



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE INGENIERÍA

**Adsorción de elementos traza en arcillas
formadas en el tratamiento del drenaje ácido**

TESIS

Que para obtener el título de

INGENIERO DE MINAS Y METALURGISTA

P R E S E N T A

René Alejandro Barón Chávez

DIRECTOR DE TESIS

M.I. José Enrique Santos Jallath



Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2018



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

Dedico esta tesis a mi madre Laura, por todos los sacrificios y penas que pasaste por el bienestar mío y de mis hermanos, por los valores que me inculcaste con firmeza y por enseñarme a amar. Gracias madre.

A mi padre René y a mis hermanos Juan, Daniela y Jessica por ser siempre un apoyo incondicional y por los hermosos momentos que he pasado al lado de ustedes. Los amo.

A la familia Santana Maciel por abrirme las puertas de su hogar e incluirme como parte de los suyos; por apoyarme en momentos críticos, por todos los consejos que me dieron y por ser tan buenas personas conmigo. No tengo palabras con que agradecerles, solo espero que mi dios, la vida o el destino no perturben mi convicción de recompensarlos.

A Jorge Jiménez Ramos, por enseñarme que un hombre debe actuar siempre con honor y respeto; a ti te debo mis más arraigados principios morales. Por apoyame a mi y a mis hermanos aun cuando la situación no era favorable para ti, por su sabio consejo y tu incondicional apoyo.
Gracias.

Si no puedes volar, corre
si no puedes correr, camina
si no puedes caminar, arrastrate
pero hagas lo que hagas,
sigue moviendote hacia adelante

Martin Luther King Jr

AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo se realizó gracias al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica, (PAPIIT) IN114716 “Evaluación de los procesos geoquímicos que controlan la movilidad de metales pesados retenidos en los sedimentos de un sistema de tratamiento de drenaje ácido de mina con roca caliza”, de la UNAM.

A la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Facultad de Ingeniería por haberme otorgado los conocimientos y recursos para poder esculpir mi vida profesional y personal.

A los laboratorios:

- Laboratorio de Geoquímica Ambiental del instituto de Geología de la UNAM
- Laboratorio de Análisis Químico de la Facultad de Ingeniería
- Laboratorio de Metalurgia de la Facultad de Ingeniería

Al M.I. José Enrique Santos Jallath por dirigir este proyecto de tesis, por su paciencia y entrega para con este trabajo. Por la confianza y la oportunidad que me brindó, realmente le agradezco.

A mis sinodales, Quim. Guadalupe Contreras Ordaz, la M.I. Ana Alejandrina Castro Rodriguez, el M.C. José de Jesús Huevo Casillas y el Dr Francisco Martín Romero, por su tiempo dedicado a la revisión de este escrito; así como sus valiosas aportaciones.

A mis entrañables amigos de la Facultad de ingeniería por su sincera amistad y por todos los momentos que pasamos.

ÍNDICE

RESUMEN	1
I. INTRODUCCIÓN	2
II. ANTECEDENTES	4
II.1 Generalidad del proyecto	4
II.2 Caracterización de precipitados de hierro.....	4
II.3 Evaluación del potencial de neutralización de filosilicatos	5
III. MARCO TEÓRICO	7
III.1 Características del DAM.....	7
III.2 Tratamiento pasivo del DAM mediante el uso de roca caliza	8
III.2.1 Reacciones de la calcita.....	8
III.2.2 Reacciones de los silicatos	9
III.3 Remoción de elementos traza	11
III.3.1 Precipitación química	11
III.3.2 Coprecipitación	12
III.3.3 Adsorción.....	12
<i>III.3.3.1 Metales en hidróxidos de hierro</i>	14
<i>III.3.3.2 Metales en hidróxidos de aluminio</i>	14
<i>III.3.3.3 Metales en arcillas</i>	15
IV. METODOLOGÍA	18
IV.1 Preparación de la roca madre	18
IV.1.1 Objetivo.....	18
IV.1.2 Procedimiento.....	18
IV.2 Ataque químico y obtención de las arcillas	19
IV.2.1 Objetivo.....	19
IV.2.2 Procedimiento.....	19
IV.3 Caracterización granulométrica de las arcillas	20
IV.3.1 Objetivo.....	20
IV.3.2 Procedimiento.....	20
IV.4 Preparación de disoluciones sintéticas	20

IV.4.1 Objetivo.....	20
IV.4.2 Procedimiento.....	21
IV.5 Pruebas de agitación	22
IV.5.1 Objetivo.....	22
IV.5.2 Procedimiento.....	22
IV.6 Recuperación de los sedimentos.....	23
IV.6.1 Objetivo.....	23
IV.6.2 Procedimiento.....	23
V. ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	25
V.1 Caracterización granulométrica de las arcillas	25
V. 2 Composición mineralógica inicial de las arcillas.....	26
V.3 Composición química inicial de las arcillas.....	28
V.4 Composición inicial de las disoluciones C1 y C2.....	28
V.5 Pruebas de agitación	29
V.6 Concentración de elementos traza en las disoluciones	33
V.7 Concentración de elementos traza en sedimentos.....	40
V. 8 Balance de masa	42
V.8.1 Objetivo.....	42
V.8.2 Metodología.....	42
V.8.3 Procedimiento.....	43
VI. CONCLUSIONES.....	51
BIBLIOGRAFÍA.....	52

LISTA DE TABLAS

<i>Tabla A1. Resultados de Difracción de Rayos X (fuente: Salvador, 2016)</i>	4
<i>Tabla A2. Resultados de Difracción de Rayos X (fuente: Gallardo, 2016)</i>	5
<i>Tabla M.T.1. Características generales del DAM, (Younger et al, 2002; Lottermoser, 2007)</i>	7
<i>Tabla M.T.2 Reacciones de intemperización para diferentes minerales de sílice, (Appelo y Postma, 1994).</i>	10
<i>Tabla M.1 Concentración promedio de Cu, Zn, Cd y Mn en el DAM de Tizapa, Cervantes, 2004.</i>	21
<i>Tabla M.2 Parámetros cuantitativos empleados en la elaboración de las disoluciones sintéticas.</i>	21
<i>Tabla M.3 Distribución de las disoluciones sintéticas en función del pH deseado.</i>	23
<i>Tabla M.3 Pesos de los sedimentos de las pruebas de agitación.</i>	24
<i>Tabla A.R.1 Distribución del tamaño de partícula de las arcillas</i>	25
<i>Tabla A.R.2 Fases cristalinas identificadas por DRX.</i>	26
<i>Tabla A.R.3 Concentración de elementos traza identificados por FRX.</i>	28
<i>Tabla A.R.4 Concentración original de los metales de estudio en las disoluciones sintéticas.</i>	28
<i>Tabla A.R.5 Parámetros de las disoluciones antes y después de la agitación.</i>	29
<i>Tabla A.R.6 Valor promedio del pH antes y después de la agitación.</i>	32
<i>Tabla A.R.7 Concentración de metales en la disolución C1 después de la agitación.</i>	33
<i>Tabla A.R.8 Concentración de metales en la disolución C2 después de la agitación.</i>	34
<i>Tabla A.R.9 Concentración de metales en las muestras T1 y T2 después de la agitación.</i> .34	
<i>Tabla A.R.10 Porcentaje de cada metal removido de las disoluciones después de la agitación.</i>	38
<i>Tabla A.R.11 Porcentaje de cada metal removido de las disoluciones T1 y T2 después de la agitación.</i>	39
<i>Tabla A.R.12 Concentración de metales en sedimentos de las pruebas de agitación.</i>	41

<i>Tabla A.R.13 Cantidad inicial de elementos traza en las muestras usadas en las pruebas de agitación.</i>	<i>43</i>
<i>Tabla A.R.14 Valor promedio de la cantidad inicial de elementos traza en arcillas empleadas en cada prueba de agitación.</i>	<i>44</i>
<i>Tabla A.R.15 Cantidad de elementos traza presentes en disoluciones sintéticas C1 y C2.</i>	<i>44</i>
<i>Tabla A.R.16 Cantidad de elementos traza presentes en las muestras T1 y T2.</i>	<i>44</i>
<i>Tabla A.R.17 Cantidad total de metales traza en disoluciones con sedimento C1 y C2.</i>	<i>45</i>
<i>Tabla A.R.18 Cantidad total de metales traza en muestras correspondientes a T1 y T2. .</i>	<i>46</i>
<i>Tabla A.R.19 Cantidad total de Metales presentes en disoluciones C1 y C2 y en sedimentos de las pruebas de agitación de las pruebas de laboratorio.</i>	<i>46</i>

LISTA DE FIGURAS

<i>Fig. M.T.1 Secuencia de intemperización de Goldich, (Appelo y Postma, 1994).</i>	10
<i>Fig. M.T.2 Perspectiva de tetraedros y octaedros como unidades de coordinación, (Appelo y Postma, 1994).</i>	16
<i>Fig. M.T.3 Valoración de pastas ligeramente trituradas de roca A y B con solución de residuos ácidos, (Langmuir y Nordstrom, 1995).</i>	17
<i>Fig. M.1 Roca testigo</i>	18
<i>Fig. M.2 Roca testigo</i>	18
<i>Fig. M.3 Decantación de la solución ácida.</i>	19
<i>Fig. M.4 Prueba de tamices.</i>	20
<i>Fig. M. 5 Distribución de tamaños de partícula.</i>	20
<i>Fig.M.6 Soluciones sintéticas correspondientes a la concentración 2.</i>	22
<i>Fig. A.R.2 Ojiva del porcentaje acumulado en cada malla.</i>	25
<i>Fig. A.R.3 Difractograma de la muestra AR-1.</i>	27
<i>Fig. A.R.4 Difractograma de la muestra AR-2.</i>	27
<i>Fig. A.R.5 Comparación de las muestras AR-1 y AR-2.</i>	27
<i>Fig. A.R.6 Variación del pH antes y después de las pruebas de agitación para el lote 1. ...</i>	30
<i>Fig. A.R.7 Variación del pH antes y después de las pruebas de agitación para el lote 2. ...</i>	30
<i>Fig. A.R.9 Variación del pH antes y después de las pruebas de agitación para el lote 4. ...</i>	31
<i>Fig. A.R.10 Variación del pH antes y después de las pruebas de agitación para el lote 5. .</i>	31
<i>Fig. A.R.11 Variación del pH antes y después de las pruebas de agitación para el lote 6. .</i>	32
<i>Fig. A.R.12 Valores promedio del pH para cada lote antes y después de la agitación.</i>	33
<i>Fig. A.R.13 Variación de la concentración de Cu en las soluciones C1 y C2 a cada pH.</i>	35
<i>Fig. A.R.14 Variación de la concentración de Zn en las soluciones C1 y C2 a cada valor de pH.</i>	36
<i>Fig. A.R.15 Variación de la concentración de Cd en las soluciones C1 y C2 a cada valor de pH.</i>	36
<i>Fig. A.R.16 Variación de la concentración de Mn en las soluciones C1 y C2 a cada pH.</i>	36

<i>Fig. A.R.17 Variación de la concentración de metales en la muestra T1 de la disolución C1.</i>	<i>37</i>
<i>Fig. A.R.18 Variación de la concentración de metales en la muestra T2 de la solución C2.</i>	<i>38</i>
<i>Fig. A.R.19 Diagrama de la metodología empleada.</i>	<i>42</i>
<i>Fig. A.R.20 Resultados teórico y real de las disoluciones con sedimento de Cu.</i>	<i>47</i>
<i>Fig. A.R.21 Resultados teórico y real de las disoluciones con sedimento de Zn.</i>	<i>48</i>
<i>Fig. A.R.22 Resultados teórico y real de las disoluciones con sedimento de Cd.</i>	<i>48</i>
<i>Fig. A.R.23 Resultados teórico y real de las disoluciones con sedimento de Mn.</i>	<i>49</i>
<i>Fig. A.R.24 Resultados teórico y real para las muestras correspondientes a las disoluciones T1 y T2.</i>	<i>50</i>

RESUMEN

En esta tesis se desglosa el procedimiento que se siguió para determinar el grado de influencia de las arcillas en la adsorción de elementos traza, cuando se neutraliza el drenaje ácido de mina (DAM) con roca caliza.

Para ello, con ácido clorhídrico 10 N se neutralizó una muestra de 1200 [g] de roca caliza previamente triturada y clasificada granulométricamente, con la finalidad de promover el intemperismo de los filosilicatos y eliminar la presencia de carbonatos presentes en ésta; para obtener así las arcillas. Posteriormente se llevó a cabo la elaboración de disoluciones sintéticas a partir de sales solubles que simularan las concentraciones de elementos traza (Cu, Zn, Cd y Mn) en el DAM de la unidad minera Tizapa. La primera de estas denominada C1, que abarcó las disoluciones de CuCl_2 , ZnCl_2 , CdCl_2 y MnCl_2 , y una más con la mezcla de todos los reactivos a la cual se le denominó T1; la segunda fue denominada C2 abarcando las disoluciones de CuCl_2 , ZnCl_2 , CdCl_2 y MnCl_2 , con un aumento del doble en la concentración respecto a C1, así como la mezcla de todas las sales solubles catalogada como T2. Con todo lo anterior se procedió a realizar pruebas de agitación entre las arcillas y las disoluciones sintéticas a tres diferentes valores de pH, 3.3, 4.5 y 6.0 durante 24 horas. Al término de éstas se midió el pH, el potencial de óxido-reducción (ORP) y la temperatura; así mismo se filtró y recuperó el sedimento de las disoluciones para realizarles análisis de laboratorio. Las arcillas resultantes del ataque con ácido fueron sometidas a una Difracción de rayos X, donde se determinó la presencia de cuarzo, albita, illita, sodalita y filosilicatos de Ca y Na; de las cuales la illita y la sodalita son propiamente fases arcillosas con capacidad de adsorción de metales pesados. Así mismo mediante ICP (Espectrometría de emisión óptica de plasma con inducción acoplada) se determinó la concentración de Cu, Zn, Cd y Mn presente en las disoluciones sintéticas antes y después de las pruebas de agitación. Finalmente, los análisis de Fluorescencia de rayos X (FRX) determinaron la concentración de los metales de estudio en los sedimentos de las pruebas de agitación, donde en conjunción con los restantes estudios de laboratorio fue posible llevar a cabo un balance de masa de los metales traza (Cu, Zn, Cd y Mn), en éste se observó una marcada adsorción de Cu en las arcillas, seguido del Zn, Mn y finalmente del Cd, tanto en las muestras correspondientes a C1 y C2, como en las muestras que correspondían a la mezcla de los elementos en estudio (C1-T1 y C2-T2).

I. INTRODUCCIÓN

Gran parte de las afectaciones ambientales relacionadas en la minería están asociadas con la liberación de elementos tóxicos provenientes de los residuos propios de esta actividad (Lottermoser, 2007), los contaminantes pueden originarse no únicamente por los residuos moneros, las propias obras mineras al contacto con un agente oxidante pueden llegar a liberar estos elementos. Este es el caso del drenaje ácido de mina, ya que además de poseer un bajo pH contiene una gran cantidad de sólidos en suspensión con un alto contenido de sulfatos y metales (Fe, Al, Mn, Cu, Pb, Cd) disueltos, del orden de varios cientos de miligramos por litro. Estos elementos en concentraciones variables son nocivos para la actividad biológica, para el agua y pueden llegar a causar daño a las estructuras construidas por el hombre (Aduviere, 2006). Debido a estos problemas de reacciones fisicoquímicas mineral-intempersimo, y a que la sociedad científica ha realizado muchas investigaciones para el control de su habitat y tratar de eliminar las afectaciones que se ocasionan.

Bajo el rubro de los sistemas pasivos de control y tratamiento, el uso de carbonatos, en específico el uso de roca caliza, es de los más utilizados, debido a que su principal mineral es la calcita, la cual a su vez es el agente neutralizante mas importante, dada su aparición común en una amplia gama de entornos geológicos y su rapida velocidad de reacción en comparación con otros carbonatos (Lottermoser, 2007). Sin embargo no debe olvidarse el papel que juegan otros minerales como los silicatos e hidróxidos en este ámbito, ya que contribuyen a consumir la acidez del agua. Aunque la composición mayoritaria de la caliza es la calcita, es posible encontrar en menor proporción silicatos como anfíboles, piroxenos, micas, feldespatos, etc. los cuales de igual manera actúan como agentes de neutralización en el proceso de formación del drenaje ácido de mina (DAM). La intemperización química de los silicatos produce el consumo de iones hidrógeno, la liberación de cationes disueltos y la formación de minerales secundarios (Aduviere, 2006; Lottermoser, 2007). El intemperismo incongruente de los silicatos (el más común) lleva al mineral a alterarse a otra fase. Fases minerales como la montmorillonita ($\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) y la caolinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), por citar algunos, tienen la capacidad de remover elementos traza (Cu^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} y Zn^{2+}) del DAM mediante mecanismos de sorción e intercambio ionico, (Appelo y Postma, 1994; Younger et al, 2002; Lottermoser, 2007). Estas fases también son conocidas como “fases arcillosas.”

En estudios previos, mediante el uso de roca caliza para neutralizar el DAM de la unidad minera Tizapa, se ha observado la formación de fases arcillosas durante el proceso, Salvador (2016) reporta la formación de precipitados de hidróxidos de hierro mediante la neutralización de las aguas ácidas y su capacidad de remoción de elementos traza. Por otra parte Gallardo (2016), al usar roca esquisto en pruebas de neutralización de DAM promueve la alteración de los silicoluminatos presentes en ella; dicha alteración fomenta

la formación de fases arcillosas, las cuales a su vez tienen la capacidad de adsorber Zn, Mn, Cd y Cu.

Debido a lo anterior, el objetivo de este trabajo es obtener parámetros cuantitativos que permitan identificar la participación de las arcillas en la remoción de elementos traza durante la neutralización de DAM mediante el uso de roca caliza, a la que se le eliminaron los carbonatos presentes en ella, así como promover la alteración de los filosilicatos que también se encuentran en la roca y obtener con ello las arcillas. El material arcilloso obtenido se utilizó en pruebas de adsorción mediante agitación de disoluciones sintéticas previamente preparadas con los cationes a estudiar (Cu, Cd, Zn y Mn).

El presente trabajo es parte del proyecto de investigación *“Evaluación de los procesos geoquímicos que controlan la movilidad de metales pesados retenidos en los sedimentos de un sistema de tratamiento de drenaje ácido de mina con roca caliza”*. Este estudio contribuye de manera efectiva a la comprensión de los fenómenos geoquímicos que envuelven dicho proyecto.

II. ANTECEDENTES

II.1 Generalidad del proyecto

El presente trabajo continua con los estudios realizados sobre la formación y tratamiento de DAM en la unidad minera Tizapa, del grupo empresarial Peñoles. Inició con el reconocimiento de dicha problemática (Gatica y Santos, 2003); seguido de una cuidadosa caracterización del DAM y de las rocas asociadas al yacimiento (filita, calizas, y esquistos) (Cervantes, 2014). Asimismo se logró identificar los sitios donde se genera acidez y se realizó la cuantificación del volumen de aguas ácidas producidas (Neri, 2014). Mediante pruebas de laboratorio se determinó el poder de neutralización de cada una de las rocas asociadas al yacimiento: filita, caliza y esquisto (Goslinga, 2015), para en estudios posteriores (Hernandez, 2015) determinar la eficiencia del proceso de neutralización en las aguas ácidas mediante el uso de roca filita y calizas.

Con la información obtenida de los estudios antes descritos, se realizaron pruebas de neutralización a nivel laboratorio, mediante el uso de roca caliza bajo un sistema pasivo de celdas (Laurel, 2016). De este último trabajo se derivaron dos estudios de importancia vital para este trabajo (Gallardo, 2016 y Salvador, 2016), los cuales sirvieron como cimiento y antecedente para la elaboración del presente.

