



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
AMBIENTAL

**TRATAMIENTO DE DRENAJE ÁCIDO CON ROCAS CARBONATADAS Y
PROCESOS GEOQUÍMICOS EN LA REMOCIÓN DE ELEMENTOS TRAZA**

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTOR EN INGENIERÍA
(Ambiental)

PRESENTA:

JOSÉ ENRIQUE SANTOS JALLATH

TUTORES PRINCIPALES

DRA. ROSARIO ITURBE ARGÜELLES
INSTITUTO DE INGENIERÍA, UNAM

DR. FRANCISCO MARTÍN ROMERO
INSTITUTO DE GEOLOGÍA, UNAM

COMITÉ TUTOR

DR. ENRIQUE CÉSAR VALDEZ, FACULTAD DE INGENIERÍA, UNAM
DR. JOSÉ LUZ GONZÁLEZ CHÁVEZ, FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM
DR. JOSÉ ANTONIO HERNÁNDEZ ESPRIÚ, FACULTAD DE INGENIERÍA, UNAM

Ciudad Universitaria, Cd. Mx., septiembre 2021



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.

*Para mis grandes amores
Alejandrina, María y Andrés*

*A mis padres Andrés Santos y Elena Jallath (+)
A Zenaída Vergara
A mis hermanas Andrea y Laura
A Elena
... siempre en mi corazón*

AGRADECIMIENTOS

Al **Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica de la Universidad Nacional Autónoma de México**. Este trabajo se hizo con el apoyo de los proyectos **PAPIIT IN 114113** “Control de drenaje ácido en minas subterráneas mediante un sistema de tratamiento pasivo in situ” y **PAPIIT IN 114716** “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”.

A Minera Tizapa, S.A. de C.V. del Grupo Peñoles, en particular a los Ingenieros Daniel Torres Guerrero, José Manuel Sánchez Mier, Guillermo Hernández Castañeda, Alma Delia López Ramírez y Gonzalo Gatica Jiménez. Gracias por la buena disposición y facilidades brindadas.

A mis tutores Dra. Rosario Iturbe Argüelles y Dr. Francisco Martín Romero por su interés, dedicación y paciencia; siempre estaré agradecido con ustedes. A mis sinodales Dr. Enrique César Valdez, Dr. José Antonio Hernández Espriú y Dr. José Luz González Chávez, por su asesoría y comentarios, que permitieron enriquecieron este trabajo.

A la Dra. Mayra Elizondo Cortés, mi gratitud especial, por sus enseñanzas y consejos que me ayudaron a definir lo más relevante de mi investigación.

Al personal del Laboratorio de Geoquímica Ambiental del Instituto de Geología de la UNAM: Fabiola Vega García, Astrid Vázquez Salgado, Gerardo Martínez Jardines y Daniel Ramos Pérez. A la Dra. Teresa Pi Puig del Laboratorio de Difracción de Rayos X del Instituto de Geología de la UNAM.

A la maestra Lupita Contreras Ordaz del Laboratorio de Análisis Químico y al señor Carlos Martínez Fuentes (Don Carlos) del Laboratorio de Metalurgia, ambos de la Facultad de Ingeniería; por el espacio y apoyo que en todo momento me dieron.

A mis estimados colaboradores Angélica Cervantes, Ángeles Neri, Juan Goslinga, José Antonio Hernández, Alejandro Laurel, Nancy Salvador, Vianey Gallardo, Alfonso López, Efrén García, René Barón, Jaime Muñiz y Andriana Lozano. Por el tiempo, la dedicación, el entusiasmo y todo lo que aportaron para este proyecto.

A mis ayudantes Laura Molina, Fernando Reyes y Julio Cervantes, porque con su gran apoyo me dieron el tiempo para concluir mi tesis.

A mis colegas y amigos de la División de Ingeniería en Ciencias de la Tierra, siempre con mucho aprecio.

ÍNDICE

RESUMEN	1
ABSTRACT	3
1. INTRODUCCIÓN.....	5
1.1 Importancia del tema.....	5
1.2 Caso de estudio.....	7
1.3 Justificación.....	8
1.4 Objetivos.....	8
1.5 Hipótesis.....	9
1.6 Contribución de la investigación.....	9
2. SITIO DE ESTUDIO.....	11
2.1 Localización	11
2.2 Geología y condiciones climáticas	11
2.3 Drenaje ácido en la mina	13
3. MARCO TEÓRICO	15
3.1 El drenaje ácido	15
3.1.1 Composición química.....	15
3.1.2 Proceso de generación.....	16
3.1.3 Disolución de los elementos traza.....	19
3.2 Sistemas de tratamiento pasivo de drenaje ácido.....	21
3.2.1 Tipos de tratamiento.....	21
3.2.2 Tratamiento con roca caliza.....	21
3.2.3 Limitantes en los sistemas abiertos con roca caliza.....	23
3.3 Procesos geoquímicos en el tratamiento pasivo de drenaje ácido	24
3.3.1 Neutralización	25
3.3.2 Precipitación química	27
3.3.3 Coprecipitación.....	31
3.3.4 Adsorción en hidróxidos y oxihidróxidos de hierro y aluminio	32
3.3.5 Adsorción en arcillas.....	34

3.3.6 Intercambio iónico	36
4. METODOLOGÍA	38
4.1 Condiciones iniciales para la investigación	39
4.1.1 Identificación de la problemática en el sitio	39
4.1.2 Muestreo de drenaje ácido, agua neutra y rocas	39
4.1.3 Caracterización del drenaje ácido y agua neutra	41
4.1.4 Caracterización de las rocas.....	41
4.2 Experimentación 1ª etapa. Pruebas de neutralización mediante agitación.....	42
4.2.1 Descripción de las pruebas y variables evaluadas	42
4.2.2 Definición de los parámetros principales	42
4.2.3 Sistema de tratamiento en dos pasos	43
4.2.4 Caracterización de los sedimentos formados en la neutralización	44
4.3 Experimentación 2ª etapa. Pruebas de neutralización con el sistema prototipo	45
4.3.1 Conceptualización del sistema de tratamiento.....	45
4.3.2 Pruebas preliminares con una celda de lecho fijo	45
4.3.3 Diseño y desarrollo del prototipo.....	47
4.3.4 Pruebas con el prototipo	49
4.3.5 Evaluación de la eficiencia y adecuaciones al prototipo	50
4.4 Experimentación 3ª etapa. Procesos geoquímicos en la remoción de metales traza.....	51
4.4.1 Precipitación química de metales traza mediante titulación del DA con NaOH	52
4.4.2 Remoción de metales traza mediante neutralización del DA con roca caliza.....	52
4.4.3 Coprecipitación de Cu, Cd, Mn y Zn en la formación de hidroxisulfatos de Fe	53
4.4.4 Sorción de Cu, Cd, Mn y Zn en hidroxisulfatos de Fe.....	53
4.4.5 Sorción de Cu, Cd, Mn y Zn en fases arcillosas	54
5. RESULTADOS	55
5.1 Condiciones iniciales para la investigación	55
5.1.1 Volumen de drenaje ácido de la mina.....	55
5.1.2 Composición del drenaje ácido y agua neutra	55
5.1.3 Composición de las rocas y potencial de neutralización	58
5.2 Pruebas de neutralización mediante agitación.....	60
5.2.1 Influencia de la granulometría, relación sólido-líquido y tiempo de agitación.....	60
5.2.2 Tiempos óptimos de agitación	62

5.2.3 Eficiencia del sistema de tratamiento en dos pasos	62
5.2.4 Composición de los sedimentos formados durante la neutralización	65
5.3 Pruebas de neutralización con el sistema prototipo.....	68
5.3.1 Resultados con la celda de lecho fijo	68
5.3.2 Neutralización del drenaje ácido con el prototipo	69
5.3.3 Remoción de metales traza	71
5.3.4 Formación de sedimentos	77
5.3.5 Evaluación de la eficiencia del prototipo	84
5.3.6 Resultados con el prototipo modificado.....	85
5.4 Procesos geoquímicos en el tratamiento.....	87
5.4.1 Precipitación química de los metales traza.....	87
5.4.2 Remoción de metales traza en la neutralización de DA con roca caliza.....	91
5.4.3 Coprecipitación de Cu, Cd, Mn y Zn.....	95
5.4.4 Sorción de Cu, Cd, Mn y Zn en hidroxisulfatos de hierro.....	97
5.4.5 Sorción de Cu, Cd, Mn y Zn en fases arcillosas	99
6. DISCUSIÓN	103
6.1 Pertinencia del tratamiento propuesto	103
6.1.1 Utilidad de las rocas carbonatadas (filita y caliza)	103
6.1.2 Eficiencia del tratamiento en dos pasos en pruebas mediante agitación	104
6.2 Eficiencia del sistema prototipo	111
6.2.1 Adaptabilidad para su uso en las minas	111
6.2.2 Eficiencia del tratamiento con el prototipo.....	112
6.2.3 Eficiencia del prototipo modificado	116
6.3 Ocurrencia de procesos geoquímicos en el tratamiento	121
6.3.1 Neutralización por la disolución de los carbonatos	121
6.3.2 Neutralización por la alteración de aluminosilicatos	122
6.3.3 Precipitación química	125
6.3.4 Coprecipitación.....	131
6.3.5 Sorción de metales divalentes en hidroxisulfatos de hierro	132
6.3.6 Sorción de metales divalentes en fases arcillosas	135
7. CONCLUSIONES	137
7.1 Conclusiones.....	137

7.2 Limitaciones de la investigación	139
7.3 Líneas de investigación a futuro.....	140
REFERENCIAS.....	142
APÉNDICES.....	152

Lista de Figuras

Figura 2.1 Ubicación de la mina del caso de estudio.....	11
Figura 2.2 Columna estratigráfica del sitio de estudio	12
Figura 2.3 Presencia de drenaje ácido en una obra de la mina.	14
Figura 3.1 Diagramas de Pourbaix (Eh-pH) para aluminio y hierro.....	19
Figura 3.2 Diagramas de Pourbaix (Eh-pH) para cobre y zinc.	20
Figura 3.3 Adsorción de metales pesados en la superficie de ferrihidrita en función del pH.	33
Figura 3.4 Formación de arcillas a partir del intemperismo de minerales primarios	35
Figura 4.1 Diagrama de flujo con la metodología seguida en la investigación.....	38
Figura 4.2 Ubicación de los puntos de muestreo de drenaje ácido sobre la Rampa “A”	40
Figura 4.3 Diseño de la celda de tratamiento conceptualizada inicialmente.....	45
Figura 4.4 Conceptualización del sistema de tratamiento colocado en una obra minera.....	46
Figura 4.5 Celda básica para las pruebas preliminares con sistema de lecho fijo.	47
Figura 4.6 Celda prototipo de acrílico construida a escala 1:10 y empacada con roca filita y caliza.....	48
Figura 4.7 Celda de tratamiento modificada que muestra los módulos empacados con roca filita (M1 y M2), los empacados con roca caliza (M3, M4, M5 y M6), así como la ubicación de los filtros.....	50
Figura 5.1 Incremento de pH en la titulación ácido-base del drenaje ácido con hidróxido de sodio.....	57
Figura 5.2 Incremento de pH en las pruebas de neutralización por lotes.	61
Figura 5.3 Tiempo mínimo de agitación para alcanzar valores de pH superiores a 5.	62
Figura 5.4 Fases minerales identificadas en los sedimentos de la roca filita.....	67
Figura 5.5 Fases minerales identificadas en los sedimentos de la roca caliza.	68
Figura 5.6 pH, CE y Eh en la prueba 1 con el sistema prototipo.	70
Figura 5.7 pH, C.E. y Eh en la prueba 2 con el sistema prototipo.	71
Figura 5.8 Concentración de Al, Fe y Cu en la descarga de cada módulo de tratamiento.....	72
Figura 5.9 Concentración de Cd, Zn y Mn en la descarga de cada módulo de tratamiento.....	73
Figura 5.10 Concentración de Al, Fe y Cu en el tratamiento de los cuatro lotes de la prueba 2.....	75
Figura 5.11 Concentración de Cd, Zn y Mn en el tratamiento de los cuatro lotes de la prueba 2.	76
Figura 5.12 Difractogramas de los sedimentos de los módulos M1 y M4 de la prueba 1.....	78
Figura 5.13 Acumulación y transporte de sedimentos dentro de la celda y fotomicrografía de los sedimentos del módulo M1.....	79

Figura 5.14 Fotomicrografías de MEB-EDS de los sedimentos de los módulos M1 y M2.....	81
Figura 5.15 Fotomicrografías de MEB-EDS de los sedimentos de los módulos M3 y M4.....	81
Figura 5.16 Acumulación de sedimentos durante el tratamiento del lote 4 en la prueba 2.....	82
Figura 5.17 Difractograma de los sedimentos del módulo M4 de la prueba 2.....	83
Figura 5.18 Neutralización de DA con NaOH y separación de precipitados formados.....	87
Figura 5.19 Porcentajes de remoción de metales traza en la neutralización de DA con NaOH.....	88
Figura 5.20 Porcentaje de remoción de metales traza en la neutralización de DA con caliza.....	92
Figura 5.21 Porcentaje de remoción de cationes divalentes por sorción en hidroxisulfatos de hierro.....	98
Figura 5.22 Fotomicrografías de MEB-EDS de los hidroxisulfatos de la prueba de sorción a pH 6.....	99
Figura 5.23 Porcentaje de remoción de cationes divalentes por sorción en arcillas.....	101
Figura 5.24 Fotomicrografías de MEB-EDS de las arcillas en las pruebas de sorción a pH 3.3 y 6.....	102
Figura 6.1 Diagrama Eh-pH para el sistema acuoso de Fe en el tratamiento del drenaje ácido en dos pasos..	105
Figura 6.2 Diagrama Eh-pH para el sistema acuoso de Al en el tratamiento del drenaje ácido en dos pasos..	106
Figura 6.3 Diagrama Eh-pH para el sistema acuoso de Cu-Fe-S en el tratamiento del drenaje ácido en dos pasos.	107
Figura 6.4 Diagrama Eh-pH para el sistema acuoso de Cd en el tratamiento del drenaje ácido en dos pasos.	107
Figura 6.5 Diagrama Eh-pH para el sistema acuoso de Zn en el tratamiento del drenaje ácido en dos pasos.	108
Figura 6.6 Diagrama Eh-pH para el sistema acuoso de Mn en el tratamiento del drenaje ácido en dos pasos.	109
Figura 6.7 Plano en planta que muestra la conducción del agua desde los sitios en donde se genera hasta el cruce donde es posible instalar un sistema de tratamiento.....	111
Figura 6.8 Ubicación del sistema de tratamiento dentro del cruce Taller.....	112
Figura 6.9 Acumulación de sedimentos en el sistema prototipo durante la prueba continua con cuatro lotes de drenaje ácido.....	114
Figura 6.10 Terminación del tratamiento del lote L1 con el sistema prototipo modificado.....	117
Figura 6.11 Descarga final y toma de muestra en el tratamiento del lote L1 con el prototipo modificado.....	118
Figura 6.12 Recubrimiento de la roca caliza con los sedimentos de hierro en los módulos M2 y M3 durante la prueba 1 con el prototipo inicial.....	119
Figura 6.13 Calidad de la roca caliza después del filtro colocado en el módulo M3 del prototipo modificado.	120

Lista de Tablas

Tabla 3.1 Composición de aguas ácidas reportadas en diferentes estudios.	15
Tabla 4.1 Parámetros para las pruebas de agitación en dos pasos.	43
Tabla 4.2 Parámetros en las pruebas preliminares realizadas con la celda básica.....	47
Tabla 5.1 pH, CE y concentración de metales traza en las muestras de agua ácida y agua neutra.	56
Tabla 5.2 Concentración de iones mayores en las muestras de agua ácida y agua neutra.	56
Tabla 5.3 Intervalos de pH asociados a la precipitación esperada de cationes.	58
Tabla 5.4 Especies minerales identificadas en las rocas.	59
Tabla 5.5 Composición química de las rocas.	59
Tabla 5.6 Valores de pH en las pruebas de agitación por lotes.	61
Tabla 5.7 Valores de pH alcanzados en las pruebas de dos pasos.	63
Tabla 5.8 Concentración de elementos traza en el agua después del tratamiento en dos pasos.	64
Tabla 5.9 Concentración de iones mayores en el agua después del tratamiento en dos pasos.	65
Tabla 5.10 Composición de la roca residual y de los sedimentos formados en el tratamiento.	66
Tabla 5.11 Resultados de las pruebas preliminares con la celda básica.....	68
Tabla 5.12 Parámetros generales medidos en la prueba 1 con el sistema prototipo.....	69
Table 5.13 Parámetros generales medidos en la prueba 2 con el sistema prototipo.....	71
Tabla 5.14 Concentración de metales traza en el agua durante el tratamiento de la prueba 1.....	72
Tabla 5.15 Concentración de iones mayores en el agua durante el tratamiento de la prueba 1.	74
Tabla 5.16 Concentración de metales traza en el agua durante el tratamiento de la prueba 2.....	75
Tabla 5.17 Concentración de iones mayores en el agua durante el tratamiento de la prueba 2.	76
Tabla 5.18 Fases minerales identificadas en los sedimentos acumulados en la prueba 1.....	77
Tabla 5.19 Concentración de metales traza en sedimentos de la prueba 1.....	79
Tabla 5.20 Fases minerales identificadas en los sedimentos de la prueba 2.	83
Tabla 5.21 Concentración de metales traza en sedimentos de la prueba 2.....	84
Tabla 5.22 Concentración de metales traza en el agua durante el tratamiento del lote L1 con el prototipo modificado.	86
Tabla 5.23 Porcentaje de remoción de metales en agua durante el tratamiento del lote L1 con el prototipo modificado.	86
Tabla 5.24 Concentración de metales traza en la disolución durante la titulación del DA con NaOH.....	88

Tabla 5.25 Fases minerales en los precipitados de la titulación del DA con NaOH.....	89
Tabla 5.26 Distribución porcentual acumulada del contenido metálico en los precipitados de la titulación del DA con NaOH.....	90
Tabla 5.27 Concentración de metales traza en el agua durante la neutralización del DA con caliza.....	91
Tabla 5.28 Fases minerales identificadas en los sedimentos de la neutralización del DA con caliza.....	93
Tabla 5.29 Distribución porcentual acumulada del contenido metálico en sedimentos de la neutralización del DA con caliza.....	94
Tabla 5.30 Concentración de metales divalentes en la disolución de las pruebas de coprecipitación.....	95
Tabla 5.31 Concentración de metales divalentes en los precipitados de hierro formados en la prueba de coprecipitación.....	96
Tabla 5.32 Composición mineralógica de los precipitados de Fe.....	97
Tabla 5.33 Concentraciones de cationes divalentes en la disolución de las pruebas de sorción en hidroxisulfatos de hierro.....	97
Tabla 5.34 Composición mineralógica del material producido por el ataque de caliza con HCl.....	100
Tabla 5.35 Concentraciones de cationes divalentes en la disolución de las pruebas de sorción en arcillas.....	100
Tabla 6.1 Decaimiento del porcentaje de remoción de metales traza en el agua durante el tratamiento continuo de cuatro lotes.....	115
Tabla 6.2 Porcentajes de remoción de metales traza en el agua. Prueba 1 en el prototipo inicial y lote L1 en el prototipo modificado.....	118
Tabla 6.3 Secuencia en la remoción de los metales en la titulación de drenaje ácido con NaOH y en la neutralización con caliza.....	126

RESUMEN

Este proyecto de investigación tuvo como objetivo desarrollar el prototipo de un sistema con rocas carbonatadas (filita y caliza) para tratar drenaje ácido de mina (DA) y analizar los procesos geoquímicos que ocurren en la neutralización del agua y en la remoción de iones metálicos. El sitio de estudio es una mina en el Estado de México, México.

En la primera etapa se hicieron pruebas por lotes mediante agitación utilizando matraces, se evaluó la capacidad de la roca para neutralizar el agua y la remoción de iones metálicos contenidos en el agua, así como la formación de minerales secundarios.

En la segunda etapa, se construyó una celda de lecho fijo, en la que se hace circular el agua ácida a través de la roca, y se hicieron pruebas para determinar el tiempo de residencia necesario. Posteriormente se construyó el prototipo a escala de laboratorio y se hicieron pruebas para evaluar la eficiencia del tratamiento a partir del pH alcanzado y del porcentaje removido de iones metálicos en el agua.

En la tercera etapa se estudiaron los procesos geoquímicos que ocurren en el tratamiento. Inicialmente se realizaron pruebas de titulación de DA con NaOH y de neutralización con roca caliza a pH de 3.3, 4.5, 6.0 y 7.9. Después se prepararon disoluciones sintéticas para estudiar el proceso de coprecipitación de metales divalentes junto con el hierro. Para analizar los procesos de sorción, se prepararon hidroxisulfatos de hierro, a partir de sulfato férrico amoniacal, y se hicieron pruebas con las disoluciones sintéticas a valores de pH: 3.5, 4.5 y 6.0. Las mismas pruebas de sorción se hicieron con aluminosilicatos alterados a arcillas, en este caso la roca caliza se atacó con HCl para destruir los carbonatos y alterar los aluminosilicatos a minerales arcillosos.

En las pruebas mediante agitación, en un primer lote con tres sistemas diferentes, el pH aumentó de un valor inicial de 2.3 a uno final entre 7.77 y 8.05. En un segundo lote, también con tres sistemas, el pH aumentó de 2.58 a valores entre 8.23 y 8.39. En ambos lotes se removió el 100 % de Al, Fe, Cu y Cd, entre 95 y 99 % de Zn y de 74 a 97 % de Mn. En los sedimentos formados se identificaron minerales secundarios que participan en la remoción de los iones metálicos, hidroxisulfatos de hierro (coquimbita y copiapita), filosilicatos alterados a arcillas (clinocloro, chamosita, muscovita, illita).

En las pruebas con el primer prototipo, se alcanzó en el agua un pH máximo de 6.22 con un tiempo de residencia de 29 horas. La remoción máxima de los iones metálicos fue prácticamente del 100 % para Al, Fe y Cu, de 70 % para Cd y de 24 % para Zn; el Mn aumentó su concentración en 55 % por la liberación de este elemento a partir de la roca al inicio del tratamiento. En los sedimentos formados se identificaron hidroxisulfatos de hierro (coquimbita y copiapita), hidroxisulfatos de aluminio (alunita), y fases minerales de arcilla (clinocloro, illita, y caolinita). El Zn se asocia con los hidroxisulfatos de hierro y con la fase illita. El Cu se remueve principalmente por coprecipitación junto con el Al cuando se forma la alunita. El Cd y Mn se remueven por sorción en la copiapita y coquimbita. Aunque la concentración de Mn aumenta en el agua, también aumenta su contenido en los sedimentos.

En un segundo prototipo se instaló un filtro y se aumentó la longitud, lo que permitió incrementar el tiempo de residencia a 42 horas. Los sedimentos se retuvieron en el filtro después de precipitar la mayor concentración del Fe (93.3 %) y el pH alcanzado al final del tratamiento fue de 6.5. La eliminación de los iones de Fe, Al y Cu fue prácticamente del 100 %, mientras que para Cd, Zn y Mn fue mayor al 98 %.

En cuanto a los procesos geoquímicos, el incremento de pH se debe principalmente por la disolución del carbonato de calcio (CaCO_3) y la formación del ion bicarbonato (HCO_3^-). Los aluminosilicatos también participan en la neutralización mediante reacciones de intemperismo, en algunas pruebas aumenta la concentración de Na^+ en el agua por el intemperismo de la plagioclasa y la formación de caolinita, en otras pruebas, hay un incremento del Mg^{2+} por la alteración de la clorita que forma clinocloro y chamosita, y de la biotita que forma illita.

En la titulación del DA con NaOH se identificó que el Fe^{3+} se elimina por precipitación química como hidroxisulfato férrico, principalmente coquimbita y jarosita, en un intervalo de pH entre 2.5 y 3.5; conforme aumenta el Fe^{2+} aparece la copiapita (hidroxisulfato intermedio $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$) y la melanterita (hidroxisulfato ferroso). El aluminio precipita también como hidroxisulfato en un intervalo de pH entre 3.3 y 6.0, se identifica la formación de alunita y alunógeno. La remoción de Zn y Mn ocurre en un intervalo de pH entre 3.3 y 7.9; el Zn precipita junto con Cu y Fe formando zincmelanterita, con Mn y Fe formando ilesita, o con Cu para formar bechererita; el Mn precipita como hidróxido formando birnesita y coprecipita con Zn y Fe para formar ilesita. El cadmio seguramente precipita como hidróxido, pero no fue posible identificar la fase mineral. La remoción del Cu también guarda relación con la precipitación del Al pero no fue posible identificar una fase específica.

En la neutralización con roca caliza, nuevamente se observa la precipitación del Fe^{3+} en forma de jarosita; en un intervalo de pH entre 3.35 y 4.54 se confirma la remoción de Zn y Cu por coprecipitación con el Fe como zincmelanterita y schulenbergit. También se observa la formación de carbonatos en el intervalo de pH entre 6.02 y 7.98, de Zn en forma de hidrozincita y de Mn como rodocrosita.

En los precipitados de hierro utilizados en las pruebas de sorción predominaron las fases schwertmannita (34.2 %) y goethita (12.6 %). La sorción es significativa en el intervalo de pH entre 3.5 y 6.0, para Cu la remoción máxima fue de 99 %, para Cd de 46 %, para Zn de 42 % y para Mn de 25 %. La sorción en arcillas (illita) también ocurre, pero su influencia es menor comparada con la de los hidroxisulfatos de Fe, en el mismo intervalo de pH la remoción máxima para Cu fue de 85 %, para Cd de 16 %, para Zn de 19 % y para Mn de 14 %.

ABSTRACT

The purpose of this research project was to develop a prototype system with carbonate rocks (phyllite and limestone) to treat acid mine drainage (AD) and to analyze the geochemical processes that occur in the neutralization of water and in the removal of metallic ions. The study site is a mine in the State of Mexico, Mexico.

In the first stage, batch tests were done by shaking using flasks; rock ability to neutralize the water, removal of metal ions contained in the water and secondary minerals formation, were evaluated.

In the second stage, a fixed-bed cell was built, in which acidic water flows through the rock, and tests were done to determine the necessary residence time. Then, the prototype was designed and built on a laboratory scale and tests were done to evaluate the treatment efficiency from the pH reached and the percentage of metal ions removed in the water.

In the third stage, the geochemical processes that occur in the treatment were studied. AD titration tests with NaOH and neutralization with limestone at pH 3.3, 4.5, 6.0 and 7.9 were done. Synthetic solutions were then prepared to study the coprecipitation process of divalent metals along with iron. Towards analyzing the sorption processes, iron hydroxysulfates with ammoniacal ferric sulfate were prepared, and tests were done using synthetic solutions at pH values: 3.5, 4.5 and 6.0. The same sorption tests were done with aluminosilicates altered to clays, in this case the limestone was attacked with HCl to destroy the carbonates and alter the aluminosilicates to clayey minerals.

In the tests by shaking, in a first batch with three different systems, the pH increased from an initial value of 2.3 to a final one between 7.77 and 8.05. In a second batch, also with three systems, the pH increased from 2.58 to values between 8.23 and 8.39. In both batches, 100 % of Al, Fe, Cu and Cd were removed, between 95 and 99 % of Zn and 74 to 97 % of Mn. In the sediments, secondary minerals that influence the removal of metal ions were identified, iron hydroxysulphates (coquimbite and copiapite), and clay-altered phyllosilicates (clinochlore, chamosite, muscovite, illite).

In tests with the first prototype system, a maximum pH of 6.22 was reached in the water with a residence time of 29 hours. The maximum removal of metal ions was almost 100 % for Al, Fe and Cu, 70 % for Cd and 24 % for Zn; Mn increased its concentration by 55 % due to the release of the element from the rock at the beginning of the treatment. Iron hydroxysulfates (coquimbite and copiapite), aluminum hydroxysulfates (alunite), and clay minerals (clinochlore, illite, and kaolinite) were identified in the sediments. Zn is associated with iron hydroxysulphates and with the illite phase. Cu is removed mainly by co-precipitation along with Al when the alunite is formed. Cd and Mn are removed by sorption in the copiapite and coquimbite. Mn, although its concentration in water increases, its content in sediments also increases.

In a second prototype system a filter was installed, and the length of the cell was increased, this allowed increasing the residence time to 42 hours. The sediments were retained on the filter after having precipitated 93.3 % of the Fe concentration and the pH reached at the end of the treatment

was 6.5. The elimination of Fe, Al and Cu ions was almost 100 %, while for Cd, Zn and Mn it was greater than 98 %.

Regarding the geochemical processes, the increase in pH is mainly due to the dissolution of calcium carbonate (CaCO_3) and the formation of the bicarbonate ion (HCO_3^-). Aluminosilicates also participate in neutralization by weathering reactions, in some tests Na^+ concentration increases in water due to the weathering of plagioclase and the formation of kaolinite, in other tests, there is an increase in Mg^{2+} due to the weathering of chlorite that forms clinocllore and chamosite, and of biotite that forms illite.

In the titration of AD with NaOH it was identified that Fe^{3+} is eliminated by chemical precipitation as ferric hydroxysulfate, mainly coquimbite and jarosite, in a pH interval between 2.5 and 3.5; as Fe^{2+} concentration increases, copiapite (intermediate hydroxysulfate $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$) and melanterite (ferrous hydroxysulfate) appear. Aluminum also precipitates as hydroxysulfate in a pH range between 3.3 and 6.0, the formation of alunite and alunogen is identified. Zn and Mn removal occurs in a range of pH between 3.3 and 7.9; Zn precipitates along Cu and Fe forming zincmelanterite, with Mn and Fe forming ilesite, or with Cu to form bechererite; Mn precipitates as hydroxide forming birnessite and coprecipitates with Zn and Fe to form ilesite. Cd surely precipitates as hydroxide, but it was not possible to identify the mineral phase. Cu removal is also related to the precipitation of Al, but it was not possible to identify a specific mineral.

In the neutralization with limestone rock, the precipitation of Fe^{3+} as jarosite is observed again; increasing the pH to an interval between 3.35 and 4.54 the removal of Zn and Cu is confirmed by coprecipitation with Fe as zincmelanterite and schulenbergite. The formation of carbonates is also observed in the pH range between 6.02 and 7.98, Zn as hydrozincite and Mn as rhodochrosite.

In the iron precipitates used in the sorption tests, the schwertmannite (34.2 %) and goethite (12.6%) phases predominated, sorption is significant in the pH interval between 3.5 and 6.0; for Cu, the maximum removal was 99 %, 46 % for Cd, 42 % for Zn and 25 % for Mn. Sorption in clays also occurs but its influence is less compared to that of Fe hydroxysulfates, in the same pH range, the maximum removal for Cu was 85 %, 16 % for Cd, 19 % for Zn and 14 % for Mn.

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Importancia del tema

En México la actividad minera tiene una tradición de más de 500 años y desde la época prehispánica ya se tenían conocimientos de tratamiento de metales como el oro y el cobre. En la época de la Colonia comenzó la extracción de minerales a mayor escala y con procesos que gradualmente fueron evolucionando para aumentar la producción y tener una mayor recuperación de los metales preciosos, oro y plata, principalmente. Los procesos metalúrgicos tuvieron que cambiar también, ya que inicialmente se explotaba la parte más superficial de los yacimientos constituida por óxidos metálicos, y los procesos desarrollados se basaban en el uso de azogue para recuperar los metales preciosos (Coll *et al.*, 2002; Herrera y González, 2004). Conforme se fueron profundizando las minas, la mineralogía de los yacimientos cambió y en vez de los óxidos metálicos predominaron los sulfuros metálicos; propiamente con el desarrollo del método de flotación a finales del siglo XIX (Coll *et al.*, 2002), fue posible el aprovechamiento de estos minerales y a partir de la primera mitad del siglo XX se intensificó su extracción.

En aquella época, el desconocimiento en México sobre el proceso de oxidación que experimentan los sulfuros cuando quedan expuestos a las condiciones naturales del ambiente y sobre las implicaciones que este proceso tiene en la liberación de metales y metaloides que pueden causar daño a los seres vivos, fue quizá la razón de más peso para que, durante el siglo XX, se diera el cierre de minas y el abandono de depósitos de residuos sin ningún tipo de cuidado. Es hasta la década de 1990 cuando en México se comienzan a estudiar con mayor detalle la oxidación de los sulfuros presentes en las minas y en los residuos, y la influencia de este proceso en la generación de drenaje ácido (DA).

La formación del DA es un fenómeno que se presenta en las obras mineras o en los depósitos de residuos mineros cuando se produce la oxidación de los sulfuros. La presencia de agua y oxígeno en el ambiente promueve reacciones de óxido-reducción en las que se oxida el azufre de los minerales para formar sulfatos (SO_4^{2-}) y liberar protones (H^+), que propician la acidificación del agua (Evangelou, 1995; Blowes *et al.*, 2005; Lottermoser, 2007). Se caracteriza por valores de $\text{pH} < 4$, el alto contenido de sólidos suspendidos, la coloración amarillo-ocre, así como por altas concentraciones de elementos traza (metales y metaloides) y sulfatos (Lottermoser, 2007).

Cuando no se controla la producción de drenaje ácido, o bien, no se le da tratamiento después de que se ha formado, éste representa un riesgo para el ambiente, ya que la acidez del agua y la elevada concentración de elementos traza puede afectar los cuerpos superficiales de agua, acuíferos, suelos; o bien, daño directo a los seres vivos. Autores como Younger *et al.* (2002), Blowes *et al.* (2005), Wolkersdorfer (2008), Spitz y Trudinger (2009) y Jacobs y Testa (2014), tratan a profundidad la formación del drenaje ácido y el riesgo que representa para el ambiente.

En la actualidad, el drenaje ácido de mina es uno de los problemas ambientales que demanda mayor atención en las operaciones donde se extraen minerales sulfurados. Diversos estudios en el mundo

permiten dimensionar la magnitud de los problemas que ocasiona el DA, principalmente se ha reportado la contaminación del agua y sedimentos en ríos de las cuencas hidrológicas de zonas mineras, esto a su vez provoca la alteración de los ecosistemas acuáticos; en algunos casos también hay contaminación de los suelos aledaños a las márgenes de los ríos y otra afectación importante es la contaminación de acuíferos por la infiltración del drenaje ácido a partir de depósitos de residuos (He *et al.*, 1997; Jung, 2001; Sánchez-España *et al.*, 2005; Olías *et al.*, 2006; Lee y Chon, 2006; Nieto *et al.*, 2007; Sarmiento *et al.*, 2009; Lei *et al.*, 2010; Grande *et al.*, 2010).

En México los estudios sobre residuos mineros y las afectaciones producidas a las matrices de suelo y agua, comenzaron desde la década de 1990; Castro *et al.* (1997) estudiaron los residuos de Santa María de la Paz en San Luis Potosí, y Carrillo y Drever (1998) los de San Antonio-El triunfo en Baja California Sur. Posteriormente las investigaciones se empezaron a enfocar en los procesos de oxidación de los residuos, la generación de drenaje ácido y la liberación de elementos traza; de la zona minera de Zimapán, Hidalgo, están los estudios de Méndez y Armienta (2003) y Armienta *et al.* (2012); de los jales de Taxco, Guerrero, hay estudios hechos por Armienta, *et al.*, (2003), Talavera *et al.*, (2006), Romero *et al.*, (2007), y Corrales y Romero (2013); en Guanajuato los realizados por García *et al.*, (2004) y por Morton *et al.* (2004).

Las afectaciones ambientales ocasionadas por el DA han obligado a dirigir las investigaciones hacia estrategias de prevención y al desarrollo de sistemas de tratamiento. Autores como López-Pamo *et al.* (2002), Filipek *et al.* (2003) y Johnson y Hallberg (2005), han hecho revisiones detalladas sobre estos procesos y establecen clasificaciones que de manera general permiten agrupar los tratamientos en activos y pasivos. En los tratamientos activos se utiliza algún reactivo básico para neutralizar la disolución, por ejemplo, carbonato de calcio, carbonato de sodio, hidróxido de sodio, óxido de calcio e hidróxido de calcio; sin embargo, a largo plazo la razón beneficio-costo es baja, ya que se requiere de una planta exprofeso para el tratamiento y el consumo de energía y reactivos es permanente. Ante la inviabilidad a largo plazo de los tratamientos activos, la investigación se ha encaminado hacia los sistemas pasivos, cuya característica principal es que están construidos con materiales naturales, como rocas carbonatadas, vegetación, materia orgánica, o bien, utilizan microorganismos para la depuración del agua.

Entre los sistemas pasivos más aplicados para neutralizar el DA se encuentran aquellos que utilizan roca caliza, por su alto contenido de CaCO_3 y su abundante presencia en diversos ambientes geológicos. En México, la roca caliza está presente en la porción centro-oriental del país, particularmente hacia la Sierra Madre Oriental, de acuerdo con la descripción de la carta geológica de Ferrari *et al.* (2007), lo que hace factible considerar este tipo de sistemas en aquellas minas donde se genera DA y hay presencia de rocas carbonatadas.

La disolución de la calcita (CaCO_3) contenida en la roca, produce alcalinidad por la generación del ion bicarbonato (HCO_3^-), el cual consume la acidez del agua (H^+) y eleva su pH (Blowes *et al.*, 2005). Durante la neutralización, ocurren una serie de procesos geoquímicos entre la fase sólida (roca) y la acuosa (agua ácida), que producen un precipitado (sedimento) en el que queda retenida una parte

importante de los iones metálicos contenidos en el agua. Entre los procesos más señalados en la literatura están la precipitación química, la coprecipitación, y los fenómenos de sorción (adsorción, absorción e intercambio iónico) en oxihidróxidos de hierro y de aluminio (Cravotta y Trahan, 1999; Holmström y Öhlander, 2001; Lee, *et al.*, 2002; Younger *et al.*, 2002; Simón *et al.*, 2005; Acero *et al.*, 2006; Romero *et al.*, 2007; Romero *et al.*, 2011).

El conocimiento que se ha desarrollado sobre las condiciones en las que se genera el drenaje ácido, así como de las alternativas de tratamiento con el uso de roca caliza, obliga a investigar con mayor profundidad los procesos geoquímicos que ocurren en este tipo de sistemas pasivos con el propósito de mejorar su eficiencia en cuanto a la neutralización del agua y a la remoción de los elementos traza contenidos como iones. Actualmente en México ha cobrado interés la investigación sobre la neutralización de aguas ácidas con el uso de rocas carbonatadas y los procesos geoquímicos asociados, como lo muestran los estudios de Romero *et al.*, (2011), Labastida *et al.* (2013) y Corrales y Romero (2013). Sin embargo, estos estudios se han realizado a pequeña escala, mediante pruebas de agitación en lotes, usando lixiviados obtenidos a partir de residuos mineros.

De lo anterior, se puede resaltar la conveniencia de estudiar el tratamiento de drenaje ácido con rocas carbonatadas, y sus procesos geoquímicos, en sistemas pasivos de lecho fijo, ya que estos constituyen una importante alternativa para el control del drenaje ácido en las minas.

1.2 Caso de estudio

La presente investigación se hizo con base en las condiciones que se tienen en una mina, ubicada en el municipio de Zacazonapan, Estado de México. El contenido de pirita (FeS_2) en el yacimiento y la presencia de agua, favorecen la formación de drenaje ácido en el interior de la mina. El agua ácida se canaliza a una planta de tratamiento donde se neutraliza con una disolución de carbonato de sodio y se remueven los iones metálicos por precipitación; posteriormente el agua tratada se reutiliza en el proceso de beneficio. Hasta hace un par de años la planta de tratamiento se ubicaba en el interior de la mina, pero en la actualidad se localiza en el exterior.

El sistema de tratamiento activo que se tiene es adecuado y viable mientras la mina está en operación, ya que los costos de inversión y operación de la planta se cubren con los ingresos por la venta de concentrados de mineral; sin embargo, la presencia de agua dentro de la mina permite considerar que a futuro, después de que hayan terminado las operaciones, la generación de drenaje ácido se podrá presentar en las obras más profundas, y entonces, un tratamiento activo se tornará inviable.

La presencia de rocas carbonatadas en el entorno geológico del sitio (filita grafitica y caliza), hace posible considerar su aprovechamiento en un sistema de tratamiento pasivo que permita controlar a largo plazo el drenaje ácido dentro de la mina.

1.3 Justificación

Wolkersdorfer (2008) aborda ampliamente el tema de minas abandonadas y presenta diversos casos sobre la afectación ocasionada en los acuíferos por la interacción del agua con el mineral. Este análisis que hace Wolkersdorfer (2008) justifica la necesidad de plantear estrategias encaminadas a controlar el drenaje ácido en las minas antes de llegar a la etapa de cierre y es precisamente lo que motivó, en gran medida, el presente proyecto de investigación.

El uso de rocas calizas en canales abiertos para tratar drenaje ácido es una alternativa aplicada exitosamente en diversos casos reportados (Ziemkiewicz *et al.* 1997; Cravotta y Trahan, 1999; Alcolea *et al.* 2012); sin embargo, estos canales se han utilizado solamente en el exterior de las minas, pues se requiere de grandes extensiones de terreno para su construcción. En las minas subterráneas se complica la instalación de estos canales debido, principalmente, al limitado espacio en las obras. Desarrollar sistemas de tratamiento que puedan adaptarse a espacios reducidos, adquiere gran relevancia debido a que estos serían una buena alternativa en el largo plazo para controlar el drenaje ácido en los sitios donde se genera.

La complejidad de los procesos geoquímicos en el tratamiento de drenaje ácido con rocas carbonatadas también fue determinante para esta investigación, ya que se requiere de un conocimiento profundo de los factores que inciden en la ocurrencia de estos procesos y sobre la relación que existe entre ellos; la neutralización del agua, la formación de fases minerales secundarias y la remoción de los iones metálicos. Es muy importante tener en cuenta que un mayor conocimiento de la geoquímica de este tipo de tratamiento permitirá desarrollar sistemas más efectivos para el control del drenaje ácido.

1.4 Objetivos

El objetivo general del presente proyecto de investigación fue desarrollar el prototipo de un sistema para el tratamiento de drenaje ácido con rocas carbonatadas, con el fin de estudiar los procesos geoquímicos que ocurren en la neutralización del agua (disolución, precipitación química, coprecipitación y sorción) y definir la influencia que estos tienen en la remoción de elementos traza contenidos en el agua en forma iónica.

Como objetivos específicos se plantearon los siguientes:

- Identificar en el sitio de estudio, las condiciones en las que se genera el drenaje ácido y el volumen que se produce.
- Determinar las características y composición del drenaje ácido y de las rocas carbonatadas existentes en el sitio de estudio (filita grafitica y caliza).
- Proponer y evaluar la factibilidad de un tratamiento con las rocas carbonatadas para neutralizar el agua ácida y remover los elementos traza presentes.

- Analizar por separado la ocurrencia de los procesos de disolución, precipitación química, coprecipitación y sorción, y determinar la participación de cada uno de ellos en la remoción de los elementos traza.
- Diseñar y construir el prototipo de un sistema de tratamiento que pueda ser instalado en las obras del sitio de estudio.
- Evaluar la eficiencia del prototipo mediante pruebas a nivel laboratorio y analizar las posibilidades para su escalamiento en el sitio de estudio.

1.5 Hipótesis

En la neutralización del drenaje ácido con el uso de rocas carbonatadas ocurren de manera simultánea procesos geoquímicos como disolución, precipitación química, coprecipitación y sorción, y estos procesos influyen de manera importante y variable en la remoción de los elementos traza contenidos en el agua.

1.6 Contribución de la investigación

Este trabajo de investigación surge como una inquietud de estudiar los procesos geoquímicos que ocurren en el tratamiento de drenaje ácido con rocas carbonatadas y que participan en la neutralización del agua y en la remoción de los iones metálicos y iones sulfato contenidos en el agua. Estos procesos han sido ampliamente abordados en investigaciones en las que se utilizan disoluciones sintéticas preparadas en el laboratorio; o bien, muestras de agua ácida obtenidas en minas. Sin embargo, en estos trabajos, los procesos como disolución, precipitación química, coprecipitación y sorción se han estudiado por separado, o se limitan a analizar sólo algunos de los procesos, o bien, se dirigen a ciertos iones en particular.

En otros estudios, en los que se reporta la aplicación de sistemas de tratamiento en casos prácticos, el análisis de los procesos geoquímicos se hace a partir de la caracterización inicial del drenaje ácido y de los resultados obtenidos en el tratamiento, usando herramientas de modelación geoquímica que permiten elaborar hipótesis sobre los procesos ocurridos.

La contribución que esta investigación tiene al conocimiento científico es que se analizan de manera conjunta los procesos de neutralización, precipitación química, coprecipitación y sorción durante el tratamiento de drenaje ácido con rocas carbonatadas, desde su inicio hasta que se alcanzan en el agua valores de pH cercanos al neutro. Además, se estudia de manera detallada la formación de minerales secundarios durante la neutralización y la relación que tienen éstos con la remoción de los iones metálicos. En este sentido, la presente investigación abre nuevas áreas de oportunidad para desarrollar mayor conocimiento acerca de la geoquímica del tratamiento de drenaje ácido con rocas carbonatadas.

Por otro lado, este trabajo tiene una contribución en el ámbito de la ingeniería para atender una problemática que se tiene en algunas minas subterráneas donde se genera drenaje ácido. Los sistemas de tratamiento con rocas caliza han sido ampliamente aplicados en lugares donde el drenaje ácido sale de la mina y se conduce hacia canales abiertos, revestidos con la roca, que son construidos en amplias extensiones de terreno. En diversos estudios se ha probado la conveniencia y efectividad de estos sistemas; sin embargo, en la revisión documental que se realizó antes de proponer el protocolo de investigación, no se encontraron trabajos sobre la aplicación de este tipo de sistemas en el interior de las minas para controlar el DA y se consideró que la razón de ello es, en gran medida, por los limitados espacios que hay en dentro de las minas.

La propuesta de desarrollar el prototipo de un sistema de tratamiento con rocas carbonatadas que pueda ser instalado dentro de la mina, tiene una importancia relevante porque constituye una buena alternativa para controlar la generación de drenaje ácido durante la vida productiva de la mina y en la etapa posterior al cierre. En este sentido, el trabajo realizado tiene una importante aportación ingenieril en la búsqueda de soluciones a un problema que poco se ha atendido en México y en el mundo, y abre áreas de oportunidad para el desarrollo tecnológico que requiere actualmente la industria minera en material ambiental.

2. SITIO DE ESTUDIO

2.1 Localización

La mina se ubica en el municipio de Zacazonapan, Estado de México; sus coordenadas geográficas son 100° 10' a 100° 15' de longitud oeste, 19° 00' a 19° 05' de latitud norte y una elevación entre 1 251 y 1 405 msnm (Figura 2.1).

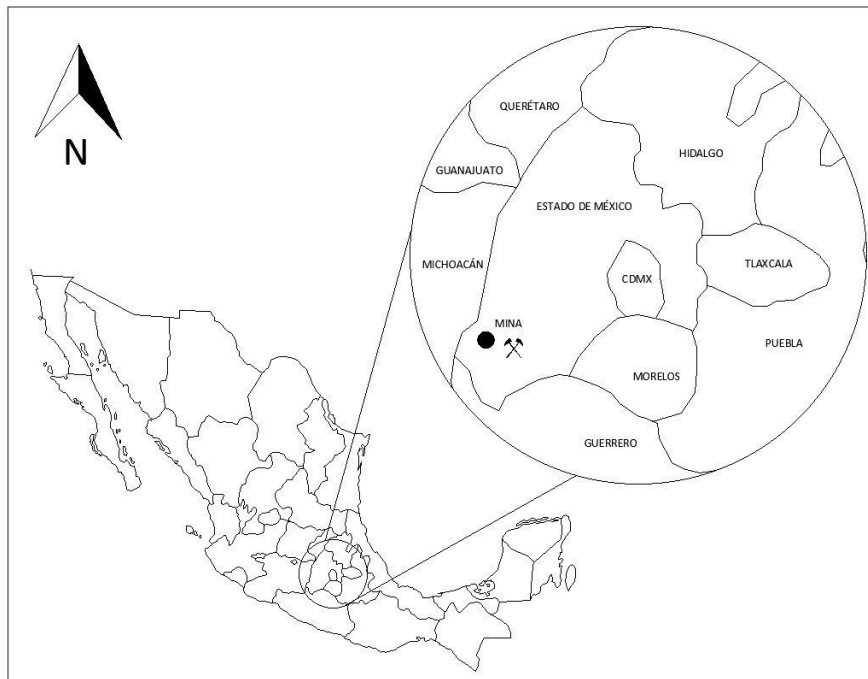


Figura 2.1 Ubicación de la mina del caso de estudio.

2.2 Geología y condiciones climáticas

En la mina se explota un yacimiento tipo vulcano-sedimentario de sulfuros masivos de Zn-Pb-Cu con asociaciones de Ag y Au. El yacimiento está formado por cuerpos de forma lenticular y la mineralización está constituida por sulfuros, de los cuales, el más abundante es la pirita (FeS_2) y representa el 78 % de los sulfuros. La esfalerita (ZnS) es el principal mineral de mena y representa el 12 %, la galena (PbS) el 2.1 % y la calcopirita (CuFeS_2) es el mineral menos abundante entre los sulfuros (Alfonso *et al.*, 2011). Los principales minerales de ganga son: cuarzo, sericita, muscovita, clorita, biotita, grafito, calcita, rutilo, turmalina y arsenopirita.

De acuerdo con Alfonso *et al.* (2011), la mina se encuentra en la unidad Tejupilco del Triásico-Jurásico compuesta por gneises y filitas. Por encima de ésta hay un conjunto metavolcánico denominado Teloloapan, formado por filitas y esquistos de sericita y clorita. Y cubriendo a las dos anteriores está

la formación Amatepec con calizas y rocas clásticas del Cretácico Superior. Finalmente hay conglomerados del Cuaternario y basaltos que cubren la secuencia vulcano-sedimentaria.

En la geología local descrita por la empresa minera (Instituto de Geología, UASLP, 1998), afloran principalmente rocas jóvenes del cuaternario; andesitas basálticas al oeste y noroeste, basaltos de olivino al este y noroeste, depósitos lacustres al sur. También se observan pequeños afloramientos superficiales de esquistos de sericita y esquistos verdes, así como uno de roca caliza al noreste de la mina. Las rocas asociadas al yacimiento (roca encajonante) son la filita graffítica (en el alto) y el esquisto de clorita y de sericita (en el bajo) (Figura 2.2). Particularmente resultan de interés para esta investigación la roca filita graffítica y la roca caliza por su importante contenido de carbonato de calcio (CaCO_3).

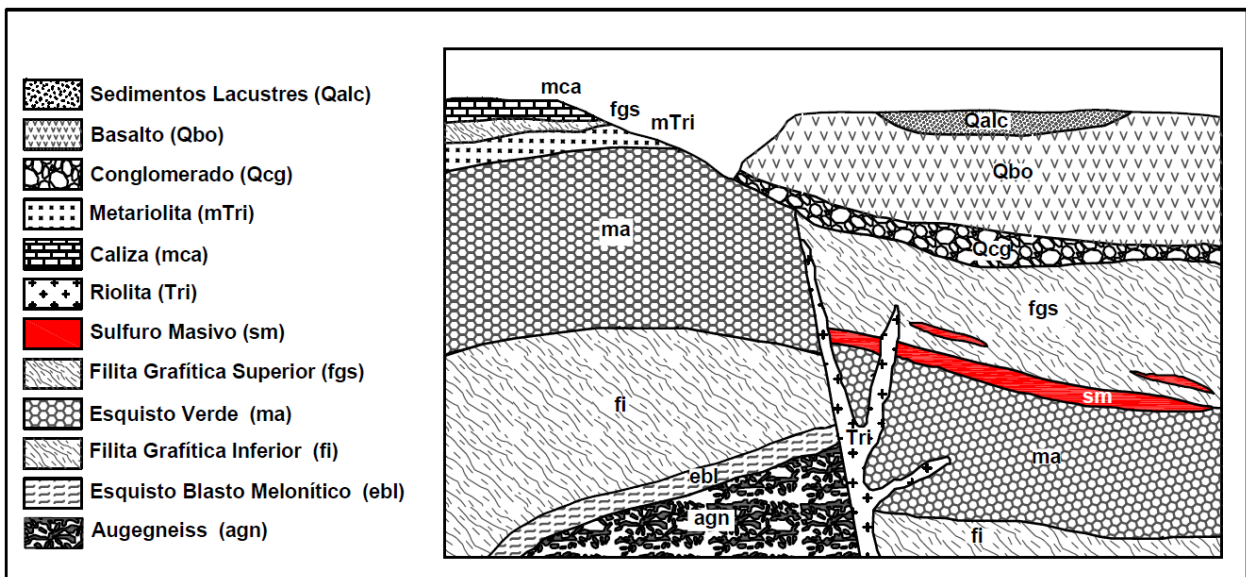


Figura 2.2 Columna estratigráfica del sitio de estudio (fuente: SAP, 2011).

De acuerdo con la Conagua (2008), la mina se encuentra dentro de los límites del acuífero Temascaltepec (calve 1509 del sistema SIGMAS), cuya superficie aproximada es de 1 410 km², pertenece a la subregión de Alto Balsas y está en la cuenca del río Cutzamala. Este acuífero se ha clasificado como de tipo libre y en él se presentan tres unidades hidrogeológicas; la primera de alta permeabilidad formada por derrames volcánicos y depósitos aluviales, de materiales granulares y rocas fracturadas; la segunda de permeabilidad media a alta, formada en su mayor parte por rocas ígneas extrusivas de composición intermedia, fracturadas; estas dos unidades constituyen zonas de recarga importantes. La tercera unidad es de baja permeabilidad, conformada por rocas metamórficas y ubicada en la zona suroccidental del acuífero.

La profundidad del nivel estático en la zona de Temascaltepec está asociada a la topografía y a la posición de los materiales que presentan diferente permeabilidad. Las menores profundidades (1 a 2

m) se localizan en pozos y norias ubicados en la comunidad de Villa de Luvianos (a 14 km al suroeste de la mina). Al sureste de Temascaltepec, en la población de San Simón de Guerrero (a 22 km al este de la mina), se localizan varias norias que tienen una profundidad entre 10 y 12 m (Conagua, 2008). Según el estudio hecho por Castro *et al.* (2017), en la zona de la mina se identifica la presencia de un acuífero somero, alojado en la unidad de alta permeabilidad, que aporta el 72 % del agua presente dentro de la mina.

El clima en la zona es cálido, subhúmedo con humedad moderada. La mina cuenta con su propia estación meteorológica y se revisaron los registros del periodo 1997 a 2012. La temperatura media anual es de 23 °C, con máxima de 31 °C y mínima de 15 °C. La precipitación media es de 1 800 mm anuales con el periodo más intenso de lluvias de junio a octubre.

2.3 Drenaje ácido en la mina

El alto contenido de pirita en el yacimiento, así como la presencia de agua dentro de la mina, han favorecido la formación de drenaje ácido. Gatica y Santos (2003), describen la presencia de escurrimientos ácidos en socavones antiguos fuera de operación, ubicadas en la parte más cercana a la superficie del terreno.

El drenaje ácido se genera en las obras que se ubican entre las elevaciones 1 226 (nivel de acceso a la mina) y 1 040 msnm (Figura 2.3). Se produce en rebajes antiguos y escurre a una de las rampas principales de la mina llamada Rampa "A", sobre esta obra el agua ácida se conducía hasta una planta de tratamiento instalada en el nivel 1 040 msnm. Hace un par de años se construyó la nueva planta fuera de la mina y ahora el agua ácida se bombea hacia esta instalación (Ochoa, 2019). El tratamiento consiste en mezclar el drenaje ácido con una disolución básica (pH≈11) preparada con carbonato de sodio y agua neutra; después, el agua neutralizada pasa a dos cárcamos donde permanece temporalmente para sedimentar los precipitados de hierro que se forman, y finalmente se recupera para su uso en el proceso de beneficio.

A pesar de que en la actualidad el drenaje ácido es controlado mediante un tratamiento activo, ésta es una solución efectiva mientras dure en operación la mina. Dado que la presencia de agua en el interior es permanente, puede esperarse que en el futuro existan otros sitios a mayor profundidad donde ocurra la acidificación del agua en las obras que queden fuera de operación (rebajes). Considerando esto, el tratamiento activo resultará poco viable en el largo plazo debido a los costos de operación y mantenimiento, sobre todo en la etapa posterior al cierre de la mina.

La ocurrencia de la roca filita gráfitica asociada al yacimiento y de la roca caliza que aflora cerca de la mina, hace posible considerar su uso en un sistema de tratamiento que permita controlar el drenaje ácido a un bajo costo y con requerimientos mínimos de mantenimiento. Un sistema pasivo que pueda adaptarse a las condiciones de operación de la mina sería una buena alternativa en el largo plazo.



Figura 2.3 Presencia de drenaje ácido en una obra de la mina.

3. MARCO TEÓRICO

3.1 El drenaje ácido

3.1.1 Composición química

En las minas donde hay presencia de minerales sulfurados, es posible que se genere drenaje ácido debido a su oxidación. Los minerales que más favorecen su producción son los sulfuros de hierro, principalmente pirita (FeS_2), marcasita (FeS_2) y pirrotita (Fe_{1-x}S); sin embargo, otros minerales menos reactivos también sufren el proceso de oxidación, tal es el caso de la calcopirita (CuFeS_2), bornita (Cu_3FeS_4), arsenopirita (FeAsS) y la esfalerita rica en hierro ($(\text{Zn,Fe})\text{S}$) (Bigham y Nordstrom, 2000; Blowes *et al.*, 2005; Lottermoser, 2007).

El drenaje ácido se caracteriza por su acidez, su alto contenido de sólidos suspendidos, metales pesados y sulfatos; así como por la presencia de microorganismos. Lottermoser (2007) de manera general clasifica el agua ácida de mina con un $\text{pH} < 5.5$, también menciona que se caracteriza por presentar concentraciones de sulfatos mayores a 1 000 mg/L, hierro y aluminio mayor a 100 mg/L y metales pesados (Cu, Cr, Ni, Pb y Zn) en más de 10 mg/L. La coloración rojo-ocre es característica del agua ácida y se debe a los precipitados de hierro en forma de oxihidróxidos.

La composición del drenaje ácido puede ser muy variable entre un sitio y otro, ya que depende de diversos factores, entre ellos, la composición química y mineralógica del yacimiento, la composición del agua (superficial, subterránea o proveniente de la precipitación meteórica), la interacción del agua con las rocas y las condiciones del medio (Eh-pH), por mencionar algunos. Sin embargo, en general el agua ácida se caracteriza principalmente por el pH, la alta concentración de sulfatos, Fe y metales y metaloides en disolución.

En la Tabla 3.1 se presenta la composición de aguas ácidas reportadas en estudios realizados en diferentes sitios, las cuales se generan por agua meteórica que escurre a partir de residuos mineros o agua subterránea que emana de obras mineras.

Tabla 3.1 Composición de aguas ácidas reportadas en diferentes estudios.

Estudio	pH	SO_4	Al	As	Cd	Co	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
mg/L												
Lee <i>et al.</i> (2002)	2.2 - 3.4	605 - 2 040	3.39 - 42.3	---	0.006 - 0.03	0.52 - 1.5	0.27 - 13.0	6.26 - 677	9.77 - 45.0	0.048 - 0.36	0.007 - 0.03	17 400 - 37 700
Schroth y Parnell (2005)	2.43 - 3.47	3 150 - 4 260	53.0 - 67.0	0.17 - 5.12	0.17 - 0.43	---	0.4 - 7.7	265 - 591	346 - 670	---	0.03 - 0.68	231 - 484
Sarmiento <i>et al.</i> (2011)	2.9 - 3.2	7 884 - 8 460	72.0 - 80.0	1.24 - 3.76	0.1 - 0.11	1.0 - 1.2	15.0 - 20.0	612 - 712	35.0 - 37.0	0.83 - 0.90	0.12 - 0.72	64.0 - 72.0
Alcoela <i>et al.</i> (2012)	2.4 - 4.2	2 665 - 24 515	77.0 - 2 047	0.001 - 0.85	0.38 - 5.35	---	0.17 - 13.35	0.3 - 1 252	49.0 - 212.0	0.09 - 2.82	0.25 - 1.12	291 - 3 290

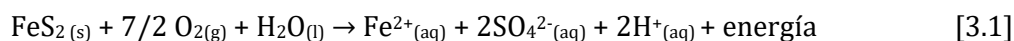
Lee *et al.* (2002) en su estudio caracterizan el agua ácida que escurre a partir de dos depósitos de residuos en el Distrito Minero de Ducktown al SE de Tennessee, EUA; analizan tres muestras de agua

en el cauce de arroyos que son afluentes del río Ocoee y destacan su alta concentración de sulfatos y zinc. Schroth y Parnell (2005) estudiaron el agua ácida que se genera en obras mineras (que emana de un tiro) y en terreros de roca (que se filtra a través de la roca) de la mina Alta Mine ubicada en Jefferson Country, Montana, EUA; analizan diez muestras tomadas en dos épocas del año y en los resultados predomina la alta carga de sulfatos y la concentración intermedia de varios elementos. Sarmiento *et al.* (2011) hacen un estudio del escurrimiento de agua en los residuos de la mina Tinto-Santa Rosa, en Huelva, España (en el Cinturón Ibérico de Pirita); ellos analizan el agua en cuatro puntos de muestreo sobre el arroyo Villar, afluente del río Odiel y aquí las mayores concentraciones son de hierro, cobre y zinc y también la presencia de arsénico, cadmio, níquel cobalto y plomo. Alcolea *et al.* (2012) en su trabajo proponen un sistema de tratamiento para agua ácida que se produce cada época de lluvias a partir de depósitos de residuos abandonados en la municipalidad de Cartagena, región de Murcia, España; se colectaron 47 muestras distribuidas en cinco sitios durante 12 eventos de lluvia, y en este caso predomina la alta concentración de manganeso, níquel y cadmio, además de la alta carga de sulfatos. En los cuatro casos la característica común de los yacimientos es su contenido de minerales de sulfuros polimetálicos, aunque el origen y la formación de los yacimientos haya sido diferente.

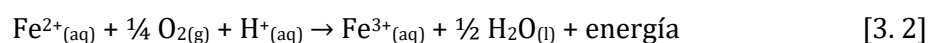
3.1.2 Proceso de generación

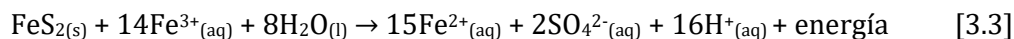
La pirita (FeS_2) es el mineral más ampliamente estudiado dada su abundancia en los yacimientos minerales (como mineral asociado) y por su alta reactividad a la oxidación (Evangelou, 1995; Blowes *et al.*, 2005; Lottermoser, 2007) y se considera el principal generador de DA; sin embargo, en general los sulfuros que contienen hierro son propensos a la oxidación, tal es el caso de la marcasita (FeS_2), pirrotita ($\text{Fe}_{0.9}\text{S}$), arsenopirita (FeAsS), calcopirita (CuFeS_2) y la esfalerita rica en hierro ($(\text{Zn,Fe})\text{S}$).

La oxidación de la pirita ocurre cuando la superficie del mineral queda expuesta al oxígeno y al agua, y en una primera etapa predominan las reacciones de oxidación química:

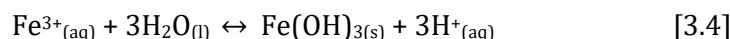


La reacción produce ion ferroso (Fe^{2+}) en forma acuosa, sulfatos que aumentan los sólidos disueltos totales, y iones hidrógeno que acidifican el agua [3.1]. El ion ferroso a su vez se oxida a ion férrico (Fe^{3+}), también en forma acuosa [3.2], el cual actúa como agente oxidante para la pirita y produce más ion ferroso, sulfatos y iones hidrógeno [3.3].





La abundancia del Fe^{3+} depende del pH de la disolución; su solubilidad es muy baja a pH neutros y alcalinos, por lo que su presencia predomina a pH ácido. La concentración de Fe^{3+} disuelto en agua ácida disminuye conforme aumenta el pH y su solubilidad está controlada por la precipitación del hidróxido férrico ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) [3.4] y oxihidróxidos de hierro (FeOOH) [3.5].



