivo in situ contra las pruebas de tratamiento pasivo de neutralización controlado en el laboratorio de 0.5 L de DAM sintético

Tratamiento pasivo <i>in situ</i>		Pruebas de neutralización con DAM sintético (0.5 L)	
pH	% de remoción	pH	% de remoción
5.49	100 %	5.16	100 %
6.35	100 %	6.00	100 %
6.53	100 %	6.62	100 %

Tabla 4. 18. Comparación del porcentaje de remoción de Fe en disolución en las pruebas de tratamiento pasivo de neutralización controlado en el laboratorio de 5 L de DAM contra las pruebas de tratamiento pasivo de neutralización 0.5 L de DAM sintético

Pruebas de neutralización con DAM real (5 L)		Pruebas de neutralización con DAM sintético (0.5 L)	
pH	% de remoción	pH	% de remoción
2.68	19 %	2.68	34 %
4.07	44 %	3.88	45 %
5.38	100 %	5.16	100 %
6.06	100 %	6.00	100 %

En las Tablas 4.17 y 4.18, se muestra la comparación del tratamiento pasivo *in situ* y la prueba de tratamiento pasivo de neutralización controlada en el laboratorio con el DAM contra DAM sintético en cuanto al comportamiento del hierro.

Para el tratamiento pasivo *in situ*, debemos recordar que en él se tienen las etapas de homogenización y sedimentación, las cuales ayudan a diluir y remover el Fe de manera significativa antes de llegar al primer filtro de roca caliza.

Tomando en cuenta los valores de pH de cada tratamiento, se observa que la remoción de este elemento en el DAM sintético es a valores de pH más ácidos en comparación con los tratamientos (*in situ* y laboratorio) con DAM real. Esto se debe a que la concentración de los sulfatos es mayor en el DAM sintético; podemos determinar que la interacción de los diferentes iones en el DAM real

pueden provocar un desplazamiento en el pH de fin de precipitación del Fe, ya que para el DAM proveniente de la mina inactiva este pH es mayor a 4.

Tabla 4. 19. Comparación del porcentaje de remoción de Al en disolución en el tratamiento pasivo *in situ* contra las pruebas de tratamiento pasivo de neutralización controlado en el laboratorio de 0.5 L de DAM sintético

Tratamiento pasivo <i>in situ</i>		Pruebas de neutralización con DAM sintético (0.5 L)	
pH	% de remoción	pH	% de remoción
5.49	100 %	5.16	62 %
6.35	100 %	6.00	100 %
6.53	100 %	6.62	100 %

Tabla 4. 20. Comparación del porcentaje de remoción de Al en disolución en las pruebas de tratamiento pasivo de neutralización controlado en el laboratorio de 5 L de DAM contra las pruebas de tratamiento pasivo de neutralización 0.5 L de DAM sintético

Pruebas de neutralización con DAM real (5 L)		Pruebas de neutralización con DAM sintético (0.5 L)	
pH	% de remoción	pH	% de remoción
2.68	4 %	2.68	7 %
4.07	15 %	3.88	26 %
5.38	62 %	5.16	62 %
6.06	97 %	6.00	100 %

La comparación entre los tratamientos utilizados se muestra en las Tablas 4.19 y 4.20, se observa que en el tratamiento pasivo *in situ* la remoción del 100 % del Al es antes que en los tratamientos pasivos controlados en el laboratorio, ya que como se mencionó anteriormente el tratamiento pasivo *in situ* tiene las etapas de homogenización y sedimentación que ayudan a diluir y remover el Al de manera significativa antes de llegar al primer filtro de roca caliza.

Tomando en cuenta los valores de pH de los resultados obtenidos del tratamiento controlado en laboratorio con el DAM real y el DAM sintético, se puede observar que tienen un comportamiento similar entre el porcentaje de remoción del Al en disolución en cada filtro, pero difieren en los valores de pH de dicha remoción. Esto quiere decir, que efectivamente la concentración de sulfatos desplaza los valores de pH de precipitación de los elementos adicionalmente que la concentración de sulfatos pueda interferir en la formación de oxi-hidroxisulfatos que al precipitar remueva mayor porcentaje de Al de la disolución (Carrero et al., 2015; España et al., 2016).

Tabla 4. 21. Comparación del porcentaje de remoción de Zn en disolución en el tratamiento pasivo *in situ* contra las pruebas de tratamiento pasivo de neutralización controlado en el laboratorio de 0.5 L de DAM sintético

Tratamiento pasivo <i>in situ</i>		Pruebas de neutralización con DAM sintético (0.5 L)	
pH	% de remoción	pH	% de remoción
5.49	43 %	5.16	15 %
6.35	51 %	6.00	17 %
6.53	60 %	6.62	62 %

Tabla 4. 22. Comparación del porcentaje de remoción de Zn en disolución en las pruebas de tratamiento pasivo de neutralización controlado en el laboratorio de 5 L de DAM contra las pruebas de tratamiento pasivo de neutralización 0.5 L de DAM sintético

Pruebas de neutralización con DAM real (5 L)		Pruebas de neutralización con DAM sintético (0.5 L)	
pH	% de remoción	pH	% de remoción
2.68	15 %	2.68	6 %
4.07	22 %	3.88	13 %
5.38	20 %	5.16	15 %
6.06	24 %	6.00	17 %

En las Tablas 4.21 y 4.22 se presenta la comparación entre los tratamientos pasivos en cuanto a la remoción del Zn. Aunque se tengan las homogenización y sedimentación antes del primer filtro en el tratamiento pasivo *in situ*, el comportamiento de este elemento es similar en los tres tratamientos realizados, ya que se genera una remoción parcial en disolución de este elemento.

Haciendo énfasis en los valores de pH, se observa que la remoción de este elemento en el tratamiento pasivo *in situ* es 20 % mayor a cada valor de pH, en comparación con el tratamiento controlado con el DAM real y 10 % mayor a los pH's del tratamiento con el DAM sintético. Esto puede deberse a que se realizó la filtración de los compuestos de Fe y Al que pueden ser oxihidróxidos y oxihidrosulfatos de estos elementos que han sido reportados como importantes en los procesos de coprecipitación o adsorción de elementos como el Zn (Carrero et al., 2015; España et al., 2016; Jones et al., 2011).

Cabe destacar que para los valores de pH de 6.53 y 6.62 se observa un porcentaje de remoción similar entre el tratamiento *in situ* y el DAM sintético, esto puede deberse no sólo a fenómenos de precipitación sino a que estos valores de pH se acercan al inicio de precipitación de este elemento.

Fase sólida

Los sólidos obtenidos de la simulación de los filtros de roca caliza y la interacción de 0.5 L de DAM sintético se filtraron y secaron para posteriormente realizar micrografías electrónicas de barrido, éstas se muestran en la Figura 4.12. A las partículas identificadas se les realizó el análisis y semicuantitativo de energía dispersiva de rayos X. Los resultados obtenidos se presentan en la Gráfica 4.21, donde se indica el porcentaje de los elementos de interés presentes en un promedio de 20 análisis puntuales de las partículas seleccionadas de cada muestra.

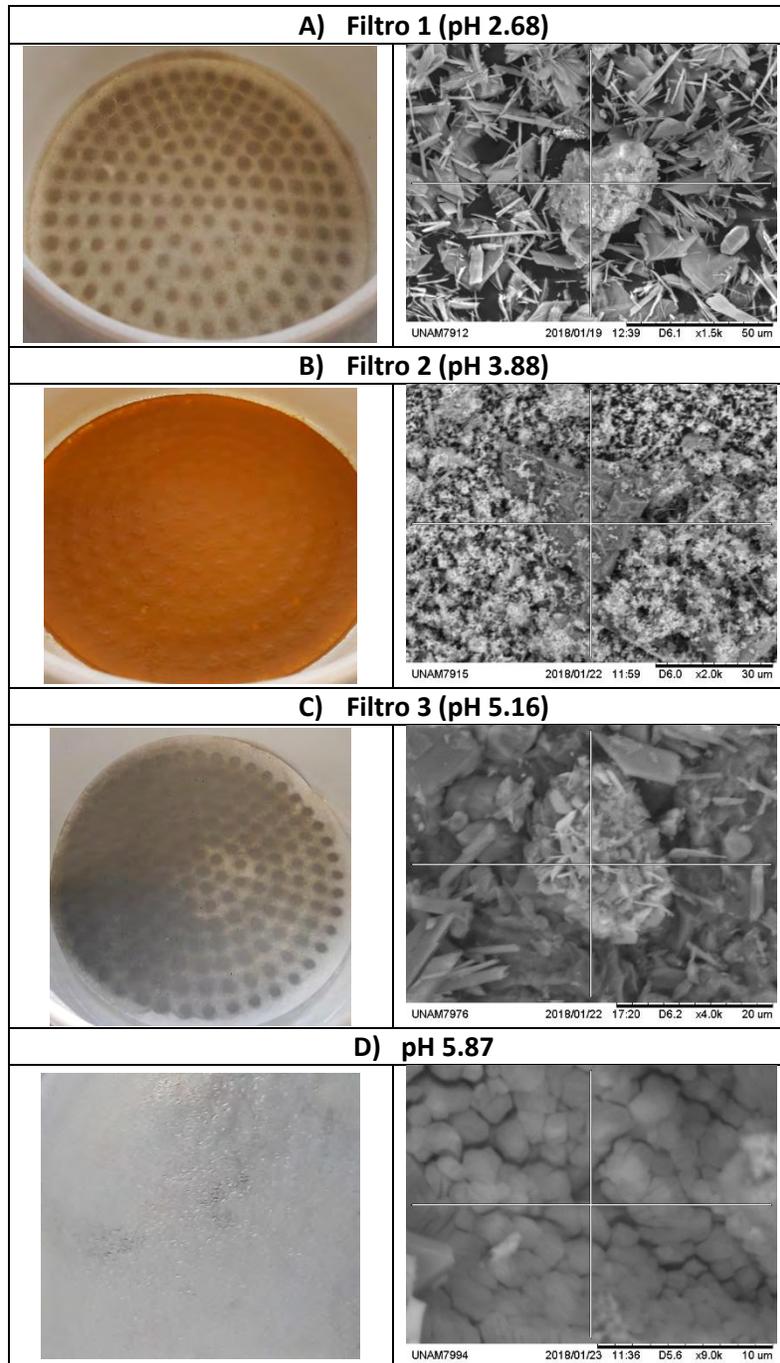


Figura 4.12. Fotografías y micrografías de la fase sólida de las pruebas de tratamiento pasivo controlado en el laboratorio con 0.5 L de DAM sintético. Concentraciones obtenidas, mediante MEB-EDX