II.2 Caracterización de precipitados de hierro

En el estudio realizado por Salvador (2016), para evaluar la formación de precipitados de hierro a partir de los sedimentos obtenidos en el proceso de neutralización del DAM y la eliminación de metales pesados adsorbidos, física o químicamente. El sedimento se caracterizó, determinándose el potencial de carga cero de su superficie y la concentración de elementos traza, para finalmente someterlo a pruebas de desorción con agua desionizada y determinar la posible liberación de elementos traza. De la medición del potencial de carga cero se determinó que la superficie de los sedimentos poseen una carga negativa, con capacidad de atraer a su superficie cationes (Cu^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} y Zn^{2+}) disueltos en la solución, contribuyendo a la remoción de estos elementos.

Tabla A1. Resultados de Difracción de Rayos X (fuente: Salvador, 2016)

Antes del lavado		Después del lavado	
Fases	Formula química	Fases	Formula química
Yeso	$\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Yeso	$\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Calcita	CaCO_3	Calcita	CaCO_3
Plagioclasa	$(\text{CaNa})(\text{SiAl})_4\text{O}_8$	Coquimbita	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9(\text{H}_2\text{O})$
Cuarzo	SiO_2	Filosilicatos	
Filosilicatos		Plagioclasas	$(\text{CaNa})(\text{SiAl})_4\text{O}_8$
Trazas de alunita	$(\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6)$	Goethita	FeOOH

Se realizó una difracción de rayos X para identificar las fases minerales y una fluorescencia de rayos X para determinar la composición química, obteniéndose los siguientes resultados (Tabla A1).

De las fases mineralógicas identificadas, minerales como la coquimbita y goethita presentan gran interés debido a su capacidad de adsorber cationes metálicos en el drenaje ácido de mina, tal como lo han reportado diversos autores (Lottermoser, 2007; Romero, 2007; Simón, et al; 2005; Younger, et al, 2002).

II.3 Evaluación del potencial de neutralización de filosilicatos

El estudio realizado por Gallardo (2016), en el que se evalúa el potencial de neutralización del DAM mediante el uso de filosilicatos contenidos en roca esquisto, además determinar la posible remoción de elementos traza a partir de minerales secundarios.

Se caracterizaron las soluciones mediante una espectrometría de emisión óptica de plasma con inducción acoplada (ICP-EOS) y una cromatografía iónica (CI); tanto en las pruebas de agitación como las estáticas se observó una marcada disminución en las concentraciones de elementos traza y sulfatos, atribuyéndose este fenómeno a los mecanismos de sorción de los minerales secundarios y a los niveles de pH que permitieron la precipitación o adsorción de metales.

De igual forma se recuperó el sedimento producto de las reacciones de neutralización entre la roca y la solución ácida, para después caracterizarlos con base a una difracción de rayos X, logrando identificar las siguientes fases minerales (Tabla A2).

Tabla A2. Resultados de Difracción de Rayos X (fuente: Gallardo, 2016)

Fases minerales	Composición química	Características
Illita	$(K,H_3O)(Al,Mg,Fe)_2(Si,Al)_4O_{10}[(OH)_2,(H_2O)]$	Minerales secundarios formados por la disolución incongruente de los filosilicatos, (Lottermoser, 2007).
Caolinita	$AlSi_2O_5(OH)_4$	
Vermiculita	$(Mg, Fe^{2+}, Al)_3(Al, Si)_3O_{10}(OH)_2 \cdot 4(H_2O)$	
Pirita	FeS_2	
Hematita	Fe_2O_3	
Yeso	$Ca(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$	Minerales secundarios del grupo de los sulfatos, (Lottermoser, 2007).
Rozenita	$Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9(H_2O)$	

Paralelamente se realizó una microscopía electrónica de barrido acoplado a espectrometría de rayos X por energía dispersa (MEB-EDS), donde fue posible identificar partículas con predominancia de Fe con trazas de Zn, Mn y Cu; además de la presencia de Al, Si, S y K en menor proporción. Esta configuración se asoció a la formación de minerales secundarios como la coquimbita, k-jarosita y alunita, los cuales pueden remover elementos traza mediante mecanismos de adsorción o intercambio catiónico.

En la información arrojada por el análisis de difracción de Gallardo (2016), es posible observar fases mineralógicas de gran interés, (illita, caolinita,) debido de igual manera a la capacidad que poseen estos de adsorber elementos traza a su superficie, tal como se ha reportado extensamente en la literatura (Cravotta III y Trahan, 1999; Romero, 2007; Simón, et al; 2005; Younger, et al; 2002).

III. MARCO TEÓRICO

III.1 Características del DAM

El drenaje ácido de mina se forma por la oxidación de minerales sulfurosos durante la explotación de determinados yacimientos, al quedar expuestas las obras mineras a la meteorización.

La geoquímica de las aguas ácidas de mina es un fenómeno complejo, al haber diversos procesos químicos y biológicos que tienen un papel importante en la producción, liberación y movilidad de los elementos traza contenidos en el agua, por ejemplo, la oxidación de la pirita y otros sulfuros, la oxidación e hidrólisis del hierro disuelto y otros metales, la disponibilidad de agua líquida o en forma de vapor, la capacidad neutralizadora de aguas bicarbonatadas, la localización y forma de las zonas permeables en relación con las vías de flujo, el calentamiento por conducción y radiación del calor generado en diversas reacciones exotérmicas (oxidación de la pirita, disolución de sales solubles y la disolución de un ácido concentrado), la acción de catarsis de las bacterias, la adsorción microbiana de metales, la precipitación y disolución de minerales durante su transporte, adsorción y desorción de metales durante su transporte, por mencionar algunos (Aduviere, 2006; Lottermoser, 2007; Santomartino y Webb, 2007).

La pirita (FeS_2) es el principal agente mineral cuyas características propician su oxidación en el proceso del DAM (Younger et al; 2002; Blowes y Ptacek, 2004), sin embargo no debe olvidarse el papel que juegan otros sulfuros como la marcasita (FeS_2), arsenopirita (FeAsS), calcopirita (CuFeS_2), pirrotita (Fe_{1-x}S) y bornita (Cu_3FeS_4) en dicho proceso.

A lo largo de la literatura consultada (Younger et al, 2002; Gatica y Santos, 2003; Aduviere, 2006; Santomartino y Webb, 2007; Lottermoser, 2007; Romero, 2016) respecto a este tema, es posible agrupar de forma general las principales propiedades que caracterizan al DAM, siendo estas las siguientes (Tabla M.T.1).

Tabla M.T.1. Características generales del DAM, (Younger et al, 2002; Lottermoser, 2007).

Características físicas		
Coloración	Amarillo ocre	
Presencia de microorganismos	Thiobacillus ferrooxidans	
Características químicas		
Concepto	Elementos	Concentración
Acidez	Logaritmo de la actividad del ion hidrogeno; $-\log[\text{H}^+]$	$\text{pH} < 5$
Concentración Fe y Al	Fe y Al	> 100 [mg/l]
Metales en solución	Cu, Zn, Pb y Cd	> 10 [mg/l]
Metaloides en solución	As y Sb	> 5 [mg/l]
Concentración de sulfatos	SO_4	> 1000 [mg/l]

III.2 Tratamiento pasivo del DAM mediante el uso de roca caliza

El tratamiento se lleva a cabo en estructuras de ingeniería muy simples, que consisten en un lecho enterrado de agregado de roca caliza, emplazado de tal forma que se hace circular el agua ácida a través de la roca. La roca neutraliza la acidez mediante el consumo de protones y genera alcalinidad por la formación de bicarbonato mediante la disolución de la calcita (Younger et al, 2002).

El uso preferencial por la roca caliza se da por sus altos contenidos de carbonatos (calcita). El tamaño de grano, la textura y la presencia de oligoelementos en la red cristalina puede aumentar o disminuir su resistencia a la intemperie (Lottermoser, 2007); sin embargo presenta algunas limitantes. A pesar de ser el carbonato el que más fácilmente se disuelve y el que más rápido lo hace (calcita), durante su disolución en el medio ácido se promueve la sedimentación de partículas de hidróxido férrico a lo largo de la superficie de la roca, creando una costra sobre la corteza de ésta (Younger, Banwart y Hedin; 2002). Se ha reportado que la roca caliza cubierta con esta costra tiene entre un 17% y un 67% menos de efectividad que la variedad sin costra (Ziemkiewicz et al, 1997; Jarvis, 2000).

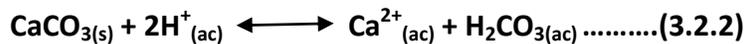
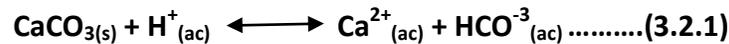
La precipitación de hidróxidos de hierro y aluminio (ferrihidrita $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$ y gibbsita $[\text{Al}(\text{OH})_3]$) se promueve cuando el sulfato (SO_4^{-2}) está presente en concentraciones mayores a los 2,000 [mg/L]. Si el drenaje ácido presenta altas concentraciones de hierro, la longevidad de la roca dependerá entonces de la velocidad de precipitación de los hidróxidos de hierro a lo largo de su superficie (Santomartino y Webb, 2007). No obstante, es posible reducir el efecto de la sedimentación sobre la corteza de la roca y procurar una alta eficiencia en la vida de la misma; esto se logra disminuyendo la concentración de fierro y aluminio en el flujo de agua, (preferentemente menor a 1 mg/L) mediante un incremento en la velocidad del caudal (> 0.1 m/min). Se ha demostrado que es posible retener una gran proporción de hidróxidos en suspensión, saliendo estos del sistema sin contribuir a su depositación sobre la roca (Cravotta y Trahan, 1999). Los hidroxidos suspendidos pueden ser conducidos y depositados a un estanque de sedimentación (humedal aeróbico) (Younger et al, 2002).

En síntesis, la finalidad de estos sistemas es neutralizar las aguas ácidas de mina a un bajo costo; presentan ciertas limitantes pero son en comparación con los sistemas de tratamiento activos mas baratos y prácticos; empleados generalmente en el post-cierre de las operaciones mineras (Aduviere, 2006; Santomartino y Webb, 2007).

III.2.1 Reacciones de la calcita

Los minerales de carbonato desempeñan un papel extremadamente importante en las reacciones de neutralización de drenaje ácido. La calcita neutraliza la acidez por disolución y forma complejos con el ion hidrógeno para formar bicarbonato (HCO^{-3}) y ácido carbónico (H_2CO_3). Dependiendo del pH de la solución del medio, la acidez se consume ya

sea por la producción de bicarbonato en entornos débilmente ácidos a alcalinos (reacción 3.2.1) o por la producción de ácido carbónico en ambientes fuertemente ácidos (reacción 3.2.2), (Lottermoser, 2007).

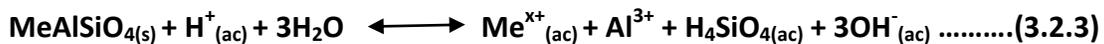


Se ha documentado (Aduviere, 2006; Santomartino y Webb, 2007) que los tratamientos con caliza incrementan el pH a valores de hasta 6.0 – 7.5, permitiendo la eliminación de metales en solución mediante precipitación y/o sorción.

III.2.2 Reacciones de los silicatos

Los silicatos son uno de los principales grupos de minerales con capacidad de neutralización en el medio ambiente, debido a que constituyen la mayoría de los minerales presentes en la corteza terrestre, sin embargo, la meteorización o intemperismo de estos comprende un proceso lento y los cambios resultantes en la química del agua serán graduales y menos evidentes en comparación con los carbonatos (Appelo y Postma, 1994).

El intemperismo químico de los silicatos se basa en el consumo de iones hidrógeno y ocurre por dos vías, la vía congruente y la incongruente. El intemperismo congruente implica la completa disolución de los silicatos y la producción de componentes solubles (Ec. 3.2.3); mientras que el intemperismo incongruente, que es el más usual, se basa en la alteración de los silicatos a otras fases sólidas (Ec. 3.2.4). La composición química de la mayoría de los silicatos como olivinos, piroxenos, anfíboles, granates, feldespatos, feldespatoides, arcillas y micas está restringida a una gama de elementos, por lo que las dos vías de meteorización pueden ser representadas por las siguientes reacciones (Lottermoser, 2007).



Donde Me = Ca, Na, K, Mg, Mn o Fe

La intemperización química de los silicatos resulta del consumo de iones hidrógeno, la producción de cationes disueltos y ácido silícico, y la formación de minerales secundarios (arcillas) (Lottermoser, 2007).

Existen silicatos con mayor vulnerabilidad al intemperismo como el olivino y la plagioclasa cálcica, de acuerdo con la secuencia en reversa de la serie de reacciones de Bowen propuesta por Goldich (Appelo y Postma, 1994) donde el compuesto más resistente a la meteorización es el cuarzo (Fig. M.T.1).

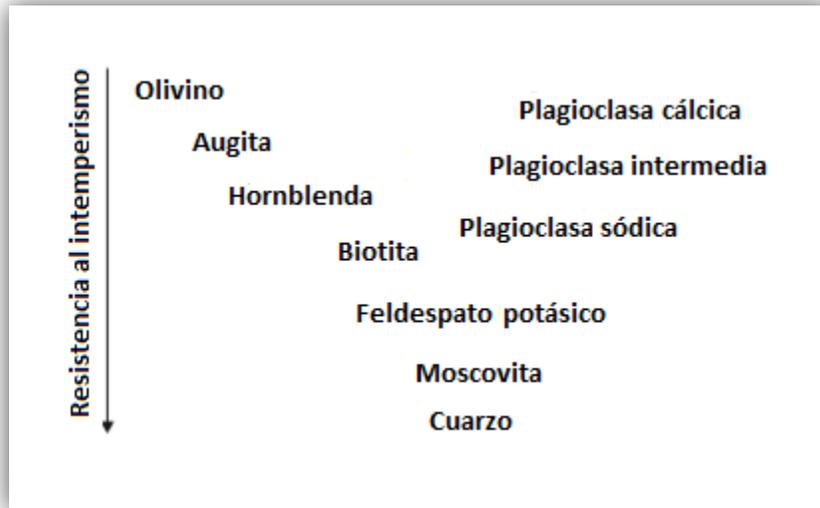


Fig. M.T.1 Secuencia de intemperización de Goldich, (Appelo y Postma, 1994).

Del proceso del intemperismo incongruente en los silicatos es posible encontrar, además de arcillas como producto remanente insoluble, óxidos de Fe, si es que la fase del sílice contiene Fe en su estructura, como el caso de la biotita o la hornblenda. Algunas reacciones de intemperización para diferentes minerales de silicato se presentan en la tabla M.T.2.

Tabla M.T.2 Reacciones de intemperización para diferentes minerales de sílice, (Appelo y Postma, 1994).

Plagioclasa sódica (Albita)	Montmorillonita
$3\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8) + \text{Mg}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	$\rightarrow 2\text{Na}_{0.5}(\text{Al}_{1.5}\text{Mg}_{0.5})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 2\text{Na}^+ + \text{H}_4\text{SiO}_4$
Plagioclasa sódica (Albita)	Caolinita
$2\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8) + 2\text{H}^+ + 9\text{H}_2\text{O}$	$\rightarrow \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + 2\text{Na}^+ + 4\text{H}_4\text{SiO}_4$
Plagioclasa sódica (Albita)	Gibbsita
$\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8) + \text{H}^+ + 7\text{H}_2\text{O}$	$\rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 + \text{Na}^+ + 3\text{H}_4\text{SiO}_4$
Plagioclasa Cálcica (Anortita)	Caolinita
$(\text{Al}_2\text{SiO}_5)_8 + 2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$	$\rightarrow \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + \text{Ca}^{2+}$
Feldespato potásico (Microclino)	Caolinita
$2\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_8) + 2\text{H}^+ + 9\text{H}_2\text{O}$	$\rightarrow \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + 2\text{K}^+ + 4\text{H}_4\text{SiO}_4$
Piroxeno (Augita)	Caolinita
$(\text{Mg}_{0.7}\text{CaAl}_{0.3})(\text{Al}_{0.3}\text{Si}_{1.7})\text{O}_6 + 3.4\text{H}^+ + 1.1\text{H}_2\text{O}$	$\rightarrow 0.3\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + 2\text{Ca}^{2+} + 0.7\text{Mg}^{2+} + 1.1\text{H}_4\text{SiO}_4$
Mica (Biotita)	Caolinita
$2\text{K}(\text{Mg}_2\text{Fe})(\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2) + 10\text{H}^+ + 0.5\text{O}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$	$\rightarrow \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + 2\text{K}^+ + 4\text{Mg}^{2+} + 2\text{Fe}(\text{OH})_3 + 4\text{H}_4\text{SiO}_4$
$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$\rightarrow \text{H}^+ + \text{CO}_3^-$

La formación de los productos secundarios mostrados en la tabla anterior se debe a la insolubilidad de los compuestos del Al, por ende dichas reacciones se muestran al Al de manera que éste permanezca en fase sólida; asimismo se producirá bicarbonato como consecuencia del intemperismo (reacción Biotita-Caolinita).

Las condiciones hidrológicas en combinación con la tasa de intemperismo del mineral determinarán la naturaleza del producto obtenido. Mientras que la montmorillonita se forma preferentemente en climas relativamente secos, la gibbsita se produce en áreas tropicales con lluvias extensas y bien drenadas (Appelo y Postma, 1994).

III.3 Remoción de elementos traza

La movilidad de metales pesados se controla en gran medida mediante procesos de sorción, *[entiendase por sorción la retención de una sustancia por otra cuando están en contacto; comprende un conjunto completo de reacciones que van desde la adsorción hasta la formación de soluciones sólidas, (Younger et al, 2002; Appelo y Postma, 1994)]*. Parte de la sorción del metal traza se debe al intercambio de iones; sin embargo, la mayoría de la sorción está relacionada con la unión específica de metales pesados a las superficies de carga variable de óxidos y de materia orgánica (Appelo y Postma, 1994).

Las cargas sólidas variables adsorben iones sin liberar otros iones en proporción equivalente. Su carga superficial puede ser positiva o negativa dependiendo del pH y la composición de la solución. Los sólidos de carga variable son importantes para regular la movilidad del metal con carga positiva como Pb^{2+} y Cd^{2+} , y de oxianiones como $HAsO_4^{2-}$ y $H_2PO_4^-$.

Esencialmente las superficies de óxidos e hidróxidos obtienen una carga dependiente del pH, debido a la absorción de protones y otros iones de la solución. La carga superficial crea una diferencia de potencial entre la solución y la superficie. Este potencial influirá en el acercamiento de los iones hasta la superficie, y por lo tanto se relaciona con el desarrollo de carga en la superficie. Sin embargo, algunos iones están unidos tan fuertemente que incluso permanecen fijos en una superficie que tiene la misma carga y repele al ion electrostáticamente (Appelo y Postma, 1994).

III.3.1 Precipitación química

La precipitación de elementos traza puede ser considerada una forma de sorción, pues está basada en la formación de un producto que se separa de una disolución, por lo tanto el precipitado es un sólido insoluble. Este proceso depende del producto de solubilidad (kps), de los compuestos involucrados, del pH de la solución y de la concentración de cationes y aniones en el medio (Aduviere, 2006; Chang, 2002).

Un fenómeno frecuente en el proceso del DAM es la formación de precipitados de sales y metales solubles, estos generalmente son variantes de sulfatos como hidróxidos de hierro [jarosita, $(KFe_3^{3+}(SO_4)_2(OH)_6)$ y Shwertmannita, $((Fe^{3+})_{16}O_{16}(OH)_{9.6}(SO_4)_{3.2}\cdot 10H_2O)$] y oxhidróxidos de hierro [ferrihidrita, $((Fe^{3+})_{4.5}(OH,O)_{12})$ y goethita ($FeO(OH)$)], (Lottermoser, 2007).

La solubilidad de minerales secundarios formados durante el proceso del DAM es muy variable, y depende de las condiciones del pH y Eh. Bajo condiciones oxidantes dichas sales son solubles, especialmente para elementos de Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} y Mn^{2+} . Es posible clasificar al precipitado formado en función del grado de solubilidad, teniendo los fácilmente solubles, poco solubles y los insolubles (Lottermoser, 2007).