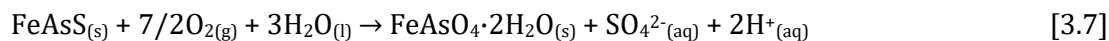
La precipitación de hidróxidos y oxihidróxidos de hierro es una reacción de hidrólisis que libera iones hidrógeno y contribuye a la caída del pH. Estos precipitados son los que dan la coloración rojiza (ocre), característica del drenaje ácido.

Reacciones similares ocurren con los otros minerales que contienen hierro (Lottermoser, 2007), en estos minerales lo que cambia con respecto al proceso de la pirita es la cinética de la reacción de oxidación [3.6 – 3.9].

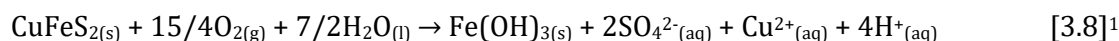
Pirrotita



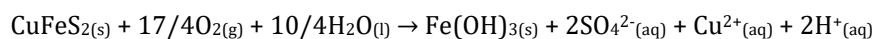
Arsenopirita

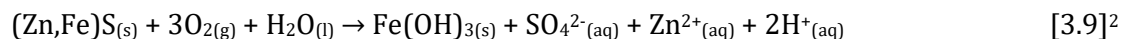


Calcopirita



¹ La reacción citada por Lottermoser (2007), tiene un error en el balanceo de cargas. La reacción escrita de manera correcta es la siguiente:



Esfalerita rica en hierro

Por otro lado, en los ambientes donde se genera el drenaje ácido generalmente hay abundante presencia de microorganismos (bacterias, arqueas, hongos, algas, levaduras y protozoarios) (Johnson, 1998), que son tolerantes a las condiciones extremas y capaces de utilizar compuestos inorgánicos (de azufre y hierro) como fuente de energía en el metabolismo respiratorio (Lottermoser, 2007).

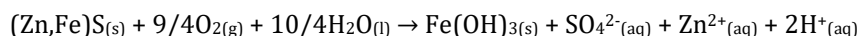
La oxidación química [3.1 y 3.2] disminuye gradualmente el pH del agua, pero a valores inferiores a 4, la actividad de los microorganismos predomina en el proceso de oxidación de los sulfuros y éste se acelera en miles de veces respecto a la velocidad de la oxidación química (Blowes *et al.*, 2005; Lottermoser, 2007), convirtiéndose en el principal promotor de la acidificación.

Principalmente predomina la presencia de bacterias (Downing, 2014), y entre los géneros que se han aislado en el drenaje ácido destacan *Acidithiobacillus*, *Thiobacillus* y *Leptospirillum*, los cuales abarcan numerosas especies que pueden tomar como fuente de energía diversos compuestos de azufre (Blowes *et al.*, 2005); aunque en el caso del género *Thiobacillus*, Kelly y Wood (2000) propusieron una reclasificación y lo nombraron *Acidithiobacillus*.

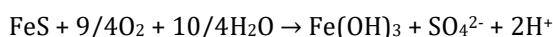
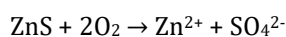
El azufre es una importante fuente inorgánica de energía para los microorganismos y puede aportar hasta 8 electrones durante su oxidación, desde los sulfuros (2-) hasta los sulfatos (6+). La energía utilizada por el metabolismo de los microorganismos está ligada a la transferencia de electrones del azufre en la piritita. El hierro es también extremadamente bio-reactivo, sus reacciones de óxido-reducción involucran solamente un electrón, ya sea que el hierro férrico actúe como un aceptor de electrones y se reduzca a hierro ferroso, o bien, que el hierro ferroso actúe como un donador de electrones y se oxide a hierro férrico (Vance, 2014).

Por ejemplo, las especies *Acidithiobacillus ferrooxidans* y *Leptospirillum ferrooxidans* utilizan como fuente de energía el proceso de oxidación del hierro de Fe^{2+} a Fe^{3+} , mientras que las especies *Acidithiobacillus thiooxidans* y *Thiobacillus thioparus* toman los electrones liberados en la oxidación de los compuestos de azufre (Blowes *et al.*, 2005; Lottermoser, 2007).

² La reacción citada por Lottermoser (2007), tiene un error en el balanceo de masas. La reacción escrita de manera correcta es la siguiente:



Sin embargo, en la esfalerita el Zn es sustituido parcialmente por el Fe por lo que es necesario plantear dos reacciones, una para el ZnS y otra para el FeS:



3.1.3 Disolución de los elementos traza

La disolución de los metales pesados y metaloides presentes en el drenaje ácido está regida principalmente por el pH del agua (Reddi e Inyang, 2000; Younger *et al.*, 2002), y quizá éste sea el parámetro clave para entender la solubilidad de dichos elementos y los procesos geoquímicos que permiten su remoción en un sistema de tratamiento.

La solubilidad de una sustancia, en este caso los minerales, está en función de la temperatura y de la presión, ya que estos parámetros son los que determinan la constante de equilibrio de la reacción de disolución. Otros factores importantes que influyen en la solubilidad son la fuerza iónica, el pH y la composición de la disolución (Misra, 2012).

La variación de pH determina si un elemento puede estar en forma acuosa o bien precipitar como hidróxido, carbonato, sulfuro; o no precipitar y quedar retenido por algún fenómeno de sorción, coprecipitación o intercambio catiónico sobre la superficie de un mineral secundario formado en el proceso de oxidación, particularmente en los hidróxidos de hierro (Cravotta y Trahan, 1999; Romero *et al.*, 2007).

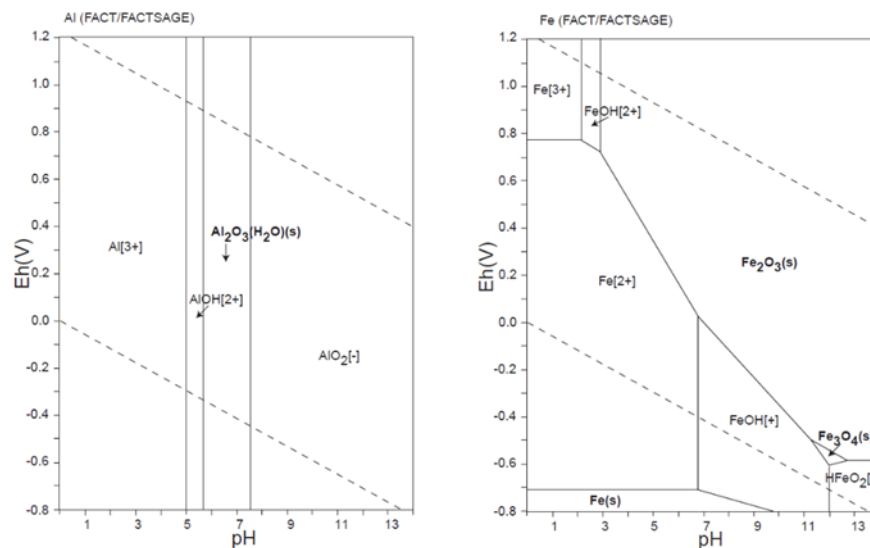


Figura 3.1 Diagramas de Pourbaix (Eh-pH) para aluminio y hierro.

Junto con el pH, las condiciones oxidantes o reductoras del medio (Redox) determinan si un elemento puede precipitar en una fase sólida o permanecer en forma soluble. En este sentido los diagramas de Pourbaix que relacionan el Eh (potencial óxido-reducción) con el pH, ayudan a comprender el comportamiento de los elementos traza en la disolución cuando varían estas condiciones. Por ejemplo, en la Figura 3.1 se muestran los diagramas Eh-pH para el aluminio y el hierro, que son dos elementos comúnmente presentes en el drenaje ácido. En el caso del aluminio se encuentra como Al^{3+} en disolución a valores de pH menores a 5, al aumentar el pH en un intervalo entre 5.4 y 7.3 precipita

como hidróxido. El caso del Fe es similar, en condiciones ácidas y fuertemente oxidantes se encuentra principalmente en disolución como Fe^{2+} y Fe^{3+} , a valores de pH mayores a 3 comienza a precipitar como hidróxido y conforme aumenta el pH forma óxidos de hierro. En condiciones fuertemente reductoras el Fe se encuentra como sulfuros en un intervalo de pH de ácido a neutro.

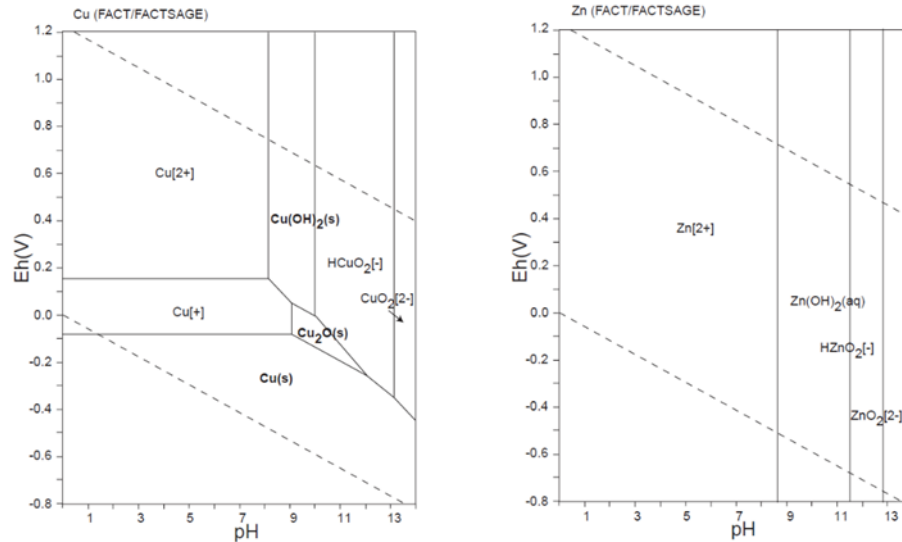


Figura 3.2 Diagramas de Pourbaix (Eh-pH) para cobre y zinc.

El diagrama Eh-pH permite también explicar en gran medida el mecanismo que puede presentarse en un sistema acuoso para la remoción de cationes divalentes que frecuentemente están contenidos en aguas de mina, ya sea ácidas o neutras. Por ejemplo, el caso de Cu que está presente en el agua por la disolución de minerales como calcopirita (CuFeS_2) o calcocita (Cu_2S), se encuentra como ion Cu^{2+} en un intervalo de pH de ácido a neutro y en condiciones oxidantes, pero al aumentar el pH precipita en fase sólida formando un hidróxido. De acuerdo con el diagrama que se muestra en la Figura 3.2, se puede considerar que, a valores de pH cercanos al neutro, la remoción del Cu en un sistema acuoso podría estar asociada a otro proceso geoquímico, como la adsorción o el intercambio iónico. El caso del Zn es similar, su presencia en medio acuoso como ion Zn^{2+} se debe a la disolución de minerales como esfalerita (ZnS) o esfalerita rica en hierro ($(\text{Zn},\text{Fe})\text{S}$). En forma iónica el Zn^{2+} está disuelto en un intervalo de pH desde ácido a ligeramente básico, en condiciones tanto oxidantes como reductoras (Figura 3.2). Para remover este elemento mediante precipitación química es necesario, según el diagrama, elevar el valor de pH por arriba de 8; por debajo de este valor de pH su remoción estaría asociada también a procesos como adsorción o intercambio iónico. Sin embargo, es importante señalar que la configuración de los diagramas de Eh-pH cambian de acuerdo con el contenido de cationes y aniones en el medio acuoso, por lo que es recomendable para cada caso particular elaborar el respectivo diagrama a partir de la composición química del agua.

3.2 Sistemas de tratamiento pasivo de drenaje ácido

3.2.1 Tipos de tratamiento

La necesidad de controlar el drenaje ácido ha obligado al desarrollo de sistemas de tratamiento que, de manera general, se clasifican en activos y pasivos (Younger *et al.*, 2002; López-Pamo *et al.*, 2002; Johnson y Hallberg, 2005; Lottermoser, 2007). Básicamente los sistemas activos requieren del uso de algún reactivo alcalino que permita elevar el pH de la disolución y con ello remover los elementos traza por precipitación. Principalmente se han utilizado carbonato de calcio, carbonato de sodio, hidróxido de sodio, óxido de calcio e hidróxido de calcio. Generalmente se usan en las minas cuando aún están en operación, ya que resultan sencillos y prácticos y los costos de inversión, operación y mantenimiento, pueden ser absorbidos por las ganancias que se tienen de la operación misma. Sin embargo, Wolkersdorfer (2008) hace referencia a las minas abandonadas y a la presencia de elementos traza en los acuíferos una vez que las minas quedan fuera de operación; desde este punto de vista, los tratamientos pasivos adquieren mayor importancia debido a que, a mediano y largo plazo, resultan más eficientes y de menor costo comparados con los activos.

Los tratamientos pasivos son sistemas que utilizan materiales naturales para promover procesos químicos, físicos y biológicos que permiten la depuración de aguas contaminadas. El término de tratamiento pasivo se comenzó a utilizar justamente para el tratamiento de aguas residuales mediante humedales en la década de 1970 (Younger *et al.*, 2002) y, posteriormente, se comenzó a ver su uso potencial para el tratamiento de aguas de minas.

Dentro de los sistemas de tratamiento de drenaje ácido Johnson y Hallberg (2005) hacen una división entre los abióticos y los biológicos. En los primeros están los tratamientos activos descritos anteriormente que utilizan reactivos alcalinos y por otro lado los sistemas pasivos que utilizan rocas carbonatadas (particularmente caliza). En los segundos se ubican los tratamientos pasivos como humedales aerobios y anaerobios, barreras reactivas permeables y biorreactores. También dentro de los biológicos hay tratamientos activos mediante biorreactores cerrados que utilizan microorganismos sulfato reductores. Una clasificación similar a ésta hace Gazea *et al.* (1995), López-Pamo *et al.* (2002) y Filippek *et al.* (2003).

3.2.2 Tratamiento con roca caliza

Estos sistemas son por demás simples y consisten en canales que están empacados con rocas; se utiliza particularmente la caliza por su alto contenido de mineral calcita (CaCO_3) y su presencia en diversos ambientes geológicos. Destacan dos tipos de sistemas, los canales anóxicos de caliza (ALC, por sus siglas en inglés *Anoxic Limestone Channel*) y los canales abiertos de caliza (OLC, por sus siglas en inglés *Open Limestone Channel*), la diferencia entre ellos es que el primero es un sistema cerrado mientras que el segundo es abierto y el drenaje ácido está en contacto con el oxígeno atmosférico (Gazea *et al.*, 1995; Younger *et al.*, 2002; López-Pamo *et al.*, 2002; Johnson y Hallberg, 2005).

En los ALC los huecos formados entre la roca son ocupados por el drenaje ácido y esto permite que se mantengan las condiciones anóxicas, por lo que el Fe^{2+} se mantiene en su forma reducida y no se produce la precipitación de hidróxidos de hierro (Fe^{3+}) sobre la superficie de la roca, de esta forma se alarga la vida útil de la caliza. También al ser sistemas cerrados, se impide el restablecimiento del equilibrio entre el CO_2 de la atmósfera y el CO_2 disuelto, lo que contribuye a mantener la alcalinidad al no haber mayor generación de ácido carbónico; contrario a los sistemas abiertos en los que el CO_2 se mantiene en equilibrio con la atmósfera. Estos sistemas tienen una mayor eficiencia para aguas de mina con bajas concentraciones de Fe^{3+} y Al^{3+} en disolución (menos de 2 mg/L), así como baja concentración de oxígeno disuelto (menor a 1 mg/L), ya que de esta manera se evita la obstrucción del sistema por los precipitados (Younger *et al.*, 2002).

Dadas las altas concentraciones de Fe^{3+} y Al^{3+} que generalmente se tienen en las aguas ácidas de mina, la aplicación de los sistemas ALC es limitado. Una alternativa son los OLC, canales abiertos en donde la neutralización se da en condiciones oxidantes y por lo tanto sí hay formación de hidróxidos y oxihidróxidos de hierro; éstos con el tiempo pueden obstruir el flujo de agua a través de la roca y limitar la disolución de la calcita. Sin embargo, para mejorar la eficiencia de los OLC se requiere mantener una velocidad del flujo suficiente para conservar en suspensión los sólidos y así evitar la obstrucción.

Ziemkiewicz *et al.* (1997) evaluaron la eficiencia de siete sistemas de canales abiertos de caliza en Pennsylvania y en West Virginia, EE. UU. Aunque hacen la importante aclaración que estos canales fueron construidos para evitar la erosión y conducir el agua ácida fuera del sitio, más que como sistemas de tratamiento para el drenaje ácido. Los canales reportados tenían longitudes que van de 11 a 137 m, recibían flujos de 76 a 907 L/min, sus inclinaciones iban de 9 a 60 %, los tiempos de contacto eran de 1 a 86 minutos y lograban remociones de acidez de 4 a 62 %. Concluyen que la remoción de la acidez es proporcional al tiempo de contacto del agua con la roca, pero también son importantes la inclinación del canal y la velocidad del agua.

Alcolea *et al.* (2012) evaluaron la eficiencia de un sistema de canales abiertos con caliza para tratar un flujo intermitente de drenaje ácido que se generaba en un depósito de jales en Cartagena, al sur de España. El sistema tenía 1 986 m de longitud y una pendiente promedio de 4.6 %. Se analizaron 12 eventos de lluvia del 2005 al 2009 y observaron que había un incremento gradual de pH a lo largo del canal y éste se relacionaba con la remoción de metales pesados, principalmente Ni, Cu Zn y Pb, y lo asocian a un fenómeno de adsorción o coprecipitación con los hidróxidos de hierro. Sin embargo, el sistema es poco eficiente para reducir la concentración de SO_4^{2-} , Al, Mn y Cd.

El uso de la roca caliza también ha resultado efectivo utilizando como complemento materiales orgánicos como el caso que reporta Macías *et al.* (2012). El agua ácida la hicieron pasar por un tanque en el que mezclaron roca caliza molida y viruta de madera (sustrato alcalino), después a través de lagunas de aireación para oxidar y precipitar el Fe en disolución. Con este sistema lograron remover el 71 % de la acidez neta, el 100 % de Fe, Al, Cu, Pb y As, y 6 % del Zn.

3.2.3 Limitantes en los sistemas abiertos con roca caliza

En estos sistemas la disolución de la calcita (CaCO_3) se aprovecha para consumir la acidez, producir alcalinidad mediante la liberación de iones bicarbonato y elevar el pH de la disolución. Sin embargo, esta disolución se ve limitada por la formación de una capa de hidróxidos y oxihidróxidos metálicos, principalmente de hierro, que recubren la superficie de la roca. Simón *et al.* (2005) determinaron en su estudio que, sobre la superficie de la roca caliza, se forman tres capas de minerales precipitados, producto de la neutralización, una capa interna constituida por basaluminita (hidroxisulfato de aluminio), la capa intermedia principalmente de schwertmannita (hidroxisulfato de hierro), y la capa exterior formada por yeso (sulfato hidratado de calcio) y jarosita (hidroxisulfato de hierro). Santomartino y Webb (2007) evaluaron en su trabajo la vida útil de la caliza y observaron también la formación de tres capas de precipitados de hierro, compuestas principalmente de lepidocrocita/goethita (oxihidróxidos de hierro). Su experimento se hizo en columna haciendo circular a través de ésta drenaje ácido con 100 mg/L de Fe y pH = 4-4.8; a las 744 horas observaron un significativo decaimiento del pH; sin embargo, también señalaron que mediante agitación era posible remover el precipitado para que el sistema con caliza continuara operando. Pese a que el recubrimiento de la superficie de la roca limita la disolución de la caliza, hay evidencias que aun así las rocas conservan cierta capacidad para seguir aportando alcalinidad. Ziemkiewicz *et al.* (1997) en pruebas de laboratorio mediante titulación con ácido, determinaron que, en la roca recubierta con precipitados, la velocidad de reacción disminuía solamente entre 2 y 45 %. Hammarstrom *et al.* (2003) analizan el recubrimiento de la roca caliza al estar en contacto durante 48 horas con drenaje ácido (en Friendship Hill National Historic Site, Pennsylvania) y determinan que se forma una capa de yeso sobre la caliza, que a su vez queda encapsulada por un recubrimiento de 10-30 μm de espesor de hidroxisulfatos de Fe-Al.

Aun cuando la precipitación de hidróxidos y oxihidróxidos de hierro pueden ser una limitante en los sistemas de tratamiento abiertos (con ambientes oxidantes), es posible que estos sistemas puedan tener un buen rendimiento (en términos de su capacidad de neutralización y su vida útil), siempre que sea posible mantener en suspensión dichos precipitados y evitar así la saturación de los huecos entre la roca.

Para evitar la acumulación de los precipitados de hierro, los OLC deben de tener una cierta inclinación que permita tener un flujo turbulento para transportar dichos precipitados a lo largo del sistema y evitar que recubran la superficie de la roca. Ziemkiewicz *et al.* (1997) en los canales de caliza que evaluaron, llegaron a concluir que la mayor eficiencia en la neutralización se obtiene cuando su pendiente era de 20 %, suficiente para mantener en suspensión los precipitados metálicos. Por su lado, Younger *et al.* (2002) señalan que son recomendables velocidades mayores que 0.1 m/min para mantener los sólidos en suspensión.

Además de la importancia que tiene la inclinación en los canales abiertos, la longitud es otro parámetro con un papel relevante en la eficiencia de neutralización. La inclinación, junto con la longitud y los espacios vacíos entre la roca, regulan el tiempo de contacto que hay entre el agua ácida

y la roca. Ziemkiewicz *et al.* (1997) recomiendan espacios disponibles en terrenos inclinados entre 300 y 1 000 m.

Dada la importancia de considerar los canales abiertos como una buena opción de tratamiento para drenaje ácido, Ziemkiewicz *et al.* (1994) hacen una estimación de la longitud de los canales y la cantidad de roca necesarios para determinadas condiciones de acidez. Esta estimación la hicieron a partir del análisis de estudios previos realizados por Pearson y McDonnell (investigadores de la Penn State) en la década de 1970. Esta estimación resulta interesante porque considera diversos datos de flujo (378.5 a 3 785.4 L/min), velocidad (0.006 a 0.058 m/s), y tiempo de contacto (1 y 3 h). De este análisis llegan a establecer que la longitud necesaria para un canal con caliza puede ir de 201 m hasta 2 006 m para un tiempo de contacto necesario de 3 h.

En el caso particular de la presente investigación, la adaptación de este tipo de sistema en obras mineras subterráneas, puede estar limitada por la inclinación y la longitud requeridas para garantizar un tiempo de contacto suficiente.

3.3 Procesos geoquímicos en el tratamiento pasivo de drenaje ácido

El tratamiento pasivo del drenaje ácido tiene como objetivo elevar el pH del agua (neutralización) y remover los metales y metaloides presentes en forma iónica mediante precipitación química y procesos de sorción (absorción, adsorción e intercambio iónico).

En la bibliografía consultada se reportan estos mecanismos de remoción, pero no se hace un análisis detallado de la ocurrencia de los procesos geoquímicos en función del incremento gradual de pH, ni de la formación de distintas fases minerales secundarias con capacidad de retener iones metálicos. Por ejemplo, en los sistemas de canales abiertos con roca caliza que reportan Cravotta y Trahan (1999), Ziemkiewicz *et al.* (1997) y Alcolea *et al.* (2012), se evalúa la eficiencia del tratamiento con base en la neutralización del agua y en el porcentaje de remoción de los metales traza, pero no se discuten con detalle los mecanismos que actúan en dicha remoción.

Quizá el proceso más estudiado en la neutralización del drenaje ácido es la precipitación del Fe y Al en forma de hidróxidos, oxihidróxidos e hidroxisulfatos, y en la capacidad de estas fases minerales para adsorber los metales divalentes (Younger *et al.*, 2002; Blowes *et al.*, 2005). Sin embargo, otros procesos han sido menos estudiados, por ejemplo, la coprecipitación asociada a los oxihidróxidos de hierro y aluminio se menciona como un fenómeno de retención de metales divalentes (Holström y Öhlander, 2001; Schroth y Parnell, 2005; Romero, *et al.*, 2007; Cravotta y Trahan, 1999; Lee *et al.*, 2002; Alcolea *et al.*, 2012), pero no se precisa su verdadera ocurrencia en el tratamiento de drenaje ácido. Karthikeyan *et al.* (1997) estudian específicamente la coprecipitación de cobre en hidróxidos de hierro y aluminio que fueron preparados en el laboratorio a partir de sales solubles, no en un tratamiento de agua de mina. Sobre este tema no se encontraron estudios específicos.

La participación de los aluminosilicatos en la neutralización del drenaje ácido es también importante; Zhou *et al.* (2019) hacen una revisión detallada sobre el potencial de estos minerales como una

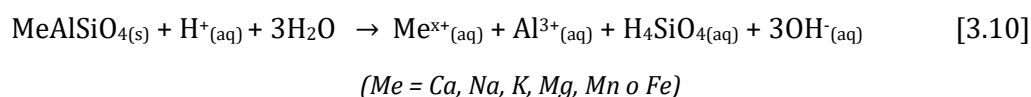
alternativa en el control del drenaje ácido. La alteración de los aluminosilicatos durante la neutralización produce minerales arcillosos y éstos también tienen la capacidad de retener metales como lo reportan en sus estudios Srivastava *et al.* (2005), Gu y Evans (2007) y Jiang *et al.* (2010). En la composición de las rocas calizas también están presentes aluminosilicatos; sin embargo, en las investigaciones revisadas no se indica si estos minerales también participan en la neutralización y en la remoción de los metales trazas.

3.3.1 Neutralización

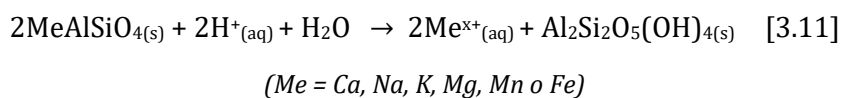
La oxidación de los sulfuros no siempre genera drenaje ácido, ya que la presencia de algunos minerales produce reacciones que neutralizan la acidez (reacciones amortiguadoras) mediante el consumo de iones H^+ . Entre los minerales que tienen capacidad amortiguadora predominan por su abundancia en la corteza terrestre los silicatos (principalmente aluminosilicatos), los carbonatos y los hidróxidos (Blowes *et al.*, 2005; Lottermoser, 2007).

El intemperismo químico de los silicatos (olivinos, piroxenos, anfíboles, granates, feldespatos, feldespatoides, arcillas y micas) generan reacciones que consumen hidrógeno y estas reacciones pueden ser de dos tipos; aquellas en las que hay una disolución completa de los silicatos y producción de compuesto solubles (llamada congruente) y las reacciones en las que los silicatos se alteran a otra fase mineral (llamada incongruente) (Langmuir, 1997; Lottermoser, 2007).

Las reacciones de intemperismo congruente se pueden representar de la siguiente manera [3.10]:

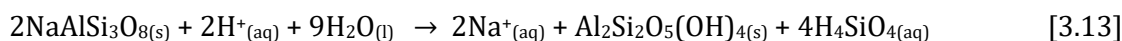
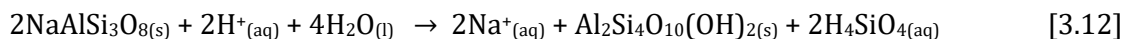


Por otro lado, las reacciones de intemperismo incongruente se representan por la reacción [3.11]:

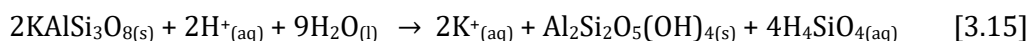
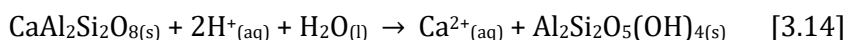


En ambos tipos de reacción ocurre la liberación en forma acuosa del catión contenido en el aluminosilicato (Ca, Mg, K, Na, Mn o Fe), y cuando la reacción es incongruente, entonces se forma una fase sólida arcillosa [3.11].

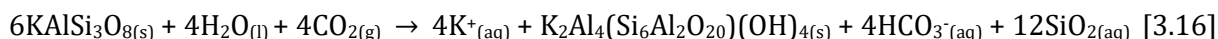
Por ejemplo, la disolución de la albita, plagioclasa rica en sodio ($NaAlSi_3O_8$), consume protones, produce sodio en forma acuosa y minerales arcillosos secundarios como montmorillonita ($Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$) [3.12] o caolinita ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$) [3.13] (Lottermoser, 2007).



Reacciones similares ocurren con otros silicatos, por ejemplo, con la anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) [3.14] o con la ortoclasa (KAlSi_3O_8) [3.15]; en las que también se da el consumo de protones, se producen cationes en disolución, minerales secundarios (caolinita) y se genera ácido silícico.



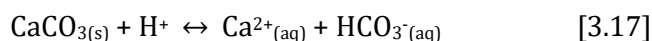
En ambientes naturales, donde el agua contiene dióxido de carbono disuelto, el intemperismo de feldespatos de potasio [3.16], producen además de la fase arcillosa (illita), iones bicarbonato (HCO_3^-), que participan en la neutralización del agua.

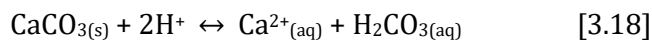


Pese a la abundancia de los aluminosilicatos en la corteza terrestre, su capacidad de neutralización se ve limitada por su lenta velocidad de disolución, comparada con la de los carbonatos (Blowes *et al.*, 2005; Appelo y Postma, 2005; Zhou *et al.*, 2019).

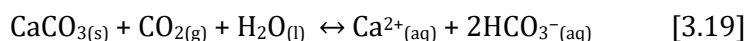
Aunque son menos abundantes, los carbonatos juegan un papel más importante que los silicatos en la neutralización del drenaje ácido; minerales como calcita (CaCO_3), dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), anquerita ($\text{Ca}(\text{Fe},\text{Mg})(\text{CO}_3)_2$) o magnesita (MgCO_3), son consumidores de la acidez del agua (Blowes *et al.*, 2005; Lottermoser, 2007). El más importante de ellos es sin duda la calcita, por su abundancia en diversos ambientes geológicos y a su velocidad de disolución comparada con los otros carbonatos.

La disolución de la calcita produce iones bicarbonato (HCO_3^-) o ácido carbónico (H_2CO_3), según las condiciones del medio, ligeramente ácidas a alcalinas [3.17] o fuertemente ácidas [3.18], respectivamente:

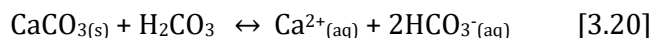




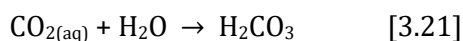
La disolución de la calcita depende fuertemente de la presencia o ausencia de dióxido de carbono (Younger *et al.*, 2002; Appelo y Postma, 2005), sobre todo si el agua está en contacto con la fase gaseosa [3.19]. En sistemas abiertos donde la calcita está en contacto con el CO₂ de la atmósfera, en comparación con los sistemas cerrados, la disolución de la calcita se incrementa, hay mayor producción de bicarbonatos y, por tanto, mayor consumo de iones hidrógeno.



De igual forma, al aumentar la presión parcial del CO₂ (P_{CO2}>0.1 bar), el ácido carbónico, que es un ácido débil, a valores de pH>5.5, reacciona de la siguiente manera [3.20] (Langmuir, 1997).



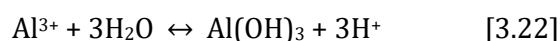
Además, el CO₂ disuelto en agua (CO_{2(aq)}) a 25 °C es 600 veces más abundante que el ácido carbónico [3.21] (Appelo y Postma, 2005).



3.3.2 Precipitación química

La remoción de elementos que comúnmente están presentes en el drenaje ácido, como el aluminio, arsénico, cadmio, cobre, hierro, manganeso y zinc, entre otros posibles, puede darse por procesos químicos de precipitación y esto ocurre con el incremento del pH.

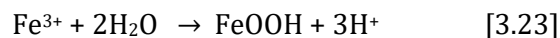
El aluminio se encuentra en forma soluble como Al³⁺ a pH<4 y siendo un elemento altamente ecotóxico en su forma acuosa, es importante su remoción. A valores de pH mayores de 4 precipita mediante hidrólisis como hidróxidos e hidroxisulfatos en forma sólida [3.22] (Younger *et al.*, 2002):



A valores de pH entre 5 y 8 el Al precipita tanto en condiciones oxidantes como reductoras. El hidróxido de aluminio generalmente es amorfo pero lentamente cristaliza a una de las variedades más estables que es la gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$) o la bohemita ($\text{AlO}(\text{OH})$).

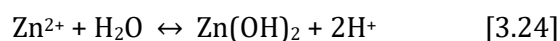
Aunque la presencia de Al en el agua de minas es común por la disolución de aluminosilicatos, generalmente se reporta la formación de hidroxisulfatos pobremente cristalizados; esto debido a la influencia que tiene la presencia de sulfatos en la solubilidad del aluminio (Nordstrom, 1982). Los más comunes la basaluminita ($\text{Al}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_{10}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) y la hidrobasaluminita ($\text{Al}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_{10}\cdot 15\text{H}_2\text{O}$). La jurbanita ($\text{Al}(\text{SO}_4)(\text{OH})\cdot 5\text{H}_2\text{O}$) es empleada en la modelación geoquímica pero su ocurrencia es rara (Blowes *et al.*, 2005; Jones *et al.* 2011). Otro mineral secundario al cual está asociado el Al es la alunita ($\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$), perteneciente al grupo de la jarosita; aunque Sánchez España *et al.* (2016) señalan que la formación de esta fase es fuertemente influenciada por adsorción y/o coprecipitación con schwertmannita y jarosita.

El Fe se elimina por oxidación aerobia en forma de oxihidróxidos a partir de la formación del ion férrico (Fe^{3+}), el cual se encuentra mayormente en disolución a pH menores de 4. Al igual que el Al, el ion férrico hidroliza para precipitar como hidróxido y oxihidróxido [3.23] (Younger *et al.*, 2002):



La alta concentración de Fe^{2+} y Fe^{3+} , que en general tienen las aguas de mina, promueve la precipitación de estos elementos en forma de hidróxidos u oxihidróxidos, Blowes *et al.* (2005) señalan que invariablemente se llega a la formación de Goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$); sin embargo, también mencionan que otros minerales secundarios son la lepidocrosita ($\gamma\text{-FeOOH}$), la ferrihidrita (amorfo $\text{Fe}(\text{OH})_3$). Cuando el agua contiene una alta carga de sulfatos, entonces se presenta la formación de sales solubles de Fe^{2+} como la melanterita ($\text{Fe}^{2+}\text{SO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$) o rozenita ($\text{Fe}^{2+}\text{SO}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$), posteriormente, dado que el proceso de oxidación es progresivo, también ocurre la formación de precipitados que contienen Fe^{2+} y Fe^{3+} como la copiapita ($\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_4^{3+}(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2\cdot 20\text{H}_2\text{O}$) y finalmente se presentan las sales solubles de Fe^{3+} como la coquimbita ($\text{Fe}_2^{3+}(\text{SO}_4)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$). Finalmente, a niveles de pH entre 2 y 4 predomina la formación de schwertmannita ($\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6\text{SO}_4\cdot n\text{H}_2\text{O}$), que es un hidroxisulfato amorfo de pobre cristalización (Bigham *et al.* 1996; Blowes *et al.*, 2005; Antelo *et al.* 2013). Con el tiempo, los hidróxidos de hierro pierden agua y gradualmente recristalizan para formar hematita (Fe_2O_3) (Younger *et al.*, 2002).

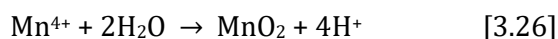
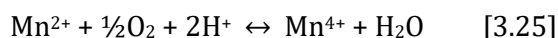
En las aguas ácidas el Zn está presente en disolución principalmente como Zn^{2+} (Nuttall y Younger, 2000; Younger *et al.*, 2002; Mayes *et al.*, 2009) y puede removerse como hidróxido al aumentar la alcalinidad [3.24]:



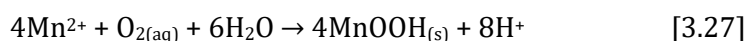
Realmente la precipitación del zinc se comienza a dar a valores de pH superiores a 7, pero según Nuttall y Younger (2000) la condición óptima para la precipitación en forma de carbonatos e hidróxidos es pH de 8.2.

Younger *et al.* (2002) señalan que el ion libre Zn^{2+} reacciona con otros solutos para formar complejos de zinc; entre ellos, complejos mononucleares como hidróxidos ($ZnOH^+$), sulfatos ($ZnSO_{4(aq)}$) y carbonatos ($ZnCO_{3(aq)}$), así como complejos polinucleares como $Zn_2(OH)_6^{2-}$. Por su parte, Nuttall y Younger (2000), en su estudio mencionan que en aguas netamente alcalinas, el zinc se presenta principalmente formando complejos de carbonatos sin carga ($ZnCO_3^0$), que difícilmente reaccionan para formar otras fases sólidas que no sean carbonatos. La formación de estos complejos dificulta la remoción de los iones de Zn en sistemas de tratamiento aeróbicos, ya sea por precipitación, si no se alcanza el valor de pH suficiente, o bien, por sorción, si se forman complejos acuosos sin carga.

El manganeso es el elemento de mayor complejidad para ser removido del drenaje ácido; en medio acuoso principalmente está en forma de Mn^{2+} y para precipitarlo se requiere primero de una oxidación a Mn^{4+} [3.25] y posteriormente de una reacción de hidrólisis para precipitarlo como óxido [3.26] (Younger *et al.* 2002):

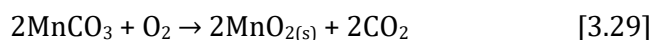
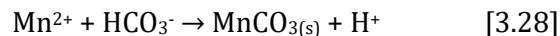


Debido a las condiciones oxidantes que se requieren para remover el Mn en un medio acuoso, los tratamientos pasivos aeróbicos parecen una buena opción; sin embargo, Gazea *et al.* (1995) sugieren que el Mn^{2+} primero se oxida a una forma trivalente o tetravalente y posteriormente precipita como oxihidróxido ($MnOOH$) [3.27] que con el tiempo, se oxida a una forma más estable como MnO_2 .

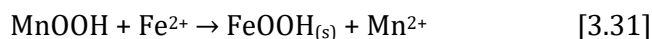
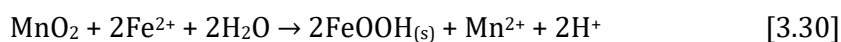


Dado que la velocidad de oxidación del Mn^{2+} es muy lenta a valores de pH menores a 8, se considera que en estas condiciones la oxidación se da por el efecto catalítico de microorganismos (Gazea *et al.*, 1995). Luan *et al.* (2012) realizaron experimentos con muestras de sedimentos y drenaje ácido de sistemas de tratamiento instalados en Pennsylvania y en Tennessee, EE.UU., unas muestras las esterilizaron e inhibieron en ellas la actividad de microorganismos y en otras promovieron su crecimiento; sus resultados muestran que en estas últimas se incrementó la velocidad de remoción y se alcanzó entre el 63 y 99 % de eliminación del Mn.

En ambientes alcalinos, el Mn^{2+} también precipita en forma de carbonatos [3.28], que en presencia de oxígeno puede oxidarse a MnO_2 [3.29] (Gazea *et al.*, 1995).



Cuando en el agua hay presencia simultánea de Fe y Mn, la remoción de este último es menos efectiva. La precipitación del ion ferroso ocasiona la reducción del Mn oxidado [3.30 y 3.31] (Gazea *et al.*, 1995; Younger *et al.*, 2002). Esta circunstancia debe influir significativamente en la dificultad para remover el manganeso en los sistemas aeróbicos de tratamiento.



Además, otros factores que pueden limitar la remoción del Mn en sistemas acuosos son: la intolerancia de microorganismos catalizadores a pH menores a 6; la formación de MnO_2 requiere previamente la precipitación de $MnCO_3$, que no es fácil a pH bajo; los óxidos de manganeso son inestables a pH bajo, debido a su creciente solubilidad (Younger *et al.*, 2002).

Los metales divalentes como el Cu y el Cd están en forma acuosa en condiciones oxidantes y ácidas. Sin embargo, precipitan como hidróxidos con el incremento del pH; el cobre a valores superiores a 5.5 y el cadmio en condiciones alcalinas superiores a 9.

En el trabajo realizado por Lee *et al.* (2002) para evaluar la remoción de metales traza en aguas contaminadas con drenaje ácido, analizan tres aguas de mina, una rica en Fe (87.5 %), otra rica en Al (79.4 %) y otra rica en Mn (51.4 %). Previo al análisis de los fenómenos de sorción, promueven la precipitación del Al, Fe y Mn para formar la fase sorbente. En el agua rica en Fe se identifica la precipitación de schwertmannita ($Fe_8O_8(OH)_6SO_4 \cdot nH_2O$) y ferrihidrita ($Fe_2O_3 \cdot 1.8H_2O$); en el caso del agua rica en Al reportan la formación de precipitados amorfos, pero hacen un análisis de la actividad del Al^{3+} en función del pH y lo comparan con estudios previos que han reportado la formación de jurbanita ($Al(SO_4)(OH) \cdot 5H_2O$) y basaluminita ($Al_4(SO_4)(OH)_{10} \cdot 5H_2O$). En el agua rica en Mn no identifican fases cristalinas, pero hacen una modelación geoquímica y de acuerdo con los índices de saturación mencionan que puede haber la formación de birnesita ($(K,Mn)Mn_2O_4 \cdot 1.5H_2O$) y manganita ($MnO(OH)$).

3.3.3 Coprecipitación

La coprecipitación es un mecanismo de inmovilización de metales y metaloides que se ha reportado en diversos estudios sobre intemperismo de residuos mineros, drenaje ácido y su tratamiento (Levy *et al.*, 1997; Cravotta y Trahan, 1999; Holmström y Öhlander, 2001; Lee *et al.*, 2002; Schroth y Parnell, 2005; Miller *et al.*, 2013), y particularmente en la formación de oxihidróxidos e hidroxisulfatos de hierro (Karthikeyan *et al.*, 1997; Antelo *et al.*, 2013; Seda *et al.*, 2016).

Éste es un fenómeno complejo ya que incluye varios procesos de remoción, particularmente la adsorción sobre partículas coloidales recién formadas, la formación de una fase sólida mediante la incorporación del elemento traza en la estructura cristalina, la oclusión mecánica de la disolución que contiene al elemento traza por el precipitado formado, o bien, una combinación de estos procesos (Karthikeyan *et al.*, 1997; Lee *et al.*, 2002).

Particularmente, en el tratamiento del drenaje ácido se ha observado que durante la precipitación química del Fe^{3+} y Al^{3+} , en forma de hidróxidos, puede ocurrir la remoción de algunos metales divalentes como (Cu, Zn, Cd, Pb y otros) a valores de pH bajos, entre 2.5 y 4.5. Si bien, en algunos artículos sobre depósitos de jales se ha reportado la retención de elementos traza en hidróxidos y oxihidróxidos de hierro y se asume en parte, que la inmovilización de estos elementos es por coprecipitación, no se determina si esto ocurre por un arrastre físico (oclusión), por adsorción o por intercambio (Holmström y Öhlander, 2001; Romero *et al.* 2007).

Según Lottermoser (2007) los precipitados incorporan al constituyente menor como una impureza en su estructura cristalina y esto se produce mediante una sustitución simple, y en ocasiones, doble; por ejemplo, el caso de la jarosita, que incorpora en su estructura Cu, Zn, Pb, K, Na y Ca (Levy *et al.*, 1997).

Al parecer el Cu es uno de los elementos mayormente asociado al fenómeno de coprecipitación, particularmente durante la formación de schwertmannita a partir de aguas ácidas de mina con alto contenido de sulfatos. Schroth y Parnell (2005) mencionan que en el tratamiento de aguas ácidas sulfatadas la disminución en la concentración de metales se relaciona en gran medida a la adsorción y coprecipitación asociada con oxihidróxidos e hidroxisulfatos, particularmente en el caso de estudio, a la precipitación de schwertmannita. Antelo *et al.* (2013) experimentan con una fase sintética de schwertmannita y disoluciones de cobre para evaluar la influencia que tiene este elemento en la estabilidad de dicha fase antes de transformarse en goethita. Sus resultados muestran que la incorporación del Cu^{2+} en la estructura de la schwertmannita aumenta su estabilidad y retarda la transformación a goethita. Sin embargo, la incorporación del Cu^{2+} no es completa, a pesar de la similitud en los radios iónicos del Cu^{2+} y el Fe^{3+} , ya que la sustitución del Fe^{3+} por cationes divalentes no es tan favorable como la sustitución por cationes trivalentes.

Por su parte, Seda *et al.* (2016) estudian la influencia que tienen la sorción y coprecipitación de cobre en ferrihidrita como mecanismo de inmovilización. En las pruebas de coprecipitación que realizan la

remoción del cobre por este proceso es mayor a valores de pH de 5.5 y menores. Observan que se formaron agregados de ferrihidrita durante la precipitación con cobre en nanopartículas de 5 nm.

Un estudio más específico lo hacen Karthikeyan *et al.* (1997), que comparan la adsorción y coprecipitación del Cu en precipitados recién formados de hierro (HFO) y aluminio (HAO). En los experimentos de coprecipitación, indican que el mecanismo entre la coprecipitación con HAO y la adsorción con HAO son similares. En el caso de las pruebas de coprecipitación con HFO, la presencia de Cu soluble es fuertemente influenciada por el contacto entre el adsorbato y el óxido (adsorbente), y es mediante este proceso que se logra la mayor remoción del cobre en todos los experimentos realizados.

La coprecipitación es entonces uno de los procesos identificados en la remoción de elementos traza en aguas ácidas de mina, principalmente asociada a la formación de hidrosulfatos (schwertmannita) y oxihidróxidos (goethita) de hierro. Aunque este fenómeno no se puede diferenciar claramente de la adsorción cuando ocurre a valores de pH bajos (<5).

3.3.4 Adsorción en hidróxidos y oxihidróxidos de hierro y aluminio

La precipitación de hidróxidos y oxihidróxidos de Fe y Al a partir de la neutralización del drenaje ácido, contribuye a la remoción de metales en disolución (Mn, Cu, Co, Ni y Zn) mediante procesos de adsorción o coprecipitación. Cravotta y Trahan (1999) en un sistema de tratamiento mediante canales abiertos con caliza, relacionan la disminución de estos elementos en el efluente con el enriquecimiento relativo de los mismos en los sedimentos de hidróxidos de hierro y en el recubrimiento de la roca caliza. Por otro lado, Romero *et al.* (2007) identifican fases secundarias como yeso, goethita, hematita y k-jarosita formando una capa cementante en la zona de oxidación de depósitos de jales, y determinan que ésta juega un papel importante en la inmovilización de Zn, Cd, Cu y As mediante procesos de adsorción y coprecipitación en la superficie de los precipitados de Fe. Holmström y Öhlander (2001) estudian los oxihidróxidos de Fe y Mn formados en un depósito de jales en Suecia, los cuales retienen por adsorción y coprecipitación los metales en disolución contenidos en la interfase sedimento-agua cuando el depósito es inundado con agua.

En la literatura se opta por utilizar el término *sorción*, que agrupa a diferentes procesos geoquímicos que permiten la inmovilización de elementos traza en el medio acuoso, estos son la adsorción, absorción e intercambio iónico (Appelo y Postma, 2005). En los procesos naturales, como es el caso de la interacción del agua de minas con las rocas, es difícil identificar la ocurrencia de uno u otro, y lo único que es común para los tres, es la presencia de una fase sólida que pueda retener los elementos presentes en forma acuosa.

La predominante formación de precipitado de hierro en aguas de mina, da lugar a un espacio para que se lleven a cabo reacciones de adsorción como un mecanismo de atenuación clave para la remoción de iones metálicos. Son conocidas las propiedades de sorción de los hidróxidos de hierro, particularmente por su gran superficie específica (Younger *et al.*, 2002). La capacidad de adsorción

de las fases sólidas depende, en gran medida, de la superficie específica disponible en el sólido, por lo tanto, a menor tamaño de partícula se tiene una mayor superficie específica.

En la Figura 3.3, Appelo y Postma (2005) explican que la sorción de metales traza en la superficie de oxihidróxidos de hierro amorfos (ferrihidrita) está en función del pH, a valores bajos de pH no hay sorción, quizá por la presencia del ion H^+ , que compite con los metales por los espacios disponibles en el sólido, pero conforme se incrementa el pH, aumenta también la sorción de los metales, siendo diferente para cada uno de ellos el porcentaje en que se sorbe al sólido.

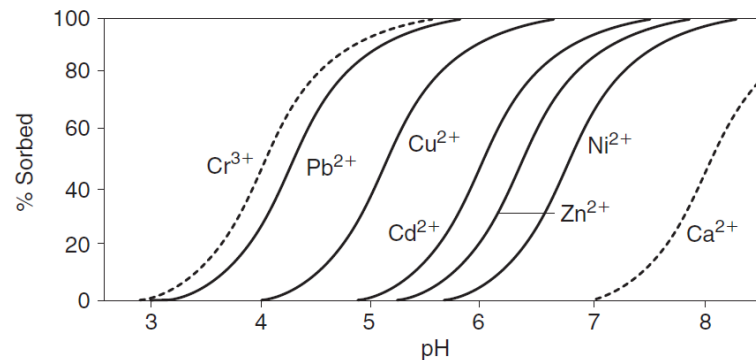


Figura 3.3 Adsorción de metales pesados en la superficie de ferrihidrita en función del pH (fuente: Appelo y Postma, 2005).

Cravota y Trahan (1999) identifican la formación de precipitados de hidróxidos de Fe-Al conforme aumenta el pH del agua. Mediante DRX determinan que estos precipitados son mezclas de fases amorfas a pobremente cristalinas de óxidos de Al, Fe y Mn; en el caso del hierro predomina la schwertmannita y goethita, y en el caso del aluminio sólo se identifican fases amorfas. El análisis químico de los precipitados que cubren la roca muestra un enriquecimiento de Mn, Cu, Ni y Zn con respecto al Fe, conforme aumenta el pH. Señalan que la remoción de estos elementos se debe a reacciones de sorción y coprecipitación con los hidróxidos de hierro Fe^{3+} , de $Mn^{2+,4+}$, y en menor proporción en los de Al^{3+} , pero los consideran con base en estudios previos realizados por otros autores.

En el trabajo de Lee *et al.* (2002) analizan la sorción de metales traza (Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} y Co^{2+}) en los precipitados de Fe, Al y Mn formados en la neutralización. En los hidroxisulfatos de hierro precipitados (schwertmannita y ferrihidrita), determinan el valor del pH al cual se presenta la remoción del 50 % de la concentración. Para el Pb la remoción ocurre a un valor de 3.1; para el Cu a 4.6; en el Cd se da a 5.5; en el Zn a 5.7 y en el Co a 6.8. En el caso del Ni no se determinó. En este estudio se supone que la remoción se da por adsorción, debido a que los precipitados de Fe se formaron previamente y los valores de pH en los que comienza a darse la remoción de Cu, Zn, Cd y Co, es de 4 y alcanzan el mayor porcentaje de remoción a valores de 8.

En las aguas ricas en Al (Lee *et al.*, 2002), la remoción del 50 % de la concentración de Pb ocurre a un pH de 4.3, del Cu a 4.7, del Ni a 5.4, del Zn a 5.6; del Co a 5.9 y del Cd a 6.4. En el agua rica en Al, los valores de pH a los que se da la remoción de los metales son ligeramente menores en comparación con lo ocurrido en el agua rica en Fe. Estos resultados son congruentes con los reportados por Munk *et al.* (2002), que evalúan la sorción de metales traza en hidroxisulfatos de Al amorfos formados en el lecho del río Snake, en Colorado (USA). El incremento de pH se da entre valores de 3 y 6.3 y el orden de remoción de los metales es Pb>Cu>Zn>Ni.

En las pruebas de adsorción realizadas por Karthikeyan *et al.* (1997), es notable que la remoción del Cu es mayor en los hidróxidos de aluminio (HAO) a pH superior a 6.5, en comparación con los hidróxidos de hierro (HFO). Eso lo atribuyen a una mayor reactividad del cobre en la superficie de los HAO. Aunque la superficie específica que midieron es mayor en los HFO, al parecer ésta no influye en una mayor remoción del Cu a valores de pH>6.5. Sugieren que la adsorción del cobre involucra la formación de un enlace parcial covalente y su incorporación en la estructura del hidróxido. La remoción del Cu por adsorción en los experimentos con HFO, ocurre en el intervalo de pH entre 5.5 y 9, pero a partir de 7.5 se identifica la remoción de Cu por precipitación (asumiendo que es mediante la formación de $\text{Cu}(\text{OH})_2$) y a partir de este valor, la remoción por ambos mecanismos es muy similar.

De lo anterior, se puede ver la capacidad que tienen los hidróxidos de Fe y Al para retener iones metálicos mediante fenómenos de sorción. En los estudios mencionados se señala particularmente la adsorción y coprecipitación como mecanismos principales; sin embargo, queda de manifiesto la complejidad de separar estos fenómenos mediante experimentación en el laboratorio.

3.3.5 Adsorción en arcillas

Los minerales arcillosos constituyen uno de los grupos más grandes conocidos en la corteza y la mayoría de éstos son aluminosilicatos que cristalizan como filosilicatos.

Los filosilicatos están formados por dos tipos de capas de diferente composición química y coordinación; una formada por sílice en una estructura tetraédrica y otra por hidróxidos de Al, con iones de Al^{3+} en el centro de una estructura octaédrica. Estas capas de tetraedros y octaedros se unen para formar minerales arcillosos de dos capas, de tres capas o minerales de capa mixta. La liga entre las capas de tetraedros y octaedros ocurre mediante átomos de O y radicales OH; de esta manera, los minerales de dos capas, como la caolinita, están compuestos de Si, Al, O y OH, en la siguiente proporción: $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. De manera similar ocurre para los minerales de tres capas, sólo que para ellos la proporción, como en el caso de la pirofilita, es: $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ (Langmuir, 1997; Faure, 1998).

El intemperismo de los aluminosilicatos en condiciones ácidas contribuye a la neutralización del medio acuoso, como ya se explicó en el inciso 3.3.1. En este proceso de alteración generalmente ocurre una disolución incongruente de los aluminosilicatos que genera como producto la formación de fases arcillosas, además de la liberación de cationes en forma acuosa y la formación de ácido silícico (Langmuir, 1997; Appelo y Postma, 2005 y Lottermoser, 2007). En el inciso 3.3.1 ya se describieron

las reacciones de intemperismo que promueven la formación de montmorillonita [3.12], caolinita [3.13, 3.14, 3.15] e illita [3.16].

En la Figura 3.4, Langmuir (1997) (citando a Brady, 1974), muestra las condiciones para la formación de los minerales arcillosos. Explica que la vermiculita puede formarse a partir de la alteración de la biotita o flogopita (filosilicatos), o de otros aluminosilicatos ricos en Fe y Mg, tal como la clorita u horblenda. Del grupo de la smectita, como la montmorillonita, se favorece su formación en sitios con valores de pH alcalinos, alta concentración de sílice y cationes divalentes, y baja concentración de potasio. Tienden a formarse en etapas tempranas del intemperismo de minerales inestables ricos en Fe, Mg y Ca. Las arcillas del grupo de la illita, resultan del intemperismo de las micas y los feldespatos. Su formación se favorece por las moderadas concentraciones de K^+ y sílice. La caolinita es la arcilla más estable en condiciones ácidas de intemperismo, ya que carece en su estructura de otros elementos diferentes al Al y Si, que son insolubles. Frecuentemente se forma a partir de los feldespatos de potasio (microclino y ortoclasa) y la mica muscovita.

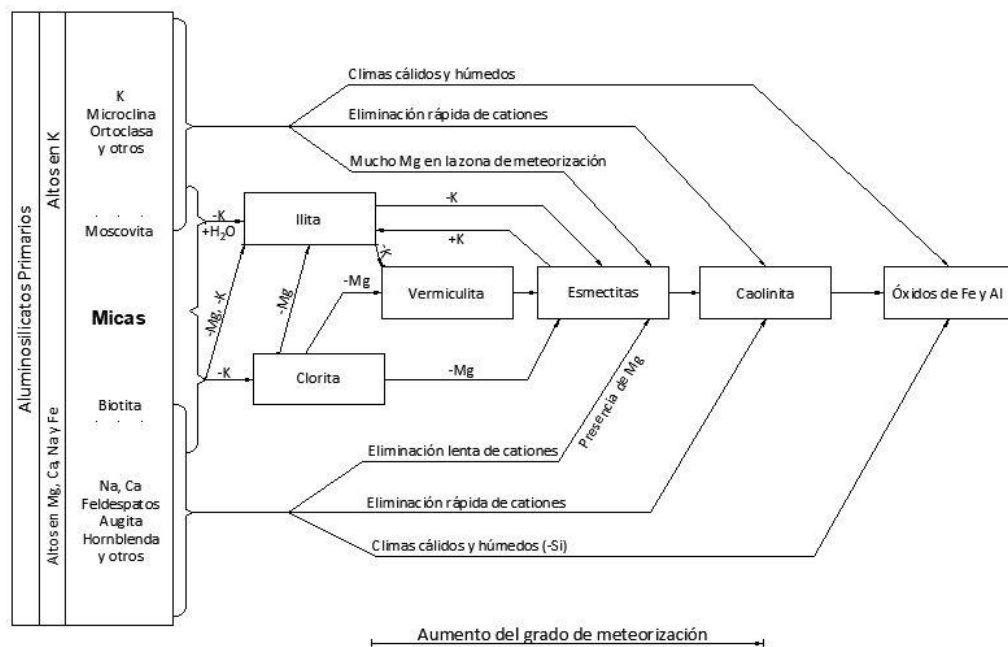


Figura 3.4 Formación de arcillas a partir del intemperismo de minerales primarios (fuente: Langmuir, 1997).

Langmuir (1997) menciona que las arcillas se relacionan con importantes reacciones en medio acuoso debido a:

- 1) su tendencia a reaccionar y alcanzar el equilibrio en los sistemas agua/sedimento,
- 2) la adsorción, principalmente de cationes, por la alta carga negativa que, generalmente, presentan en la superficie,

3) su comportamiento coloidal en el transporte, particularmente de flujo turbulento, en aguas subterráneas.

Las investigaciones consultadas sobre la capacidad de adsorción de las arcillas, generalmente se han realizado para evaluar la remoción de iones Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} y Zn^{2+} en medio acuoso, y las arcillas que más se han estudiado son la caolinita, montmorillonita, illita y vermiculita (Jiang *et al.*, 2010; Anjos *et al.*, 2014; Turan *et al.*, 2011). Los estudios coinciden en señalar que la adsorción de los iones está fuertemente influenciada por el incremento del pH y la fuerza iónica del medio. En investigaciones más específicas como las realizadas por Srivastava *et al.* (2005) y Gu y Evans (2007), identifican la ocurrencia de reacciones de intercambio iónico relacionadas con la remoción de iones metálicos. Uddin (2017) hace una revisión de la adsorción de metales pesados en minerales arcillosos y destaca el potencial de los minerales pertenecientes a los grupos montmorillonita, caolinita e illita.

3.3.6 Intercambio iónico

El intercambio iónico es otro de los fenómenos que se agrupan dentro del término sorción y se refiere a la sustitución de un elemento contenido en medio acuoso por otro elemento contenido en la superficie de la fase sólida (Appelo y Postma, 2005).

Langmuir (1977) menciona que la adsorción de una especie iónica disuelta es siempre parte de una reacción de intercambio que involucra una competencia entre especies iónicas. Señala que una revisión combinada entre fuentes documentales y estudios de laboratorio mostró que existe competencia en el comportamiento de intercambio de H^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} y Zn^{2+} , y sus complejos hidroxilos, en una amplia variedad de adsorbentes (esmectita, illita, oxihidróxidos férricos, zeolitas, carbonatos, suelos y materiales húmicos).

De lo anterior, puede deducirse que es difícil diferenciar las reacciones de adsorción e intercambio iónico en un sistema acuoso complejo, por ejemplo, el formado en la neutralización del drenaje ácido con la roca caliza; los precipitados de oxihidróxidos e hidroxisulfatos de hierro, así como los filosilicatos alterados, pueden intercambiar Fe^{3+} , Al^{3+} , K^+ , y Na^+ , por los iones presentes en el agua Cd^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} y otros.

Faure (1998) indica que la composición de los filosilicatos puede variar ampliamente debido a que el ion Al^{3+} en la capa octaédrica puede ser reemplazado total o parcialmente por Fe^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} y Li^+ , entre otros. El resultado de estas sustituciones es un exceso de carga negativa que se neutraliza por la adsorción de cationes tomados de las unidades adyacentes de arcilla (tetraedros). Los minerales de dos capas permiten una sustitución limitada, ya sea de Al o de Si, en cambio, los minerales de tres capas se caracterizan por presentar una amplia sustitución, ya sea en la capa octaédrica, en la capa tetraédrica o en ambas.

En el estudio que realizan Srivastava *et al.* (2005), investigan la adsorción de Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} y Zn^{2+} en caolinita, en sistemas acuosos de un solo elemento y de múltiples elementos, en función del pH y de

la concentración de los iones metálicos. Con los resultados obtenidos elaboran un modelo de complejación de superficie de capacitancia constante extendida, que les permite identificar dos mecanismos de remoción: a) a pH bajo todos los metales se adsorben en los sitios de carga permanente por reacciones de intercambio iónico, y b) a valores de pH mayores los metales se adsorben en los sitios de carga variable formando complejos en los bordes del cristal.

Gu y Evans (2007) investigan la adsorción en la arcilla illita de iones Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} y Zn^{2+} , en función del pH y de la fuerza iónica (con la adición de NaCO_3). De igual forma identifican que a valores bajos de pH ocurren reacciones no específicas de intercambio iónico en la base de la superficie y en los bordes “deshilachados” del mineral. Al aumentar el pH ocurre la adsorción de los iones en los bordes del mineral. Adicionalmente, determinan que la fuerza iónica tiene una gran influencia en las reacciones de intercambio iónico.

4. METODOLOGÍA

Con base en los objetivos propuestos, el proyecto de investigación se llevó a cabo en etapas con el propósito de que, en cada una de ellas, se fuera generando la información necesaria para tomar decisiones y orientar los trabajos posteriores. Se inició desde el conocimiento de las condiciones en el sitio de estudio, después una serie de pruebas por lotes con el uso de matraces hasta llegar al desarrollo del prototipo propuesto. Los resultados obtenidos en las pruebas con el prototipo permitieron tener un primer nivel de conocimiento sobre los procesos geoquímicos ocurridos durante la neutralización del agua. Posteriormente, se hizo el planteamiento de pruebas específicas para analizar con más detalle los procesos de disolución, precipitación química, coprecipitación y sorción en minerales secundarios. La Figura 4.1 muestra un diagrama con la metodología de la investigación.