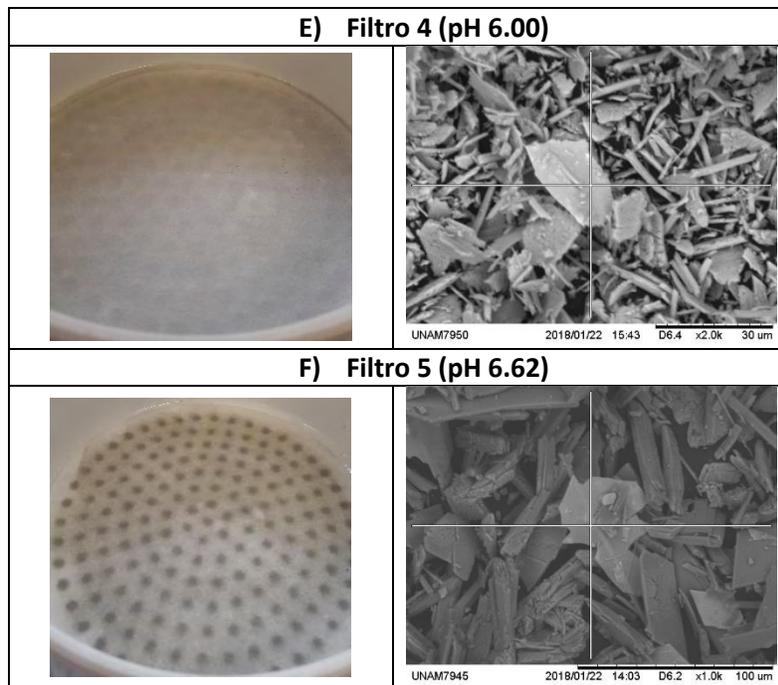
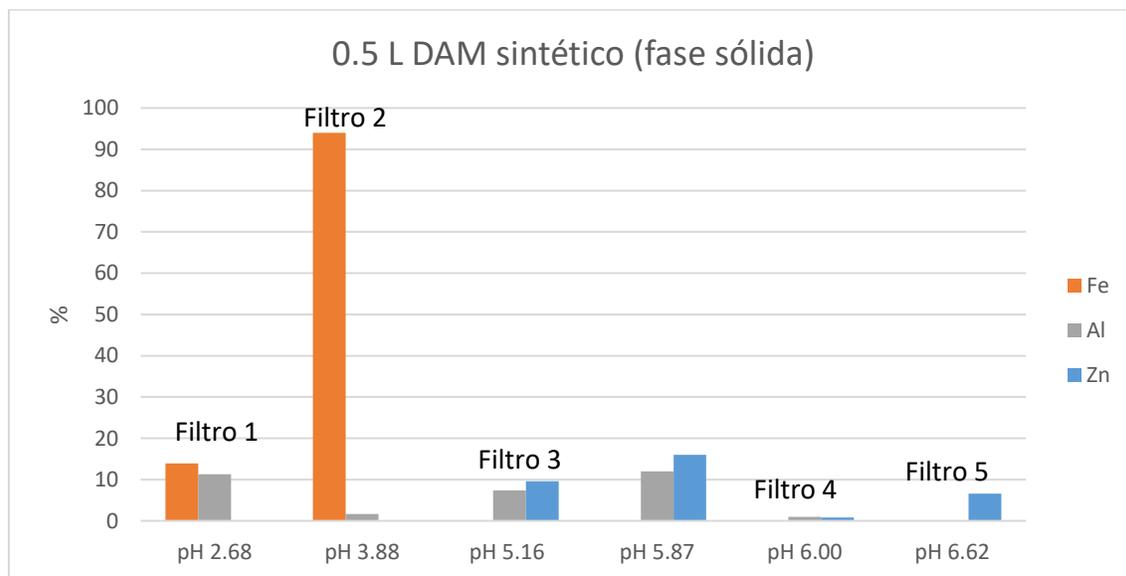


Figura 4.12. (Continuación) Fotografías y micrografías de la fase sólida de las pruebas de tratamiento pasivo controlado en el laboratorio con 0.5 L de DAM sintético. Concentraciones obtenidas, mediante MEB-EDX



Gráfica 4. 13. Porcentaje de Fe, Al y Zn en la fase sólida de las pruebas de tratamiento pasivo controlado en el laboratorio en 0.5 L de DAM sintético mediante MEB-EDX

En la Figura 4.12, se observa que los sólidos obtenidos presentan mayor cristalinidad en comparación con los obtenidos con el DAM real.

En la fase sólida del primer filtro (Figura 4.12 A), se observa una coloración naranja y gris. En la Gráfica 4. 13 se muestra que se tiene un 14 % m/m (2.5 mol/kg) de Fe, 11 % m/m (4.1 mol/kg) de Al y los elementos predominantes son: el Ca con 44 % m/m (11.0 mol/kg), seguido por el S 33 % m/m

(10.3 mol/kg) en la muestra; lo que nos indica que se forma un compuesto de hierro; ya que el filtro tiene el pH de inicio de precipitación del hidróxido de hierro. Al mismo tiempo encontramos la formación de yeso; debido a la alta concentración de sulfatos presentes en la muestra y éstos reaccionan con el calcio que se libera de la interacción del DAM sintético y el mineral, junto con la posible presencia de una arcilla y compuestos de Fe.

Debido a que este primer filtro tiene un pH de 2.68 y es el inicio de precipitación de este elemento, además que se tiene una concentración apreciable de S, que se encuentra como sulfatos; podemos proponer que se forman compuestos como oxi-hidroxisulfatos y posiblemente se trate de la jarosita ácida ($\text{H}_3\text{O}^+\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$), al igual que en el tratamiento controlado con 5 L de DAM real. Como se muestra en la micrografía (Figura 4.12 A), la presencia de compuestos del calcio impide la identificación clara de otros minerales presentes en este filtro.

La presencia de Al y debido a que tenemos sulfatos en el sistema, nos puede sugerir la formación de oxi-hidroxisulfatos de aluminio como la basalunita ($\text{Al}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_{10}$), jurbanita ($\text{Al}(\text{OH})\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) o el alunógeno ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$), al igual que en el tratamiento pasivo *in situ* y el controlado en el laboratorio con el DAM real. Por lo tanto, la presencia de Al puede deberse a la formación de alunógeno que se ha encontrado a valores de pH menores que los otros minerales (Bigham & Nordstrom, 2000).

Como se determinó en la fase sólida no se tiene presencia de Zn, ya que este elemento se encuentra soluble en pH ácidos.

La fase sólida del filtro 2 (Figura 4.12 B) tiene un pH de 3.88 y en la Gráfica 4.13 podemos observar que el porcentaje de Fe aumenta al 94 % m/m (18.8 mol/kg), y la coloración de la fase sólida es naranja-rojiza, lo que establece que el elemento predominante es el Fe, también se tiene un 2 % m/m (0.7 mol/kg) de Al, 3 % m/m (0.9 mol/kg) de S, 3 % m/m (11 mol/kg) de Ca en la muestra.

Para el elemento predominante que es el Fe, como se observa en la micrografía, existe una mezcla entre compuestos amorfos y cristalinos, lo que nos indica que tenemos presencia de oxi-hidroxisulfatos y óxidos en este filtro. Ya que la schwertmanita ($\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$) es un compuesto amorfo que se presenta en pH de 3-4 podemos determinar que se encuentra ferrihidrita ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) o la goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$), ya que estos compuestos se pueden formar en ambientes ácidos.

El porcentaje de Al, S y Ca en este filtro disminuye, lo que nos indica que se encuentran mayoritariamente en disolución y que las reacciones de precipitación predominantes son del Fe; así como no se determina la presencia de Zn en el sólido.

En la Figura 4.12 C se encuentra el sólido obtenido del filtro 3 (pH 5.16) y en la Gráfica 4.21 se observa que el Fe ya no se encuentra precipitado, lo que indica que se removió el 100 %. El Al tiene un porcentaje de 7 % m/m (2.6 mol/kg), el Zn con un 10 % m/m (1.5 mol/kg) y nuevamente los elementos predominantes son el Ca con 61 % m/m (15.2 mol/kg) y el S con 22 % m/m (6.9 mol/kg).

Los porcentajes elevados para el Ca y S nos indican que la formación de yeso vuelve a suceder, así como se muestra en la micrografía (Figura 4.12 C), este mineral es el que predomina e impide la identificación de otros compuestos.

Como se mencionó antes, el comportamiento del Al en esta prueba fue diferente, por lo que el porcentaje en los sólidos de este filtro es bajo pero se observa que se puede formar la basaluminita ($\text{Al}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_{10}$), ya que se tienen sulfatos presentes y este mineral suele presentarse en valores de pH entre 4 y 6.

En el pH 5.87 que es donde se observó un precipitado blanco, esta técnica MEB-EDX nos indicó que tiene un 12 % m/m de Al (4.4 mol/kg) y 16 % m/m de Zn (2.4 mol/kg), 41 % m/m (12.8 mol/kg) de S y 31 % m/m (7.7 mol/kg) de Ca; esto puede explicar el por qué el filtro anterior contiene menos Al. La Figura 4.12 D nos muestra un mineral más definido en comparación al tratamiento *in situ* y las pruebas con DAM real; esto no indica que los iones presentes en el DAM provenientes de la mina generan que los compuestos sean amorfos y difíciles de identificar, así como interfieren en el proceso de precipitación de los elementos de interés.

El sólido obtenido es de color blanco, como se observa en la Figura 4.12 D, posiblemente se trate de un hidróxido de aluminio como la gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$), ya que en Figura 2.21 se observa que se puede formar a valores de pH entre 6 y 8, de igual forma que este sólido se presenta en el fin de precipitación del hidróxido de aluminio calculado teóricamente.

Las cantidades del calcio y azufre sugieren nuevamente que se encuentra yeso en la fase sólida y que el Zn se está coprecipitando gracias a la presencia de este tipo de compuestos de aluminio (Brookins, 1988).

El filtro 4 tiene un valor de pH de 6.00 y la muestra sólida se muestra en la Figura 4.12 E. Esta muestra tiene 1 % m/m (0.4 mol/kg) de Al y Zn, adicionalmente tenemos 61 % m/m (15.2 mol/kg) de Ca y 37 % m/m (11.5 mol/kg) de S.

El porcentaje de Al nos indica que en el pH de 5.87 se removió el 99 % de este elemento en disolución. Para el caso del Zn solamente puede tratarse de la coprecipitación, ya que para el inicio de precipitación de este elemento se necesitan valores de pH más básicos (pH 6.66).

Como se mencionó, los elementos predominantes son el azufre y el calcio. Esto nos puede indicar que se está formando yeso en mayor cantidad, lo que se puede explicar debido a que la caliza se está renovando cada que se cambia de filtro y no existe el “encostramiento” mencionado anteriormente. Por lo tanto, la reacción del DAM sintético con la caliza forma el yeso en mayor cantidad y cristalinidad.

En la Figura 4.12 F, se muestra que el sólido tiene un color gris claro con un 7 % m/m (1.1 mol/kg) de Zn, 36 % m/m (11.2 mol/kg) de S y 58 % m/m (14.5 mol/kg) de Ca. Para este filtro con un pH de 6.62 y de acuerdo con la Figura 4.12 F, se distingue una mezcla entre compuestos cristalinos.

Como se puede notar, no se tiene presencia de Fe y Al y el porcentaje de Zn aumenta en comparación de los filtros anteriores, esto se debe a que el pH de este filtro es más cercano al pH de inicio de precipitación del hidróxido de este elemento. La cantidad de yeso en el sistema nuevamente es predominante e impide la posible identificación de compuestos presentes en la fase sólida de este filtro.

Capítulo 5. Conclusiones

De acuerdo con los objetivos planteados y los resultados obtenidos en esta investigación, se puede concluir lo siguiente:

- ❖ El drenaje ácido de mina (DAM) proveniente de una mina inactiva (Socavón 1412) en Taxco, Guerrero; contiene los elementos Fe, Al y Zn como elementos predominantes a remediar, además de la alta acidez.
- ❖ El tratamiento *in situ* mostró una eficiencia de 100 % en la remoción de Fe y Al, en el Zn ocurre una remoción parcial del 60 %.
- ❖ Los resultados obtenidos de la caracterización de las fases líquidas y sólidas del tratamiento pasivo *in situ* para la neutralización del DAM no fueron contundentes, pero indican que existe arrastre de los minerales precipitados de Fe y Al en el sistema de piletas.
- ❖ Los resultados de los tratamientos pasivos controlados en el laboratorio determinaron que la remoción del 100 % de Fe disuelto en el DAM real y sintético, se encuentra entre valores de pH de 3.88 y 4.18. De igual forma la remoción del 100 % de Al disuelto se determinó entre valores de pH de 5.49 y 6.06.
- ❖ El Zn presenta una remoción parcial mediante este tipo de tratamiento pasivo tanto en el DAM real como el DAM sintético, solamente se logra una remoción máxima del 60 % de este elemento disuelto.
- ❖ Los resultados indican que la remoción de Fe y Al se debe a procesos de precipitación, con la posible formación de óxidos, hidróxidos o/y oxi-hidroxisulfatos.
- ❖ La remoción del Zn en el DAM se debe a procesos de coprecipitación o posible sorción en los compuestos precipitados de Fe y Al.
- ❖ Los resultados del tratamiento pasivo controlado en el laboratorio con el drenaje ácido de mina sintético indicaron que la presencia de distintos cationes y la concentración de sulfatos intervienen en la movilidad de los elementos de interés Fe, Al y Zn.
- ❖ La renovación de la roca caliza en cada filtro evita el “encostramiento” del mineral; por lo que se incrementa la neutralización del DAM, sin embargo, la utilización de esta roca no permite el aumento de valores de pH mayores a 6.71.
- ❖ La agitación constante y la disminución del tamaño de roca promueven una interacción más homogénea y reactiva entre la caliza y el DAM.
- ❖ Las características de las fases sólidas obtenidas de los tratamientos con el DAM real no permiten la identificación completa de los minerales presentes.

