



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA

**Evaluación del potencial de
neutralización de filosilicatos
contenidos en esquistos para el
tratamiento de drenaje ácido de
mina**

TESIS

Que para obtener el título de
Ingeniera de Minas y Metalurgista

P R E S E N T A

NALLELY VIANEY GALLARDO GÓMEZ

DIRECTOR DE TESIS

M.I. JOSÉ ENRIQUE SANTOS JALLATH



Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2016



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.

"La vida nos da la oportunidad de superarnos, y si llegamos a ser grandes, entonces nunca moriremos."

Alberto Aguilera Valadez

Dedico esta tesis a mi madre Lidia Gómez Keller, por toda su dedicación, esfuerzo y sacrificios para darme la oportunidad de convertirme en una profesionalista, por confiar en mis decisiones y brindarme incalculables horas de apoyo y aliento; sabes que las palabras que busco no existen pues mi agradecimiento hacia ti no tiene comparación, eres y serás el motivo por el cual siempre daré ese "más".

A mis hermanos: Mariana Román Gómez por ser ejemplo de determinación, dedicación, responsabilidad y generosidad, a Edgar Gallardo Gómez por su ejemplo de trabajo duro, luchar por lo que quiere y no tener miedo a los nuevos retos; gracias por compartir parte de una vida conmigo, pero sobre todo por dejarme aprender de ustedes.

A mis entrañables amigos Verónica, Andrés, Briones, Rocha, Said, Samanta y a las nuevas amistades hechas dentro y fuera de la facultad; porque me ayudaron a crecer como persona y como estudiante, compartiendo numerosas experiencias, conocimientos, reuniones y risas..

Por todos y cada uno de esos momentos, muchas gracias.

AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo se realizó gracias al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica, (PAPIIT) IN114113 “Control de Drenaje Ácido en Minas Subterráneas Mediante un Sistema de Tratamiento Pasivo In Situ”, de la UNAM.

A Minera Tizapa S. A de C. V de grupo Peñoles, por las facilidades y apoyo que ha brindado para la realización de dicho proyecto.

A la Universidad Nacional Autónoma de México que, mediante la Facultad de Ingeniería me dio la oportunidad de pertenecer a ella, además de brindarme profesores que influyeron con sus lecciones y experiencias para formarme como una persona de bien y preparada para los retos que estén por venir.

A los laboratorios:

- Laboratorio de Geoquímica Ambiental del Instituto de Geología.
- Laboratorio de Metalurgia de la Facultad de Ingeniería.

A mi director de tesis, M. I. José Enrique Santos Jallath, porque gracias a sus conocimientos, orientación, paciencia y su motivación, logré la culminación de este trabajo. A su manera ha sido capaz de ganarse mi lealtad y admiración; así como sentirme en deuda con él, por darme la oportunidad de participar en este proyecto.

A mis sinodales la Quim. Guadalupe Contreras Ordaz, la M. I. Ana Alejandrina Castro Rodríguez, el M. C. José de Jesús Huevo Casillas, el Dr. Francisco Martín Romero y la Ing. Beatriz Sayuri Katagiri Buentello, por su tiempo dedicado para la revisión de este trabajo, ya que sin sus aportaciones no hubiese sido posible la mejora y entrega final del mismo.

A Nancy Salvador, Alfonso López y Efrén García, por que formamos un gran equipo de trabajo durante la realización de este proyecto.



ÍNDICE

RESUMEN	VI
ABSTRACT.....	VII
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO	3
2.1. Proceso de formación de drenaje ácido	3
2.2. Neutralización del DAM	5
2.3. Silicatos	5
2.3.1. Arreglo interno en los filosilicatos	6
2.3.2. Descomposición de los silicatos	9
2.4. Arcillas	11
2.5. Precipitados de hierro y aluminio	12
2.6. Adsorción e intercambio iónico	14
2.7. Adsorción de metales en fases arcillosas	18
CAPÍTULO 3. ANTECEDENTES	21
3.1. Caracterización DAM	21
3.2. Caracterización de roca	23
3.3. Pruebas de neutralización, primera fase	24
CAPÍTULO 4. METODOLOGÍA	26
4.1. Preparación de la roca	26
4.2. Procedimiento de agitación	26
4.3. Pruebas preliminares	27
4.4. Pruebas de agitación por lotes	27
4.5. Prueba estática en vasos de precipitado	30
4.6. Caracterización de sedimentos	32
CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	33
5.1. Pruebas preliminares	33
5.2. Pruebas de agitación por lotes	34



5.2.1. Incremento de pH	34
5.2.2. Concentración de elementos traza en la solución	37
5.2.3. Concentración de iones mayores	43
5.3. Prueba estática en vasos de precipitado	47
5.3.1. Incremento de pH	47
5.3.2. Concentración de elementos traza en solución	48
5.4. Análisis de sedimentos	49
5.4.1. Caracterización de los sedimentos	50
5.4.2. Composición química del sedimento	51
5.4.3. Concentración de elementos traza en sedimentos	52
5.4.4. Elementos traza en el sedimento identificados por MEB-EDS	53
CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	60
REFERENCIAS.....	62



LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Elementos para la formación de DAM.....	3
Figura 2.2. Arreglo de las unidades minerales en los filosilicatos.	6
Figura 2.3. Arreglo de las unidades minerales en los filosilicatos.	7
Figura 2.4. Diagramas de las estructuras de algunos filosilicatos.	8
Figura 2.5. Secuencia de intemperización de Goldich.....	9
Figura 2.6. Secuencia de formación de las arcillas..	11
Figura 2.7. Representación gráfica de los procesos de Sorción..	14
Figura 2.8. Diagrama de adsorción para cationes y aniones sobre un mineral óxido-metálico.....	15
Figura 2.9. Carga superficial negativa de algunas arcillas, determinada con 1.0 M CsCl y 1.0 M NH ₄ Cl.	17
Figura 2.10. Adsorción de elementos traza en la superficie de ferrihidrita en función del pH..	18
Figura 2.11. Isotermas de adsorción simple y adsorción competitiva de Pb(II), Cd(II), Ni(II) y Cu(II).	19
Figura 2.12. Comparación de los bordes de adsorción de Cd(x), Cu (Δ), Ni (\square), Pb (+) y Zn (\circ) en illita, con Na-saturado a diferentes fuerzas iónicas.	20
Figura 3.1. Aumentos de pH alcanzados con roca esquisto.....	25
Figura 4.1. Proceso de preparación de la roca.....	26
Figura 4.2. Diagrama general de trabajo en pruebas de agitación por lotes.....	29
Figura 4.3. Diagrama general de trabajo en prueba estática en vasos de precipitado.....	31
Figura 4.4. Microscopio Electrónico de Barrido-EDS.....	32
Figura 5.1. Evolución de pH en intervalos de 24 horas.	33
Figura 5.2. Cambio de pH con relación de 1:5.	34
Figura 5.3. Cambio de pH con relación de 1:1.	36
Figura 5.4. Máximo valor de pH alcanzado con una relación 1:5 en diagrama de adsorción de metales.	39
Figura 5.6. Máximo valor de pH alcanzado con una relación 1:1, en diagrama de adsorción de metales	41
Figura 5.5. Diagrama de relación Eh-pH de Fe.....	41
Figura 5.7. Cambio de pH en prueba estática, granulometría de 0.400 - 0.149 mm (-40+100#).	47
Figura 5.8. Micrografía y espectro de la muestra E2a - partícula 15, obtenidos mediante MEB-EDS.....	54
Figura 5.9. Micrografía y espectro de la muestra E2a - partícula 18 obtenidos mediante MEB-EDS.....	54
Figura 5.10. Micrografía y espectro de la muestra E2a - partícula 20 obtenidos mediante MEB-EDS.....	55
Figura 5.11. Micrografía y espectro de la muestra V-E1 - partícula 3 obtenidos mediante MEB-EDS.....	55
Figura 5.12. Micrografía y espectro de la muestra V-E1 - partícula 8 obtenidos mediante MEB-EDS.	56
Figura 5.13. Micrografía y espectro de la muestra V-E2 - partícula 1 obtenidos mediante MEB-EDS.	57



Figura 5.14. Micrografía y espectro de la muestra V-E2 - partícula 4 obtenidos mediante MEB-EDS. 57

Figura 5.15. Micrografía y espectro de la muestra V-E2 - partícula 20 obtenidos mediante MEB-EDS. ... 58

Figura 5.16. Micrografía y espectro de la muestra V-E2 - partícula 12 obtenidos mediante MEB-EDS. ... 58