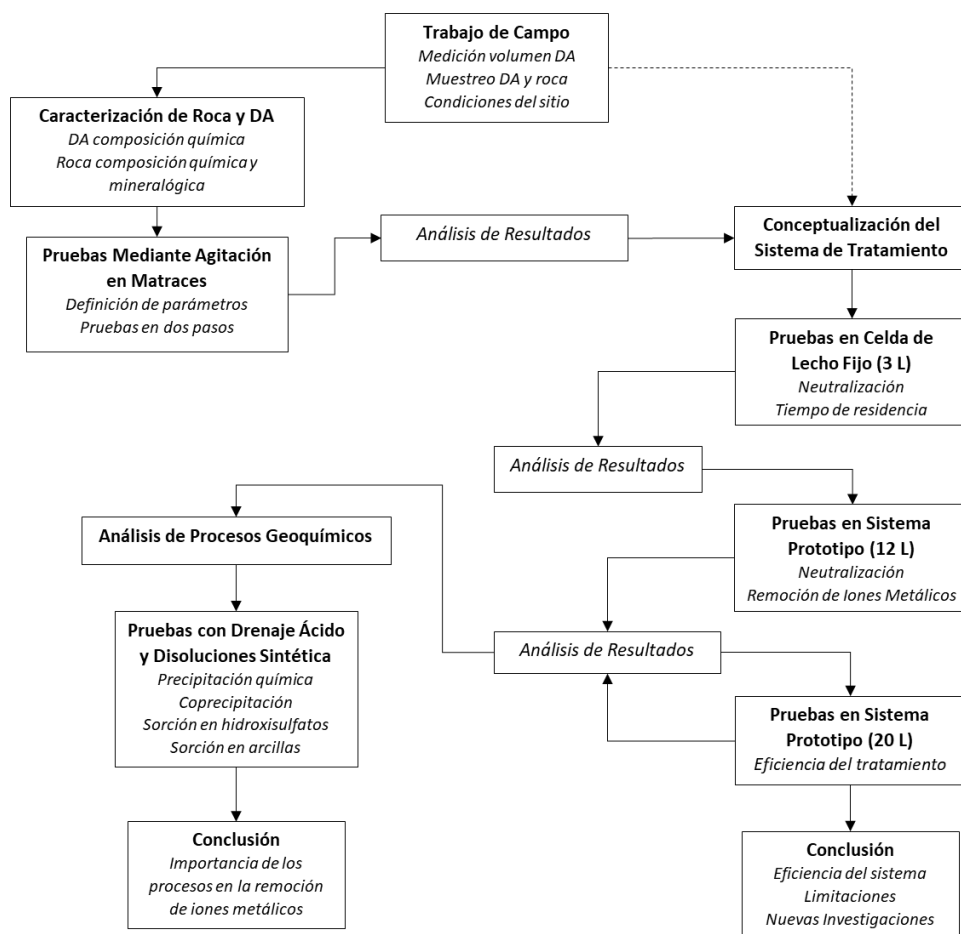


Figura 4.1 Diagrama de flujo con la metodología seguida en la investigación.

4.1 Condiciones iniciales para la investigación

4.1.1 Identificación de la problemática en el sitio

Al inicio del proyecto se hicieron recorridos por la mina con el fin de identificar los sitios en los que actualmente se genera el drenaje ácido y hacer una medición de parámetros generales del agua en cada sitio, pH y conductividad eléctrica (CE). Los recorridos realizados en la mina y la descripción de los sitios identificados están reportados por Cervantes (2014).

Para el desarrollo del prototipo del sistema era importante conocer el volumen de agua ácida que se genera y su variación en las diferentes épocas del año. Según el modelo propuesto por Isidro (2014) y Castro *et al.* (2017), el agua presente en el interior de la mina proviene principalmente de un acuífero somero en la zona e influye el grado de fracturamiento de la roca que facilita su flujo, esto hace necesario considerar las variaciones que puede tener el caudal de agua ácida, tanto en la época de lluvias como en la de estiaje.

El volumen de agua ácida en los sitios identificados se midió con el método de aforo volumétrico. En el primer año del proyecto se realizaron tres mediciones en los meses de mayo, julio y septiembre, mientras que en el segundo año se hicieron dos mediciones más para verificar los datos obtenidos en el primero. La información generada en los dos años permitió determinar el volumen total de DA que se produce en la mina, así como su variación en diferentes épocas del año. En el trabajo de Neri (2014) se describe la ubicación de los escurrimientos de agua ácida y agua neutra dentro de la mina, así como el procedimiento que se siguió en los aforos.

4.1.2 Muestreo de drenaje ácido, agua neutra y rocas

Inicialmente se seleccionaron cuatro sitios en la mina para tomar las muestras de drenaje ácido y hacer una caracterización. La clave de estas muestras son las siguientes:

DA-6A. En esta muestra se recoge el agua de varios pequeños escurrimientos que se generan en la parte más cercana a la entrada de la mina.

DA-6. Esta muestra corresponde a una obra (cruce) que durante el primer año del proyecto presentó un flujo constante y permanente.

DA-8. Esta muestra corresponde a una mezcla del punto DA8 y del agua que escurre de una zona llamada Cocodrilos. Ambos presentan un incipiente proceso de acidificación.

DA-P. Este punto corresponde a la pileta donde se colecta la totalidad del agua ácida antes de entrar a la planta de tratamiento.

El muestreo fue puntual y el agua se almacenó en garrafones de 20 L, se etiquetaron con una clave de identificación, y se conservaron en hielo para su traslado al laboratorio. Estas muestras se utilizaron para la caracterización inicial y también para la experimentación inicial.

En la Figura 4.2 se presenta un plano de la mina en el que se señala la ubicación de las muestras de drenaje ácido.

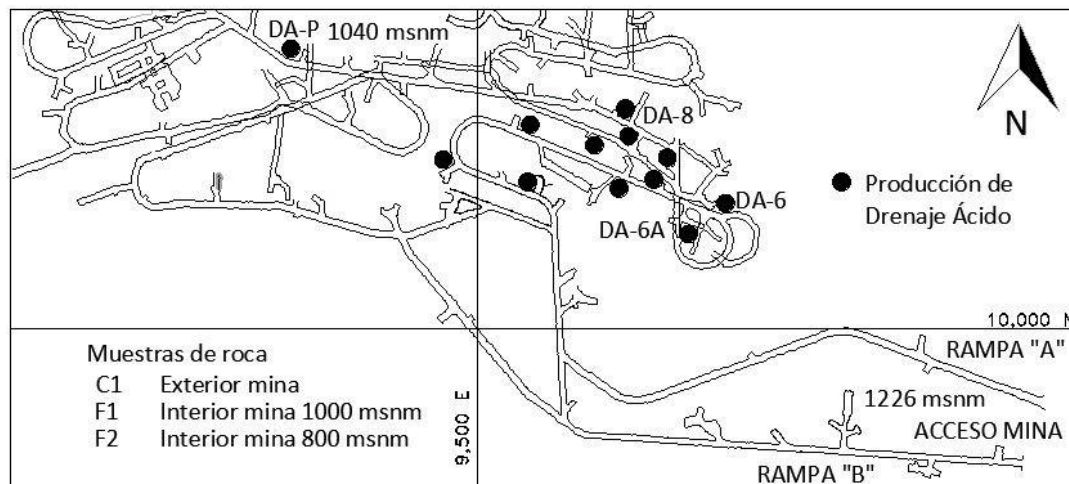


Figura 4.2 Ubicación de los puntos de muestreo de drenaje ácido sobre la Rampa "A".

Con el fin de contar con valores de referencia, y poder comparar la calidad del DA y del agua después del tratamiento, se tomaron muestras de agua neutra en dos sitios que no tienen influencia por las operaciones de la mina.

MT. Esta muestra se tomó de un manantial cercano de donde se toma el agua para algunos servicios.

AT. La muestra se tomó en el arroyo El Ahogado, que corre a un costado del área de oficinas de la mina.

Las muestras se almacenaron en garrafones de 3.4 L, se etiquetaron y se conservaron en hielo para su traslado al laboratorio.

Dentro de la mina se tomaron dos muestras de roca filita gráfita, la muestra F1 se obtuvo de un crucero de barrenación en el nivel 800 y la muestra F2 del acceso al rebaje 1 000 (Figura 4.2). En cada sitio se recolectaron entre 15 y 20 kg por muestra. La roca se desprendió utilizando marro y martillo y se empacó en bolsas de polietileno debidamente etiquetada.

La muestra de roca caliza C1, se tomó fuera de la mina en un afloramiento ubicado en el costado norponiente de la presa de jales 2. Esta muestra fue puntual dado que sólo se tiene identificado ese afloramiento. La cantidad de roca fue de 50 kg y también se empacó en bolsa de polietileno.

4.1.3 Caracterización del drenaje ácido y agua neutra

La caracterización del drenaje ácido y el agua neutra se hizo en el Laboratorio de Geoquímica Ambiental del Instituto de Geología, de la UNAM. Los parámetros analizados en las muestras fueron los siguientes:

pH: Potenciometría con el equipo Hanna Instruments, HI-98185 y se siguió el método estandarizado 9045 de la US-EPA (1995).

Conductividad eléctrica: Con un conductímetro OAKTON Con 700.

Iones mayores: Por cromatografía iónica en un cromatógrafo Basic IC plus 883, Metrohm. Se determinó Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , F^- , Cl^- y SO_4^{2-} .

Bicarbonatos: Método volumétrico por titulación.

Elementos traza: Por espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado por inducción (ICP-EOS) en un equipo Pekin Elmer Instrument 8300. Se determinó Al, As, Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Si, y Zn.

Además de la determinación de los parámetros anteriores, se hizo una titulación del drenaje ácido con hidróxido de sodio para conocer la influencia que tienen los metales de carácter ácido como el Fe y Al en la neutralización (particularmente el consumo de OH^-), así como la remoción de elementos divalentes (Cu, Cd, Zn y Mn) conforme se incrementa el pH. Se preparó una disolución de NaOH 0.1 N, utilizando hidróxido de sodio (concentración 97 %). En un vaso de precipitados se colocaron 100 mL de drenaje ácido y se calentó previamente en una parrilla 5 minutos a temperatura 60 °C para eliminar la presencia de ácido carbónico. Las adiciones fueron de 1 mL de hidróxido, después de cada adición se agitó durante 30 segundos y posteriormente se dejó reposar la disolución 1.5 minutos para tomar las lecturas de pH y CE. Los datos de pH y CE se graficaron para su interpretación.

4.1.4 Caracterización de las rocas

En las rocas se realizó un análisis petrográfico mediante microscopía óptica, aplicando las técnicas de luz paralela y luz polarizada (nicoses cruzados). El microscopio fue un Carl Zeiss con procesador de imágenes KS300. De las muestras se preparó una lámina delgada para ser observada en el microscopio y poder determinar las fases minerales predominantes.

Posteriormente, las muestras se molieron a - 200 mallas (74 μm) para hacer una Difracción de Rayos X. El análisis se hizo en un equipo Shimadzu XRD-6000, en el Instituto de Geología. Cada muestra se analizó en escaneo continuo, en fracción no orientada y utilizando un portamuestras de aluminio en el intervalo angular 2θ de 4 a 70 ° y velocidades de 2 °/minuto.

El análisis de los elementos mayores se hizo por Fluorescencia de Rayos X - LUGIs, con la muestra en base calcinada, corrigiendo por la pérdida por calcinación (PXC) al fundir la muestra. Los elementos trazas se determinaron también por fluorescencia de Rayos X en un equipo NITTON XLt3 de Termo

Scientific. El trabajo realizado para la caracterización de la roca lo describe de manera detallada Cervantes (2014).

Para determinar el potencial de neutralización (PN) de las rocas, se aplicó la prueba modificada Balance Ácido-Base de acuerdo con el procedimiento indicado en el Inciso II del Anexo Normativo 5 de la NOM-141-SEMARNAT-2003 (Semarnat, 2004).

4.2 Experimentación 1ª etapa. Pruebas de neutralización mediante agitación

4.2.1 Descripción de las pruebas y variables evaluadas

Las pruebas por lotes mediante agitación se hicieron con el propósito de evaluar de manera preliminar la capacidad de neutralización de las rocas carbonatadas y la posible remoción de los elementos traza contenidos en el agua ácida por fenómenos de precipitación química y sorción. Este tipo de valoración ha sido utilizada por Romero *et al.* (2011), Corrales y Romero (2013) y Labastida *et al.* (2013), para probar diferentes tipos de roca en la neutralización de lixiviados ácidos provenientes de jales mineros.

Se utilizaron matraces de 250 mL de capacidad para colocar la roca y agua ácida en cantidades previamente establecidas y la agitación se hizo en un agitador orbital a 200 rpm. Los parámetros iniciales que se fijaron para las pruebas fueron los siguientes:

- Granulometría de la roca (3.35, 2.36 y 2.0 mm)
- Relación sólido:líquido (1:5, 1:10 y 1:20)
- Tiempo de agitación (18, 24 y 36 horas)

Estos parámetros se seleccionaron debido a la influencia que pueden tener en la neutralización del drenaje ácido. La granulometría se relaciona con la superficie de contacto y por tanto, la cantidad de CaCO_3 disponible para reaccionar; la relación sólido:líquido (masa de la roca:volumen de agua) indica la cantidad de agua ácida a neutralizar por unidad de masa, mientras menor es esta relación, se espera una mayor capacidad de neutralización de la roca; finalmente el tiempo de agitación representa el tiempo de reacción entre el agua ácida y el CaCO_3 de la roca. El tiempo de agitación (18 horas) y la relación sólido:líquido (1:20) se establecen en las pruebas para determinar la peligrosidad de residuos mineros (NOM-141-SEMARNAT-2003) y se tomaron como referencia para fijar un punto de partida.

4.2.2 Definición de los parámetros principales

La experimentación inicial se llevó a cabo en dos fases y se hicieron pruebas con las tres muestras de roca F1, F2 y C1.

En la primera fase el objetivo fue evaluar el incremento del pH de acuerdo con la variación de los parámetros establecidos: granulometría, relación sólido-líquido y tiempo de agitación. Para cada muestra de roca se hicieron un total de 27 pruebas distribuidas en 3 lotes, cada uno de ellos formado por 9 muestras (colocadas en matraces), un duplicado y una muestra blanco (DA sin roca). Al inicio de cada prueba se midió el pH del drenaje ácido y al terminar la agitación, se dejaron reposar los matraces por 15 minutos para hacer la medición del pH final.

En la segunda fase de pruebas el objetivo fue determinar el tiempo mínimo de agitación para elevar el pH a valores superiores a 5, a fin de eliminar la mayor cantidad de hierro soluble. Se trabajó con una granulometría de 3.35 mm (diámetro entre 3.35 y 4.76 mm) y las tres relaciones sólido:líquido (1:5, 1:10 y 1:20). La agitación se hizo también a 200 rpm y se midió el pH y la CE en intervalos de 5 minutos hasta alcanzar valores de $\text{pH} > 5$.

El procedimiento seguido en esta experimentación se describe de manera detallada por Goslinga (2015). Este trabajo dio paso al planteamiento de un sistema de tratamiento en dos pasos, utilizando primero la roca filita grafitica y después la caliza (Santos *et al.*, 2018).

4.2.3 Sistema de tratamiento en dos pasos

En el diseño del sistema de tratamiento se planeó el uso de los dos tipos de rocas carbonatadas, porque la filita es más abundante y está más disponible en la mina, aunque su contenido de carbonato de calcio es menor en comparación con la caliza, cuya disponibilidad es limitada en un afloramiento fuera de la mina.

En este sistema se propuso utilizar roca filita en el primer paso para elevar el pH a un valor cercano a 5, en un tiempo corto y promover la precipitación de Fe, Al y parcialmente Cu, de acuerdo con lo reportado por Younger *et al.* (2002), Lee *et al.* (2002) y Romero *et al.* (2007). En el segundo paso se utilizó la roca caliza para elevar el pH a valores superiores a 7 y remover por procesos de sorción, o incluso por precipitación, Cd, Mn y Zn, según lo reportado por Nuttal y Younger (2000), Lee *et al.* (2002), Mayes *et al.* (2009) y Silva *et al.* (2012).

Tabla 4.1 Parámetros para las pruebas de agitación en dos pasos.

Parámetro	1 ^{er} Paso	2 ^o Paso
Tipo de roca	Filita	Caliza
Granulometría	3.35 a 4.76 mm	0.85 a 2.00 mm
Masa de la roca	24 g	12 g
Relación sólido:líquido	1:5	1:5
Volumen del drenaje ácido	120 mL	60 mL
Tiempo de agitación	3.0 h	24 h
Velocidad de agitación	200 rpm	200 rpm

En estas pruebas se trabajó con los parámetros que dieron mejor resultados en las fases anteriores, aunque se hicieron algunos ajustes en cuanto al tamaño de roca y los tiempos de agitación (Tabla 4.1).

Se conformaron tres sistemas diferentes, el primero de ellos con roca filita (F1) para el primer paso de agitación y caliza (C1) para el segundo; en el segundo sistema se utilizó roca filita (F2) y caliza (C1). Se preparó un tercer sistema con solo roca caliza (C1) en la primera y segunda agitación, con el propósito de comparar la eficiencia en el tratamiento. Para las pruebas se utilizaron dos muestras de drenaje ácido, una tomada en el punto denominado DA-6 y otra del punto DA-P.

Se prepararon los matraces para el primer paso de agitación de cada uno de los sistemas (F1, F2 y C1) y se midieron el pH, CE y Eh del drenaje ácido inicial. Concluido el primer paso de agitación, los matraces se dejaron estabilizar por 15 minutos y se midieron nuevamente pH, CE y Eh, posteriormente la disolución se separó mediante centrifugado (15 minutos a 4 000 rpm), se filtró a 0.45 μm y se tomó una alícuota de 60 mL para análisis. El remanente de la disolución recuperada (60 mL) se colocó nuevamente en matraces para el segundo paso de agitación, al término, nuevamente se midieron pH, CE y Eh, y la disolución final se centrifugó y filtró para su análisis.

En todas las pruebas, el pH y la CE del drenaje ácido y del agua tratada, se determinaron con un potenciómetro/conductímetro OAKTON pH/CON 300 Series, mientras que el potencial Redox, se obtuvo con un equipo ORP Testr10 con electrodo de referencia de Ag/AgCl de doble junta de OAKTON.

Las muestras iniciales de drenaje ácido, así como las muestras resultantes del tratamiento, se analizaron para determinar la concentración de elementos traza (Al, As, Cd, Cu, Fe, Mn, Pb, Sb, Si, Se y Zn) por espectrometría de emisión óptica de plasma acoplado por inducción (ICP-EOS) con un equipo Perkin Elmer Instrument 8300 Series. Los iones mayores (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , F^- , Cl^- , NO_3^- y SO_4^{2-}) se determinaron por cromatografía de iones con un cromatógrafo 883 Basic IC plus Metrohm; y los bicarbonatos (HCO_3^-) por el método de titulación.

4.2.4 Caracterización de los sedimentos formados en la neutralización

Con el propósito de analizar los sedimentos formados durante el tratamiento, se prepararon dos sistemas para neutralizar 1 450 mL de drenaje ácido en cada uno de ellos, siguiendo el mismo procedimiento de agitación en dos pasos. En el primer sistema se utilizaron 50 g de filita (F1) y 50 g de caliza (CF1), en el segundo se utilizó 50 g de filita (F2) y 50 g de caliza (CF2). El tratamiento del drenaje ácido se dividió en 29 lotes para cada sistema. Los sedimentos generados de cada sistema, así como la roca residual, se juntaron para su posterior análisis. La composición química se determinó por FRX para elementos mayores y por ICP-EOS para elementos traza; adicionalmente se hizo un análisis por Difracción de Rayos X con un equipo Shimadzu XRD-6000, y Microscopía Electrónica de Barrido acoplada a espectrometría de energía dispersiva (MEB-EDS) con un equipo Hitachi TM 1000 acoplado a un espectrómetro de rayos-X.

4.3 Experimentación 2ª etapa. Pruebas de neutralización con el sistema prototipo

4.3.1 Conceptualización del sistema de tratamiento

El siguiente paso en la investigación fue el desarrollo de un sistema de lecho fijo (Figura 4.3), consistente de una celda de acrílico empacada con los dos tipos de roca estudiados en la etapa previa, a través de la cual se hace circular el agua ácida para promover la reacción de neutralización y la remoción de los metales traza mediante los sedimentos formados.

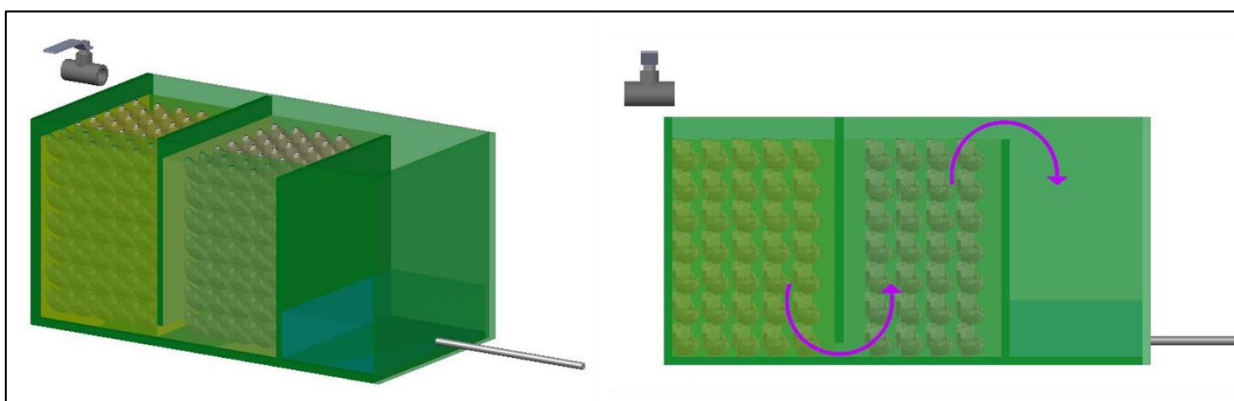


Figura 4.3 Diseño de la celda de tratamiento conceptualizada inicialmente.

El sistema de tratamiento se conceptualizó a partir de las limitaciones o desventajas que tienen los sistemas de canales abiertos con roca caliza, para ser instalado en el interior de una mina subterránea. Una de ellas es la dificultad de hacer circular el drenaje ácido de manera homogénea a través de la totalidad de la roca colocada en el canal, y otra importante es la longitud requerida, que en general es mayor a 1 km. A partir de estas consideraciones se diseñó una celda para que el flujo de agua ácida circule a través de toda la roca.

En la Figura 4.4 se muestra la forma como se concibe la instalación de un sistema de tratamiento en la obra minera. Las dimensiones de las celdas que conforman el sistema podrán ser establecidas de acuerdo con las dimensiones de las propias obras, con el gasto (L/min) de drenaje ácido que escurra en un punto específico de la mina, preferentemente durante la época de lluvias, y con base en el tiempo de residencia que se determine en el laboratorio.

4.3.2 Pruebas preliminares con una celda de lecho fijo

Con el propósito de llevar a cabo pruebas preliminares, se construyó una celda básica de dos compartimentos con capacidad de 3.5 L. El objetivo de las pruebas fue confirmar que es posible la neutralización del agua ácida en un sistema de lecho fijo y estimar los tiempos de residencia

necesarios (tiempo de contacto entre el agua ácida y la roca) para alcanzar valores de pH cercanos al neutro.

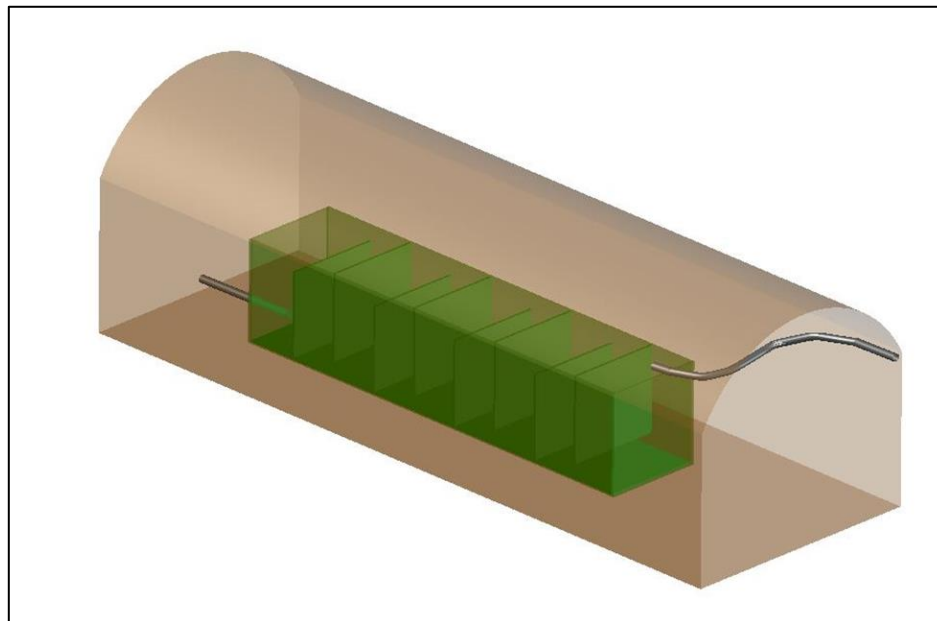


Figura 4.4 Conceptualización del sistema de tratamiento colocado en una obra minera.

Para diseñar las pruebas se consideró el mismo arreglo que el sistema de tratamiento en dos pasos, establecido en la etapa experimental anterior. El primer paso con roca filita para alcanzar valores de pH entre 4 y 5, y el segundo paso con caliza para obtener un $\text{pH} > 6$; en ambos casos se trabajó con un tamaño de roca entre 4.75 mm y 12.7 mm.

La celda empacada con roca se muestra en la Figura 4.5; en estas pruebas el drenaje ácido se dosificó con el uso de un garrafón de 4 L adaptado con una válvula de plástico. El flujo se reguló manualmente con la válvula y el gasto se midió haciendo aforos volumétricos con la ayuda de un cronómetro.

El procedimiento general de las pruebas consistió en hacer circular la totalidad del agua ácida contenida en el garrafón a través de la celda, medir el tiempo de residencia y al terminar, medir el pH del agua; a continuación, el agua se volvió a pasar por la celda siguiendo el mismo procedimiento. Los ciclos se repitieron hasta alcanzar los valores de pH establecido para cada paso. En cada prueba el agua tratada con roca filita se recuperó para pasarla a través de la roca caliza; en la Tabla 4.2 se muestran los parámetros utilizados en tres pruebas realizadas.

Con los resultados obtenidos de la medición de pH y los tiempos de residencia medidos en cada ciclo, se hizo una estimación del tiempo de residencia promedio necesario para alcanzar valores de pH entre 4 y 5 con la roca filita y entre 6 y 7 con la roca caliza.

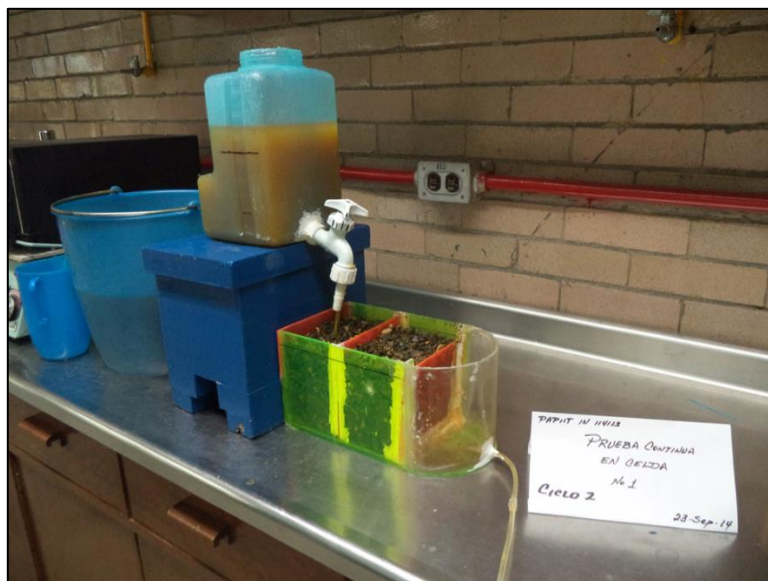


Figura 4.5 Celda básica para las pruebas preliminares con sistema de lecho fijo.

El detalle de las pruebas realizadas en esta etapa de la investigación se reporta en el trabajo de Laurel (2015).

Tabla 4.2 Parámetros en las pruebas preliminares realizadas con la celda básica.

Prueba	Paso de tratamiento	Volumen DA 1er paso	Roca Filita	Gasto promedio	Núm de Ciclos	Ciclos en que se midió pH	Volumen de Agua 2o paso	Roca Caliza	Gasto Promedio	Núm de Ciclos	Ciclos en que se midió pH
1	Filita	13.3 L	5.1 kg	175 mL/min	5	1, 2, 3, 4 y 5	3.88 L	2.1 kg	74 mL/min	4	1, 2, 3 y 4
	Caliza										
2	Filita	5 L	4.7 kg	400 mL/min	9	4, 6 y 9	2.9 L	1.9 kg	400 mL/min	15	9, 11 y 15
	Caliza										
3	Filita	5 L	4.7 kg	434 mL/min	24	4, 8, 13, 16 y 24	4.23 L	4.56 kg	510 mL/min	80	8, 16, 32, 64 y 80
	Caliza										

4.3.3 Diseño y desarrollo del prototipo

El diseño del prototipo se hizo a partir de tres consideraciones fundamentales; asegurar el tiempo de residencia estimado en las pruebas preliminares, mantener el flujo de agua constante con base en el gasto de agua ácida medido en un sitio de la mina, y establecer las dimensiones de la celda de acuerdo con la disponibilidad de espacio en las obras mineras.

El sistema prototipo se construyó con acrílico de 6 mm a escala 1:10 para realizar las pruebas en el laboratorio (Figura 4.6). Sus dimensiones fueron 20 cm de ancho, 15 cm de altura y longitud de 80 cm, con un depósito al final para la recepción del agua tratada. La celda consta de cuatro módulos (20

cm de longitud), cada uno separado en dos partes por medio de una mampara que obliga a que el flujo de agua sea primero descendente y luego ascendente. En el Apéndice 1 se describe de manera detallada el cálculo de las dimensiones del sistema prototipo.

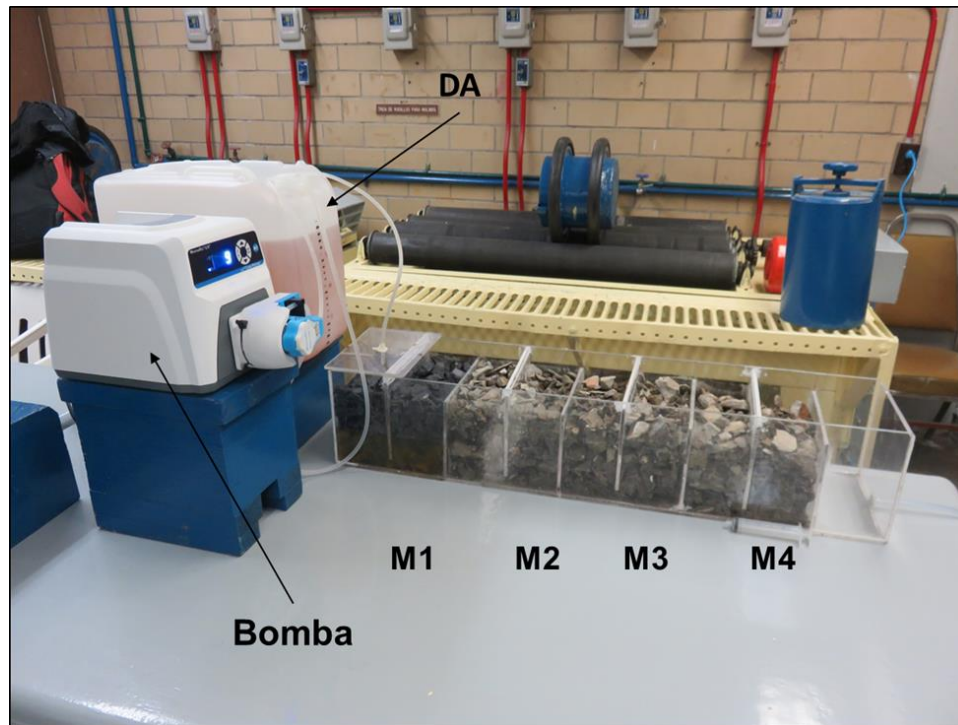


Figura 4.6 Celda prototipo de acrílico construida a escala 1:10 y empacada con roca filita y caliza.

La capacidad de la celda, ya empacada con la roca, fue de 12.8 L de drenaje ácido. El tamaño de roca utilizada fue de 25.4 mm a 38.1 mm. En el primer módulo se colocó roca filita (6.5 kg) y en los tres restantes roca caliza (18.5 kg). El drenaje ácido se almacenó en un garrafón de 20 L y la dosificación se hizo con una bomba peristáltica a 8 mL/min para un tiempo de residencia estimado de 24 horas. La descarga del agua tratada fue en el compartimento final de la celda y de éste a un garrafón de plástico de 20 L.

El gasto de 8 mL/min se estableció con base en las mediciones que se hicieron durante la época de lluvias, en un sitio considerado para realizar una prueba a escala dentro de la mina llamado Taller (8 L/min).

4.3.4 Pruebas con el prototipo

Prueba 1. Tratamiento de un lote de DA

El objetivo de la primera prueba fue medir el incremento gradual de pH, determinar la calidad del agua en la descarga final y observar la formación del precipitado de hierro dentro de la celda. Esta prueba se hizo con un solo lote de 12.8 L de DA.

El drenaje ácido se colocó en un garrafón de 20 L y previamente se tomó una muestra inicial para su análisis. El DA se hizo circular a través de la roca con la ayuda de una bomba peristáltica a un flujo de 8 mL/min. Al momento de llenarse cada módulo y descargar en el siguiente, se tomaron muestras del agua para medir el pH, CE y Eh, y analizar su composición. La descarga del módulo 4 fue la muestra final del tratamiento.

Las muestras de disolución se centrifugaron a 4 000 rpm durante 15 minutos y posteriormente se filtraron con membrana de 0.45 μm . Se analizaron mediante espectrometría de emisión óptica de plasma acoplado por inducción (ICP-EOS) para determinar las concentraciones de Al, Cd, Cu, Fe, Mn y Zn, y por cromatografía para los iones mayores Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , F^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} . Los bicarbonatos (HCO_3^-) se determinaron por titulación. Los detalles de esta prueba se describen en el trabajo de López (2016).

Los sedimentos formados dentro de la celda se recuperaron para su análisis. Se utilizó DRX para determinar las fases minerales presentes y por fluorescencia de rayos X (FRX) para la concentración de elementos traza y mayores. También se utilizó microscopía electrónica de barrido de energía dispersa (MEB-EDS) acoplada a espectrometría de rayos X para analizar las partículas y ver las asociaciones entre elementos químicos.

Prueba 2. Tratamiento continuo de 4 lotes de DA

El objetivo de esta segunda prueba fue evaluar la eficiencia del sistema respecto al incremento del pH al hacer un tratamiento continuo con más de un lote, así como analizar la influencia de los sedimentos formados en la remoción de los elementos traza y en el flujo del agua a través de la roca.

El drenaje ácido se almacenó en garrafones de 20 L y se tomaron muestras iniciales de cada lote (4 en total) para su análisis. Se utilizó la bomba peristáltica para hacer pasar el flujo de agua a 8 mL/min. Después de pasar el primer lote a través de la celda, inmediatamente se inició con el segundo y así sucesivamente hasta completar los cuatro lotes. Al finalizar cada lote se tomó muestra del agua en la descarga del módulo 4 para medir los parámetros pH, CE y Eh, y analizar elementos traza por ICP-EOS e iones mayores por CI. Las muestras de la disolución se centrifugaron a 4 000 rpm durante 15 minutos y posteriormente se filtraron con membrana de 0.45 μm ; la muestra para determinación de elementos traza por ICP-EOS se acidificó con ácido clorhídrico. Esta prueba también es descrita en el trabajo de López (2016).

De igual forma, al finalizar el tratamiento de los cuatro lotes de DA se recuperaron los sedimentos acumulados en la celda para hacer el análisis de las fases minerales por DRX, la determinación de los elementos traza y mayores por FRX y por MEB-EDS acoplado a espectrometría de rayos X para la composición química de partículas.

4.3.5 Evaluación de la eficiencia y adecuaciones al prototipo

Se hizo una evaluación de la eficiencia del sistema con los resultados de las pruebas realizadas, analizando el pH alcanzado al final del tratamiento y el porcentaje de reducción de la concentración de los metales traza en el agua. Además, se analizó el efecto que tiene en la eficiencia, la acumulación de sedimentos dentro de la celda.

A partir de esta evaluación se propuso una modificación al prototipo con dos objetivos, el primero, aumentar el tiempo de residencia del agua dentro del sistema, se calculó para un tiempo mínimo de 35 horas, y el segundo, limitar el transporte de los sedimentos hacia los módulos que contienen la roca caliza para mejorar la disolución de la calcita.

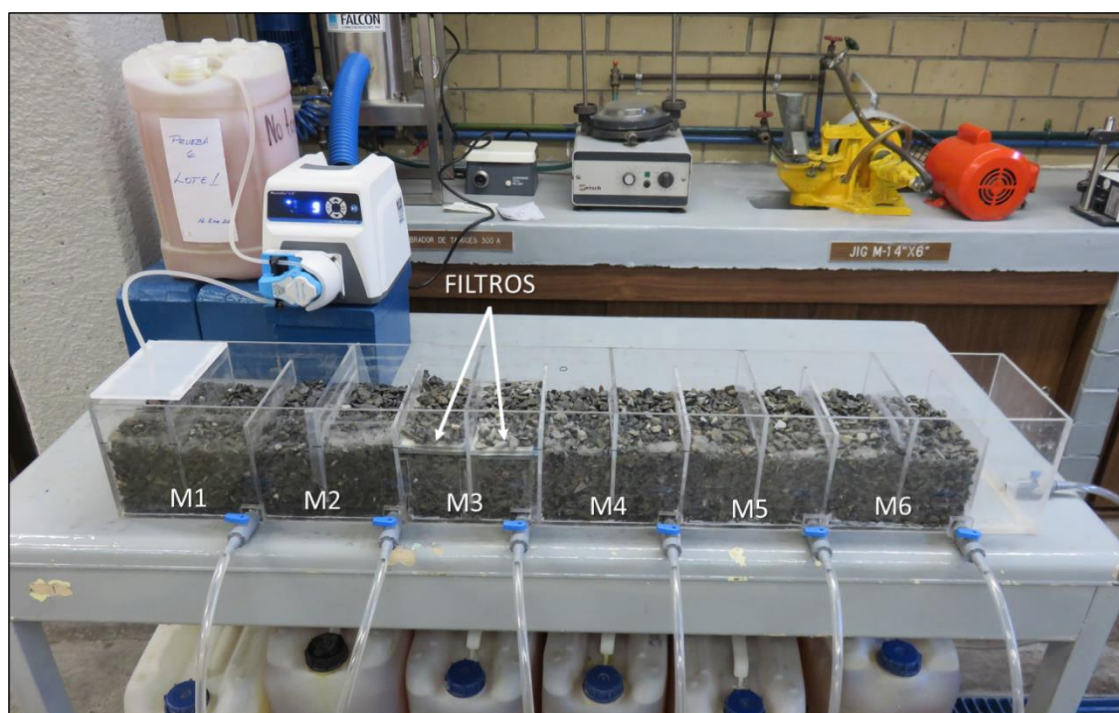


Figura 4.7 Celda de tratamiento modificada que muestra los módulos empacados con roca filita (M1 y M2), los empacados con roca caliza (M3, M4, M5 y M6), así como la ubicación de los filtros.

Las consideraciones hechas para la ampliación de la celda se basaron en los tiempos de residencia obtenidos en las pruebas anteriores y en el decaimiento del potencial de neutralización de la roca

debido a la acumulación de los sedimentos; el análisis completo de estas condiciones y el diseño se encuentran en el trabajo realizado por García (2016). Particularmente, para esta ampliación se tomó en cuenta la disminución en la disolución de la calcita por el recubrimiento de la roca con hidróxidos de hierro, según lo reportado por Ziemkiewicz *et al.* (1997).

Se construyó un segundo prototipo de 6 módulos, se mantuvieron las dimensiones de ancho y altura y sólo se varió la longitud (20 cm ancho x 15 cm altura x 120 cm longitud) (Figura 4.7). Los dos primeros módulos se empacaron con roca filita y los cuatro restantes con roca caliza, aproximadamente 6 kg por módulo con una granulometría entre 9.52 y 12.7 mm. En el tercer módulo se colocaron un par de filtros para retener los sedimentos generados con la roca filita y permitir que el agua ya libre de sedimentos recorra los módulos con caliza.

Las pruebas realizadas en este nuevo prototipo se reportan en el trabajo de Lozano (2019). La primera prueba con el lote L1 se hizo con un volumen de 19 L de drenaje ácido; se midieron los parámetros generales pH y Eh en el derrame de cada módulo y se tomó muestra del agua (80 mL) en los módulos M2, M4 y M6 para analizar la concentración de Al, Fe, Cu, Cd, Zn y Mn mediante espectrometría de emisión óptica de plasma acoplado por inducción (ICP-EOS).

4.4 Experimentación 3^a etapa. Procesos geoquímicos en la remoción de metales traza

Del análisis de los resultados obtenidos en el tratamiento del DA con el sistema prototipo, se hizo una primera discusión sobre los procesos geoquímicos que ocurren durante la neutralización del drenaje ácido y que permiten la remoción de los elementos traza contenidos en éste. Se dedujo que en el tratamiento principalmente ocurre la precipitación química de Fe y Al, y quizá también Cu, en forma de hidróxidos; también se considera que en la formación de los hidróxidos ocurre una coprecipitación de Cu, Mn, Zn y Cd, a valores de pH bajos, y posteriormente, al aumentar el pH, predomina la sorción de esos metales en los hidróxidos, principalmente en los de hierro. También se identificó que hay una alteración de los aluminosilicatos contenidos en la roca y formación parcial de fases arcillosas, las cuales, se considera, también participan en la remoción de los metales divalentes por adsorción.

Con el propósito de definir con mayor precisión la ocurrencia de estos procesos, se plantearon una serie de pruebas adicionales en las que se utilizaron muestras de drenaje ácido y disoluciones preparadas en el laboratorio con los cationes Al, Fe, Cu, Cd, Zn y Mn. La cantidad de reactivo utilizada en la preparación de cada disolución se calculó para que la concentración del elemento en la disolución fuera similar a la del DA: Al 146 mg/L, Cd 8 mg/L, Cu 21 mg/L, Fe 1 155 mg/L, Mn 63 mg/L y Zn 416 mg/L. Estas concentraciones son el promedio de las diversas muestras de DA analizadas a lo largo de la investigación.

El diseño de las pruebas se basó en los resultados de la titulación preliminar que se hizo del DA con NaOH, en la que se identificaron puntos de equivalencia a valores de pH en los que hay cambio

importante en el consumo de hidróxido de sodio (3.3, 4.5, 6.0 y 7.9), estos cambios se relacionan con la precipitación de los metales con carácter ácido contenidos en el agua.

4.4.1 Precipitación química de metales traza mediante titulación del DA con NaOH

Nuevamente se hizo la titulación del DA con NaOH, ahora el objetivo fue recuperar los precipitados formados a los valores de pH identificados como puntos de equivalencia en la titulación inicial y analizarlos para determinar la remoción de los metales traza por precipitación química. Sánchez-España *et al.* (2006) también utilizaron la titulación con NaOH para neutralizar muestras de drenaje ácido, recuperadas de cinco minas de la zona conocida como Franja Pirítica de Iberia, y analizaron la remoción de metales traza.

Se utilizaron 500 mL de DA con un pH inicial de 2.28 y se hicieron adiciones de 2 mL de NaOH 1 N; después de cada adición se agitó durante 30 segundos y se dejó reposar la disolución 1.5 minutos para tomar las lecturas de pH. Al alcanzar cada uno de los puntos de equivalencia identificados en la prueba previa (pH=3.3, 4.5, 6.0 y 7.9), se filtró la disolución con membrana 0.2 μm para separar los precipitados formados y tomar muestra de la disolución (50 mL). Después de la filtración, se continuó con la titulación hasta alcanzar el siguiente punto de equivalencia y separar nuevamente los precipitados, así se continuó hasta llegar a un pH final de 12.59. Las muestras de disolución se analizaron por ICP-OES (Perkin Elmer 4300) para determinar las concentraciones de metales traza y los precipitados se analizaron por DRX (XRD-XRF TERRA, Olympus) para identificar las fases minerales y por FRX (NITTON FXL 950 de Thermo Scientific) para determinar las concentraciones de metales.

4.4.2 Remoción de metales traza mediante neutralización del DA con roca caliza

El objetivo de esta prueba fue confirmar la formación de minerales secundarios a partir de la interacción de la roca y el drenaje ácido, particularmente la precipitación de Fe y Al como hidroxisulfatos y la alteración de los filosilicatos a fases arcillosas; así como su participación en la retención de elementos traza por procesos de sorción.

Se tomaron 500 mL de DA y se pusieron con 10 g de roca caliza, triturada a un tamaño entre 0.85 y 2 mm, en un vaso de precipitados con un agitador magnético. Durante la agitación se hizo una medición continua del pH y conforme se alcanzaban los valores establecidos (3.3, 4.5, 6.0 y 7.9) se detenía la agitación, se separaba la disolución de la roca por decantación y se filtraba con membrana de 0.2 μm ; una vez filtrada se tomaba una muestra de 50 mL para análisis y se recuperaba el precipitado retenido en el filtro también para análisis. Las muestras de disolución se analizaron por ICP-OES para determinar las concentraciones de metales traza, los precipitados se analizaron por DRX para identificar las fases minerales y por FRX para determinar las concentraciones de metales.

4.4.3 Coprecipitación de Cu, Cd, Mn y Zn en la formación de hidrosulfatos de Fe

Dadas las evidencias que se tienen de este proceso geoquímico en los resultados de las pruebas en el sistema prototipo, se plantearon estos experimentos cuyo objetivo fue evaluar el fenómeno de coprecipitación de metales divalentes (Cd, Cu, Mn y Zn) durante la formación de los precipitados de hierro en el intervalo de pH entre 2.25 y 3.3.

Se prepararon cuatro disoluciones utilizando 5.05 g de sulfato férrico amoniacal ($\text{NH}_4(\text{Fe}(\text{SO}_4))_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) en cada una, y por separado, se agregó una cantidad determinada de cada metal divalente (1.76 g de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; 0.23 g de $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; 0.07 g de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y 0.018 g de $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$) y aforó con agua desionizada a 500 mL. Preparadas las disoluciones se ajustó su pH a un valor inicial de 2.25 con HCl 0.1 M.

Cada una de las disoluciones se tituló con NaOH 1 N haciendo adiciones de 1 mL hasta alcanzar un pH de 3.3. La disolución se filtró utilizando membrana de 0.2 μm para separar los precipitados de hierro formados. Se recuperó una muestra de 50 mL de la disolución para su análisis por ICP-EOS y los precipitados se analizaron por FRX.

4.4.4 Sorción de Cu, Cd, Mn y Zn en hidrosulfatos de Fe

La sorción de cationes divalentes en hidróxidos de hierro en la neutralización del drenaje ácido está suficientemente reportada en la literatura, y en las pruebas realizadas en esta investigación, tanto en matraces como en el sistema prototipo, hay evidencias suficientes de la ocurrencia de este proceso. El objetivo de la experimentación fue evaluar la sorción de los metales divalentes Cu, Cd, Zn y Mn en hidrosulfatos de hierro precipitados a partir de sulfato férrico amoniacal. Para formar los hidrosulfatos de hierro se preparó una disolución con 28 g de $\text{NH}_4(\text{Fe}(\text{SO}_4))_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ en 250 mL de agua desionizada a un pH inicial de 1.58. Se agregó gradualmente NaOH 1 N a la disolución hasta elevar el pH a 5 y precipitar la totalidad del hierro. El procedimiento se hizo repetidas veces hasta completar aproximadamente 100 g de hidrosulfatos de hierro. Éstos se analizaron por DRX para ver la fase mineral obtenida.

Para realizar la prueba de sorción se preparó una disolución con 0.03 g de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0.01 g de $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, 0.11 g de $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y 0.43 g de ZnCl_2 ; y se aforó a 500 mL. El experimento se hizo en matraces mediante agitación. En los matraces se colocaron 2 g de hidrosulfatos y 40 mL de disolución, y se pusieron en agitación durante 24 horas a 200 rpm. Las pruebas se hicieron a tres valores de pH: 3.3, 4.5 y 6.0. Después de la agitación se separó la fase sólida de la líquida filtrando con membrana de 0.2 μm . La disolución se analizó por ICP-OES para determinar la concentración de metales traza y la fase sólida por FRX y MEB-EDS para identificar la asociación entre elementos. La preparación de los hidróxidos de hierro, así como las pruebas de sorción completas, son reportadas por Muñiz (2019).

4.4.5 Sorción de Cu, Cd, Mn y Zn en fases arcillosas

A partir de las evidencias también obtenidas en la experimentación de la segunda etapa, se planteó esta prueba con el objetivo de evaluar la sorción de los metales divalentes en fases arcillosas que se forman por la alteración de los aluminosilicatos contenidos en la caliza (plagioclasa y muscovita) al reaccionar con el drenaje ácido. Para preparar las fases arcillosas se utilizaron 1 300 g de roca caliza molida a un tamaño entre 0.17 y 0.84 mm. La roca se atacó con HCl 10 N en un vaso de precipitados, agitando con un agitador magnético para promover la reacción del carbonato de calcio con el ácido. Una vez eliminados los carbonatos, el material residual se mantuvo por 48 horas con el ácido remanente, agitando ocasionalmente para promover la alteración de los aluminosilicatos. Posteriormente el material se enjuagó repetidas veces con agua corriente para eliminar la mayor cantidad de ácido residual y se secó en un horno de inducción a 30 °C. Se hizo un análisis de este material residual por DRX para confirmar la formación de fases arcillosas. El ataque de la roca con ácido para alterar los filosilicatos y las pruebas de sorción realizadas con este material se reportan en el trabajo de Barón (2018).

5. RESULTADOS

5.1 Condiciones iniciales para la investigación

5.1.1 Volumen de drenaje ácido de la mina

En los recorridos que se hicieron en la mina para conocer la problemática, se identificaron once sitios donde se genera drenaje ácido, ubicados principalmente a lo largo de la obra de acceso denominada Rampa "A". Estos sitios corresponden a obras que se encuentran entre los niveles 1 226 msnm (acceso a la mina) y 1 040 msnm (ubicación de la antes planta de tratamiento). El drenaje ácido se genera en obras que están fuera de operación (rebajes) y escurren hacia la Rampa "A", en donde se capta y se dirige a través de un canal (acequia) hacia la planta de tratamiento.

La medición de pH en el agua de los sitios identificados muestra que los valores varían entre 2.43 y 3.14, con un promedio de 2.77 (Cervantes, 2014), lo cual indica que hay un proceso completo de oxidación de los sulfuros de hierro en las obras.

En cuanto al volumen de drenaje ácido medido en los sitios, se utilizó el método de aforo volumétrico para medir el gasto (L/min) en diferentes épocas del año (Neri, 2014). Las mediciones hechas entre los años 2013 y 2014 indican que en la mina se genera un gasto que va de 44 L/min (en la época de estiaje) a 104.22 L/min (en la época de lluvias), con un promedio de 70.5 L/min.

Conocer el gasto de DA en los diferentes sitios fue importante, ya que este dato era fundamental en el diseño del sistema de tratamiento. De hecho, para el diseño del sistema prototipo no se consideró el volumen total de drenaje ácido que se produce en la mina, sino el gasto medido en uno de los sitios donde es posible instalar un sistema para una prueba piloto. En este sitio denominado Taller, se obtuvo un gasto de 8 L/min en la época de lluvias (García, 2016).

5.1.2 Composición del drenaje ácido y agua neutra

La composición de las muestras de agua tomadas en la mina, así como los parámetros de pH y CE, se muestran en la Tabla 5.1.

Los valores de pH en el agua ácida varían de 2.44 a 3.38, con un promedio de 2.81, lo que permite considerar que se trata de agua fuertemente ácida. En cuanto a la conductividad eléctrica (CE), ésta va de 1.87 a 11.31 (mS/cm) y los resultados muestran la influencia que tienen los iones metálicos contenidos en disolución.

De manera general se observa en los resultados la presencia de los metales analizados en concentraciones variables, a excepción del As que propiamente se encuentra por debajo de 0.07 mg/L. De acuerdo con las concentraciones, predomina la presencia de Al, Cd, Cu, Fe, Mn y Zn, y en menor proporción se encuentra el Co, Ni y Pb. La presencia del Si se asocia a la alteración de los silicatos contenidos tanto en el yacimiento mineral como en la roca que lo cubre.

Tabla 5.1 pH, CE y concentración de metales traza en las muestras de agua ácida y agua neutra.

Muestra	pH	CE mS/cm	mg/L										
			Al	As	Cd	Co	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Si	Zn
DA-6	2.44	11.31	41.0	<LD	5.80	0.18	11.6	562.9	41.1	0.72	0.20	35.4	482.9
DA-6A	2.53	8.02	36.4	0.48	5.09	0.17	12.1	527.1	37.0	0.73	0.19	32.0	470.6
DA-8	3.38	1.87	<LD	<LD	0.22	0.02	<LD	0.3	3.8	0.08	<LD	8.0	77.1
DA-P	2.90	4.72	8.6	<LD	2.27	0.11	2.5	178.4	25.8	0.30	0.22	16.6	363.3
AT	7.38	0.07	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	9.25	<LD
MT	7.07	0.17	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	20.6	<LD

LD (mg/L): Al (0.08), As (0.07), Cd (0.02), Co (0.006), Cu (0.12), Fe (0.01), Mn (0.01), Ni (0.01), Pb (0.03), Si (0.01) y Zn (0.01)

AT y MT: agua neutra

La composición del agua ácida en la Tabla 5.1, así como los valores de pH y CE, corresponde a las muestras de DA tomadas al inicio del proyecto; sin embargo, a lo largo de la investigación hubo variaciones tanto en la acidez del agua como en la concentración de metales traza y esto se debe a diversos factores dentro de la mina, como temperatura, humedad, presencia de agua y mineralización en los sitios donde se genera el DA. Conforme se realizaron las diferentes etapas experimentales, se tomaron muestras de agua ácida y se caracterizaron para tener los valores de referencia en cada experimento.

Las muestras AT y MT que se tomaron en el arroyo El Ahogado y en el manantial, respectivamente, muestran la ausencia de metales traza en forma acuosa y constituyen una referencia para valorar la influencia que ha tenido el proceso de formación del drenaje ácido en la liberación de los metales traza a partir de la oxidación de los minerales sulfurados.

Tabla 5.2 Concentración de iones mayores en las muestras de agua ácida y agua neutra.

Muestra	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	F	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻
	mg/L							
DA-6	227.7	21.0	437.9	1 759.4	6.9	92.1	18 732.35	ND
DA-6A	196.7	3.5	368.7	1 673.51	5.9	82.3	16 555.29	ND
DA 8	113.6	14.2	252.0	379.6	1.3	34.7	2 896.47	ND
DA-P	354.5	18.8	309.9	1 600.74	3.1	175.9	10 117.65	ND
AT	3.1	2.18	8.02	2.63	0.05	0.45	6.15	45.00
MT	6.99	2.21	10.12	9.62	0.07	0.97	15.60	91.36

ND: No detectado

En la Tabla 5.2 se presentan las concentraciones de los iones mayores analizados en las muestras de agua ácida y agua neutra. Con los datos del agua neutra se elaboraron diagramas de Piper, que permiten clasificarlas como bicarbonatada cálcica (AT) y bicarbonatada magnésica-cálcica (MT).

Comparando ambos tipos de agua, se observa el incremento notable en la concentración de sulfatos en el agua ácida, así como el consumo de los iones bicarbonato presentes en el agua neutra, una vez que ocurre la oxidación de los sulfuros. También destaca el aumento en la concentración de Na⁺, K⁺,

Ca^{2+} y Mg^{2+} , que está asociado a la disolución de los aluminosilicatos presentes en la roca al reaccionar con el agua ácida.

Sobre la titulación ácido-base que se hizo con las muestras de drenaje ácido, se graficaron los incrementos de pH para observar y evaluar, mediante el consumo de hidróxido de sodio, la influencia de los metales de carácter ácido en el proceso de neutralización.

En la gráfica que se presenta en la Figura 5.1 se observa el incremento de pH en el agua conforme se hacen las adiciones de NaOH. Los cambios en la pendiente de la curva se relacionaron con el consumo de iones OH^- en la precipitación de los cationes trivalentes y divalentes contenidos en el agua, que de acuerdo con la Tabla 5.1, son principalmente Al, Cd, Cu, Fe, Mn y Zn.

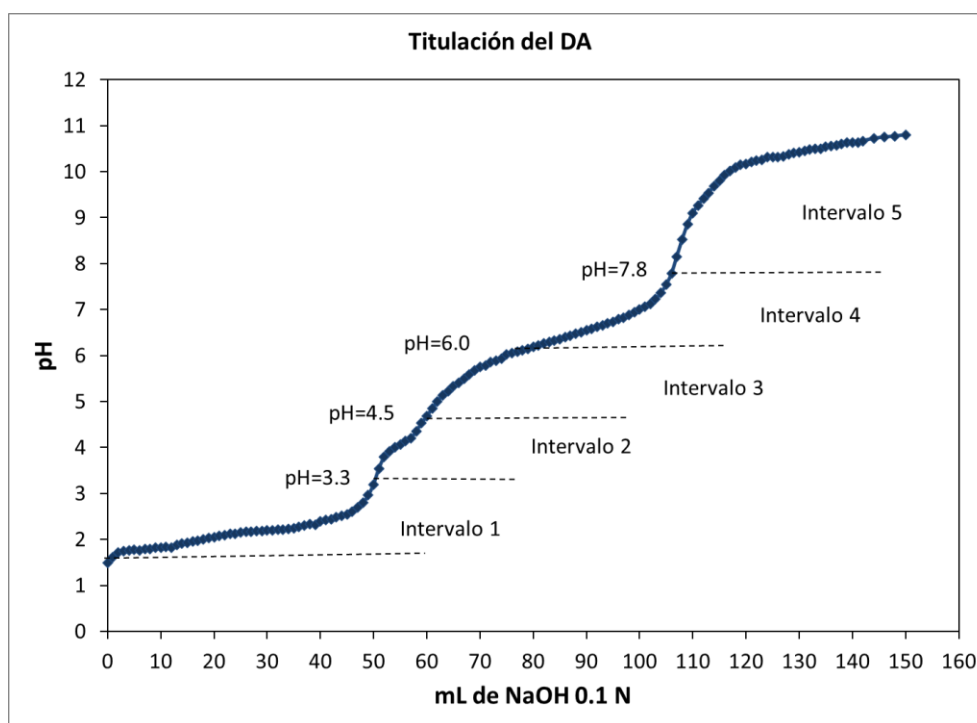


Figura 5.1 Incremento de pH en la titulación ácido-base del drenaje ácido con hidróxido de sodio.

En la gráfica se observa que la pendiente de la curva es menor (se suaviza), cuando está precipitando el catión pues hay un consumo de OH^- . Al término de la precipitación hay un incremento repentino de pH hasta que se manifiesta la precipitación de otro elemento. Sin embargo, los hidróxidos precipitados pueden disolverse mediante reacciones de hidrólisis al presentarse variaciones de pH y ocasiona nuevamente la liberación del catión en forma acuosa.

En la Tabla 5.3 se indican los intervalos en los que se observan cambios significativos en el pH y éstos se asocian a la precipitación de los cationes contenidos en el agua.

Tabla 5.3 Intervalos de pH asociados a la precipitación esperada de cationes.

Intervalo	Valores de pH	Elemento
1	1.5 a 3.3	Fe ³⁺
2	3.3 a 4.5	Fe ³⁺ y Al ³⁺
3	4.5 a 6.0	Al ³⁺ y Cu ²⁺
4	6.0 a 7.8	Cu ²⁺ y Zn ²⁺
5	7.8 a 10.8	Zn ²⁺ , Cd ²⁺ y Mn ²⁺

Se considera que el primer elemento en precipitar es el Fe³⁺ y este proceso termina cuando se alcanza el valor de pH = 3.3, posteriormente precipita el Al³⁺ hasta un pH de 4.5, aunque en este punto no es tan claro el quiebre en la pendiente de la curva. Estos dos puntos de quiebre (pH 3.3 y 4.5) coinciden con los reportados en la titulación con NaOH que se hace en el trabajo de Sánchez-España *et al.* (2006).

Posteriormente, se considera que inicia la precipitación de los cationes divalentes, empezando con el Cu²⁺ a valores de pH entre 4.5 y 6; después el Zn²⁺ arriba de 6 y hasta 7.8, y finalmente debería precipitar el Cd²⁺ y el Mn²⁺, ya a valores de pH por arriba de 7.8.

Esta prueba de titulación fue de carácter orientativa para conocer la secuencia de remoción que se podría esperar en el sistema de neutralización. Más adelante en la investigación, se tendría que confirmar si en realidad la remoción de los cationes ocurre en los intervalos de pH identificados.

5.1.3 Composición de las rocas y potencial de neutralización

El análisis por DRX permitió identificar las fases cristalinas más abundantes en ambas rocas, éstas fueron calcita (CaCO₃), cuarzo (SiO₂) y feldespatos tipo plagioclasa intermedia (CaNa(SiAl)₄O₈). También por esta técnica se identificó la presencia de minerales tipo clorita y micas, sin poder especificar el tipo.

Con la microscopía óptica fue posible precisar que la filita gráfita (F1 y F2) tiene un alto contenido de calcita (33.4 a 40.8 % en masa) y la mica es biotita. En la roca caliza (C1) predomina la matriz de calcita (76.2 %) y la mica identificada es muscovita. En la petrografía se confirmó la presencia de minerales del grupo de la clorita, pero no fue posible especificar el tipo. La Tabla 5.4 presenta la composición mineral de ambos tipos de roca (Santos *et al.*, 2018).

El alto contenido de calcita (CaCO₃) en las rocas permite considerar su uso potencial para neutralizar el drenaje ácido. Además, los aluminosilicatos también presentes, plagioclasas de composición intermedia (CaNa(SiAl)₄O₈), muscovita (KAl₂(AlSi₃O₁₀)(OH,F)₂) y biotita (K(Mg,Fe⁺²)₃(AlSi₃O₁₀)(OH,F)₂), pueden también contribuir a la neutralización del agua al consumir su acidez mediante procesos de intemperismo (Blowes *et al.*, 2005; Lottermoser, 2007; Appelo y Postma, 2005).

Tabla 5.4 Especies minerales identificadas en las rocas.

Especie mineral	F1	F2	C1
Calcita (CaCO_3)	X	X	X
Cuarzo (SiO_2)	X	X	X
Plagioclasa ($(\text{Ca,Na})(\text{SiAl})_4\text{O}_8$)	X	X	X
Clorita ($\text{Mg}_5\text{Al}(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_8$)	X	X	X
Muscovita ($\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$)			X
Biotita $\text{K}(\text{Mg, Fe})_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH, F})_2$	X	X	
Hematita (Fe_2O_3)		X	

La composición química de las rocas (Tabla 5.5) indica que la filita tiene un alto contenido de Ca (18.9 % promedio) que está asociado a la calcita y a las plagioclasas, principalmente; también hay una concentración promedio significativa de Al (4.30 %), Fe (2.47 %), Mg (1.18 %), K (1.22 %) y Na (0.16 %) que corresponde a los aluminosilicatos. En la caliza la concentración de Ca (31.71 %) corresponde prácticamente a la calcita, y son menores las concentraciones de Al (1.95 %), Fe (1.47 %), Mg (0.52 %), Na (0.55 %) y K (0.18 %), comparadas con la filita. En cambio, hay mayor contenido de Mn en la caliza (0.11 %) que en la filita (0.05 %). En los dos tipos de rocas también se determinaron Zn (108.52 a 289.03 mg/kg), Pb (23.51 a 143.63 mg/kg), Cu (51.50 a 62.22 mg/kg) y hay una baja concentración de Cd (<0.02 mg/kg).

Tabla 5.5 Composición química de las rocas.

	F1	F2	C1
<i>Elementos mayores (%)</i>			
Al	3.85	4.74	1.95
Fe	2.07	2.87	1.47
Mn	0.04	0.07	0.11
Ca	22.03	15.70	31.71
Na	0.21	0.11	0.55
K	1.07	1.37	0.18
Mg	1.21	1.14	0.52
Si	14.03	19.22	6.00
<i>Elementos traza (mg kg^{-1})</i>			
Cd	<0.02	<0.02	<0.02
Cu	51.50	62.22	57.54
Pb	63.06	143.63	23.51
Zn	245.14	289.03	108.52

Finalmente, con la aplicación de la prueba balance ácido-base ABA modificada (Lawrence y Wang, 1997), se obtuvo que la caliza C1 tiene un potencial neto de neutralización (PNN) de 762 g de CaCO_3 por kilogramo de roca, la filita F1 408 g y la filita F2 334 g. Considerando que el consumo de carbonato de calcio para neutralizar 1 L de drenaje ácido es de 5.8 g (Santos *et al.*, 2018), se determinó que 1 kg de roca caliza en teoría permite el tratamiento de 131 L de agua ácida, la filita F1 de 70 L y la filita F2 de 57 L. Esta determinación sirvió para estimar, más adelante, la capacidad de neutralización del sistema de tratamiento desarrollado.