5.1. Recomendaciones

- Se recomienda la recuperación de los hidróxidos, oxi-hidróxidos y oxi-hidroxisulfatos de Fe y Al para posteriormente caracterizar estos compuestos con respecto a su comportamiento en cuanto a la coprecipitación y posible sorción de los elementos potencialmente tóxicos del DAM.
- Se debe de implementar otro tratamiento pasivo en el DAM proveniente de la mina inactiva (Socavón 1412) de Taxco, Guerrero, para la completa remoción del Zn en disolución.
- En el tratamiento pasivo *in situ* se recomienda la posible agitación en las piletas y la renovación de la roca caliza ya “encostrada”.

Bibliografía

- Akcil, A., & Koldas, S. (2006). Acid Mine Drainage (AMD): causes, treatments and case studies. *Journal of Cleaner Production*, 14, 1139-1145. doi: 10.1016/j.jclepro.2004.09.006
- Alloway, B. J. (2010). *Heavy Metals in Soils*. Londres. Springer.
- Anthony, J. W., Bideaux, R. A., Bladh, K. W. & Nichols, M. C. (2001). *Handbook of Mineralogy* (Vol. 5). Chantilly, Virginia, USA. Mineralogical Society of America.
- Armienta, M. A., Talavera, O., Morton, O. & Barrera, M. (2003). Geochemistry of metals from mine tailings in Taxco Mexico. *Environmental Contamination and Toxicology*, 71, 387-393.
- Ayres, G. H. (1970). *Análisis Químico Cuantitativo*. D.F., México. Harla.
- Barbeau, K. e. (2001). Photochemical cycling of iron in the surface ocean mediated by microbial Iron (III)-binding ligands. *Nature*, 413, 409-413.
- Barbooti, M. M., Baysal, A., & Alderzi, N. (2015). *Spectrochemical Methods of Analysis*. En A. A. Press, *Environmental Applications of Instrumental Chemical Analysis*, 28-78. Ontario. Apple Academic Press.
- Bigham, J. M., & Nordstrom, D. K. (2000). Iron and Aluminum Hydroxysulfates from Acid Sulfate Waters. *Reviews Mineralogy and Geochemistry*, 40 (1), 351-403. doi: 10.2138/rmg.2000.40.7
- Blain, S., & Tagliabue, A. (2016). *Iron Cycle in Oceans*. Great Britain. ISTE and John Wiley & Sons, Inc.
- Brookins, D. G. (1988). *Eh-pH Diagrams for Geochemistry*. Berlin. Springer-Verlag.
- Burriel, F., Lucena, F., & Arribas, S. (1951). *Química Analítica*. Madrid. Paraninfo.
- Campa, M.F., & Ramírez, J. (1979). *Evolución Geográfica y Metalogénesis del Noroccidente de Guerrero*. Serie Técnico-Científica, 1, 1-84.
- Carrero, S., Pérez López, R., Fernández Martínez, A., Cruz Hernández, P., Ayora, C. & Poulain, A. (2015). The potential role of aluminium hydroxysulphates in the removal of contaminants in acid drainage. *Chemical Geology*, 417, 414-423. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2015.10.020>
- Christian, G. D. (2004). *Química Analítica*. D.F., México. Mc Graw Hill.
- Commons, A. (1989). Principales zonas mineras en la segunda mitad del siglo VIII. *Investigación Geográfica*, 20, 105-120.
- Consejo Minero. (2002). *Guía Metodológica sobre Drenaje Ácido en la Industria Minera*. Gobierno de Chile.
- Corrales Pérez, D. (2015). *Evaluación de diferentes materiales geológicos para el tratamiento pasivo del drenaje ácido en Taxco-Guerrero*. Instituto de Geología, Posgrado en Ciencias de la Tierra. D.F. Universidad Nacional Autónoma de México. Tesis de doctorado.
- Cravotta III, C. A. (2010). Abandoned Mine Drainage in the Swatata Creek Basin, Southern Anthracite Coalfield, Pennsylvania, USA: 2. Performance of Treatment Systems. *Mine Water Environment*, 29, 200-216. doi: 10.1007/s10230-010-0113-5
- Cravotta III, C. A., & Trahan, M. (1999). Limestone drains to increase pH and remove dissolved metals from acidic mine drainage. *Applied Geochemistry*, 14, 581-606.
- Departamento de Ciencias Químicas. (s.f.). *Microscopía Electrónica de Barrido con Detector EDS*. Obtenido de Universidad Andrés Bello: <http://quimica.unab.cl/>
- Dold, B. (2017). Acid rock drainage prediction: A critical review. *Journal of Geochemical Exploration*, 172, 120-132. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.gexplo.2016.09.014>

- Dótor Almazán, A. (2007). Fraccionamiento Geoquímico de Zn, Cu, Fe, Pb y As en Sedimentos del Río Cacalotenango en el Distrito Minero de Taxco, Guerrero. Instituto de Geofísica, Posgrado en Ciencias de la Tierra. D.F., México. Universidad Nacional Autónoma de México. Tesis de maestría.
- Duggen, S. (2009). Subduction zone volcanic ash for the surface ocean biogeochemical iron-cycle. A review. *Biogeosciences Discussions*, 6, 827-844.
- Ebbing, D. D., & Gammon, S. D. (2008). *General Chemistry*. Boston. Houghton Mifflin Company.
- EPA. (1992). Method 6010 A, Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy. Washington. United States Environmental Protection Agency.
- EPA. (2000). *Abandoned Mine Site Characterization and Cleanup Handbook*. EPA. Seattle. United States Environmental Protection Agency.
- EPA. (2002). *Guidelines for the Application of SEM/EDX Analytical Techniques to Particulate Matter Samples*. Washington. United States Environmental Protection Agency.
- EPA. (2007). Method 9056A, Determination of inorganic anions by ion chromatography. Washington. United States Environmental Protection Agency.
- España, S. J., Yusta, I., Gray, J. & Burgos, W. D. (2016). Geochemistry of dissolved aluminium at low pH: Extent and significance Al-Fe (III) coprecipitation below pH 4.0. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 175, 128-149. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2015.10.035>
- Farfán Panamá, J. L., González Partida, E. & Camprubi, A. (2013). Geología y mineralización del depósito epitermal polimetálico del Distrito Minero Taxco, Guerrero, México. *Asociación de Ingenieros de Minas, Metalurgistas y Geólogos de México*. (16-19). Acapulco, México: XXX Convención Internacional de Minería, Acapulco, Gro., México.
- Favas, P., Sarkar, S., Rakshit, D., Venkatachalam, P. & Prasad, M. (2016). Acid mine drainage from abandoned mines: hydrochemistry, environment impact, resource recovery, and prevention of pollution. En E. Inc., M. Prasad & K. Shih (Edits.), *Environmental Materials and Waste* (413-449). Londres: Ponka, et al., Inc., Academic Press. doi: 10.1016/B978-0-12-803837-6.00017-2
- Ferguson, K., & Erickson, P. (1988). Pre-mine prediction of acid mine drainage. En *Environmental Management of Soil Waste. Dredged Material and Mine Tailings* (24-43). Berlin. Springer-Verlag.
- Fifield, W. & Haines, P. (1995). *Environmental Analytical Chemistry*. London. Blackie Academic and Professional.
- Flores Clair, E. (2000). Minería y sociedad en Taxco durante el siglo XVIII. Instituto Mora, CONACYT, *Revista de historia y ciencias sociales*. México: Secuencia. doi: <http://dx.doi.org/10.18234/secuencia.v0i46.681>
- Fries, C. (1960). Geología del Estado de Morelos y de Partes Adyacentes de México y Guerrero, Región Central Meridional de México. *Boletín del Instituto de Geología*. No. 60.
- Gazea, B., Adam, K., & Kontopoulos, A. (1996). A review of passive systems for the treatment of acid mine drainage. *Mineral Engineering*, 9 [1], 23-42. doi: 0892-6875(95)00129-8
- Gómez Mena, C. (2007). Anuncia Minera México que cerrará el yacimiento de Taxco; "ya se agotó". *Jornada*.
- Grupo México. (2015). *Informe Anual 2015*. México. Grupo México.
- Hirsche, T. D., Blaskovich, R., Mayer, U. K., & Beckie, R. D. (2017). A study of Zn and Mo attenuation by waste-rock mixing in the neutral mine drainage using mixed-material field barrels and humidity cells. *Applied Geochemistry*, 84, 114-125. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.06.005>
- Hounslow, A. W. (1995). *Water Quality Data. Analysis and Interpretation*. New York. Lewis Publishers.

- IGME. (2002). Isótopos ambientales en el ciclo hidrológico. Principio y aplicaciones. Madrid: Instituto Geológico y Minero de España.
- INEGI. (2000). Aspectos geográficos de Taxco de Alarcón. México. Marco Geoestadístico.
- INEGI. (2004). Guía para la Interpretación de Cartografía Edafológica. Aguascalientes. INEGI.
- INEGI. (2009). Prontuario de información geográfica municipal de los Estados Unidos Mexicanos. Recuperado el junio de 2016, de Taxco de Alarcón, Guerrero. <http://www.inegi.org.mx/sistemas/mexicocifras/datos-geograficos/12/12037.pdf>
- Jambor, J. L. & Blowes, D. W. (1998). Theory and applications of mineralogy in experimental studies of sulfide-bearing mine wastes. En *Modern Approaches to Ore and Environmental Mineralogy*. Mineralogical Association of Canada, Vol. 27. L. Cabri, & D. Vaughan (Eds.), 367-401. Ottawa, Canada.
- Johnson, D. B. & Hallberg, K. B. (2005). Acid mine drainage remediation options: a review. *Science of Total Environment* (338), 3-14. doi: 10.1016/j.scitotenv.2004.09.002
- Johnson, R. H., Blowes, D., Robertson, W. & Jambor, J. (2000). The hydrogeochemistry of the Nickel Rim mine tailings impoundment, Sudburo, Ontario. *Journal of Contaminant Hydrology*, 1 [41], 49-80.
- Jones, A. M., Collins, R. N. & Waite, D. T. (2011). Mineral species control of aluminium solubility in sulfate-rich acidic waters. *Geochemical et Cosmochimica Acta*, 75, 965-977.
- Kämpf, N., Scheinost, A. C. & Schulze, D. G. (2000). Oxide minerals. En *Handbook of Soil Science*, 125-168. Boca Raton. CRC Press.
- Kefeni, K. K., Msagati, T. A. & Mamba, B. B. (2017). Acid mine drainage: Prevention, treatment options, and resource recovery: A review. *Journal of Cleaner Production*, 151, 475-493. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.03.082>
- Krebs, R. E. (2006). *The History and Use of Our Earth's Chemical Elements. A reference Guide*. Estados Unidos de América. Greenwood Press.
- Laboratorio de Geoquímica Ambiental. (2016). Control pasivo de Drenaje Ácido de Mina (DAM) mediante filtro de rocas calizas y piletas de sedimentación. Ciudad de México. Laboratorio de Geoquímica Ambiental, Instituto de Geología: Departamento de Geoquímica. Universidad Nacional Autónoma de México. Informe de actividades.
- Laboratorio de Geoquímica Ambiental. (2017). Metodología para la determinación de aniones mayoritarios por cromatografía iónica. Instituto de Geología: Departamento de Geoquímica. Universidad Nacional Autónoma de México.
- Langmuir, D. (1997). *Aqueous Environmental Geochemistry*. New Jersey. Prentice Hall.
- Luther III, G. W. (2016). *Inorganic Chemistry for Geochemistry and Environmental Sciences*. United Kingdom. John Wiley & Sons Ltd.
- Maron, S. H. & Prutton, C. F. (2007). *Fundamentos de Físicoquímica*. México. Limusa.
- McPhail, D. C., Summerhayes, E., Welch, S. & Brugger, J. (2003). The geochemistry and mobility of zinc in the regolith. En: Roach I.C. (Ed). *Advances in Regolith*, 287-291.
- McSween, H. Y., Richardson, S. M. & Uhle, M. E. (2003). *Geochemistry: Pathways and Processes*. New York. Columbia University Press.
- Méndez Ramírez, M. (2017). Movilidad de Zn, Pb, Fe, Cd, Cu y As en el Río Taxco en Guerrero, México. Instituto de Geofísica, Posgrado en Ciencias de la Tierra. D.F. Universidad Nacional Autónoma de México. Tesis de doctorado.