LISTA DE TABLAS

Tabla 2.1. Clasificación de los silicatos.	6
Tabla 2.2. Estructuras y composiciones de diversos filosilicatos.	7
Tabla 2.3. Reacciones de intemperización para silicatos.	10
Tabla 2.4. Capacidad de intercambio catiónico (CIC) de algunos materiales.	15
Tabla 2.5. Potencial de carga cero (pH_{pzc}) de algunos minerales.	17
Tabla 3.1. Resultados de análisis del DAM.	21
Tabla 3.2. Fases presentes en las rocas por difracción de rayos X.	23
Tabla 3.3. Elementos traza en las rocas por fluorescencia de rayos X.	24
Tabla 3.4. Elementos mayores en las rocas por fluorescencia de rayos X.	24
Tabla 3.5. Parámetros de agitaciones.	24
Tabla 4.1. Granulometría utilizada para las pruebas.	26
Tabla 5.1. Parámetros para pruebas de agitación.	33
Tabla 5.2. Concentración elementos traza a un tamaño 2.000 mm, relación 1:5.	37
Tabla 5.3. Concentración elementos traza a un tamaño 0.841 mm, relación 1:5.	38
Tabla 5.4. Concentración elementos traza a un tamaño 0.400 mm, relación 1:5.	38
Tabla 5.5. Concentración elementos traza a un tamaño 2.000 mm, relación 1:1.	40
Tabla 5.6. Concentración elementos traza a un tamaño 0.841 mm, relación 1:1.	40
Tabla 5.7. Concentración elementos traza a un tamaño 0.400 mm, relación 1:1.	40
Tabla 5.8. Concentración de iones mayores a un tamaño 2.000 mm, relación 1:5.	43
Tabla 5.9. Concentración de iones mayores a un tamaño 0.841 mm, relación 1:5.	43
Tabla 5.10. Concentración de iones mayores a un tamaño 0.400 mm, relación 1:5.	43
Tabla 5.11. Concentración de iones mayores a un tamaño 2.000 mm, relación 1:1.	45
Tabla 5.12. Concentración de iones mayores a un tamaño 0.841 mm, relación 1:1.	45
Tabla 5.13. Concentración de iones mayores a un tamaño 0.400 mm, relación 1:1.	45
Tabla 5.14. Concentración de elementos traza en soluciones.	48
Tabla 5.15. Fases presentes en los sedimentos por difracción de rayos X.	50
Tabla 5.16. Fluorescencia de Rayos X de los sedimentos.	51
Tabla 5.17. Concentración de elementos traza en sedimentos de las pruebas de agitación.	52
Tabla 5.18. Concentración de elementos traza en sedimentos de la prueba estática.	52



RESUMEN

En el presente trabajo tuvo como objetivo evaluar la neutralización de DAM mediante el uso de filosilicatos contenidos en la roca esquisto, así como la posible remoción de elementos traza a partir de los minerales secundarios formados por dicha neutralización. Para ello se realizaron pruebas de agitación en matraces y estáticas en vasos de precipitado con DAM a pH inicial de 2.3. En las pruebas de agitación se colocaba la roca y el DAM, con variaciones en los tamaños de partícula de la roca (2 mm, 0.84 mm, 0.40 mm), las relaciones de sólido – líquido (1:5 y 1:1) y con tiempos de contacto de 24, 48 y 72 horas; al finalizar la agitación se midieron los parámetros pH, Eh y CE. Después se realizaron pruebas estáticas en vasos de precipitados con una relación roca/DAM (1:1), un tamaño de partícula de 0.40 mm - 0.15 mm y un tiempo de contacto de 3 meses, durante los cuales semanalmente se hacía medición del pH, Eh y CE de la solución. Las soluciones fueron analizadas mediante espectrometría de emisión óptica de plasma acoplada inductivamente (ICP-EOS) y cromatografía iónica (CI), observando una clara disminución en las concentraciones de Al, Fe, Cd, Zn, Cu y SO_4^{2-} al pH=6 alcanzado en las pruebas de agitación y pH=6.2 en las pruebas estáticas. Esto se atribuye a la adsorción de los elementos traza en la superficie de los minerales secundarios que se forman y a los niveles de pH que fueron suficientes para que algunos de estos elementos pudieran precipitar o adsorberse. Al sedimento recuperado se le realizó difracción de rayos X (DRX) donde se identificó, la presencia de illita ($\text{K}, \text{H}_3\text{O}$) $(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2, (\text{H}_2\text{O})]$, caolinita $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ y vermiculita $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Al})_3(\text{Al}, \text{Si})_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2 4(\text{H}_2\text{O})$, que son minerales secundarios formados por la disolución incongruente de los filosilicatos (particularmente las micas) con la capacidad para retener elementos traza (Cu^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} y Zn^{2+}) en su superficie; también se reportó la presencia de pirita FeS_2 , hematita Fe_2O_3 y minerales secundarios del grupo de los sulfatos como el yeso $\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 2\text{H}_2\text{O}$ y la rozenita $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 9(\text{H}_2\text{O})$. Por microscopia electrónica de barrido acoplado a espectrometría de rayos X por energía dispersa (MEB-EDS) se identificaron partículas donde predomina el hierro con trazas de Zn, Mn y Cu, además de la presencia de Al, Si, S y K en cantidades pequeñas, estos elementos se pueden asociar a minerales como coquimbita $\text{Fe}^{3+}_2(\text{SO}_4)_3 9(\text{H}_2\text{O})$, K-jarosita $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ y alunita $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ los cuales pudieron remover elementos traza mediante adsorción o intercambio catiónico.