5.2 Pruebas de neutralización mediante agitación

5.2.1 Influencia de la granulometría, relación sólido-líquido y tiempo de agitación

En la Figura 5.2 están graficados los resultados obtenidos en las diferentes pruebas por lotes realizadas para evaluar la influencia de la granulometría (2, 2.36 y 3.35 mm), la relación en peso sólido:líquido (1:5, 1:10 y 1:20) y el tiempo de agitación (18, 24 y 36 horas), en la neutralización del drenaje ácido. Los valores iniciales de pH medidos en todas las pruebas variaron entre 2.58 y 2.82, con una mediana de 2.74.

Respecto al tiempo, los valores de tendencia central (mediana) de pH son mayores conforme aumenta el número de horas de agitación; sin embargo, la diferencia entre el resultado obtenido con 18 horas (6.49) y 36 horas (6.62) es apenas de 0.13 unidades. En cuanto a la granulometría, también el pH alcanzado es mayor a tamaños de partícula más pequeños, la diferencia entre la mediana del pH obtenido con 3.35 mm (6.32) y 2.00 mm (6.70) es de 0.38 unidades. Por último, la relación en peso sólido:líquido influye también notablemente en el resultado, cuando se tiene una menor cantidad de drenaje ácido a neutralizar por unidad de masa, el valor de pH obtenido es mayor; la diferencia entre la relación 1:20 (6.32) y la 1:5 (6.86) es de 0.54 unidades. Los resultados completos se muestran en el Apéndice 2.

Un análisis de varianza (ANOVA) con los resultados de pH obtenidos en las 27 pruebas realizadas, indicó que la relación en masa sólido:líquido (roca:DA), es el factor que tiene la mayor significancia en el resultado, seguido de la granulometría de la roca. El tiempo de agitación tuvo un efecto menor en el resultado, comparado con los parámetros anteriores. En el Apéndice 3 se muestran los criterios aplicados y los resultados del análisis ANOVA.

En la Tabla 5.6 se muestran los valores de pH obtenidos en las pruebas, mínimos, máximos y la mediana, así como el rango intercuartil 25-75. Del análisis de estos resultados se deduce que la relación sólido:líquido conveniente para tener una mayor eficiencia en el tratamiento es 1:5. En la granulometría el tamaño de partícula más apropiado sería 2.00 mm; sin embargo, al momento de escalar el sistema de tratamiento, fragmentar la roca a tamaños pequeños puede ser una limitante. Dado que es el parámetro de menor significancia en el resultado, se considera que con un tiempo de agitación de 24 horas es suficiente para obtener valores de pH por arriba de 6.5.

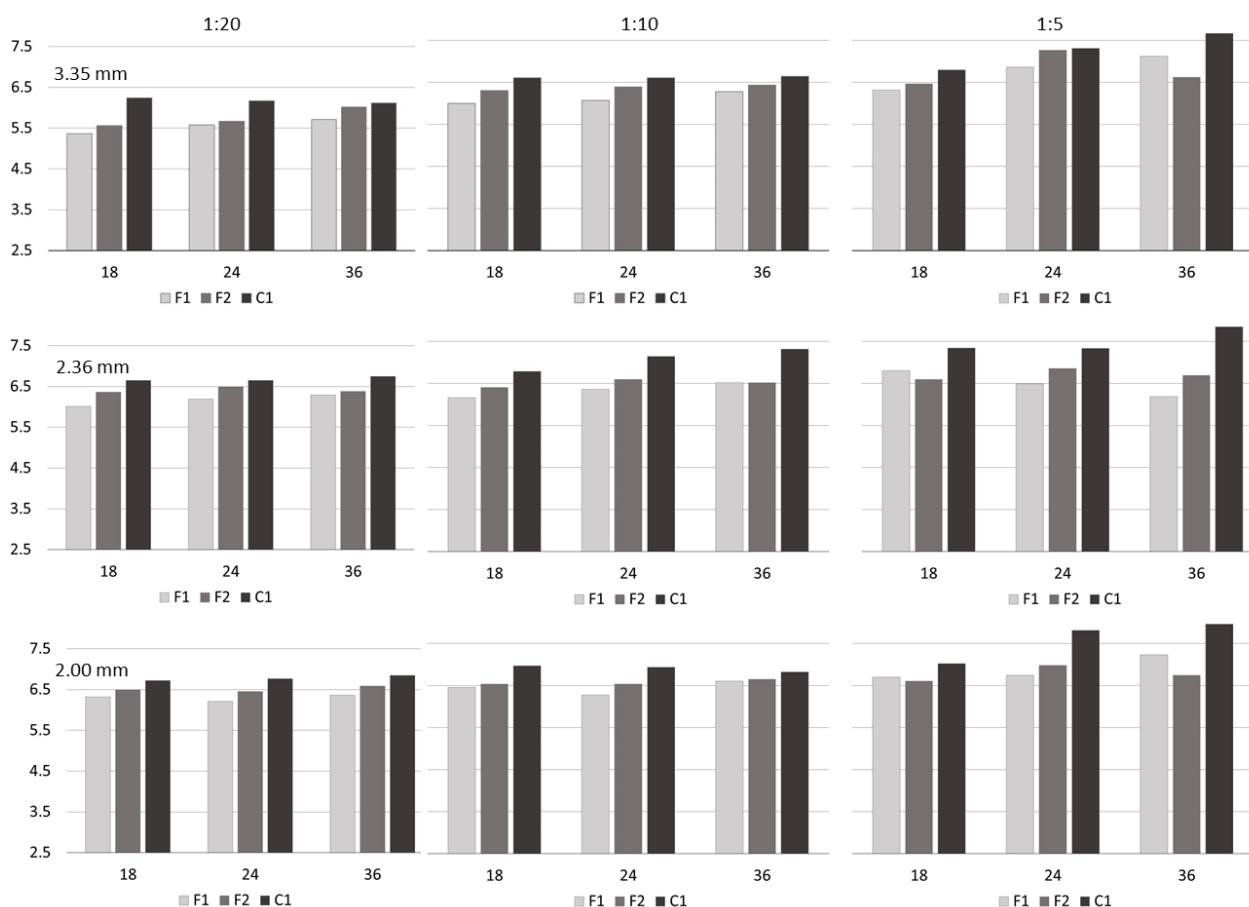


Figura 5.2 Incremento de pH en las pruebas de neutralización por lotes (fuente: Santos et al., 2018).

Tabla 5.6 Valores de pH en las pruebas de agitación por lotes.

Parámetro	Mínimo	Máximo	Mediana	Rango Intercuartil 25-75
<i>Tiempo</i>				
18 h	5.36	7.35	6.49	0.41
24 h	5.58	7.82	6.60	0.66
36 h	5.71	7.96	6.62	0.49
<i>Granulometría</i>				
3.35 mm	5.36	7.67	6.32	0.63
2.36 mm	6.01	7.85	6.60	0.45
2.00 mm	6.21	7.96	6.70	0.45
<i>Dilución</i>				
1:20	5.36	6.85	6.32	0.57
1:10	6.00	7.32	6.54	0.29
1:5	6.19	7.96	6.86	0.69

5.2.2 Tiempos óptimos de agitación

En la segunda serie de pruebas realizadas por lotes, se determinó el tiempo mínimo de agitación para alcanzar valores de pH por arriba de 5 y con ello eliminar el Fe^{3+} de la disolución por precipitación química. En la Figura 5.3 se muestra el aumento gradual de pH con respecto al incremento en el tiempo de agitación. Nuevamente los mejores resultados se tienen con la relación en masa 1:5, para la roca caliza el pH > 5 se consigue con 10 minutos de agitación (5.22), mientras que para la roca filita F1 y F2, se necesitan 30 minutos (5.55 y 5.04, respectivamente). Para la relación 1:10 el pH > 5 con roca caliza se alcanzó con 20 minutos de agitación, mientras que para F1 fue a los 50 minutos y para F2 a los 60 minutos. Con la relación 1:20 se tiene un pH > 5 con la roca caliza a los 80 minutos de agitación, en cambio, con la roca filita no se llega al valor de pH deseado ni con 180 minutos.

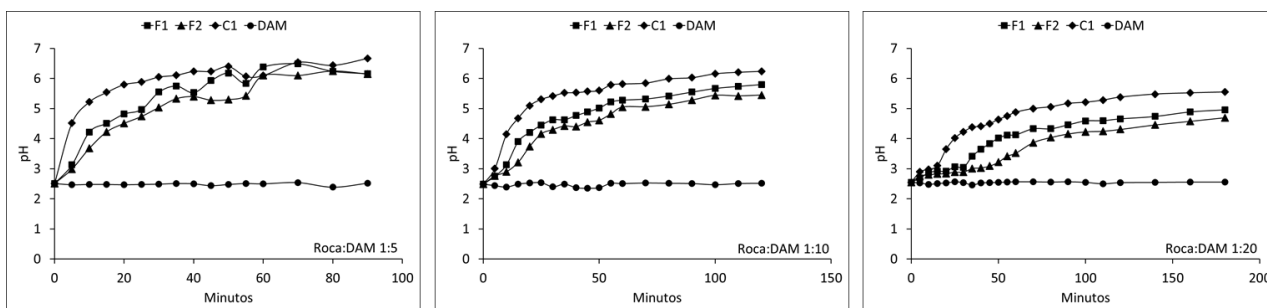


Figura 5.3 Tiempo mínimo de agitación para alcanzar valores de pH superiores a 5 (fuente: Santos et al., 2018).

Después de realizadas las pruebas preliminares se confirmó, que tanto la filita como la caliza tienen capacidad para neutralizar el DA, siendo la relación en masa roca:DA, el factor que tiene mayor influencia en los resultados obtenidos, seguido del tamaño de partícula.

Para la siguiente fase experimental, se estableció trabajar con la relación 1:5 y utilizar como primer paso de tratamiento la roca filita F1 con tamaño de 3.35 mm y un tiempo mínimo de agitación de 90 minutos. Para el segundo paso, utilizar la roca caliza C1 con granulometría de 2.00 mm y tiempos mínimo de agitación de 24 horas para elevar el pH por arriba de 7.5. Con este arreglo en el sistema se espera eliminar el Fe^{3+} soluble en el primer paso de tratamiento, con ello se reduce el recubrimiento de la caliza con los precipitados de Fe y por lo tanto se prolonga su vida útil.

5.2.3 Eficiencia del sistema de tratamiento en dos pasos

Neutralización

En las pruebas con las dos muestras de drenaje ácido DA-6 y DA-P, prácticamente se alcanzaron valores de pH mayores a 5 en el primer paso con la roca filita y mayores a 7 en el segundo paso con la roca caliza (Tabla 5.7).

Tabla 5.7 Valores de pH alcanzados en las pruebas de dos pasos.

Muestra	Sistema	Inicial	pH	
			1 ^{er} Paso	2 ^o Paso
DA-6	F1-6	2.3	6.16	7.81
	F2-6	2.3	6.00	7.77
	C1-6	2.3	6.46	8.05
DA-P	F1-P	2.58	6.09	8.23
	F2-P	2.58	6.03	8.25
	C1-P	2.58	6.27	8.39

En las pruebas con la muestra DA-6, el pH inicial del drenaje ácido fue de 2.30 y después de agitar en el primer paso aumentó a 6.16 con la filita F1 y a 6.0 con F2; en el sistema C1 se alcanzó un pH de 6.46 con la primera agitación. En las pruebas con la muestra DA-P el pH inicial fue de 2.58 y aumentó a 6.09 con la filita F1 y a 6.03 con F2; en el sistema C1 con caliza después de la primera agitación el pH fue 6.27. Los resultados con los sistemas de roca filita F1 y F2 fueron satisfactorios, pues se lograron valores de pH suficientes para remover al hierro y aluminio por precipitación. Con el sistema C1, aun cuando la caliza tiene mayor potencial de neutralización, los resultados fueron sólo ligeramente mejores, esto confirma que la roca filita es suficiente para cumplir con el propósito de elevar el pH para remover hierro y aluminio.

En el segundo paso de tratamiento con roca caliza, en las pruebas con la muestra DA-6, el sistema F1 alcanzó un pH de 7.81 y el sistema F2 de 7.77; mientras que el sistema C1 aumentó hasta 8.05. En los tres sistemas los resultados fueron buenos porque se logró el objetivo de alcanzar valores de pH por arriba de 7.5; aunque el sistema C1 resultó mejor por el hecho de que en ambos pasos de tratamiento se usó roca caliza, cuyo potencial de neutralización es mayor. En las pruebas con la muestra DA-P, los resultados fueron mejores, ya que en los tres sistemas se alcanzaron valores de pH mayores a 8 en la segunda agitación; en F1 8.23, en F2 8.25 y en C1 8.39. Aun cuando en la primera agitación el pH (6.0 a 6.46) fue menor que el obtenido en las pruebas con la muestra DA-6 (6.03 a 6.27), en la segunda agitación la roca caliza tuvo un mejor rendimiento, pues se alcanzó entre 8.23 y 8.39. Este comportamiento de los valores de pH alcanzados en el primer paso de tratamiento se atribuye a que la muestra DA-6 tiene mayor acidez comparada con la muestra DA-P.

Remoción de elementos traza

En el primer paso del sistema de tratamiento comienza la remoción de elementos traza, principalmente por la precipitación química del hierro y aluminio (Tabla 5.8). En las pruebas con ambas muestras, DA-6 y DA-P, todos los sistemas muestran una remoción del 100 % de Al y Fe, con valores de pH por arriba de 6. De igual forma la remoción del Cu es total en el primer paso de agitación en todos los sistemas; sin embargo, en este caso el proceso de remoción puede ser por adsorción en

los hidróxidos de hierro, a valores de pH por arriba de 3.5, o bien, por precipitación del Cu cuando el pH es cercano o ligeramente mayor a 6.

Tabla 5.8 Concentración de elementos traza en el agua después del tratamiento en dos pasos (fuente: Santos, et al., 2018).

Muestra	Sistema	Al (mg L ⁻¹)		Fe (mg L ⁻¹)		Cu (mg L ⁻¹)		Cd (mg L ⁻¹)		Mn (mg L ⁻¹)		Zn (mg L ⁻¹)	
		1 ^{er}	2 ^o	1 ^{er}	2 ^o	1 ^{er}	2 ^o	1 ^{er}	2 ^o	1 ^{er}	2 ^o	1 ^{er}	2 ^o
DA-6	DA	73.0		444.2		10.4		4.7		32.6		405.0	
	F1-6	<0.08	<0.08	<0.01	<0.01	<0.12	<0.12	3.799	<0.02	36.2	8.3	387.8	5.2
	F2-6	<0.08	<0.08	<0.01	<0.01	<0.12	<0.12	4.156	<0.02	37.9	8.0	405.8	3.9
	C1-6	<0.08	<0.08	<0.01	<0.01	<0.12	<0.12	2.191	<0.02	34.5	2.5	253.6	2.1
DA-P	DA	19.0		111.9		2.3		2.2		23.1		319.7	
	F1-P	<0.08	<0.08	<0.01	<0.01	<0.12	<0.12	1.289	0.06	15.6	2.4	205.5	13.9
	F2-P	<0.08	<0.08	<0.01	<0.01	<0.12	<0.12	2.171	<0.02	26.0	2.2	311.4	2.2
	C1-P	<0.08	<0.08	<0.01	<0.01	<0.12	<0.12	1.760	<0.02	28.5	0.6	279.0	1.5

Límites de Detección: Al (0.08 mg/L), Fe (0.01 mg/L), Cu (0.12 mg/L), Cd (0.02 mg/L), Mn (0.007 mg/L) y Zn (0.007 mg/L)

En el caso del Cd, el primer paso de tratamiento de las pruebas hechas con DA-6 muestran una remoción de 11 a 53 % y en el segundo paso se alcanza el 100 % en los tres sistemas; en las pruebas con DA-P la remoción en el primer paso es de 19 a 41 % y en el segundo del 100 %. De manera similar para el Zn, la remoción en el primer paso es entre 4 y 37 % en las pruebas con DA-6 y entre 2 y 35 % en las pruebas con DA-P; en el segundo paso se obtiene entre 98 y 99 % con DA-6 y entre 95 y 99 % con DA-P.

El comportamiento del Mn es diferente, en prácticamente todas las pruebas hay un aumento en la concentración de manganeso en el primer paso de tratamiento y esto puede deberse a una liberación del elemento contenido en la roca filita. En el segundo paso, cuando el pH aumenta por arriba de 7, la remoción de Mn va de 74 a 92 % en las pruebas con DA-6 y de 89 a 97 % en las realizadas con DA-P.

Iones mayores en el agua

En la Tabla 5.9 se muestran las concentraciones de los iones mayores en el agua después del tratamiento. Se observa que en las pruebas con DA-P hay un aumento en la concentración de Ca²⁺ en las disoluciones F1-P, F2-P y C1-P después del tratamiento (1 524.4; 1 507.5 y 1 476.9 mg/L, respectivamente), comparada con la concentración inicial del drenaje ácido (1 185.8 mg/L). Este aumento se relaciona principalmente con la disolución de la calcita.

Por otro lado, hay evidencia para considerar que también los filosilicatos contenidos en la roca participan en el proceso de neutralización. Las concentraciones de iones K⁺ y Mg²⁺ aumentan en la disolución después del tratamiento, prácticamente en todos los sistemas. La liberación de estos elementos se puede atribuir a la reacción del agua ácida con la mica biotita contenida en la roca filita (Appelo y Postma, 2005) y con la muscovita (Langmuir, 2007) de la roca caliza.

Tabla 5.9 Concentración de iones mayores en el agua después del tratamiento en dos pasos (fuente: Santos, et al., 2018).

Muestra	Sistema	Na ⁺ (mg/L)		K ⁺ (mg/L)		Ca ²⁺ (mg/L)		Mg ²⁺ (mg/L)		Cl ⁻ (mg/L)		SO ₄ ²⁻ (mg/L)		HCO ₃ ⁻ (mg/L)	
		1 ^{er}	2 ^o	1 ^{er}	2 ^o	1 ^{er}	2 ^o	1 ^{er}	2 ^o	1 ^{er}	2 ^o	1 ^{er}	2 ^o	1 ^{er}	2 ^o
DA-6	DA	1 683.0		258.8		1 276.9		1 915.0		2 046.3		11 642.7		ND	
	F1-6	187.9	168.7	9 319.4	9 888.8	387.4	526.0	841.4	843.7	75.4	63.0	7 862.0	5 818.6	39.4	157.8
	F2-6	197.8	3 781.5	9 546.3	9 672.2	442.1	501.0	879.0	936.7	75.2	104.6	9 370.1	5 366.0	26.3	210.4
	C1-6	197.8	1 690.6	227.2	265.3	1 421.5	1 515.8	2 077.0	2 030.0	1 935.9	2 077.6	9 663.0	7 798.6	65.7	263.0
DA-P	DA	1 678.1		265.4		1 185.8		1 674.6		1 930.8		9 592.3		ND	ND
	F1-P	1 810.2	1 810.4	326.5	311.0	1 524.4	1 493.5	2 050.9	1 960.3	2 013.6	1 993.1	9 055.1	7 782.5	78.9	263.0
	F2-P	1 799.7	1 754.1	322.4	308.5	1 507.5	1 489.1	2 078.2	1 938.9	2 089.6	1 840.1	8 024.1	7 585.6	65.7	289.3
	C1-P	1 772.5	1 788.8	310.1	312.8	1 476.9	1 409.9	1 960.0	1 852.6	2 189.0	2 071.5	8 801.7	6 815.9	39.4	368.1

ND: No Detectado

En las pruebas con DA-6 la concentración de K⁺ aumenta de 258.8 mg/L a 9 319.4 mg/L en el sistema F1-6 y a 9 546.3 mg/L en el sistema F2-6. En las pruebas con DA-P el aumento no es tan significativo, ya que la concentración de potasio va de 265.4 mg/L a 326.5 mg/L en el sistema F1-P y a 322.4 mg/L en el sistema F2-P. Las concentraciones altas se mantienen en el segundo paso de tratamiento con caliza.

La concentración de Mg²⁺ en la disolución después del tratamiento, también aumenta de manera importante en los sistemas F1-P, F2-P y C1-P, de una concentración inicial de 1 674.6 mg/L en la muestra DA-P, a 2 050.9 mg/L en el sistema F1-P y a 2 078.2 mg/L en el F2-P; de igual forma la alta concentración de magnesio se mantiene en el segundo paso de tratamiento.

En las disoluciones de las pruebas hechas con DA-P hay un ligero aumento en la concentración de Na⁺, de 1 678.1 mg/L a 1 810.2 mg/L en F1-P y 1 799.7 mg/L en F2-P. Este aumento puede estar asociado a la disolución de las plagioclasas intermedias ((Ca,Na)(SiAl)₄O₈) contenidas en las rocas, lo que ocasionaría la liberación de iones Na⁺ y Ca²⁺.

El incremento del ion bicarbonato es el indicador que confirma el proceso de neutralización. Desde el primer paso de tratamiento ya se identificaron concentraciones que van de 26.3 a 78.9 mg/L, y en el segundo paso es cuando se tienen las mayores concentraciones, entre 157.8 y 368.1 mg/L.

5.2.4 Composición de los sedimentos formados durante la neutralización

Contenido de elementos traza y mayores

En los sedimentos que se generan durante la neutralización, se concentran los elementos traza y elementos mayores removidos del agua. En la Tabla 5.10 se presentan los resultados promedio del análisis de la roca residual y de los sedimentos (F1, F2, CF1 y CF2) formados en la neutralización del agua ácida, en general se observa que la mayor concentración de elementos traza se encuentra en los sedimentos.

Hay un aumento significativo de Al y Fe en los sedimentos de la roca filita. La concentración de Al en la roca es de 1 179 mg/kg y en el sedimento aumenta a 7 699 mg/kg; en el caso del Fe la concentración

en la roca es de 20 232 mg/kg y se incrementa en el sedimento a 115 537 mg/kg. En el segundo paso de tratamiento con roca caliza, el Al y Fe se mantienen prácticamente en el mismo orden, tanto en la roca como en el sedimento; el contenido de Fe en la roca es 6 304 mg/kg y en el sedimento 6 783 mg/kg, lo que indica que la precipitación de Fe es mínima y con ello se alarga la vida útil de la caliza. Estos resultados confirman que la vida útil de la caliza puede ser mayor al no haber precipitación de hierro en la superficie de la roca. El caso del Al es similar, de 1 113 mg/kg en la roca aumenta ligeramente a 1 957 mg/kg en los sedimentos, lo que explica que prácticamente todo el aluminio se remueve en el primer paso de tratamiento.

Tabla 5.10 Composición de la roca residual y de los sedimentos formados en el tratamiento.

Elemento	F		CF	
	Roca	Sedimento	Roca	Sedimento
<i>Conc (mg/kg)</i>				
Al	1 179	7 669	1 113	1 957
Cd	<0.02	46	<0.02	250
Cu	48	667	4	49
Fe	20 232	115 537	6 304	6 783
Mn	756	354	1 005	2 402
Zn	705	9 712	879	13 445
<i>Conc (% masa)</i>				
Na	0.16	1.08	0.55	2.99
K	1.22	1.52	0.18	0.16
Ca	18.87	15.44	31.71	36.52
Mg	1.17	1.67	0.52	2.73
Si	16.62	10.82	6.00	4.75

Límite detección Cd 0.02 mg/kg

El enriquecimiento de Cu en los sedimentos del primer paso de tratamiento, también muestra que la mayor remoción de este elemento ocurre con la roca filita. La concentración de Cu en la roca filita es de 48 mg/kg y en el sedimento aumenta a 667 mg/kg; en el segundo paso la remoción de cobre es menor, de 4 mg/kg en la roca pasa a 49 mg/kg en el sedimento.

En el caso del Cd y Zn se observa que comienza a haber remoción de estos elementos en el primer paso de tratamiento, pero es notablemente mayor en el segundo. La concentración de Cd, tanto en la roca filita como en la caliza, es <0.02 mg/kg y en el sedimento de la filita ya se presenta de 46 mg/kg y aumenta a 250 mg/kg en el sedimento de la caliza. Para el Zn una parte importante queda retenida en el sedimento del primer paso; la concentración en la roca filita es de 705 mg/kg y aumenta a 9 712 mg/kg en el sedimento; sin embargo, en el segundo paso la remoción es mayor, de 879 mg/kg en la roca caliza pasa a 13 445 mg/kg en el sedimento.

El Mn está en mayor concentración en la roca filita que en los sedimentos del primer paso de tratamiento; sin embargo, la presencia del elemento en los sedimentos de la filita (354 mg/kg) indican que ocurre un proceso de remoción quizá por adsorción. El manganeso también se presenta en la roca caliza (1 005 mg/kg), pero en el sedimento la concentración aumenta considerablemente a 2 402 mg/kg.

Fases minerales presentes en los sedimentos

El análisis de los sedimentos por difracción de rayos X muestra la formación de fases minerales secundarias, producto de la reacción que ocurre entre las rocas y el drenaje ácido. Como podría esperarse, en los sedimentos de la roca filita (F1 y F2), hay abundante presencia de yeso (CaSO_4), por la precipitación del Ca^{2+} , liberado en la disolución de la calcita, y el SO_4^{2-} presente en el drenaje ácido (Figura 5.4). También se identificaron en los sedimentos de la filita hidrosulfatos de hierro tipo coquimbita ($\text{Fe}^{3+}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9(\text{H}_2\text{O})$) y copiapita ($\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20(\text{H}_2\text{O})$); estos minerales se forman en etapas tempranas de la neutralización a partir de la presencia de Fe^{3+} (Blowes *et al.*, 2005), y deben de estar asociados a la remoción de los metales divalentes por procesos de sorción.

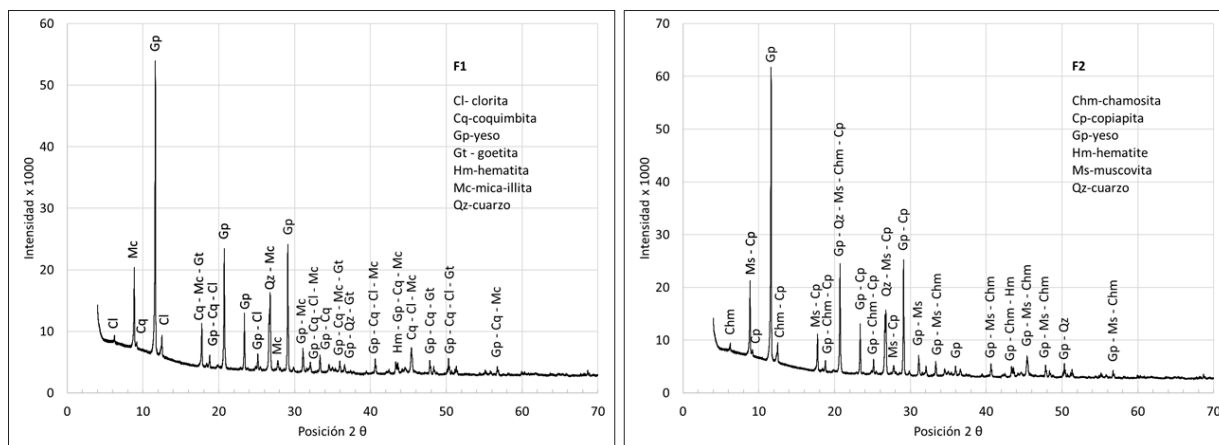


Figura 5.4 Fases minerales identificadas en los sedimentos de la roca filita.

También se identificaron en los sedimentos de la filita y de la caliza (Figura 5.5), filosilicatos de hierro, magnesio y potasio como clinocloro ($(\text{MgFe}^{2+})_5\text{Al}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$), chamosita ($(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg}, \text{Fe}^{3+})_5\text{Al}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{O})_8$), muscovita ($\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{F})_2$) y mica alterada tipo illita ($\text{K}(\text{H}_3\text{O})(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})$). La presencia de estas fases arcillosas demuestra que el proceso de alteración de los filosilicatos ocurre de manera simultánea con la disolución de la calcita, y estos minerales también contribuyen a la neutralización del agua. Además, las fases arcillosas seguramente también retienen por adsorción metales divalentes.

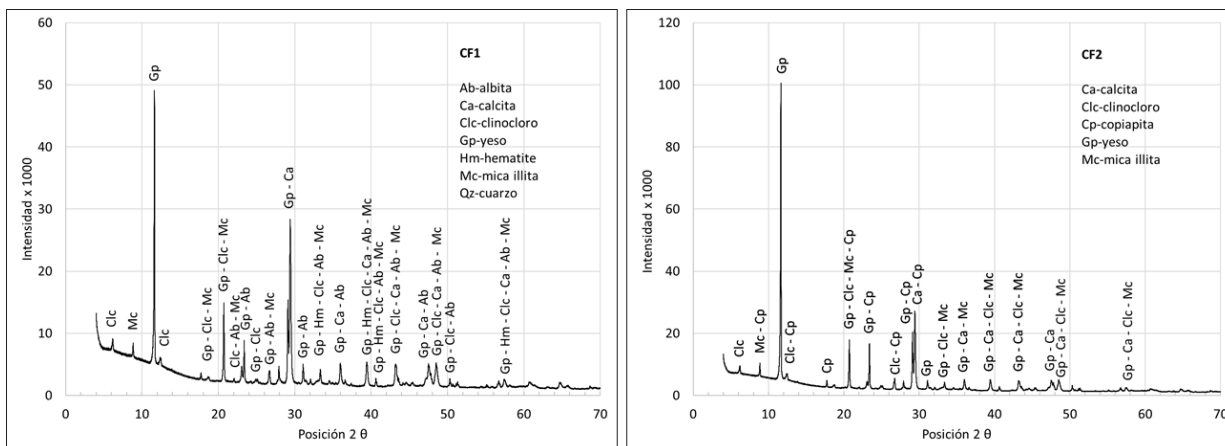


Figura 5.5 Fases minerales identificadas en los sedimentos de la roca caliza.

5.3 Pruebas de neutralización con el sistema prototipo

5.3.1 Resultados con la celda de lecho fijo

Las pruebas realizadas con la celda básica permitieron confirmar que es posible la neutralización del drenaje ácido cuando éste circula a través de la roca y, además, se midieron los tiempos que requiere estar el agua ácida en contacto con la roca filita y con la roca caliza.

En la Tabla 5.11 se resumen los resultados de pH obtenidos en las pruebas preliminares. De manera similar a lo obtenido con la experimentación por lotes mediante agitación, con la roca filita se elevó el pH a valores entre 4.16 y 4.5, con tiempos de residencia que van de 1.8 a 4.6 horas. Posteriormente con la roca caliza, el pH alcanzado fue entre 5.17 y 6.65, con tiempos de residencia que van de 1.8 a 11 horas.

Tabla 5.11 Resultados de las pruebas preliminares con la celda básica.

Prueba	Paso de tratamiento	pH Inicial	pH Final	Tiempo de residencia	pH Inicial	pH Final	Tiempo de Residencia
1	Filita	2.54	4.34	4.6 h			
	Caliza				4.34	6.65	2.3 h
2	Filita	2.27	4.16	1.8 h			
	Caliza				4.16	5.17	1.8 h
3	Filita	2.13	4.5	4.6 h			
	Caliza				4.5	6.53	11 h

Con los tiempos de residencia medidos en cada ciclo y el pH obtenido en cada uno de ellos, se hizo una estimación de los tiempos de residencia necesarios para lograr que la filita eleve el pH a valores

cercanos a 5 y la caliza a pH cercano a 7. De esta manera, se obtuvo que el tiempo mínimo para la filita es de 6 horas y para la caliza 18 horas.

Aun cuando las condiciones bajo las cuales se realizaron estas pruebas no fueron las mejores, sí permitieron evaluar las posibilidades de sistema propuesto. Dos condiciones principales permitieron hacer valiosas consideraciones para el diseño del sistema prototipo; la primera fue la dificultad de controlar el flujo de agua de manera manual con la válvula del garrafón y la segunda, la necesidad de recircular el agua a través de la celda (varios ciclos) al no poder mantener el agua dentro del sistema el tiempo necesario para alcanzar la neutralidad.

A partir de estas condiciones analizadas y de los tiempos de residencia estimados, para el diseño del sistema prototipo se mantuvo fijo el flujo de agua y las dimensiones de la celda se calcularon para asegurar los tiempos de residencia estimados. El flujo de agua corresponde al gasto promedio medido en un sitio de la mina durante la época de lluvias, el cual fue de 8 L/min.

En estas pruebas preliminares también se comenzó a evaluar el fenómeno de formación de sedimentos durante la neutralización y su acumulación dentro del sistema de tratamiento. Los sedimentos se analizaron y se identificó que hay remoción de los elementos traza asociada a los sedimentos. Estos resultados están reportados en el trabajo de Laurel (2015).

5.3.2 Neutralización del drenaje ácido con el prototipo

Prueba 1: Tratamiento de un lote de DA

En esta prueba se hizo el tratamiento de un solo lote de 12.8 L de drenaje ácido; en la Tabla 5.12 se muestran los resultados de la medición de pH, conductividad eléctrica (CE) y Eh (potencial óxido-reducción) que se determinaron en la descarga de cada módulo.

Tabla 5.12 Parámetros generales medidos en la prueba 1 con el sistema prototipo.

Módulo	pH	CE (mS/cm)	Eh (mV)	Temp °C	Tiempo de Residencia (h)	Tiempo Acumulado (h)
DA	2.96	13.95	442	17.1		
M1	4.86	7.01	151	18	6.76	6.76
M2	5.57	5.8	71	18	7.82	14.58
M3	5.67	5.4	42	18	7.34	21.92
M4	6.12	4.9	-8	17	7.11	29.03

El tiempo de residencia total para el tratamiento del lote fue de 29 horas, cinco más de las que se habían estimado. El tiempo de contacto del agua con la roca filita fue de 6.76 horas y 22.27 horas con la caliza. Este incremento en el tiempo de residencia está relacionado con el tamaño de la roca, que

aumentó con respecto al utilizado en las pruebas preliminares, y con la formación de sedimentos que se acumularon en el fondo de los módulos.

El aumento de pH fue gradual (Figura 5.6) conforme con lo estimado a partir de las pruebas preliminares; con la roca filita en el primer módulo se logró un valor de 4.86, y en el segundo módulo, ya con roca caliza, el pH fue de 5.57, considerado suficiente para promover la remoción del hierro y aluminio por precipitación. Posteriormente en el tercer módulo se llegó a 5.67 y en la descarga final, después de 29 horas, se obtuvo un pH de 6.12. El resultado final no fue el estimado en las pruebas preliminares con un tiempo de residencia de 24 horas (cercano a 7); sin embargo, es suficiente para considerar que la neutralización del agua ácida fue satisfactoria.

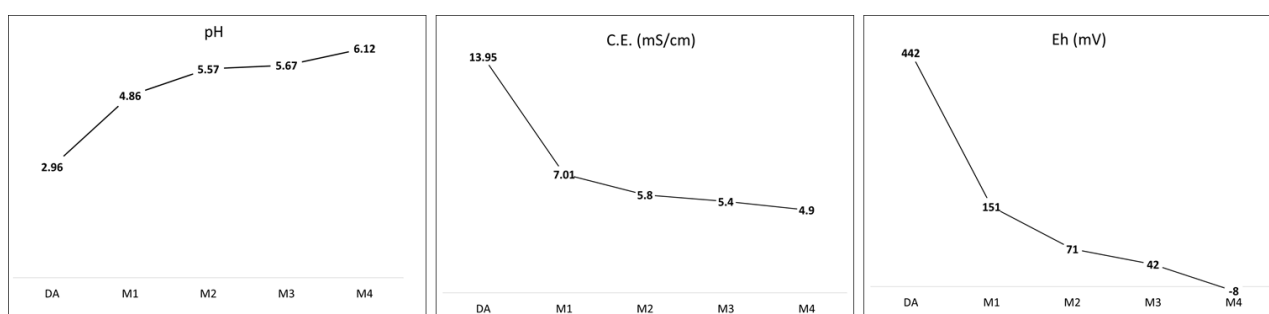


Figura 5.6 pH, CE y Eh en la prueba 1 con el sistema prototipo.

La formación de sedimentos durante la neutralización se relaciona con la remoción de los iones metálicos y se manifiesta en los valores de conductividad eléctrica medidos en el agua. La precipitación de los iones influye en la reducción de la conductividad eléctrica, sin embargo, la variación de pH en el agua es quizá el factor que determina en mayor medida esta reducción.

La condición oxidante que tiene el agua ácida se debe en gran medida a la concentración elevada del ion férrico Fe^{3+} en el agua. Conforme el hierro precipita y aumenta el pH, se observa reducción en los valores de Eh medidos y al terminar el tratamiento el Eh es de -8 mV.

Prueba 2: Tratamiento continuo de 4 lotes de DA

En esta prueba se pasaron de manera continua a través del sistema cuatro lotes, en total 52 L de drenaje ácido. En cada lote se midió el pH, CE y Eh al inicio y al final del tratamiento, los resultados se presentan en la Tabla 5.13.

En los resultados se observa que en el primer lote se obtuvo un valor de pH=6.22, similar al obtenido en la prueba 1; posteriormente, en los siguientes lotes el pH alcanzado al final del tratamiento disminuye de manera gradual (Figura 5.7), siendo en el último lote de 4.68, lo que implica una pérdida de 25 % en la eficiencia. Este comportamiento en la eficiencia de tratamiento se debe a la formación de sedimentos y su acumulación dentro del sistema.

Table 5.13 Parámetros generales medidos en la prueba 2 con el sistema prototipo.

Lote	Muestra	pH	CE (mS/cm)	Eh (mV)	Temp °C	Tiempo Residencia (h)
L1	DA Inicial	3.06	8.5	449	18.1	29.15
	Descarga	6.22	4.13	-68	18.3	
L2	DA Inicial	2.98	11.95	441	18	29.73
	Descarga	5.54	4.93	38	17.7	
L3	DA Inicial	3	12.13	440	17.5	28.57
	Descarga	5.46	5.75	46	20.5	
L4	DA Inicial	2.96	10.29	451	20.5	28.73
	Descarga	4.68	3.6	154	17.2	

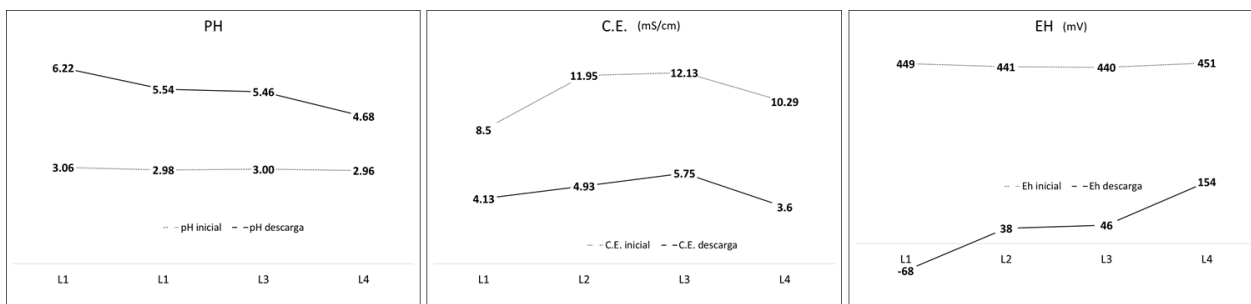


Figura 5.7 pH, C.E. y Eh en la prueba 2 con el sistema prototipo.

La conductividad eléctrica presenta una diferencia importante en el valor inicial entre el primer lote y los tres restantes, debido al contenido de iones metálicos en solución, o bien, al cambio de pH (Figura 5.7). Sin embargo, se observa que en la descarga al final del tratamiento hay una reducción de este parámetro entre 51 y 65 % del valor inicial, y esta reducción se debe a la remoción de los iones metálicos de la disolución.

En cuanto al Eh (Figura 5.7), el drenaje ácido tiene condiciones fuertemente oxidantes y después del tratamiento disminuye de manera significativa, incluso a condiciones reductoras, en el primer lote, y posteriormente en los tres lotes restantes, el nivel de oxidación en la descarga final aumenta gradualmente, y esto debe estar relacionado con la posible permanencia de Fe^{3+} en el agua, ya que el pH alcanzado fue solo de 4.68.

5.3.3 Remoción de metales traza

Metales traza en la prueba 1

El resultado del análisis de las muestras de agua tomadas durante la prueba 1 se presentan en la Tabla 5.14. Tomando como referencia la concentración inicial de metales traza en el drenaje ácido (DA), de manera general se observa que, a excepción del Mn, hay una disminución en la concentración de estos

elementos en el agua a partir del derrame del módulo M1 y esta tendencia se mantiene hasta la descarga final en el módulo M4, alcanzándose la completa remoción de Fe, Al y Cu.

Tabla 5.14 Concentración de metales traza en el agua durante el tratamiento de la prueba 1.

Muestra	pH	Concentración en mg/L					
		Al	Cd	Cu	Fe	Mn	Zn
DA	2.96	140.88	8.19	19.44	1 107.85	61.82	401.77
M1	4.86	20.25	7.13	10.73	421.39	58.22	388.61
M2	5.57	0.35	6.10	1.76	217.55	104.95	375.17
M3	5.67	0.09	5.18	0.51	33.67	137.93	366.08
M4	6.12	<0.08	2.39	<0.12	<0.01	158.21	303.55

LD (mg/L): Al (0.08), Cd (0.02), Cu (0.12), Fe (0.01), Mn (0.01) y Zn (0.01)

La concentración de Al disminuye drásticamente en el primer módulo, y en el segundo módulo ya se alcanzó prácticamente el 100 % de remoción a un pH de 5.57 (Figura 5.8). En el caso del Fe, las concentraciones disminuyen de manera gradual, en la descarga del módulo M1 se tiene una remoción del 61 %, en M2 se llegó a 80 %, en el módulo M3 a 96 % y es hasta el módulo M4 en el que se logra su completa remoción. Por la alta concentración de sulfatos que tiene el drenaje ácido, se estima que la remoción de estos dos elementos ocurre mediante precipitación química en forma de hidrosulfatos de hierro y aluminio.

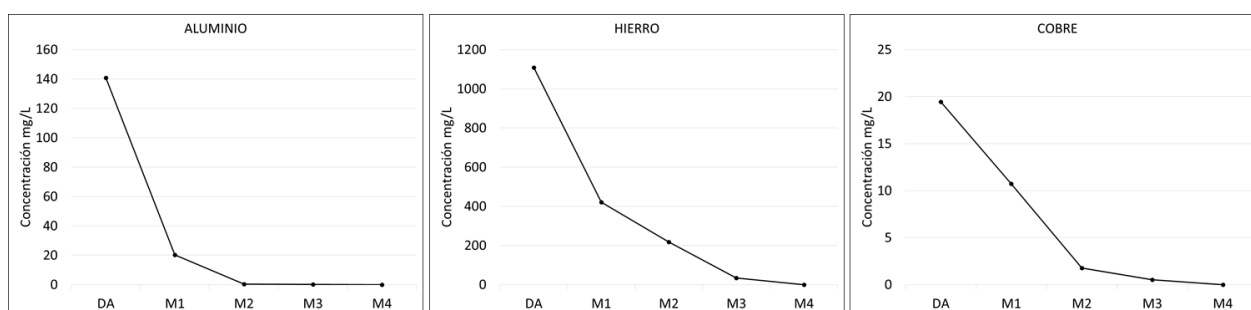


Figura 5.8 Concentración de Al, Fe y Cu en la descarga de cada módulo de tratamiento.

De manera similar, la concentración de Cu baja en forma constante en los dos primeros módulos, y llega a un 90 % de remoción en el módulo M2, en el tercer módulo se alcanza un 97 %, y finalmente en la descarga del módulo M4 se completa la eliminación del elemento (Figura 5.8). Se considera que al inicio del tratamiento el Cu es retenido por algún proceso de sorción en los hidrosulfatos de hierro y aluminio que se forman a valores de pH entre 2.96 y 5.57, posteriormente a pH por arriba de 6 es posible que el cobre pueda precipitar en forma de hidróxidos.

Para el Cd, Zn y Mn se estima que su remoción en el tratamiento ocurre en mayor medida por procesos de sorción en los hidroxisulfatos de hierro y aluminio que se forman en los módulos M1 y M2, y cuyas partículas finas se transportan a los módulos M3 y M4; esta consideración se basa en el valor máximo de pH que se logra obtener de 6.12 y que parece no ser suficiente para que estos elementos precipiten en forma de hidróxidos.

La concentración de Cd disminuye de manera gradual en los tres primeros módulos (Figura 5.9), logrando una remoción de 36 % en el módulo M3, ya para la descarga final en M4, a un pH de 6.12, se duplica el porcentaje de remoción se alcanza un 70 %. En el caso del Zn la concentración baja ligeramente en el agua y sólo hay una remoción total de 24 % en la descarga final del módulo M4; esto seguramente se debe al bajo valor de pH alcanzado que es de 6.12, el cual no permite una mayor sorción del elemento en los precipitados de hierro y aluminio. Se puede comparar este porcentaje de remoción con los obtenidos en las pruebas de neutralización mediante agitación de la etapa anterior, en las cuales la remoción del zinc fue superior al 95 % a valores de pH mayores de 7.

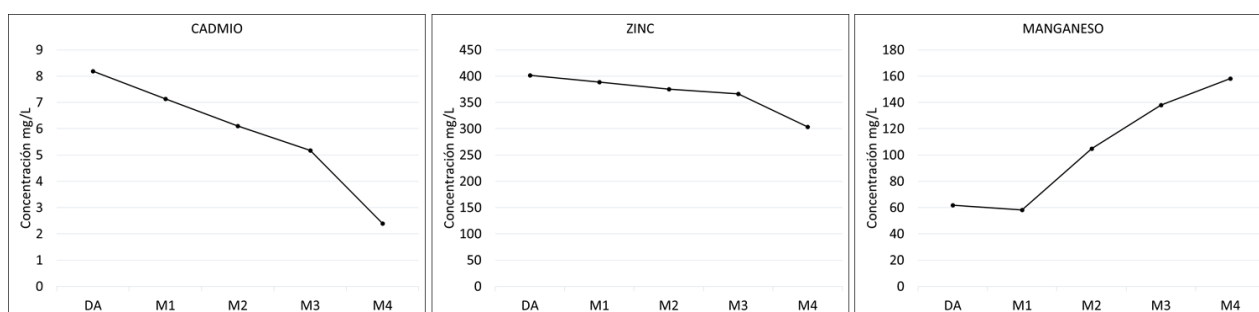


Figura 5.9 Concentración de Cd, Zn y Mn en la descarga de cada módulo de tratamiento.

La concentración de Mn en el agua baja ligeramente en el módulo M1 y posteriormente aumenta de manera gradual en los módulos M2, M3 y M4 (Figura 5.9), el incremento es de 55 %. Este comportamiento es similar al observado en las pruebas mediante agitación, en las que la concentración de Mn en el agua aumentó a valores de pH entre 6 y 6.5 (Tabla 5.8), esto se atribuye a una liberación del elemento, presente en ambas rocas, a pH menor a 6. Cuando se alcanzaron valores de pH > 7 en las pruebas de agitación, se logró remover el Mn por fenómenos de sorción. En esta prueba con el sistema prototipo el pH máximo fue de 6.12 y no fue suficiente para promover la remoción del Mn por sorción en los sedimentos.

Iones mayores en la prueba 1

La concentración de iones mayores en el agua durante el tratamiento se muestra en la Tabla 5.15. Se observa que las concentraciones de Na⁺, Ca²⁺ y Mg²⁺ prácticamente se mantienen en el mismo orden comparadas con su concentración inicial en el drenaje ácido (DA), aunque hay un ligero aumento de

Na⁺ y Mg²⁺ en el módulo M3. En el caso del Ca²⁺ es evidente que hay una liberación del elemento por la disolución de la calcita, pero posteriormente debe haber un proceso de formación de yeso (CaSO₄), por el cual las concentraciones del ion SO₄²⁻ disminuyen de manera gradual conforme progresa el tratamiento.

Tabla 5.15 Concentración de iones mayores en el agua durante el tratamiento de la prueba 1.

Muestra	Cationes mg/L				Aniones mg/L			
	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
DA	236.4	141.8	566.8	1 236.5	11.4	110.3	289.4	15 450.7
M1	224.0	48.3	507.1	1 352.3	6.3	106.2	131.2	10 284.1
M2	206.5	74.1	456.0	1 158.7	2.5	91.9	<0.1	8 915.8
M3	269.5	13.5	479.3	1 286.4	53.0	<0.07	47.9	9 597.3
M4	186.1	36.1	511.4	1 057.5	0.6	47.2	32.4	7 539.9

LD (mg/L) Na (0.4), K (0.3), Ca (0.4), Mg (0.2), F (0.06), Cl (0.07), NO₃ (0.1) y SO₄ (0.04)

En el caso del Na⁺, es posible que haya una disolución de las plagioclasas presentes en las rocas, ya que se mantienen las concentraciones e incluso hay un ligero aumento en M3; la posible disolución de plagioclasas también estaría aportando Ca²⁺ al agua.

También las concentraciones de Mg²⁺ se mantienen en el mismo orden, y quizá la alteración de los minerales biotita y clorita, presentes en la roca filita, cause la liberación de este elemento. Específicamente, un ligero aumento en la concentración del anión F⁻ en el M3 coincide con el aumento en la concentración de Mg²⁺ en el mismo módulo, lo cual podría estar relacionado con la disolución de ambos a partir del mineral biotita.

La presencia del ion K⁺ disminuye en comparación con la concentración inicial en el drenaje ácido; sin embargo, es posible que también se libere este elemento a partir de la alteración del mineral biotita, e incluso del mineral muscovita.

Metales traza en la prueba 2

La prueba 2 consistió en un tratamiento continuo de cuatro lotes de drenaje ácido. La toma de muestra para caracterizar el drenaje ácido se hizo al inicio de cada lote, y se tomó muestra en la descarga de la celda al finalizar cada lote. En la Tabla 5.16 se muestran los resultados del análisis de metales traza en el agua.

El tratamiento del lote L1 es el que presenta los mejores resultados, ya que se obtiene una remoción de prácticamente el 100 % de Al, Fe y Cu. Sin embargo, a partir del lote L2 y hasta el L4 se ve un incremento gradual en la concentración de Fe y Cu, que se asocia directamente con la disminución del valor de pH alcanzado en la descarga final (Figura 5.10). A pH menor a 6, no es posible la completa

precipitación química de Fe y la remoción del Cu, por procesos de sorción, también es dependiente del pH alcanzado. La remoción de Fe pasa de 100 % en el lote L1 a 68 % en el lote L4, mientras que la del Cu es de 99 % en L1 y sólo 17 % en L4. En el caso del aluminio se mantiene una remoción aceptable de 100 % en L1 a 77 % en L4.

Tabla 5.16 Concentración de metales traza en el agua durante el tratamiento de la prueba 2.

Lote	Muestra	pH	Concentraciones en mg/L					
			Al	Cd	Cu	Fe	Mn	Zn
L1	DA Inicial	3.06	146.2	9.12	20.48	1 164.5	66.0	417.7
	Descarga	6.22	<0.08	4.37	0.07	0.1	104.5	381.1
L2	DA Inicial	2.98	147.5	8.87	20.19	1 156.2	63.2	415.1
	Descarga	5.54	1.2	8.74	5.10	333.6	88.6	427.0
L3	DA Inicial	3	141.6	8.77	19.63	1 142.5	64.4	411.1
	Descarga	5.46	3.0	8.99	10.31	430.4	79.7	432.5
L4	DA Inicial	2.96	144.8	8.91	20.76	1 154.0	62.5	415.3
	Descarga	4.68	32.8	8.88	17.16	368.7	77.3	430.2

LD (mg/L): Al (0.08), Cd (0.02), Cu (0.12), Fe (0.01), Mn (0.01) y Zn (0.01)

La pérdida en la capacidad del sistema para neutralizar el agua ácida debe estar relacionada con la acumulación de sedimentos dentro de la celda conforme avanza el tratamiento de los cuatro lotes y con el recubrimiento de la roca con incrustaciones de oxihidróxidos de hierro en la superficie de la roca que limita la disolución de la calcita.

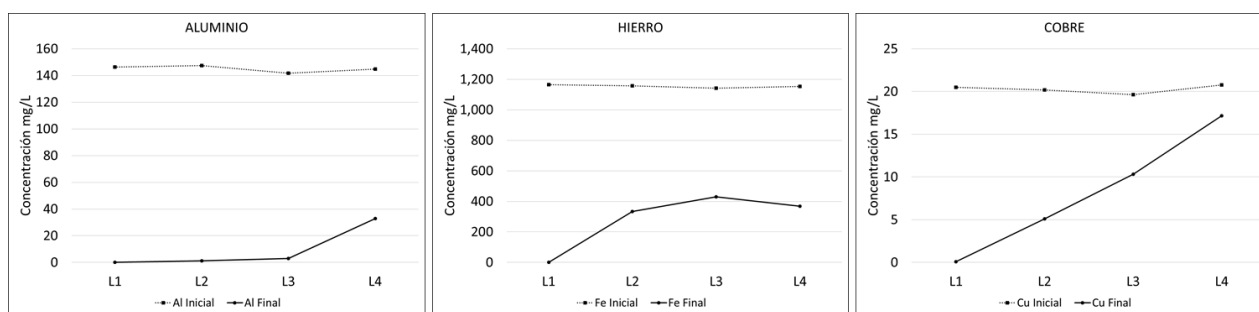


Figura 5.10 Concentración de Al, Fe y Cu en el tratamiento de los cuatro lotes de la prueba 2.

La eliminación de una parte del Cd y Zn contenidos en el drenaje ácido sólo fue posible en el tratamiento del lote L1, se alcanzó una remoción del 52 % y 8 %, respectivamente (Figura 5.11). Después en los lotes L2, L3 y L4 la concentración de Cd en el agua se mantuvo en el mismo orden, mientras que la del Zn aumentó con respecto a la concentración inicial.

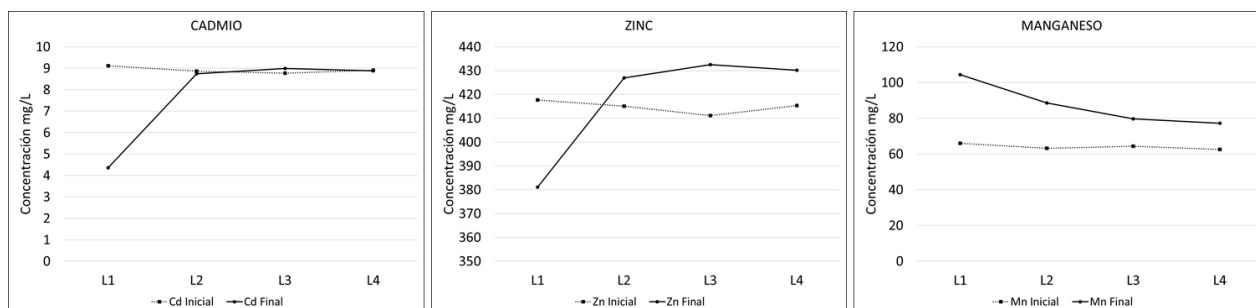


Figura 5.11 Concentración de Cd, Zn y Mn en el tratamiento de los cuatro lotes de la prueba 2.

La concentración de Mn en la descarga de los cuatro lotes fue mayor a la concentración inicial en el drenaje ácido, aun cuando en el lote L1 se tuvo un pH de 6.22 al final del tratamiento, no hubo remoción del elemento, al contrario, la concentración aumentó en un 58 %. Este aumento de Mn en el agua, como se explicó en la etapa anterior, debe ser por su liberación a partir de la roca a valores de pH menores a 5. Sin embargo, la concentración en la descarga de los lotes L2, L3 y L4 disminuyó gradualmente con respecto a la de L1. Esta reducción gradual de la concentración de Mn en los lotes posteriores a L1, podría estar asociada a una retención del elemento por sorción en los sedimentos acumulados en la celda, aun cuando no se logra su eliminación del agua.

Iones mayores en la prueba 2

La concentración de los iones mayores determinada al inicio y en la descarga de cada lote en la prueba 2 se presentan en la Tabla 5.17. La concentración de Na^+ en la descarga se mantiene casi en el mismo orden que la concentración inicial del lote L1, a partir del L2 la concentración final disminuye ligeramente con respecto a la inicial de cada lote. En este tratamiento no parece haber evidencia de la liberación de Na^+ a partir de la plagioclasa.

Tabla 5.17 Concentración de iones mayores en el agua durante el tratamiento de la prueba 2.

Muestra	Cationes mg/L				Aniones mg/L			
	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	F^-	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}
DA L1	201.6	46.7	528.4	1 335.4	12.7	140.9	196.8	17 255.8
Descarga L1	204.0	69.3	504.3	1 274.5	2.5	93.9	123.5	9 500.1
DA L2	205.3	49.9	573.9	1 353.7	8.9	100.0	189.1	17 015.7
Descarga L2	195.3	62.8	529.8	1 341.5	3.8	93.9	146.7	10 897.4
DA L3	224.0	45.1	535.5	1 273.1	8.9	116.4	239.3	15 893.3
Descarga L3	182.9	67.7	495.7	1 196.6	5.1	96.0	96.5	10 628.3
DA L4	257.5	48.3	504.3	1 316.4	8.9	159.3	378.2	16 257.8
Descarga L4	190.4	51.6	481.5	1 235.9	7.6	96.0	127.4	11 050.7

La concentración de Ca^{2+} en la descarga del lote L1 también se mantiene del mismo orden que la inicial, en los lotes posteriores hay una disminución gradual de la concentración en la descarga de cada lote con respecto a la inicial. Esta disminución apoya la suposición de que en este tratamiento no hay disolución de la plagioclasa que aporte Ca^{2+} al agua, y ésta se podría confirmar con el hecho de que la remoción de sulfatos, por la formación de CaSO_4 , se reduce gradualmente del L1 al L4. También la disminución en la concentración de Ca^{2+} a partir del lote L2 es evidencia de una menor disolución de la calcita por la acumulación de sedimentos dentro de la celda y por la formación de una costra de oxihidróxidos de hierro en la superficie de la roca; además, de que al aumentar el pH, la reacción ácido-base entre el agua y la calcita es menos cuantitativa y quizá esto disminuye la cinética de la reacción.

Por las concentraciones de K^+ que aumentan en la descarga de los cuatro lotes con respecto a la concentración inicial, en este tratamiento, a diferencia de la prueba 1, sí parece haber una disolución del mineral biotita a partir de la roca filita. Este aporte de potasio durante el tratamiento puede estar ligado también con las concentraciones de Mg^{2+} en la descarga, que prácticamente se mantienen en el mismo orden que la concentración inicial de los cuatro lotes. El Mg^{2+} también puede liberarse a partir de la biotita.

5.3.4 Formación de sedimentos

Sedimentos de la prueba 1

Los sedimentos que se acumulan dentro de la celda se generan por el incremento de pH en el agua. Están constituidos por diversos minerales secundarios que se forman por las reacciones que ocurren en la interacción del drenaje ácido con las rocas. El análisis por DRX muestra que el yeso es el mineral más abundante en los cuatro módulos (Tabla 5.18); su formación se debe a la precipitación del Ca^{2+} , producto de la disolución de la calcita, y el ion SO_4^{2-} contenido en el drenaje ácido. Sin embargo, la alteración de los filosilicatos contenidos en la roca también aporta una parte importante de minerales a los sedimentos, principalmente arcillas del tipo illita y clinocloro.

Tabla 5.18 Fases minerales identificadas en los sedimentos acumulados en la prueba 1.

Fases Minerales	Fórmula	Presencia en Muestra
Yeso	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	M1, M2, M3, M4
Filosilicato mica o Illita	$(\text{K}, \text{H}_3\text{O})(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2, (\text{H}_2\text{O})]$	M1, M2, M3, M4
Filosilicato clinocloro	$(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_5\text{Al}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	M1, M2, M4
Alunita	$\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	M1, M3
Calcita	CaCO_3	M3
Cuarzo	SiO_2	M3
Coquimbita	$\text{Fe}^{3+}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9(\text{H}_2\text{O})$	M4

El análisis también identificó la formación de hidroxisulfatos de aluminio (alunita) y hierro (coquimbita). En el módulo M1 el incremento de pH va de 2.96 a 4.86 y aunque el hierro comienza a precipitar a valores de pH menores de 3, no se identificó en los sedimentos del módulo M1 (Figura 5.12), en cambio, sí se encontró alunita, lo que confirma que la precipitación de aluminio comienza desde etapas tempranas del tratamiento. El hidroxisulfato de hierro coquimbita se identificó hasta el módulo M4, al final del tratamiento (Figura 5.12), la explicación de que sea en este módulo y no al inicio del tratamiento en M1, es quizá por el tamaño de la partícula y su transporte a través de la celda como una partícula en suspensión o quizá como coloide.

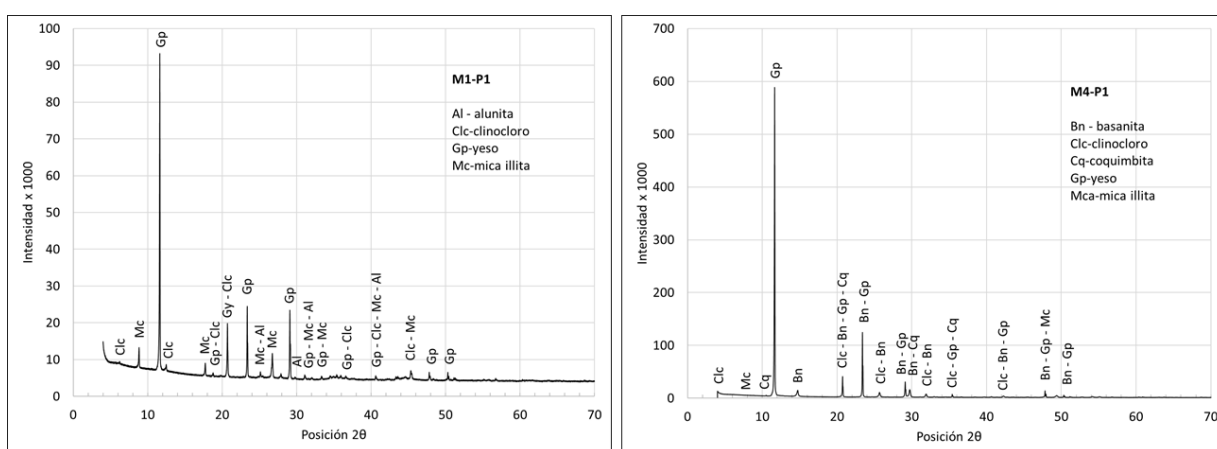


Figura 5.12 Difractogramas de los sedimentos de los módulos M1 y M4 de la prueba 1.

Las fases arcillosas illita y clinocloro, que se identificaron en los cuatro módulos, también tienen capacidad de retener los metales divalentes como Cu, Cd, Zn y Mn por fenómenos de sorción, principalmente en el módulo M4, cuando el pH del agua es de 6. Esta posibilidad se deberá analizar con los resultados de la experimentación de la siguiente etapa.

En la Figura 5.13 se puede observar la acumulación de sedimentos en cada módulo de la celda, y se aprecia que es mayor en M1 y M2. En la descarga de M2 el pH ya es de 5.57, por lo que se podría considerar que la mayor parte del hierro precipitó en los dos primeros módulos; sin embargo, en el módulo M3 todavía se percibe la presencia de hidroxisulfatos de hierro, incluso en M4, y esto indica que hay transporte de las partículas más finas. En la Figura 5.13 se observa la abundancia de los cristales de yeso (prismas monoclinicos) sobre los precipitados de hierro color amarillo ocre.

La mayor acumulación de sedimentos ocurre en el primer módulo; sin embargo, por la masa registrada en M2, M3 y M4, se puede ver que efectivamente hay un transporte de las partículas más finas (Tabla 5.19).