- Meyer, R. A. (Ed.). (2000). Encyclopedia of Analytical Chemistry: Applications, Theory and Instrumentation. United Kindom. John Wiley & Sons.
- Nature Education. (2010). The Nature Education. Obtenido de Knowledge Project: <https://www.nature.com/scitable/knowledge/library/earth-s-ferrous-wheel-15180940>
- Nordberg, G. (1998). Metales: propiedades químicas y toxicidad. En Enciclopedia de Salud y Seguridad en el Trabajo. Ministerio de Trabajo y Asuntos Sociales de España.
- Orozco, F. D. (1978). Análisis Químico Cuantitativo. México. Porrúa.
- Pavón, O. (26 de 01 de 2008). Cierran la mina de Taxco definitivamente. Crónica. Obtenido de <http://www.cronica.com.mx/notas/2008/344286.html>
- Pearson Prentice Hall, Inc. (2009). Precipitation reactions. Obtenido de Texas Gateway.
- Pérez Martínez, I. (2002). Características Químicas y Mineralógicas de los Jales de la Mina Guerrero en Taxco, Guerrero. Facultad de Ingeniería. Universidad Nacional Autónoma de México. Tesis de licenciatura.
- Pietrzyk, D. J. & Frank, C. W. (1983). Química Analítica. México. Interamericana.
- Ponka, P., Tenenbein, M., Eton, J. W. (2015). Iron. En Handbook on the Toxicology of Metals. Volumen I: General Considerations (879-902). Elsevier, Academic Press. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-59453-2.00041-X>
- Plumlee, G. (1994). Environmental geology models of minerals deposits. Society Economic Geology, Newsletter, 16, 5-6.
- Promat. (2018). Materials & technologies. Obtenido de The department of Materials & Technologies focuses on the improvement of existing products and the development of the new competitive advances: <http://www.prtc.be/en/departments/materials-and-technologies>
- Quiroz Rosas, L. E. (2015). Taxco de Alarcón. Un pueblo minero. En L. López Levi, C. Valverde Valverde & M. Figueroa Díaz, Pueblos Mágicos: Una versión interdisciplinaria Vol. II (21-44). México: UAM, UNAM.
- Robledo Jáuregui, R. (2016). Caracterización de un ácido débil rico en As (III) y desarrollo de un método para su oxidación y retención. Facultad de Química. D.F. Universidad Nacional Autónoma de México. Tesis de licenciatura.
- Romero, F. M. (2004). Procesos geoquímicos que controlan la movilidad de metales y metaloides en jales de sulfuros metálicos. "El Fraile", Taxco-Guerrero. Instituto de Geofísica, Posgrado en Ciencias de la Tierra. D.F. Universidad Nacional Autónoma de México. Tesis de doctorado.
- Romero, F. M., Armienta, M. A., Gutiérrez, M. E. & Villaseñor, G. (2008). Factores geológicos y climáticos que determinan la peligrosidad y el impacto ambiental de jales mineros. Revista Internacional de Contaminación Ambiental, 24 [2], 43-54.
- Sandstead, H. H. (2015). Zinc. En Handbook on the Toxicology of Metals. Volume I: General Considerations (1369-1385). Elsevier, American Press. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-59453-2-00061-5>
- Schwertmann, U. & Cornell, R. M. (1991). Iron Oxides in Laboratory. Weinheim. VCH.
- Secretaría de Economía. (2017). Secretaría de Economía. Consultado el 29 de enero de 2017, de Minería: <https://www.gob.mx/se/acciones-y-programas/mineria>
- SEMARNAT. (2010). Programa Nacional de Remediación de Sitios Contaminados. D.F. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales.

- SEMARNAT. (2011). NOM-157-SEMARNAT-2009, Que establece los elementos y procedimientos para instrumentar planes de manejo de residuos mineros. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. México. Diario Oficial de la Federación. Martes 30 de agosto del 2011.
- Sheoran, A., & Sheoran, V. (2006). Heavy metal removal mechanism of acid mine drainage in wetlands: A critical review. *Minerals Engineering*, 19, 105-116. doi: 10.1016/j.mineng.2005.08.006
- Simate, G. S. & Ndlovu, S. (2014). Acide mine drainage: Challenges and opportunities. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2, 1785-1803. doi: <http://dx.doi/10.1016/j.jece.2014.07.021>
- Sjögren, B., Iregren, A., Montelius, J. & Yokel, R. A. (2015). Aluminium. En *Handbook on the Toxicology of Metals. Volume I: General Considerations*, 549-564. Elsevier, Academic Press. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-59453-2.00026-3>
- Skoog, D. A., West, D. M. & Holler, J. F. (2001). *Fundamentos de química analítica, Volumen 2*. Barcelona. Reverté.
- Skoog, D. A., West, D. M. & Holler, J. F. (2003). *Fundamentos de Química Analítica*. Barcelona. Reverté.
- Sparks, D. L. (2003). *Environmental Soil Chemistry*. Orlando. Elsevier, Academic Press, Science.
- Sposito, G. (2008). *The Chemistry of Soils*. New York. Oxford University Press.
- Takeno, N. (2005). *Atlas of Eh-pH diagrams*. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Research Center for Deep Geological Environments. Tsukuba, Ibaraki, Japan. Geological Survey of Japan Open File Report No. 419.
- Travel by Mexico. (18 de 04 de 2012). *Travel by Mexico*. Obtenido de Estado de Guerrero en la República Mexicana: <http://mr.travelbymexico.com/688-estado-de-guerrero/>
- Valenzuela, A. (2000). *Arsenic Management in the Metallurgical Industry*. Ottawa. National Library of Canada.
- Vázquez Nin, G. & Echeverría, O. (2000). *Introducción a la Microscopía Electrónica Aplicada a las Ciencias Biológicas*. Fondo de Cultura Económica. D.F. Universidad Nacional Autónoma de México.
- Wang, H., Bigham, J. & Tuovinen, O. H. (2006). Formation of schwertmannite and its transformation to jarosite in presence of acidophilic iron oxidizing microorganism. *Material Science and Engineering C*, 26, 588-592. doi:10.1016/j.msec.2005.04.009
- Wei, X., & Wolfe, A. (2013). Minerals and Mine Drainage. *Water Environment Research*, 85 [10], 1515-1547. doi: <http://dx.doi/10.2175/106143013X13698672322507>

Anexos

Anexo I: Fundamentos de las técnicas analíticas

Cromatografía iónica

Es un procedimiento de separación en el que ocurre un intercambio reversible de iones entre la fase líquida (fase móvil) y una sustancia insoluble que contiene puntos iónicos (fase sólida) (Pietrzyk & Frank, 1983). La cromatografía iónica se utiliza particularmente para separar iones inorgánicos, tanto cationes como aniones (Christian, 2004).

En la cromatografía iónica los iones del analito se introducen en una columna empacada con una resina de intercambio iónico adecuada. La elución se lleva a cabo después con una disolución que contiene un ion que compite con los iones del analito por los grupos cargados sobre la superficie de la resina. Por ejemplo, se pueden separar aniones como cloruro, sulfato, fosfato y tiocianato utilizando una resina amina cuaternaria de intercambio aniónico en su forma básica (Pietrzyk & Frank, 1983; Skoog et al., 2001), como se muestra en la siguiente reacción y en la Figura A.I.1:

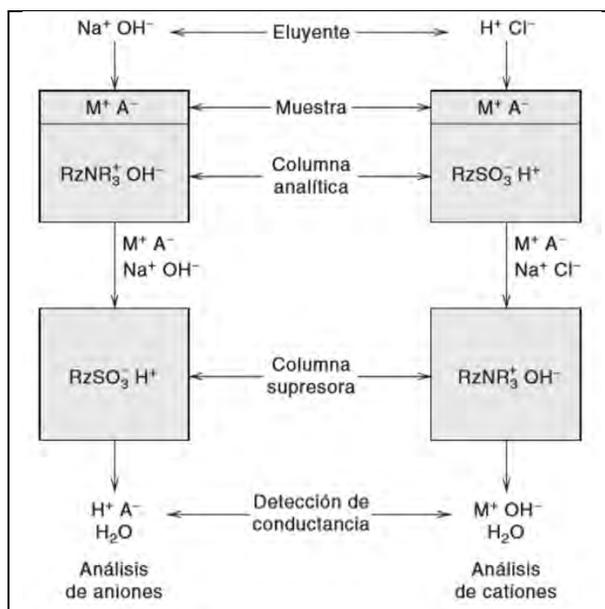
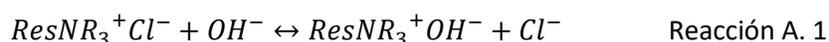


Figura A.I. 1. Fundamentos de la cromatografía iónica, modificado (Christian, 2004)

La muestra al introducirse en el equipo de cromatografía iónica se bombea a través de dos columnas de intercambio de iónico, como se observa en la Figura A.I.1, luego en un dispositivo supresor de conductividad, y posteriormente a un detector de conductividad. Los iones se separan en bandas discretas en función de su afinidad por los sitios de intercambio de la resina. El supresor de conductividad es un dispositivo basado en el intercambio iónico que reduce la conductividad de fondo del eluyente a un nivel bajo o insignificante y simultáneamente convierte los aniones de la muestra a sus formas ácidas más conductoras. Los aniones separados en sus formas ácidas se miden usando una celda de conductividad eléctrica. La identificación de aniones se basa en la comparación del pico de la señal de los tiempos de retención del analito con respecto a los estándares conocidos (Figura A.I.2). La cuantificación se logra midiendo el área del pico y comparándola con una curva de calibración generada a partir de estándares conocidos (EPA, 2007; Skoog et al., 2001).