ABSTRACT

The aim of this investigation was to evaluate Acid Mine Drainage (AMD) neutralization by the phyllosilicates contained in schist rock, as well as possible removal of trace metals by secondary minerals formed during neutralization process. Two kind of testes was carried out, first batch shaking test in flasks and after statics test in beakers, with initial AMD of 2.3. In batch shaking tests AMD and rock were placed inside the flasks, with different particle size (2 mm, 0.84 mm, 0.40 mm), solid-liquid relations (1:5 y 1:1) and contact times of 24, 48 and 72 hours; at the end of shaking, pH, Eh and CE were measured. Static tests were carried out with AMD/rock (1:1), a particle size (0.4 - 0.15 mm) and contact time of three months, and weekly pH, Eh and CE were measured. The samples of solutions obtained were analyzed through inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) and ion chromatography (IC), a clear decrease of Al, Fe, Cd, Zn, Cu and SO_4^{2-} concentrations were evident at reached pH=6 in batch tests and pH=6.2 in statics tests. This is attributed to the trace metals adsorption on secondary minerals surface formed, and the pH levels that were enough for precipitation or adsorption of some of these elements. Recovered sediments were analyzed by X-ray Diffraction (XRD), illite $(\text{K}, \text{H}_3\text{O})(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2, (\text{H}_2\text{O})]$, kaolinite $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ and vermiculite $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Al})_3(\text{Al}, \text{Si})_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ were identified; these secondary minerals were formed by incongruent dissolution of phyllosilicates (particularly micas) and have capability to retaining trace metals ($\text{Cu}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ y Zn^{2+}) on its surface; also was reported the pyrite (FeS_2), hematite (Fe_2O_3) and secondary minerals presence like gypsum ($\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) and rozenite ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9(\text{H}_2\text{O})$) minerals. By scanning electron microscope linked into energy-dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDX) were identified particles where iron predominate with Zn, Mn and Cu traces, in addition to small quantities of Al, Si, S, and K; these elements are associated to hydroxisulfates minerals like coquimbite ($\text{Fe}^{3+}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9(\text{H}_2\text{O})$), K-jarosite ($\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) and alunite ($\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$), which could be capable to remove trace through adsorption or cation exchange.



CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

La generación de Drenaje Ácido de Mina (DAM) es una problemática que se presenta a nivel mundial (López Pamo *et al.*, 2002; Blowes y Ptacek, 2004).

El DAM se presenta en las obras mineras, en terreros y presas de jales que han quedado expuestas a la presencia de oxígeno y agua tras haber sido extraído el mineral de interés, esto ocasiona que se generen reacciones de óxido reducción y se produzca agua ácida cargada con sulfatos y elementos traza. Las concentraciones que se presentan pueden ir desde los 100 a 1000 mg/L de Fe total, 0.01 a 1000 mg/L para elementos traza (Cu, Pb, Zn, Cd, Co, Ni, Hg, As y Sb), y de 100 a más de 10000 mg/L de sales disueltas (Ca, Mg, K, Na, Fe, Al, Si, Mn, SO_4^{2-}) (Lottermoser, 2007).

Los procesos de neutralización del DAM, se generan a través de diversas reacciones consumidoras del protón hidrógeno (Langmuir, 1997; Blowes y Ptacek, 2004; Lottermoser, 2007; López Pamo, *et al.*, 2002) algunos de los principales minerales capaces de poder neutralizar esta acidez son los carbonatos, hidróxidos y silicatos; estos últimos son en los que el presente trabajo se enfocará principalmente.

De acuerdo con lo reportado en la literatura (Younger *et al.*, 2002; Blowes y Ptacek, 2004; Lottermoser, 2007), los silicatos al encontrarse en contacto con el DAM generan una reacción de neutralización, esta reacción puede presentarse de dos maneras, una de ellas es la disolución congruente en la cual se forma ácido silícico y cationes en fase acuosa y la otra es la disolución incongruente tras la cual se genera ácido silícico y una fase secundaria arcillosa esta es la que se presenta de manera más común (Lottermoser, 2007). En los acuíferos esta intemperización sufrida por los silicatos es evidente debido a la alta presencia de cationes de Na^+ , Ca^{2+} , K^+ y Mg^{2+} en la composición química del agua, pero en el caso del DAM, con la formación de las arcillas se observa una adsorción de los elementos traza, la cual se produce debido a la carga iónica negativa en la superficie de la mayoría de las arcillas formadas, cabe mencionar que dicha adsorción disminuye cuando el valor de pH lo hace, esto por la cantidad de iones H^+ en solución (Langmuir, 1997; Faure, 1998).



Actualmente en la mina Tizapa ubicada en el Estado de México, se está realizando un proyecto de investigación para el desarrollo de un sistema de tratamiento pasivo con el uso de rocas carbonatadas asociadas al yacimiento, el cual tiene como roca encajonante al alto una filita gráfita y al bajo un esquisto de clorita y sericita, así como un afloramiento cercano de metacaliza (Cervantes, 2014).

En los trabajos previos realizados para evaluar el potencial de neutralización de las rocas filita gráfita, metacaliza y esquisto mediante pruebas de agitación de roca con DAM, se logró observar que el esquisto incrementó los valores de pH de 2.5 a 4.1, en un tiempo de 36 horas de agitación y este fenómeno se atribuyó a la disolución de los filosilicatos presentes en la roca (Goslinga, 2015).