Los minerales secundarios que precipitan durante las reacciones de oxidación-neutralización pueden retener elementos traza de forma permanente o temporal.

La disminución en el valor del pH es el factor principal de la disolución del Fe^{2+} en el medio, el cual es capaz de generar condiciones de acidez debido a la hidrólisis del Fe^{3+} ; sin embargo, el pH en el drenaje ácido puede eventualmente cambiar a valores más neutros, debido a un súbito incremento en la disolución, lo que limitaría la movilidad de elementos traza (Aduviere, 2006; Lottermoser, 2007).

III.3.2 Coprecipitación

La coprecipitación se refiere a la eliminación de un elemento traza de una solución al mismo tiempo que la precipitación de una sal. Esto puede ocurrir incluso cuando no se exceda el producto de solubilidad (Kps) del resto del constituyente. El sólido que precipita incorpora el menor constituyente como una impureza dentro de la red cristalina.

Diversos minerales pueden alojar a una gran variedad de cationes como impurezas. Los cationes se pueden incorporar a la red cristalina de dichos minerales, a través de una sustitución única o acoplada. Por ejemplo, se ha reportado que un gran número de iones sustituyen al hierro en la red cristalina de la goethita ($FeO(OH)$) por Al, Cr, Ga, V, Co, Pb, Ni, Zn, Cd. De igual forma se ha encontrado que la jarosita ($KFe_3^{3+}(SO_4)_2(OH)_6$) incorpora varios elementos en su estructura cristalina por ejemplo Cu, Zn, Pb, K, Na y Ca (Lottermoser, 2007).

III.3.3 Adsorción

La adsorción hace referencia a la adherencia de un elemento o compuesto químico a la superficie de un sólido, mientras que la absorción sugiere que la sustancia química quedará atrapada dentro de éste. El intercambio iónico por su parte, implica la sustitución de una sustancia o ion por otra en la superficie del sólido (Appelo y Postma, 1994).

La adsorción es el término que se refiere a las variaciones de la disolución y a la resistencia de las superficies de los sólidos, se basa en la atracción iónica de los solutos y dichas fases sólidas. La unión de las fases sólidas no representa un enlace permanente; pueden ser de composición orgánica o inorgánica y de carga positiva o negativa que atraen cationes y aniones disueltos.

La adsorción puede ocurrir en diversos entornos del DAM, en partículas ricas en hierro y aluminio o en partículas de arcilla suspendidas en el agua. Diferentes iones muestran por lo tanto diferentes características de adsorción; en general, los compuestos sólidos adsorben más aniones a un pH bajo y más cationes a pH casi neutro. Además, el tipo de metal adsorbido y el alcance de la adsorción estará en función del pH de la solución, de la presencia de enlaces complejos y de la concentración del elemento o compuesto en el DAM. Por ejemplo, el arsénico y el plomo son adsorbidos con eficiencia a valores de pH ácido, mientras que el Zn, Cd y Ni se adsorben a valores de pH casi neutro. La adsorción es selectiva y la composición química del agua cambia conforme aumenta el pH. Los iones se eliminan de la solución mediante este proceso y se acumula sedimento rico en metales (Lottermoser, 2007).

Es posible citar tres propiedades principales de los materiales sorbentes, estos son los siguientes (Langmuir, 1997).

- **Tamaño de partícula y área de superficie.** Las partículas de menos de $1\mu\text{m}$ de diámetro tienen un porcentaje significativo de sus átomos en las superficies de las partículas; en tales tamaños e incluso mas pequeños tienen propiedades superficiales importantes. Dichas propiedades tienen al menos tres consecuencias de interés.
 - 1) Causan un aumento importante en las solubilidades de las particula pequeñas.
 - 2) Las partículas de tamaño coloidal pueden permanecer en suspensión estable y ser transportadas por aguas naturales e incluso por aguas subterráneas
 - 3) Tales partículas generalmente tienen una carga superficial que se relaciona con su comportamiento coloidal, pero también las hace posibles medios de absorción para las especies disueltas en el agua.
- **Carga y densidad de la superficie.** La importancia de las propiedades de sorción de un peso dado del material expuesto a la solución aumenta en proporción a la superficie de dicho material y a su densidad de carga superficial.
- **Capacidad e intercambio de cationes de algunos materiales.** La capacidad de intercambio catiónico para ciertos minerales estará en total dependencia del pH del medio. Los valores para la capacidad de intercambio catiónico reflejan las contribuciones variables de materia orgánica, materiales arcillosos y oxhídridos de Fe y Mn.

La estabilidad de estos coloides está influenciada por una variedad de cambios físicos, químicos y biológicos en la solución; sobre tales cambios, los coloides se agregarán en partículas más grandes (*floculación*) y ocurren como partículas suspendidas en el agua.

Los coloides ricos en hierro y aluminio y las partículas en suspensión son especialmente comunes en el DAM (Lottermoser, 2007).

III.3.3.1 Metales en hidróxidos de hierro

En las aguas ácidas generalmente precipitan hidróxidos, oxhidróxidos u oxhidrosulfatos de hierro que colectivamente presentan una coloración ocre. Los sólidos de hierro comúnmente aparecen como manchas de colores brillantes de color amarillo rojizo o pardo amarillento.

Los precipitados de hierro consisten en una variedad de hidróxidos de Fe^{3+} , poco cristalinos y/o cristalinos, oxihidróxidos y minerales de oxhidrosulfatos, como la jarosita, $(KFe_3^{3+}(SO_4)_2(OH)_6)$, ferrihidrita, $((Fe^{3+})_{4.5}(OH,O)_{12})$, y shwertmannita, $((Fe^{3+})_{16}O_{16}(OH)_{9.6}(SO_4)_{3.2} \cdot 10H_2O)$, por citar los más comunes. La goethita ($FeO(OH)$) por su parte puede formarse en condiciones casi neutras, o cuando las soluciones con un $pH < 4$ y sulfato < 1000 [mg/L], se neutralizan con aguas ricas en carbonato (Lottermoser, 2007).

La formación de minerales secundarios de hierro también afecta el comportamiento de otros elementos. Los minerales de hierro recién precipitados tienen un tamaño de partícula muy fino y una gran área superficial que favorece la adsorción de metales (Younger et al; 2002). Además, la coprecipitación de metales ocurre con la formación de los sólidos secundarios.

Como resultado, los minerales de hidróxidos, oxhidróxidos y oxhidrosulfatos de hierro pueden contener además del hierro y azufre, una serie de otros elementos como Al, Cr, Co, Cu, Pb, Mn, Ni, Sc, U, Y, y Zn, debido a procesos de coprecipitación y adsorción. En particular, el arsénico se adsorbe fácilmente y se incorpora a los minerales de hierro precipitados. Estas partículas suspendidas ricas en metales y los otros materiales coloidales se pueden depositar en los sedimentos de las corrientes, o transportarse más allá en las aguas subterráneas y superficiales (Lottermoser, 2007).

III.3.3.2 Metales en hidróxidos de aluminio

Las altas concentraciones de aluminio y silicio en el DAM se derivan del intemperismo de minerales de aluminosilicato, como las arcillas; o de la disolución de minerales secundarios como la alunita ($KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$). El aluminio es menos soluble a un pH de entre 5.7 y 6.2, por encima y por debajo de este rango, el aluminio puede estar en forma soluble (Lottermoser, 2007).

El aluminio disuelto se encuentra en un solo estado de oxidación como Al^{3+} y puede combinarse con iones orgánicos e inorgánicos; estando presente en aguas de mina de distintas formas, como Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$ y $\text{Al}(\text{SO}_4)^{2-}$.

El aluminio es similar al Fe^{3+} en su tendencia a precipitar como hidróxidos, oxihidróxidos y oxihidroxisulfatos en aguas que han aumentado su pH desde condiciones ácidas hasta casi neutras. Estas fases precipitadas son sustancias coloidales predominantemente amorfas. Si bien un cambio en las condiciones de pH más neutro da como resultado la precipitación de hidróxidos de aluminio, la formación de hidróxidos de aluminio como la gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$) promueve la generación de acidez en el medio. De igual forma que en el caso del hierro, la floculación y la precipitación del aluminio disuelto agregará material coloidal y en suspensión a la columna de agua, causando una mayor turbidez. Así mismo el tamaño de partícula muy fino (coloides) favorece mecanismos de sorción de metales (Appelo y Postma, 1994).

El Al^{3+} , K^+ y Na^+ provienen de los iones disueltos de la descomposición de feldespatos alcalinos, plagioclasas, biotita y moscovita. Las fases de tipo jarosita son una fuente de almacenamiento temporal para la acidez, para sulfatos, hierro, aluminio, álcalis y metales, los cuales a su vez pueden sufrir una redisolución si el medio presenta un ambiente fuertemente ácido (Lottermoser, 2007).

III.3.3.3 Metales en arcillas

Las arcillas y micas son silicatos de aluminio complejos hidratados. Estructuralmente se llaman filosilicatos; estos son estructuras laminares continuas, que comprenden un apilamiento de capas de cationes coordinados en grupos de O^{2-} y/o OH^- . Las capas pueden estar separadas por cationes adsorbidos o relativamente fijados, o bien por moléculas de agua (Langmuir, 1997).

Las unidades básicas de coordinación para los minerales de arcilla son tetraedros y octaedros con oxígenos formando esquinas, y un catión que reside en el centro (ver Fig. M.T.2). En la coordinación tetraédrica, el catión central está rodeado por cuatro oxígenos, mientras que en la coordinación octaédrica está rodeado por seis. Los oxígenos en las unidades de coordinación se conciben como esferas con radios de aproximadamente 1.4 Å que deberían tocarse entre sí; por lo tanto, la configuración tetraédrica contiene los iones metálicos más pequeños, como Si^{4+} o Al^{3+} , y la configuración octaédrica los más grandes, como el Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} y Mn^{2+} . Incluso aun, iones metálicos más grandes como el Ca^{2+} , Na^{2+} y K^{2+} tienen poliedros de coordinación todavía más grandes (Appelo y Postma, 1994).

Dentro de los minerales de arcilla, tetraedros y octaedros forman capas que comparten oxígenos entre sí. La forma de apilar estas capas determinará el tipo de arcilla que resulte (Appelo y Postma, 1994; Langmuir, 1997).

➤ Grupo de la Caolinita y otros filosilicatos de dos capas.

La caolinita, un importante mineral de arcilla, está constituido por una capa octaédrica del tipo gibbsita $[Al(OH)_3]$, y una capa tetraédrica Si^{4+} , con O^{2-} en los vértices de los tetraedros del sílice reemplazando los grupos de OH^- de la capa octaédrica, y compartidos entre las dos capas. La caolinita es un mineral relativamente puro, con una formula siempre cercana a la estequiométrica $[Al_2Si_2O_5(OH)_4]$.

➤ **Filosilcatos de tres capas.**

Los filosilcatos de tres capas incluyen talco $[Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2]$ y pirofilita $[Al_2Si_4O_{10}(OH)_2]$, illita $[(K_{1.5-1.0}Al_4(Al_{1.5-1.0}Si_{6.5-7.0})O_{20}(OH)_4)]$ y las arcillas del grupo de las esmecitas $[(Na, Ca_{0.5})_{0.7}(Mg, Fe, Al)_4(Al, Si)_8O_2(OH)_4]$, diversas arcillas de capas mixtas, vermiculita $[Mg_{0.7}(Mg, Fe, Al)_6(Si, Al)_8O_{20}(OH)_4 \cdot 8H_2O]$ y las micas (moscovita $[KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2]$, flogopita $[KMg_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2]$ y biotita $[K(Mg, Fe)_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2]$).

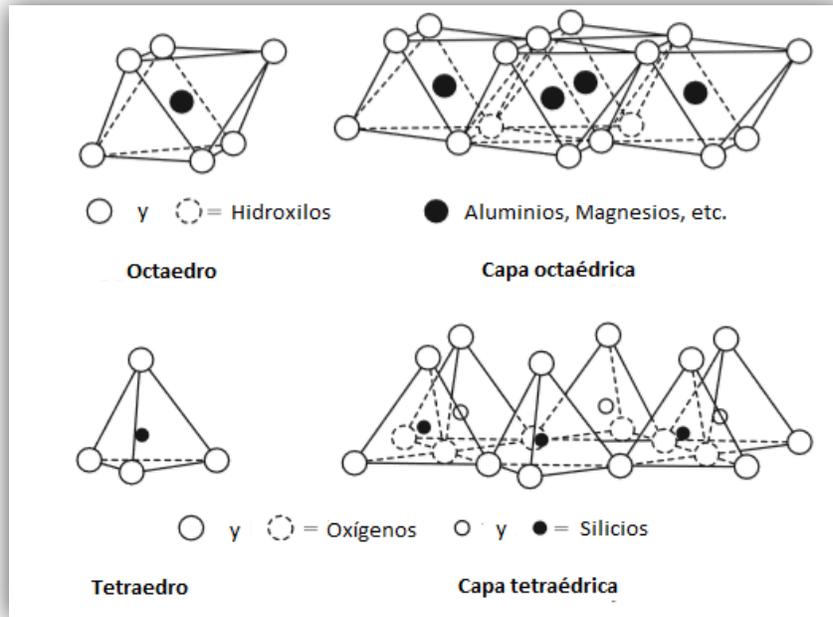


Fig. M.T.2 Perspectiva de tetraedros y octaedros como unidades de coordinación, (Appelo y Postma, 1994).

Los minerales de arcilla pueden tener un déficit de carga positiva, debido a las sustituciones de cationes en la estructura del cristal; por ejemplo la sustitución de Si^{4+} a Al^{3+} reduce la carga por uno en una estructura que de otro modo no sería afectada.

La química de las aguas se ve afectada por la presencia de arcillas. Esto en parte debido al pequeño tamaño de partícula, que generalmente es $< 1 \mu m$ de diámetro. Debido a ello los minerales de arcilla tienen gran proporción de área superficial y por ende sus reacciones con las aguas son relativamente rápidas. Las reacciones importantes que involucran a las

arcillas incluyen una tendencia a reaccionar e intentar equilibrar el medio; adsorción, especialmente de cationes, debido a la carga superficial negativa relativamente alta de las mismas; y su comportamiento coloidal que les proporciona transporte e interacción con diferentes puntos del medio.

Una de las propiedades más importantes de los minerales de arcilla es su capacidad de neutralizar la acidez del DAM. Aunque las reacciones de neutralización de las arcillas son más lentas en comparación con las que intervienen los carbonatos, son lo suficientemente rápidas como para considerarlas importantes, particularmente en sistemas con mucha acidez. La alcalinidad y la capacidad de neutralización de las arcillas en revestimientos y suelos es generalmente más importante que la de pequeñas cantidades de carbonatos asociados. Un porcentaje de carbonatos se disuelve rápidamente por una caída en el pH por debajo de aproximadamente 4.5, mientras que las arcillas proporcionan una resistencia a una disminución adicional de los valores de pH (Langmuir, 1997).

La Fig M.T.3 muestra las curvas de titulación de carbonatos y arcillas en un estudio por lotes de laboratorio en el que se añadió una solución de residuos a pH 1.2 con una acidez total de 0.35 eq/L (Langmuir y Nordstrom, 1995). Se aprecia que los carbonatos proporcionan una capacidad de neutralización limitada por encima de pH 4.5, mientras que las arcillas ofrecen aproximadamente cinco veces más resistencia a una nueva caída de pH de 4.5 a 2. Las rocas eran principalmente arcillas calcáreas, donde la roca A corresponde a un 66% de arcilla y 9% de calcita; y la roca B en un 65% de arcillas y un 2.4% de calcita.

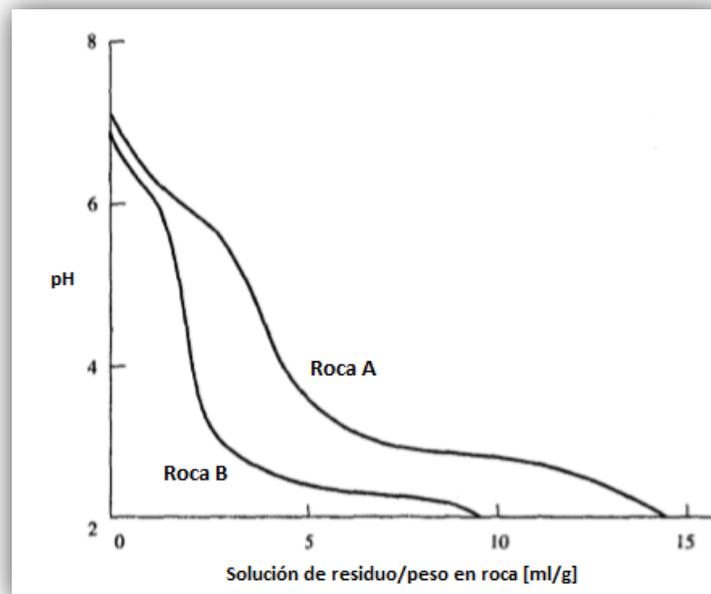


Fig. M.T.3 Valoración de pastas ligeramente trituradas de roca A y B con solución de residuos ácidos, (Langmuir y Nordstrom, 1995).

IV. METODOLOGÍA

IV.1 Preparación de la roca madre

IV.1.1 Objetivo

Triturar y clasificar roca caliza para posteriormente atacarla con ácido clorhídrico y así consumir los carbonatos y promover la alteración de los silicoaluminatos para formar arcillas.

IV.1.2 Procedimiento

Se inició seleccionando roca caliza que había sido empleada en estudios previos (Cervantes, 2014; Salvador, 2016); después se trituró manualmente hasta completar 1200 [g] de la misma, a una granulometría de $-20\# +80\#$ (0.841 – 0.177 [mm]); tamaño de partícula seleccionada en función de la superficie de contacto. Después de la trituración se hizo una clasificación granulométrica con las mallas 20, 40, 80 y 100 (0.841, 0.400, 0.177 y 0.149 [mm] respectivamente) con la finalidad de estimar la distribución de tamaño de la misma.

La cantidad de roca que no cumplió con dicha especificación se identificó, peso y se almacenó como material testigo (Fig. M.1 y Fig. M.2). Al completar la cantidad requerida de roca (1200 [g]) a las mallas establecidas, ésta igualmente se identificó y se almacenó para su posterior tratamiento.

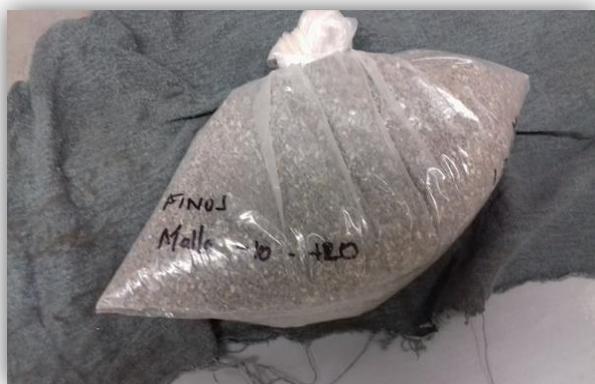


Fig. M.1 Roca testigo.



Fig. M.2 Roca testigo.

IV.2 Ataque químico y obtención de las arcillas

IV.2.1 Objetivo

Destruir la presencia de carbonatos presentes en la roca caliza y provocar el intemperismo de los filosilicatos.

Recuperar el mineral gastado producto del ataque químico, seco y limpio.

IV.2.2 Procedimiento

Al contar con la cantidad de roca a la granulometría deseada, ésta fue sometida a un ataque químico con ácido clorhídrico (HCl) 10 N, con el que se esperaba eliminar en su totalidad la presencia de minerales carbonosos (calcita). Para esta causa, se emplearon vasos de precipitados donde se colocaba la roca, mientras se hacían adiciones de ácido manteniéndolo en agitación para promover la reacción entre los carbonatos y la solución ácida; cuando se observaba que se detenía la efervescencia, se consideraba agotado el carbonato y se retiraba la solución a un bote para su almacenamiento.