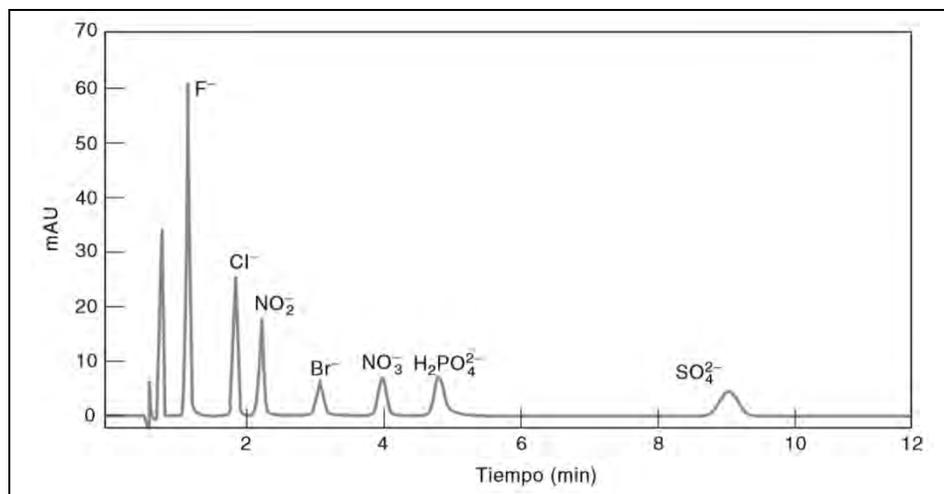


Figura A.I. 2. Separación de aniones por cromatografía iónica (Christian, 2004)

Espectrofotometría óptica de emisión atómica por plasma inductivamente acoplado (ICP-OES)

Es una técnica analítica utilizada para la determinación de metales traza en diversas matrices. Esta técnica utiliza una fuente de plasma para excitar los átomos de la muestra (Barbooti et al., 2015). Un plasma es una mezcla gaseosa que contiene concentraciones significativas de cationes y electrones. En el plasma de argón empleado en esta técnica, los iones de argón y los electrones son las principales especies conductoras. Los iones de argón son capaces de conservar temperaturas hasta 10 000 K (Skoog et al., 2001).

Los átomos son ionizados por el plasma, lo que provoca que sean excitados y lleguen a niveles mayores de energía; posteriormente los átomos o iones excitados regresan a sus estados basales y esto provoca una luz o emisión de fotones con una longitud de onda específica y un detector mide la intensidad de la luz emitida, que está relacionada con la concentración (Barbooti et al., 2015).

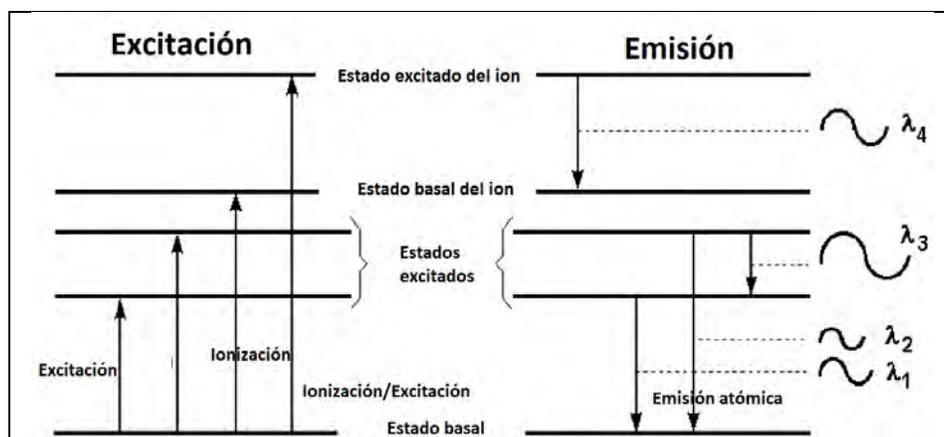


Figura A.I. 3. Diagrama de excitación y emisión de los átomos, modificado (Barbooti et al., 2015)

Los límites de detección de esta técnica están en el intervalo de microgramos a nanogramos por litro. La muestra es nebulizada y el aerosol resultante es transportado al plasma de la antorcha, el espectro es dispersado a una rejilla del espectrómetro y las intensidades de las líneas son monitoreadas por tubos fotomultiplicadores. La corrección de fondo se requiere para la

determinación de elementos traza (Valenzuela, 2000; EPA, 1992). Este método permite una determinación simultánea o secuencia rápida de muchos elementos en un período corto de tiempo. La desventaja es la radiación de fondo de otros elementos. Aunque todos los instrumentos del ICP utilizan óptica de alta resolución y corrección de fondo para minimizar estas interferencias (EPA, 1992; Robledo Jáuregui, 2016).

Microscopía electrónica de barrido acoplado a un detector de energía dispersiva de rayos X (MEB-EDX)

El MEB proporciona imágenes y datos físico-químicos de la superficie de cuerpos generalmente opacos a los electrones, por medio de un haz de electrones. Este haz de electrones primario interactúa con la muestra produciendo una variedad de señales secundarias que se pueden monitorear con detectores apropiados. Estas señales se pueden recopilar en sincronización con la posición del haz de electrones escaneado para generar imágenes de alta resolución que proporcionan información espacial detallada e información de composición. Los electrones secundarios se emiten de los átomos que ocupan la superficie superior y producen una imagen fácilmente interpretable de la superficie. El contraste en la imagen es determinado por la morfología de la muestra. La imagen puede mostrar la distribución de diferentes fases químicas de la muestra (EPA, 2002; Vázquez & Echeverría, 2000, Robledo Jáuregui, 2016).

La interacción del haz de electrones primario con átomos en la muestra causa transiciones interiores de la capa de electrones, que resultan en emisión de rayos X. Una fracción de los rayos X emitidos por el espécimen, son recolectados y analizados por medio de un analizador de energía dispersiva de rayos X (EDX). EDX proporciona un análisis rápido, cualitativo y semicuantitativo (EPA, 2002; Robledo Jáuregui, 2016).

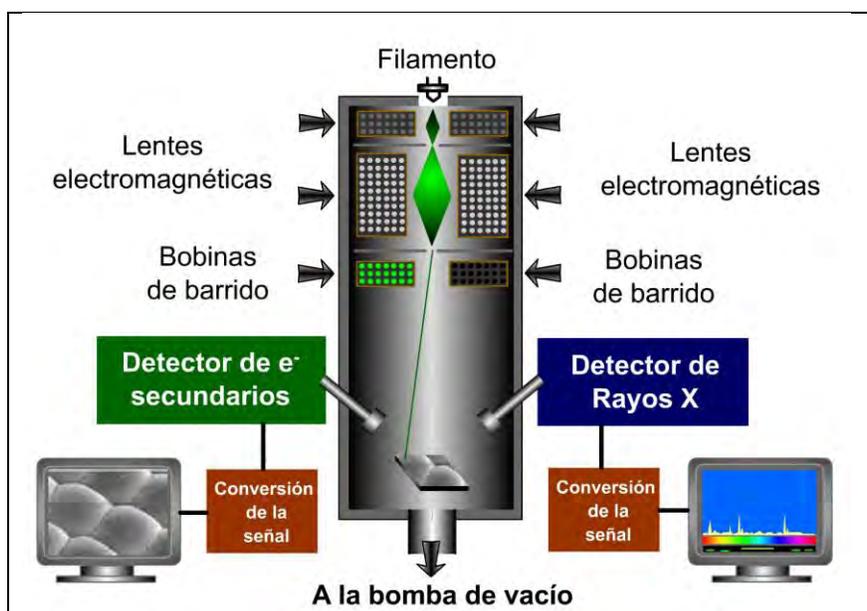


Figura A.I. 4. Diagrama de microscopio electrónico de barrido acoplado a un detector de energía dispersiva de rayos X (Departamento de Ciencias Químicas)

Anexo II: Cálculos teóricos

La conductividad eléctrica (Δ) obtenida del DAM mediante conductímetro Corning modelo Conductivity meter 441 es de 5.92 mS/cm, si aplicamos la Ecuación 1 para $ZnSO_4$ ⁹ junto con los valores de conductividad molar iónica a disolución infinita (λ^∞), obtenemos la concentración de los iones, la cual se va a utilizar para la determinación de la fuerza iónica (I), Ecuación 3.

$$\Delta = (\lambda^\infty_{Zn^{2+}}[Zn^{2+}] + \lambda^\infty_{SO_4^{2-}}[SO_4^{2-}]) \quad \text{Ecuación 1}$$

Se sustituye el valor de la conductividad eléctrica (Ecuación 2) y se despeja la concentración de los iones.

$$[ZnSO_4] = \frac{\Delta}{(\lambda^\infty_{Zn^{2+}} + \lambda^\infty_{SO_4^{2-}})} \quad \text{Ecuación 2}$$

$$[ZnSO_4] = \frac{5.92 \times 10^{-3} \text{ S/cm}}{(112 \text{ Scm}^2/\text{mol} + 160 \text{ Scm}^2/\text{mol})} = 2.18 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$$

$$[ZnSO_4] = \frac{2.18 \times 10^{-5} \text{ mol}}{\text{cm}^3} \times \frac{1000 \text{ cm}^3}{1\text{L}} = 0.022 \text{ M}$$

Para la determinación de la fuerza iónica (I) se utiliza la concentración anterior y se sustituye en la Ecuación 3.

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2 \quad \text{Ecuación 3}$$

$$I = \frac{1}{2} \{[(0.022 \text{ M}) \times (+2)^2] + [(0.022 \text{ M}) \times (-2)^2]\} = 0.088 \text{ M}$$

Debido a que $I < 0.2$, para la obtención de los coeficientes de actividad (γ_i) de los diferentes iones que se encuentran presentes en el DAM y que son de interés, se aplica la Ecuación 4, la ecuación ampliada de Debye Hückel.

$$-\log \gamma_i = \frac{A \times Z_i^2 \times \sqrt{I}}{1 + B a_i \times \sqrt{I}} \quad \text{Ecuación 4}$$

A y B dependen del disolvente y la temperatura. Para el agua a 25 °C se toma el valor de 0.5 y 0.33 respectivamente, a_i representa el radio del ion solvatado, que para los iones comunes en disolución acuosa es de 3 Å (Christian, 2004; Langmuir, 1997). El coeficiente de actividad se calcula para iones mono, di y trivalentes como se muestra a continuación.

- Iones monovalentes (H^+, OH^-)

$$-\log \gamma = \frac{0.5 \times (1)^2 \times \sqrt{0.088}}{1 + \sqrt{0.088}} = 0.11$$

$$\gamma = 10^{-0.11} = 0.77$$

⁹Se utilizó el $ZnSO_4$, ya que en el DAM caracterizado, el Zn es un elemento predominante y el de concentración mayor en comparación con Fe y Al.

- Iones divalentes (Zn^{2+})

$$-\log \gamma = \frac{0.5 \times (2)^2 \times \sqrt{0.088}}{1 + \sqrt{0.088}} = 0.46$$

$$\gamma = 10^{-0.46} = 0.35$$

- Iones trivalentes (Fe^{3+} , Al^{3+})

$$-\log \gamma = \frac{0.5 \times (3)^2 \times \sqrt{0.088}}{1 + \sqrt{0.088}} = 1.03$$

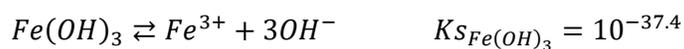
$$\gamma = 10^{-1.03} = 0.09$$

Los coeficientes de actividad nos ayudan a determinar el inicio y fin de la precipitación de los hidróxidos de los elementos de interés, éste ya determinado al valor de la fuerza iónica en nuestra muestra de DAM.

- $Fe(OH)_3$

➤ Inicio de precipitación

$[Fe^{3+}]$: 700 mg/L¹⁰, 0.013 M



$$K_s = [Fe^{3+}][OH^-]^3$$

$$K_s = (a_{Fe^{3+}})(a_{OH^-})^3$$

$$K_s = (\gamma_{Fe^{3+}})[Fe^{3+}](\gamma_{OH^-})^3[OH^-]^3$$

$$[OH^-]^3 = \frac{K_s}{\gamma_{Fe^{3+}}[Fe^{3+}](\gamma_{OH^-})^3}$$

$$[OH^-] = \sqrt[3]{\frac{K_s}{\gamma_{Fe^{3+}}[Fe^{3+}](\gamma_{OH^-})^3}}$$

$$[OH^-] = \sqrt[3]{\frac{10^{-37.4}}{0.09 \times 0.013M \times (0.77)^3}}$$

$$[OH^-] = 4.2 \times 10^{-12} M$$

$$pOH = -\log[OH^-]$$

$$pOH = -\log[4.13 \times 10^{-12} M]$$

$$pOH = 11.38$$

¹⁰ Concentración obtenida en los análisis por ICP-OES de la muestra del DAM real tomado el 3 de octubre d 2017, se puede encontrar en la sección de resultados.

$$pH = 14 - pOH$$

$$pH = 14 - 11.38$$

$$\mathbf{pH = 2.62}$$

El pH de inicio de precipitación del $Fe(OH)_3$ en el DAM es de 2.62.