Dado que en las reacciones de descomposición de los silicoaluminatos hay un consumo de los iones de hidrógeno, en este trabajo se pretende evaluar el potencial de la roca esquisto para neutralizar el DAM por medio de pruebas de agitación variando parámetros de tamaño de roca, tiempo de agitación y relación sólido-líquido. Sin embargo, para el diseño de estas pruebas se debió de tomar en cuenta, que los filosilicatos a pesar de ser consumidores de ácido tienen una cinética de reacción más lenta que los carbonatos (Appelo y Postma, 1994; Lottermoser, 2007).

HIPÓTESIS

El drenaje ácido se neutraliza cuando se encuentra en contacto con el esquisto por un tiempo suficiente que permita la descomposición de los filosilicatos.

OBJETIVO

Evaluar mediante pruebas de agitación la neutralización del DAM con el uso de la roca esquisto, así como la remoción de los elementos traza mediante los minerales secundarios formados durante la neutralización.

JUSTIFICACIÓN

Si se comprueba que con tiempos de agitación más prolongados se logra incrementar el nivel de pH, se podría plantear el uso de esquisto como una opción adicional al uso de la roca caliza para el tratamiento del drenaje ácido.

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

El drenaje ácido es formado por la oxidación de minerales sulfurosos, estos minerales son comúnmente encontrados como constituyentes mayoritarios en rocas de yacimientos metálicos (Cu, Pb, Zn, Au, Ni, T, Fe), de fosfatos, mantos de carbón, de esquistos bituminosos y arenas minerales (Lottermoser, 2007). Para que la generación de DAM ocurra deben de existir 3 elementos principales (Figura 2.1).



Figura 2.1. Elementos para la formación de DAM.

Estos elementos se encontrarán presentes en la explotación de minerales metálicos (cuya composición de la roca sea mayoritariamente de sulfuros) en donde estos se dejarán expuestos a un entorno oxigenado constituido por el aire y agua del medio ambiente. Lo que generará para las aguas subterráneas un pH ácido, esta característica del DAM tiene como consecuencia la liberación de sulfatos, elementos traza (Fe, Cu, Pb, Zn, Cd, Co, Cr, Ni, Hg, As, Sb) y otros elementos (Al, Mn, Si, CA, Na, K, Mg, Ba, F).

2.1. PROCESO DE FORMACIÓN DE DRENAJE ÁCIDO

La oxidación de la pirita (considerado el principal generador de DAM (Younger *et al.*, 2002; Blowes y Ptacek, 2004; Lottermoser, 2007)) y otros sulfuros contribuyen a la liberación de iones hidrógeno en las aguas de mina, las cuales llegan a alcanzar pH bajos (generalmente $\text{pH} < 4$), es por ello que comúnmente se utiliza a este mineral para describir los procesos de generación de agua ácida.

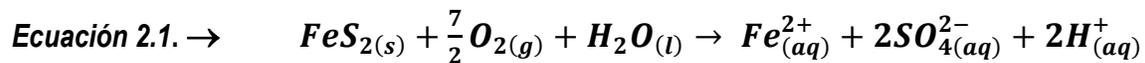
La oxidación de la pirita puede ocurrir de acuerdo a los siguientes mecanismos de oxidación:



1. Oxidación por oxígeno (oxidación abiótica directa).
2. Oxidación por oxígeno con presencia de microorganismos (oxidación biótica directa).
3. Oxidación por oxígeno y hierro (oxidación abiótica indirecta).
4. Oxidación por oxígeno y hierro con presencia de microorganismos (oxidación biótica indirecta).

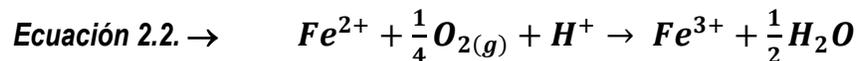
Cabe mencionar que este hierro puede estar presente tanto en estado divalente como trivalente debido a su importancia para la oxidación del mineral (Lottermoser 2007). Además de que la exclusión del oxidante detendrá la generación ácida, mientras que la presencia de la actividad bacteriana tendrá un papel importante en la aceleración de la generación de acidez.

Para los procesos de oxidación biótica y abiótica directa (mecanismos 1 y 2), el oxígeno oxida directamente a la pirita:

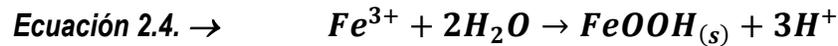
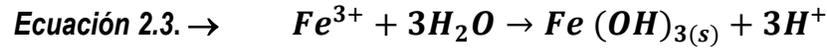


La Ecuación 2.1 se refiere a que cuando la pirita (FeS_2) se encuentre en contacto con el oxígeno atmosférico y el agua esta sufrirá su oxidación, lo cual producirá hierro ferroso (Fe^{2+}), sulfato (SO_4^{2-}) y protones (H^+). Esto provocará un incremento en el total de sólidos disueltos y un aumento de la acidez, que irá asociado a una disminución del pH (López Pamo *et al.*, 2002).