Se dejó pasar un lapso de 2 días la solución con la roca gastada, para promover el intemperismo de los filosilicatos, ya que la velocidad de reacción entre estos y el medio ácido es en comparación con los carbonatos, más lenta (Lottermoser, 2007).

El mineral gastado de la solución se recuperó mediante decantación, este se lavó tres veces con agua desionizada y de igual forma se dejó decantar para recuperar la mayor cantidad posible de sedimento, el cual se introdujo al horno a una temperatura de 30° durante dos días, promoviendo una desecación lenta y progresiva que lograra eliminar el agua presente en los pequeños tamaños de partícula.



Fig. M.3 Decantación de la solución ácida.

IV.3 Caracterización granulométrica de las arcillas

IV.3.1 Objetivo

Estimar la distribución del tamaño de partícula de las arcillas.

IV.3.2 Procedimiento

Una vez seco el sedimento, éste se retiró del horno, se almacenó y pesó, obteniéndose 219.6 [g] de material limpio. Inmediatamente fue sometido a un análisis granulométrico con las mallas 100, 140, 200 y 325, (0.149, 0.105, 0.074 y 0.044 [mm] respectivamente) con la finalidad de estimar la distribución del tamaño de partícula de las arcillas.



Fig. M.4 Prueba de tamices.



Fig. M. 5 Distribución de tamaños de partícula.

IV.4 Preparación de disoluciones sintéticas

IV.4.1 Objetivo

Preparar disoluciones sintéticas a partir de reactivos (sales solubles) que simulen las concentraciones del DAM, (particularmente en el caso de estudio de la unidad minera Tizapa), para su uso posterior en las pruebas de agitación con las arcillas.

IV.4.2 Procedimiento

Paralelamente a las pruebas granulométricas se llevó a cabo la preparación de disoluciones sintéticas correspondientes a cada elemento traza (Cu, Zn, Cd y Mn) y una más con la mezcla de cada uno de los elementos estudiados. Lo anterior se logró mediante el uso de sales solubles de dichos elementos en forma de cloruros. Para lo cual, con base a las concentraciones promedio de dichos metales presentes en el DAM (véase Tabla M.1), se realizó un cálculo estequiométrico para determinar la cantidad necesaria de reactivo que se ajustase a dichos parámetros.

Tabla M.1 Concentración promedio de Cu, Zn, Cd y Mn en el DAM de Tizapa, (Cervantes, 2014).

Elemento estudiado	Cu	Zn	Cd	Mn
Concentración [mg/L]	22	412	8	62

Se prepararon disoluciones con dos concentraciones diferentes, la primera denominada concentración 1 (C1) con los mismos parámetros del DAM (véase Tabla M.1) y la segunda denominada concentración 2 (C2) con un aumento del doble en la concentración; esto con el propósito de evaluar la capacidad de las arcillas de remover elementos traza de la solución ante un aumento súbito en las concentraciones.

Tabla M.2 Parámetros cuantitativos empleados en la elaboración de las disoluciones sintéticas.

Concentración 1 (aforados a 500 ml)			
Solución	Sal metálica empleada	Concentración en DAM [mg/L]	Cantidad de sal requerida (teórico)
Cu	CuCl ₂ 2H ₂ O	22	0.0295 [g]
Cd	CdCl ₂ 2.5H ₂ O	8	0.0058 [g]
Zn	ZnCl ₂	400	0.4169 [g]
Mn	MnCl ₂ 2H ₂ O	65	0.1170 [g]
Concentración 2 (aforados a 500 ml)			
Solución	Sal metálica empleada	Concentración en DAM [mg/L]	Cantidad de sal requerida (teórico)
Cu	CuCl ₂ 2H ₂ O	22	0.0590 [g]
Cd	CdCl ₂ 2.5H ₂ O	8	0.0117 [g]
Zn	ZnCl ₂	400	0.8338 [g]
Mn	MnCl ₂ 2H ₂ O	65	0.2341 [g]

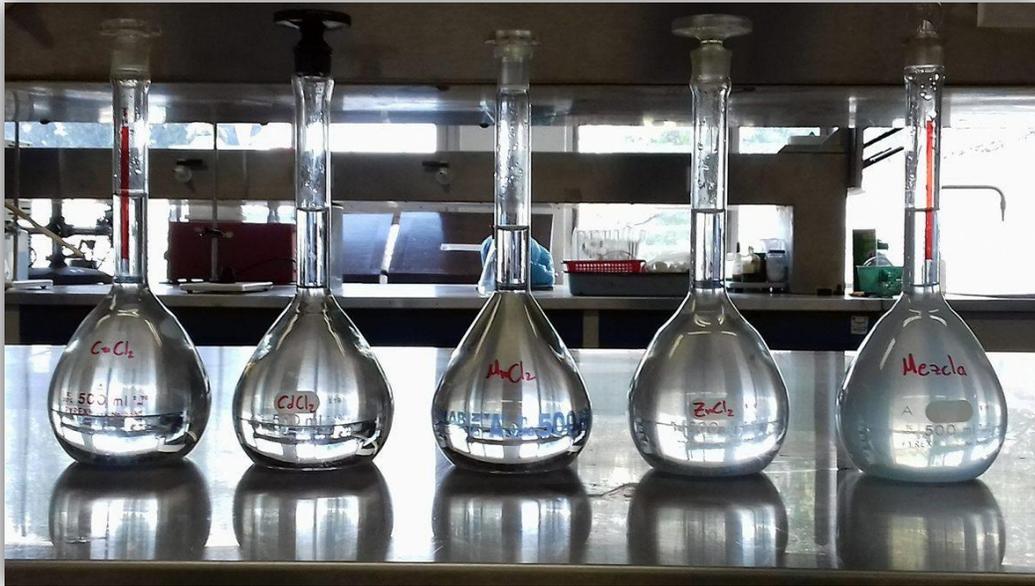


Fig.M.6 Soluciones sintéticas correspondientes a la concentración 2.

IV.5 Pruebas de agitación

IV.5.1 Objetivo

Mediante pruebas de agitación entre las arcillas y la disolución sintética, promover la adsorción de los metales solubles en las arcillas a diferentes valores de pH.

IV.5.2 Procedimiento

Las pruebas de agitación se realizaron en dos etapas, la primera de estas correspondió a la elaboración de los tres primeros lotes, donde se emplearon las disoluciones de Cu, Zn, Cd, Mn y las correspondientes a la mezcla de cada uno de los elementos en estudio (T1), todas estas correspondientes a la disolución C1.

La elaboración de los lotes consistió en ajustar el pH de cada una de las muestras a pH 3.3, 4.5 y 6.0, es decir para la realización del lote 1 se ajustó a pH 3.3 una muestra de 50 [mL] de cada una de las disoluciones en estudio (Cu, Zn, Cd, Mn, T1 y un duplicado de alguna de las muestras); este primer lote se identificó como *1X 3*, donde el número 1 indica que se trata del primer lote, X representa el elemento estudiado (Cu, Zn, Cd y Mn), y el número 3 que se refiere al pH ajustado, para este caso de 3.3. La misma mecánica se empleó para la elaboración de los lotes siguientes, con la variante en el pH en estudio y en la elección de la muestra a duplicar, pues para cada lote se eligieron muestras diferentes. El lote 2 corresponde al estudio de las muestras a pH 4.5 mientras que el lote 3 al estudio a pH 6.

La segunda etapa en estas pruebas consistió en emplear las disoluciones de la concentración 2, bajo la misma metodología de subdivisión por lotes en función del pH de la primera etapa. La nomenclatura se exhibe en la Tabla M.3.

Tabla M.3 Distribución las disoluciones sintéticas en función del pH deseado.

	pH 3.3	Clave de muestras
C1	Lote 1	1Cu 3, 1Cd 3, 1Cd 3-D, 1Mn 3, 1Zn 3, 1T 3
C2	Lote 4	2Cu 3, 2Cd 3, 2Mn 3, 2Zn 3, 2Zn 3-D, 2T 3
	pH 4.5	Clave de muestras
C1	Lote 2	1Cu 4, 1Cu 4-D, 1Cd 4, 1Mn 4, 1Zn 4, 1T 4
C2	Lote 5	2Cu 4, 2Cd 4, 2Mn 4, 2Zn 4, 2T 4, 2T 4-D
	pH 6.0	Clave de muestras
C1	Lote 3	1Cu 6, 1Cd 6, 1Mn 6, 1Mn 6-D, 1Zn 6, 1T 6
C2	Lote 6	2Cu 6, 2Cd 6, 2Cd 6-D, 2Mn 6, 2Zn 6, 2T 6

Las disoluciones fueron ajustadas a los valores de pH correspondientes (3.3, 4.5 y 6.0); se midió el pH, la temperatura y el potencial de óxido-reducción (ORP) iniciales para después agregar a matraces de Erlenmeyer de 250 [mL], 2.5 [g] de arcillas y 50 [ml] de la disolución sintética correspondiente. Las pruebas de agitación se realizaron por lotes en un agitador orbital modelo SK-300 siguiendo el orden numérico; tuvieron una duración de 24 horas, con 200 rpm y una relación sólido-líquido de 1:20. Al término de cada etapa de agitación se volvió a realizar la medición del pH, la temperatura y el ORP.

Una vez concluidas las pruebas mecánicas de agitación y con ella la medición de los parámetros antes descritos, se procedió a separar la fase sólida de la disolución mediante filtración, utilizando una membrana de 0.2 μm . Todo lo anterior con la finalidad de realizar análisis de espectrometría de ICP a las soluciones y una fluorescencia de rayos X a los precipitados obtenidos.

IV.6 Recuperación de los sedimentos

IV.6.1 Objetivo

Obtener de las pruebas de agitación el sedimento para su posterior caracterización.

IV.6.2 Procedimiento

El sedimento obtenido del proceso de filtrado fue correctamente etiquetado e introducido al horno durante aproximadamente 2 días a una temperatura de 30°C para recuperar un material seco. Una vez fuera del horno estos se pesaron obteniéndose la siguiente información.

Tabla M.3 Pesos de los sedimentos de las pruebas de agitación.

Lote 1		Lote 4	
Clave de muestra	Peso [g]	Clave de muestra	Peso [g]
1Cu 3	2.1006	2Cu 3	1.8233
1Zn 3	2.2129	2Zn 3	2.0351
1Cd 3	2.2644	2Zn 3-D	2.1216
1Cd 3-D	2.2289	2Cd 3	2.0424
1Mn 3	2.2927	2Mn 3	2.0204
1T 3	2.0503	2T 3	2.0681
Lote 2		Lote 5	
Clave de muestra	Peso [g]	Clave de muestra	Peso [g]
1Cu 4	1.8400	2Cu 4	1.6846
1Cu 4-D	2.0365	2Zn 4	1.5953
1Zn 4	2.0936	2Cd 4	1.6617
1Cd 4	1.7751	2Mn 4	1.7732
1Mn 4	1.9962	2T 4	1.7404
1T 4	1.5632	2T 4-D	1.8579
Lote 3		Lote 6	
Clave de muestra	Peso [g]	Clave de muestra	Peso [g]
1Cu 6	2.2054	2Cu 6	1.9996
1Zn 6	2.1217	2Zn 6	1.9738
1Cd 6	2.0503	2Cd 6	1.8776
1Mn 6	2.0112	2Cd 6-D	2.0367
1Mn 6-D	2.2384	2Mn 6	1.7877
1T 6	2.1491	2T 6	2.1133

Así mismo estos fueron almacenados y etiquetados para posteriormente hacerles un análisis por Fluorescencia de Rayos X para determinar las concentraciones de elementos traza presentes en ellos.

Por su parte las disoluciones ácidas recuperadas igualmente fueron sometidas a análisis de laboratorio por el método de espectrometría de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente (ICP) para determinar la concentración de metales (Cu, Zn, Cd y Mn) aún presentes en éstas.

V. ANÁLISIS DE RESULTADOS

V.1 Caracterización granulométrica de las arcillas

La distribución de tamaños de los sedimentos obtenidos del ataque químico de la roca caliza se muestran en la Tabla A.R.1 y en la Fig. A.R.2, donde se observa una predominancia de tamaño de partícula en la malla +100. Se atribuye principalmente dicha distribución a la mecánica de la trituración y a la acción del intemperismo de los filosilicatos por la acción del ácido.

Las cualidades de sorción de las arcillas dependen de entre otros factores, del tamaño coloidal de las mismas, debido a la gran superficie de contacto y a su densidad de área específica.

Tabla A.R.1 Distribución del tamaño de partícula de las arcillas.

Tamaño [malla]	Tamaño [μm]	Peso [g]	Peso [%]	% Acumulado
+100	149	95.8	43.68	43.68
-100, +140	125 – 105	25.3	11.54	55.22
-140, +200	88 – 74	26.4	12.04	67.26
-200, +325	63 - 44	31.0	14.13	81.40
-325	37	40.8	18.60	100
	219.3	100		

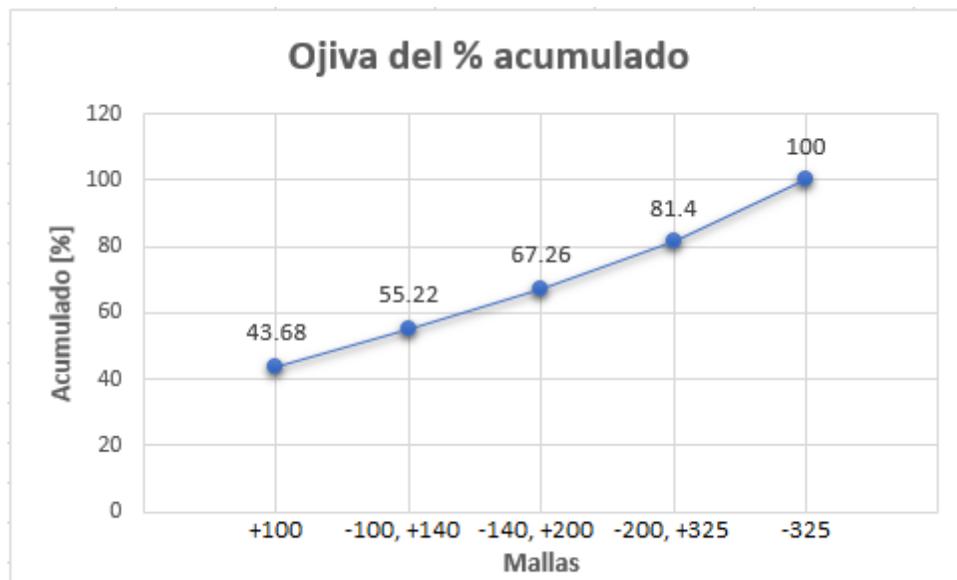


Fig. A.R.2 Ojiva del porcentaje acumulado en cada malla.

V. 2 Composición mineralógica inicial de las arcillas

Mediante una difracción de rayos X (DRX) se determinó la composición mineralógica de las fases cristalinas presentes en las arcillas. Los resultados se muestran en la Tabla A.R.2.

Tabla A.R.2 Fases cristalinas identificadas por DRX.

Clave de muestra	Fases minerales	Formula química
AR-1	Cuarzo	SiO_2
	Plagioclasas (albita)	$\text{Na}(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_8$
AR-2	Mica (illita)	$(\text{K},\text{H}_3\text{O})(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe})_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2,(\text{H}_2\text{O})]$
	Filosilicatos	$(\text{Na},\text{Ca})_{0.3}(\text{Al},\text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$
	Sodalita	$\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$

De igual forma se realizaron difractogramas correspondientes a cada muestra. En estos es posible observar el predominio de ciertas fases minerales dentro de las arcillas. Para el difractograma de la muestra AR-1 (Fig. A.R.3) el color verde corresponde al cuarzo, el rojo a la albita, el azul marino a la illita, y el color naranja para la sodalita. Mientras que para el difractograma de la muestra AR-2 (Fig. A.R.4) el color rojo corresponde al cuarzo, el azul marino a la illita, y el naranja a la albita.

En ambos casos es posible apreciar fases de silicatos alterados, como es el caso de la Illita, que propiamente ya es una arcilla; y de los filosilicatos de Na y Ca, que son alteraciones de plagioclasas (Albita). Asimismo, en estos resultados no se encuentran indicios de calcita, debido a que fue totalmente consumida por el ácido clorhídrico.

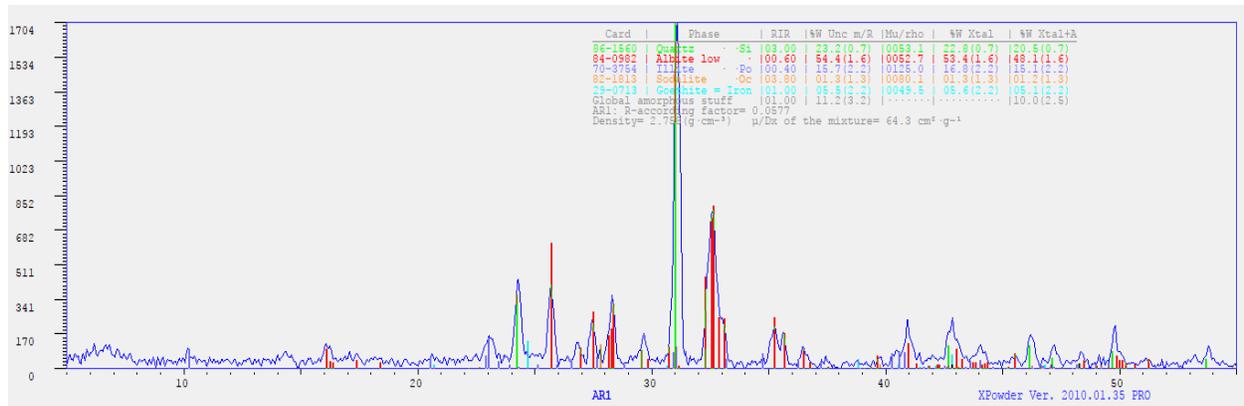


Fig. A.R.3 Difractograma de la muestra AR-1.

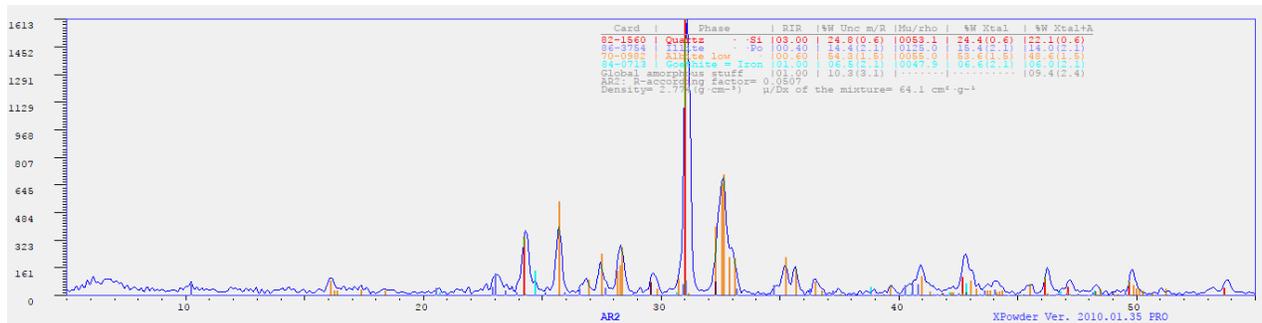


Fig. A.R.4 Difractograma de la muestra AR-2.

Tanto en la Fig. A.R.3 como en la Fig. A.R.4 se aprecia una notable presencia de cuarzo y albita, lo que se atribuye a que ambas especies mineralógicas presentan una fuerte resistencia al intemperismo; para este caso de estudio al ataque químico al que fue sometida la roca. Así mismo se compararon ambos resultados en una superposición de difractogramas (Fig. A.R.5) donde es posible observar una semejanza en cuanto a la predominancia y proporción de las fases mineralógicas presentes. El color rojo corresponde a los resultados de la muestra AR-1 y el azul a los de la muestra AR-2.