➤ Fin de precipitación

$[Fe^{3+}]$: 0.01 % de la concentración inicial = 0.07 mg/L¹¹, 1.30×10^{-6} M



$$K_S = [Fe^{3+}][OH^-]^3$$

$$K_S = (a_{Fe^{3+}})(a_{OH^-})^3$$

$$K_S = (\gamma_{Fe^{3+}})[Fe^{3+}](\gamma_{OH^-})^3[OH^-]^3$$

$$[OH^-]^3 = \frac{K_S}{\gamma_{Fe^{3+}}[Fe^{3+}](\gamma_{OH^-})^3}$$

$$[OH^-] = \sqrt[3]{\frac{K_S}{\gamma_{Fe^{3+}}[Fe^{3+}](\gamma_{OH^-})^3}}$$

$$[OH^-] = \sqrt[3]{\frac{10^{-37.4}}{0.09 \times 1.30 \times 10^{-6} M \times (0.77)^3}}$$

$$[OH^-] = 9.07 \times 10^{-11} M$$

$$pOH = -\log[OH^-]$$

$$pOH = -\log[1.73 \times 10^{-10} M]$$

$$pOH = 10.04$$

$$pH = 14 - pOH$$

$$pH = 14 - 10.04$$

$$\mathbf{pH = 3.96}$$

El pH de fin de precipitación del $Fe(OH)_3$ en el DAM es de 3.96.

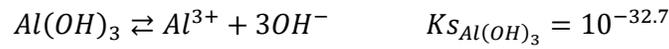
- $Al(OH)_3$

➤ Inicio de precipitación

$[Al^{3+}]$: 116.5 mg/L¹², 4.32×10^{-3} M

¹¹ Se tomó como concentración final el 0.01 % de la concentración inicial de cada elemento en el DAM.

¹² Concentración obtenida en los análisis por ICP-OES de la muestra del DAM real tomado el 3 de octubre d 2017, se puede encontrar en la sección de resultados.



$$K_s = [Al^{3+}][OH^-]^3$$

$$K_s = (a_{Al^{3+}})(a_{OH^-})^3$$

$$K_s = (\gamma_{Al^{3+}})[Al^{3+}](\gamma_{OH^-})^3[OH^-]^3$$

$$[OH^-]^3 = \frac{K_s}{\gamma_{Al^{3+}}[Al^{3+}](\gamma_{OH^-})^3}$$

$$[OH^-] = \sqrt[3]{\frac{K_s}{\gamma_{Al^{3+}}[Al^{3+}](\gamma_{OH^-})^3}}$$

$$[OH^-] = \sqrt[3]{\frac{10^{-32.7}}{0.099 \times 4.32 \times 10^{-3} M \times (0.77)^3}}$$

$$[OH^-] = 2.20 \times 10^{-10} M$$

$$pOH = -\log[OH^-]$$

$$pOH = -\log[2.20 \times 10^{-10} M]$$

$$pOH = 9.66$$

$$pH = 14 - pOH$$

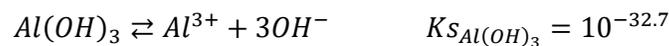
$$pH = 14 - 9.66$$

$$\mathbf{pH = 4.34}$$

El pH de inicio de precipitación del $Al(OH)_3$ en el DAM es de 4.34.

➤ Fin de precipitación

$[Al^{3+}]$: 0.01 % de la concentración inicial = 0.01165 mg/L¹³, $4.32 \times 10^{-7} M$



$$K_s = [Al^{3+}][OH^-]^3$$

$$K_s = (a_{Al^{3+}})(a_{OH^-})^3$$

$$K_s = (\gamma_{Al^{3+}})[Al^{3+}](\gamma_{OH^-})^3[OH^-]^3$$

$$[OH^-]^3 = \frac{K_s}{\gamma_{Al^{3+}}[Al^{3+}](\gamma_{OH^-})^3}$$

$$[OH^-] = \sqrt[3]{\frac{K_s}{\gamma_{Al^{3+}}[Al^{3+}](\gamma_{OH^-})^3}}$$

¹³ Se tomó como concentración final el 0.01 % de la concentración inicial de cada elemento en el DAM.

$$[OH^-] = \sqrt[3]{\frac{10^{-32.7}}{0.09 \times 4.32 \times 10^{-7} M \times (0.779)^3}}$$

$$[OH^-] = 4.83 \times 10^{-9} M$$

$$pOH = -\log[OH^-]$$

$$pOH = -\log[4.83 \times 10^{-9} M]$$

$$pOH = 8.32$$

$$pH = 14 - pOH$$

$$pH = 14 - 8.32$$

$$\mathbf{pH = 5.68}$$

El pH de fin de precipitación del $Al(OH)_3$ en el DAM es de 5.68.

- $Zn(OH)_2$

➤ Inicio de precipitación

$[Zn^{2+}]$: 1 015 mg/L¹⁴, 0.016 M



$$K_s = [Zn^{2+}][OH^-]^2$$

$$K_s = (a_{Zn^{2+}})(a_{OH^-})^2$$

$$K_s = (\gamma_{Zn^{2+}})[Zn^{2+}](\gamma_{OH^-})^2[OH^-]^2$$

$$[OH^-]^2 = \frac{K_s}{(\gamma_{Zn^{2+}})[Zn^{2+}](\gamma_{OH^-})^2}$$

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_s}{(\gamma_{Zn^{2+}})[Zn^{2+}](\gamma_{OH^-})^2}}$$

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{10^{-17.15}}{0.35 \times 0.016 M \times (0.77)^2}}$$

$$[OH^-] = 4.62 \times 10^{-8} M$$

$$pOH = -\log[OH^-]$$

$$pOH = -\log[4.62 \times 10^{-8} M]$$

$$pOH = 7.34$$

¹⁴ Concentración obtenida en los análisis por ICP-OES de la muestra del DAM real tomado el 3 de octubre d 2017, se puede encontrar en la sección de resultados.

$$pH = 14 - pOH$$

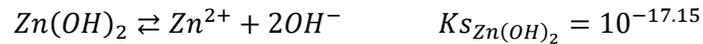
$$pH = 14 - 7.34$$

$$\mathbf{pH = 6.66}$$

El pH de inicio de precipitación del $Zn(OH)_2$ en el DAM es de 6.66.

➤ Fin de precipitación

$[Zn^{2+}]$: 0.01 % de la concentración inicial=0.1015 mg/L¹⁵, 1.6×10^{-6} M



$$K_s = [Zn^{2+}][OH^-]^2$$

$$K_s = (a_{Zn^{2+}})(a_{OH^-})^2$$

$$K_s = (\gamma_{Zn^{2+}})[Zn^{2+}](\gamma_{OH^-})^2[OH^-]^2$$

$$[OH^-]^2 = \frac{K_s}{(\gamma_{Zn^{2+}})[Zn^{2+}](\gamma_{OH^-})^2}$$

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_s}{(\gamma_{Zn^{2+}})[Zn^{2+}](\gamma_{OH^-})^2}}$$

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{10^{-17.15}}{0.35 \times 1.6 \times 10^{-6} M \times (0.77)^2}}$$

$$[OH^-] = 4.62 \times 10^{-6} M$$

$$pOH = -\log[OH^-]$$

$$pOH = -\log[4.62 \times 10^{-6} M]$$

$$pOH = 5.34$$

$$pH = 14 - pOH$$

$$pH = 14 - 5.34$$

$$\mathbf{pH = 8.66}$$

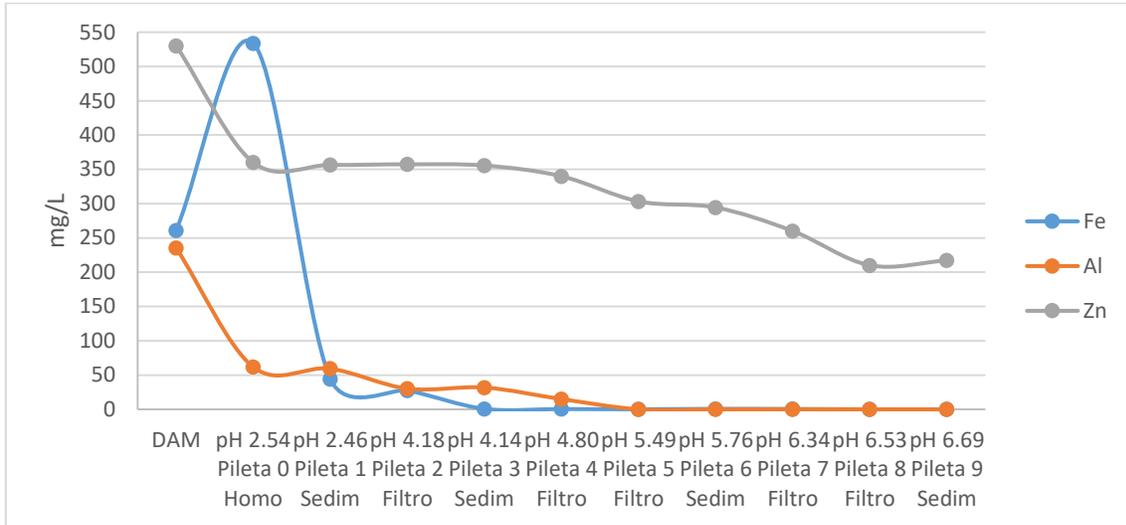
El pH de fin de precipitación del $Zn(OH)_2$ en el DAM es de 8.66.

¹⁵ Se tomó como concentración final el 0.01 % de la concentración inicial de cada elemento en el DAM.

Anexo III: Resultados complementarios

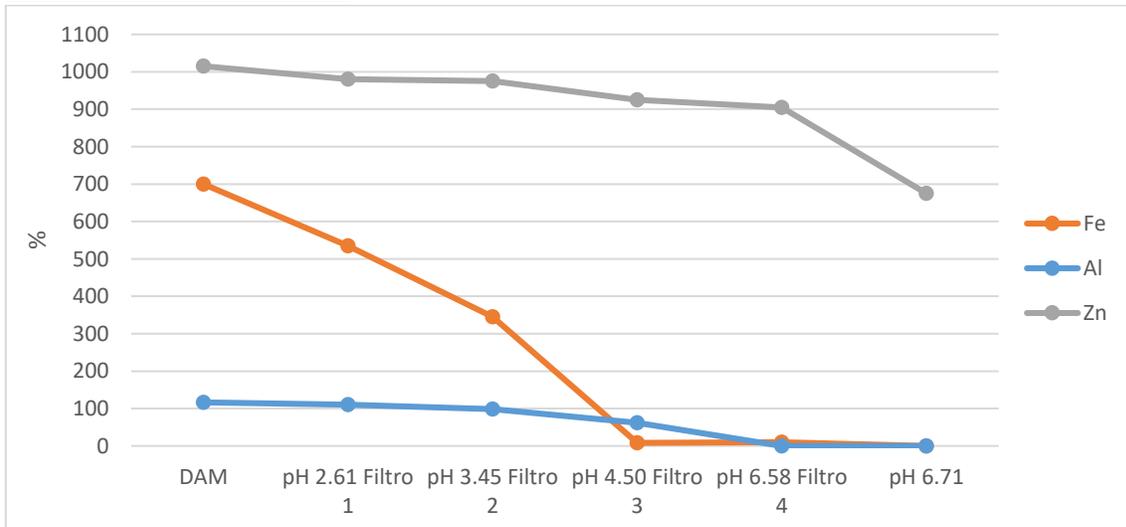
Concentración (mg/L) remanente de Fe, Al y Zn en disolución del pH del tratamiento pasivo *in situ* y pruebas de tratamiento pasivo de neutralización en el laboratorio (DAM y DAM sintético)