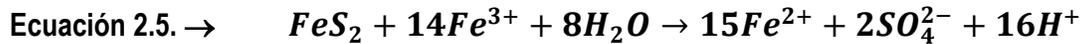
Pero si el ambiente circundante es lo suficientemente oxidante, entonces muchos iones ferrosos (Fe^{2+}) se oxidarán a iones férricos (Fe^{3+}) por la actividad microbiana, la cual cataliza la reacción como se muestra en la Ecuación 2.2.



El ion ferroso es catalizado por la bacteria *Acidithiobacillus ferroxidans*. La estabilidad de Fe^{3+} generado depende del pH, ya que en general a un $pH > 3$, el ion férrico formado precipita mediante hidrólisis como oxihidróxidos ($FeOOH$) o hidróxido férrico [$Fe(OH)_3$] este precipitado presenta una coloración rojiza. Por lo tanto, el Fe^{3+} disminuye en solución, mientras que el pH baja simultáneamente por la liberación de iones H^+ , como se muestra en la Ecuación 2.3 y Ecuación 2.4 (Lottermoser, 2007; Younger, *et al.*, 2002; Santomartino y Webb, 2007).



A pH inferiores de 3.5, el Fe^{3+} permanece mayormente en solución, lo que le permite seguir actuando como agente oxidante de la pirita y formar Fe^{2+} , SO_4^{2-} y H^+ (Ecuación 2.5).



2.2. NEUTRALIZACIÓN DEL DAM

La neutralización del DAM se genera a través de reacciones consumidoras del protón hidrógeno (H^+) contenido en la solución ácida, lo que propicia el aumento de pH y por ende se lleva a cabo la precipitación de metales disueltos en forma de hidróxidos u oxihidróxidos metálicos. Estas reacciones reguladoras de pH se desarrollan de manera natural cuando los minerales generadores de acidez (sulfuros) reaccionan con los minerales de ganga que sean capaces de neutralizar el DAM, como: los carbonatos, hidróxidos y silicatos (Blowes y Ptacek, 2004; Lottermoser, 2007).

2.3. SILICATOS

Los minerales que predominan en la corteza terrestre son silicatos y óxidos cuyas propiedades dependen de las condiciones químicas y físicas en que fueron originados.

La clase de los silicatos es más importante que cualquier otra, puesto que son silicatos casi un 25% de los minerales conocidos y cerca del 40% de los más comunes. Con pocas excepciones, todos los minerales que forman las rocas ígneas lo son, y estas constituyen más del 90% de la corteza terrestre. Por lo general todos los silicatos poseen una elevada dureza (6 de acuerdo a la escala de Mohs) y son poco alterables, están formados esencialmente por grupos tetraédricos (SiO_4), por un silicio y cuatro oxígenos dispuestos como los vértices de un tetraedro, este enlace puede ser considerado como iónico en un 50% y covalente en otro 50% (Dana y Hurlbut, 1997; SGM, 2013).

Un tetraedro puede compartir uno, dos, tres o sus cuatro oxígenos resultando estructuras con diversas configuraciones, así que la clasificación de los silicatos, se realiza con base a estos arreglos, como se presenta en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Clasificación de los silicatos. FUENTE: Dana y Hurlbut, (1997); Faure, (1998).

Clase	Disposición de los tetraedros de SiO ₄	Esquinas Compartidas	Aniones Silicato	Proporción Si : O
Nesosilicatos	Independientes	0	SiO ₄ ⁴⁻	1 : 4
Sorosilicatos	Parejas	1	Si ₂ O ₇ ⁶⁻	2 : 7
Ciclosilicatos	Anillos	2	Si ₃ O ₉ ⁶⁻	3 : 9
Inosilicatos	Cadenas sencillas	2	SiO ₃ ²⁻	1 : 3
	Cadenas dobles	2 ½	Si ₄ O ₁₁ ⁶⁻	4 : 11
Filosilicatos	Hojas	3	Si ₂ O ₅ ²⁻	2 : 5
Tectosilicatos	Armazones	4	SiO ₂	1 : 2

Una característica, que resulta menos detectable en las demás clases, es que constituyen familias isomorfas, es decir, que su composición química varía gradualmente de un mineral a otro, de modo que el primero y el último son totalmente diferentes entre sí; ya que presentan la misma estructura, distribución de átomos y dimensiones en sus moléculas, son capaces de formar conjuntamente una sola red cristalina.

2.3.1. Arreglo interno en los filosilicatos

Las capas de los filosilicatos pueden encontrarse dispuestas principalmente de forma tetraédrica u octaédrica, los demás arreglos que se puedan presentar serán variaciones de las mismas.

Las capas tetraédricas están compuestas por cuatro de los cationes coordinados con O²⁻ u OH en este caso el catión dominante es generalmente Si⁴⁺, pero también puede ser Al³⁺ (Figura 2.2).