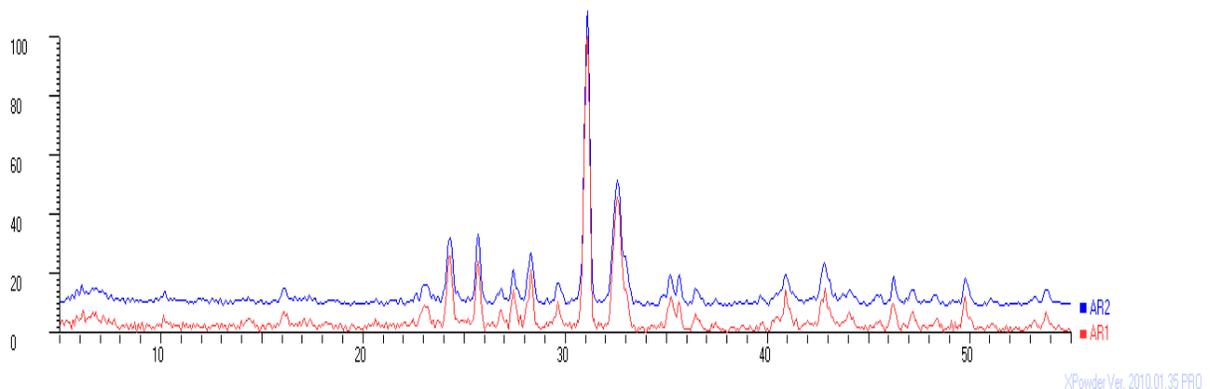


Fig. A.R.5 Comparación de las muestras AR-1 y AR-2.

V.3 Composición química inicial de las arcillas

Mediante una fluorescencia de rayos X (FRX) se determinó la concentración de elementos traza (Cu, Zn, Cd, Mn y Fe) presentes en las arcillas. Los resultados se exhiben en la Tabla A.R.3.

Tabla A.R.3 Concentración de elementos traza identificados por FRX.

Elemento	Cu	Zn	Cd	Mn	Fe
Límite de detección LD	35	25	60	85	100
Clave de muestra	[mg/kg]				[%]
AR-1	59.34	133.92	<LD	<LD	4.18
AR-2	59.45	156.22	<LD	<LD	4.85

Se determinó que las concentraciones de Cd y Mn están por debajo del límite de detección (LD), estos resultados se emplearán posteriormente como referencia para evaluar la adsorción de los elementos traza estudiados.

Se observa que hay presencia de Cu y Zn debido a que estos elementos regularmente se encuentran en la roca como una impureza. Generalmente es en el yacimiento y no en la roca encajonante donde hay una predominancia importante de éste. Por su parte la cantidad de Fe encontrado se atañe a que este elemento está presente en la constitución química de las micas, las cuales están presentes en la roca.

De acuerdo con lo reportado por Cervantes (2014) en los resultados de Fluorescencia de Rayos X, existe bastante similitud en cuanto a la proporción y concentración de elementos traza en sus muestras, (Cu, Zn, Cd, Mn) lo cual se debe a los motivos antes ya explicados.

V.4 Composición inicial de las disoluciones C1 y C2

La determinación de elementos traza por el método de espectrometría de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente (ICP) arrojó los datos que se muestran en la Tabla A.R.4, los cuales corresponden a la concentración de elementos traza (Cu, Zn, Cd, Mn) de las disoluciones madre con las que se llevó a cabo las pruebas de agitación.

Tabla A.R.4 Concentración original de los metales de estudio en las disoluciones sintéticas.

Disolución	Muestra	Concentración [mg/L]			
		Cu	Zn	Cd	Mn
C1	<i>CuCl2</i>	25.40			
	<i>ZnCl2</i>		412.60		
	<i>CdCl2</i>			14.05	
	<i>MnCl2</i>				58.70
	<i>T1</i>	17.70	413	13.67	69

C2	CuCl ₂	57.80			
	ZnCl ₂		945		
	CdCl ₂			32.23	
	MnCl ₂				159.70
	T2	55.20	1461.50	29.89	177.60

V.5 Pruebas de agitación

Los valores de pH, temperatura y potencial de óxido-reducción (ORP) se midieron antes y después de cada prueba de agitación para cada lote. La variación en el pH se muestra en la Tabla A.R.5. Es posible observar una caída del pH en todos los casos de estudio debido a mecanismos de adsorción de las arcillas, al estar interactuando éstas con las disoluciones sintéticas.

Tabla A.R.5 Parámetros de las disoluciones antes y después de la agitación.

Clave de muestra	Antes de la agitación			Después de la agitación		
	pH	T [°C]	ORP [mV]	pH	T [°C]	ORP [mV]
Lote 1						
1Cu 3	3.21	22.7	456	3.22	20.9	417
1Zn 3	3.26	22.8	452	3.27	21.0	410
1Cd 3	3.26	22.9	442	3.27	21.0	404
1Cd 3-D	3.34	22.8	442	3.29	21.0	406
1Mn 3	3.24	22.7	451	3.27	21.0	408
1T 3	3.31	22.9	452	3.29	21.1	416
Lote 2						
1Cu 4	4.48	23.4	248	3.54	21.3	331
1Cu 4-D	4.43	23.4	269	3.72	21.2	333
1Zn 4	4.46	23.5	211	3.65	21.3	313
1Cd 4	4.52	23.3	245	3.56	21.4	327
1Mn 4	4.46	24.2	250	3.74	21.5	325
1T 4	4.43	23.2	229	3.69	21.3	341
Lote 3						
1Cu 6	5.94	24.0	236	5.13	21.2	288
1Zn 6	6.00	23.5	135	5.09	20.7	273
1Cd 6	6.00	23.5	194	4.54	21.2	285
1Mn 6	6.00	23.8	215	4.67	21.1	282
1Mn 6-D	6.07	23.5	225	4.42	21.2	290
1T 6	5.99	23.6	187	5.23	21.1	291
Lote 4						
2Cu 3	3.30	22.2	451	3.27	21.4	407
2Zn 3	3.27	22.0	462	3.28	21.3	401
2Zn 3-D	3.31	22.0	466	3.28	21.3	398
2Cd 3	3.28	22.1	451	3.30	21.3	398
2Mn 3	3.31	22.0	456	3.29	21.3	400
2T 3	3.26	22.0	459	3.24	21.2	414
Lote 5						
2Cu 4	4.55	22.6	308	3.76	21.3	338
2Zn 4	4.48	23.0	240	3.70	21.3	328
2Cd 4	4.53	22.7	337	3.80	21.2	325

2Mn 4	4.55	22.4	317	3.74	21.3	351
2T 4	4.51	22.4	255	3.75	21.3	324
2T 4-D	4.52	22.3	263	3.66	21.2	331
Lote 6						
2Cu 6	6.01	22.5	275	4.89	21.0	310
2Zn 6	5.99	22.7	188	5.43	20.9	265
2Cd 6	6.01	22.5	246	4.39	21.0	320
2Cd 6-D	6.02	22.9	282	4.28	20.9	310
2Mn 6	6.00	22.3	235	4.53	21.0	286
2T 6	6.00	22.8	291	5.42	21.0	282

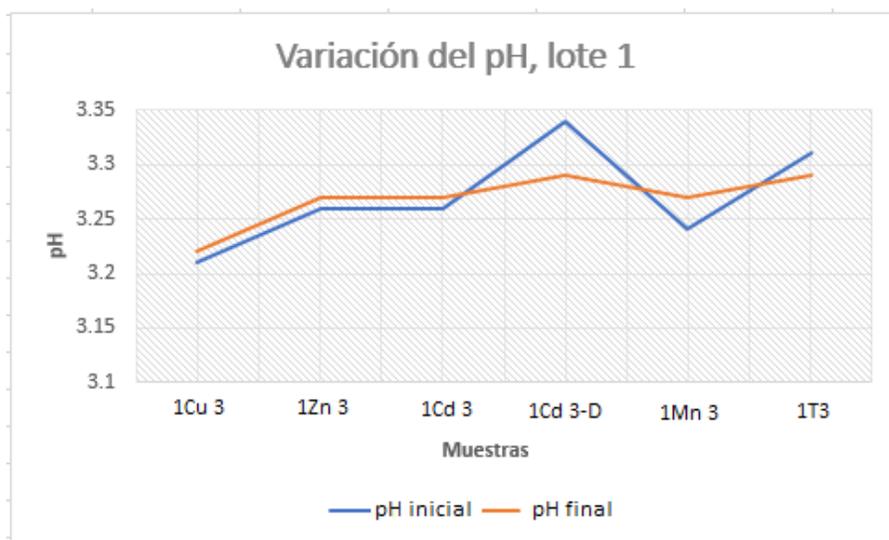


Fig. A.R.6 Variación del pH antes y después de las pruebas de agitación para el lote 1.

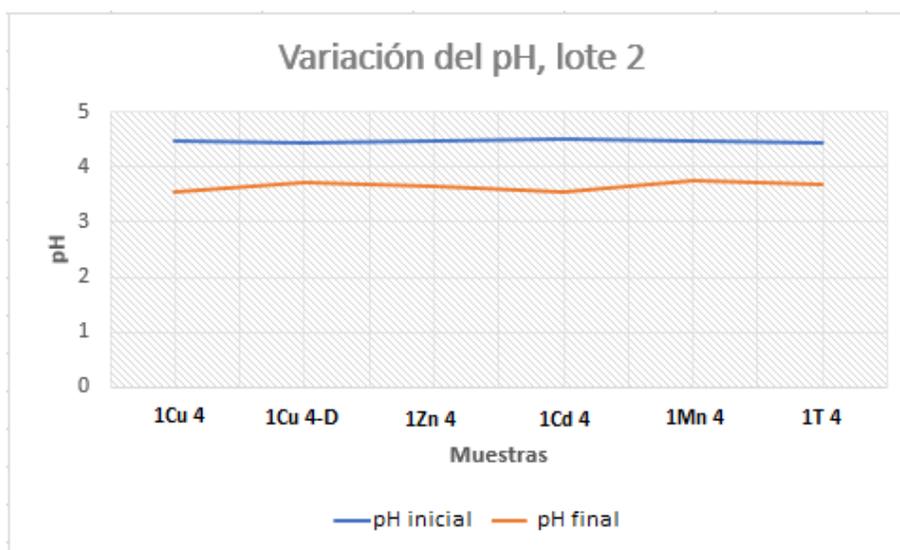


Fig. A.R.7 Variación del pH antes y después de las pruebas de agitación para el lote 2.

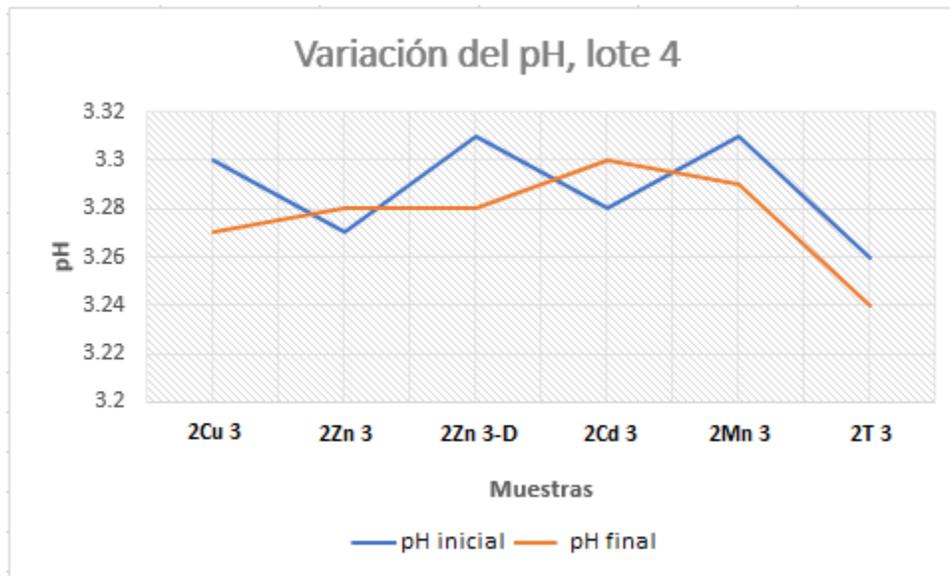


Fig. A.R.9 Variación del pH antes y después de las pruebas de agitación para el lote 4.

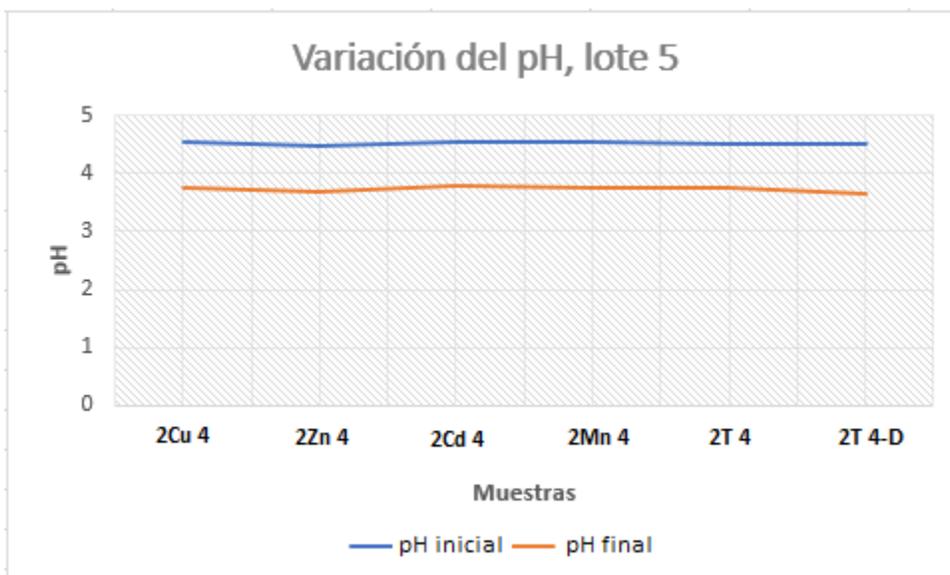


Fig. A.R.10 Variación del pH antes y después de las pruebas de agitación para el lote 5.

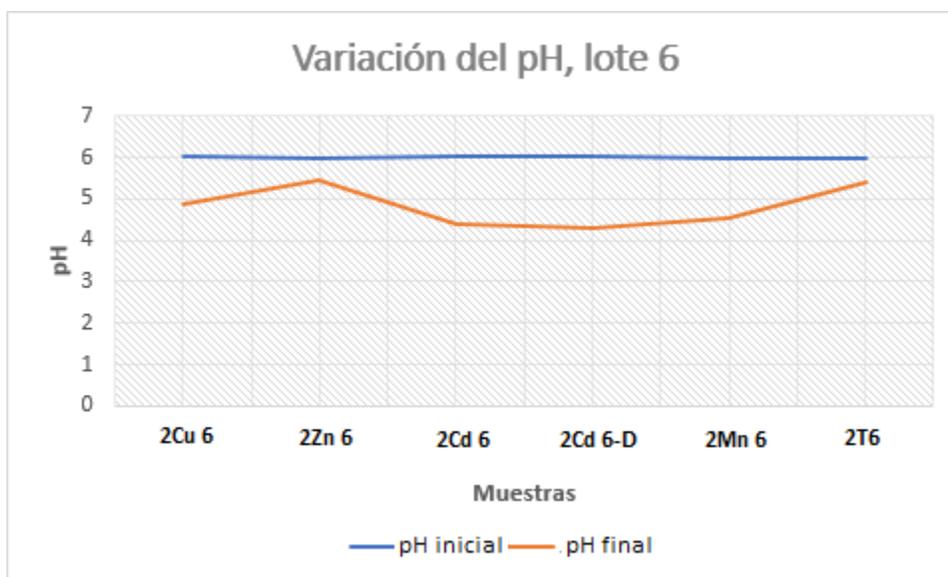


Fig. A.R.11 Variación del pH antes y después de las pruebas de agitación para el lote 6.

La caída en los valores del pH se asocia a la acidez remanente de los sedimentos durante el proceso de ataque químico con ácido, así como por la formación de ácido silícico generado durante la alteración de los aluminosilicatos (ver Ec. 3.2.3), tal como lo mencionan diversos autores (Appelo y Postma, 1994; Aduviere, 2006, Lottermoser, 2007).

La Tabla A.R.6 sintetiza la información de la tabla anterior, en ella se muestra el valor promedio del pH para cada lote. Es posible observar una relación entre la magnitud del pH y su caída después de la agitación. Además de existir un valor uniforme del pH después de las pruebas de agitación para todos los lotes; este fenómeno se puede relacionar con las propiedades químicas de las arcillas de tender a estabilizar y reaccionar con la composición química del medio en que se encuentren presentes (Langmuir, 1997).

Tabla A.R.6 Valor promedio del pH antes y después de la agitación.

Valores promedio	Antes de la agitación			Después de la agitación		
	pH	T [°C]	ORP [mV]	pH	T [°C]	ORP [mV]
Lote 1	3.27	22.8	449	3.26	21.0	410
Lote 2	4.46	23.5	242	3.65	21.3	328
Lote 3	6.00	23.7	199	4.85	21.1	285
Lote 4	3.29	22.1	458	3.28	21.3	403
Lote 5	4.52	22.3	287	3.74	21.3	333
Lote 6	6.00	22.6	253	4.82	20.1	296

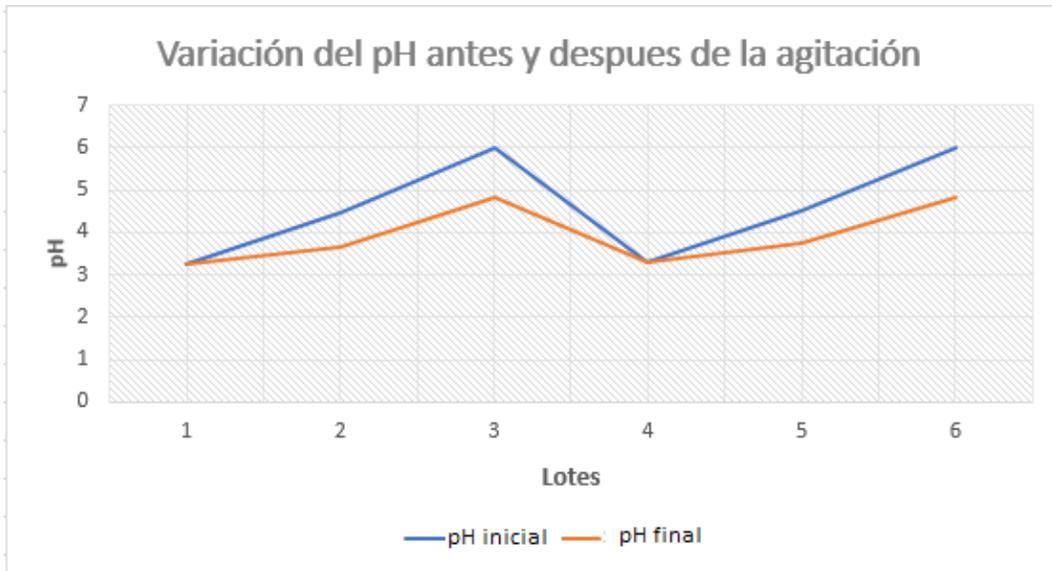


Fig. A.R.12 Valores promedio del pH para cada lote antes y después de la agitación.

En el gráfico de la figura A.R.12 se aprecia que para los lotes 1 y 4, (pH = 3) la variación en el valor del pH antes y después de las pruebas de agitación fue prácticamente nulo (0.01 unidades); para los lotes 2 y 5 (pH = 4.5) el pH bajo casi una unidad (0.81 y 0.78 respectivamente); mientras que para los lotes 3 y 6 (pH = 6.0) la caída del pH sobrepasó la unidad (1.15 y 1.18 respectivamente). Con base a estos resultados se puede suponer que existe la siguiente relación: a valores mayores del pH, mayor será la caída en el mismo después de un proceso de agitación con las arcillas.