Tratamiento pasivo *in situ*

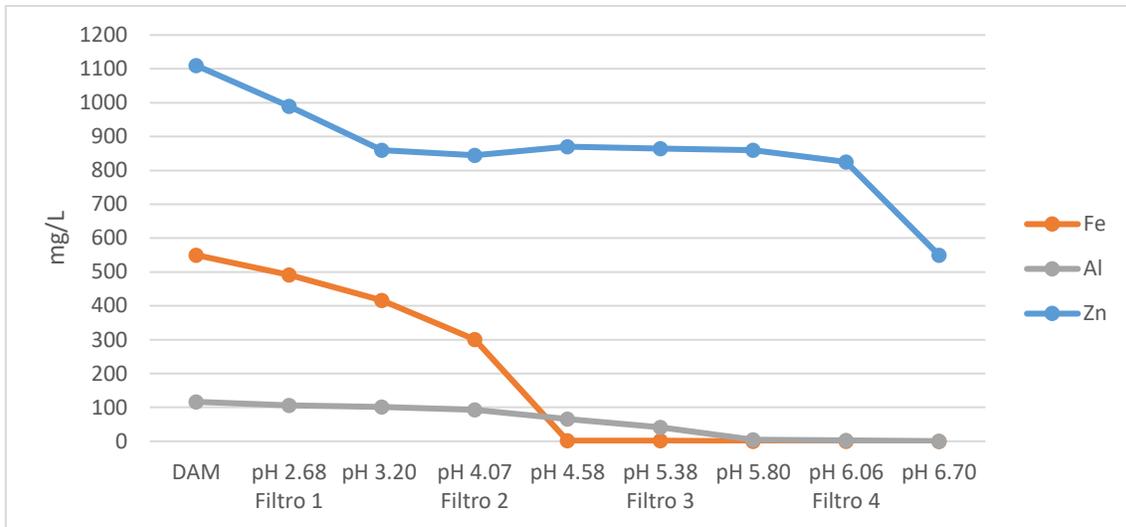


Gráfica A.III. 1. Concentración (mg/L) remanente de Fe, Al y Zn en disolución del pH del tratamiento pasivo *in situ*. Concentraciones relativas a las iniciales obtenidas mediante ICP-OES

Drenaje ácido de mina (DAM)

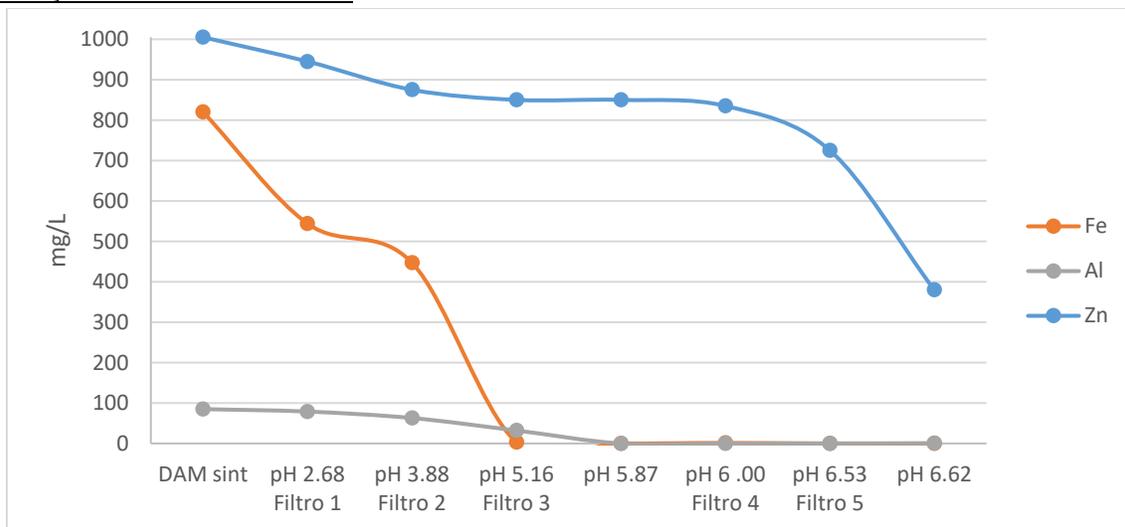


Gráfica A.III. 2. Concentración (mg/L) remanente en disolución de Fe, Al y Zn en 0.5 L de DAM en las pruebas de tratamiento pasivo controlado en el laboratorio. Concentraciones relativas a las iniciales obtenidas mediante ICP-OES



Gráfica A.III. 3. Concentración (mg/L) remanente en disolución de Fe, Al y Zn en 0.5 L de DAM en las pruebas de tratamiento pasivo controlado en el laboratorio. Concentraciones relativas a las iniciales obtenidas mediante ICP-OES

Drenaje ácido de mina sintético



Gráfica A.III. 4. Concentración (mg/L) remanente en disolución de Fe, Al y Zn en 0.5 L de DAM sintético, en las pruebas de tratamiento pasivo controlado en el laboratorio. Concentraciones relativas a las iniciales obtenidas mediante ICP-OES

Caracterización de las fases sólidas de los tratamientos pasivos por microscopía electrónica de barrido acoplado a un detector de energía dispersiva de rayos X (MEB-EDX)
Tratamiento pasivo *in situ*

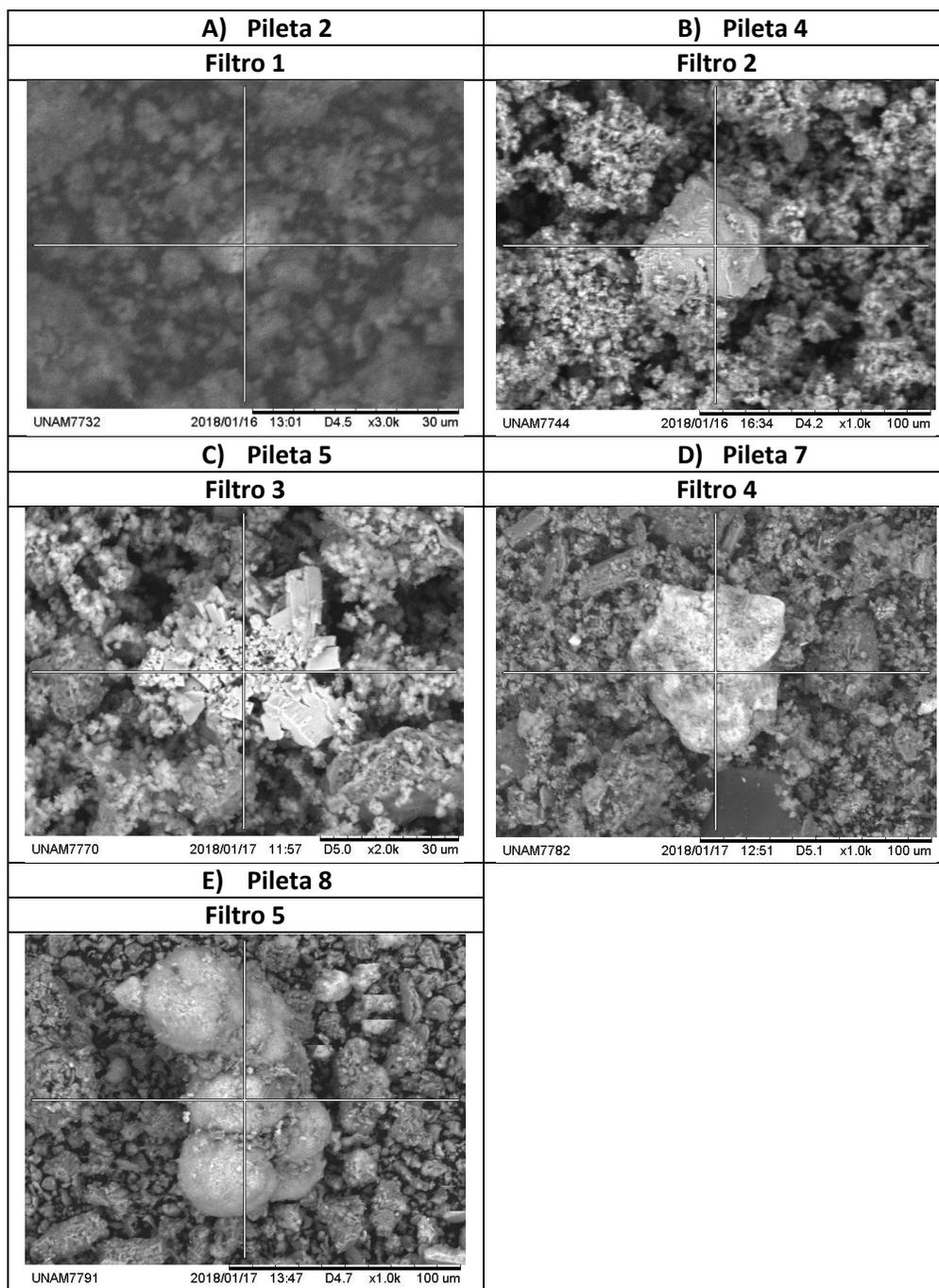


Figura A.III. 1. Micrografías de las fases sólidas de las pruebas de tratamiento pasivo *in situ*

Tabla A.III. 1. Concentración en porcentaje m/m de la caracterización de la fase sólida de las piletas tipo filtro en el tratamiento pasivo in situ mediante MEB-EDX

Muestra	Fe	Al	Zn	S	Ca	Mg	Si	K	Mn
	% m/m								
Pileta 2 (filtro 1)	57	10	6	15	12				
Pileta 4 (filtro 2)	63	20	14	2	1				
Pileta 5 (filtro3)	11	14	41	16	13	1	4		
Pileta 7 (filtro 4)	12	10	21	10	17	2	13	4	11
Pileta 8 (filtro 5)	13	10	32	2	19	3	17	4	

Roca caliza

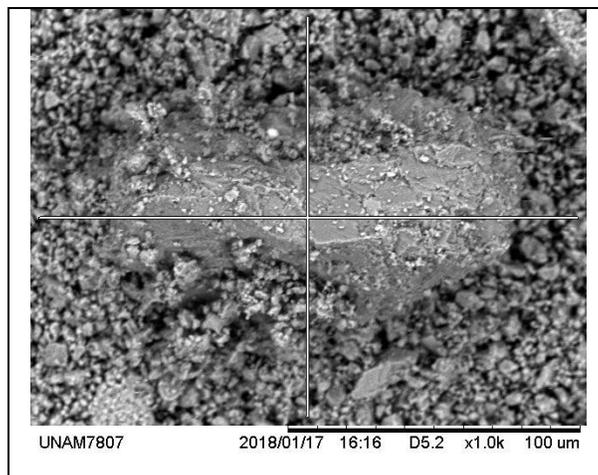


Figura A.III. 2. Micrografía de la roca caliza utilizada en el tratamiento pasivo in situ mediante MEB-EDX

Tabla A.III. 2. Concentración en porcentaje m/m de la caracterización de la roca caliza utilizada en el tratamiento pasivo in situ mediante MEB-EDX

Muestra	Ca	Mg	Si
	% m/m		
Roca caliza	97.8	0.7	1.5

Pruebas de tratamiento pasivo de neutralización

Drenaje ácido de mina (DAM)