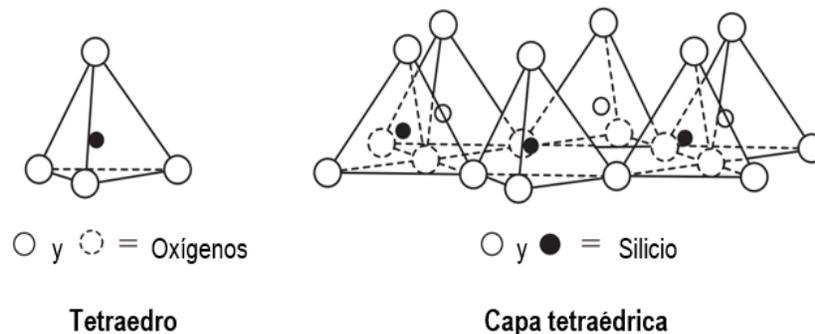


Figura 2.2. Arreglo de las unidades minerales en los filosilicatos. FUENTES: Appelo y Postma, (1994); Langmuir, (1997).

Las capas octaédricas (Figura 2.3) contienen tres Mg^{2+} coordinados con seis O^{2-} u OH^- , donde todos los sitios de cationes, son ocupados por Mg^{2+} . Mientras que las capas dioctaédricas (también denominadas capas de gibbsita) contienen dos Al^{3+} en coordinación con seis O^{2-} u OH^- , en cuyo caso uno de los tres sitios de cationes permanece vacante. Otros cationes que pueden ser contenidos por las capas octaédricas serán Fe^{3+} , Li^+ , Cr^{3+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} y Mn^{2+} (Appelo y Postma, 1994; Faure, 1998).

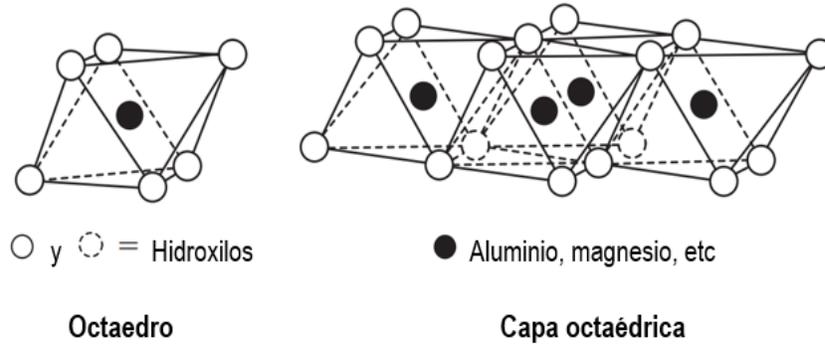


Figura 2.3. Arreglo de las unidades minerales en los filosilicatos. FUENTES: Appelo y Postma, (1994); Langmuir, (1997).

Las capas tetraédricas (T) y octaédricas (O), pueden combinarse en estructuras de dos capas (T-O) y de tres capas (T-O-T), las cuales darán lugar a diversos filosilicatos como se muestra en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2. Estructuras y composiciones de diversos filosilicatos. FUENTE: Langmuir, (1997).

Dioctaédrico (capas tipo gibbsita)
Estructuras de dos capas
Grupo Caolinita: $Al_2Si_2O_5(OH)_4$
Estructuras de tres capas
Pirofilita: $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$
Grupo de la Esmectita: $(Na, Ca_{0.5})_{0.7}(Mg, Fe, Al)_4(Al, Si)_8O_2(OH)_4$
Montmorillonita: $(Na, Ca_{0.5})_{0.7}(Mg_{0.7}Al_{3.3}) Si_8O_{20}(OH)_4$
Beidellite: $(Na, Ca_{0.5})_{0.7}Al_4(Al_{0.7}Si_{7.3}) O_{20}(OH)_4$
Nontronita: $(Na, Ca_{0.5})_{0.7}(Fe^{3+})_4(Al_{0.7}Si_{7.3}) O_2(OH)_4$
Moscovita: $KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$
Grupo Illita: $(K_{1.5-1.0}) Al_4(Al_{1.5-1.0}Si_{6.5-7.0}) O_{20}(OH)_4$

Tabla 2.2. (Continuación).

Trioctaédrico (capas tipo brucita)
Estructuras de dos capas
Grupo de la Serpentina: $Mg_3(Si_2O_5)(OH)_4$
Estructuras de tres capas
Talco: $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$
Grupo de Vermiculita; $(Mg, Ca)_{0.6-0.9}(Mg, Fe^{3+}, Al)_{6.0}(Al, Si)_8O_{20}(OH)_4$
Flogopita: $KMg_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2$
Biotita; $K(Mg, Fe)_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2$
Clorita; $(Mg, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mn, Al)_{12}(Al, Si)_8O_{20}(OH)_{16}$

Los filosilicatos de dos capas permiten muy poca sustitución de Al o Si, mientras que los de tres capas (con excepción de la pirofilita), son caracterizados por sustituciones extensas en la capa octaédrica o tetraédrica o en ambas. El arreglo que presentarían algunas de las estructuras mostradas en la Tabla 2.2, pueden observarse representadas en la Figura 2.4.