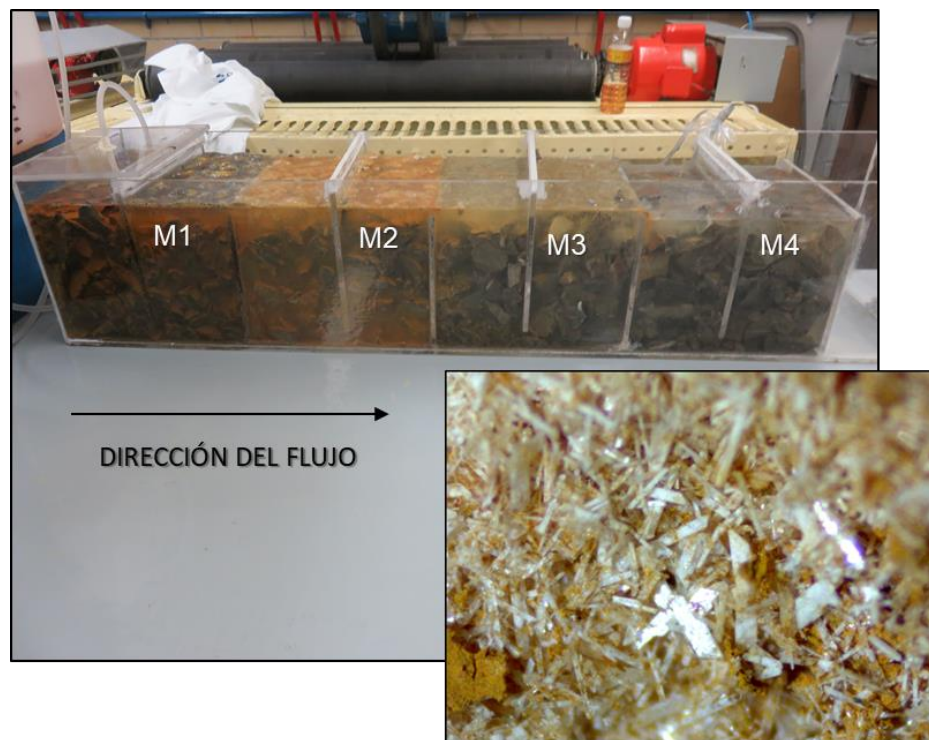


Figura 5.13 Acumulación y transporte de sedimentos dentro de la celda y fotomicrografía de los sedimentos del módulo M1.

La concentración de metales traza en los sedimentos se muestra en la Tabla 5.19. La mayor concentración de hierro ocurre en el módulo M1 y esto explica que hay una fuerte precipitación de hierro en forma de hidroxisulfatos, aunque esta fase mineral no se pudo identificar por DRX (Figura 5.12). La presencia de hierro en los módulos M3 y M4, a pH mayor a 5.57, puede confirmar que hay transporte de las partículas más finas del precipitado de hierro y estos precipitados pueden estar asociados a la remoción de otros elementos como Cd, Cu, Zn y Mn.

Tabla 5.19 Concentración de metales traza en sedimentos de la prueba 1.

Muestra	Masa (g) Acumulada	Concentración en mg/kg					
		Al	Fe	Cu	Cd	Zn	Mn
M1	29.9	9 190.8	112 029.7	49.9	67.4	11 116.6	348.6
M2	20.9	20 293.4	80 168.8	678.4	63.8	13 961.9	511.0
M3	14.5	2 133.3	41 622.0	202.8	67.9	15 882.6	875.6
M4	12.9	448.1	47 467.1	126.0	66.6	16 675.6	1 248.7

En el módulo M2 es donde se encuentra la mayor concentración de Al, a valores de pH entre 4.86 y 5.57. No obstante, mediante DRX se identificó el mineral alunita en el módulo M1 y no en el M2. La

precipitación de Al como hidroxisulfatos inicia desde el primer módulo y se alcanza la mayor remoción de este elemento en el módulo M2. La presencia de Al en M3 y M4 debe estar asociada en mayor medida al transporte de las partículas finas que a la precipitación química.

El caso del cobre es similar al del aluminio, hay presencia de Cu desde el primer módulo, pero la mayor concentración se tiene en M2, esto podría ser un indicio de que el cobre en gran medida esté asociado a los hidroxisulfatos de aluminio. En los módulos M3 y M4 el cobre podría también estar asociado a los hidroxisulfatos de hierro e incluso a las arcillas illita y clinocloro.

La retención de Cd en los sedimentos se mantiene en el mismo orden en los cuatro módulos y es congruente con la remoción de cadmio del agua (Tabla 5.14). Por los valores de $\text{pH} < 6.12$ logrados en el tratamiento se piensa que el cadmio está sorbido en los minerales secundarios formados por la neutralización, puede ser en los hidroxisulfatos de Fe y Al, como en las arcillas.

El Zn desde el módulo M1 comienza a retenerse en los sedimentos en concentraciones significativas, y aumenta gradualmente hasta la concentración mayor en M4. En este caso se considera que la remoción principalmente ocurre por sorción, también en los hidroxisulfatos de hierro y aluminio, e incluso en las arcillas. No obstante que la remoción de Zn en el agua alcanzó solo un 24 % en el módulo M4 (Tabla 5.14), su acumulación en los sedimentos muestra que la retención ocurre desde el primer módulo y seguramente también por sorción.

El Mn contenido en el agua ácida no se remueve durante el tratamiento que logra un pH final de 6.12 (Tabla 5.14), al contrario, la concentración aumenta y esto se atribuye a la liberación del elemento a partir de la roca. Sin embargo, los resultados del análisis de los sedimentos muestran que ocurre una retención de Mn desde el primer módulo, y ésta aumenta gradualmente hasta alcanzar la máxima concentración en M4. Este comportamiento permite observar cómo la remoción de Mn se da por sorción y aumenta conforme sube el pH del agua; con los resultados de la experimentación de la siguiente etapa se espera determinar en qué fase mineral ocurre la mayor sorción del elemento.

Las imágenes de MEB-EDS y el análisis por espectrometría de rayos X, muestran que en los sedimentos del módulo M1 hay una asociación de Zn-Fe-S que puede ser del Zn sorbido en hidroxisulfatos de hierro (Figura 5.14); pero también se observa una asociación Si-Al-Mg-Fe-K-Zn que corresponde a la arcilla illita y que confirma que también hay sorción de Zn en la fase arcillosa.

En los sedimentos del módulo M2 se ve la asociación Cu-Zn-Fe-S, la cual corresponde a un hidroxisulfato de Fe con Cu y Zn sorbido, pero también aparece una asociación Cu-Al-S que corresponde a la retención de Cu en el hidroxisulfato de Al, como lo sugiere el análisis de la Tabla 5.19. También en esta muestra hay una asociación Cu-Zn-Fe-Al-Si que seguramente corresponde a una arcilla que puede ser illita o clinocloro; esto apoya la teoría de que también las arcillas participan en la retención de los elementos traza mediante sorción.

En los sedimentos del módulo M3 (Figura 5.15) se identifica una asociación de Al-S-Fe-Cd-Zn que corresponde a hidroxisulfatos de hierro y aluminio, que retienen al Cd, seguramente también por sorción.

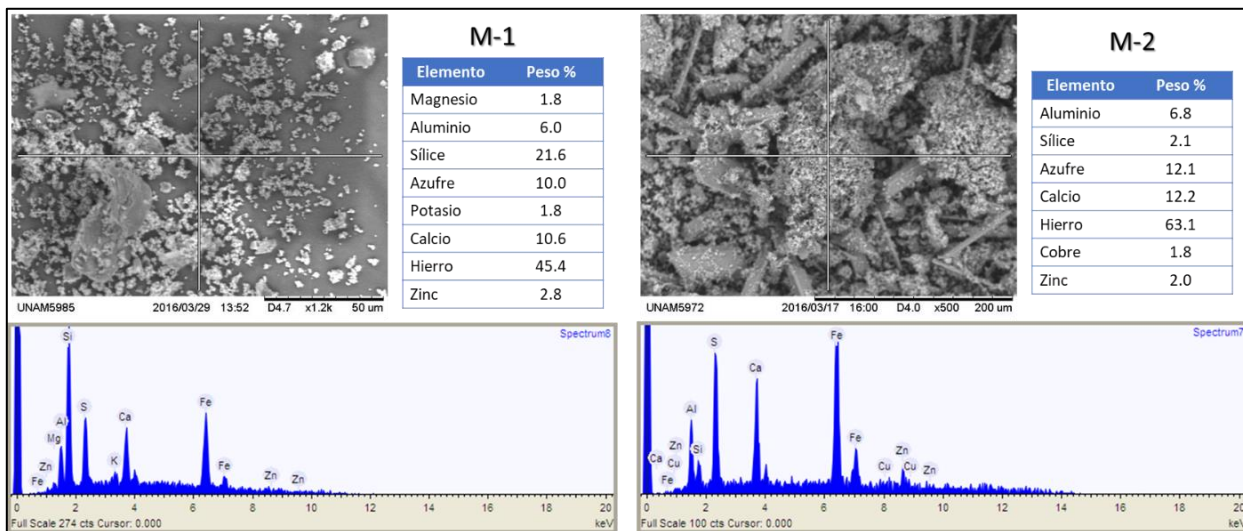


Figura 5.14 Fotomicrografías de MEB-EDS de los sedimentos de los módulos M1 y M2.

El sedimento del módulo M4 muestra la asociación entre Mn-Fe-S, que confirma que sí hay una retención del Mn por sorción en el hidroxisulfato de hierro. En estos sedimentos no se identificó asociación entre Si-Al que pudiera confirmar que las fases arcillosas también retienen Mn por sorción (Figura 5.15).

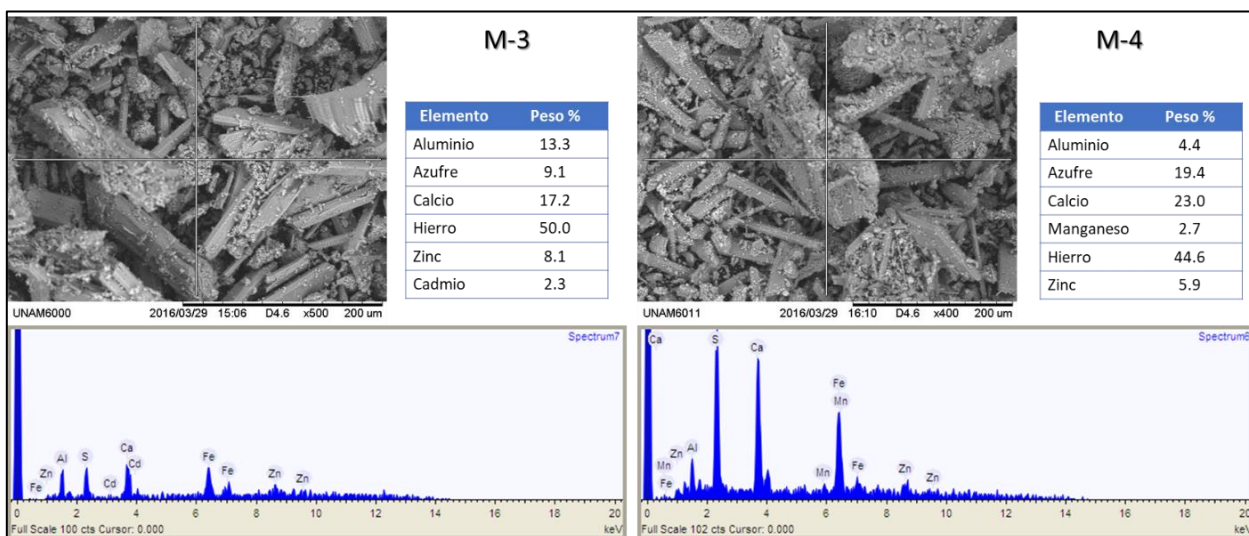


Figura 5.15 Fotomicrografías de MEB-EDS de los sedimentos de los módulos M3 y M4.

Sedimentos de la prueba 2

En la prueba dos, al ser un tratamiento continuo, hubo una mayor acumulación de sedimentos en cada módulo y se puede observar con mayor claridad el transporte de las partículas más finas a lo largo de los módulos, incluso llegando hasta la descarga final. En la Figura 5.16 se aprecia una mayor acumulación de sedimentos en los módulos M2 y M3; el módulo M1 presenta una cantidad baja y en el módulo M4 se aprecia también una acumulación importante, incluso en la descarga se ve una coloración amarilla en el agua por el arrastre de las partículas de hierro.

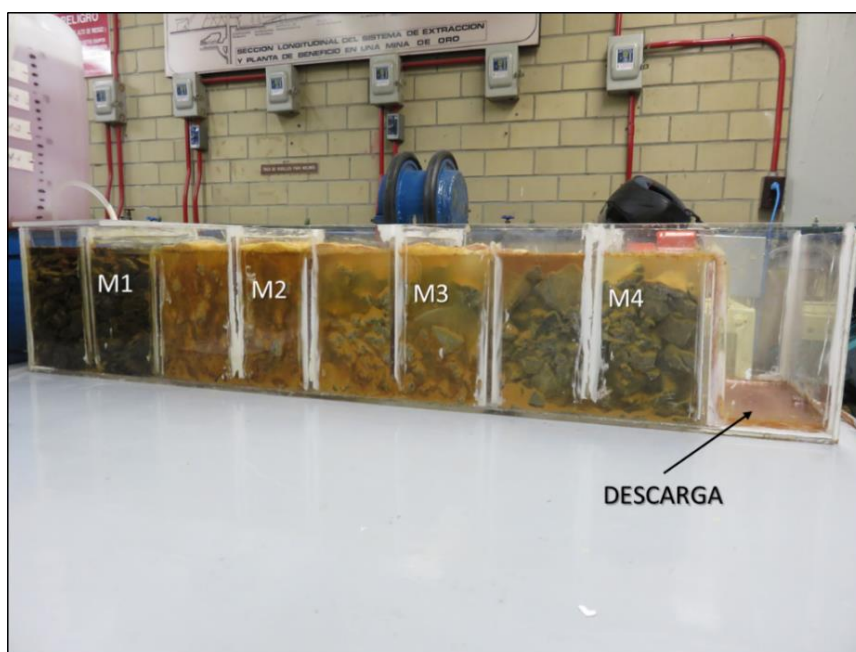


Figura 5.16 Acumulación de sedimentos durante el tratamiento del lote 4 en la prueba 2.

Con el análisis por DRX de los sedimentos se identificaron las fases minerales indicadas en la Tabla 5.20. El yeso es el mineral más abundante, seguida de los filosilicatos biotita (quizá alterada a illita) y clorita, y están presentes en los cuatro módulos.

Particularmente, destaca la presencia de goethita en los cuatro módulos en una abundancia relativa. Anteriormente en la prueba 1, al analizar los sedimentos no fue posible identificar hidroxisulfatos de hierro, salvo en el módulo M4 (Tabla 5.18), esto debido a que los hidroxisulfatos de hierro, formados al inicio de la neutralización, son amorfos y se dificulta su determinación por DRX. Estos sedimentos, se analizaron varios meses después de que fueron generados, lo que dio tiempo a la cristalización de la goethita e hizo posible su identificación. La identificación de goethita explica en gran medida la retención de metales divalentes por sorción a lo largo del tratamiento.

Tabla 5.20 Fases minerales identificadas en los sedimentos de la prueba 2.

Fases Minerales	Fórmula	Presencia en Muestra
Yeso	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	M1, M2, M3, M4
Filosilicato mica biotita	$\text{K}(\text{Mg, Fe})_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH, F})_2$	M1, M2, M3, M4
Filosilicato clorita	$(\text{Mg}_5\text{Al}(\text{AlSi}_3\text{O}_{10}))(\text{OH})_8$	M1, M2, M3, M4
Goethita	$\text{FeO}(\text{OH})$	M1, M2, M3, M4
Cuarzo	SiO_2	M1, M2, M4
Feldespato	$(\text{KNa})(\text{SiAl})_4\text{O}_8$	M1, M4
Hematita	Fe_2O_3	M1, M2
Calcita	CaCO_3	M3, M4
Filosilicato caolinita	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	M4

La presencia de filosilicatos, seguramente alterados a arcillas por la reacción con el agua ácida, permite considerar que estas fases secundarias están ligadas también a la remoción de metales divalentes (Cd, Cu, Zn y Mn); la presencia de caolinita en el módulo M4 confirma que hay una alteración de los filosilicatos Figura 5.17.

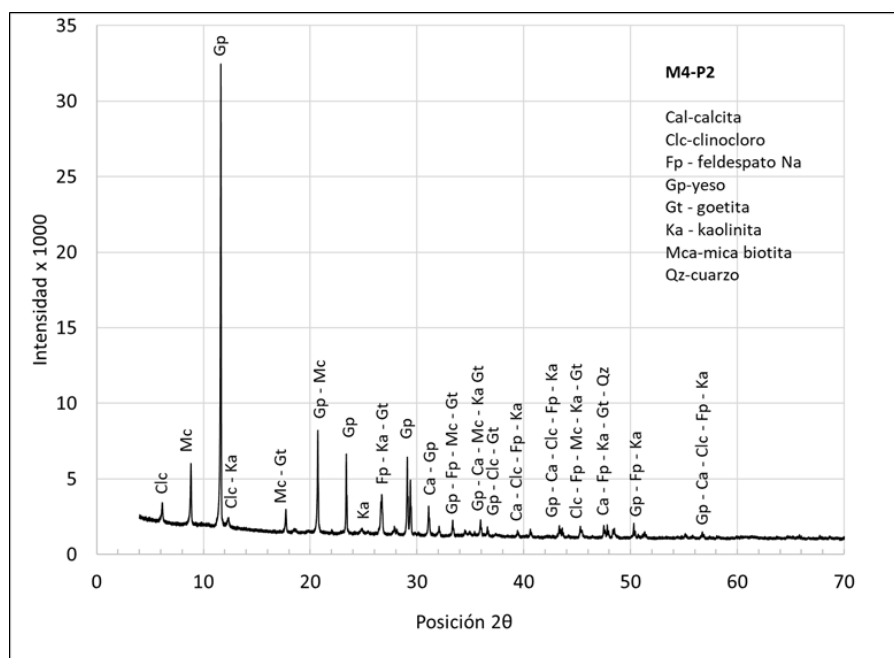


Figura 5.17 Difractograma de los sedimentos del módulo M4 de la prueba 2.

La cantidad de los sedimentos recuperados y su composición se presenta en la Tabla 5.21, los datos confirman lo observado en la Figura 5.16, que la mayor cantidad se concentra en los módulos M2 y M3. Esto ocurre por dos razones, por un lado, el transporte de las partículas más finas por el flujo del agua y, por otro, al perder capacidad de neutralización la roca filita en el módulo M1, la precipitación del hierro es mayor en los módulos siguientes M2 y M3. Esta última consideración justifica el aumento de la concentración de hierro en las muestras M1 y M2, y posteriormente el descenso en M3 y M4. El caso del Al la mayor concentración está en el módulo final M4, en este caso también hay un transporte de partículas debido a que los precipitados de aluminio son muy finos (determinado en el laboratorio por el tiempo de filtración); sin embargo, también la concentración puede ser por precipitación, ya que el pH que se alcanza en el módulo M4 para el tratamiento de los lotes L3 y L4 (5.46 y 4.68, respectivamente) está en el intervalo de precipitación de los hidróxidos de aluminio.

Tabla 5.21 Concentración de metales traza en sedimentos de la prueba 2.

Muestra	Masa (g)	Concentración en mg/kg					
	Acumulada	Al	Fe	Cu	Cd	Zn	Mn
M1	45.4	10 827.7	56 170.5	81.0	13.0	1 903.2	112.0
M2	109.3	4 335.0	134 884.0	127.0	28.0	2 493.0	145.0
M3	96.6	11 201.5	100 428.8	510.8	48.0	5 182.9	311.9
M4	52.3	24 500.6	54 254.9	1 063.7	69.9	7 316.2	333.6

En el caso del Cu, Cd, Zn y Mn la concentración aumenta en forma gradual a partir del primer módulo y la mayor retención se alcanza al final del tratamiento. El Cu aumenta de 81.0 mg/kg en M1 a 1 063.7 mg/kg en M4; el Cd de 13.0 a 69.9 mg/kg; el Zn de 1 903.24 a 7 316.2 mg/kg y el Mn de 112.0 a 333.6 mg/kg. Esto permite explicar que, en gran medida, la remoción de estos elementos ocurre por sorción en los precipitados de hierro y aluminio, y se concluye que éstos juegan un papel muy importante en el tratamiento del agua ácida.

5.3.5 Evaluación de la eficiencia del prototipo

La formación y acumulación de sedimentos dentro de la celda influye de manera importante en la eficiencia de tratamiento. En su composición mineralógica predomina el yeso, producto de la precipitación del calcio y el ion sulfato. Por otro lado, también son abundantes las partículas de filosilicatos (micas) alterados a fases arcillosas (illita, clinocloro, caolinita), así como feldespatos (plagioclasa albita, feldespato sódico). En menor concentración, pero también muy importantes, se identifican minerales secundarios de hierro (coquimbita, copiapita, goethita y hematita) y aluminio (alunita), cuya formación por precipitación química ya constituye en sí, un proceso de remoción de los metales contenidos en el drenaje ácido.

Los minerales secundarios tienen una importante función en la remoción de los metales divalentes contenidos en el agua ácida (Cd^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} y Zn^{2+}) por procesos como precipitación, coprecipitación o sorción (adsorción o intercambio iónico); sin embargo, la capacidad de estos minerales para retener los iones metálicos depende del valor de pH que se alcance.

La eficiencia del sistema de tratamiento debe medirse a partir de dos criterios principales: por el pH del agua que se alcanza al final del tratamiento y por el porcentaje de remoción que se logra para cada uno de los metales analizados.

Considerando los dos criterios anteriores, en la prueba 1 el valor de pH alcanzado al final del tratamiento fue 6.12, el cual cumple con el valor mínimo de 5 señalado en la NOM-001-SEMARNAT-1996 (Semarnat, 1997) sobre descargas de aguas residuales, pero queda por debajo del valor de 6.5 indicado en la NOM-127-SSA1-1994 (SSA, 2000) sobre agua para uso y consumo humano. Respecto a la eliminación de metales, se logra el 100 % de remoción de Al, Fe y Cu; 70 % de Cd, 24 % de Zn y para el Mn hay un aumento de 55 % en la concentración, ya anteriormente explicada la posible causa.

En la prueba 2, en la que se hizo el tratamiento continuo de 4 lotes de drenaje ácido, el pH máximo alcanzado en el lote 1 fue de 6.22 y el mínimo en el lote 4 de 4.68. Las remociones máximas y mínimas de metales fueron: aluminio 100 - 77 %, hierro 100 - 68 %, cobre 99 - 17 % y cadmio 52 - 0 %. En el caso del zinc la máxima remoción fue de 8 % y en el lote cuatro aumentó la concentración en el agua un 3.6 %; para el manganeso el aumento máximo en la concentración fue 58 % y mínimo de 23 %. Sin embargo, el análisis de los sedimentos de ambas pruebas muestra que sí ocurre una retención, tanto de zinc como de manganeso por procesos de sorción (Tablas 5.19 y 5.21) y se asume que no hay mayor remoción de estos elementos en el agua por el bajo pH que se alcanza, caso contrario a lo observado en las pruebas de agitación por lotes, donde la remoción de Zn en el agua fue entre 98 y 99 %, y de Mn entre 74 y 97 % a valores de $\text{pH} > 7$ (Tabla 5.8).

Con el propósito de mejorar la eficiencia del tratamiento, se decidió hacer las modificaciones en la celda descritas en el capítulo anterior. Estas modificaciones tuvieron como propósito lograr un mayor tiempo de contacto del agua con la roca y retener los sedimentos formados en el tratamiento con la roca filita, a fin de evitar el arrastre de los hidroxisulfatos y oxihidróxidos de hierro hacia los módulos empacados con la roca caliza.

5.3.6 Resultados con el prototipo modificado

En el tratamiento del lote L1 (19 L) con el sistema prototipo modificado, el tiempo de residencia del agua dentro de la celda fue de 42 horas. Las muestras de agua se tomaron en el derrame de los módulos M2, M4 y M6, y el resultado del análisis de metales traza se presenta en la Tabla 5.22. Se observa el incremento de pH en cada módulo y al final del tratamiento se alcanza un valor máximo de 6.5. En la primera etapa del tratamiento con la roca filita en los módulos M1 y M2, el pH es de 3.97 y queda por debajo del valor alcanzado en la prueba 1 (4.86); sin embargo, la concentración de Fe en el

agua en el derrame del módulo M2 baja considerablemente. El potencial de óxido-reducción (Eh) también disminuye conforme aumenta el pH y se elimina el hierro por precipitación.

Tabla 5.22 Concentración de metales traza en el agua durante el tratamiento del lote L1 con el prototipo modificado.

Muestra	pH	Eh mV	Concentración en mg/L					
			Al	Cd	Cu	Fe	Mn	Zn
DA	2.82	634	162.0	6.49	24.0	1 780	63.0	2 560
M2	3.97	196	83.8	3.63	22.5	120	86.3	2 390
M4	5.85	75	0.05	0.68	0.84	0.30	75.0	1 540
M6	6.5	207	0.11	<0.01	0.06	0.05	1.16	<0.03

LD (mg/L): Al (0.01), Cd (0.01), Cu (0.01), Fe (0.02), Mn (0.01) y Zn (0.03)

En la Tabla 5.23 se muestran los porcentajes de remoción con base en las concentraciones de los metales en el agua.

Al final de la primera etapa del tratamiento con la roca filita (M2) se puede ver que la remoción del Fe es del 99.3 %; este resultado es satisfactorio considerando el objetivo de la modificación del sistema prototipo. En cambio, la remoción de Al (48 %) y de Cu (6.3 %) son significativamente menores a los porcentajes obtenidos en la prueba 1 con el prototipo inicial (85.6 y 44.8 %, respectivamente). Por el contrario, en esta prueba la remoción de Cd y Zn con la roca filita (44.1 y 6.6 %, respectivamente) son mayores a las obtenidas con el prototipo inicial (12.9 y 3.3 %, respectivamente). Para el Mn no hay remoción con la roca filita y al igual que en las pruebas anteriores se observa un aumento en la concentración del elemento en el agua.

Tabla 5.23 Porcentaje de remoción de metales en agua durante el tratamiento del lote L1 con el prototipo modificado.

Muestra	Remoción %					
	Al	Cd	Cu	Fe	Mn	Zn
M2	48.3	44.1	6.3	93.3	-36.9	6.6
M4	99.97	89.52	96.50	99.98	-19.05	39.84
M6	99.93	100.00	99.75	100.00	98.16	100.00

El mayor porcentaje de hierro se removió en los módulos de la roca filita y los sedimentos se retuvieron en M1 y M2 por la presencia del filtro en el módulo M3. El agua con un porcentaje de 6.7 % de Fe soluble recorrió los módulos empacados con la roca caliza y el pH se elevó hasta 6.5; al final del tratamiento prácticamente se eliminó la totalidad de Al, Fe y Cu en el agua, y a diferencia de la prueba 1, con el prototipo inicial la remoción del Cd, Zn y Mn fue mayor a 98.16 %.

En esta prueba con el sistema prototipo modificado, fue posible observar en los resultados la conveniencia de retirar del sistema los sedimentos formados en la etapa de tratamiento con la roca filita. Aunque con el aumento en el tiempo de residencia del agua dentro del sistema no fue posible elevar el pH por arriba de 6.5, los porcentajes de remoción de los metales traza del agua fueron mayores que en el prototipo inicial, donde permanecen los sedimentos dentro de la celda.

5.4 Procesos geoquímicos en el tratamiento

5.4.1 Precipitación química de los metales traza

Los resultados de la titulación de DA con NaOH se muestran en la gráfica de la Figura 5.18 y se confirmó el comportamiento obtenido en la primera titulación realizada (Figura 5.1). La gráfica muestra las variaciones en el pH conforme se remueven los iones metálicos de carácter ácido y en ésta se indican los puntos en los que se recuperaron las muestras de disolución y precipitados para análisis.

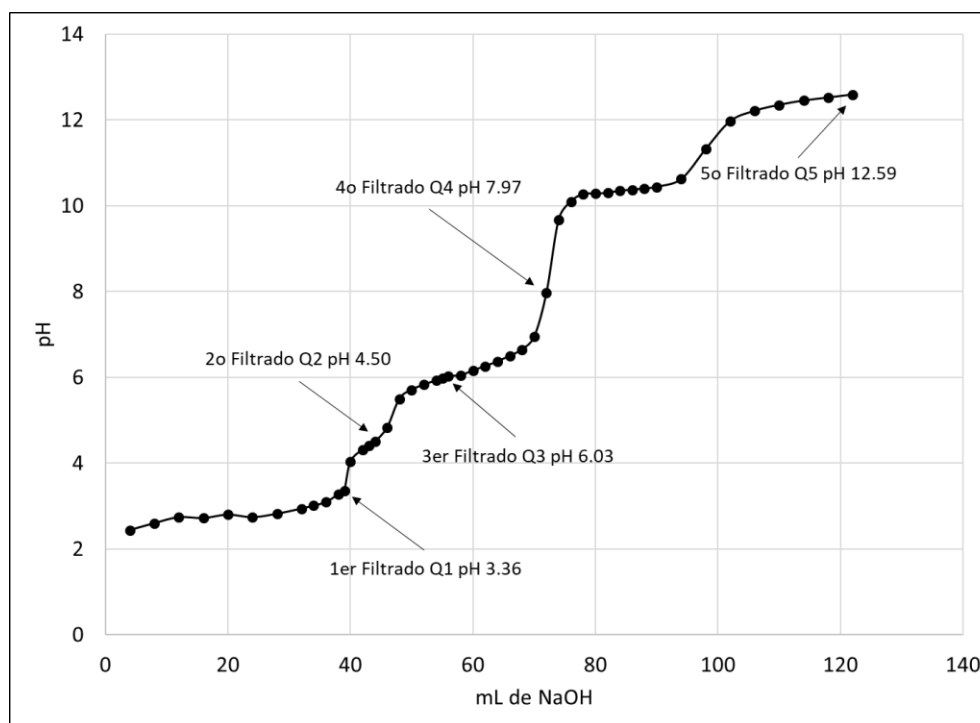


Figura 5.18 Neutralización de DA con NaOH y separación de precipitados formados.

En la Tabla 5.24 se presentan las concentraciones de los metales traza en disolución determinadas en las muestras de cada punto. De acuerdo con la remoción lograda en el punto Q1 y Q2, la secuencia es $Fe > Al = Cu > Mn > Cd = Zn$, posteriormente en los puntos Q3 y Q4 la secuencia cambia a

Al=Cu>Fe>Zn>Cd>Mn, se elimina la totalidad de Al y Cu y hay mayor retención de Zn que de Mn. Finalmente, en Q5 se tiene la remoción completa de todos los elementos Al=Cu=Fe=Zn=Cd=Mn.

Tabla 5.24 Concentración de metales traza en la disolución durante la titulación del DA con NaOH.

Muestra	pH	Concentración en mg/L					
		Al	Fe	Cu	Cd	Zn	Mn
T3-DA	2.28	132.42	1 220.24	19.68	5.24	411.11	37.02
T3-Q1	3.36	119.67	202.31	17.63	5.26	399.48	33.23
T3-Q2	4.50	39.42	182.06	17.69	5.72	401.81	35.02
T3-Q3	6.03	<0.19	107.78	<0.09	4.99	306.21	37.18
T3-Q4	7.97	<0.19	<0.12	<0.09	1.09	3.75	19.46
T3-Q5	12.59	<0.19	<0.12	<0.09	<0.01	<0.25	<0.10

LD (mg/L): Al (0.19), Cd (0.01), Cu (0.09), Fe (0.12), Mn (0.10) y Zn (0.25)

La secuencia en la remoción de los elementos confirma lo que inicialmente se estimó en la primera titulación de carácter orientativa (Tabla 5.3). De esta prueba se desprende que los primeros elementos en precipitar durante la neutralización del drenaje ácido son Fe, Al y Cu, posteriormente ocurre la remoción de Zn, Cd y Mn por precipitación o sorción (Tabla 5.24).

La primera observación que resalta es la presencia de Fe soluble a pH entre 6.03 y 7.97 (9 % de la concentración inicial), lo cual permite considerar que hay una competencia entre cationes por coprecipitar con el hierro; además, este comportamiento puede estar asociado a la formación de minerales secundarios que ocurre cuando la neutralización se realiza con roca caliza, los cuales contribuyen a una mayor remoción de Fe. En cuanto al Al la mayor proporción precipita entre valores de 3.3 y 4.5 (70 %), lo cual era lo esperado, con base en la titulación preliminar. A pH de 6.03 ya se eliminó la totalidad del aluminio.

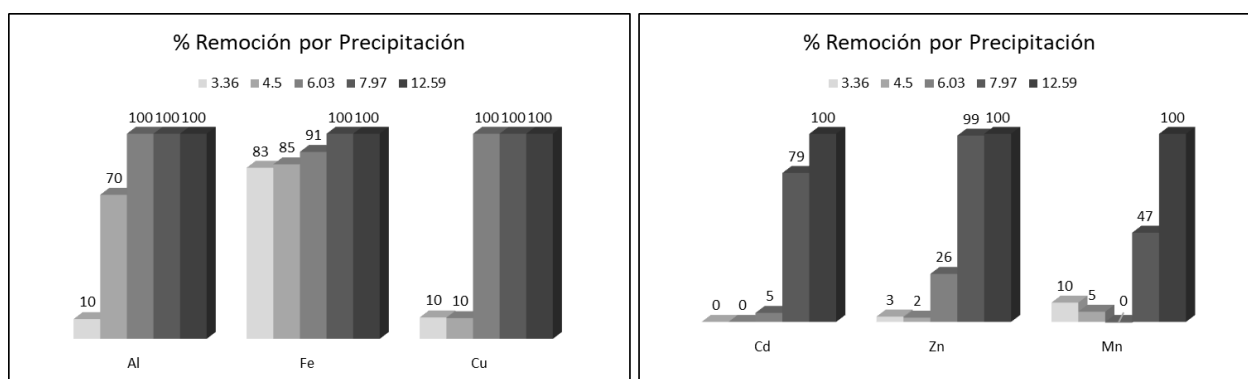


Figura 15.19 Porcentajes de remoción de metales traza en la neutralización de DA con NaOH.

La remoción de Cu ocurre principalmente entre pH 4.5 y 6 (Tabla 5.24 y Figura 5.19), lo que indica que, pese a su posible eliminación por sorción en los hidróxidos de hierro formados, en esta prueba la precipitación química es el proceso dominante para el cobre.

En cuanto al Cd y Zn (Figura 5.19) hay evidencia de que su retención se asocia con procesos de sorción y quizá, en el caso del Zn, con precipitación a pH de 6.03 (5 y 26 %, respectivamente). Cuando se alcanza el pH 7.97 aumenta significativamente el porcentaje de remoción de Cd a 79 % y de Zn a 99 %, y en este punto ya puede ocurrir la precipitación química de los elementos, aunque también es posible una coprecipitación junto con el hierro remanente o sorción en los precipitados de hierro. Con el Mn se observan porcentajes bajos de remoción a pH 3.3 (10 %) y a 4.5 (5 %), los cuales pueden estar relacionados con una coprecipitación junto con el hierro, y esto se propone porque a pH 6, cuando ya ha precipitado el 91 % del hierro, no hay eliminación de Mn; posteriormente a pH 7.97 hay un aumento significativo en la retención del Mn (47 %). El manganeso remanente (53 %) se elimina en el intervalo de pH de 7.97 a 12.59.

Las fases minerales identificadas en los precipitados obtenidos en cada punto (Tabla 5.25), confirman que los mecanismos de remoción son por precipitación y sorción en hidroxisulfatos de hierro. Por la alta concentración de iones Fe^{3+} y SO_4^{2-} en el DA predomina la formación de jarosita a $pH < 3.36$ (Q1), al aumentar el pH la presencia de Fe^{2+} promueve la formación de melanterita e ilesita, que contienen en su estructura Cu, Zn y Mn, lo cual es un indicador de la ocurrencia de coprecipitación. También es importante señalar que los hidroxisulfatos comienzan a precipitar a valores de pH bajos (< 3.36), conforme aumenta el pH hay mayor capacidad de retener los cationes divalentes por sorción, como es el caso del Zn y Mn a pH 6.03 (Q3).

Tabla 5.25 Fases minerales en los precipitados de la titulación del DA con NaOH.

Fase Mineral	Fórmula	Presencia en Muestra
Jarosita	$KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$	Q1
Alunógeno	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 17H_2O$	Q2, Q3, Q4
Zincmelanterita	$(Zn,Cu,Fe^{2+})SO_4 \cdot 7H_2O$	Q1, Q2, Q3, Q4
Ilesita	$(Mn,Zn,Fe^{2+})SO_4 \cdot 4H_2O$	Q1, Q2, Q3, Q4
Bechererita	$(Zn,Cu)_6Zn_2(OH)_{13}[S,Si](O,OH)_4)_2$	Q4
Birnesita	$(K,Mn)Mn_2O_4 \cdot 1.5H_2O$	Q4, Q5
Bixbyta	$FeMnO_3$	Q5

La precipitación de Al como hidroxisulfato (alunógeno) permite suponer que es posible que parte del Cu quede retenido por coprecipitación junto con el aluminio a pH entre 3.36 y 4.5, ya que en este intervalo se logra una remoción de cobre del 10 %. Sin embargo, la presencia de zincmelanterita a pH

4.5 y 6.03, confirma que en este intervalo predomina la coprecipitación con el hierro, ya que la remoción prácticamente llega al 100 %.

La remoción del Mn a pH <3.36 y 4.5, al igual que el Zn, ocurre principalmente por coprecipitación con el hidroxisulfato de hierro ilesita, pero a pH >7.97 predomina la precipitación química en forma de óxidos hidratados (o hidróxidos), lo cual se evidencia con la formación de las fases birnesita y la bixbyta.

Del análisis por FRX de los precipitados formados durante la neutralización, se obtuvo el contenido metálico de cada muestra de acuerdo con su masa y la concentración reportada por el laboratorio, posteriormente se determinó la distribución porcentual de los contenidos (Tabla 5.26).

Tabla 5.26 Distribución porcentual acumulada del contenido metálico en los precipitados de la titulación del DA con NaOH.

Muestra	Distribución % Acumulado			
	Fe	Cu	Zn	Mn
PT3-Q1	52.8	1.4	0.5	0.3
PT3-Q2	59.1	8.5	1.0	0.6
PT3-Q3	78.4	99.4	37.9	5.0
PT3-Q4	99.9	99.8	99.5	50.5
PT3-Q5	100.0	100.0	100.0	100.0

En general, la distribución de los contenidos metálicos en los precipitados es congruente con la secuencia de remoción observada en la disolución (Figura 5.19). El Fe se concentra principalmente en los precipitados de pH 3.36 a 6.03, aunque todavía hay una parte (21.5 %) que se retiene entre 6.03 y 7.97. Esto confirma que hay una competencia de los metales divalentes por precipitar junto con el hierro.

La mayor proporción de Cu está entre pH 4.5 y 6.03, lo que indica que en este intervalo predominan la sorción y la precipitación química. El contenido de Cu a pH 3.36 debe estar asociado a la coprecipitación con el hierro, y el 7.1 % retenido entre pH 3.36 y 4.5 puede confirmar la coprecipitación de cobre con aluminio.

El contenido de Zn a pH 3.36 es bajo y también se relaciona con un proceso de coprecipitación junto con cobre y hierro, lo cual se corrobora con la presencia de la fase zincmelanterita en los precipitados de Q1 (Tabla 5.25). El mismo fenómeno debe ocurrir entre pH 3.36 y 4.5, sólo que en este intervalo ya debe haber sorción de Zn en los hidroxisulfatos de hierro formados. La mayor acumulación ocurre entre pH 6.03 y 7.97 y se debe principalmente a la precipitación como hidroxisulfato junto con el Mn como ilesita, o como hidróxido según la fase bechererita (Tabla 5.25).

El Mn es el último elemento en removerse de la disolución. A valores de pH entre 3.36 y 6.03, la baja concentración de manganeso en los precipitados se asocia a una coprecipitación con hierro y zinc, de acuerdo con la fase ilesita (Tabla 5.25). El mayor porcentaje de manganeso está contenido entre pH 7.97 y 12.59, y domina en este intervalo la precipitación del elemento como birnesita o bixbyta (Tabla 5.25).

5.4.2 Remoción de metales traza en la neutralización de DA con roca caliza

Esta prueba fue similar a la titulación del DA con NaOH, sólo que se utilizó roca caliza como medio neutralizante. Al alcanzar los valores de pH establecidos (3.3, 4.5, 6.0 y 7.9) se tomó muestra de la disolución y se recuperaron los sedimentos formados. El análisis de metales traza en las muestras de la disolución dio resultados congruentes con los obtenidos en la titulación del drenaje ácido con hidróxido de sodio, la secuencia de remoción es prácticamente la misma: $Fe > Al \geq Cu > Cd > Zn \geq Mn$ (Tabla 5.27).

Tabla 5.27 Concentración de metales traza en el agua durante la neutralización del DA con caliza.

Muestra	pH	Concentración en mg/L					
		Al	Fe	Cu	Cd	Zn	Mn
T6-DA	2.18	199.46	943.56	27.61	5.83	547.32	97.12
T6-Q1	3.35	150.87	5.68	22.31	5.72	528.29	89.95
T6-Q2	4.54	42.8	3.71	16.09	4.28	525.08	90.52
T6-Q3	6.02	<0.85	<0.44	<0.33	3.33	501.84	90.96
T6-Q4	7.98	<0.85	<0.44	<0.33	<0.62	12.02	<0.08

LD (mg/L): Al (0.85), Cd (0.62), Cu (0.33), Fe (0.44), Mn (0.08) y Zn (1.06)

En esta prueba, de manera similar a la titulación con NaOH, el primer elemento que se elimina del drenaje ácido es el Fe, y a pH 3.35 el porcentaje de remoción es de 99 %, superior al 83% obtenido con el hidróxido de sodio (Figura 5.20). Se considera que la diferencia radica en el hecho de que los metales divalentes compiten en menor medida por coprecipitar junto con el hierro ya que se forman minerales secundarios por la interacción del drenaje ácido con la roca caliza que participan en la retención de los metales divalentes a pH bajo, tal es el caso del Cu, cuya remoción a $pH < 3.36$ fue de 19 %, superior al 10 % que se tuvo con el hidróxido de sodio.

Posteriormente, la precipitación de Al a pH 3.35 es de 24 % y aumenta a 78 % cuando se llega a pH 4.54. En este mismo intervalo de pH hay una remoción de Cu 23 %, mayor al 10 % con NaOH, esta relación apoya la hipótesis de que a valores de pH entre 3.35 y 4.54, parte del cobre se elimina del agua por coprecipitación con aluminio. Entre pH de 4.54 y 6.02 se elimina el 58 % de cobre remanente

en el agua y esto es por coprecipitación con el hierro, pero también por sorción en los minerales secundarios. Cuando se alcanza el pH de 6.02 ya se ha eliminado la totalidad del Fe, Al y Cu.

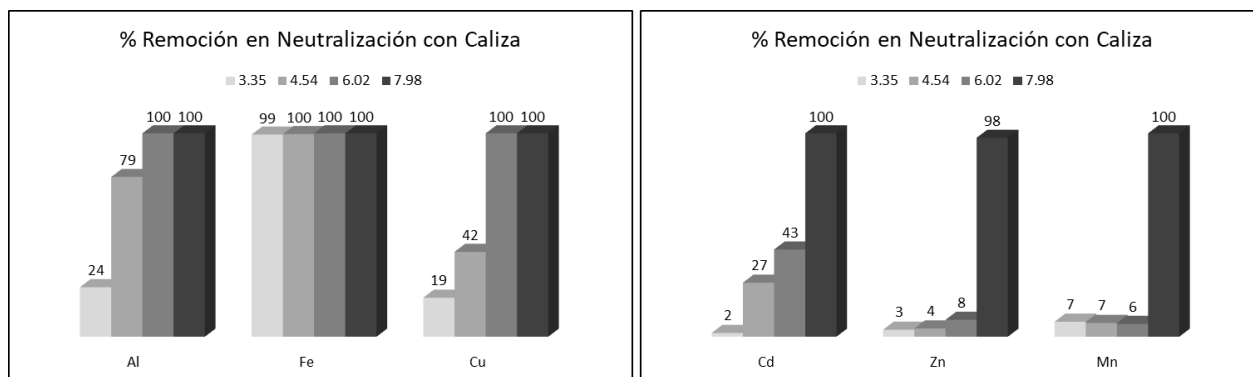


Figura 5.20 Porcentaje de remoción de metales traza en la neutralización de DA con caliza.

A pH < 3.35 hay un ligero aumento en la retención de Cd (2 %), cuando se alcanza pH 4.54 el porcentaje aumenta a 27 % y después a 43 % al llegar a 6.02. Comparando estos resultados con lo obtenido en la titulación con sosa, en donde prácticamente no hubo remoción en este intervalo de pH, se hace evidente el proceso de sorción del cadmio en las fases minerales secundarias que no estaban presentes en la titulación con sosa, particularmente el caso de los aluminosilicatos alterados. Finalmente, a pH 7.98 se elimina la totalidad del cadmio.

En el caso del Zn los resultados son similares a los que se tuvieron en la titulación con sosa. Se logra un 3 % de remoción a pH 3.35, después 4 % a 4.54 y 8 % a 6.02, este último quedó por debajo del 26 % obtenido con la sosa. En este intervalo de pH se mantiene la coprecipitación y la sorción como principales mecanismos de retención. A pH entre 6.02 y 7.98 el porcentaje de remoción es de 90 % y esto indica la importancia del pH para la precipitación química del Zn y para la sorción en los minerales secundarios.

La remoción de Mn es una importante diferencia con respecto a la titulación con hidróxido de sodio; con caliza se alcanza el 100 % a pH 7.98, mientras que con hidróxido de sodio a este pH la remoción es de 47 %. Esto se puede explicar por la influencia de los minerales secundarios formados en la neutralización con caliza, cuya capacidad de sorción contribuye a retener una mayor cantidad de manganeso, a diferencia de la titulación con NaOH, en la que el principal mecanismo de remoción es la precipitación química. Además, en la neutralización con caliza, la formación del ion bicarbonato (HCO_3^-) permite la precipitación del manganeso en forma de carbonatos cuando el pH llega a 7.

En la Tabla 5.28 se presentan las fases minerales identificadas por DRX en los sedimentos formados. En la muestra Q1 (pH 3.35) destacan los hidroxisulfatos de hierro zincmelanterita y jarosita; la zincmelanterita evidencia la remoción de Cu y Zn por coprecipitación con el hierro; por otro lado, la

capacidad de sorción de la jarosita seguramente también contribuye en la retención de estos elementos.

Tabla 5.28 Fases minerales identificadas en los sedimentos de la neutralización del DA con caliza.

Muestra	Fase Mineral	Fórmula	% Relativo en la fase cristalina
PT6-Q1	Zincmelanterita	$(\text{Zn,Cu,Fe}^{2+})\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	39.9
	Jarosita	$\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	26.2
	Yeso	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	23
	Cuarzo	SiO_2	11
PT6-Q2	Yeso	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	27.6
	Schulenbergita	$(\text{Cu,Zn})_7(\text{SO}_4,\text{CO}_3)_2(\text{OH})_{10} \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$	18.8
	Zincmelanterita	$(\text{Zn,Cu,Fe}^{2+})\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	16.5
	Goslarita	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	11.6
	Jarosita	$\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	9.5
	Bianchita	$(\text{Zn,Fe}^{2+})\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	9.3
	Cuarzo	SiO_2	6.7
PT6-Q3	Calcita	CaCO_3	46.3
	Plagioclasa (albita)	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	29.4
	Cuarzo	SiO_2	8.5
	Zincmelanterita	$(\text{Zn,Cu,Fe}^{2+})\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	6.9
	Rodocrosita	MnCO_3	4.8
	Hidrozincita	$\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$	3.5
PT6-Q4	Calcita	CaCO_3	76.8
	Micas (Biotita)	$\text{K}(\text{Fe}^{2+},\text{Mg})\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	9.5
	Cuarzo	SiO_2	9.2
	Rodocrosita	MnCO_3	4.4

Nota: En las cuatro muestras hay presencia de Filosilicatos-minerales arcillosos, no fue posible determinar la fase mineral.

En la muestra Q2 (pH 4.54) la fase predominante es el yeso. Nuevamente aparecen los hidroxisulfatos de hierro jarosita, zincmelanterita y bianchita, los dos últimos confirman que la remoción del Zn a valores bajos de pH se asocia con la precipitación del hierro (Fe^{2+}). En esta muestra, resulta también importante la presencia de la fase schulenbergita, que comprueba la precipitación química del cobre como hidroxisulfato.

En la muestra Q3 (pH 6.02) predomina la calcita y la plagioclasa albita. Se observa nuevamente la presencia de zincmelanterita; sin embargo, se identifica la fase hidrozincita formada por la precipitación del Zn en forma de hidroxicarbonato. También aparece la fase rodocrosita, que permite identificar la precipitación química del manganeso como carbonato.

La presencia de micas (biotita), un filosilicato alterado a arcilla, en la muestra Q4, indica que las arcillas también juegan un papel importante en la retención de Zn y Mn, y seguramente también de Cd que no fue posible determinar por FRX. De acuerdo con el reporte del laboratorio, en las cuatro muestras (Q1, Q2, Q3 y Q4) hay presencia de filosilicatos alterados a arcillas, pero no pudieron ser identificadas las fases minerales. Esto confirma que en la neutralización del drenaje ácido también participan los filosilicatos y la reacción entre ellos forma fases arcillosas secundarias. También en los sedimentos Q4, destaca la rodocrosita, que confirma la precipitación de Mn en forma de carbonatos a pH mayores a 7.

Se analizaron por FRX los sedimentos recuperados de la neutralización. Se determinó el contenido metálico de cada muestra de acuerdo con su masa y la concentración reportada por el laboratorio, posteriormente se calculó la distribución porcentual de los contenidos (Tabla 5.29).

Tabla 5.29 Distribución porcentual acumulada del contenido metálico en sedimentos de la neutralización del DA con caliza.

Muestra	Distribución % Acumulado			
	Fe	Cu	Zn	Mn
PT6-Q1	82	6	15	2
PT6-Q2	88	20	15	5
PT6-Q3	98	97	73	49
PT6-Q4	100	100	100	100

Los resultados obtenidos tienen congruencia con la remoción observada de los cationes en el agua durante la neutralización (Figura 5.20). La mayor concentración del Fe se encuentra en los sedimentos de pH 3.35 a 6.02, básicamente en este intervalo se precipita casi la totalidad del hierro. A diferencia de la prueba con NaOH, en este caso la formación de minerales secundarios a partir de la interacción del agua ácida con la roca contribuye a una remoción rápida del elemento.

El contenido de Cu a pH 3.35 está asociado a la coprecipitación con el hierro, lo que es evidente por la presencia de zincmelanterita en los sedimentos (Tabla 5.28). Nuevamente la mayor proporción de Cu está a pH entre 4.54 y 6.02, y en este intervalo es claro que ya ocurre la precipitación del cobre en forma de schulenbergitita y zincmelanteria; sin embargo, también debe ocurrir la sorción en los hidroxisulfatos de hierro y en los filosilicatos arcillosos. Incluso es pertinente considerar que en este

intervalo debe haber una coprecipitación del cobre con los hidroxisulfatos de aluminio, aunque estos minerales no se pudieron identificar por DRX en las muestras.

El contenido de Zn a pH 3.35 es significativo (15 %) y se debe a la coprecipitación con hierro y cobre en forma de zincmelanteria. Después entre pH 4.54 y 6.02 vuelve a ser importante el contenido de zinc por precipitación en forma de zincmelanterita, schulenbergita y bianchita, pero también como hidrozincita a pH 6.02 (Tabla 5.28). Sin embargo, en este intervalo también debe ocurrir la sorción en los hidroxisulfatos de hierro y también en los aluminosilicatos alterados a arcillas. La mayor acumulación de Zn ocurre a pH entre 6.02 y 7.98, precipitado como hidroxicarbonato (hidrozincita) pero también en buena parte sorbido en las arcillas.

El Mn se concentra a pH entre 6.02 y 7.98, principalmente precipitado como rodocrosita, pero también sorbido en los filosilicatos tipo mica (biotita) (Tabla 5.28). El contenido de manganeso a pH 3.35, al igual que en la prueba con NaOH, debe estar asociada a una coprecipitación con el hierro, sólo que en esta prueba con caliza no se pudo determinar por DRX una fase como ilesita para confirmar el fenómeno (Tabla 5.25). El contenido de Mn a pH entre 4.54 y 6.02 debe ser en mayor parte por sorción en los hidroxisulfatos de hierro, incluida la jarosita, pero también en filosilicatos arcillosos, y por precipitación en menor cantidad en forma de rodocrosita a pH 6.02.

5.4.3 Coprecipitación de Cu, Cd, Mn y Zn

En los resultados de la experimentación se han obtenido evidencias de que a valores de pH 3.3, ocurre la retención de los cationes divalentes y se ha señalado que posiblemente sea por un proceso de coprecipitación durante la precipitación del hierro en forma de hidroxisulfatos, principalmente.

En esta prueba se promovió la precipitación de hidroxisulfatos de hierro en un intervalo de pH entre 2.25 y 3.3 a partir de disoluciones preparadas con Cd, Cu, Zn y Mn por separado. Después de alcanzar un pH de 3.3 se tomó muestra de la disolución para su análisis y los resultados de las concentraciones obtenidas se presentan en la Tabla 5.30.

Tabla 5.30 Concentración de metales divalentes en la disolución de las pruebas de coprecipitación.

Muestra	Fe mg/L	Remoción %	Cu mg/L	Remoción %	Cd mg/L	Remoción %	Zn mg/L	Remoción %	Mn mg/L	Remoción %
T9-Cu1	738.26		55.80							
T9-Cu2	20.69	97.20	49.26	11.72						
T9-Cd1	746.63				23.00					
T9-Cd2	16.02	97.85			20.39	11.35				
T9-Zn1	744.26						250.41			
T9-Zn2	20.21	97.28					239.90	4.20		
T9-Mn1	707.29								137.95	
T9-Mn2	12.07	98.29							123.14	10.74

La remoción de hierro va de 97.2 a 98.29 % y estos porcentajes son congruentes con los obtenidos en las dos pruebas anteriores: 83.4 % en la neutralización del DA con NaOH y 99.4 % en la neutralización con roca caliza (Figuras 5.19 y 5.20, respectivamente). En estas pruebas anteriores y en la presente, se observa que la mayor proporción de Fe se elimina por precipitación al llegar a pH de 3.3.

Se midió la concentración de cada catión en la disolución correspondiente (Tabla 5.30). La remoción de Cu es de 11.72 % y es de orden similar al porcentaje observado en la prueba con NaOH (10.4 %) y con caliza (19.2 %), quizá es mayor en las pruebas con caliza por la mayor formación de minerales secundarios de hierro tipo jarosita (Tabla 5.28). Este resultado comprueba que sí ocurre una coprecipitación con el hierro a pH entre 2.25 y 3.3.

El Zn tiene una remoción del 4.20 % y es similar a la obtenida en la neutralización con NaOH (2.8 %) y con roca caliza (3.5 %); además, concuerda con la identificación de la fase zincmelanterita en ambas pruebas (Tablas 5.25 y 5.28), por lo que se puede confirmar que la remoción de Zn a $\text{pH} < 3.3$ ocurre por coprecipitación con el hierro.

El caso del Cd la remoción en esta prueba fue de 11.35 % y en la neutralización con NaOH fue de 0 %, aunque sí hubo remoción de Cu, Zn y Mn; esto indica que hay una competencia entre los cationes divalentes por precipitar con el hierro (Tabla 5.24 y Figura 5.19). En la neutralización con roca caliza se observa una eliminación de 1.9 % de Cd (Tabla 5.27 y Figura 5.20) y esto se explica porque además de los hidroxisulfatos de hierro, hay formación de fases arcillosas que también participan en los procesos de retención de cationes y éstas pueden estar reteniendo al Cd.

La remoción de Mn por coprecipitación es de 10.74 % (Tabla 5.30) y este porcentaje también es congruente con los obtenidos en las pruebas con NaOH (10.2 %) y con roca caliza (7.4 %) (Figuras 5.19 y 5.20). Estos resultados confirman que sí hay coprecipitación del Mn durante la precipitación de los hidroxisulfatos de hierro.

Las concentraciones de Cu, Zn y Mn en los precipitados de hierro (Tabla 5.31), confirman la remoción de estos elementos por coprecipitación cuando se encuentran por separado en disoluciones preparadas con Fe soluble. Sin embargo, en la neutralización del DA con roca caliza, estos elementos entran en competencia y eso provoca que los porcentajes de remoción sean ligeramente menores a los que se obtienen cuando están por separado.

Tabla 5.31 Concentración de metales divalentes en los precipitados de hierro formados en la prueba de coprecipitación.

Muestra	Conc % Fe	Concentración en mg/kg		
		Cu	Zn	Mn
PT9-Cu	53.75	1 056.7		
PT9-Zn	48.12		3 273.3	
PT9-Mn	55.97			3 943.3

No fue posible determinar Cd con la técnica analítica

El Cd no fue posible analizarlo en los precipitados con la técnica de FRX utilizada, pero la remoción de 11.35 % en esta prueba, comparada con las dos anteriores (0 % con NaOH y 1.9 % con caliza), permite señalar que en la neutralización con roca caliza la retención de Cd a pH<3.3 está asociada a procesos de sorción en fases arcillosas.

5.4.4 Sorción de Cu, Cd, Mn y Zn en hidroxisulfatos de hierro

En los precipitados de hierro formados a partir de la disolución preparada con sulfato férrico amoniacal, predomina la presencia del hidroxisulfato schwertmannita y en menor proporción se identificó hematita y goethita (Tabla 5.32). Este resultado confirma que en la neutralización de una disolución ácida con presencia del ion sulfato, como es el caso del drenaje ácido, la precipitación del hierro ocurre preferentemente en forma de hidroxisulfatos.

Tabla 5.32 Composición mineralógica de los precipitados de Fe.

Muestra	Fase Mineral	Fórmula	% Relativo en la fase cristalina
	Thenardita	Na ₂ SO ₄	36.2
HFe	Schwertmannita	Fe ³⁺ ₁₆ (OH,SO ₄) ₁₂₋₁₃ O ₁₆ · 10-12H ₂ O	34.2
	Hematita	Fe ₂ O ₃	16.9
	Goethita	α-Fe ³⁺ O(OH)	12.6

Los resultados de las pruebas de sorción muestran claramente que la concentración de los cationes en la disolución disminuye después de la agitación por 24 horas (Tabla 5.33). En los cuatro metales analizados, la concentración es menor conforme aumenta el valor de pH y esto se asocia a la ocurrencia del proceso de sorción.

Tabla 5.33 Concentraciones de cationes divalentes en la disolución de las pruebas de sorción en hidroxisulfatos de hierro.

Muestra	pH	Concentración mg/L			
		Cu	Cd	Zn	Mn
Hd Inicial		24.00	12.00	382.00	67.00
Hd 3.3	3.51	16.00	9.92	354.00	62.00
Hd 4.5	4.51	4.01	8.89	314.00	57.00
Hd 6.0	6.04	0.35	6.52	223.00	50.00

Analizando los porcentajes de remoción que se obtuvieron por sorción (Figura 5.21), se observa que el Cu es el elemento que se sorbe en mayor porcentaje comparado con Cd, Zn y Mn (Cu>Cd>Zn>Mn).

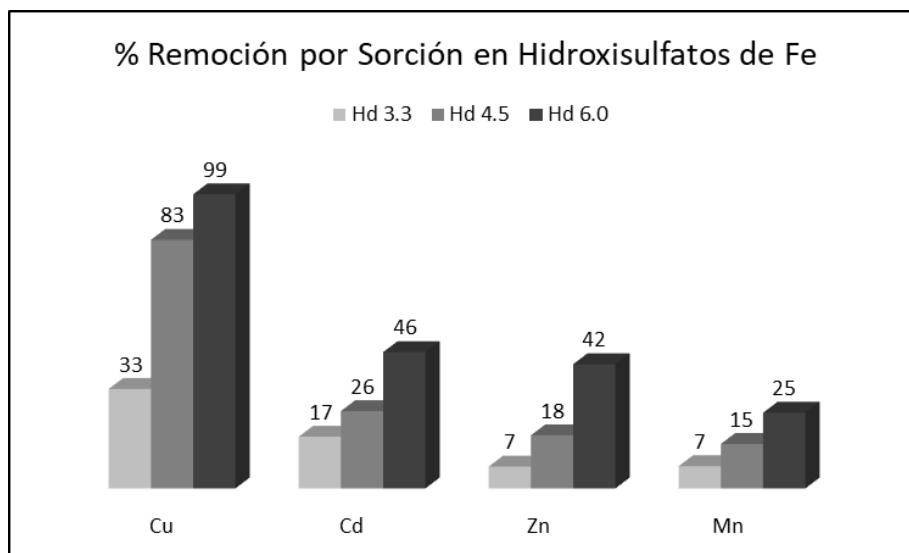


Figura 5.21 Porcentaje de remoción de cationes divalentes por sorción en hidroxisulfatos de hierro.

Al comparar estos porcentajes de remoción con los obtenidos por precipitación en la Figura 19, se observa que la remoción de Cu por sorción en los hidroxisulfatos de hierro es más significativa a pH 3.3 y 4.5 (33 y 83%, respectivamente) que por precipitación (10 % en ambas condiciones), y a pH 6 ambos procesos pueden presentarse con elevada eficiencia: 99 % por sorción y 100 % por precipitación.

El Cd en este mismo intervalo de pH 3.3 y 4.5, tiene porcentajes de remoción importantes, 17 y 26 %, respectivamente. En la prueba de precipitación con NaOH hubo 0 % de remoción a pH 3.3 y 4.5, mientras que, en la neutralización con caliza a estos mismos valores de pH, se obtuvieron 1.9 y 26.6 %, respectivamente. A pH 6 la remoción por sorción es de 46 %, mientras que por precipitación apenas se alcanzó un 4.8% (Figura 5.19) y con la roca caliza 42.9 % (Figura 5.20). Con esto se confirma que la remoción de Cd ocurre por procesos de sorción a $\text{pH} \leq 6$.

La sorción de Zn en los hidroxisulfatos de hierro es de 7 % a pH 3.5 y de 18 % a pH 4.5, porcentajes mayores a los obtenidos por precipitación con NaOH 2.8% y 2.3%, respectivamente, y con la roca caliza, 3.5 y 4.1%, respectivamente. Esto indica que el proceso de sorción para el Zn predomina sobre la precipitación química en el intervalo de pH 3.5 a 4.5. En esta prueba a pH 6 la sorción en los hidróxidos de hierro es de 42 %, también superior a la remoción en la precipitación con NaOH 25.5 % (Figura 5.19) y con la roca caliza 8.3 % (Figura 5.20).

En la prueba el Mn presenta los menores porcentaje de remoción 7 % (pH 3.3), 15 % (pH 4.5) y 25 % (pH 6), pero confirman la sorción en los hidroxisulfatos de hierro. En la precipitación con NaOH los

porcentajes fueron de 10.2 % (pH 3.3), 5.4 % (pH 4.5) y 0 % (pH 6) (Figura 19); sin embargo, la remoción en este caso ocurre por coprecipitación con el hierro, que aún se mantiene soluble a esos valores de pH (Tabla 5.24). Por esta razón se puede afirmar que la remoción de Mn entre pH 3.3, 4.5 y 6, cuando ya se han formado los hidroxisulfatos de hierro, se debe al proceso de sorción. En las pruebas con caliza, los porcentajes de remoción son más similares a los obtenidos con los hidroxisulfatos de hierro, 7.4 %, (pH 3.3) 6.8 % (pH 4.5) y 6.3 % (pH 6) (Figura 5.20).

En los cuatro elementos el mayor porcentaje de sorción se tiene a pH 6; en la Figura 5.22 se muestran fotomicrográficas obtenidas por MEB-EDS en los hidroxisulfatos de hierro. En estas imágenes se confirma la asociación entre los cationes divalentes Cu, Cd, Zn y Mn con los hidroxisulfatos (Fe-S).