V.6 Concentración de elementos traza en las disoluciones

Mediante ICP (Espectrometría de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente) se determinó la concentración de Cu, Zn, Cd y Mn presentes en las disoluciones después de las pruebas de agitación, los resultados se muestran en las siguientes tablas.

Tabla A.R.7 Concentración de metales en la disolución C1 después de la agitación.

Solución	Elemento en estudio	pH	Clave de muestra	Concentración inicial [mg/L]	Concentración final [mg/L]
C1	Cu	3.3	1Cu 3	25.40	21.50
		4.5	1Cu 4		18.55
		6.0	1Cu 6		2.73
	Zn	3.3	1Zn 3	412.60	370.00
		4.5	1Zn 4		357.60
		6.0	1Zn 6		337.60
	Cd	3.3	1Cd 3	14.05	12.01
		4.5	1Cd 4		11.40
		6.0	1Cd 6		11.13
	Mn	3.3	1Mn 3	58.70	54.90
		4.5	1Mn 4		49.10
		6.0	1Mn 6		49.05

La Tabla A.R.7 muestra los resultados de los análisis para las muestras correspondientes a la disolución C1, la Tabla A.R.8 los resultados para las muestras de la disolución C2, y la Tabla A.R.9 los propios para las muestras que corresponden a la mezcla de metales (Cu, Zn, Cd y Mn) tanto en C1 como en C2.

Tabla A.R.8 Concentración de metales en la disolución C2 después de la agitación.

Solución	Elemento en estudio	pH	Clave de muestra	Concentración inicial [mg/L]	Concentración final [mg/L]
C2	Cu	3.3	2Cu 3	57.80	45.40
		4.5	2Cu 4		39.80
		6.0	2Cu 6		19.70
	Zn	3.3	2Zn 3	945.00	917.70
		4.5	2Zn 4		911.20
		6.0	2Zn 6		805.40
	Cd	3.3	2Cd 3	32.23	26.60
		4.5	2Cd 4		25.97
		6.0	2Cd 6		24.85
	Mn	3.3	2Mn 3	159.70	145.40
		4.5	2Mn 4		141.80
		6.0	2Mn 6		128.60

Para todos los casos de estudio de la Tabla A.R.7, A.R.8 y de la Tabla A.R.9 se aprecia con claridad una disminución de la concentración a partir de la concentración inicial de cada metal al aumentar el pH. Por lo tanto, se puede inferir que existe una relación entre el valor del pH y el porcentaje de adsorción de metales traza en el sedimento; es decir a un mayor valor de pH mayor será la remoción o la adsorción de elementos traza en las arcillas.

Tabla A.R.9 Concentración de metales en las muestras T1 y T2 después de la agitación.

Solución	Elemento en estudio	pH	Clave de muestra	Concentración inicial [mg/L]	Concentración final [mg/L]
C1- T1	Cu	3.3	1T 3	17.70	16.01
		4.5	1T 4		14.41
		6.0	1T 6		2.72
	Zn	3.3	1T 3	413.00	369.00
		4.5	1T 4		342.60
		6.0	1T 6		333.00
	Cd	3.3	1T 3	13.67	12.20
		4.5	1T 4		11.95
		6.0	1T 6		11.43
	Mn	3.3	1T 3	69.00	63.80
		4.5	1T 4		59.40
		6.0	1T 6		61.80
	Cu	3.3	2T 3	55.20	50.40
		4.5	2T 4		45.80

C2- T2	Zn	6.0	2T 6	1461.50	10.37
		3.3	2T 3		992.80
		4.5	2T 4		986.50
		6.0	2T 6		895.40
	Cd	3.3	1T 3	29.89	27.48
		4.5	1T 4		27.04
		6.0	2T 3		25.94
	Mn	3.3	2T 3	177.60	164.20
		4.5	2T 4		163.70
		6.0	2T 6		155.60

Los siguientes gráficos evidencian la disminución de la concentración de todos los elementos en estudio (Cu, Zn, Cd y Mn) tanto en las disoluciones donde se analiza el comportamiento de cada uno de estos por separado, como en las muestras que corresponden a la mezcla de todos ellos (C1-T1, C2-T2).

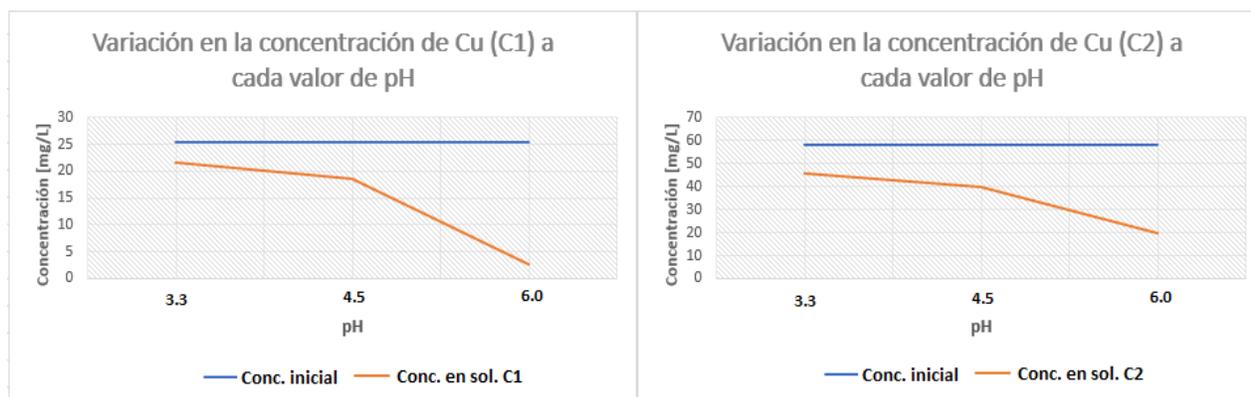


Fig. A.R.13 Variación de la concentración de Cu en las disoluciones C1 y C2 a cada pH.

La Fig. A.R.13 muestra la caída de la concentración de Cu en las disoluciones después de las pruebas de agitación. Es posible observar que al aumentar el valor del pH disminuye la concentración en la solución, lo cual indica que el sedimento está adsorbiendo parte del Cu disuelto. El caso más significativo lo ilustra el estudio de cobre, pues para el Zn (Fig. A.R.14), Cd (Fig. A.R.15) y Mn (Fig. A.R.16) la disminución en la concentración de dichos metales es muy pequeña al aumentar el pH.

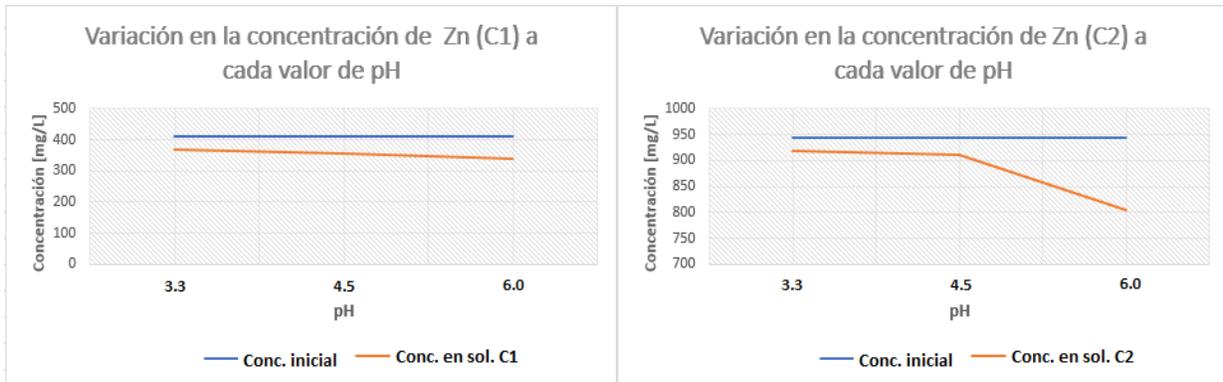


Fig. A.R.14 Variación de la concentración de Zn en las disoluciones C1 y C2 a cada valor de pH.

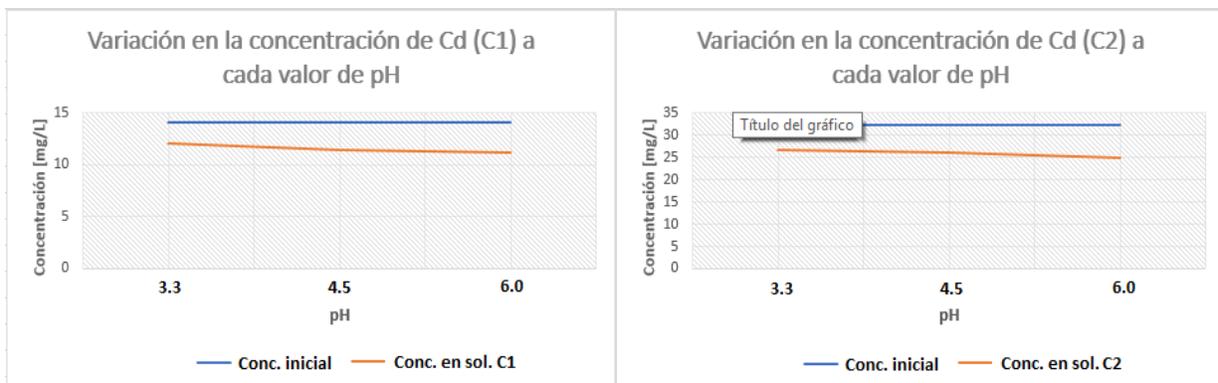


Fig. A.R.15 Variación de la concentración de Cd en las disoluciones C1 y C2 a cada valor de pH.

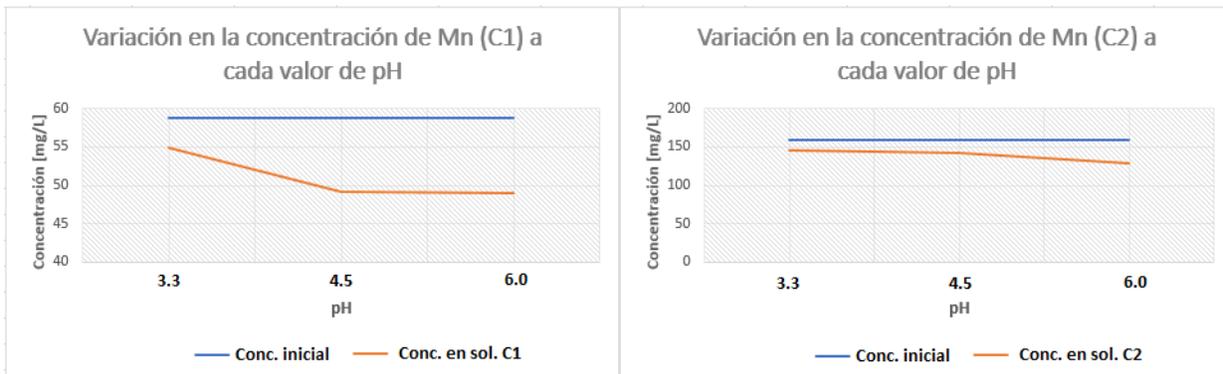


Fig. A.R.16 Variación de la concentración de Mn en las disoluciones C1 y C2 a cada pH.

Para el caso de las disoluciones clasificadas como T1 y T2, que comprenden una mezcla de todos los metales de estudio (*Cu*, *Zn*, *Cd* y *Mn*) la disminución en la concentración de todos ellos se asemeja bastante a los resultados de cada uno de ellos por separado. Esto indica al menos tres puntos importantes; primero, no existe una marcada competencia entre los cationes por adsorberse en la superficie de las arcillas a pH bajos, ya que el porcentaje de adsorción es bastante similar al obtenido en las pruebas individuales; segundo, tanto en las soluciones T1 y T2 como en el caso de estudio aislado, el *Cu* es el metal más absorbido

por las arcillas; y tercero, la variación entre C1 y C2 es relativamente proporcional, al igual que para las disoluciones T1 y T2.

La Figura A.R.17 muestra el comportamiento de las muestras correspondientes a C1-T1, mientras que la Fig. A.R.18 el propio de las muestras T2-C2. En estas se aprecia que el metal con mayor descenso en cuanto a la concentración, respecto de la concentración original es el Cu al estar interactuando con otros metales. De acuerdo con el estudio reportado por Prashant et al (2005) se encontró que a pH_{50} (pH donde ocurre el 50% de adsorción) el metal más absorbido es el Cu, seguido del Zn, Pb y Cd para sistemas de estudio de un solo elemento, mientras que para sistemas de elementos múltiples el Pb es el que mayor se absorbe seguido del Cu, Zn y Cd. Dichos resultados son similares a los expuestos en este capítulo, lo cual indica que el Cu es el metal que más fácilmente es absorbido por arcillas seguido del Zn y Cd.

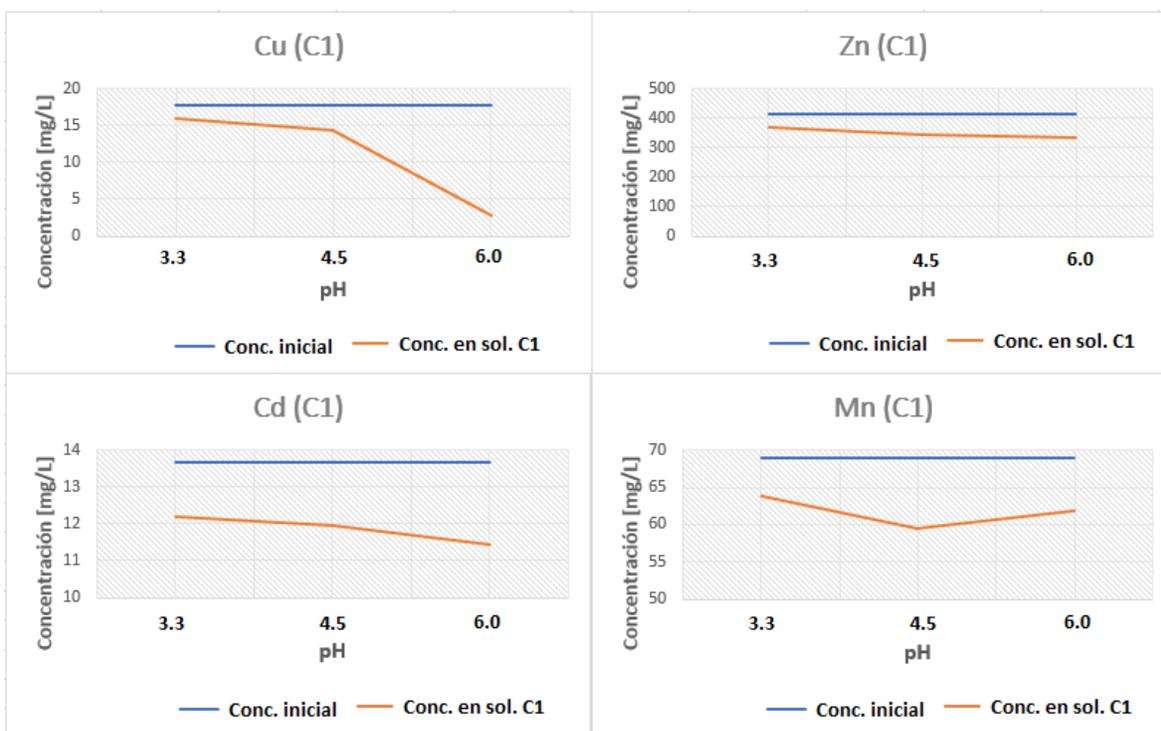


Fig. A.R.17 Variación de la concentración de metales en la muestra T1 de la disolución C1.

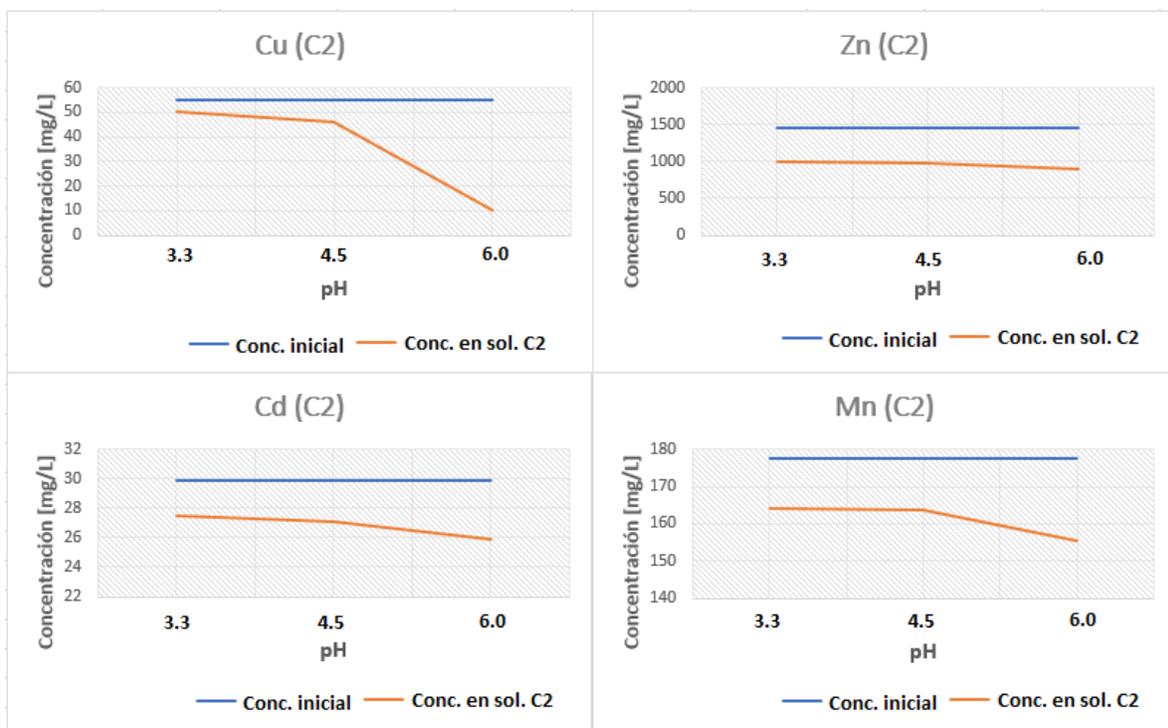


Fig. A.R.18 Variación de la concentración de metales en la muestra T2 de la solución C2.

Con base en la concentración original de los metales de estudio en las disoluciones C1 y C2, (ver Tabla A.R.4) es posible determinar el porcentaje de remoción de cada elemento por parte de las arcillas al variar el pH, tanto para la solución C1 como para C2. Los resultados se muestran en la Tabla A.R.10 y A.R.11.

Tabla A.R.10 Porcentaje de cada metal removido de las disoluciones después de la agitación.

Disolución	Elemento en estudio	pH	% de metal en solución después de la agitación	% de metal en sedimento después de la agitación
C1	Cu	3.3	84.64	15.36
		4.5	73.03	26.97
		6.0	10.75	89.25
	Zn	3.3	89.68	10.31
		4.5	86.67	13.33
		6.0	81.82	18.18
	Cd	3.3	85.48	14.52
		4.5	81.14	18.86
		6.0	79.22	20.78
	Mn	3.3	93.52	6.48
		4.5	83.65	16.35
		6.0	83.56	16.44
	Cu	3.3	78.55	21.45
		4.5	68.86	31.14
		6.0	34.08	65.92
		3.3	97.11	2.89

C2	Zn	4.5	96.42	3.577
		6.0	85.22	14.78
		3.3	82.53	17.47
	Cd	4.5	80.58	19.42
		6.0	77.10	22.9
		3.3	91.05	8.95
	Mn	4.5	88.80	11.20
		6.0	80.52	19.48

De acuerdo con la tabla anterior, el cobre es el metal que presenta un mayor porcentaje de adsorción, tanto en la disolución C1 como en C2, para el primer caso el porcentaje retenido por las arcillas es del 15.36% a un pH de 3.3; de 26.97% a un pH de 4.5 y aumenta hasta el 89.25% a un pH igual a 6. Para C2 las cifras siguen la misma tendencia de aumento en el porcentaje de metal adsorbido por el sedimento en proporción al aumento del pH.