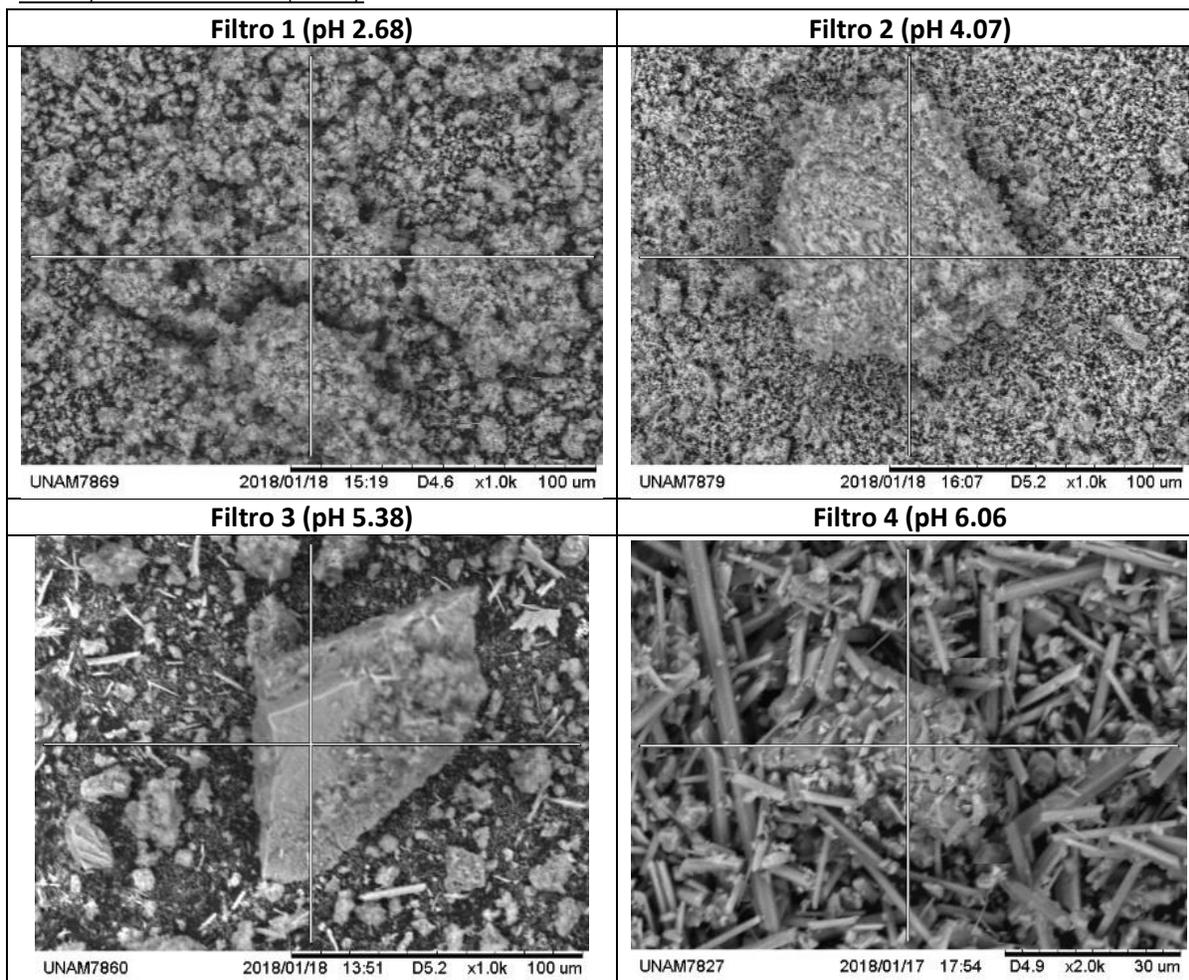


Figura A.III. 3. Micrografías de las fases sólidas de las pruebas de tratamiento pasivo controlado en el laboratorio con 5 L de DAM. Obtenidas mediante MEB-EDX

Tabla A.III. 3. Concentración en porcentaje m/m de la caracterización en la fase sólida de las pruebas de tratamiento pasivo controlado en el laboratorio en 5 L de DAM. Obtenidas mediante MEB-EDX

Muestra	Fe	Al	Zn	S	Ca	Mg	Si	K	Mn
	% m/m								
Filtro 1 (pH 2.68)	90	2		8					
Filtro 2 (pH 4.07)	85	4		8	2	1			
Filtro 3 (pH 5.38)		33	2	24	36	2	3		
Filtro 4 (pH 6.06)		2	3	24	70		1		

Drenaje ácido de mina sintético

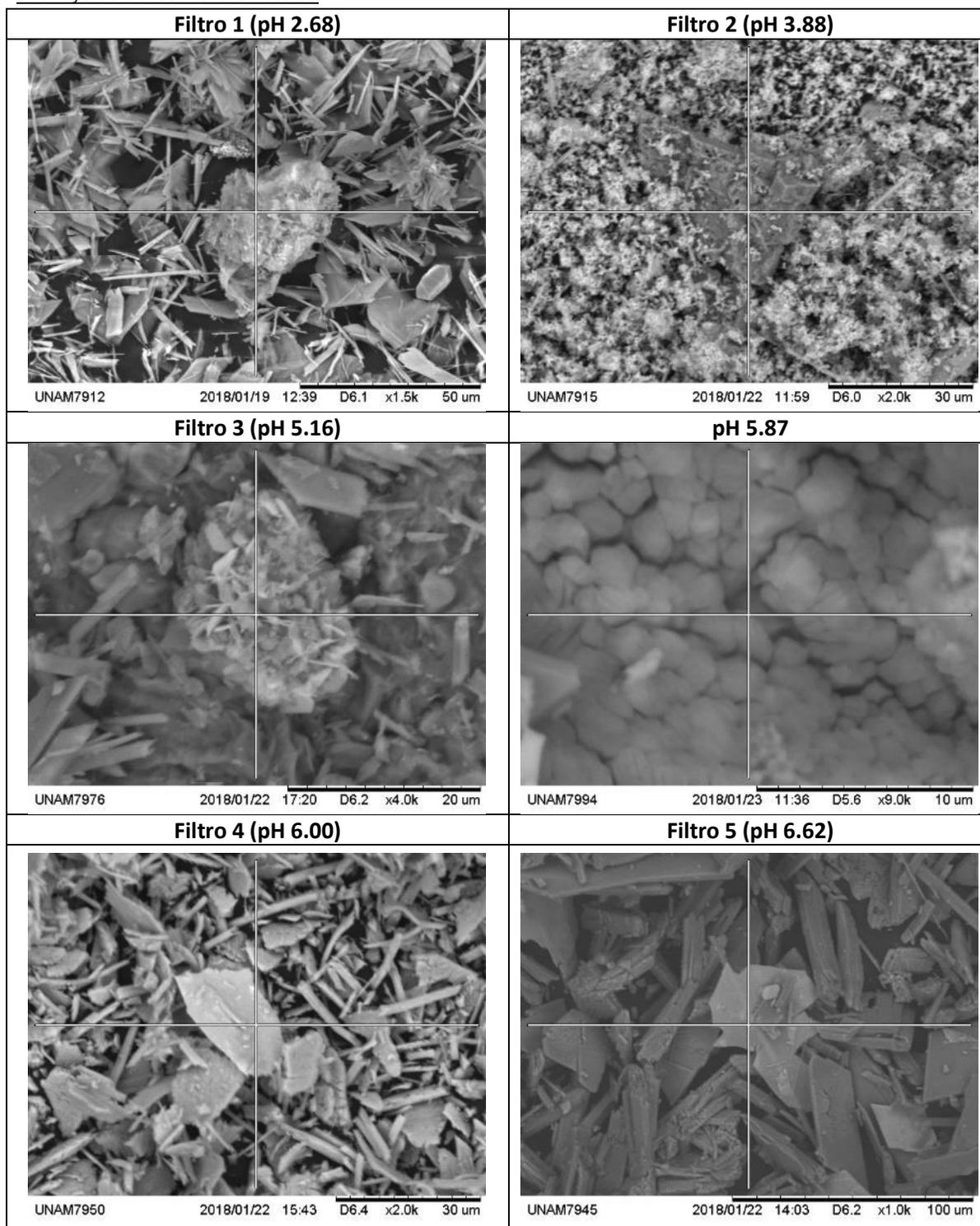


Figura A.III. 4. Micrografías de las fases sólidas de las pruebas de tratamiento pasivo controlado en el laboratorio con 0.5 L de DAM sintético. Obtenidas mediante MEB-EDX

Tabla A.III. 4. Concentración en porcentaje m/m de la caracterización en la fase sólida de las pruebas de tratamiento pasivo controlado en el laboratorio en 0.5 L de DAM sintético. Obtenidas mediante MEB-EDX

Muestra	Fe	Al	Zn	S	Ca
	% m/m				
Filtro 1 (pH 2.68)	14	11		31	44
Filtro 2 (pH 3.88)	94	2		3	3
Filtro 3 (pH 5.16)		7	10	22	61
pH 5.87		12	16	41	31
Filtro 4 (pH 6.00)		1	1	37	61
Filtro 5 (pH 6.62)			7	36	58

Anexo IV: Yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

Diagrama de Eh-pH del Ca

Los sólidos importantes son el yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y calcita (CaCO_3). Bajo condiciones superficiales específicas la anhidrita (CaSO_4) es más estable con respecto al yeso y lo puede sustituir. La especie soluble importante es el Ca^{2+} (Brookins, 1988).

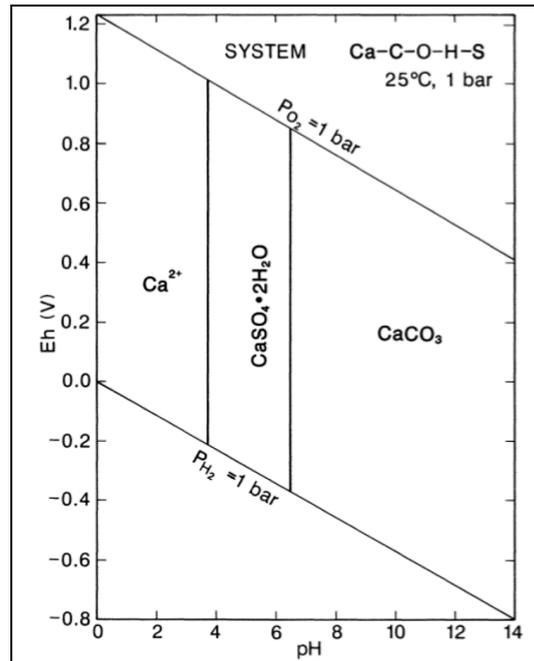


Figura A.IV. 1. Diagrama de Eh-pH del calcio (Brookins, 1988)

Micrografía por Microscopía Electrónica de Barrido del yeso $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

A continuación se muestra una micrografía del yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) para la confirmación de la formación y presencia de este mineral en los sólidos obtenidos en los tratamientos pasivos *in situ* y en las pruebas de tratamiento pasivo de neutralización del DAM y DAM sintético (Promat, 2018).

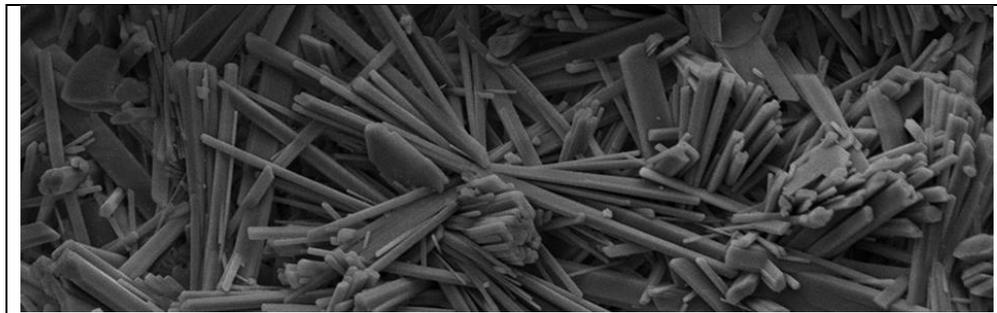


Figura A.IV. 2. Micrografía de yeso mediante MEB (Promat, 2018)