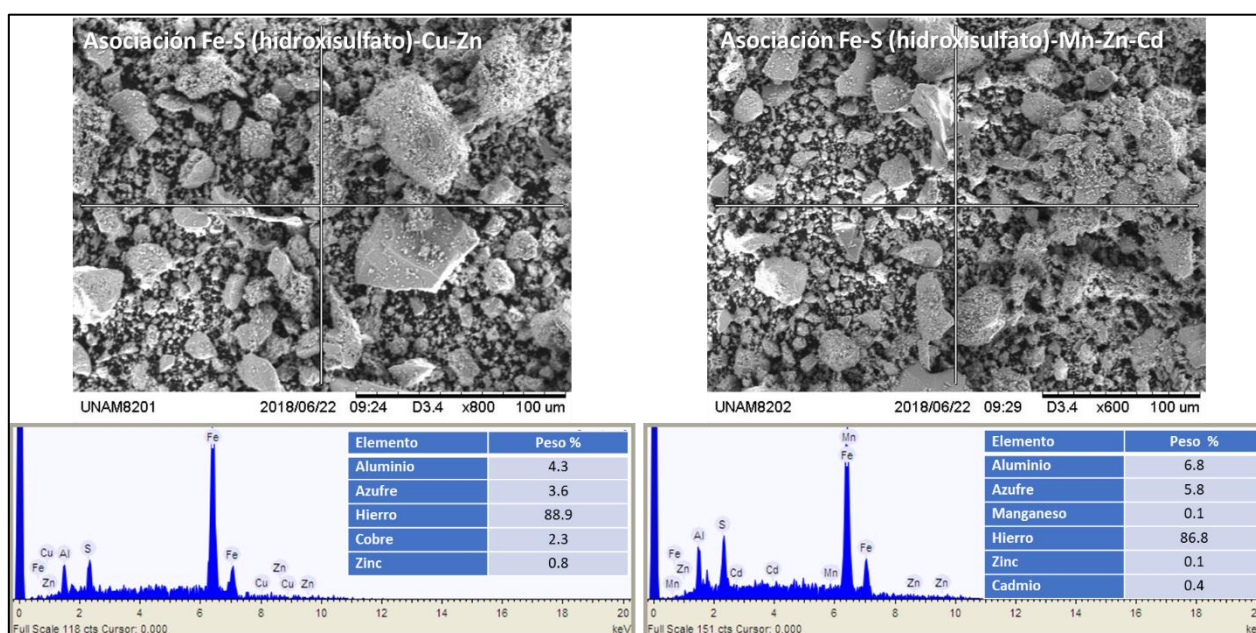


Figura 5.22 Fotomicrográficas de MEB-EDS de los hidroxisulfatos de la prueba de sorción a pH 6.

5.4.5 Sorción de Cu, Cd, Mn y Zn en fases arcillosas

En análisis por DRX de las fases arcillosas formadas mediante el ataque de la roca caliza con HCl, muestra el predominio de la plagioclasa albita y cuarzo, pero también se observa la alteración de una mica a la fase illita (arcilla) (Tabla 5.34). También en el reporte del laboratorio se menciona la presencia de filosilicatos-arcillas, cuya fase mineral no pudo ser determinada con la técnica utilizada.

La prueba realizada con el material obtenido del ataque de la roca caliza con HCl, confirma que sí hay remoción de cationes divalentes por sorción en las fases arcillosas. En la Tabla 5.35 se muestran las concentraciones de los metales divalentes en la disolución después de la agitación durante 24 horas a valores de pH 3.5, 4.5 y 6. En los cuatro elementos analizados se puede observar que su concentración disminuye conforme aumenta el pH.

Tabla 5.34 Composición mineralógica del material producido por el ataque de caliza con HCl.

Muestra	Fase Mineral	Fórmula	% Relativo en la fase cristalina
Ar-1	Plagioclasas (Albita)	Na (Si,Al) ₄ O ₈	53.4
	Cuarzo	SiO ₂	22.8
	Mica o Illita	(K,H ₃ O)(Al,Mg,Fe) ₂ (Si,Al) ₄ O ₁₀ [(OH) ₂ , (H ₂ O)]	16.8
	Goethita	Fe ³⁺ O(OH)	5.6
	Sodalita	Na ₈ Al ₆ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ •n(H ₂ O)	1.3

Nota: En la muestra se identificó la presencia de Filosilicatos-minerales arcillosos, no se fue posible determinar la fase mineral.

Tabla 5.35 Concentraciones de cationes divalentes en la disolución de las pruebas de sorción en arcillas.

Muestra	pH	Concentración mg/L			
		Cu	Cd	Zn	Mn
Ar Inicial		17.70	13.67	413.00	69.00
Ar 3.5	3.31	16.01	12.20	369.00	63.80
Ar 4.5	4.43	14.41	11.95	342.60	61.80
Ar 6.0	5.99	2.72	11.43	333.00	59.40

Analizando los porcentajes de remoción obtenidos (Figura 5.23), se ve que el Cu es el elemento que en mayor medida se retiene por sorción, seguido del Zn, después Cd y por último Mn (Cu>Zn>Cd>Mn).

En general, al comparar estos resultados con los obtenidos en las pruebas con hidroxisulfatos de hierro, se observa que los porcentajes de remoción son menores. Para el Cu la remoción a pH 3.3 y 4.5 fue bastante menor (10 y 19 %, respectivamente), en comparación con la correspondiente en hidroxisulfatos de hierro (33 y 83 %, respectivamente); y a un pH de 6 el porcentaje es semejante, 85 % en arcillas y 99 % en hidroxisulfatos de hierro. Esto indica que a valores de pH bajos hay mayor capacidad de los hidróxidos de hierro para sorber al cobre en comparación con las arcillas.

En el Cd hay un comportamiento similar, en las arcillas la remoción es de 11 % (pH 3.3), 13 % (pH 4.5) y 16 % (pH 6), que resultan ser menores a las logradas con los hidroxisulfatos de hierro: 17 %, 26 % y 46 %, respectivamente. Dado que en el tratamiento con caliza a pH 3.3 (Figura 5.20) la remoción de Cd fue tan solo de 1.9 %, incluso habiendo una mayor cantidad de hidroxisulfatos de hierro, se puede asegurar que a este pH la remoción de Cd se debe principalmente a sorción en las fases arcillosas.

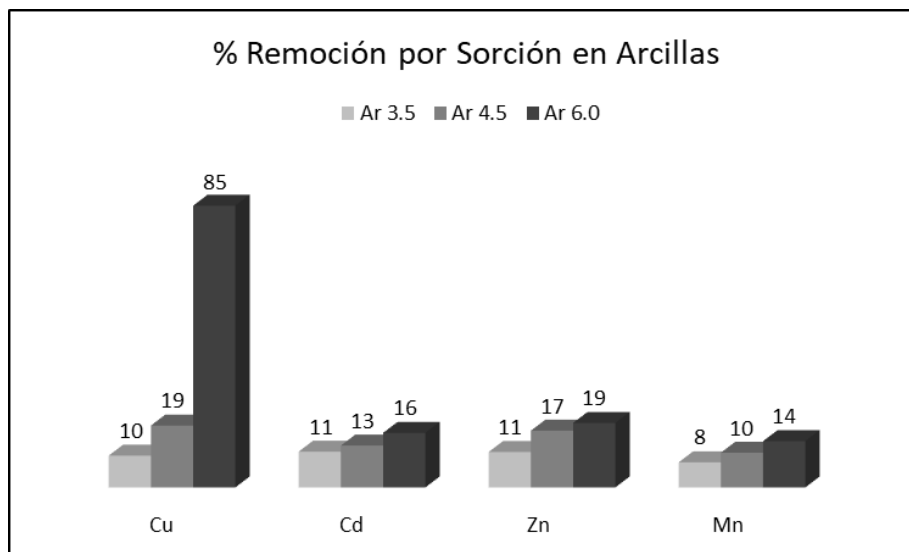


Figura 5.23 Porcentaje de remoción de cationes divalentes por sorción en arcillas.

En el caso del Zn a pH 3.3 la remoción es mayor por sorción en arcillas (11 %) en comparación con la obtenida con hidroxisulfatos de hierro (7 %), lo que indica que a $\text{pH} < 3.3$, además de la coprecipitación con hierro, la remoción de Zn se relaciona mayormente con las arcillas. A pH 4.5 prácticamente la sorción de Zn es igual en arcillas (17 %) que en hidroxisulfatos (18 %), pero a pH 6 predomina la sorción en hidroxisulfatos (42 %) con referencia a la que se tiene en las arcillas (19 %).

La sorción de Mn a pH 3.3 en las arcillas es de 8 %, prácticamente es del mismo orden que en los hidroxisulfatos (7 %). A pH 4.5 es menor en las arcillas con 10 %, comparada con los hidroxisulfatos 15 % y en el mismo sentido ocurre para pH 6, 13.9 % en arcillas y 25 % en hidroxisulfatos. Las pruebas de sorción de Mn en el intervalo de pH entre 3.3 y 6, muestran un porcentaje de remoción de 7 a 25 % con los hidroxisulfatos de hierro y de 8 a 14 % con arcillas; esto demuestra que en ese intervalo de pH predomina el proceso de sorción en la remoción del elemento.

En la Figura 5.24 se muestran dos fotomicrografías de la fase arcillosas en las pruebas de sorción, analizadas por MEB-EDS. La primera de ellas corresponde a la prueba a pH 3.3 y se observa la presencia de Cd asociado con K-Mg-Fe-Al-Si, elementos que corresponden a la composición de la mica-illita, lo que confirma que la remoción de Cd a pH 3.3, ocurre por sorción en las arcillas. La segunda imagen corresponde a la prueba a pH 6, en la que se obtiene los mayores porcentajes de remoción; en esta fotomicrografía también se aprecia la asociación de K-Mg-Fe-Al-Si de la mica-illita, en la que quedan retenidos por sorción Mn, Zn y Cd.

Finalmente, con estos resultados se confirman dos aspectos muy importantes, el primero, que los aluminosilicatos participan en la neutralización del drenaje ácido, ya que hay evidencias suficientes de su alteración a fases arcillosas; y el segundo, que estas fases arcillosas participan en la remoción de los metales divalentes por procesos de sorción.

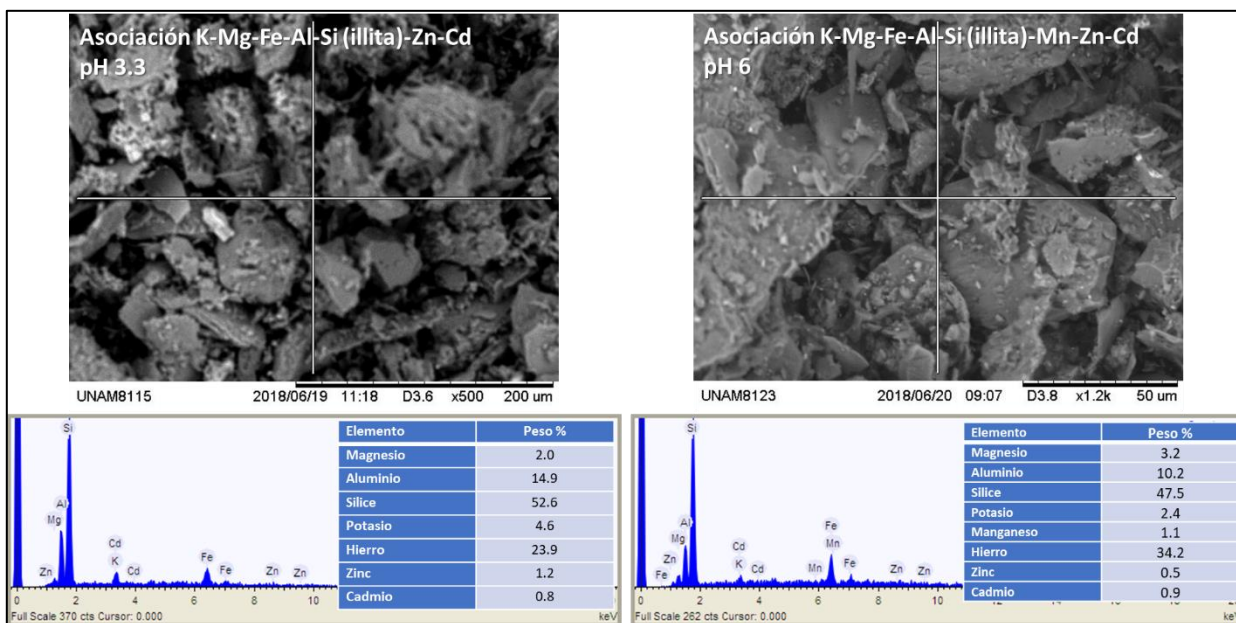


Figura 5.24 Fotomicrografías de MEB-EDS de las arcillas en las pruebas de sorción a pH 3.3 y 6.

6. DISCUSIÓN

6.1 Pertinencia del tratamiento propuesto

6.1.1 Utilidad de las rocas carbonatadas (filita y caliza)

La presencia de estos dos tipos de roca en el ambiente geológico del sitio de estudio permite considerar la factibilidad de un sistema de tratamiento pasivo para el drenaje ácido. Una de ellas, la roca filita gráfita, está asociada al yacimiento mineral, lo que se denomina roca encajonante, por lo que su disponibilidad es inmediata en los lugares de la mina donde se deben de desarrollar obras para extraer el mineral (Alfonso *et al.*, 2011). Cabe aclarar que hay otra roca asociada al yacimiento (encajonante), esquisto de sericita y clorita, la cual no contiene carbonatos pero que también fue evaluada en la primera etapa de esta investigación para determinar su potencial de neutralización por su alto contenido de aluminosilicatos (Goslinga, 2015; Gallardo, 2016). La caliza no está asociada al yacimiento mineral como roca encajonante pero sí se identificó un afloramiento superficial al noreste de la mina (368945 E y 2104897 N), dentro de los límites de la empresa. Su disponibilidad es menor ya que para su aprovechamiento es necesario hacer excavaciones *ex profeso* en el sitio.

En la primera fase experimental con 27 pruebas en matraces, se confirmó la capacidad de ambos tipos de roca para neutralizar el drenaje ácido. A partir de un pH inicial en el agua ácida con una mediana de 2.74 (mínimo 2.58 y máximo 2.82), después de la agitación se alcanzaron valores entre 5.36 y 7.96 (mediana de 6.6). También se confirmó que la roca caliza permite llegar a valores de pH más altos pues se alcanzó una mediana con valor de 6.82 (mínimo 6.12 y máximo 7.96), mientras que con la filita la mediana fue 6.46 (mínimo 5.36 y máximo 7.27) (Apéndice 2).

Las variables considerados en esta experimentación fueron la granulometría de la roca, la relación sólido:líquido (roca:DA) y el tiempo de agitación. El análisis estadístico mediante una prueba Anova, muestra que la relación sólido:líquido es la variable que tiene mayor significancia, de hecho los mejores resultados se obtuvieron con la relación 1:5 que fue la menor. La segunda variable en importancia fue la granulometría de la roca y la tercera el tiempo de agitación (Apéndice 3).

Este análisis fue importante para proponer los parámetros en las siguientes etapas experimentales. Particularmente, conocer que la relación roca:DA es la variable que tiene la mayor significación en el incremento de pH, sirvió para confirmar la pertinencia del sistema prototipo inicialmente conceptualizado en el que esta relación se reduce a 1:0.5. Tener un menor volumen de drenaje ácido por unidad de masa de roca es recomendable, pues en menor tiempo se alcanzan valores de pH cercanos al neutro.

La granulometría de la roca influye también en el resultado, mientras menor es el tamaño de partícula se tiene una mayor superficie de reacción y esto mejora el resultado en la neutralización; sin embargo, se debe considerar que al escalar el sistema de tratamiento, primero a un nivel de pruebas de banco en el laboratorio y posteriormente a pruebas piloto en el sitio, la reducción del tamaño de la roca puede resultar difícil si no se cuenta con el equipo de trituración adecuado. Por esta razón fue

conveniente trabajar con tamaños de partícula más grandes cuando se pasó de las pruebas mediante agitación a las pruebas con celdas de lecho fijo.

En los tratamientos pasivos de drenaje ácido con rocas carbonatadas el principal problema que se presenta cuando el contenido de hierro y aluminio es >1 mg/L (Younger, *et al.* 2002), es la oclusión del sistema por la precipitación de estos elementos como hidróxidos y por la formación de una costra en la superficie de la roca que limita la disolución de la calcita (CaCO_3) y reduce su potencial de neutralización, a lo cual se denomina “pasivación”. Este fenómeno ha sido reportado por diversos autores como Simón *et al.* (2005), Santomartino y Webb (2007), Caraballo *et al.* (2009) y Offeddu *et al.* (2015); incluso los estudios más recientes van enfocados a proponer alternativas para reducir el efecto de los precipitados de hierro, como es el caso de Macías *et al.* (2012), Ayora *et al.* (2013) y Rakotonimaro *et al.* (2016), mismos que se analizarán más adelante en el inciso 6.2 de este capítulo.

Debido a su mayor disponibilidad física en la mina, en esta investigación se propuso el uso de la roca filita en un primer paso de tratamiento para eliminar la totalidad del hierro soluble (Fe^{3+} y Fe^{2+}). El uso de la caliza en un segundo paso, ya con el agua libre de hierro, permite un mejor aprovechamiento del carbonato de calcio contenido en la roca para elevar el pH. Además, el contenido de calcita en la roca filita (371 g de CaCO_3 / kg de roca) es menor comparado con el de la caliza (762 g de CaCO_3 / kg de roca), por lo que resulta conveniente aprovechar la abundancia de la filita para eliminar el hierro y dejar la caliza para completar el tratamiento.

En la segunda fase de experimentos, con la roca filita y una relación 1:5 (roca:DA) en 30 minutos se alcanzaron valores de $\text{pH} > 5$, con una relación 1:10 el tiempo aumentó a 50 y 60 minutos. Se pudo verificar que la filita permite obtener valores de pH suficientes para remover el hierro soluble en un tiempo relativamente corto, dejando así el agua libre de Fe para después utilizar la roca caliza. Estas pruebas confirmaron que es conveniente el uso de la filita en un primer paso de tratamiento.

6.1.2 Eficiencia del tratamiento en dos pasos en pruebas mediante agitación

Neutralización del agua ácida

Las pruebas de neutralización hechas mediante agitación con el arreglo propuesto, primer paso con roca filita y segundo paso con roca caliza, dieron resultados satisfactorios en cuanto al valor de pH alcanzado y a la remoción de los metales traza contenidos en el drenaje ácido.

A partir de las muestras iniciales, DA-6 con pH de 2.3 y DA-P con pH de 2.58 (en promedio 2.44), se logró la neutralización del agua con los tiempos de agitación establecidos. Con la roca filita, después de 3 horas, el pH promedio alcanzado fue de 6.07 con un mínimo de 6.0 y un máximo de 6.16; con la roca caliza, en un tiempo de 24 horas, se aumenta el pH hasta un valor promedio de 8.02 con un mínimo de 7.77 y un máximo de 8.25. El objetivo se cumple, se alcanza con la filita un pH suficiente para remover al hierro y se aprovecha el potencial de la caliza para proporcionar mayor alcalinidad al agua. A continuación, se discute la remoción de los metales traza que representa el otro parámetro en importancia para analizar la eficiencia del tratamiento.

Remoción de los metales presentes en la fase acuosa

En el primer paso de tratamiento el pH obtenido fue superior al esperado y esto se atribuye al tiempo de agitación que fue superior al estimado en la segunda fase de experimentos; sin embargo, se logró el objetivo de eliminar la totalidad de hierro y aluminio contenidos en el agua, las concentraciones iniciales (278 y 46 mg/L en promedio, respectivamente) disminuyeron hasta por debajo de los respectivos límites de detección, 0.01 y 0.08 mg/L. De esta manera quedó libre de hierro el agua para completar el tratamiento con la caliza.

Con el uso del software HSC Chemistry 6.1 se elaboraron diagramas Eh-pH del sistema acuoso para el Fe-S (Figura 6.1). El potencial de óxido reducción que se midió en el agua ácida varía entre 0.58 y 0.62 V (promedio 0.6) y después de la agitación disminuyó a valores entre 0.08 y 0.34 V (promedio 0.21 V)³.

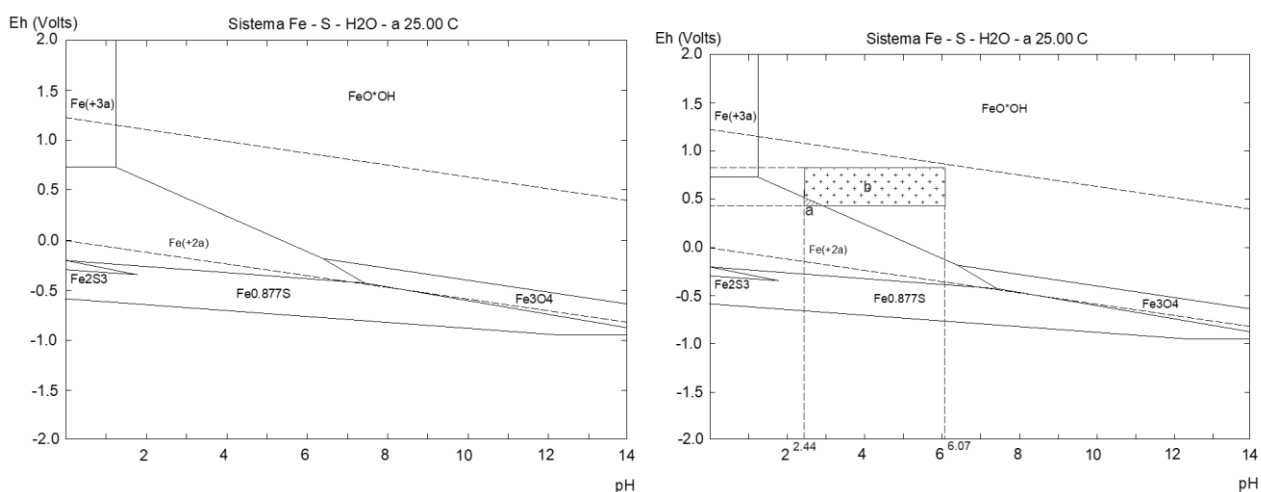


Figura 6.1 Diagrama Eh-pH para el sistema acuoso de Fe en el tratamiento del drenaje ácido en dos pasos.

En el diagrama del Fe se observa que a un pH inicial de 2.44 y Eh de 0.6 V, el sistema se encuentra en la frontera entre el Fe^{2+} soluble y la fase precipitada de FeOOH , pero de acuerdo con los análisis de laboratorio en el agua hay una concentración soluble promedio de 278 mg/L. Al aumentar el pH a un valor promedio de 6.07 y reducir las condiciones oxidantes a un Eh promedio de 0.21 V, la totalidad del hierro se encuentra en la fase sólida FeOOH (goethita). En el lado derecho de la Figura 6.1 se observa una limitada zona achurada “a” que identifica las condiciones para la presencia de Fe^{2+} en forma soluble, mientras que la zona “b” muestra las condiciones para la precipitación del hierro como

³ Para delimitar las zonas achuradas en los diagramas Eh-pH, los valores de Eh obtenidos en el laboratorio se corrigieron sumando 0.222 V. La razón es porque las mediciones se hicieron con un electrodo de Ag/AgCl y el software HSC elabora el diagrama con referencia a un electrodo de hidrógeno.

oxihidróxido. Puede verse con claridad en la zona “b”, que en las condiciones de Eh y pH que se tuvieron en el experimento predomina la precipitación del hierro.

En el caso del aluminio también se construyó el diagrama Eh-pH para el sistema Al-S (Figura 6.2). En la figura del lado derecho se ve que a valores de pH menores a 3.50 el aluminio permanece como Al^{3+} soluble (zona “a” achurada), pero al incrementarse el pH por arriba de este valor inicia su precipitación en forma de hidróxido (zona achurada “b”). En el caso del aluminio se puede señalar que la precipitación depende exclusivamente del valor de pH, no importando la condición oxidante del medio.

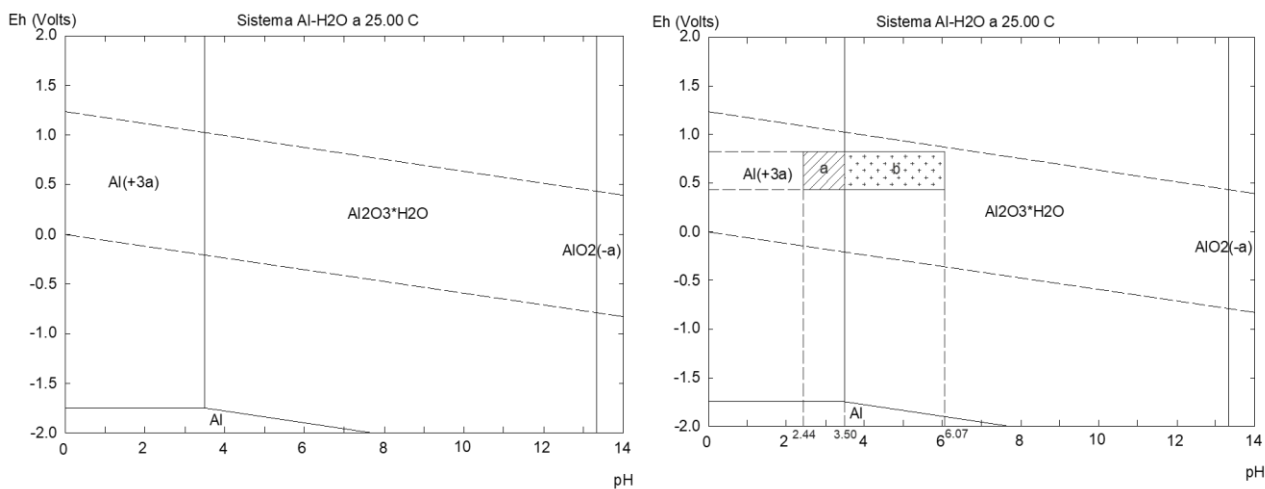


Figura 6.2 Diagrama Eh-pH para el sistema acuoso de Al en el tratamiento del drenaje ácido en dos pasos.

En el tratamiento con la roca filita también destaca la remoción de la totalidad del Cu contenido en el drenaje ácido, de una concentración inicial promedio de 6.4 mg/L a concentraciones inferiores al límite de detección 0.12 mg/L. En este caso se especula que la remoción puede darse por dos mecanismos, uno es por procesos de sorción en los precipitados de hierro y el segundo por precipitación química del cobre. Se utilizó nuevamente el software HSC Chemistry 6.1 para modelar el diagrama Eh-pH del sistema Cu-Fe-S e identificar las posibles fases de Cu (Figura 6.3). En el lado derecho de la Figura 6.3 se muestra al Cu en forma soluble a valores de pH entre 2.44 y 3.55, así como en el intervalo de Eh entre 0.6 y 0.21 V (zona “a” achurada), por lo que se puede suponer que en este espacio la remoción ocurre por un proceso de sorción en los oxihidróxidos de hierro. Cuando el pH es superior a 5.4 (zona “b” achurada) el mecanismo que predomina es la precipitación química del cobre en forma de hidróxido. Sin embargo, en el diagrama se puede observar que si el valor de Eh disminuye por debajo del promedio 0.21 V, en un intervalo de pH entre 3.55 y 5.4, es posible la precipitación del Cu junto con el Fe. Otros mecanismos de remoción de cobre, como la coprecipitación con el hierro y la sorción en arcillas se discutirán más adelante en el inciso 6.3 de este capítulo.

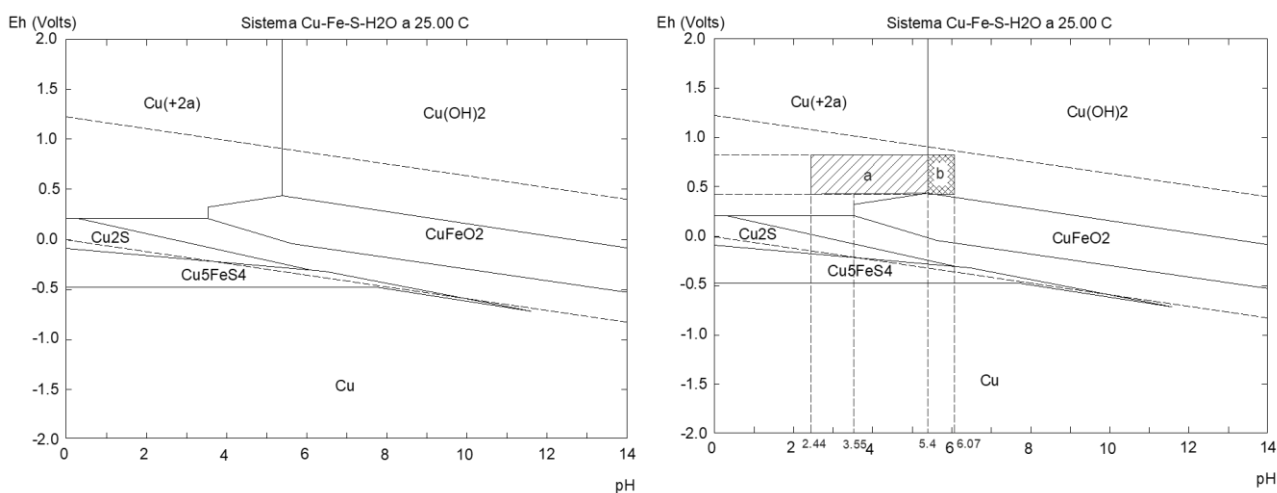


Figura 6.3 Diagrama Eh-pH para el sistema acuoso de Cu-Fe-S en el tratamiento del drenaje ácido en dos pasos.

También en el primer paso de tratamiento con la filita, se alcanzó a remover en promedio un 18.1 % de la concentración inicial de Cd en el agua y un 10.6 % de la de Zn. Sin embargo, es hasta el segundo paso de tratamiento con la roca caliza que para estos dos elementos se obtuvo una remoción en promedio de 100 % de Cd y 98.2 % de Zn. En el caso del Mn su concentración en el agua no presentó cambios en el tratamiento con filita, pero con la roca caliza la remoción obtenida fue 82.5 % de Mn. Nuevamente se utilizó el software HSC Chemistry 6.1 para elaborar los diagramas Eh-pH del Cd, Zn y Mn.

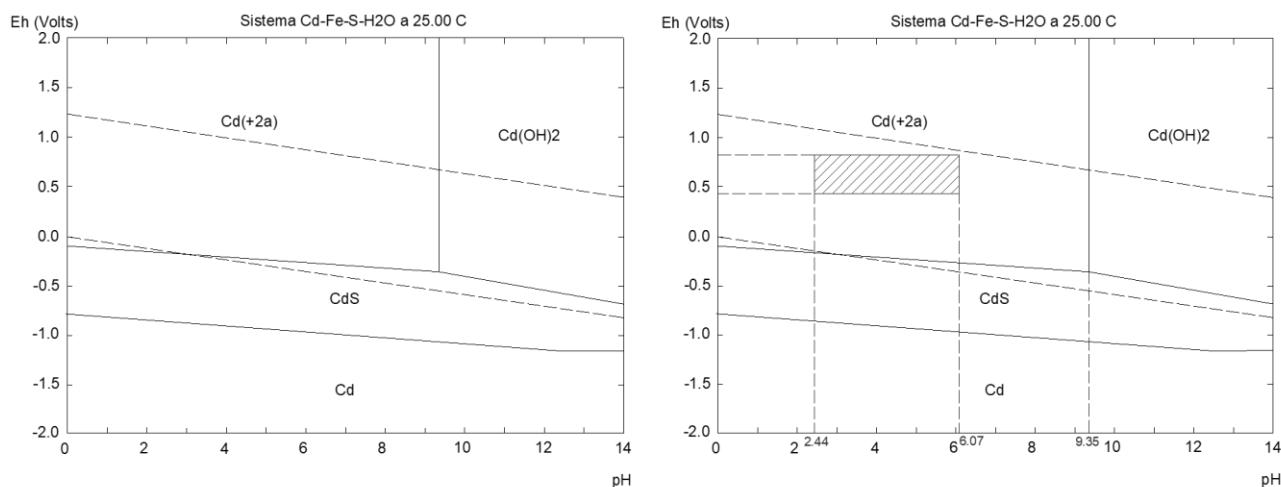


Figura 6.4 Diagrama Eh-pH para el sistema acuoso de Cd en el tratamiento del drenaje ácido en dos pasos.

El diagrama de Eh-pH para el sistema Cd-Fe-S (Figura 6.4), muestra que el Cd debe estar en forma soluble como Cd^{2+} en el intervalo de pH entre 2.44 y 6.07, y entre 0.6 y 0.21 V de Eh (zona achurada

en la figura); esto indica que la remoción de cadmio que se logra en el primer paso de tratamiento está asociada a la sorción del elemento seguramente en los oxihidróxidos de hierro. Incluso en el segundo paso de tratamiento con la caliza donde se alcanza en promedio pH de 8.02, el diagrama indica que la remoción del cadmio sigue siendo por sorción, ya que la precipitación de este elemento como hidróxido sólo ocurre arriba de pH 9.35. En este caso hay que considerar la presencia de aluminosilicatos en la roca caliza que también juegan un papel importante en la remoción de los metales divalentes. Este mecanismo de retención de Cd asociado a los aluminosilicatos se analizará con más detalle en el inciso 6.3 de este capítulo.

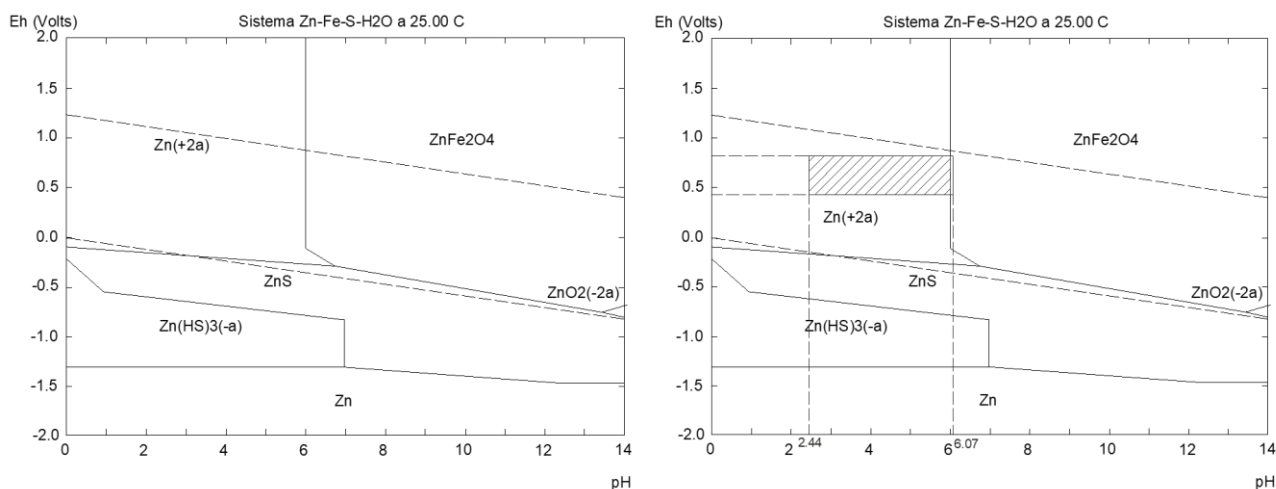


Figura 6.5 Diagrama Eh-pH para el sistema acuoso de Zn en el tratamiento del drenaje ácido en dos pasos.

El diagrama de Eh-pH para el sistema Zn-Fe-S muestra que en los intervalos de pH y Eh obtenidos en el experimento con la roca filita, el zinc se mantiene en forma acuosa como Zn^{2+} hasta un pH de 6, por lo que antes de este valor su remoción se debe a procesos de sorción asociados a los oxihidróxidos de hierro (Figura 6.5). Es posible que en la neutralización con filita, cuando el pH se acerca a 6, parte de la remoción de zinc sea por precipitación química junto con el hierro, en caso de que aún haya hierro soluble en el agua, o bien, en forma de carbonatos, como se reporta en el estudio de Mayes *et al.* (2009) y Miller *et al.* (2011). En el tratamiento con caliza a partir de pH 6.07 y hasta el valor final de 8.02, en el diagrama se observa que el zinc puede precipitar con el hierro, pero dado que el hierro fue eliminado en el primer paso de tratamiento se presume que la precipitación del zinc puede ocurrir en forma de carbonatos como lo señalan Nutall y Younger (2000).

El Mn es el elemento más difícil de remover en el sistema, ya que su precipitación en forma de hidróxidos ocurre a valores de pH superiores a 8 (Younger *et al.*, 2002; Silva *et al.*, 2010; Luan *et al.*, 2012) y en las pruebas de tratamiento el valor promedio alcanzado fue de 8.02 con un máximo de 8.25.

En el diagrama Eh-pH del sistema Mn-Fe-S (Figura 6.6) se puede ver que el Mn se mantiene en forma soluble como Mn^{2+} hasta un pH = 6.73 (zona "a" achurada). La precipitación del Mn en forma de hidróxido puede ocurrir a partir de pH 5.07 (zona "b" achurada); sin embargo, según el diagrama la precipitación puede ser desde un valor de pH de 4.26, seguramente en coprecipitación con el Fe (zona "c" achurada). En el primer paso de tratamiento no se identifica disminución en la concentración de Mn en el agua; sin embargo, la presencia de Mn en los sedimentos de la filita (Tabla 5.10) debe estar asociada a un fenómeno de sorción en los oxihidróxidos de hierro o también a coprecipitación junto con el hierro. En el segundo paso con la roca caliza se alcanzan valores de pH entre 7.77 y 8.25, y la remoción de manganeso del agua va de 74.5 a 90.3 %; siendo estos resultados congruentes con los de Silva *et al.* (2012) quienes reportan una remoción del 99.9 % a pH = 8.5.

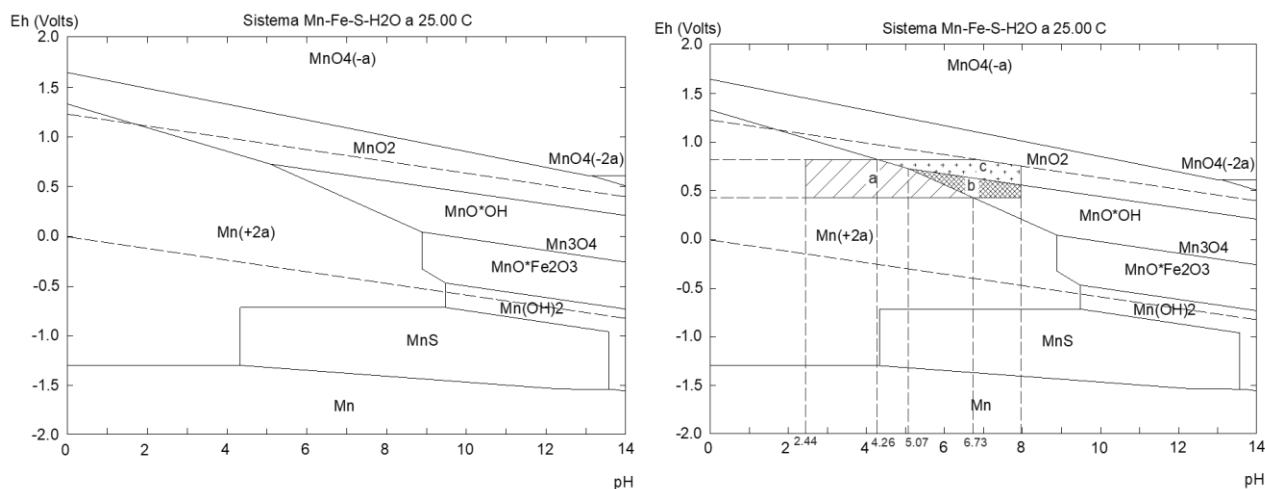


Figura 6.6 Diagrama Eh-pH para el sistema acuoso de Mn en el tratamiento del drenaje ácido en dos pasos.

Metales traza asociados a la formación de fases minerales secundarias

En los sedimentos que se formaron en los dos pasos de tratamiento se identificaron fases minerales secundarias que ayudan a explicar la remoción de los metales traza presentes en el agua. En el tratamiento con roca filita destaca la presencia de hidrosulfatos de hierro como la coquimbita ($Fe^{3+}_2(SO_4)_3 \cdot 9(H_2O)$) y copiapita ($Fe^{2+}Fe^{3+}_4(SO_4)_6(OH)_2 \cdot 20(H_2O)$); de acuerdo con lo señalado por Blowes *et al.* (2005), estos minerales se forman en etapas tempranas de la neutralización a partir de la presencia de Fe^{3+} y Fe^{2+} , así como a la alta concentración de sulfatos en el agua. Sin embargo, aunque no fue identificada en los sedimentos mediante DRX, también es posible la ocurrencia de schwertmannita $Fe_8O_8(OH)_6SO_4$, fase poco cristalina que se forma, de acuerdo con el estudio de Bigham *et al.* (1996), en un intervalo de pH entre 2.8 y 4.5.

La inestabilidad de los hidroxisulfatos de hierro como la schwertmannita, como lo indica también el estudio de Bigham *et al.* (1996), puede explicar la presencia de goethita (Fe^{3+}OOH) en los sedimentos formados con la filita (Figura 5.4), aunque esta fase está en menor proporción comparada con los hidroxisulfatos.

La identificación de estas especies de hierro ayuda a explicar la remoción de Cu^{2+} , Cd^{2+} y Zn^{2+} del agua, mismos que están presentes en los sedimentos formados con la filita (Tabla 5.10). El cobre como se mencionó con la ayuda de los diagramas Eh-pH (Figura 6.3), en un intervalo de pH entre 2.44 y 3.55 puede estar sorbido en los hidroxisulfatos de hierro, pero a $\text{pH} > 3.55$ podría precipitar junto con el hierro. El Cd y Zn en los sedimentos de la filita (Tabla 5.10) se deben a un proceso de sorción en los hidroxisulfatos de hierro, pues como lo muestran los diagramas Eh-pH (Figuras 6.4 y 6.5), a $\text{pH} < 6$ estos elementos se deberían mantener en fase acuosa. Incluso la presencia de Mn en los sedimentos de filita (Tabla 5.10) también es un indicador de que hay sorción de este elemento, ya que a valores de $\text{pH} < 6.73$ debe permanecer en fase acuosa según se indica en el diagrama de la Figura 6.6.

Pese a las evidencias obtenidas en esta parte de la experimentación sobre la remoción de los metales divalentes mediante mecanismos de sorción en hidroxisulfatos de hierro, aún falta discutir la posible ocurrencia de un proceso de coprecipitación de estos mismos elementos junto con la formación de los hidroxisulfatos de hierro, lo cual será analizado en el inciso 6.3.

En los sedimentos formados en ambos pasos de tratamiento también se identificaron filosilicatos de hierro, magnesio y potasio como clinocloro ($(\text{MgFe}^{2+})_5\text{Al}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$), chamosita ($(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg}, \text{Fe}^{3+})_5\text{Al}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{O})_8$), muscovita ($\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{F})_2$) y mica alterada tipo illita ($\text{K}(\text{H}_3\text{O})(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})$) (Figuras 5.4 y 5.5).

La presencia de estas fases arcillosas es relevante, ya que también contribuyen a la remoción de los metales divalentes (Cd, Zn y Mn) por procesos de sorción. El pH del potencial de carga zero (PCZ) de los minerales arcillosos generalmente es bajo y al tener carga negativa en su superficie, a partir de ese valor de pH, adquieren la capacidad de atraer cationes y retenerlos por sorción. Por ejemplo, Langmuir (1997) menciona un pH desde ≤ 2 y hasta 3 para el PCZ de la montmorillonita, de ≤ 2 hasta 4.6 para la kaolinita y de 6.6 para muscovita. Por su parte, en la publicación de Kolsmulski (2009) se reportan los siguientes valores de pH para PCZ de minerales arcillosos: biotita < 2 , clinocloro 4, illita (en su forma K) 4.4 a 5.6, muscovita 5.8, kaolinita < 3 hasta 4.5 y vermiculita 9.3. Dado el valor de pH que se alcanza desde el primer paso de tratamiento (6.07 promedio), las fases minerales arcillosas formadas en la neutralización también deben contribuir a la retención de los metales divalentes contenidos en el agua.

La mayor concentración de Cd, Zn y Mn en los sedimentos de la caliza, en comparación con las concentraciones en los sedimentos de la filita (Tabla 5.10), permite considerar que la sorción en las arcillas es un mecanismo muy importante de remoción en el segundo paso de tratamiento.

6.2 Eficiencia del sistema prototipo

6.2.1 Adaptabilidad para su uso en las minas

El trabajo de investigación tuvo como origen ofrecer una posible solución a una problemática que con frecuencia se presenta en las minas cuando hay presencia de agua en su interior y ésta entra en contacto con las zonas mineralizadas que contienen sulfuros y forma drenaje ácido.

El sistema de tratamiento se conceptualizó para que pueda ser adaptado a las condiciones que se tienen dentro de la mina en las obras por donde circula el agua que ha tenido contacto con las zonas mineralizadas.

El sistema prototipo propuesto se diseñó considerando las características de las obras mineras, particularmente su ubicación respecto a los sitios donde se genera el drenaje ácido, sus dimensiones y su longitud. La Figura 6.7 muestra un plano en planta donde se muestra la ubicación de las obras y el recorrido que hace el agua dentro de la mina para conducirla a un sitio donde pueda instalarse el sistema de tratamiento. El agua ácida se genera principalmente en las obras donde se extrae el mineral y que se conocen como “rebajes”. De los rebajes el agua escurre por gravedad hacia una obra principal inclinada, llamada rampa, y se conduce a través de esta obra por una canal en el piso llamado “acequia”. A partir de la rampa principal, el agua se dirige a una obra auxiliar conocida como “crucero” en donde se puede instalar el sistema de tratamiento.

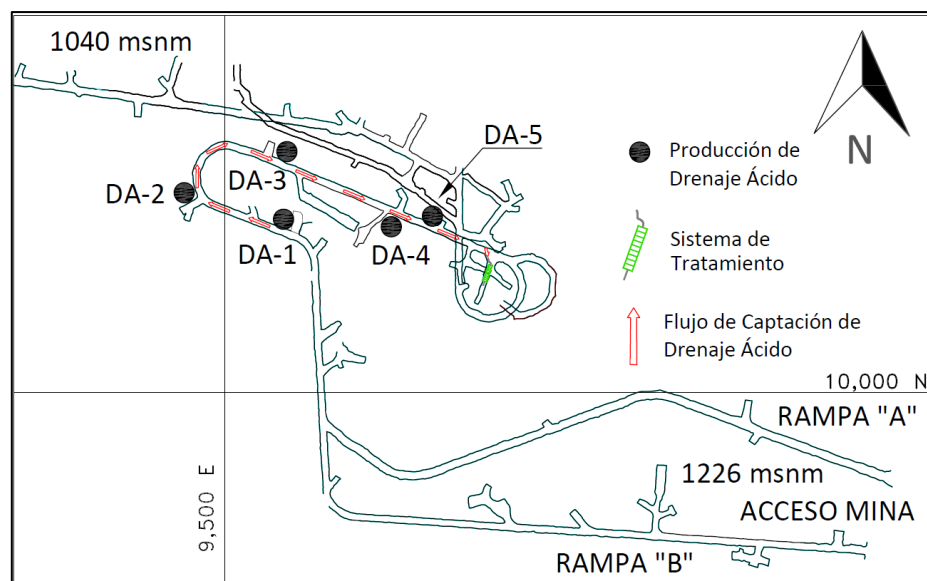


Figura 6.7 Plano en planta que muestra la conducción del agua desde los sitios en donde se genera hasta el crucero donde es posible instalar un sistema de tratamiento.

En el trabajo realizado por García (2016) se hace un análisis completo de los sitios donde se genera el mayor volumen de agua ácida y se ubican tres sitios donde es posible la instalación de un sistema

de tratamiento. Además, en este trabajo se discuten las adecuaciones que habría que realizar en los sitios y las condiciones generales para la operación de los sistemas. El primero de estos sitios corresponde al ejemplificado en la Figura 6.7 y es el propuesto para realizar una prueba piloto. El diseño preliminar para la celda instalada en este sitio se propone en el trabajo de García (2016) y se muestra en la Figura 6.8.

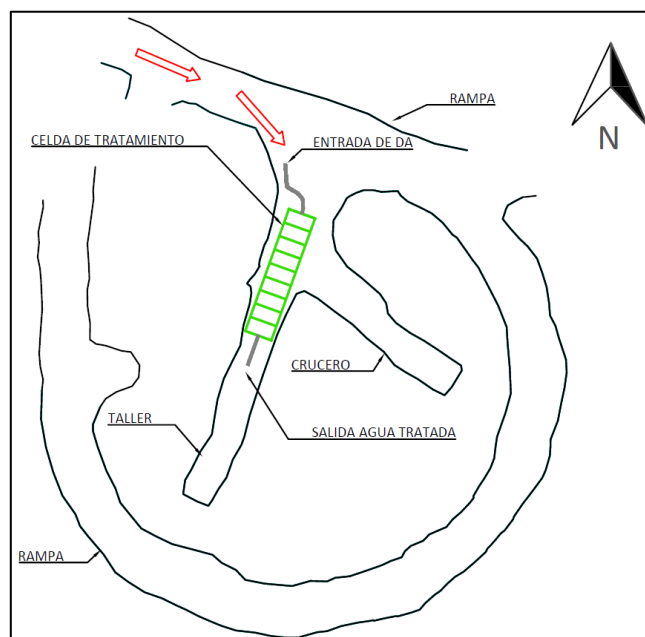


Figura 6.8 Ubicación del sistema de tratamiento dentro del cruceo Taller (fuente: García, 2016).

A partir de las dimensiones de la celda prototipo utilizada en el laboratorio, en la mina las dimensiones reales serían de 2 m de ancho, por 1.5 m de altura y longitud de 14 m. Asegurando un tiempo mínimo de residencia del agua dentro del sistema de 35 horas.

6.2.2 Eficiencia del tratamiento con el prototipo

Como se ha mencionado anteriormente, la eficiencia del sistema prototipo se mide con respecto a dos parámetros principales: el valor de pH alcanzado en la neutralización y el porcentaje de remoción de la concentración de los cationes metálicos en el agua. En las pruebas realizadas mediante agitación por lotes, el sistema propuesto probó su eficiencia en cuanto al pH alcanzado y a los porcentajes de remoción obtenidos para Al, Fe, Cu, Cd, Zn y Mn.

El tratamiento propuesto en las pruebas mediante agitación se replicó en el sistema prototipo. En la celda construida con cuatro módulos, el primero de ellos fue empacado con roca filita y los tres restantes con caliza. El flujo de agua fue continuo y se hizo pasar primero a través de la roca filita para

remover la mayor concentración de hierro por precipitación y posteriormente con la roca caliza para elevar el pH del agua libre de hierro.

Prueba con un solo lote

Los resultados fueron alentadores, pero no totalmente satisfactorios. Al hacer el tratamiento de un solo lote, el tiempo de contacto del agua ácida con la roca filita fue de 6.7 horas y se llegó a un pH de 4.86, y la remoción de los iones metálicos fue de 85.6 % para Al, 61.9 % para Fe y 44.8 % para Cu. En esta prueba se puede ver la necesidad de lograr valores de $\text{pH} > 5$ para tener una remoción completa, principalmente de hierro y aluminio. Como se constató en las pruebas mediante agitación, la precipitación del Fe^{3+} tiene una influencia directa en la remoción del Cu^{2+} , como se muestra en la Figura 6.3, al bajar el Eh a valores de 0.21 V el cobre puede precipitar junto con el hierro a un pH entre 3.55 y 5.4; en la prueba el Eh en el módulo M1 es de 0.15 V, suficiente para permitir la precipitación del cobre.

En la segunda etapa del tratamiento con la roca caliza en los módulos M2, M3 y M4, el pH subió de 4.86 a 6.12, y el potencial de óxido-reducción bajó de 0.15 V a -0.008 V. En estas condiciones finales de pH y Eh, se obtuvo la remoción del 100 % de Al, Fe y Cu por precipitación. De acuerdo con los diagramas Eh-pH que se elaboraron, la eliminación del Cd^{2+} , Zn^{2+} y Mn^{2+} , debe ser principalmente por procesos de sorción tanto en oxihidróxidos de hierro como en arcillas, dado que no se tienen las condiciones para que precipiten. En la prueba con un solo lote al final del tratamiento con la caliza, solamente se logró un 70.8 % de remoción de Cd y 24.4 % de Zn; como los fenómenos de sorción son dependientes en gran medida del pH (Appelo y Postma 2005; Younger *et al.*, 2002) en este caso el resultado obtenido no fue suficiente para tener una mayor retención de estos elementos en los sedimentos formados, como sí ocurrió en las pruebas mediante agitación en las que se alcanzaron valores de pH entre 7.77 y 8.25.

Particularmente, la concentración de Mn en el agua aumentó en un 55.9 %, al igual como sucedió en las pruebas mediante agitación (13.2 %). En la composición química de las rocas se determinó la concentración de Mn (Tabla 5.5) y este elemento puede estar contenido en algún mineral del grupo de la clorita que no se pudo identificar con claridad en la DRX; sin embargo, en la composición de los minerales del grupo de la clorita pueden estar como cationes el Mg, Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn y Al, de acuerdo con la fórmula general $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mn}, \text{Al})_{12}(\text{Al}, \text{Si})_8\text{O}_{20}(\text{OH})_{16}$ propuesta por Langmuir (1997). Del grupo de la clorita el mineral pennantita $(\text{Mn}_5\text{Al})(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ contiene hasta un 38 % de Mn y es, junto con el clinocloro y la chamosita, el mineral más común del grupo de la clorita. Entonces, si se considera que es posible la presencia de pennantita en la roca filita, aunque no se haya identificado específicamente, esto explicaría la liberación del Mn y el aumento de la concentración en el agua al inicio del tratamiento.

Prueba continua con 4 lotes

En la segunda prueba en la que se trataron 4 lotes continuos de drenaje ácido se pudo observar y analizar el efecto que tiene en la eficiencia del tratamiento la acumulación de sedimentos dentro del prototipo.

En el primer lote L1 se obtiene el mejor resultado de $\text{pH} = 6.22$, en los lotes siguientes comienza un decaimiento gradual en el valor de este parámetro (Figura 5.7), hasta que en el último lote L4 el pH en la descarga final de la celda fue de 4.68. Este fenómeno se debe a la acumulación de los sedimentos dentro de la celda que limita la interacción del agua con la roca y por tanto la disolución de la calcita y la generación del ion bicarbonato (HCO_3^-) que es el responsable de la neutralización. En la Figura 6.9 se puede observar cómo en los módulos M2 y M3 hay una importante acumulación de sedimentos en la parte inferior, incluso hay presencia de éstos en el módulo final M4 los cuales se han transportado con el agua por arrastre.

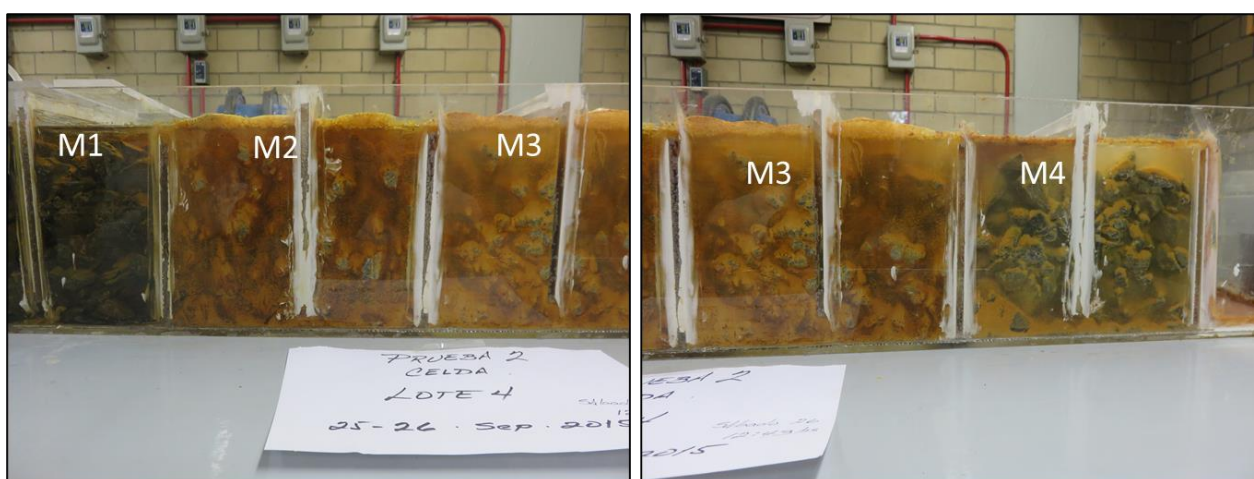
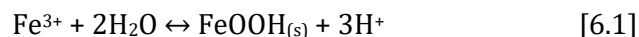


Figura 6.9 Acumulación de sedimentos en el sistema prototipo durante la prueba continua con cuatro lotes de drenaje ácido.

La acumulación de los sedimentos y su transporte por arrastre a lo largo de la celda tiene otra implicación importante. Los precipitados de hierro, hidroxisulfatos (coquimbita) y oxihidróxidos (goethita), se comienzan a formar al inicio del tratamiento en el módulo M1 con la roca filita, conforme aumenta el pH estos minerales secundarios retienen por sorción parte de los cationes divalentes. Al perder el sistema capacidad de neutralización, hay disminución de pH en el agua y esta variación pueden ocasionar que la reacción de hidrólisis del hierro [6.1] se mueva en sentido contrario y permita la liberación del Fe^{3+} en forma acuosa y también de los cationes retenidos por sorción (Younger *et al.*, 2002; Lottermoser, 2007). La coquimbita y copiapita son minerales más solubles que otros hidroxisulfatos de hierro como la jarosita o la schwertmannita (Bigam y Nordstrom, 2000), por lo que pueden disolverse y liberar los metales retenidos cuando hay cambios en el pH .



El efecto de la acumulación de sedimentos también se observa en la remoción de los iones metálicos contenidos en el agua. El mayor porcentaje de remoción en general se obtiene en el primer lote L1, y disminuyen de manera gradual conforme se va avanzando en el tratamiento, de tal forma que en el lote L4 la remoción es significativamente menor comparada con L1 (Tabla 6.1).

Tabla 6.1 Decaimiento del porcentaje de remoción de metales traza en el agua durante el tratamiento continuo de cuatro lotes.

Lote	% de Remoción					
	Al	Cd	Cu	Fe	Mn	Zn
L1	100.0	52.1	99.7	100.0	-58.3	8.8
L2	99.2	1.4	74.7	71.1	-40.3	-2.9
L3	97.9	-2.5	47.4	62.3	-23.8	-5.2
L4	77.3	0.3	17.3	68.0	-23.6	-3.6

La reducción en el porcentaje de remoción definitivamente está asociada al decaimiento del pH final obtenido en cada lote de tratamiento. Este efecto se puede ver claramente en los casos del Al que reduce de 100 % en L1 a 77.3 % en L4, Fe de 100 % a 68 %, Cu de 99.7 % a 17.3 % y Cd de 52.1 % a 0.3 %. Pero en el caso del Zn se observa que hay una discreta remoción de 8 % en L1 y posteriormente los porcentajes comienzan a ser negativos, es decir, aumenta la concentración de Zn en el agua (Tabla 6.1); esto ocurre porque al disminuir gradualmente el pH en el agua hay una disolución de los oxihidróxidos de hierro previamente formados y la liberación del Zn retenido por sorción en los primeros lotes tratados. También es posible que con la disminución del pH ocurran fenómenos de desorción tanto en los oxihidróxidos de hierro como en las fases arcillosas, y esto se justifica por la alta concentración de Zn que hay en los sedimentos de cada módulo y que se reporta en la Tabla 5.21.

El caso del Mn es muy interesante; al igual que en la prueba con un solo lote, en L1 aumenta la concentración en el agua en un 58.3 %. Sin embargo, en los lotes L2, L3 y L4 la concentración de Mn en el agua disminuye gradualmente (Tabla 5.16) y en la Tabla 6.1 se refleja en un porcentaje de remoción (negativo) cada vez menor. Esto se explica porque al aumentar la cantidad de sedimentos acumulados dentro de la celda se cuenta con una mayor superficie disponible para la sorción del Mn en los oxihidróxidos de hierro y en las fases arcillosas, esto se confirma al observar el aumento en la concentración de Mn en los sedimentos acumulados en cada módulo de la Tabla 5.21.

Análisis de la eficiencia del sistema

Con las pruebas realizadas se concluye de manera general que con el sistema prototipo se logra la neutralización del agua ácida y hay una remoción significativa de los metales traza contenidos en el agua. Sin embargo, se identificaron dos aspectos que influyen de manera importante en la eficiencia del sistema: el tiempo de permanencia del agua en contacto con la roca y la acumulación de sedimentos.

El tiempo de residencia de 29 horas para el tratamiento de un lote de 12.8 L solamente permitió alcanzar un pH máximo de 6.22 (lote L1 de la segunda prueba). Este resultado sugiere que es necesario un mayor tiempo de contacto entre el agua y la roca. Por esta razón se decidió hacer modificaciones en el prototipo para aumentar dos módulos de tratamiento más y extender el tiempo de residencia a un mínimo de 35 horas de acuerdo con los cálculos realizados.

En la prueba continua de cuatro lotes se identificaron varios efectos que tienen los sedimentos en la eficiencia del tratamiento:

- La acumulación de sedimentos en el fondo de cada módulo limita el libre flujo del agua a través del sistema y en cierta medida se inhibe la disolución de la calcita contenida en la roca.
- Las partículas más finas se transportan por arrastre junto con el agua y llegan a los módulos empacados con caliza, lo cual también limita la disolución de la calcita, que es más abundante en esta roca.
- Un efecto positivo que tiene el transporte de las partículas finas a lo largo de la celda es que participan en la remoción de los cationes divalentes por sorción conforme aumenta el pH. La permanencia de los sedimentos dentro del sistema implica un aumento en la superficie disponible de oxihidróxidos de hierro y de arcillas para la sorción de los metales divalentes.
- Cuando el pH del agua empieza a disminuir porque hay menor disolución de la calcita, se produce la liberación de una parte de los cationes que previamente se habían retenido por sorción; este fenómeno se atribuye a la disolución de los oxihidróxidos de hierro (como se muestra en la reacción 6.1) y a un proceso de desorción.

El análisis de los efectos observados sugiere la conveniencia de eliminar los sedimentos al final de la primera etapa de tratamiento con la roca filita, cuando se ha removido la mayor concentración de Fe del agua. La adaptación de un filtro en el prototipo modificado precisamente tuvo como objetivo valorar el efecto que tiene, en la eficiencia del tratamiento, la eliminación de los sedimentos al final del tratamiento con la filita.

6.2.3 Eficiencia del prototipo modificado

El uso del filtro en el prototipo modificado tuvo el efecto esperado respecto a retener la mayor cantidad de sedimentos en los dos primeros módulos empacados con la filita. En la Figura 6.10 se muestra el momento en que termina el tratamiento de lote L1 con el prototipo modificado. Se observa

la acumulación de los sedimentos en los módulos M1 y M2, posteriormente es apreciable la clarificación del agua en los módulos M3, M4, M5 y M6.

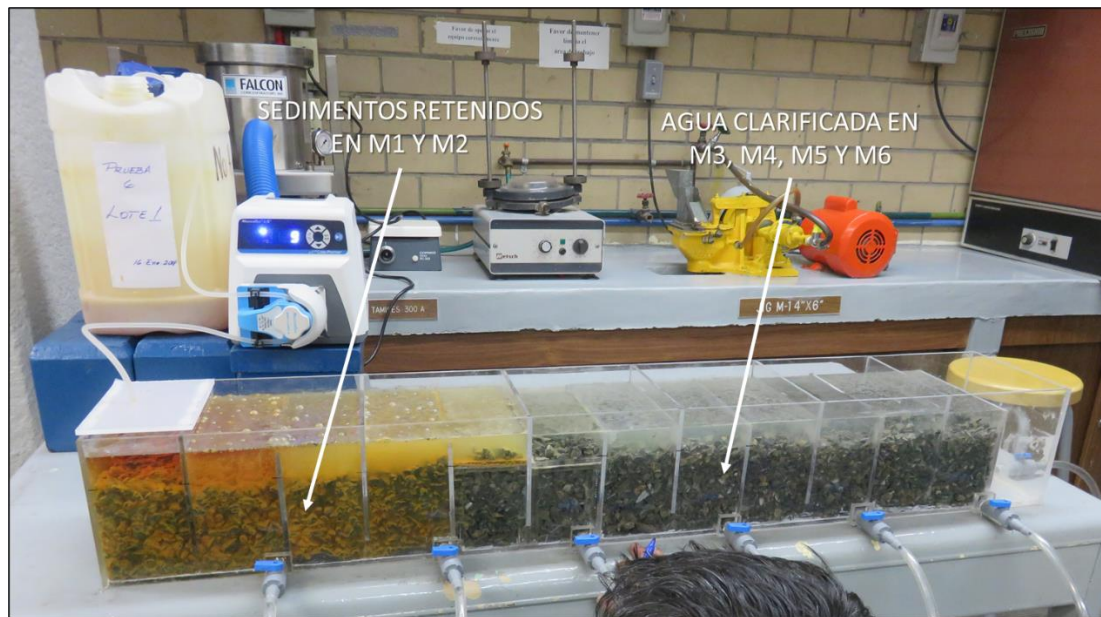


Figura 6.10 Terminación del tratamiento del lote L1 con el sistema prototipo modificado.