El porcentaje de Zn adsorbido por las arcillas es de 10.325% a un pH igual a 3.3, de 13.331% a pH 4.5 y de 18.177% a pH igual a 6; para el caso de las disoluciones correspondientes a C1. En C2 la remoción de Zn de la disolución presenta una tendencia interesante; a pH 3.3 la remoción del metal es del 2.89%, a pH 4.5 del 3.58%, y aumenta súbitamente hasta 14.78% a pH 6.0. El cadmio por su parte queda retenido en el sedimento en un 14.52% a pH 3.3, en un 18.862% a pH 4.5 y finalmente en un 20.783% a pH 6.0. Para el caso de C2 el comportamiento sigue una tendencia similar, ya que a pH 3.3 se retiene el 17.47%, a pH 4.5 el 19.423% y en pH igual a 6 se retiene el 22.9%.

El Mn aumenta el porcentaje de retención en C1, de estar a pH 3.3 con un 6.48% para pasar a 16.35% a pH 4.5. De pH 4.5 a 6.0 la diferencia de unidades en cuanto al porcentaje de metal adsorbido es solo del 0.09, es decir no existe gran diferencia en cuanto a la remoción de Mn al variar el pH. Sin embargo, para el caso de las disoluciones correspondientes a la concentración 2 la tendencia en cuanto al porcentaje de adsorción al aumentar el pH es gradual, ya que a pH 3.3 se retiene el 8.95% del metal, que aumenta a 11.20% a pH 4.5 y finalmente hasta 19.48% a pH igual a 6.

Tabla A.R.11 *Porcentaje de cada metal removido de las disoluciones T1 y T2 después de la agitación.*

Disolución	Elemento en estudio	pH	% de metal en solución después de la agitación	% de metal en sedimento después de la agitación
C1-T1	Cu	3.3	90.45	9.55
		4.5	81.41	18.59
		6.0	15.36	84.64
	Zn	3.3	89.35	10.65
		4.5	82.80	17.2
		6.0	80.63	19.37
	Cd	3.3	89.25	10.75
		4.5	87.42	12.58
		6.0	83.61	16.39

	Mn	3.3	92.46	7.54
		4.5	61.88	38.12
		6.0	89.56	10.44
C2-T2	Cu	3.3	91.30	8.7
		4.5	82.97	17.03
		6.0	18.37	81.27
	Zn	3.3	67.93	32.07
		4.5	67.45	32.55
		6.0	61.27	38.72
	Cd	3.3	91.94	8.06
		4.5	90.47	9.53
		6.0	86.78	13.22
	Mn	3.3	92.45	7.55
		4.5	92.17	7.82
		6.0	87.61	12.39

Las disoluciones correspondientes a la mezcla de los metales en estudio (T1 y T2) siguen una tendencia interesante. Aunque el porcentaje de adsorción de los elementos traza en las arcillas es similar al comportamiento de cada uno de ellos por separado existen algunas diferencias dignas de mencionar. Tal es el caso del Mn en T1, ya que a pH 4.5 se retiene el 38.13%, para disminuir a 10.44% a pH 6, es decir se presentan fenómenos de competencia entre cationes y alguno de ellos se absorbe más que otro a ese último pH de estudio. Un evento totalmente contrario a todos los casos estudiados, tanto en las soluciones C1 y C2 donde se analiza el comportamiento de este metal por separado, como en T2 donde interactúa con los otros metales presentes (*Cu*, *Zn* y *Cd*). De acuerdo con la literatura consultada (*Appelo y Postma, 1994; Langmuir, 1997; Lottermoser, 2007, Prashant et al, 2005*) este fenómeno se origina al existir distintos elementos compitiendo por espacios disponibles en la superficie de las arcillas. Debido a ello es posible suponer que existen ciertos factores jugando un papel en la cinética y movilidad de los metales, los cuales originan que, en este caso el Mn se absorba en menor proporción a un pH de 6.0 en el sedimento y quede gran parte de este disuelto en la solución. Por otra parte, es difícil indicar qué elemento está ocupando el espacio que dejó el Mn en el último pH de análisis, ya que en los casos restantes (*Cu*, *Zn* y *Cd*) existe una disminución en las disoluciones correspondientes a pH 6, lo que indica que todos ellos quedaron adsorbidos en el sedimento.

V.7 Concentración de elementos traza en sedimentos

Con fluorescencia de rayos X (FRX) se determinó la concentración de metales en el sedimento de cada disolución de estudio. Se analizaron Cu, Zn, Cd y Mn. La Tabla A.R.12 muestra los resultados de dicha prueba.

Tabla A.R.12 Concentración de metales en sedimentos de las pruebas de agitación.

Solución	Elemento de estudio	Concentración inicial de las arcillas [mg/kg]	Muestra	Concentración [mg/kg]			
				Cu	Zn	Cd	Mn
C1	Cu	59.40	1Cu 3	106.78	135.32	<LD	<LD
			1Cu 4	159.15	126.05	<LD	<LD
			1Cu 6	577.52	156.57	<LD	<LD
	Zn	145.07	1Zn 3	47.72	803.64	<LD	<LD
			1Zn 4	72.16	1461.11	<LD	<LD
			1Zn 6	73.27	2392.31	<LD	<LD
	Cd	<LD	1Cd 3	38.01	102.65	<LD	<LD
			1Cd 4	36.59	122.24	<LD	<LD
			1Cd 6	44.01	106.02	<LD	<LD
	Mn	<LD	1Mn 3	90.40	207.57	<LD	206.04
			1Mn 4	34.41	110.40	<LD	107.84
			1Mn 6	60.22	117.92	<LD	174.15
T1		1T3	78.00	858.00	<LD	113.00	
		1T4	101.16	932.95	<LD	107.65	
		1T6	341.94	2007.62	<LD	145.09	
C2	Cu	59.40	2Cu 3	212.60	122.58	<LD	<LD
			2Cu 4	244.04	85.98	<LD	<LD
			2Cu 6	601.05	100.80	<LD	<LD
	Zn	145.07	2Zn 3	40.70	1223.87	<LD	<LD
			2Zn 4	49.46	1639.55	<LD	<LD
			2Zn 6	67.02	4455.86	<LD	<LD
	Cd	<LD	2Cd 3	45.28	142.76	<LD	<LD
			2Cd 4	39.56	92.93	<LD	<LD
			2Cd 6	57.15	143.33	<LD	<LD
	Mn	<LD	2Mn 3	26.92	96.72	<LD	283.56
			2Mn 4	51.70	122.66	<LD	414.78
			2Mn 6	62.72	105.61	<LD	414.71
T2		2T3	89.53	1412.36	<LD	155.69	
		2T4	233.47	1954.32	<LD	219.84	
		2T6	668.09	2587.64	<LD	162.52	
LD instrumental [mg/kg]. Cu= 35; Zn= 25; Cd= 60; Mn= 85							

<LD: Por debajo del límite de detección.

En la Tabla A.R.12 es posible observar que las concentraciones de Cd están por debajo del límite de detección (LD), tanto en las muestras específicas de Cd (1Cd 3, 1Cd 4, 1Cd 6, 2Cd 3, 2Cd 4 y 2Cd 6) como en las muestras T1 y T2 donde interactuaba con los metales restantes, lo que indica que la adsorción de Cd en las arcillas es menor a 60 mg/kg (LD). En los sedimentos de las disoluciones de Cu se puede ver el incremento en la concentración de 59.4 mg/kg que inicialmente tiene la arcilla a valores entre 106.78 y 577.52 mg/kg. En el caso del Zn es similar, de una concentración inicial de 145.07 mg/kg en la arcilla a concentraciones entre 803.64 y 2392.31 mg/kg. Respecto al Cd, aun cuando el análisis de las soluciones indica que sí hay remoción del elemento, en los sedimentos no se aprecia debido a que las concentraciones acumuladas deben estar por debajo del Límite de

Detección del equipo que es de 60 mg/kg. Para las disoluciones de Mn también se aprecia una notable adsorción en las arcillas.

De manera general es posible observar que los elementos que más fácilmente son adsorbidos por las arcillas, incluso a un pH ácido (3.3) son el Cu y el Zn, siguiendo el Mn. Por su parte podemos inferir, de acuerdo con los resultados de la Tabla A.R.10, que el Cd es el elemento que más dificultades tiene para ser adsorbido, o bien que este fenómeno comienza a pH más bien neutros.

Para el caso de aquellos valores cuya concentración fue tan baja que el instrumento de medición no pudo cuantificar su concentración, se tomará en cuenta la cifra del límite de detección para posteriores análisis.

V. 8 Balance de masa

V.8.1 Objetivo

Generar parámetros numéricos para posteriormente realizar una comparación entre estos y los resultados de laboratorio.

V.8.2 Metodología

Empleando la información plasmada en las Tablas A.R.3, A.R.4, A.R.13, A.R.14 y A.R.15 se planea calcular, primeramente la cantidad inicial de Cu, Zn, Cd y Mn presentes en las arcillas; así también la cantidad en [mg] de dichos metales presentes en las disoluciones sintéticas, para posteriormente generar una tabla que concentre la cantidad total de los metales traza presentes en las disoluciones sintéticas con las arcillas y así poder comparar estos resultados con los generados por las pruebas de laboratorio. La imagen A.R.20 muestra el procedimiento.

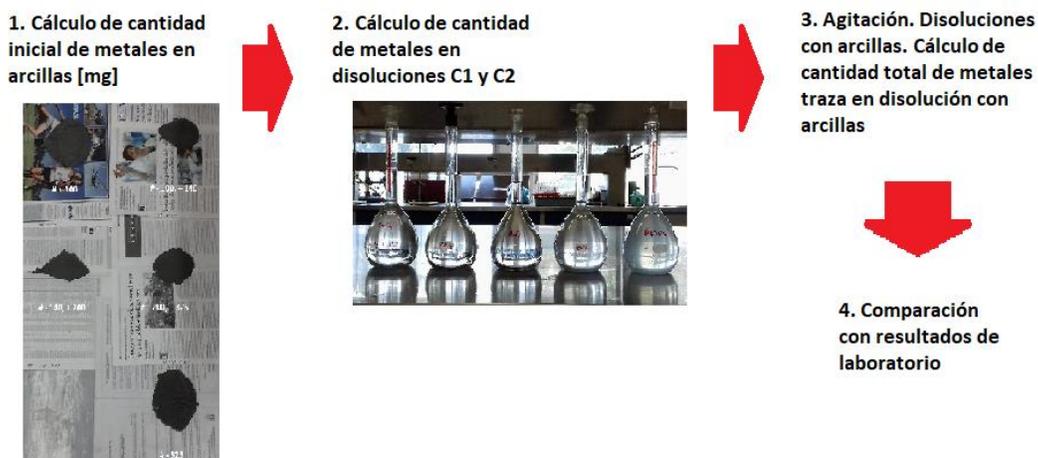


Fig. A.R.19 Diagrama de la metodología empleada.

V.8.3 Procedimiento

Con base en la Tabla A.R.3 se calculó la cantidad inicial de elementos traza (Cu, Zn, Cd y Mn) en las arcillas usadas en cada muestra de las pruebas de agitación, los resultados se muestran en la Tabla A.R.13.

Tabla A.R.13 Cantidad inicial de elementos traza en las muestras usadas en las pruebas de agitación.

Disolución	Elemento de estudio	Muestra	Peso [g]	Cantidad [mg]			
				Cu	Zn	Cd	Mn
C1	Cu	1Cu 3	2.507	0.1486	0.3635	0.1504	0.2130
		1Cu 4	2.504	0.1484	0.3630	0.1502	0.2128
		1Cu 6	2.506	0.1486	0.3633	0.1503	0.2130
	Zn	1Zn 3	2.500	0.1482	0.3625	0.1500	0.2125
		1Zn 4	2.503	0.1484	0.3629	0.1501	0.2127
		1Zn 6	2.504	0.1484	0.3630	0.1502	0.2128
	Cd	1Cd 3	2.505	0.1485	0.3632	0.1503	0.2129
		1Cd 4	2.510	0.1488	0.3639	0.1506	0.2133
		1Cd 6	2.506	0.1486	0.3633	0.1503	0.2130
	Mn	1Mn 3	2.499	0.1481	0.3623	0.1499	0.2124
		1Mn 4	2.504	0.1484	0.3630	0.1502	0.2128
		1Mn 6	2.503	0.1484	0.3629	0.1501	0.2127
	T1	1T3	2.502	0.1483	0.3627	0.1501	0.2126
		1T4	2.492	0.1477	0.3613	0.1495	0.2118
		1T6	2.503	0.1484	0.3629	0.1501	0.2127
C2	Cu	2Cu 3	2.506	0.1486	0.3633	0.1503	0.2130
		2Cu 4	2.502	0.1483	0.3627	0.1501	0.2126
		2Cu 6	2.508	0.1487	0.3638	0.1505	0.2132
	Zn	2Zn 3	2.504	0.1484	0.3630	0.1502	0.2128
		2Zn 4	2.505	0.1485	0.3632	0.1503	0.2129
		2Zn 6	2.502	0.1483	0.3627	0.1501	0.2126
	Cd	2Cd 3	2.501	0.1483	0.3626	0.1500	0.2125
		2Cd 4	2.505	0.1485	0.3632	0.1503	0.2129
		2Cd 6	2.503	0.1484	0.3629	0.1501	0.2127
	Mn	2Mn 3	2.500	0.1482	0.3625	0.1500	0.2125
		2Mn 4	2.509	0.1487	0.3638	0.1505	0.2132
		2Mn 6	2.503	0.1484	0.3629	0.1501	0.2127
	T2	2T3	2.504	0.1484	0.3630	0.1502	0.2128
		2T4	2.504	0.1484	0.3630	0.1502	0.2128
		2T6	2.505	0.1485	0.3632	0.1503	0.2129
LD instrumental [mg/kg]. Cu= 35; Zn= 25; Cd= 60; Mn= 85							

En la tabla anterior se aprecia que la cantidad de Cu, Zn, Cd y Mn mantiene un valor uniforme en cada una de las muestras utilizadas, lo que indica que la misma cantidad de metal interactuó con cada una de las disoluciones sintéticas empleadas. Estos datos son importantes ya que sirven como parámetro de referencia para el cálculo de balance de masa, al saber inicialmente con cuanta cantidad de cada metal se está trabajando. Debido a ello se tomarán los valores promedio para su uso posterior en los siguientes análisis.

Tabla A.R.14 Valor promedio de la cantidad inicial de elementos traza en arcillas empleadas en cada prueba de agitación.

Cantidad promedio [mg]			
Cu	Zn	Cd	Mn
0.1484	0.3629	0.1501	0.2127

Así mismo con base en la tabla A.R.4 se calculó la cantidad de metales presentes en las disoluciones sintéticas antes de la agitación. Los resultados se muestran en las siguientes tablas.

Tabla A.R.15 Cantidad de elementos traza presentes en disoluciones sintéticas C1 y C2.

Disolución	Elemento en estudio	Clave de muestra	Cantidad [mg]
C1	Cu	1Cu 3	1.524
		1Cu 4	
		1Cu 6	
	Zn	1Zn 3	24.756
		1Zn 4	
		1Zn 6	
	Cd	1Cd 3	0.843
		1Cd 4	
		1Cd 6	
	Mn	1Mn 3	3.522
		1Mn 4	
		1Mn 6	
C2	Cu	2Cu 3	3.468
		2Cu 4	
		2Cu 6	
	Zn	2Zn 3	56.7
		2Zn 4	
		2Zn 6	
	Cd	2Cd 3	1.934
		2Cd 4	
		2Cd 6	
	Mn	2Mn 3	9.402
		2Mn 4	
		2Mn 6	

Mientras que las cantidades de las muestras correspondientes a T1 y T2 se exhiben en la Tabla A.R.16.

Tabla A.R.16 Cantidad de elementos traza presentes en las muestras T1 y T2.

Disolución	Elemento en estudio	Clave de muestra	Cantidad [mg]
C1-T1	Cu	1T 3	1.062
		1T 4	
		1T 6	
	Zn	1T 3	24.780
		1T 4	
		1T 6	
	Cd	1T 3	0.820
		1T 4	
		1T 6	
Mn	1T 3	4.14	
	1T 4		
	1T 6		
C2-T2	Cu	2T 3	3.312
		2T 4	
		2T 6	
	Zn	2T 3	87.69
		2T 4	
		2T 6	
	Cd	1T 3	1.793
		1T 4	
		2T 3	
Mn	2T 3	10.656	
	2T 4		
	2T 6		

En base a la información generada por las Tablas A.R.14, A.R.15 y A.R.16 es posible determinar la cantidad total de metales presentes en cada muestra; que corresponden a la interacción entre las arcillas y las disoluciones. Los resultados se muestran en la Tabla A.R.17 y A.R.18.

Tabla A.R.17 Cantidad total de metales traza en disoluciones con sedimento C1 y C2.

Disolución	Elemento en estudio	Clave de Muestra	Cantidad [mg]			
			Cu	Zn	Cd	Mn
C1	Cu	1Cu 3	1.6724	0.3629	0.1501	0.2127
		1Cu 4				
		1Cu 6				
	Zn	1Zn 3	0.1484	25.1189	0.1501	0.2127
		1Zn 4				
		1Zn 6				
	Cd	1Cd 3	0.1484	0.3629	0.9931	0.2127
		1Cd 4				
		1Cd 6				
	Mn	1Mn 3	0.1484	0.3629	0.9931	3.7347
		1Mn 4				

		1Mn 6				
C2	Cu	2Cu 3	3.6164	0.3629	0.1501	0.2127
		2Cu 4				
		2Cu 6				
	Zn	2Zn 3	0.1484	57.0629	0.1501	0.2127
		2Zn 4				
		2Zn 6				
	Cd	2Cd 3	0.1484	0.3629	2.0841	0.2127
		2Cd 4				
		2Cd 6				
	Mn	2Mn 3	0.1484	0.3629	0.1501	9.6147
		2Mn 4				
2Mn 6						

Tabla A.R.18 Cantidad total de metales traza en muestras correspondientes a T1 y T2.

Disolución	Elemento en estudio	Clave de muestra	Cantidad [mg]			
			Cu	Zn	Cd	Mn
C1-T1	Cu, Zn, Cd y Mn	1T 3	1.2104	25.1429	0.9701	4.3527
		1T 4				
		1T 6				
C2-T2	Cu, Zn, Cd y Mn	2T 3	3.4604	88.0529	1.9431	10.8687
		2T 4				
		2T 6				

Comparando los resultados de la tabla anterior con los obtenidos por análisis de laboratorio (Fluorescencia de Rayos X y Espectrometría de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente) plasmados en las tablas A.R.7, A.R.8, A.R.9 y A.R.12, que corresponden a la concentración de Cu, Zn, Cd y Mn en las disoluciones sintéticas y en los sedimentos después de las pruebas de agitación respectivamente, es posible constatar la veracidad de ambos resultados.

En la Tabla A.R.19 se muestra la cantidad total de metales (*expresados en [mg]*) de las concentraciones de elementos traza presentes en las disoluciones C1 y C2 y en los sedimentos de las pruebas de agitación, correspondientes a los resultados de los estudios de laboratorio.

Tabla A.R.19 Cantidad total de Metales presentes en disoluciones C1 y C2 y en sedimentos de las pruebas de agitación de las pruebas de laboratorio.