Se aprecia en la Figura 6.10 el efecto de los filtros y la retención de los sedimentos en los dos primeros módulos. A partir del módulo M3 el agua se clarifica y tiene una mejor interacción del agua con la roca caliza, además se aprecia que es mejor la calidad del agua al final del tratamiento (Figura 6.11).

El aumento en la longitud de la celda también permitió aumentar el tiempo de residencia del agua dentro del sistema, pasó de 29 horas con el prototipo inicial a 42 horas con el prototipo modificado. Sin embargo, este incremento de 45 % en el tiempo de residencia no fue suficiente para elevar de manera considerable el pH final del agua, en comparación con lo obtenido en el prototipo inicial; el pH final en esta prueba sólo aumentó a 6.5, siendo que con el prototipo inicial se había logrado 6.12. También es importante resaltar que el pH de 3.97 al que se llega en la primera parte del tratamiento con la filita, resultó menor que en la prueba 1 en la que el pH fue de 4.86 (Tabla 6.2); esta diferencia se atribuye a una posible diferencia en la calidad de la roca (capacidad de neutralización), ya que se utilizó un nuevo lote de roca y el tiempo de residencia del agua en cada módulo fue prácticamente el mismo en ambas pruebas.

Este resultado en el pH, junto con los anteriormente obtenidos, hace suponer que quizá no se puedan lograr valores de pH cercanos a 7 con el sistema prototipo propuesto; aunque se podría experimentar incorporando más módulos a la celda. Lo que queda de manifiesto es que la calidad del agua que se puede obtener con el sistema, en cuanto al pH, es satisfactoria tomando como referencia las normas

oficiales mexicanas NOM antes citadas: NOM-001-SEMARNAT-1996 (Semarnat, 1997) y NOM-127-SSA1-1994 (SSA, 2000).

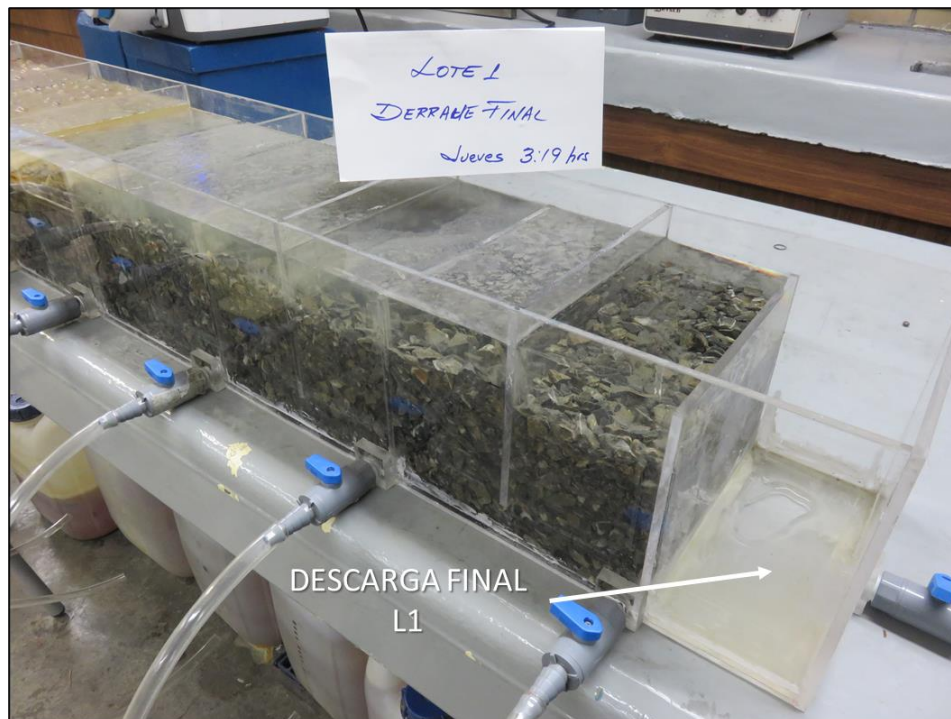


Figura 6.11 Descarga final y toma de muestra en el tratamiento del lote L1 con el prototipo modificado.

En cuanto a la eficiencia del tratamiento respecto a la remoción de los metales traza, también se obtuvo una mejora significativa en comparación con los resultados del prototipo inicial. En la Tabla 6.2 se muestra un cuadro comparativo entre ambas pruebas.

Tabla 6.2 Porcentajes de remoción de metales traza en el agua. Prueba 1 en el prototipo inicial y lote L1 en el prototipo modificado.

Elemento	pH y % Remoción de metales en el Agua					
	Prototipo Inicial			Prototipo Modificado		
	Filita	Caliza	Total	Filita	Caliza	Total
pH	4.86	6.12		3.97	6.5	
Al	85.6	14.4	100	48.3	51.6	99.9
Fe	62	38	100	93.3	6.7	100
Cu	44.8	55.2	100	6.3	93.5	99.7
Cd	12.9	57.9	70.8	44.1	55.9	100
Zn	3.3	21.2	24.5	6.6	93.4	100
Mn	5.8	-161.7	-155.9	-36.9	135.1	98.1

En ambas pruebas hay aspectos importantes por destacar. Pese a que en la prueba inicial el pH logrado con la filita fue mayor que con el prototipo modificado, el porcentaje de remoción de Fe en este último fue más alto y se cumple de mejor manera el objetivo de eliminar la mayor concentración de hierro en el primer paso de tratamiento. Se observa también en el prototipo modificado que la eliminación del mayor porcentaje de hierro con la filita y la retención de los sedimentos con el filtro tiene un efecto positivo en la capacidad de neutralización de la roca caliza, pues al final del tratamiento se alcanza un pH superior a la primera prueba.

En la primera prueba el transporte de los sedimentos a lo largo de la celda limita la disolución de la calcita contenida en la caliza; en la Figura 6.12 se muestra que los sedimentos de hierro arrastrados por el agua envuelven la superficie de la roca caliza en los módulos M2 y M3. Este fenómeno influye en la interacción del agua con la roca y provoca que sea menor la disolución de calcita.



Figura 6.12 Recubrimiento de la roca caliza con los sedimentos de hierro en los módulos M2 y M3 durante la prueba 1 con el prototipo inicial.

Por el contrario, en la prueba con el prototipo modificado el filtro retiene a los sedimentos en los dos primeros módulos y el agua clarificada pasa a la roca caliza teniendo una mejor interacción. En la Figura 6.13 se puede observar la limpieza de la roca caliza en el módulo M3, después del filtro, y en los módulos finales del sistema. Esto sin duda mejora la disolución de la calcita y por ello pudo obtenerse un pH de 6.5 al final del tratamiento. Cabe aclarar que las partículas finas como las arcillas pasan a través del filtro y el beneficio que se puede tener por ello es la retención de iones metálicos por sorción.

En el prototipo modificado, la segunda etapa de tratamiento con la roca caliza es la que reporta los mayores porcentajes de remoción de los cationes divalentes Cu (93.5 %), Cd (55.9 %), Zn (93.4 %) y Mn (135.1 %) (Tabla 6.2). Estos buenos resultados se asocian con dos procesos geoquímicos, primero con la precipitación del Fe soluble que pasa al tratamiento con la caliza (6.7 %) y, segundo, con la

sorción en los precipitados de hierro y en las arcillas que pasan a través del filtro o que se forman con la caliza.



Figura 6.13 Calidad de la roca caliza después del filtro colocado en el módulo M3 del prototipo modificado.

Para el cobre, una parte de la remoción debe ser por coprecipitación junto con el hierro como ya se explicó con anterioridad, pero también puede removerse por sorción una vez que se forman hidrosulfatos de hierro. El cadmio y zinc disminuyen su concentración en el agua principalmente por sorción, tanto en las partículas finas de hierro precipitado como en las arcillas que fluyen en el agua, conforme aumenta el pH hay mayor sorción. Al final del tratamiento prácticamente se logra la completa remoción de Al, Fe, Cu, Cd y Zn.

Para el Mn en ambas pruebas se observa que hay procesos de disolución de la roca que aporta manganeso al agua aumentando la concentración, como ya se explicó en el inciso 6.2.2; sin embargo, en la prueba con el prototipo modificado se logra con la caliza un alto porcentaje de remoción de 98.1 % y esto permite considerar que al evitar el transporte de los sedimentos formados en los módulos M1 y M2, se favorece la sorción del manganeso en las partículas finas de hierro que precipitan después del filtro (6.7 %) y en las partículas finas de arcilla.

Otro aspecto importante por analizar respecto al transporte de sedimentos dentro de la celda es la liberación de cationes divalentes, previamente retenidos, al haber variaciones de pH. En el prototipo inicial, desde el primer módulo con la filita ya ocurren procesos de retención de Cu, Cd, Zn y Mn en los sedimentos (coprecipitación y/o sorción), como se puede ver en la Tabla 5.19; al moverse los sedimentos a lo largo de la celda, ocurre la liberación de los cationes antes retenidos al haber variaciones de pH, ya sea por proceso de disolución de los oxihidróxidos de hierro o bien por desorción. Esto puede observarse en el tratamiento continuo de la prueba 2 con el prototipo inicial, en la que los sedimentos acumulados en las primeras pruebas liberan metales ya retenidos cuando disminuye el pH y aumenta su concentración en el agua (Tabla 5.16 y Figura 5.11). En el prototipo

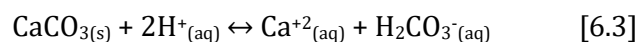
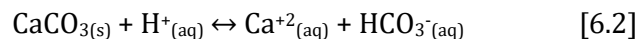
modificado, al no haber transporte de los sedimentos después del segundo módulo, no se aprecia este fenómeno de liberación de metales que aumenta las concentraciones en el agua, incluso en el caso del manganeso solo hay un incremento ligero en la descarga del módulo M2 y posteriormente la concentración en el agua disminuye gradualmente (Tabla 5.22), hasta alcanzarse una remoción al final de 98.1 %.

Finalmente, con la prueba del prototipo modificado, se puede concluir que la eliminación de los sedimentos después de la primera etapa con la roca filita, aumenta la eficiencia de tratamiento en cuanto al nivel de pH alcanzado y al porcentaje de remoción de los metales traza.

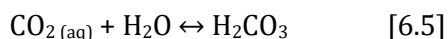
6.3 Ocurrencia de procesos geoquímicos en el tratamiento

6.3.1 Neutralización por la disolución de los carbonatos

La investigación de este proyecto se basó en el uso de dos tipos de roca con importante contenido del mineral calcita (CaCO_3), cuya capacidad para neutralizar la acidez del agua ha sido ampliamente investigada y documentada. La interacción de la calcita con un medio ácido o fuertemente ácido se representa mediante las reacciones [6.2] y [6.3], respectivamente (Langmuir, 1997; Blowes *et al.*, 2005; Appelo y Postma, 2005).



La reacción de disolución de la calcita libera al ion calcio en forma acuosa y produce el ion bicarbonato (HCO_3^-) que aumenta la alcalinidad en el agua. En condiciones fuertemente ácidas, se produce ácido carbónico (H_2CO_3) (Evangelou, 1995; Younger *et al.*, 2002; Appelo y Postma, 2005), que al ser un ácido débil su disociación en agua no es completa [6.4].



El equilibrio de la reacción [6.5] recae en la parte izquierda ya que el $\text{CO}_2_{(aq)}$ es más abundante y la concentración de H_2CO_3 puede ser insignificante. De hecho, Appelo y Postma (2005) mencionan que el ácido carbónico de la reacción [6.5] debe ser identificado con un asterisco (H_2CO_3^*), ya que

corresponde a la suma de $\text{CO}_2(\text{aq})$ y H_2CO_3 , e incluso, señalan que el $\text{CO}_2(\text{aq})$ a 25 °C es 600 veces más abundante que el H_2CO_3 .

En la reacción de disociación [6.4] el valor $-\log K=6.35^4$ (Younger *et al.*, 2002), refiere el pH al cual es igual la concentración entre el H_2CO_3 y el HCO_3^- ; por debajo de pH 6.35 es mayor la concentración de H_2CO_3 y a $\text{pH}>6.35$ es mayor la concentración de HCO_3^- .

En las pruebas realizadas con el sistema propuesto el pH inicial del drenaje ácido fue en promedio de 2.89 y al final de la neutralización se alcanzó un pH promedio de 6.31; es decir que durante el tratamiento predominó la concentración del H_2CO_3 y en este intervalo el pH es sensible a los cambios en la alcalinidad según lo indicado por Younger *et al.* (2002).

El incremento de pH ocurre por la disminución en la concentración de iones H^+ (recordando que el $\text{pH}=-\log[\text{H}^+]$). Conforme la reacción [6.2] la disolución de la calcita consume iones H^+ y genera alcalinidad mediante iones HCO_3^- ; a valores de $\text{pH} < 6.2$ predomina el ácido carbónico que tiene un papel amortiguador a cambios de pH, ya que la protonación del bicarbonato [6.4] consume los iones H^+ contenidos en el agua ácida (Younger *et al.*, 2002). Esta secuencia entre la disolución de la calcita y la protonación del bicarbonato permite el consumo de iones H^+ y por tanto el incremento del pH.

En el sistema de tratamiento que se propone, el pH inicial del drenaje ácido indica la concentración inicial de iones H^+ en el agua. Al entrar en contacto con la roca filita, desde el primer módulo, comienza la disolución de la calcita y por tanto el consumo de H^+ , y esto se refleja en el aumento del pH al derramar el agua del módulo M1, en la prueba 1 con el prototipo inicial el pH aumentó de 2.96 a 4.86 (Tabla 5.12).

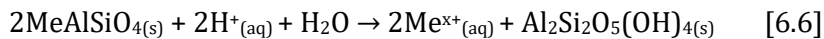
6.3.2 Neutralización por la alteración de aluminosilicatos

Diversas evidencias se obtuvieron de la alteración de los aluminosilicatos presentes en la roca, la cual contribuye también al consumo de iones H^+ del drenaje ácido. Autores como Langmuir (1997), Faure (1998) y Lottermoser (2007), mencionan que la alteración (intemperismo) de los aluminosilicatos en medio ácido producen dos tipos de reacciones; una de ellas la llaman “congruente” porque implica la completa disolución de los minerales y se producen sólo compuestos solubles; la otra la denominan “incongruente” debido a que los aluminosilicatos se alteran y forman una fase mineral secundaria, esta última es la más común en ambientes naturales.

En la reacción general de intemperismo incongruente [6.6] que propone Lottermoser (2007), se muestra la fase mineral existente, representada como $2\text{MeAlSiO}_{4(\text{s})}$, y el consumo de iones H^+ que promueve la disolución parcial del silicato; como productos de la reacción se tiene el catión en forma acuosa ($\text{Me}^{\text{x}+}$) y una fase mineral secundaria, representada como $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_{4(\text{s})}$, que generalmente

⁴ Evangelou (1995) establece el valor $-\log K = 6.4$ y Appelo y Postma señalan un valor $-\log K=6.3$. Se toma el de Younger *et al.* (2002) por ser el promedio.

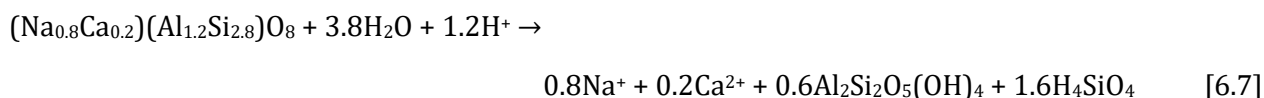
pertenece al grupo de las arcillas. En algunos casos estas reacciones también producen ácido silícico en forma acuosa ($\text{H}_4\text{SiO}_{4(\text{aq})}$).



(*Me = Ca, Na, K, Mg, Mn o Fe*)

Las rocas utilizadas en el tratamiento tienen un alto contenido de aluminosilicatos, en la filita predomina la presencia de plagioclasas de composición intermedia ($\text{CaNa}(\text{SiAl})_4\text{O}_8$), clorita y mica tipo biotita ($\text{K}(\text{Mg},\text{Fe}^{2+})_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH},\text{F})_2$), en la roca caliza también están presentes la plagioclasa intermedia y la clorita, además de mica tipo muscovita ($\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH},\text{F})_2$). El análisis inicial de las rocas por DRX reportó minerales del grupo de la clorita, cuya fórmula general señalada por Faure (1998) es $\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8$; sin embargo, en análisis posteriores se pudo identificar específicamente clinocloro ($(\text{MgFe}^{2+})_5\text{Al}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$) y chamosita ($(\text{Fe}^{2+},\text{Mg},\text{Fe}^{3+})_5\text{Al}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{O})_8$).

En el sistema propuesto la roca filita es el primer paso del tratamiento y recibe el drenaje ácido con el pH más bajo de 2.5 a 2.9. Dada la concentración que hay de iones H^+ en el agua ácida, se espera que ocurra la reacción de intemperismo con los aluminosilicatos. Uno de los más abundantes en la filita es la plagioclasa intermedia, cuyos contenidos de Ca y Na se relacionan entre sí, uno es el complemento del otro. Así la composición general de la plagioclasa intermedia es: $\text{Na}_x\text{Ca}_{1-x}\text{Al}_{2-x}\text{Si}_{2+x}\text{O}_8$. La alteración de la plagioclasa la describe Appelo y Postma (2005) con la reacción [6.7].



La reacción de la plagioclasa con el ion H^+ libera los cationes Na^+ y Ca^{2+} y produce la fase mineral caolinita $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, además de ácido silícico H_4SiO_4 . En las pruebas mediante agitación realizadas con la muestra DA-P (Tabla 5.9), se aprecia un incremento de sodio a partir de la concentración inicial en el agua; éste puede ser el indicador de que efectivamente ocurre un intemperismo de la plagioclasa que contribuye en la neutralización del agua. También se observa un aumento en la concentración de Ca en el agua, pero en este caso el argumento no es tan contundente porque el calcio también es aportado por la disolución de la calcita [6.2].

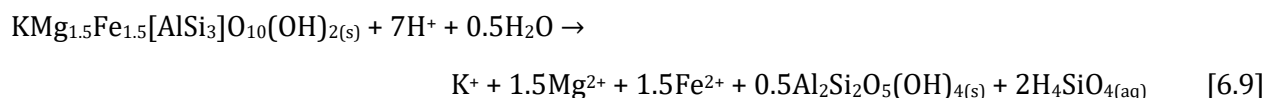
En la filita también es importante la presencia de los minerales tipo clorita identificados de manera general en la caracterización inicial de la roca. En los sedimentos recuperados del tratamiento de la filita mediante agitación se ve la presencia específica de chamosita (Figura 5.4) y en los sedimentos del módulo M1 de la prueba 1 con el prototipo inicial se encontró clinocloro (Tabla 5.18). Estos resultados confirman la alteración de los minerales del grupo de la clorita y su concentración en los sedimentos; la reacción de estos minerales debe ser como la que propone Faure (1998) [6.8], aunque

en el caso de la chamosita $((\text{Fe}^{2+}, \text{Mg}, \text{Fe}^{3+})_5\text{Al}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{O})_8)$ y el clinocloro $((\text{MgFe}^{2+})_5\text{Al}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_8)$, debe también liberarse el Fe^{2+} en forma acuosa.



En el agua de la prueba mediante agitación con la muestra DA-P (Tabla 5.9) es claro un aumento en la concentración de Mg^{2+} , que en parte está asociada a la presencia de la chamosita en los sedimentos. En la prueba 1 con el prototipo inicial, el derrame de agua en el módulo M1 también presenta un ligero aumento en la concentración de magnesio (Tabla 5.15), el cual debe estar relacionado con la presencia de clinocloro. La clorita de la roca caliza también participa en el segundo paso de tratamiento, ya que se identificó esta fase en los sedimentos de la prueba por agitación y también en los de los módulos M2 y M4 de la prueba 1 (Tabla 5.15 y Figura 5.12).

La mica biotita contenida en la filita también se altera por el consumo de iones H^+ , la presencia de la fase illita en los sedimentos confirma este proceso. Según Younger *et al.* (2002) el intemperismo de la biotita se da por la reacción [6.9] y ésta libera iones K^+ , Mg^{2+} y Fe^{2+} .

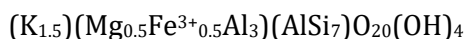


La composición de ambas fases es similar:

Biotita (Younger *et al.*, 2002)



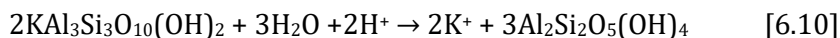
Illita (Langmuir, 1997)



Al comparar ambas reacciones se ve que en la illita hay un enriquecimiento de K y una reducción en el contenido de Mg y Fe. Faure (1998) señala que las cargas negativas generadas en las capas tetraédricas de la illita se compensan por iones K^+ que encajan en los huecos dejados en los tetraedros de Si. Este fenómeno puede explicar que, pese a la liberación de iones K^+ a partir de la biotita, en general no hay un aumento en la concentración de potasio en el agua; sólo en la prueba con la muestra DA-P es notorio un incremento, pero en la prueba con la muestra DA-6 disminuye la concentración de K^+ en el agua (Tabla 5.9) y en la prueba 1 con el prototipo inicial se mantiene en el mismo orden

(Tabla 5.15). Sin embargo, en estas pruebas sí hay un aumento en la concentración de magnesio en el agua, lo cual se explica por la liberación de Mg^{2+} a partir de la biotita [6.9] y de la clorita [6.8].

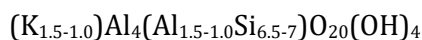
La mica muscovita ($KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH, F)_2$) presente en la roca caliza también es susceptible al intemperismo en medio ácido, como lo proponen Langmuir (1997) y Faure (1998) [6.10], aunque su alterabilidad es menor que la de la plagioclasa intermedia y de la biotita, según la escala de Goldich reportada por Appelo y Postma (2005).



La illita se identifica en los sedimentos del segundo paso de tratamiento con la caliza, tanto en la prueba mediante agitación (Figura 5.5) como en los sedimentos de los módulos M2, M3 y M4 de la prueba 1 con el prototipo inicial (Tabla 5.18). En este caso se asume que la illita está asociada a la alteración de la muscovita. Faure (1998) menciona que la illita es un producto común del intemperismo de la muscovita y la diferencia entre éstas se debe principalmente a que en la illita hay una mayor sustitución de Si^{4+} por Al^{3+} en la capa de tetraedros.

En la estructura cristalina de la illita la capa octaédrica puede contener Al, Fe o Mg, cuando está presente Al^{3+} o Fe^{3+} la illita es dioctaédrica, y cuando está el Mg^{2+} entonces es trioctaédrica.

En este caso la illita es de estructura dioctaédrica, al igual que la muscovita, y se diferencia de ésta por un contenido menor de K^+ y Al^{3+} , y mayor contenido de Si^{4+} . La composición de este tipo de illita es (Langmuir, 1997):



En las pruebas por agitación con las muestras DA-6 y DA-P se colocó un sistema con roca caliza en los dos pasos de tratamiento, C1-6 y C1-P (Tabla 5.9). En el análisis del agua la concentración de K^+ aumenta en los dos pasos de tratamiento con respecto a la concentración inicial en el agua ácida y esto confirma la liberación de potasio a partir de la muscovita [6.10]. También se observa un incremento importante de Mg^{2+} y éste se atribuye a su liberación a partir de la clorita [6.8].

Finalmente, con todo lo anteriormente discutido, se confirma la participación de los aluminosilicatos en la neutralización del drenaje ácido.

6.3.3 Precipitación química

En el tratamiento del drenaje ácido la precipitación química es quizá el mecanismo más importante en la remoción de los metales disueltos contenidos en el agua. Especialmente la precipitación del Fe y Al tiene un papel relevante, ya que comienza a $pH < 3$ y se forman fases minerales secundarias que

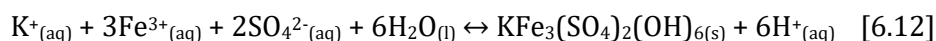
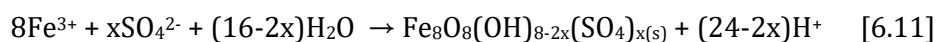
intervienen en la retención de los metales divalentes por procesos de sorción. Dada la alta concentración de sulfatos en el agua, la precipitación de Fe y Al ocurre en forma de hidroxisulfatos.

La titulación del drenaje ácido con NaOH permitió definir con mayor precisión el papel que juega la precipitación química en la remoción de los metales contenidos en el agua, pues se analizó la concentración de metales en la disolución y en los precipitados recuperados a pH 3.3, 4.5, 6.0 y 7.9. Se definió con esta prueba que la secuencia en la remoción de los elementos metálicos es la mostrada en la Tabla 6.3. Esta secuencia se determinó a partir de los porcentajes de remoción de los metales en la disolución (Figura 15.19).

Tabla 6.3 Secuencia en la remoción de los metales en la titulación de drenaje ácido con NaOH y en la neutralización con caliza.

pH	Secuencia con NaOH	Secuencia con Caliza
<3.3	Fe > Al = Cu > Mn > Zn > Cd	Fe > Al ≥ Cu > Mn > Zn = Cd
3.3 - 4.5	Al > Fe > Cu > Mn > Zn > Cd	Fe > Al > Cu > Cd > Mn > Zn
4.5 - 6.0	Al = Cu > Fe > Zn > Cd > Mn	Fe = Al = Cu > Cd > Zn > Mn
6.0 - 7.9	Al = Cu = Fe > Zn > Cd > Mn	Fe = Al = Cu = Cd > Mn ≥ Zn
7.9 - 12.5	Al = Cu = Fe = Zn = Cd = Mn	

La formación de hidroxisulfatos de hierro depende de las concentraciones de Fe²⁺ y Fe³⁺, en aguas fuertemente ácidas es mayor la concentración de Fe³⁺ y se espera la formación de minerales como schwertmannita (Fe₈O₈(OH)₆(SO₄)_x) en un intervalo de pH entre 2.8 y 4.5 (Bigham *et al.*, 1996), jarosita (KFe₃(SO₄)₂(OH)₆) o coquimbita (Fe₂³⁺(SO₄)₃·9H₂O) (Blowes *et al.*, 2005). Schroth y Parnell (2005) reportan la formación de la schwertmannita mediante la reacción [6.11] y Blowes *et al.* (2005) indican la reacción para la formación de jarosita [6.12]. Aunque ambas fases pueden presentarse, Bigham y Nordstrom (2000) mencionan que en aguas ácidas sulfatadas es más común la precipitación directa de la schwertmannita que la jarosita.



En la titulación con NaOH el pH inicial del agua fue de 2.28 (Tabla 5.24) y se llegó a 3.36; en los sedimentos predominó la presencia de jarosita (Tabla 5.25), lo cual es congruente con los resultados del estudio de Sánchez-España *et al.* (2011) en el que evalúan la solubilidad del Fe y determinan que

la jarosita es más común a $\text{pH} < 2.5$, mientras que la schwertmannita controla fuertemente la concentración soluble de Fe^{3+} en un intervalo de pH entre 3.0 y 3.5. Lo que se ve en el resultado es que tuvo mayor presencia la jarosita y no fue posible identificar schwertmannita.

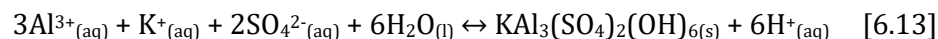
También hay evidencia de la formación hidroxisulfatos férricos, ya que en los sedimentos de las pruebas mediante agitación se identificó la fase coquimbita ($\text{Fe}_2^{+3}(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) (Tabla 5.8).

Cuando es mayor la presencia de Fe^{2+} entonces se forman especies como la melanterita ($\text{Fe}^{2+}\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) o rozenita ($\text{Fe}^{2+}\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), aunque también se pueden formar hidroxisulfatos intermedios, el más común la copiapita ($(\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_4)(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20(\text{H}_2\text{O})$) (Blowes et al., 2005). La fase copiapita también se identificó en los sedimentos de la filita en las pruebas por agitación (Tabla 5.8). Estos resultados confirman que la precipitación del hierro ocurre en forma de hidroxisulfatos.

Después del hierro el siguiente elemento en precipitar es el Al (Tabla 6.3) y la mayor remoción de este elemento ocurre en el intervalo de pH 3.36 a 6.03 (Figura 5.19). Diversos autores han reportado la formación de hidroxisulfatos de Al en aguas ácidas sulfatadas, los más comunes basaluminita ($\text{Al}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), hidrobasaluminita ($\text{Al}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_{10} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$), jurbanita ($\text{Al}(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), alunita ($\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$), alunógeno ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$) (Nordstrom, 1982; Bigham y Nordstrom, 2000; Blowes *et al.*, 2005; Jones *et al.*, 2011; Sánchez-España *et al.*, 2011; Acero *et al.*, 2015), algunos de ellos son poco cristalinos y de baja solubilidad.

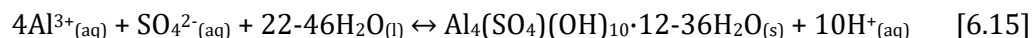
Nordstrom (1982) señala que bajo las condiciones de acidez y carga de sulfatos, se afecta notoriamente la solubilidad del aluminio, la cual está regulada principalmente por alunógeno ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$), alunita ($\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$), jurbanita ($\text{Al}(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) y basaluminita ($\text{Al}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Sin embargo, un estudio más reciente de Jones *et al.* (2011) señalan que a $\text{pH} < 4.5$ predomina la precipitación de una mezcla de hidróxidos amorfos (tipo $\text{Al}(\text{OH})_3$) y basaluminita, e indican que en ambientes naturales la formación de jurbanita es poco probable.

Los estudios sobre las fases minerales que controlan la solubilidad del Al en aguas ácidas sulfatadas señalan que al haber variaciones rápidas de pH en la disolución ocurre la precipitación de fases amorfas o poco cristalinas de aluminio. Por ejemplo, Bigham y Nordstrom (2000) mencionan que en estas condiciones precipitan alunita [6.13] y basaluminita [6.14].



Sin embargo, Acero *et al.* (2015) en su estudio describen que la disolución de la alunita es casi congruente a pH cercano a 3, por lo que su precipitación ocurre a $\text{pH} > 3.3$ (Sánchez España *et al.*, 2016). Por otro lado, Sánchez-España *et al.* (2011) hacen un estudio para reevaluar las fases minerales que controlan la solubilidad del hierro y aluminio en aguas ácidas y determinaron que a pH entre 4.2 y 4.7, la precipitación del Al^{3+} está fuertemente controlada por la formación de

hidrobasaluminita por la reacción [6.15] y señalan que al ser éste una fase inestable en condiciones de baja humedad tiende a deshidratarse y formar la basalumininta.



En la titulación con NaOH la mayor precipitación de aluminio se obtuvo en el intervalo de pH entre 3.36 y 4.5 (60 %) y posteriormente entre 4.5 y 6.03 (30 %); a pH<3.36 se removió un 10 % (Figura 5.19). Estos resultados coinciden con el intervalo de pH que señala Sánchez-España *et al.* (2011) y que está dominado por la precipitación de hidrobasaluminita. Sin embargo, la fase identificada por DRX en los precipitados recuperados a pH 4.5 y 6.03 fue el alunógeno ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 17\text{H}_2\text{O}$) (Tabla 5.25), que como lo menciona Jambor *et al.* (2000), es la sal de mayor ocurrencia en la precipitación del aluminio.

En las pruebas con el prototipo inicial, se identifica la alunita ($\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) en los sedimentos del primer paso de tratamiento (Figura 5.12), la cual es una fase siempre presente en ambiente ácidos en aguas de mina o en suelos sulfatados según Jones *et al.* (2011) y Acero *et al.* (2015). Esto se atribuye a que el aporte de K^+ por la disolución de los filosilicatos (biotita y la clorita) favorecen la formación de alunita.

En la titulación con NaOH la precipitación de Cd, Mn y Zn ocurre a valores de pH alrededor de 7.9, que es cuando se alcanzan los mayores porcentajes de remoción en el agua (Figura 5.19), y esto se corrobora con la presencia de bechererita ($((\text{Zn,Cu})_6\text{Zn}_2(\text{OH})_{13}[\text{S,Si}](\text{O,OH})_4)_2$), en la que es 3 veces mayor el contenido de Zn en comparación con el cobre, y de birnesita ($((\text{K,Mn})\text{Mn}_2\text{O}_4\cdot 1.5\text{H}_2\text{O})$) en los precipitados formados a pH 7.9 (Tabla 5.25). Esto es congruente con lo que muestran los diagramas Eh-pH, para el Zn (Figura 6.5) la precipitación puede ocurrir a pH>6 y para el Mn (Figura 6.6) desde pH 5.07 hasta 8 en forma de oxihidróxidos. Esto se confirma con lo sugerido por Lind y Hem (1993), quienes señalan que en la secuencia de precipitación del Mn se forman mezclas de hidróxidos Mn_3O_4 , $\gamma\text{-MnOOH}$ y birnesita. Para el Cd el porcentaje de remoción a pH 7.9 fue de 79 %, seguramente por precipitación en forma de hidróxido; sin embargo, dada la baja concentración en el agua (5.24 mg/L), no fue posible identificarlo en los precipitados.

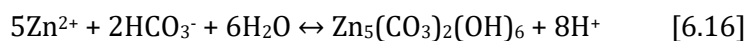
La precipitación del Zn en forma de bechererita no es común; sin embargo, en el estudio de Li *et al.* (2020) hacen la separación selectiva de Zn^{2+} y Cd^{2+} a partir de una disolución sintética mediante el uso de serpentina activada, y observan que en presencia del ion SO_4^{2-} mejora considerablemente la separación selectiva del Zn^{2+} , favoreciendo su precipitación como bechererita. También en el trabajo de Tandon *et al.* (2018), en el que se estudia la influencia que tiene la salinidad en la recuperación de Zn a partir de disoluciones lixiviadas de cenizas de horno de fundición, se reporta que predomina la precipitación de bechererita cuando la salinidad es intermedia (7 000 mg/L Cl) y hay también una concentración intermedia de SO_4^{2-} (3 150 mg/L).

En la prueba de neutralización con roca caliza también se analizó la concentración de metales en el agua y en los sedimentos a pH 3.3, 4.5, 6.0 y 7.9. En la Tabla 6.3 se presenta la secuencia de remoción de los metales en el agua con la caliza y se puede comparar con la secuencia obtenida en la titulación con NaOH.

Es claro que se mantiene el orden para el Fe, Al y Cu, la diferencia está en que el porcentaje de remoción del Fe a pH<3.3 es prácticamente del 99 % (Figura 5.20), por arriba el 83 % que se tuvo en la prueba de titulación (Figura 5.19). Este comportamiento se atribuye al hecho de que al formarse fases minerales secundarias ocurren procesos de sorción que disminuyen la competencia entre los cationes divalentes por precipitar junto con el hierro. Para el Al aumentan los porcentajes de remoción a pH 3.3 y 4.5, pero se mantiene que la mayor precipitación ocurre en torno al pH 4.5, siendo congruente con lo antes señalado por Sánchez-España *et al.* (2011). En cuanto al Cu hay un aumento significativo del porcentaje de remoción a pH entre 2.18 y 4.5 en la neutralización con caliza respecto a la titulación; de acuerdo con el diagrama Eh-pH de la Figura 6.3, se puede estimar que el aumento en la retención del cobre se debe principalmente a la sorción en hidroxisulfatos de hierro y en los filosilicatos alterados en el intervalo de pH 2.44 a 3.55; sin embargo, a pH de 3.55 a 5.4 el diagrama muestra que el cobre puede precipitar junto con el hierro y esto se confirmó con la presencia de fases minerales de Cu-Zn-Fe (zincmelanterita) en los sedimentos recuperados (Tabla 5.28), aunque también se observó la fase Cu-Zn schulenbergita $((\text{Cu,Zn})_7(\text{SO}_4,\text{CO}_3)_2(\text{OH})_{10}\cdot 3(\text{H}_2\text{O}))$, en la cual predomina el contenido de Cu (37.5 %) respecto al Zn (15.4 %).

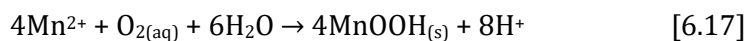
El papel que juegan las fases minerales en la retención de los metales divalentes (Cd, Zn y Mn) se puede ver claramente en esta prueba de neutralización con caliza. En la Tabla 6.3 hay un cambio sustantivo ya que el Cd pasa a ser el cuarto elemento en removerse; en el diagrama Eh-pH de la Figura 6.4 se ve que permanece en forma soluble en el intervalo de pH 2.44 a 6.07, y esto se confirma en la titulación con NaOH ya que prácticamente no hay remoción de Cd a pH entre 2.18 y 4.5, y a pH 6 sólo se elimina el 5 %. Con la caliza a pH 4.5 el porcentaje es de 27 % y a pH 6.0 es de 43 %, esto se justifica solamente por fenómenos de sorción, y a pH 7.9 se logra la completa eliminación de Cd del agua y a este nivel ya puede esperarse una precipitación del cadmio.

En la neutralización con caliza la eliminación del Zn y Mn tiene un comportamiento similar al observado en la titulación (Tabla 6.3), es claro que hay una ligera remoción de ambos elementos a pH<3.3, la cual se asocia a una coprecipitación durante la formación de los hidroxisulfatos de hierro y posteriormente en el intervalo de pH entre 6.0 y 7.9 es cuando se logra su mayor retención. La identificación de hidrozincita $(\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6)$ y rodocrosita (MnCO_3) (Tabla 5.28) confirma la precipitación química de estos elementos y destaca la importación del ion carbonato (CO_3^{2-}) a partir de la disolución de la calcita, para la formación de estos minerales. La precipitación de Zn en forma de carbonato a pH 7.9 en esta prueba, es comparable con los resultados de Nutall y Younger, (2000), que indican que la remoción de Zn en el intervalo de pH de 7.4 a 8.0 ocurre por precipitación en forma de carbonatos, que de acuerdo con Medas *et al.* (2012) ocurre bajo la reacción [6.16].



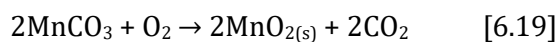
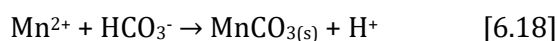
El Zn que queda disuelto en el agua y que no alcanza a removerse, quizá se deba, como lo explican Nutall y Younger (2000), a la formación de complejos acuosos de carga cero, como sulfatos ($\text{ZnSO}_{4(\text{aq})}$) y carbonatos ($\text{ZnCO}_{3(\text{aq})}$), que no precipitan a valores de pH cercanos al neutro y que tampoco pueden ser retenidos por sorción al no tener carga.

La remoción del manganeso por precipitación en ambientes abióticos requiere de la oxidación del Mn^{2+} a su forma trivalente o tetravalente. Gazea *et al.* (1995) proponen que en primera instancia ocurre la precipitación como Mn^{3+} mediante la reacción [6.17] y posteriormente con el tiempo es probable que se oxide a $\text{MnO}_{2(\text{s})}$.



La ocurrencia de birnesita ($\text{K}_{0.6}(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{3+})_2\text{O}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$) observada en la titulación con NaOH, muestra la secuencia de precipitación de manganeso como trivalente y tetravalente, y su ocurrencia en ambientes naturales está documentada por Lind y Hem (1993), que caracterizan precipitados recuperados en cuerpos superficiales de agua (de Pinal Creek, Arizona).

Sin embargo, también advierten Gazea *et al.* (1995) que en ambientes alcalinos y en presencia de iones bicarbonato, el Mn^{2+} puede precipitar como carbonato [6.18] e incluso oxidarse a Mn^{4+} [6.19], que es el caso de la rodocrosita formada en la neutralización con la caliza.



Lo anterior demuestra que cuando se alcanzan valores de pH superiores a 7, es posible que el manganeso sea removido por precipitación química en forma de carbonatos. Pero cuando el pH es entre 6 y 7, como lo alcanzado en el prototipo, la remoción del Mn es limitada, quizá como lo señalan Gazea *et al.* (1995) y Younger *et al.* (2002), por otros factores como la intolerancia de microorganismos catalizadores de la oxidación a valores de $\text{pH} < 6$, a la inestabilidad de los óxidos de manganeso a pH bajo, o la creciente solubilidad de estos compuestos, también a pH bajo.

En el siguiente inciso se discute el mecanismo de coprecipitación que juega un papel importante en la remoción de Zn, Mn y Cu a pH bajo e intermedio.

6.3.4 Coprecipitación

En el presente trabajo, la hipótesis de que ocurren procesos de coprecipitación de los metales divalentes Cu, Zn y Mn a pH bajo, particularmente con la formación de los hidroxisulfatos de hierro, se estableció de acuerdo con evidencias obtenidas desde las pruebas mediante agitación y posteriormente en la prueba 1 del prototipo inicial y en el prototipo modificado.

De acuerdo con los diagramas Eh-pH presentados en el inciso 6.1.2 de este capítulo (Figuras 6.3, 6.5 y 6.6), el cobre se encuentra en forma soluble en un $\text{pH} < 3.5$, mientras que el Zn y Mn también están solubles en el intervalo de 2.4 a 6.0. Sin embargo, en la prueba 1 con el prototipo inicial, el derrame de agua en el módulo M1 tuvo un pH de 4.86, y el análisis de las muestras de agua indicó una disminución en la concentración de Cu (44.8 %), Zn (3.3 %) y Mn (5.8 %) (Tabla 6.2); por otro lado, los sedimentos acumulados en este módulo muestran una concentración de 49.9 mg/kg de Cu, 11 116.6 mg/kg de Zn y 348.6 mg/kg de Mn (Tabla 5.19). En la prueba con el prototipo modificado el agua en el derrame del módulo M2 tuvo un pH de 3.97 y el porcentaje de remoción de Cu es de 6.3 %, de Zn 6.6 %, y el Mn muestra un aumento en la concentración (Tabla 6.2). Estos resultados permitieron considerar que la remoción de estos cationes a pH bajo, pueden ser en parte por procesos de coprecipitación junto con el hierro, principalmente.

En la titulación del drenaje ácido con NaOH, al precipitar el 83 % del hierro soluble a $\text{pH} = 3.36$, también se observa una remoción de Cu, Zn y Mn del agua (10, 3 y 10 %, respectivamente) (Figura 5.19), misma que se verifica con la presencia de estos elementos en los precipitados analizados (Tabla 5.26). Con estos resultados se interpretó que los cationes divalentes precipitaron junto con el hierro.

Para verificar este fenómeno de coprecipitación se hicieron las pruebas con disoluciones sintéticas preparadas a partir de sulfato férrico amoniacal y la incorporación por separado de los cationes Cd, Cu, Zn y Mn. Los resultados de las pruebas se reportan en el inciso 5.4.3 y es evidente en la Tabla 5.30 la alta remoción del hierro en el agua (>97.2 %) y junto con él, también hay una eliminación de los cuatro cationes divalentes que representan el 11.7 % de la concentración de cobre, 11.3 % de Cd, 4.2 % de Zn y 10.7 % de Mn. La remoción de los metales divalentes se confirma con la concentración de éstos en los precipitados recuperados (Tabla 5.31). Es clara la ocurrencia de un proceso de coprecipitación, el cual puede involucrar, de acuerdo con lo que describen en su trabajo Karthikeyan *et al.* (1997) sobre adsorción y coprecipitación de cobre en hidróxidos de hierro y aluminio, (a) adsorción del elemento en partículas coloidales recién formadas, b) incorporación del elemento en la estructura cristalina del hidróxido formado, c) encapsulamiento mecánico del elemento en el precipitado y d) una combinación de los anteriores. De hecho, este autor realiza pruebas de adsorción y coprecipitación de cobre en hidróxidos de hierro obtenidos en laboratorio y la mayor remoción de cobre a partir de la disolución la obtuvo en las pruebas de coprecipitación.

En los precipitados recuperados a pH 3.3 y 4.5 en la titulación con NaOH, se identificó la presencia de los minerales zincmelanterita ($(\text{Zn,Cu,Fe}^{2+})\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) e ilesita ($(\text{Mn,Zn,Fe}^{2+})\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) que muestran la incorporación de Zn, Cu y Mn a la estructura cristalina de los minerales (Tabla 5.25). Si se analiza los diagramas de Eh-pH del Fe (Figura 6.1) a pH cercano a 2.5 y un Eh de 0.5 V, se encuentra la frontera

entre el Fe^{2+} soluble (zona "a") y el Fe precipitado como oxihidróxido (zona "b"), esta frontera se mantiene en diagonal conforme aumenta el pH y disminuye el Eh, lo que ocurre en la neutralización; es decir, que se mantienen las condiciones para la precipitación del hierro a partir del ion Fe^{2+} . En comparación con el diagrama para el cobre (Figura 6.3), su precipitación junto con el hierro ya es posible a pH de 3.55. La ocurrencia de estas fases minerales en los precipitados recuperados a pH 4.5 y 6.0 demuestran también la competencia que hay entre los cationes divalentes por coprecipitar junto con el hierro.

La precipitación de la zincmelanterita ocurre a partir del Fe^{2+} , y de acuerdo con Jambor *et al.* (2000) la concentración de Zn es mayor que la de Fe y su composición estequiométrica es $(\text{Zn}_{0.44}\text{Cu}_{0.43}\text{Fe}_{0.08})_{\Sigma 0.95}\text{SO}_4 \cdot 6.6\text{H}_2\text{O}$. La melanterita ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) es el sulfato de hierro más comúnmente encontrado en residuos mineros (Hammarstrom *et al.*, 2005; Kocourková *et al.*, 2011; Murray *et al.*, 2014; Buzatu *et al.*, 2016), pero su disolución y posterior reprecipitación permite integrar en su estructura Zn y Cu formando zincmelanterita (Kocourková *et al.*, 2011).

La rozenita ($\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) es otro sulfato de hierro hidratado común en los residuos mineros, de igual forma su disolución y posterior reprecipitación incorpora Mn y Zn en la estructura cristalina para formar ilesita ($(\text{Mn}, \text{Zn}, \text{Fe}^{2+})\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), cuya composición estequiométrica reportada por Jambor *et al.* (2000) es $(\text{Mn}_{0.70}\text{Zn}_{0.16}\text{Fe}_{0.13})_{\Sigma 0.99}\text{SO}_4 \cdot 3.89\text{H}_2\text{O}$.

En la neutralización con caliza también hay remoción de Cu, Cd, Zn y Mn contenidos en el agua cuando se alcanza pH 3.3 (19, 2, 3 y 7 %, respectivamente) (Figura 5.20), y se corrobora con la presencia de estos elementos en los precipitados analizados (Tabla 5.29). En este caso no se puede atribuir que la retención de los metales sea por coprecipitación, ya que la alteración de los filosilicatos de la roca desde el inicio del proceso de neutralización interviene en la inmovilización de los metales divalentes por fenómenos de sorción. Quizá esto se valida con el aumento en la retención de Cu y Cd, principalmente, en comparación con los resultados de la titulación. Sin embargo, se puede confirmar la ocurrencia de coprecipitación de Zn y Cu por la identificación de la fase zincmelanterita ($(\text{Zn}, \text{Cu}, \text{Fe}^{2+})\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) en los sedimentos a pH 3.3 (Tabla 5.28). Incluso a pH 4.5 aparece nuevamente la zincmelanterita y se identifica la fase bianchita ($(\text{Zn}, \text{Fe}^{2+})\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) para el Zn; en esta última también predomina el Zn en una relación aproximada de 2:1 (Zn:Fe) (Jambor *et al.*, 2000), incluso en un análisis semicuantitativo de bianchita Jenkins y Misiur (1994) determinan una relación Zn:Fe:Mn de 55:45:5.

Con todo el análisis anterior se puede confirmar que en la neutralización ocurre el proceso de coprecipitación de Cu, Zn y Mn con la formación de hidroxisulfatos de hierro.

6.3.5 Sorción de metales divalentes en hidroxisulfatos de hierro

Aunque teóricamente y de acuerdo con los diagramas Eh-pH se favorece la prevalencia de Cd, Zn y Mn en forma acuosa a pH menores a 6, los resultados muestran que hay diferentes factores y procesos que contribuyen a la retención de estos elementos en los sedimentos formados. Anteriormente se

analizó la precipitación química y la coprecipitación mediante dos formas de neutralización, una usando hidróxido de sodio y otra con roca caliza, y se observa que el dominio de ambos procesos se da desde el inicio de la neutralización y hasta un pH de 4.5, precisamente en el intervalo en que ocurre la precipitación del mayor porcentaje de hierro y aluminio presentes en el agua.

Además de los procesos mencionados, se considera que la sorción también juega un papel importante en la inmovilización de iones metálicos en medio acuoso. El término general sorción incluye procesos como absorción, adsorción e intercambio iónico, según lo indican Appelo y Postma (2005). De acuerdo con Bigham y Nordstrom (2000), la precipitación de hidroxisulfatos y oxihidróxidos de Fe y Al en las aguas de mina pueden reducir la presencia de elementos traza por procesos de adsorción y/o coprecipitación, que de manera general denominan sorción; de la misma forma en su trabajo Sánchez España *et al.* (2006) consideran englobar ambos procesos con el término sorción.

Los precipitados utilizados en las pruebas de sorción tienen una mayor proporción de schwertmannita (Tabla 5.32), aunque también se identificó hematita y goethita. La schwertmannita sufre un proceso de estabilización con el tiempo para formar goethita y es seguramente esta la razón de la presencia de ambas fases (Bigham *et al.*, 1996; Acero *et al.*, 2006; Burton *et al.*, 2008).

Los resultados confirman la ocurrencia del fenómeno de sorción para los cuatro elementos (Cu, Cd, Zn y Mn) en los precipitados de hierro y también se observó que conforme aumenta el pH se incrementa la retención de los metales en la fase sólida. En los experimentos realizados se identificó que la sorción es un mecanismo importante a pH entre 4.5 y 6.0, lo cual es congruente con lo indicado por Langmuir (1997), Younger *et al.* (2002) y Appelo y Postma (2005), que la capacidad de sorción de las fases sólidas principalmente está en función del incremento de pH.

El Cu es el elemento que alcanza los mayores porcentajes de remoción en el agua (Figura 5.21), a pH 3.3 se tiene un 33 % y a 4.5 sube de manera significativa a 83 %, y finalmente a 6.0 prácticamente se logra la completa remoción del cobre en el agua (99 %). Es evidente que para el cobre la sorción es un importante mecanismo de retención en el intervalo de pH de 4.5 a 6.0. En las pruebas de adsorción reportadas por Webster *et al.* (1998), la remoción del 50 % de la concentración de Cu (0.5 mg/kg) se alcanza a un pH de 4.5; mientras que en el trabajo de Sánchez-España *et al.* (2006) se reporta el mismo porcentaje para un intervalo de pH de 4 a 6.4.

Pese a lo anterior, Karthikeyam *et al.* (1997) como Sánchez-España *et al.* (2006) coinciden en señalar que a pH cercano a 5 el Cu tiene mayor afinidad por sorberse en los hidroxisulfatos de aluminio. En las pruebas de neutralización con caliza, a pH 4.5 se logra la precipitación del 79 % de aluminio (Tabla 5.27 y Figura 5.20), esto puede explicar en parte el incremento notable que se tiene en la remoción de cobre en el intervalo de pH 4.5 a 6.0, pues de 42 % pasa a 100 %. Estos resultados indican que la contribución de la sorción en hidroxisulfatos de aluminio puede ser un proceso importante de retención para el cobre.

En el caso del Cd también es muy claro lo relevante que resulta la sorción para remover este elemento del agua, a pH 3.3 se elimina un 17 % de su concentración inicial (Figura 5.21), arriba del 2 % que se obtuvo con la caliza; después a pH 4.5 se logra un 26 % y a 6.0 se llega a 46 %, este último es

comparable con el 43 % en la neutralización con caliza. En la titulación con NaOH prácticamente no hubo remoción de cadmio en el agua a estos valores de pH, por lo que se puede afirmar que la eliminación de Cd a $\text{pH} < 6$ en la neutralización se debe a procesos de sorción en las fases minerales secundarias y quizá en mayor medida sea sorción en los hidroxisulfatos de hierro. En el estudio de Webster *et al.* (1998) se evalúa la adsorción de Cu, Pb, Zn y Cd en hidroxisulfatos de hierro obtenidos a partir de drenaje ácido y en muestras sintéticas de schwertmannita formadas en laboratorio, y en sus resultados observan que la retención de Cd en los precipitados formados con el drenaje ácido es del orden de 20 % a pH entre 5.5 y 6. En el trabajo de Sánchez-España *et al.* (2006), sólo en una mina se determinó la presencia de Cd en el drenaje ácido, y al neutralizar se observa la remoción de cadmio a pH bajo (30 % a pH entre 3.5 y 4). En ambos casos los autores atribuyen la retención de cadmio a procesos de sorción.

Para el Zn y Mn también resultaron significativos los porcentajes de remoción obtenidos por sorción en los hidroxisulfatos de hierro (Figura 5.21). En los tres valores de pH fueron superiores a los obtenidos en la neutralización con caliza (Figura 5.20). A pH 6 se obtuvo una remoción máxima de 42 % de Zn y 25 % de Mn, mientras que con la roca caliza sólo se logró 8 % para Zn y 6 % para Mn. En las fotomicrográficas obtenidas con MEB-EDS de los precipitados de hierro, después de las pruebas de sorción a pH 6.0 (Figura 5.22), se puede ver con claridad la asociación entre el Fe-S con los elementos retenidos Cu-Zn y Mn-Zn-Cd. La diferencia en la remoción de Zn y Mn entre las pruebas de sorción en hidroxisulfatos de hierro y la neutralización con caliza, ayudan a confirmar que a $\text{pH} < 6.0$ en el tratamiento con roca caliza, influye no sólo el incremento de pH en el agua, sino también la interacción de los metales solubles con las fases minerales formadas, incluyendo los filosilicatos alterados a arcillas, y en esta zona de pH se favorece la remoción de Cu y Cd.

La concentración de metales divalentes retenidos en los precipitados después de la prueba de sorción guarda una relación $\text{Cu} > \text{Cd} > \text{Zn} > \text{Mn}$. Esta secuencia es comparable con los resultados de Sánchez-España *et al.* (2006), pues en la titulación que hacen del drenaje ácido con NaOH, obtienen el siguiente orden en la remoción $\text{Cu} > \text{Zn} > \text{Mn}$ (el cadmio sólo se reporta en una mina y en ésta la secuencia es $\text{Cu} > \text{Zn} \approx \text{Cd} > \text{Mn}$). En un estudio que también es comparable, Fuge *et al.* (1994) recolectan muestras de precipitados y agua ácida en depósitos de residuos de seis minas abandonadas en Gales; determinan un factor de concentración de los metales retenidos en los precipitados de hierro (concentración en el precipitado/concentración en el agua) y obtienen que este factor de concentración sigue el orden $\text{Cu} > \text{Cd} \approx \text{Zn} > \text{Mn}$; la concentración de estos elementos en los precipitados la atribuyen a procesos de adsorción y coprecipitación.

En síntesis, la sorción en los precipitados de hierro es muy importante para la remoción del cadmio en el intervalo de pH entre 3.3 y 6.0; también lo es para el Zn y Mn, sólo que a pH de 6.0. El cobre es el elemento que más fácil se remueve del agua por sorción. Sin embargo, en la neutralización del drenaje ácido con roca caliza, influyen otros factores que reducen el porcentaje de remoción de estos elementos en el intervalo de pH 3.3 a 6.0, entre ellos se puede señalar la ocurrencia del proceso de coprecipitación, o bien, la competencia entre cationes por sorberse en la fase sólida o por coprecipitar

con el hierro, pero se puede asumir que a pH cercanos a 6 es cuando se presenta en mayor medida este proceso de retención.

En la prueba con el prototipo modificado se observa claramente la importancia de la sorción en los precipitados de hierro. Después del filtro pasa un 6.7% del Fe soluble que precipita en la parte del tratamiento con la caliza, y en esta etapa se obtienen los mayores porcentajes de remoción para Cu, Cd, Zn y Mn (Tabla 6.2). Como se explicó en el inciso 6.2.3 una parte de la remoción del Cu y Zn ocurre por coprecipitación junto con el hierro remanente, el resto es por sorción en los precipitados de hierro formados y también en las arcillas que se transportan por el agua. Para el Cd y Mn la sorción es el mecanismo que predomina.

6.3.6 Sorción de metales divalentes en fases arcillosas

El ataque de la roca caliza mediante ácido clorhídrico permitió la destrucción de los carbonatos y la alteración de los filosilicatos a fases de arcilla. El análisis por DRX del material obtenido muestra que la fase predominante es la plagioclasa albita (53.4 % de la fase cristalina), seguida de cuarzo (22.8%), mica-illita (16.8 %), y en menor proporción goethita (5.6 %) y sodalita (1.3 %) (Tabla 5.34).

Aun cuando la fase arcillosa illita no es la más abundante en el material obtenido, fue posible la remoción de los iones Cu, Cd, Zn y Mn del agua por un proceso de sorción. De igual forma, el porcentaje removido aumentó conforme se fue elevando el pH (Tabla 5.35).

El comportamiento observado en estas pruebas fue muy similar al visto en las pruebas con precipitados de hierro, sólo que los porcentajes de remoción fueron menores. Para el cobre varió de 10 a 85 %, para el cadmio 11 a 16 %, para el zinc de 11 a 19 % y para el manganeso de 8 a 14 % (Figura 5.23). Los bajos porcentajes retenidos en la fase sólida se atribuyen a que no es la mica-illita la fase predominante en el material (sólo un 16.8 %), y esto implica una menor superficie de sorción disponible. No obstante, es muy importante poder confirmar que los filosilicatos alterados sí contribuyen a la retención de los iones metálicos.

En las fotomicrografías obtenidas por MEB-EDS del material alterado después de las pruebas de sorción (Figura 5.24), se observa en la primera imagen a pH 3.3 la asociación K-Mg-Fe-Al-Si con Zn y Cd, mientras que en la segunda a pH 6.0 se ve la asociación K-Mg-Fe-Al-Si, ahora con Mn-Zn y Cd. Esta relación corresponde al mineral illita, considerando la composición propuesta por Langmuir (1997) $(K_{1.5})(Mg_{0.5}Fe^{3+}_{0.5}Al_3)(AlSi_7)O_{20}(OH)_4$.

De manera similar, como se discutió al final del inciso 6.3.5, en la prueba con el prototipo modificado se puede ver la importancia de la sorción, en este caso sobre la fase de arcillas, para remover del agua principalmente Cd y Mn, ya que en la parte del tratamiento con la caliza se llega a una remoción de 55.9 % de Cd y de 135.1 % de Mn (incluyendo el Mn que se libera a partir de la roca y que aumenta su concentración en el agua). Dado que el pH que se alcanza al final del tratamiento es de 6.5, se concluye que la remoción de estos dos elementos sólo puede ser por sorción en arcillas y en los precipitados de hierro que se forman después del filtro.

En un trabajo paralelo que formó parte de esta investigación, Gallardo (2016) hizo pruebas en las que evalúa el potencial de filosilicatos contenidos en una roca esquisto para neutralizar drenaje ácido. Entre sus resultados logró elevar el pH del agua de 3.31 a 6.0 en un tiempo de 72 horas (de agitación en matraces) y observó la remoción de 98 % de Cu, 54 % de Cd y 65 % de Zn, contenidos en el agua. La retención de estos metales fue por adsorción en las fases illita, vermiculita y caolinita, identificadas en los sedimentos. En el estudio de Turan *et al.* (2011) también prueban la adsorción en illita de iones de Cu y Zn contenidos en aguas industriales y a pH 7 logran una alta remoción de ambos elementos, 93 % de Cu y 97 % de Zn.

En el caso del estudio de Gallardo (2016), la abundancia de las fases arcillosas y su variedad, permitieron lograr una mayor remoción a pH 6 en comparación con lo obtenido en estas pruebas de adsorción (con caliza alterada), en las que sólo se identificó la fase (illita), que además no es la más abundante.

Gu y Evans (2007) estudian la adsorción de Cd, Cu, Ni, Pb, Zn en muestras de illita (sintética) en un intervalo de pH entre 3 y 9. Identifican dos mecanismos de adsorción, reacciones de intercambio iónico no específicas a pH bajos y adsorción específica a pH más altos. Para el Cd, Zn y Ni la adsorción es lenta a pH <6, y después de este valor es mayor la adsorción por cada unidad de pH que se incrementa. En cambio, el Cu y Pb se adsorben lentamente a pH <5, pero por arriba de 5 aumenta considerablemente la adsorción de ambos.

En el trabajo de Gu y Evans (2007), también identifican dos mecanismos de retención de los metales en la illita; reacciones de intercambio iónico no específicas a pH bajo (<5) y adsorción específica a pH más altos.

A partir de la identificación de la fase illita mediante MEB-EDS en los sedimentos de la prueba de adsorción a pH 3.3 (Figura 5.24), así como en el módulo M1 de la prueba 1 con el prototipo inicial (Tabla 5.18 y Figura 5.12), es posible considerar la ocurrencia de reacciones de intercambio cuando comienza el proceso de neutralización y hay una mayor alteración de los filosilicatos. En la formación de la illita hay una extensa sustitución de Si^{4+} por Al^{3+} en la capa de tetraedros, generando un exceso de cargas negativas en la superficie (Faure, 1998). Sin embargo, es posible que el Al^{3+} pueda ser sustituido a su vez por cationes divalentes como Fe^{2+} , Mg^{2+} y Zn^{2+} , entre otros. Langmuir (1997) señala que en las reacciones de intercambio se involucra una competencia entre iones por ocupar los sitios vacíos dentro de la estructura octaédrica de las arcillas y menciona estudios sobre el intercambio de diversos iones, entre ellos el Zn^{2+} , en una gran variedad de adsorbentes, como la arcilla illita.

En la presenta investigación no fue posible determinar si efectivamente ocurren procesos de intercambio en la formación de la illita, pero se deja el planteamiento para continuar esta línea de investigación.

7. CONCLUSIONES

7.1 Conclusiones

La investigación realizada permitió desarrollar el prototipo de un sistema pasivo para tratar el drenaje ácido que se genera en el sitio de estudio con las rocas carbonatadas disponibles en la mina. Durante el desarrollo del prototipo y en las pruebas realizadas, fue posible identificar y analizar los procesos geoquímicos que ocurren en la neutralización del agua, desde la disolución del mineral calcita (CaCO_3) hasta la formación de minerales secundarios y su participación en la remoción de los elementos traza contenidos en el agua (Al, Cd, Cu, Fe, Mn y Zn).

En el sitio de estudio se identificaron 11 obras con escurrimientos de drenaje ácido cuyo caudal total varía durante el año, marcando una clara diferencia entre la época de lluvias y la época de estiaje (104 L/min y 44 L/min, respectivamente). El pH del agua medido en diferentes momentos a lo largo de la investigación mostró un valor de tendencia central de 2.50, con un mínimo de 2.18 y un máximo de 3.38. Los iones metálicos de mayor concentración en el agua son aluminio, hierro, cadmio, cobre, zinc y manganeso; las medianas de las concentraciones son: Al 146.24 mg/L (132.42 a 199.46), Fe 154.99 mg/L (733.24 a 2337.43), Cd 8.32 mg/L (5.24 a 9.12), Cu 20.47 mg/L (19.44 a 36.48), Zn 415.31 mg/L (327.82 a 3,149.75) y Mn 62.54 mg/L (37.02 a 89.95).

Actualmente, el drenaje ácido se capta y se conduce a una planta donde recibe tratamiento mediante un proceso activo; sin embargo, el prototipo del sistema pasivo que se propone en esta investigación constituye una alternativa importante para el tratamiento del agua en la etapa posterior al cierre de la mina, cuando el proceso activo deja de ser viable.

Los dos tipos de rocas asociadas al entorno geológico de la mina, filita graffítica y caliza, tienen el suficiente potencial de neutralización para utilizarse en un sistema pasivo que permita el tratamiento del drenaje ácido. El contenido de CaCO_3 por kilogramo de roca es de 762 g en la caliza y 371 g en la filita. Además de la calcita, las plagioclasas de composición intermedia y filosilicatos del grupo de las micas (muscovita, biotita y clorita) contenidos en las rocas, también contribuyen en la neutralización y en la remoción de los metales en disolución.

El sistema propuesto en dos pasos de tratamiento resultó apropiado. En condiciones dinámicas mediante agitación, con la filita fue posible llegar a un valor de pH entre 6.0 y 6.16, y posteriormente con la caliza se pudo alcanzar entre 7.77 y 8.25. Cuando el tratamiento cambió a un sistema de lecho fijo, disminuyeron los valores finales de pH, de tal forma que con la roca filita se llegó a un pH entre 4 y 4.8 y con la caliza de 6 a 6.5.

El tratamiento también permitió la eliminación de los metales contenidos en el agua. Cuando la neutralización se hizo mediante agitación y se alcanzaron valores de pH cercanos a 8, la remoción de Al, Fe, Cu y Cd fue del 100 %, mientras que para Zn se removió entre 95.7 y 99.3 % y de Mn entre 74.4 y 90.3 %. En cambio, en el sistema de lecho fijo con el prototipo inicial se logró la remoción de 100 % de Al, Fe y Cu, pero sólo 70 % de Cd y 24 % de Zn; el manganeso no se eliminó en este sistema.

Con la modificación realizada en el prototipo, mayor longitud y colocación de un filtro, prácticamente se removió todo el Al, Fe, Cu, Cd y Zn y para Mn se llegó a 98 %. La remoción de los metales está en función principalmente del incremento de pH y de la sorción en las fases minerales formadas por la precipitación del Al y Fe. También los filosilicatos alterados, juega un papel importante, esto se evidencia en la prueba con el prototipo modificado.

La eliminación de Al y Fe ocurrió por precipitación en el intervalo de pH de 2.18 a 5. El Fe^{3+} formó principalmente coquimbita, e incluso schwertmannita, conforme aumentó la concentración de Fe^{2+} se presentaron hidroxisulfatos intermedios como copiapita, y cuando predominó el Fe^{2+} entonces se formaron rozenita o melanterita. El Al^{3+} también formó hidroxisulfatos poco cristalinos y su identificación por DRX fue difícil, sin embargo, se pudo observar la formación de alunógeno y alunita, pero se estima que inicialmente el aluminio precipitó como basaluminita. La precipitación de cobre ocurrió en el intervalo de pH entre 4.5 y 6.0, siempre junto con el hierro y zinc. En cambio, el Zn y Mn también precipitaron en forma de carbonatos a pH entre 6 y 7.9 como hidrocincita y rodocrosita, respectivamente.

La coprecipitación se presentó desde valores de pH menores a 3.3. La formación de las fases zincmelanterita, ilesita y bianchita, confirmaron la ocurrencia del proceso, el Zn, Cu y Mn se incorporaron a la estructura cristalina durante la precipitación del Fe. Este proceso también se presentó en el intervalo de pH de 3.3 a 4.5, pero siempre condicionado a la presencia de hierro disuelto.

La sorción de los metales divalentes en los hidroxisulfatos de hierro y aluminio fue relevante principalmente para el Cu a pH entre 4.5 y 6, intervalo en el que se incrementó notablemente su remoción del agua. El predominio de la sorción de cobre a $\text{pH} < 6$ limitó la remoción de Zn y Mn por este mecanismo; para estos dos elementos fue la coprecipitación el mecanismo que predominó a $\text{pH} < 6$, por arriba de este valor, la sorción fue más importante en la remoción de Zn y Mn. En el caso particular del Cd, el proceso de remoción que predomina fue la sorción, en todo el intervalo de pH de 2.18 a 7.9, mayormente en los precipitados de hierro.

La participación de los filosilicatos en la neutralización del agua, desde el inicio del tratamiento, originó la formación de fases secundarias como illita, que contribuyeron también a la retención de Cd, Cu, Mn y Zn por sorción. El porcentaje de remoción asociado a esta fase arcillosa fue menor en comparación con la sorción en hidroxisulfatos de hierro, pero esto se debió a que la cantidad de illita, que se derivó de la alteración de las micas biotita y muscovita, fue menor que otros aluminosilicatos como la plagioclasa intermedia y la clorita.

Finalmente, en cuanto a la atención de la situación que representa el drenaje ácido en la mina, la eficiencia del tratamiento con el prototipo desarrollado fue satisfactoria y puede mejorar si se continua la investigación para modificar algunos aspectos de éste. El haber considerado las condiciones existentes en el sitio de estudio para su diseño, como las dimensiones de las obras, la ubicación de los puntos de generación, la calidad de la roca y el volumen producido de agua ácida, hace posible que en un futuro pueda ser escalado para realizar pruebas a nivel piloto en la mina.

7.2 Limitaciones de la investigación

El prototipo desarrollado en esta investigación demostró que es posible el tratamiento del drenaje ácido en un sistema de lecho fijo con el uso de las rocas carbonatadas disponibles en la mina. Sin embargo, es importante mencionar que la investigación realizada tuvo algunas limitaciones.

El sistema prototipo fue diseñado con base en un gasto de DA de 8 L/min, que fue medido en la mina, y las pruebas realizadas en el laboratorio se hicieron, a escala, con un gasto constante de 8 mL/min. Habría que considerar que el volumen de DA que se produce en la mina, varía a lo largo del año y sería muy conveniente tener presentes estas variaciones en las pruebas de laboratorio para medir la eficiencia del sistema en estas condiciones.

La acumulación de los sedimentos dentro del prototipo en el tratamiento continuo limitó la reacción de la roca con el DA y causó, en algunas pruebas, obstrucción en el flujo de agua. La prueba que se hizo con el prototipo modificado mostró que, al remover los sedimentos formados en la etapa de neutralización con filita, mejoró significativamente la eficiencia del tratamiento en cuanto a la remoción de los iones metálicos. Esta es una condición que se puede resolver mejorando el diseño del prototipo.

El tratamiento del DA fue satisfactorio considerando el valor de pH alcanzado ($\text{pH} = 6.5$) y el alto porcentaje de remoción de aluminio, hierro, cobre y cadmio; sin embargo, la remoción de los iones de zinc y manganeso fue parcial y relativamente baja, ya que buena parte de la concentración de estos elementos, en el agua tratada, permanece soluble.

Es importante destacar que el alcance de esta investigación fue estudiar los procesos geoquímicos en la neutralización del drenaje ácido y la consecuente retención de metales traza; pero la calidad del agua neutra obtenida, permiten concluir que se requiere mayor investigación para mejorar la eficiencia del sistema de tratamiento.

En cuanto al estudio de los procesos geoquímicos, también hubo algunas limitaciones en la investigación. En las pruebas de neutralización se identificó la formación de hidroxisulfatos de Al (alunita y alunógeno) y se encontraron evidencias de que hay una relación entre la remoción del aluminio y la remoción del cobre; sin embargo, no fue posible determinar el proceso mediante el cual el cobre es retenido durante la formación de los hidroxisulfatos. Resulta interesante realizar pruebas adicionales para evaluar la ocurrencia de coprecipitación y sorción.

La coprecipitación de cationes divalentes junto con el Fe fue demostrada en un intervalo de pH entre 2.5 y 3.3, por la incorporación de estos elementos en la estructura cristalina del mineral de hierro formado, pero no se identificó si también hay otro mecanismo de retención como la oclusión.

En el estudio de sorción de metales divalentes en arcillas, las pruebas se realizaron con el material obtenido de la alteración de la roca caliza. En este material, además de la arcilla illita, hay presencia de otros filosilicatos como la plagioclasa, que es más abundante que la illita, e incluso hay una

proporción menor de goethita. En este caso es posible que también las plagioclasas alteradas y la goethita hayan participado en la retención de los metales divalentes, pero no fue posible determinarlo.

7.3 Líneas de investigación a futuro

Esta investigación tuvo aportaciones importantes en el conocimiento de los sistemas pasivos con rocas carbonatadas y de los procesos geoquímicos que ocurren en este tipo de tratamiento para el drenaje ácido. Sin duda, abre la puerta para continuar con futuras investigaciones.

En la aportación que tiene este proyecto en el ámbito de la ingeniería, es recomendable que se continúe trabajando para mejorar el sistema prototipo porque puede ser una importante alternativa para controlar el drenaje ácido en las minas durante su operación y después de su cierre. Es necesario que el sistema prototipo se modifique para que puedan retirarse los sedimentos formados en la primera etapa del tratamiento con la roca filita. De esta manera se evitaría la saturación de la celda y se aprovecharía mejor la capacidad de neutralización de la caliza. La posibilidad de aumentar la longitud de la celda, y con ello el tiempo de residencia, podría resultar también conveniente para lograr una mayor eficiencia.

En las limitaciones de esta investigación se habló de la dificultad para remover el Zn y Mn con el prototipo desarrollado y en general en un sistema de tratamiento pasivo. Es recomendable investigar otras alternativas para eliminar Zn y Mn del agua a pH cercanos al neutro; podría explorarse la posibilidad de hacer una neutralización con rocas carbonatadas en sistemas cerrados (ausencia de oxígeno), o bien, usar otros materiales con capacidad de sorción que puedan ser adaptados en el prototipo.

Esta complejidad observada para remover del agua los iones de Zn y Mn, abre la puerta para abordar otro tema de investigación de suma importancia para la minería, la presencia de agua neutra en las minas. En varios estudios se ha identificado que las aguas neutras, o cercanas a neutras, también tienen la capacidad de liberar iones metálicos cuando previamente ha ocurrido un proceso de oxidación de los minerales, aunque no necesariamente se haya presentado la formación de drenaje ácido. En estos casos, la liberación y permanencia de metales en forma acuosa, aun cuando el pH del agua es cercano al neutro, representa otra problemática ambiental que requiere atención.

Respecto a la participación que tienen los minerales secundarios de Al, en la remoción de cobre y los otros metales divalentes, es pertinente desarrollar más investigación. Siendo el aluminio un elemento que comúnmente se encuentra en el drenaje ácido, y cuya eliminación del agua ocurre por precipitación química, resulta pertinente hacer más investigación sobre las fases secundarias que se forman y su participación en la remoción de cobre y los otros metales.

Los filosilicatos contenidos en la roca también representan un área de oportunidad interesante, se determinó su participación en la neutralización del DA y en la remoción de metales divalentes. En la discusión de resultados se hizo referencia al trabajo de Gallardo (2016) que se derivó de la presente

investigación. Los resultados que obtuvo sobre el potencial de los filosilicatos para neutralizar el drenaje ácido son alentadores y debe constituir una nueva línea de investigación.

Finalmente, en este trabajo se encontraron evidencias de que el Zn^{2+} puede ser también removido por intercambio iónico cuando se forma la illita, sustituyendo parcialmente al Al^{3+} en la estructura cristalina del mineral; sin embargo, con las pruebas realizadas no fue posible confirmarlo. El estudio de este proceso constituye otra interesante línea de investigación por desarrollar.

REFERENCIAS

- Acero, P., Ayora, C., Torrentó, C. & Nieto, J.-M., 2006. The behavior of trace elements during schwertmannite precipitation and subsequent transformation into goethite and jarosite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(16), pp. 4130-4139.
- Acero, P., Hudson-Edwards, K. A. & Gale, J. D., 2015. Influence of pH and temperature on alunite dissolution: Rates, products and insights on mechanisms from atomistic simulation. *Chemical Geology*, Volumen 419, pp. 1-9.
- Alcolea, A., Vázquez, M., Caparrós, A., Ibarra, I., García, C., Linares, R. & Rodríguez, R., 2012. Heavy metal removal of intermittent acid mine drainage with an open limestone channel. *Minerals Engineering*, Volumen 26, pp. 86-98.
- Alfonso, P., Torró, L., Canet, C., Parcerisa, D., García-Vallés, M., Mata-Perelló, J., Mesa, C. & González-Partida, E., 2011. Mineralogía del yacimiento VMS de Zn-Cu-Pb-Ag-Au de Tizapa, México. *Revista de la Sociedad Española de Mineralogía*, Volumen 15, pp. 27-28.
- Anjos, V. E. dos, Rohwedder, J. R., Cadore, S., Abate, G. & Grassi, M. T., 2014. Montmorillonite and vermiculite as solid phases for the preconcentration of trace elements in natural waters: Adsorption and desorption studies of As, Ba, Cu, Cd, Co, Cr, Mn, Ni, Pb, Sr, V, and Zn. *Applied Clay Science*, Volumen 99, pp. 289-296.
- Antelo, J., Fiol, S., Gondar, D., Pérez, C., López, R. & Arce, F., 2013. Cu(II) incorporation to schwertmannite: Effect on stability and reactivity under AMD conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Volumen 119, pp. 149-163.
- Appelo, C. & Postma, D., 2005. *Geochemistry, Groundwater and Pollution*. 2nd ed. Amsterdam: A.A. Balkema Publishers .
- Armienta, M. A., Talavera, O., Morton, O. & Barrera, M., 2003. Geochemistry of metals from mine tailings in Taxco, Mexico. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, Volumen 71, pp. 387-393.
- Armienta, M. A., Villaseñor, G., Cruz, O., Ceniceros, N., Aguayo, A. & Morton, O., 2012. Geochemical processes and mobilization of toxic metals and metalloids in an As-rich base metal waste pile in Zimapán, Central Mexico. *Applied Geochemistry*, 27(11), pp. 2225-2237.
- Ayora, C., Caraballo, M. A., Macias, F., Rötting, T. S., Carrera, J. & Nieto, J. M., 2013. Acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt: 2. Lessons learned from recent passive remediation experiences. *Environmental Science and Pollution Research*, Volumen 20, pp. 7837-7853.
- Barón, R. A., 2018. *Adsorción de elementos traza en arcillas formadas en el tratamiento del drenaje ácido*, Cd. Mx.: Tesis profesional, Facultad de Ingeniería, UNAM.

- Bigham, J. M., Schwertmann, U., Traina, S. J., Winland, R. L. & Wolff, M., 1996. Schwertmannite and the chemical modeling of iron in acid sulfate waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(12), pp. 2111-2121.
- Bigham, J. & Nordstrom, D. K., 2000. Iron and aluminum hydroxysulfates from acid sulfate waters. En: C. Alpers, J. L. Jambor & D. Nordstrom, edits. *Reviews in mineralogy and geochemistry Volume 40. Sulfate Minerals: crystallography, geochemistry, and environmental significance*. Blacksburg: Mineralogical Society of America/Geochemical Society, pp. 351-403.
- Blowes, D., Ptacek, C., Jambor, J. & Weisener, C., 2005. The geochemistry of acid mine. En: H. Holland & K. Turekian, edits. *Treatise on geochemistry Vol 9 Environmental geochemistry*. Amsterdam: Elsevier, pp. 149-204.
- Burton, E., Bush, R., Sullivan, L. & Mitchell, D., 2008. Schwertmannite transformation to goethite via the Fe(II) pathway: Reaction rates and implications for iron-sulfide formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(18), pp. 4551-4564.
- Buzatu, A., Dill, H. G., Buzgar, N., Damian, G., Maftai, A. E. & Apopei, A. I., 2016. Efflorescent sulfates from Baia Sprie mining area (Romania) — Acid mine drainage and climatological approach. *Science of the Total Environment*, Volumen 542, pp. 629-641.
- Caraballo, M. A., Rötting, T. S., Macías, F., Nieto, J. M. & Ayora, C., 2009. Field multi-step limestone and MgO passive system to treat acid mine drainage with high metal concentrations. *Applied Geochemistry*, 24(12), pp. 2301-2311.
- Carrillo, A. & Drever, J., 1998. Environmental assessment of the potential for arsenic leaching into groundwater from mine wastes in Baja California Sur, Mexico. *Geofísica Internacional*, Volumen 37, pp. 35-39.
- Castro, A. A., Isidro, M. G., Neri, A., Flores, O., Arellano, J. & Santos, J. E., 2017. Soil infiltration, permeability, and rock fracturing assessment to establish water flow patterns in a mine with acid mine drainage. *Mine Water and the Environment*, 36(4), pp. 564-571.
- Castro, J., Kramar, U. & Puchelt, H., 1997. 200 years of mining activities at La Paz/San Luis Potosi/Mexico consequences to environment and geochemical exploration. *Journal of Geochemical Exploration*, Volumen 58, pp. 81-91.
- Cervantes, 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*, Cd. Mx.: Tesis profesional, Facultad de Ingeniería, UNAM.
- Coll, A., Sánchez, M. & Morales, J., 2002. *La Minería en México: geografía, historia, economía y medio ambiente*. México, D.F. : Instituto de Geografía, UNAM.
- Conagua, 2008. *Determinación de la disponibilidad de agua en el acuífero 1509 Temascaltepec, Estado de México*, Ciudad de México: Comisión Nacional del Agua.

- Corrales, D. & Romero, F., 2013. Evaluación de la peligrosidad de jales de zonas mineras de Nicaragua y México y alternativas de solución. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 65(3), pp. 427-446.
- Cravotta, C. A. & Trahan, M. K., 1999. Limestone drains to increase pH and remove dissolved metals from acidic mine drainage. *Applied Geochemistry*, 14(5), pp. 581-606.
- Downing, B. W., 2014. The microbiology of acid drainage. En: J. A. Jacobs, J. H. Lehr & S. M. Testa, edits. *Acid mine drainage, rock drainage, and acid sulfate soils*. Hoboken: John Wiley and Sons, pp. 61-65.
- Evangelou, V., 1995. *Pyrite oxidation and its control*. 1st ed. Boca Raton: CRC Press.
- Faure, G., 1998. *Principles and Applications of Geochemistry*. 2nd ed. Upper Saddle River: Prentice Hall.
- Ferrari, L., Morán-Zenteno, D. & González-Torres, E., 2007. *Actualización del Mapa Geológico de México escala 1:4,000,000: Nuevo Atlas Nacional de México*, D.F.: Instituto de Geografía-UNAM.
- Filipek, L., Hatton, G., Gusek, J. & Tsukamoto, T., 2003. Passive treatment of acid rock drainage (ARD): state of the practice. En: *Tailings and mine waste'03*. Rotterdam: Balkeman Publishers, pp. 293-303.
- Fuge, R., Pearce, F. M., Pearce, N. J. G. & Perkins, W. T., 1994. Acid mine drainage in Wales and influence of ochre precipitation on water chemistry. En: C. N. Alpers & D. W. Blowes, edits. *Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation. ACS Symposium Series 550*. Washington, DC: American Chemical Society, pp. 261-274.
- Gallardo, N. V., 2016. *Evaluación del potencial de neutralización de filosilicatos contenidos en equistos para el tratamiento de drenaje ácido de mina*, Cd. Mx.: Tesis profesional, Facultad de Ingeniería, UNAM.
- García, E., 2016. *Diseño de un sistema de tratamiento para el control de drenaje ácido dentro de una mina*, Cd. Mx. : Tesis profesional, Facultad de Ingeniería, UNAM.
- García, J., Ramos, E., Carrillo, A. & Durán, C., 2004. Mineralogical and chemical characterization of historical mine tailings from the Valenciana mine, Guanajuato, Mexico: environmental implications. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, Volumen 72, pp. 170-177.
- Gatica, G. & Santos, J., 2003. *Identificación y prevención del drenaje ácido de mina en el proceso de extracción en minas con sulfuros*. Ciudad de México, AIMMGM-XXV Convención Internacional de Minería.
- Gazea, B., Adam, K. & Kontopoulos, A., 1995. A review of passive systems for the treatment of acid mine drainage. *Minerals Engineering*, 9(1), pp. 23-42.
- Goslinga, J. A., 2015. *Evaluación de la capacidad de tres tipos de rocas para neutralizar el drenaje ácido generado en una mina*, Cd. Mx.: Tesis profesional, Facultad de Ingeniería, UNAM.
- Grande, J. A., De la Torre, M. L., Cerón, J. C., Beltrán, R. & Gómez, T., 2010. Overall hydrochemical characterization of the Iberian Pyrite Belt. Main acid mine drainage-generating sources (Huelva, SW Spain). *Journal of Hydrology*, 390(3-4), pp. 123-130.

- Gu, X. & Evans, L. J., 2007. Modelling the adsorption of Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II), and Zn(II) onto Fithian illite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 307(2), pp. 317-325.
- Hammarstrom, J. M., Sibrell, P. L. & Belkin, H. E., 2003. Characterization of limestone reacted with acid-mine drainage in a pulsed limestone bed treatment system at the Friendship Hill National Historical Site, Pennsylvania, USA. *Applied Geochemistry*, 18(11), pp. 1705-1721.
- Hammarstrom, J., Seal, R., Meierb, A. & Kornfeld, J., 2005. Secondary sulfate minerals associated with acid drainage in the eastern US: recycling of metals and acidity in surficial environments. *Chemical Geology*, 215(1-4), pp. 407-431.
- He, M., Wang, Z. & Tang, H., 1997. Spatial and temporal patterns of acidity and heavy metals in predicting the potential for ecological impact on the Le An river polluted by acid mine drainage. *The science of the total environment*, 206(1), pp. 67-77.
- Herrera, I. & González, E., 2004. *Recursos del subsuelo, siglos XVI al XX*. México, D.F.: UNAM-Océano.
- Holmström, H. & Öhlander, B., 2001. Layers rich in Fe- and Mn-oxyhydroxides formed at the tailings-pond water interface, a possible trap for trace metals in flooded mine tailings. *Journal of Geochemical Exploration*, 74(1-3), pp. 189-203.
- Instituto de Geología, UASLP, 1998. *Mapa geológico del lote Zacazonapan, Estado de México*, Ciudad de México: Grupo Peñoles.
- Isidro, M. G., 2014. *Determinación de infiltración en suelo y permeabilidad y fracturamiento en roca para conocer patrones de escurrimiento de agua en la mina Tizapa*, Cd. Mx.: Tesis profesional, Facultad de Ingeniería, UNAM.
- Jacobs, J. & Testa, S., 2014. Acid drainage and sulfide oxidation: introduction. En: J. A. Jacobs, J. H. Leher & S. M. Testa, edits. *Acid mine drainage, rock drainage, and acid sulfate soils*. Hoboken: John Wiley and Sons, pp. 3-8.
- Jambor, J. L., Nordstrom, D. K. & Alpers, C. N., 2000. Metal-sulfate salts from sulfide mineral oxidation. En: C. N. Alpers, J. L. Jambor & O. K. Nordstrom, edits. *Reviews in mineralogy and geochemistry Volume 40. Sulfate Minerals: crystallography, geochemistry, and environmental significance*. Blacksburg: Mineralogical Society of America/Geochemical Society, pp. 303-350.
- Jenkins, R. E. & Misiur, S. C., 1994. A complex base-metal assemblage from the Sterling mine, New Jersey. *Journal of the Franklin-Ogdensburg Mineralogical Society*, 35(2), pp. 16-24.
- Jiang, M.-q., Jin, X.-y., Lu, X.-Q. & Chen, Z.-l., 2010. Adsorption of Pb(II), Cd(II), Ni(II) and Cu(II) onto natural kaolinite clay. *Desalination*, 252(1-3), pp. 33-39.
- Johnson, D. B., 1998. Biodiversity and ecology of acidophilic microorganisms. *FEMS Microbiology Ecology*, 27(4), pp. 307-317.
- Johnson, D. B. & Hallberg, K. B., 2005. Acid mine drainage remediation options: a review. *Science of the Total Environment*, 338(1-2), pp. 3-14.

- Jones, A. M., Collins, R. N. & Waite, T. D., 2011. Mineral species control of aluminum solubility in sulfate-rich acidic waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(4), pp. 965-977.
- Jung, M. C., 2001. Heavy metal contamination of soils and waters in and around the Imcheon Au-Ag mine, Korea. *Applied Geochemistry*, 16(11-12), pp. 1369-1375.
- Karthikeyan, K., Elliott, H. & Cannon, F., 1997. Adsorption and coprecipitation of copper with the hydrous oxides of iron and aluminum. *Environmental Science and Technology*, 31(10), pp. 2721-2725.
- Kelly, D. P. & Wood, A. P., 2000. Reclassification of some species of *Thiobacillus* to the newly designated genera *Acidithiobacillus* gen. nov., *Halothiobacillus* gen. nov. and *Thermithiobacillus* gen. nov.. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, Volumen 50, pp. 511-516.
- Kocourková, E., Sracek, O., Houzar, S., Cempírek, J., Losos, Z., Filip, J. & Hršelová, P., 2011. Geochemical and mineralogical control on the mobility of arsenic in a waste rock pile at Dlouhá Ves, Czech Republic. *Journal of Geochemical Exploration*, 110(2), pp. 61-73.
- Kosmulski, M., 2009. *Surface charging and points of zero charge*. 1st ed. Boca Ratón, FL: CRC Press.
- Labastidaa, I., Armienta, M. A., Lara-Castro, R. H., Aguayo, A., Cruz, O. & Cenicerros, N., 2013. Treatment of mining acidic leachates with indigenous limestone, Zimapán Mexico. *Journal of Hazardous Materials*, Volumen 262, pp. 1187-1195.
- Langmuir, D., 1997. *Aqueous Environmental Geochemistry*. 1st ed. Upper Saddle River: Prentice Hall.
- Laurel, A., 2015. *Evaluación de la neutralización de drenaje ácido de mina con rocas carbonatadas en celdas de tratamiento*, Cd. Mx.: Tesis profesional, Facultad de Ingeniería, UNAM.
- Lawrence, R. & Wang, Y., 1997. *Determination of neutralization potential in the prediction of acid rock drainage*. Vancouver, B.C., Proc. 4th. International Conference on Acid Rock Drainage .
- Lee, G., Bigham, J. M. & Faure, G., 2002. Removal of trace metals by coprecipitation with Fe, Al and Mn from natural waters contaminated with acid mine drainage in the Ducktown Mining District, Tennessee. *Applied Geochemistry*, 17(5), pp. 569-581.
- Lee, J. & Chon, H., 2006. Hydrogeochemical characteristics of acid mine drainage in the vicinity of an abandoned mine, Daduk Creek, Korea. *Journal of Geochemical Exploration*, 88(1-3), pp. 37-40.
- Lei, L.-qi, Song, C.-an, Xie, X.-li, Li, Y.-hong & Wang, F., 2010. Acid mine drainage and heavy metal contamination in groundwater of metal sulfide mine at arid territory (BS mine, Western Australia). *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Volumen 20, pp. 1488-1493.
- Levy, D. B., Custis, K. H., Casey, W. H. & Rock, P. A., 1997. A comparison of metal attenuation in mine residue and overburden material from an abandoned copper mine. *Applied Geochemistry*, 12(2), pp. 203-211.
- Lind, C. J. & Hem, J. D., 1993. Manganese minerals and associated fine particulates in the streambed of Pinal Creek, Arizona, U.S.A.: a mining-related acid drainage problem. *Applied Geochemistry*, 8(1), pp. 67-80.

- Li, Z., Huang, P., Hu, H., Zhang, Q. & Chen, M., 2020. Efficient separation of Zn(II) from Cd(II) in sulfate solution by mechanochemically activated serpentine. *Chemosphere*, Volumen 258, p. 127275.
- López, A., 2016. *Pruebas de tratamiento de drenaje ácido en un sistema continuo de celdas con rocas filita y caliza*, Cd. Mx.: Tesis profesional, Facultad de Ingeniería, UNAM.
- López-Pamo, E., Aduvire, O. & Baretino, D., 2002. Tratamientos pasivos de drenajes ácidos de mina: estado actual y perspectivas de futuro. *Boletín Geológico y Minero*, 113(1), pp. 3-21.
- Lottermoser, B., 2007. *Mine Wastes: characterization, treatment and environmental impacts*. 1st ed. New York: Springer.
- Lozano, A., 2019. *Eficiencia de un sistema prototipo para el tratamiento de drenaje ácido*, Cd. Mx. : Tesis profesional, Facultad de Ingeniería, UNAM.
- Luan, F., Santelli, C. M., Hansel, C. M. & Burgos, W. D., 2012. Defining manganese(II) removal processes in passive coal mine drainage treatment systems through laboratory incubation experiments. *Applied Geochemistry*, 27(8), pp. 1567-1578.
- Macías, F., Caraballo, M. A., Nieto, J. M., Rötting, T. S. & Ayora, C., 2012. Natural pretreatment and passive remediation of highly polluted acid mine drainage. *Journal of Environmental Management*, Volumen 104, pp. 93-100.
- Mayes, W. M., Potter, H. A. & Jarvis, A. P., 2009. Novel approach to zinc removal from circum-neutral mine waters using pelletised recovered hydrous ferric oxide. *Journal of Hazardous Materials*, 162(1), pp. 512-520.
- Medas, D., Cidu, R., Lattanzi, P., Podda, F., Wanty, R. B. & Giudici, G., 2012. Hydrozincite seasonal precipitation at Naracauli (Sardinia - Italy): Hydrochemical factors and morphological features of the biomineralization process. *Applied Geochemistry*, 27(9), pp. 1814-1820.
- Méndez, M. & Armienta, M., 2003. Arsenic phase distribution in Zimapán mine tailings, Mexico. *Geofísica Internacional*, 42(1), pp. 131-140.
- Miller, A., Figueroa, L. & Wildeman, T., 2011. Zinc and nickel removal in simulated limestone treatment of mining influenced water. *Applied Geochemistry*, 26(1), pp. 125-132.
- Miller, A., Wildeman, T. & Figueroa, L., 2013. Zinc and nickel removal in limestone based treatment of acid mine drainage: The relative role of adsorption and co-precipitation. *Applied Geochemistry*, Volumen 37, pp. 57-63.
- Misra, K. C., 2012. *Introduction to geochemistry principles and applications*. 1st ed. Chichester, West Sussex: Wiley-Blackwell.
- Morton, O., Carrillo, A., Hernández, E. & González, E., 2004. Determination of metals for leaching experiments of mine tailings: evaluation of the potential environmental hazard in the Guanajuato mining district, Mexico. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, Volumen 73, pp. 770-776.

- Munk, L., Faure, G., Pridea, D. E. & Bigham, J. M., 2002. Sorption of trace metals to an aluminum precipitate in a stream receiving acid rock-drainage; Snake River, Summit County, Colorado. *Applied Geochemistry*, 17(4), pp. 421-430.
- Muñiz, L. J., 2019. *Capacidad de hidróxidos de hierro para adsorber Cd, Cu, Mn y Zn en la neutralización de una solución ácida*, Cd. Mx. : Tesis profesional, Facultad de Ingeniería, UNAM.
- Murray, J., Kirschbaum, A., Dold, B., Guimaraes, E. M. & Miner, E. P., 2014. Jarosite versus soluble iron-sulfate formation and their role in acid mine drainage formation at the Pan de Azúcar mine tailings (Zn-Pb-Ag), NW Argentina. *Minerals*, Volumen 4, pp. 477-502.
- Neri, M. d. l. Á., 2014. *Medición del volumen de drenaje ácido generado en la mina Tizapa y propuesta de manejo para su posterior tratamiento*, Cd. Mx.: Tesis profesional, Facultad de Ingeniería, UNAM.
- Nieto, J. M., Sarmiento, A. M., Olías, M. & Canovas, C. R., 2007. Acid mine drainage pollution in the Tinto and Odiel rivers (Iberian Pyrite Belt, SW Spain) and bioavailability of the transported metals to the Huelva Estuary. *Environment International*, 33(4), pp. 445-455.
- Nordstrom, D. K., 1982. The effect of sulfate on aluminum concentrations in natural waters: some stability relations in the system Al₂O₃-SO₃-H₂O at 298 K. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46(4), pp. 681-692.
- Nuttall, C. A. & Younger, P. L., 2000. Zinc removal from hard, circum-neutral mine waters using a novel closed-bed limestone reactor. *Water Research*, 34(4), pp. 1262-1268.
- Ochoa, M., 2019. *Control de riesgos ambientales y manejo del agua en depósitos de jales en Minera Tizapa*. Ciudad de México, AIMMGM-XIII Convención Internacional de Minería.
- Offeddu, F. G., Cama, J., Soler, J. M., Dávila, G., McDowell, A., Craciunescu, T. & Tiseanu, I., 2015. Processes affecting the efficiency of limestone in passive treatments for AMD: Column experiments. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(1), pp. 304-316.
- Olías, M., Cerón, J., Moral, F. & Ruiz, F., 2006. Water quality of the Guadiamar River after the Aznalcóllar spill (SW Spain). *Chemosphere*, 62(2), pp. 213-225.
- Rakotonimaro, T. V., Neculita, C. M., Bussiere, B. & Zagury, G. J., 2016. Effectiveness of various dispersed alkaline substrates for the pretreatment of ferriferous acid mine drainage. *Applied Geochemistry*, Volumen 73, pp. 13-23.
- Reddi, L. N. & Inyang, H. I., 2000. *Geoenvironmental engineering, principles and applications*. 1st ed. New York: Marcel Dekker .
- Romero, F., Armienta, M. & González-Hernández, G., 2007. Solid-phase control on the mobility of potentially toxic elements in an abandoned lead/zinc mine tailings impoundment, Taxco, Mexico. *Applied Geochemistry*, 22(1), pp. 109-127.
- Romero, F. M., Núñez, L. & Gutiérrez, M., 2011. Evaluation of the potential of indigenous calcareous shale for neutralization and removal of arsenic and heavy metals from acid mine drainage in the Taxco

- mining area, Mexico. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, Volumen 60, pp. 191-203.
- Sánchez-España, J., López-Pamo, E., Santofimia, E., Aduvire, O., Reyes, J. & Baretino, D., 2005. Acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt (Odiel river watershed, Huelva, SW Spain): Geochemistry, mineralogy and environmental implications. *Applied Geochemistry*, 20(7), p. 1320–1356.
- Sánchez-España, J., López-Pamo, E., Santofimia-Pastor, E., Reyes, J. & Martín, J. A., 2006. The removal of dissolved metals by hydroxysulphate precipitates during oxidation and neutralization of acid mine waters, Iberian Pyrite Belt. *Aquatic Geochemistry*, Volumen 12, pp. 269-298.
- Sánchez-España, J., Yusta, I. & Diez-Ercilla, M., 2011. Schwertmannite and hydrobasaluminite: A re-evaluation of their solubility and control on the iron and aluminium concentration in acidic pit lakes. *Applied Geochemistry*, 26(9-10), pp. 1752-1774.
- Sánchez-España, J., Yusta, I., Gray, J. & Burgos, W. D., 2016. Geochemistry of dissolved aluminum at low pH: Extent and significance of Al-Fe(III) coprecipitation below pH 4.0. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Volumen 175, pp. 128-149.
- Santomartino, S. & Webb, J. A., 2007. Estimating the longevity of limestone drains in treating acid mine drainage containing high concentrations of iron. *Applied Geochemistry*, 22(11), pp. 2344-2361.
- Santos, J. E., Romero, F., Iturbe, R., Cervantes, A. & Goslinga, J., 2018. Acid drainage neutralization and trace metals removal by a two-step system with carbonated rocks, Estado de Mexico, Mexico. *Environmental Earth Sciences*, 77(86), pp. 1-18.
- SAP, 2011. *Minera Tizapa, S.A. de C.V, Estado de México*, Ciudad de México: Servicios Administrativos Peñoles, División Minas.
- Sarmiento, A. M., Del Valls, A., Nieto, J. M., Salamanca, M. J. & Caraballo, M. A., 2011. Toxicity and potential risk assessment of a river polluted by acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt (SW Spain). *Science of the Total Environment*, 409(22), pp. 4763-4771.
- Sarmiento, A. M., Olías, M., Nieto, J. M., Cánovas, C. R. & Delgado, J., 2009. Natural attenuation processes in two water reservoirs receiving acid mine drainage. *Science of the Total Environment*, Volumen 407, pp. 2051-2062.
- Schroth, A. W. & Parnell, R. A., 2005. Trace metal retention through the schwertmannite to goethite transformation as observed in a field setting, Alta Mine, MT. *Applied Geochemistry*, 20(5), pp. 907-917.
- Seda, N. N., Koenigsmark, F. & Vadas, T. M., 2016. Sorption and coprecipitation of copper to ferrihydrite and humic acid organomineral complexes and controls on copper availability. *Chemosphere*, Volumen 147, pp. 272-278.
- Semarnat, 1997. *Norma Oficial Mexicana NOM-001-SEMARNAT-1996, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales*, Cd. Mx.: Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, DOF del 6 de enero de 1997.

- Semarnat, 2004. *NOM-141-SEMARNAT-2003, Que establece el procedimiento para caracterizar los jales, así como las especificaciones y criterios para la caracterización y preparación del sitio, proyecto, construcción, operación y postoperación de presas de jales*, Cd. Mx. : Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, DOF del 13 de septiembre de 2004.
- Silva, A.M., Cruz, F. L. S., Lima, R. M. F., Teixeira, M. C. & Leão, V. A., 2010. Manganese and limestone interactions during mine water treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 181(1-3), pp. 514-520.
- Silva, A. M., Cunha, E. C., Silva, F. D. & Leão, V. A., 2012. Treatment of high-manganese mine water with limestone and sodium carbonate. *Journal of Cleaner Production*, Volumen 29-30, pp. 11-19.
- Simón, M., Martín, F., García, I., Bouzac, P., Dorronsoro, C. & Aguilar, J., 2005. Interaction of limestone grains and acidic solutions from the oxidation of pyrite tailings. *Environmental Pollution*, 135(1), pp. 65-72.
- Spitz, K. & Trudinger, J., 2009. *Mining and the environment from ore to metal*. 1st ed. Leiden: CRC Press.
- Srivastava, P., Singh, B. & Angove, M., 2005. Competitive adsorption behavior of heavy metals on kaolinite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 290(1), pp. 28-38.
- SSA, 2000. *Norma Oficial Mexicana NOM-027-SSA1-1994, Salud Ambiental. Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización*, Cd. Mx.: Secretaría de Salud, DOF del 22 de noviembre de 2000.
- Talavera-Mendoza, O., Armienta-Hernández, A., García-Abundis, J. & N., F.-M., 2006. Geochemistry of leachates from the El Fraile sulfide tailings piles in Taxco, Guerrero, southern Mexico. *Environmental Geochemistry and Health*, Volumen 28, pp. 243-255.
- Tandon, K., John, M., Heuss-Aßbichler, S. & Schaller, V., 2018. Influence of salinity and Pb on the precipitation of Zn in a model system. *Minerals*, 8(2), p. 43.
- Turan, N. G., Eleveli, S. & Mesci, B., 2011. Adsorption of copper and zinc ions on illite: Determination of the optimal conditions by the statistical design of experiments. *Applied Clay Science*, 52(4), pp. 392-399.
- Uddin, M. K., 2017. A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. *Chemical Engineering Journal*, Volumen 308, pp. 438-462.
- Vance, D. B., 2014. The sulfur cycle: acid drainage and beyond. En: J. A. Jacobs, J. H. Lehr & S. M. Testa, edits. *Acid drainage, rock drainage, and acid sulfate soils*. Hoboken: John Wiley and Sons, pp. 81-95.
- Webster, J., Swedlund, P. J. & Webster, K., 1998. Trace metal adsorption onto an acid mine drainage iron(III) oxy hydroxy sulfate. *Environmental Science and Technology*, 32(10), pp. 1361-1368.
- Wolkersdorfer, C., 2008. *Water management at abandoned flooded underground mines*. 1st ed. Leipzig: Springer.
- Younger, P., Banwart, S. & Hedin, R., 2002. *Mine water: hydrology, pollution, remediation*. 1st ed. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.

Zhou, Y., Short, M. D., Li, J., Fan, R. & Qian, G., 2019. Non-carbonate geochemical options for long-term sustainable acid and metalliferous drainage control at-source. *Environmental Earth Sciences*, 78(157), pp. 1-16.

Ziemkiewicz, P. F., Skousen, J. G., Brant, D. L., Sterner, P. L. & Lovett, R. J., 1997. Acid mine drainage treatment with armored limestone in open limestone channels. *Journal of Environmental Quality*, 26(4), pp. 1017-1024.

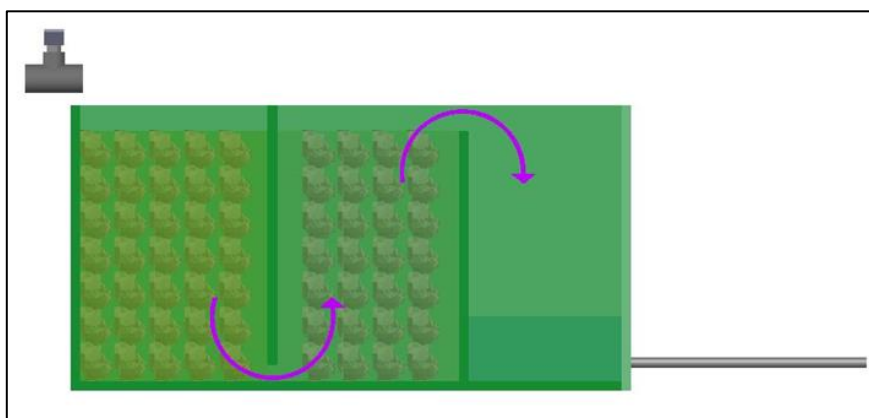
Ziemkiewicz, P., Skousen, J. & Lovett, R., 1994. Open limestone channels for treating acid mine drainage: A new look at an old idea. *Green Lands*, Volumen 24, pp. 36-41.

APÉNDICES

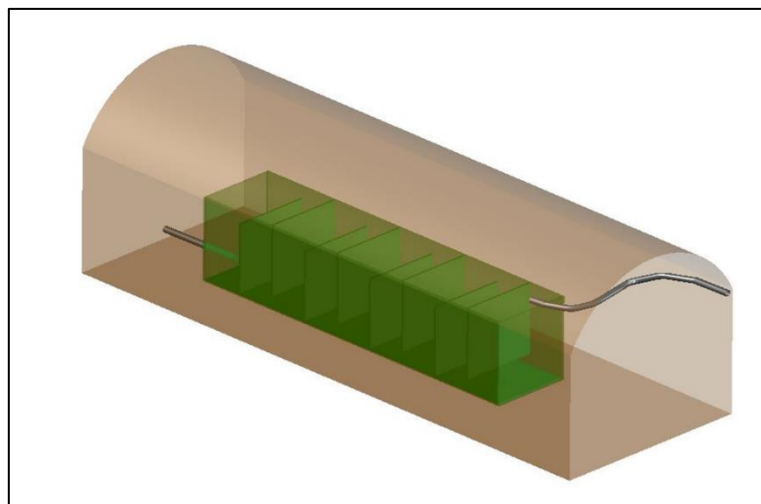
Apéndice 1

DISEÑO DE LA CELDA PROTOTIPO

El sistema consiste en una celda formada por módulos, cada módulo consta de dos secciones separadas por una mampara. El objeto de la mampara es que el agua ácida fluya a través de la roca contenido en la celda, en la primera sección el flujo será descendente y en la segunda sección será ascendente para finalmente derramar en el siguiente módulo, como se muestra en la figura.



Para asignar las dimensiones a la celda prototipo, primero se tuvo que proyectar el sistema propuesto en una obra minera, como se muestra a continuación.



Las dimensiones medidas en la obra son: 4.6 m de ancho, 4.25 m de altura y 31 m de longitud. Si se considera colocar el sistema en la parte media de la obra como se muestra en la figura, entonces debe dejarse un espacio en cada lado para poder hacer maniobras.

Con base en lo anterior se propusieron las siguientes dimensiones para cada módulo:

Ancho: 2.0 m

Altura: 1.5 m

Longitud: 2.0 m (1 m para cada sección)

El volumen de cada módulo es: 6 m^3

Por otro lado, en el laboratorio, se midió el **volumen de vacíos** que hay entre la roca dentro de la celda y que es el volumen disponible para alojar al drenaje ácido, éste **representa el 50 % del volumen total** de la celda.

El **volumen** disponible **en cada módulo** para recibir agua ácida es: $3 \text{ m}^3 = 3,000 \text{ L}$.

En el sitio considerado para instalar un sistema de prueba (Figura 6.8), el gasto medido de drenaje ácido que llega fue de 8 L/min.

Con este gasto de 8 L/min, el tiempo requerido para llenar cada módulo es:

$$\text{Tiempo de residencia por módulo} = 3,000 \text{ L} / 8 \text{ L/min} = 375 \text{ min}$$

Dado que el flujo es continuo, el gasto por hora es de 480 L.

El **volumen total en un día** será de **11,520 L**.

De acuerdo con los resultados de las pruebas preliminares (inciso 5.3.1), el **tiempo de residencia** que debe permanecer el agua ácida en la celda es **de 24 horas**, 6 horas en la roca filita y 18 horas en la roca caliza.

El número de módulos que debe tener el sistema se obtuvo de dividir el volumen total de agua ácida que llega al sitio en 24 horas entre el volumen disponible en cada módulo:

$$\text{Número de módulos} = 11,520 \text{ L} / 3,000 \text{ L} = 3.84 \approx 4$$

El sistema prototipo debe tener 4 módulos de tratamiento.

El sistema prototipo para las pruebas de laboratorio se construyó a una escala 1/10 a partir de las dimensiones consideradas en la mina. Entonces las dimensiones de un módulo para el prototipo son:

Ancho: 20 cm

Altura: 15 cm

Longitud: 20 cm (10 cm para cada sección)

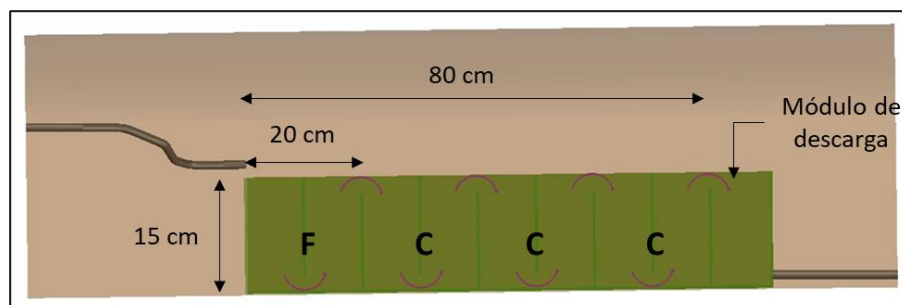
El volumen de un módulo es: $6,000 \text{ cm}^3$

Considerando el 50% de espacios vacíos, el volumen disponible para el drenaje ácido en un módulo es: $3,000 \text{ cm}^3 = 3,000 \text{ mL}$

Considerando este volumen disponible y el tiempo de residencia del drenaje ácido por módulo (**375 min**), se determinó el gasto que se debe tener en el laboratorio.

$$\text{Gasto en el laboratorio} = 3,000 \text{ mL} / 375 \text{ min} = 8 \text{ mL} / \text{min}$$

Finalmente, el tiempo de tratamiento con roca filita debe ser de 6 horas (360 minutos) y con roca caliza de 18 horas (1 080 min). Entonces, se hizo la siguiente distribución en el sistema: el **primero módulo con roca filita (F)** y los **tres módulos restantes con roca caliza (C)**, como se muestra en la siguiente figura:



Apéndice 2

RESULTADOS DE LAS PRUEBAS DE AGITACIÓN POR LOTES

Valores de pH alcanzados en las 81 pruebas realizadas

RELACIÓN ROCA/DA	1 : 20				1 : 10			1 : 5		
		18	24	36	18	24	36	18	24	36
TIEMPO AGITACIÓN (Hr)										
GRANULOMETRÍA	ROCA									
3.35 mm	F1	5.36	5.58	5.71	6	6.07	6.28	6.32	6.87	7.13
	F2	5.56	5.67	6.02	6.31	6.39	6.44	6.47	7.27	6.62
	C1	6.24	6.17	6.12	6.61	6.61	6.65	6.8	7.31	7.67
2.36 mm	F1	6.01	6.19	6.29	6.16	6.36	6.52	6.81	6.49	6.19
	F2	6.36	6.5	6.38	6.41	6.6	6.52	6.6	6.86	6.69
	C1	6.65	6.65	6.75	6.79	7.15	7.32	7.35	7.34	7.85
2.00 mm	F1	6.32	6.21	6.36	6.46	6.28	6.61	6.7	6.75	7.23
	F2	6.49	6.45	6.59	6.54	6.54	6.65	6.61	6.98	6.75
	C1	6.72	6.77	6.85	6.97	6.94	6.82	7.02	7.82	7.96

Valores Mínimos, Máximos y Promedio

Roca	Mínimo	Máximo	Mediana
F1	5.36	7.23	6.32
F2	5.56	7.27	6.52
C1	6.12	7.96	6.82
Tiempo			
18	5.36	7.35	6.49
24	5.58	7.82	6.60
36	5.71	7.96	6.62
Granulometría			
3.35	5.36	7.67	6.32
2.36	6.01	7.85	6.60
2	6.21	7.96	6.70
Relación R/DA			
1:20	5.36	6.85	6.32
1:10	6	7.32	6.54
1:5	6.19	7.96	6.86

Apéndice 3

ANÁLISIS DE VARIANZA (ANOVA)

Análisis para las pruebas con la roca filita F1

Número de factores = 3

- Factor A = Granulometría
- Factor B = Relación Roca / Drenaje Ácido
- Factor C = Tiempo de agitación

Número de niveles = 3

- Nivel bajo = -1
- Nivel medio = 0
- Nivel alto = 1

Número de tratamiento $3^k = 27$

Y = Variable de respuesta (pH)

AL, BL, CL = Componente lineal

A2, B2, C2 = Componente cuadrática

Número de repeticiones (n) = 1

Y	AL	BL	CL	A2	B2	C2	ALBL	ALCL	BLCL	A2BL	A2CL	B2AL	B2CL	C2AL	C2BL	A2B2C2
6.70	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1
6.81	0	-1	-1	-2	1	1	0	0	1	2	0	-1	0	-1	-1	-2
6.32	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1
6.46	-1	0	-1	1	-2	1	0	1	0	0	-1	2	2	-1	0	-2
6.16	0	0	-1	-2	-2	1	0	0	0	2	-2	0	2	0	0	4
6.00	1	0	-1	1	-2	1	0	-1	0	0	-1	-2	2	1	0	-2
6.32	-1	1	-1	1	1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	-1	-1	1	1
6.01	0	1	-1	-2	1	1	0	0	-1	-2	2	0	-1	0	1	-2
5.36	1	1	-1	1	1	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	1	1
6.75	-1	-1	0	1	1	-2	1	0	0	-1	0	-1	0	2	2	-2
6.49	0	-1	0	-2	1	-2	0	0	0	2	0	0	0	0	2	4
6.87	1	-1	0	1	1	-2	-1	0	0	-1	0	1	0	-2	2	-2
6.28	-1	0	0	1	-2	-2	0	0	0	0	0	2	0	2	0	4
6.36	0	0	0	-2	-2	-2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-8
6.07	1	0	0	1	-2	-2	0	0	0	0	0	-2	0	-2	0	4
6.21	-1	1	0	1	1	-2	-1	0	0	1	0	-1	0	2	-2	-2
6.19	0	1	0	-2	1	-2	0	0	0	-2	0	0	0	0	-2	4
5.58	1	1	0	1	1	-2	1	0	0	1	0	1	0	-2	-2	-2
7.23	-1	-1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1
6.19	0	-1	1	-2	1	1	0	0	-1	2	-2	0	1	0	-1	-2
7.13	1	-1	1	1	1	1	-1	1	-1	1	1	1	1	1	-1	1
6.61	-1	0	1	1	-2	1	0	-1	0	0	1	2	-2	-1	0	-2
6.52	0	0	1	-2	-2	1	0	0	0	0	-2	0	-2	0	0	4
6.28	1	0	1	1	-2	1	0	1	0	0	1	-2	-2	1	0	-2
6.36	-1	1	1	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	1	-1	1	1
6.29	0	1	1	-2	1	1	0	0	1	-2	-2	0	1	0	1	-2
5.71	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

Hipótesis nula $H_0 : \mu_A = \mu_B = \mu_C$ (No hay diferencia significativa entre los tratamientos en cuanto al rendimiento)

F de Tablas con k-1 (2) y N-k (24) grados de libertad (5 %) = **3.40**

Componente	SC	GL	CM	F0	Sign	F Tablas
SCAL	0.7200	2	0.3600	19.8501	1	3.4
SCBL	2.3184	2	1.1592	63.9178	1	
SCCL	0.2640	2	0.1320	7.2790	1	
SCA2	0.0007	2	0.0004	0.0204	0	
SCB2	0.0200	2	0.0100	0.5522	0	
SCC2	0.0137	2	0.0068	0.3776	0	
SCALBL	0.2945	2	0.1473	8.1201	1	
SCALCL	0.0432	2	0.0216	1.1910	0	
SCBLCL	0.0002	2	0.0001	0.0057	0	
SCA2BL	0.3325	2	0.1663	9.1681	1	
SCA2CL	0.1248	2	0.0624	3.4419	1	
SCB2AL	0.0100	2	0.0050	0.2757	0	
SCB2CL	0.0010	2	0.0005	0.0276	0	
SCC2AL	0.0576	2	0.0288	1.5880	0	
SCC2BL	0.0001	2	0.0001	0.0038	0	
SCA2B2C2	0.0049	2	0.0025	0.1354	0	
SCT	4.6956	26				
SCE	0.4897	27	0.0181			

SC	Suma de cuadrados por tratamiento
GL	Grados de libertad
SCT	Suma de cuadrados totales
SCE	Suma de cuadrados del error
CM	Cuadrados Medios
F0	CM / CME
F Tablas	Valor F de Tablas 5% de la distribución

Componente lineal A: $19.85 > 3.4$ - Se rechaza la hipótesis nula

Componente lineal B: $63.91 > 3.4$ - Se rechaza la hipótesis nula

Componente lineal C: $7.27 > 3.4$ - Se rechaza la hipótesis nula

La componente de mayor significancia lineal es BL (relación Roca / DA)

Hay una interacción lineal moderada entre las componentes AL y BL (granulometría y relación Roca / DA)

Hay una ligera influencia de la componente cuadrática A2 (granulometría)

Análisis para las pruebas con la roca filita F2

Número de factores = 3

- Factor A = Granulometría
- Factor B = Relación Roca / Drenaje Ácido
- Factor C = Tiempo de agitación

Número de niveles = 3

- Nivel bajo = -1
- Nivel medio = 0
- Nivel alto = 1

Número de tratamiento $3^k = 27$

Y = Variable de respuesta (pH)

AL, BL, CL = Componente lineal

A2, B2, C2 = Componente cuadrática

Número de repeticiones (n) = 1

Y	AL	BL	CL	A2	B2	C2	ALBL	ALCL	BLCL	A2BL	A2CL	B2AL	B2CL	C2AL	C2BL	A2B2C2
6.61	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1
6.60	0	-1	-1	-2	1	1	0	0	1	2	2	0	-1	0	-1	-2
6.47	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1
6.54	-1	0	-1	1	-2	1	0	1	0	0	-1	2	2	-1	0	-2
6.41	0	0	-1	-2	-2	1	0	0	0	0	-2	0	2	0	0	4
6.31	1	0	-1	1	-2	1	0	-1	0	0	-1	-2	2	1	0	-2
6.49	-1	1	-1	1	1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	-1	-1	1	1
6.36	0	1	-1	-2	1	1	0	0	-1	-2	2	0	-1	0	1	-2
5.56	1	1	-1	1	1	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	1	1
6.98	-1	-1	0	1	1	-2	1	0	0	-1	0	-1	0	2	2	-2
6.86	0	-1	0	-2	1	-2	0	0	0	2	0	0	0	0	2	4
7.27	1	-1	0	1	1	-2	-1	0	0	-1	0	1	0	-2	2	-2
6.54	-1	0	0	1	-2	-2	0	0	0	0	0	2	0	2	0	4
6.60	0	0	0	-2	-2	-2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-8
6.39	1	0	0	1	-2	-2	0	0	0	0	0	-2	0	-2	0	4
6.45	-1	1	0	1	1	-2	-1	0	0	1	0	-1	0	2	-2	-2
6.50	0	1	0	-2	1	-2	0	0	0	-2	0	0	0	0	-2	4
5.67	1	1	0	1	1	-2	1	0	0	1	0	1	0	-2	-2	-2
6.75	-1	-1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1
6.69	0	-1	1	-2	1	1	0	0	-1	2	-2	0	1	0	-1	-2
6.62	1	-1	1	1	1	1	-1	1	-1	-1	1	1	1	1	-1	1
6.36	-1	0	1	1	-2	1	0	-1	0	0	1	2	-2	-1	0	-2
6.52	0	0	1	-2	-2	1	0	0	0	0	-2	0	-2	0	0	4
6.44	1	0	1	1	-2	1	0	1	0	0	1	-2	-2	1	0	-2
6.59	-1	1	1	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	1	-1	1	1
6.38	0	1	1	-2	1	1	0	0	1	-2	-2	0	1	0	1	-2
6.02	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

Hipótesis nula $H_0 : \mu_A = \mu_B = \mu_C$ (No hay diferencia significativa entre los tratamientos en cuanto al rendimiento)

F de Tablas con k-1 (2) y N-k (24) grados de libertad (5 %) = **3.40**

Componente	SC	GL	CM	F0	Sign	F Tablas
SCAL	0.3641	2	0.1820	27.8945	1	3.4
SCBL	1.2961	2	0.6480	99.2962	1	
SCCL	0.0578	2	0.0289	4.4283	1	
SCA2	0.0587	2	0.0293	4.4953	1	
SCB2	0.0078	2	0.0039	0.5994	0	
SCC2	0.1452	2	0.0726	11.1233	1	
SCALBL	0.4408	2	0.2204	33.7742	1	
SCALCL	0.0385	2	0.0193	2.9522	0	
SCBLCL	0.0033	2	0.0017	0.2554	0	
SCA2BL	0.1225	2	0.0612	9.3853	1	
SCA2CL	0.0036	2	0.0018	0.2758	0	
SCB2AL	0.0765	2	0.0383	5.8644	1	
SCB2CL	0.0196	2	0.0098	1.5016	0	
SCC2AL	0.0114	2	0.0057	0.8717	0	
SCC2BL	0.1936	2	0.0968	14.8326	1	
SCA2B2C2	0.0038	2	0.0019	0.2937	0	
SCT	3.0196	26				
SCE	0.1762	27	0.0065			

SC Suma de cuadrados por tratamiento
 GL Grados de libertad
 SCT Suma de cuadrados totales
 SCE Suma de cuadrados del error
 CM Cuadrados Medios
 F0 CM / CME
 F Tablas Valor F de Tablas 5% de la distribución

Componente lineal A: 27.89 > 3.4 - Se rechaza la hipótesis nula

Componente lineal B: 99.29 > 3.4 - Se rechaza la hipótesis nula

Componente lineal C: 4.42 > 3.4 - Se rechaza la hipótesis nula

La componente de mayor significancia lineal es BL (relación Roca / DA)

Hay una importante interacción lineal entre las componentes AL y BL (granulometría y relación Roca / DA)

Hay una importante influencia de la componente cuadrática C2 (tiempo de agitación)

Análisis para las pruebas con la roca caliza C1

Número de factores = 3

- Factor A = Granulometría
- Factor B = Relación Roca / Drenaje Ácido
- Factor C = Tiempo de agitación

Número de niveles = 3

- Nivel bajo = -1
- Nivel medio = 0
- Nivel alto = 1

Número de tratamiento $3^k = 27$

Y = Variable de respuesta (pH)

AL, BL, CL = Componente lineal

A2, B2, C2 = Componente cuadrática

Número de repeticiones (n) = 1

Y	AL	BL	CL	A2	B2	C2	ALBL	ALCL	BLCL	A2BL	A2CL	B2AL	B2CL	C2AL	C2BL	A2B2C2
7.02	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1
7.35	0	-1	-1	-2	1	1	0	0	1	2	2	0	-1	0	-1	-2
6.80	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1
6.97	-1	0	-1	1	-2	1	0	1	0	0	-1	2	2	-1	0	-2
6.79	0	0	-1	-2	-2	1	0	0	0	0	2	0	2	0	0	4
6.61	1	0	-1	1	-2	1	0	-1	0	0	-1	-2	2	1	0	-2
6.72	-1	1	-1	1	1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	-1	-1	1	1
6.65	0	1	-1	-2	1	1	0	0	-1	-2	2	0	-1	0	1	-2
6.24	1	1	-1	1	1	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	1	1
7.82	-1	-1	0	1	1	-2	1	0	0	-1	0	-1	0	2	2	-2
7.34	0	-1	0	-2	1	-2	0	0	0	2	0	0	0	0	2	4
7.31	1	-1	0	1	1	-2	-1	0	0	-1	0	1	0	-2	2	-2
6.94	-1	0	0	1	-2	-2	0	0	0	0	0	2	0	2	0	4
7.15	0	0	0	-2	-2	-2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-8
6.61	1	0	0	1	-2	-2	0	0	0	0	0	-2	0	-2	0	4
6.77	-1	1	0	1	1	-2	-1	0	0	1	0	-1	0	2	-2	-2
6.65	0	1	0	-2	1	-2	0	0	0	-2	0	0	0	0	-2	4
6.17	1	1	0	1	1	-2	1	0	0	1	0	1	0	-2	-2	-2
7.96	-1	-1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1
7.85	0	-1	1	-2	1	1	0	0	-1	2	-2	0	1	0	-1	-2
7.67	1	-1	1	1	1	1	-1	1	-1	-1	1	1	1	1	-1	1
6.82	-1	0	1	1	-2	1	0	-1	0	0	1	2	-2	-1	0	-2
7.32	0	0	1	-2	-2	1	0	0	0	0	-2	0	-2	0	0	4
6.65	1	0	1	1	-2	1	0	1	0	0	1	-2	-2	1	0	-2
6.85	-1	1	1	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	1	-1	1	1
6.75	0	1	1	-2	1	1	0	0	1	-2	-2	0	1	0	1	-2
6.12	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

Hipótesis nula $H_0 : \mu_A = \mu_B = \mu_C$ (No hay diferencia significativa entre los tratamientos en cuanto al rendimiento)

F de Tablas con k-1 (2) y N-k (24) grados de libertad (5 %) = **3.40**

Componente	SC	GL	CM	F0	Sign	F Tablas
SCAL	0.7564	2	0.3782	33.1405	1	3.4
SCBL	3.7356	2	1.8678	163.6570	1	
SCCL	0.4481	2	0.2240	19.6311	1	
SCA2	0.2467	2	0.1234	10.8086	1	
SCB2	0.0997	2	0.0498	4.3668	1	
SCC2	0.0027	2	0.0013	0.1172	0	
SCALBL	0.0520	2	0.0260	2.2785	0	
SCALCL	0.0014	2	0.0007	0.0617	0	
SCBLCL	0.4033	2	0.2017	17.6703	1	
SCA2BL	0.0148	2	0.0074	0.6485	0	
SCA2CL	0.0084	2	0.0042	0.3681	0	
SCB2AL	0.0342	2	0.0171	1.4994	0	
SCB2CL	0.0693	2	0.0347	3.0380	0	
SCC2AL	0.0110	2	0.0055	0.4830	0	
SCC2BL	0.0054	2	0.0027	0.2356	0	
SCA2B2C2	0.0328	2	0.0164	1.4351	0	
SCT	6.2300	26				
SCE	0.3081	27	0.0114			

SC Suma de cuadrados por tratamiento
 GL Grados de libertad
 SCT Suma de cuadrados totales
 SCE Suma de cuadrados del error
 CM Cuadrados Medios
 F0 CM / CME
 F Tablas Valor F de Tablas 5% de la distribución

Componente lineal A: $33.14 > 3.4$ - Se rechaza la hipótesis nula

Componente lineal B: $163.65 > 3.4$ - Se rechaza la hipótesis nula

Componente lineal C: $19.63 > 3.4$ - Se rechaza la hipótesis nula

La componente de mayor significancia lineal es BL (relación Roca / DA)

Hay una interacción lineal importante entre las componentes lineales BL y CL (relación Roca / DA y Tiempo de agitación)

Hay una moderada influencia de las componentes cuadráticas A2 (granulometría) y B2 (relación Roca / DA)