Disolución	Elemento en estudio	Clave de muestra	Cantidad total [mg]			
			Cu	Zn	Cd	Mn
	Cu	1Cu 3	1.5578	0.3392	<LD	<LD
		1Cu 4	1.5115	0.3156	<LD	<LD
		1Cu 6	1.611	0.3923	<LD	<LD

C1	Zn	1Zn 3	0.1193	24.2091	<LD	<LD
		1Zn 4	0.1806	23.9131	<LD	<LD
		1Zn 6	0.1835	26.2455	<LD	<LD
	Cd	1Cd 3	0.0952	0.2571	0.7206	<LD
		1Cd 4	0.0918	0.3068	0.684	<LD
		1Cd 6	0.1102	0.2657	0.6678	<LD
	Mn	1Mn 3	0.2259	0.5187	<LD	3.8089
		1Mn 4	0.0861	0.2764	<LD	3.216
		1Mn 6	0.1507	0.2951	<LD	3.3788
	T1	1T3	1.1557	24.2867	0.732	4.1107
		1T4	1.1166	22.8809	0.717	3.8322
		1T6	1.019	25.005	0.6858	4.0711
C2	Cu	2Cu 3	3.2567	0.3072	<LD	<LD
		2Cu 4	2.9985	0.2151	<LD	<LD
		2Cu 6	2.6894	0.2528	<LD	<LD
	Zn	2Zn 3	0.1019	58.1265	<LD	<LD
		2Zn 4	0.1238	58.7790	<LD	<LD
		2Zn 6	0.1676	59.4725	<LD	<LD
	Cd	2Cd 3	0.1132	0.3570	1.596	<LD
		2Cd 4	0.099	0.2327	1.5582	<LD
		2Cd 6	0.1430	0.3587	1.491	<LD
	Mn	2Mn 3	0.0673	0.2418	<LD	9.4329
		2Mn 4	0.1297	0.3077	<LD	9.5486
		2Mn 6	0.1569	0.2643	<LD	8.754
	T2	2T3	3.2481	63.1045	1.6488	10.2418
		2T4	3.3326	64.0836	1.6224	10.3724
		2T6	2.2957	60.206	1.5564	9.7431
LD instrumental [mg/kg]. Cu= 35; Zn= 25; Cd= 60; Mn= 85						

Es posible observar que los valores numéricos de la tabla anterior tienen una semejanza con los observados en las Tablas A.R.17 y A.R.18, lo cual indica que el balance de masa está representando correctamente los flujos de masa en los resultados de laboratorio. En los siguientes gráficos se observa la comparación entre ambos resultados.

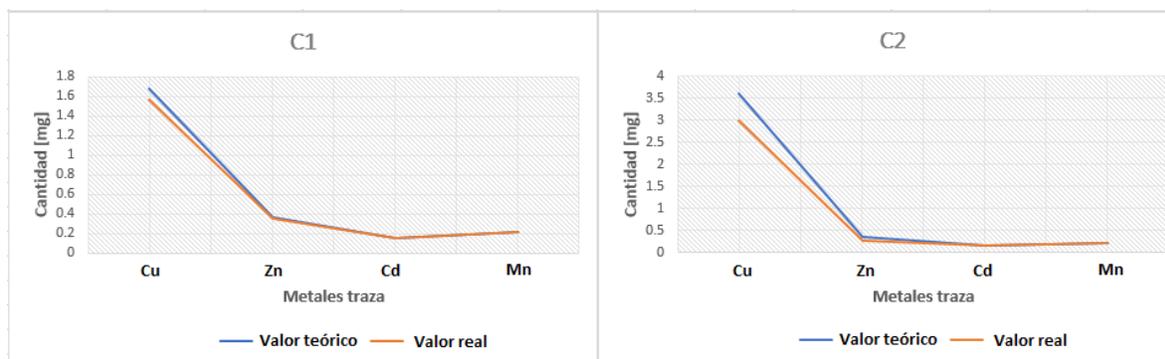


Fig. A.R.20 Resultados teórico y real de las disoluciones con sedimento de Cu.

La figura A.R.20 muestra la comparación entre los resultados de la Tabla A.R.17 (denominado valor teórico) con los mostrados en la Tabla A.R.19 (denominado valor real).

Donde es posible observar las cantidades de Cu, Zn, Cd y Mn presentes en las muestras correspondientes a las disoluciones de Cu, tanto en C1 como en C2. Se observa que en C1 y en C2 la cantidad de cobre presente supera a las de Zn, Cd y Mn; lo cual es lógico, ya que todas estas muestras (1Cu 3, 1Cu 4, 1Cu 6, 2Cu 3, 2Cu 4 y 2Cu 6) corresponden a la disolución de estudio de dicho metal. La cantidad de Zn, Cd y Mn tienen su origen en las concentraciones de estos metales presentes en las arcillas.

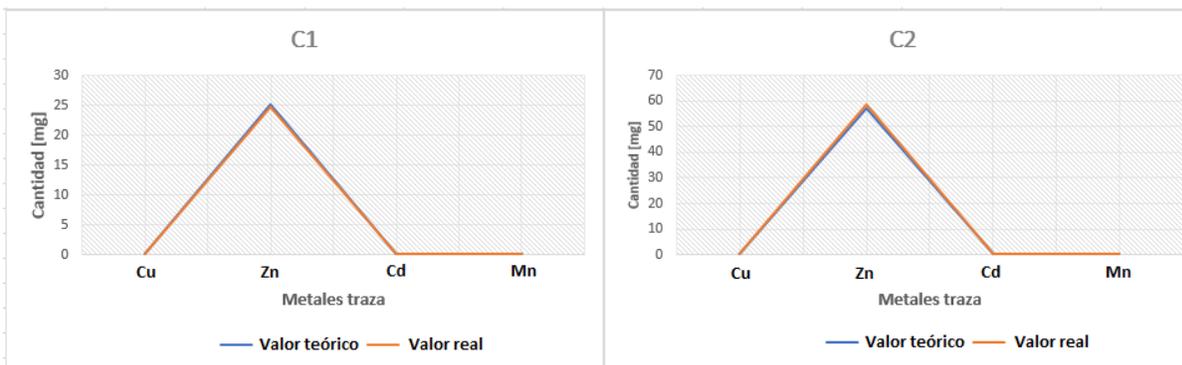


Fig. A.R.21 Resultados teórico y real de las disoluciones con sedimento de Zn.

De igual forma para el caso de las muestras representativas de la disolución con arcillas de Zn (1Zn 3, 1Zn 4, 1Zn 6, 2Zn 3, 2Zn 4 y 2Zn 6), la cantidad de dicho metal es significativamente mayor en comparación con Cu, Cd y Mn, debido a que se trata de las disoluciones correspondientes al estudio de este metal. Así mismo la presencia de Cu, Cd y Mn en estas muestras se debe a la concentración de dichos metales en las arcillas. Se observa además que no hay diferencia entre los resultados de la Tabla A.R.17 y A.R.19 para el caso de Zn son nulos.

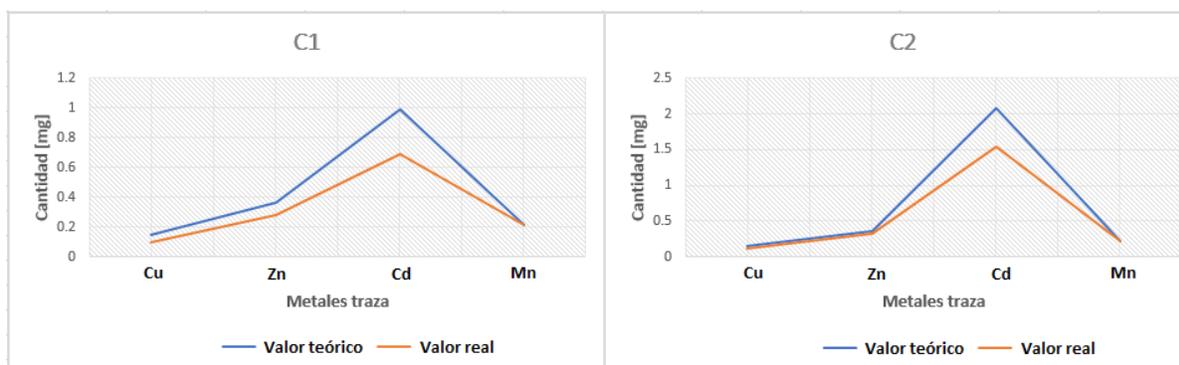


Fig. A.R.22 Resultados teórico y real de las disoluciones con sedimento de Cd.

El Cd por su parte representa un caso de estudio interesante, ya que en los resultados de Fluorescencia de Rayos X (Tabla A.R.12) que muestran la concentración de metales en los sedimentos de las pruebas de agitación, el Cd se encuentra por debajo del límite de detección, por lo que es difícil saber qué porcentaje de éste está siendo adsorbido por las arcillas. Sin embargo, al comparar los resultados de la Tabla A.R.7, A.R.8, A.R.9 y A.R.10 (Concentración de metales en soluciones C1 y C2, y Porcentaje de cada metal removido de

las disoluciones después de las pruebas de agitación) es posible determinar la cantidad de Cd presente en las arcillas.

Los resultados de la Tabla A.R.17 y A.R.19 muestran para el caso del Cd el valor del límite de detección instrumental (LD = 60 [mg/kg]), tomado como referencia, ya que como se ha mencionado se desconocía la concentración del metal presente en las arcillas. Por ello los resultados del Cd en la Tabla A.R.18 están por encima del LD, ya que esta concentra la sumatoria de las cantidades de dicho metal en la solución y en las arcillas. En síntesis, gran parte de la cantidad de Cd no pudo absorberse en las arcillas, permaneciendo en las disoluciones correspondientes a este metal (1Cd 3, 1Cd 4, 1Cd 6, 2Cd 3, 2Cd 4 y 2Cd 6), siendo este un factor de que la concentración de Cd en las arcillas este por debajo del LD.

La Fig. A.R.22 muestra la variación en los resultados de las Tablas A.R.17 y A.R.19 (Valor teórico y valor real, respectivamente), donde se observa que el valor teórico (*línea azul*) para ambas disoluciones (C1 y C2) está por encima del valor real (*línea naranja*) para el caso del Cd, debido a lo ya explicado en los párrafos anteriores.

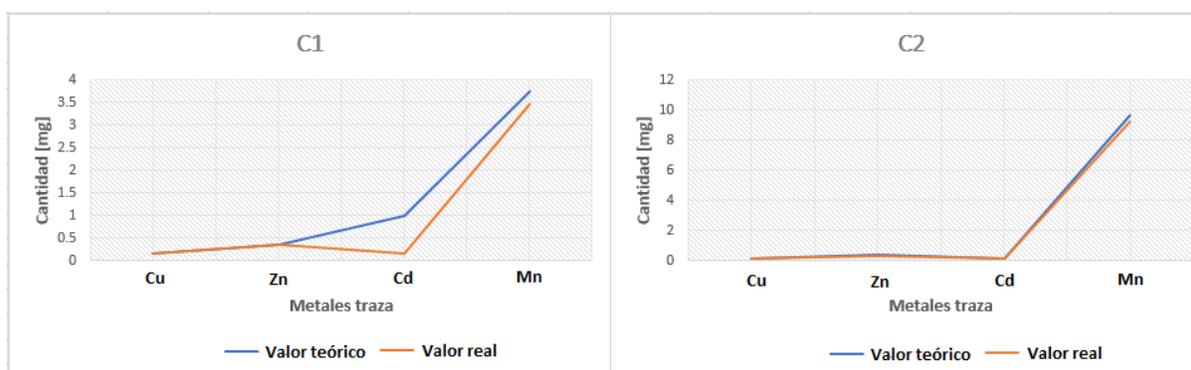


Fig. A.R.23 Resultados teórico y real de las disoluciones con sedimento de Mn.

La Fig. A.R.23 muestra el comportamiento de las muestras de Mn en los resultados de las Tablas A.R.17 y A.R.19. Se observa el mismo comportamiento descrito en el caso del Cd para el mismo metal en las disoluciones de Mn, donde el valor teórico (*línea azul*) está por encima del valor real (*línea naranja*), debido de igual forma a los valores numéricos empleados son los correspondientes al del límite de detección. Se observa que la cantidad de Mn del valor teórico representa adecuadamente los resultados de laboratorio correspondiente a la línea naranja.

Por otra parte, la Fig. A.R.24 muestra los resultados de las muestras correspondientes a las disoluciones T1 y T2, que representan una mezcla de todos los metales en estudio; se observa un comportamiento similar tanto en la información de la Tabla A.R.18 y A.R.19, lo cual indica que el flujo de masa en las muestras correspondientes a las disoluciones T1 y T2 (1T 3, 1T 4, 1T 6, 2T 3, 2T 4 y 2T 6) tiene coherencia con la información mostrada por los estudios de laboratorio. Además, se exhibe que el Zn es el metal con mayor presencia en todas las muestras, seguido del Cu, Mn y finalmente por el Cd.

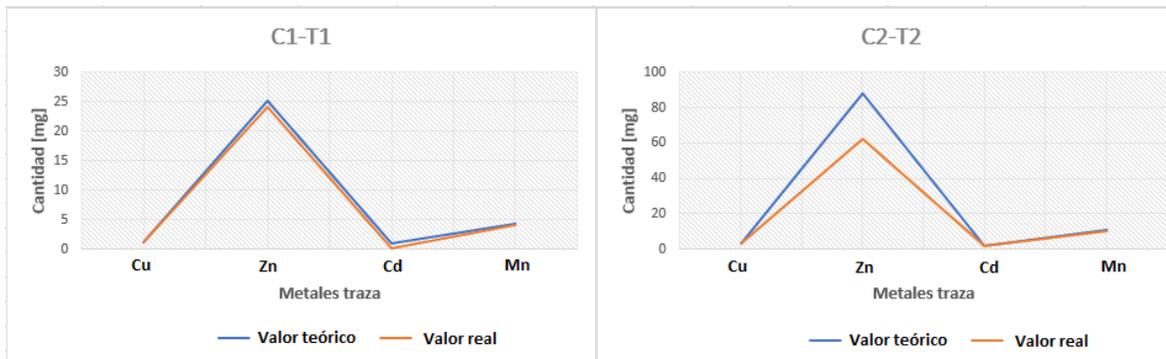


Fig. A.R.24 Resultados teórico y real para las muestras correspondientes a las disoluciones T1 y T2.

VI. CONCLUSIONES

Los resultados de ICP (Espectrometría de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente) de las disoluciones sintéticas antes y después de las pruebas de agitación y la fluorescencia de rayos X en los sedimentos, muestran claramente que hubo adsorción de todos los metales en estudio (Cu, Zn, Cd y Mn) en las arcillas. El caso más significativo lo representa el Cu, tanto en las disoluciones C1 y C2, donde el metal se estudia cómo caso aislado, así como en las disoluciones T1 y T2 donde este interactúa con los otros metales de estudio. El segundo metal que presenta significativa retención en las arcillas es el Cd, únicamente en las disoluciones donde este metal se encuentra aislado, ya que en las disoluciones T1 y T2 donde están interactuando todos los metales, el Zn es el segundo metal en presentar dicho porcentaje. Por su parte el Mn es el metal que presentó menor porcentaje de retención en todas las disoluciones. Sin embargo, a pesar de que el Cd fue el segundo metal de importancia en cuanto a retención en las arcillas para algunos casos, éste resultó estar en muy baja concentración para poder ser determinado por la Fluorescencia de rayos X, por lo que el balance de masa ayudó a determinar qué cantidad de este se adsorbió en las arcillas.

Se hace evidente que conforme el pH incrementa, el porcentaje de adsorción igualmente aumenta. A pH 6.0 todos los metales presentan el mayor porcentaje de retención; sin embargo, en este mismo parámetro se presentaron fenómenos de competencia catiónica por espacios en la superficie de las arcillas; particularmente el Mn evidencia dicha naturaleza, ya que en la disolución C1-T1 a pH 3.3 se retiene el 7.54% del metal, a pH 4.5 el 38.13% y finalmente a pH 6.0 el 10.44%.

El balance de masa muestra un comportamiento bastante similar al de los resultados de laboratorio (ICP en disoluciones y FRX en sedimentos), lo que significa que los flujos de masa en los sistemas de elementos aislados y en los sistemas de multi-elementos (T1 y T2) son correctos. A pesar de que el Cd y el Mn en los resultados de FRX se encuentran por debajo del límite de detección, fue posible determinar qué cantidad de estos se adsorbieron en las arcillas.

En síntesis, el objetivo del presente escrito fue determinar la influencia de las arcillas en la adsorción de elementos traza durante el tratamiento de neutralización del DAM con roca caliza, bajo un enfoque cuantitativo. Esto se logró mediante el empleo de la metodología descrita y del manejo y análisis de los resultados obtenidos. Se determinó que incluso después del tratamiento de aguas ácidas de mina con roca caliza, se promueve la formación de fases arcillosas con la capacidad de adsorber metales pesados del medio, contribuyendo así a la restauración de las aguas de mina.

BIBLIOGRAFÍA

- Aduviere, 2006. *DRENAJE ACIDO DE MINA GENERACIÓN Y TRATAMIENTO*, Madrid: Instituto Geológico y Minero de España, Dirección de recursos minerales y geoambiente.
- Appelo, C. y Postma, D., 1994. *Geochemistry, Groundwater and pollution.*, 2 ed. S.I.: A.A. Balkema.
- Blowes, D. y Ptacek, C; 2004. *The geochemistry of acid mine drainage*. Canadá: University of Waterloo.
- Cervantes, Macedo A. H., 2014. *Caracterización del drenaje ácido y de las rocas asociadas a una mina para evaluar su posible aplicación en un sistema de tratamiento pasivo*, s.l.: Tesis de licenciatura. Facultad de Ingeniería, UNAM.
- Chang, R. 2002. *Química*, Séptima ed. Mexico, D.F: McGraw-Hill.
- Cravotta III, C; y Trahan, M. (1999). Limestone drains to increase pH and remove dissolved metals from acidic mine drainage. *Applied Geochemistry. Volume 14*.
- Gallardo, Gómez N. V., 2016. *Evaluación del potencial de neutralización de filosilicatos contenidos en esquistos para el tratamiento de drenaje ácido de mina*, s.l.: Tesis de licenciatura. Facultad de Ingeniería, UNAM.
- Gatica, G; y Santos, J. (2003). Identificación y prevención del drenaje ácido de mina en el proceso de extracción, en minas con sulfuros. *Memorias del XXV Convención Internacional de Minería, AIMMGM*.
- Langmuir, D. 1997. *Aqueous Environmental Geochemistry*. New Jersey: Prentice-Hall Hispanoamericana, S.A.
- Lottermoser, B.G., 2007. *Mine Wastes: Characterization, Treatment and environmental impacts.*, 3 ed. S.I:Springer.
- Prashant, S., Singh, B y Angove, M. 2005. Competitive adsorption behavior of heavy metal on kaolinite., *Journal of Colloid and interface science*, 1 junio, Issue, pp 28-29.
- Romero, F. M. (2007). Solid-phase control on the mobility of potentially toxic elements in an abandoned lead/zinc mine tailings impoundment, Taxco, México. *Elveser. Applied Geochemistry. Volume 22*.
- Romero, Salvador N., 2016. *Caracterización de los precipitados de hierro generados en pruebas de agitación de drenaje ácido con rocas carbonatadas y su influencia en la retención de metales pesados*, s.l.: Tesis de licenciatura. Facultad de Ingeniería, UNAM.

Santomartino, S. y Webb, A.J., 2007. Estimating the longevity of limestone drains in treating acid mine drainage containing high concentrations of iron. *Applied Geochemistry*.

Simón, M; Martín, F; Garcia, I; Bouza, P; Dorronsoro, C; y Aguilar, J (2005). Interaction of limestone grains and acidic solutions from the oxidation of Pyrite tailing. *Environmental Pollution, Elsevier. Volume 135*.

Younger, P. L., Banwart, S. A. y Hedin, R. S., 2002. *Mine Water*. 1 ed. Pittsburg, USA: Springer Science+Business Media Dordrecht.

Ziemkiewicz, P. (1997). Acid Mine Drainage Treatment with Armored Limestone in Open Limestone Channels. *Journal Environmental Quality*. Volume 26.