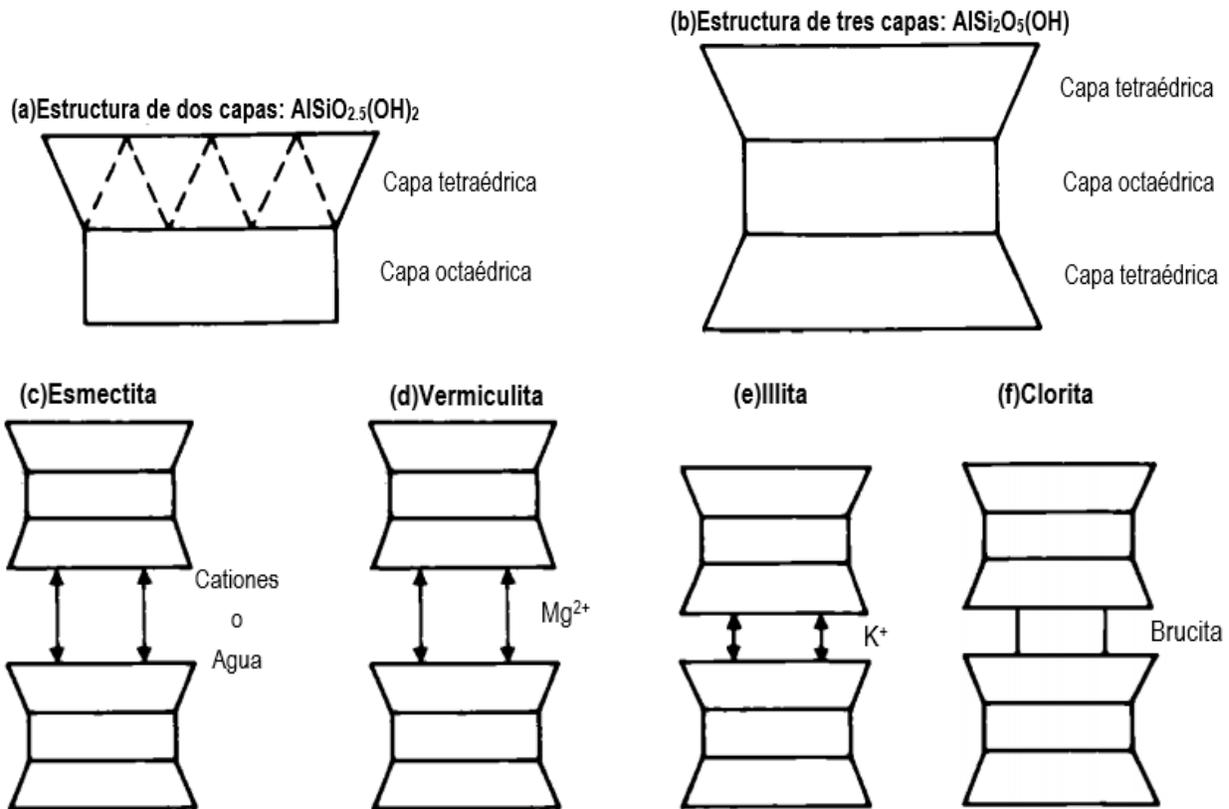
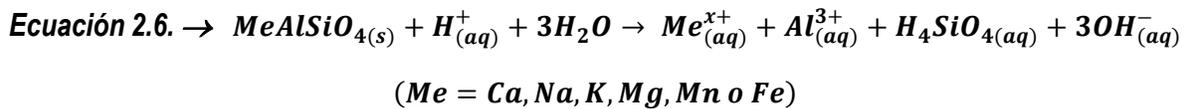


Figura 2.4. Diagramas de las estructuras de algunos filosilicatos. FUENTE: Faure, (1998).

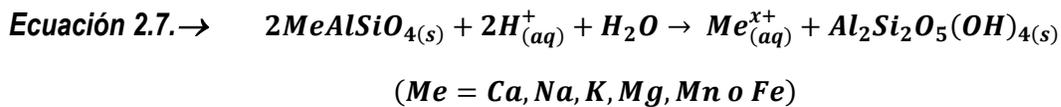
2.3.2. Descomposición de los silicatos

El intemperismo de minerales de silicato es un proceso lento y los cambios presentados por la composición química del agua serán menos visibles que los observados en los carbonatos, ya que a pesar de que el intemperismo químico de los silicatos también consume iones hidrógenos, este puede suceder de dos maneras: disolución congruente e incongruente (Blowes y Ptacek, 2004; Lottermoser, 2007).

La disolución congruente involucra la disolución completa del silicato para formar ácido silícico y la producción únicamente de componentes solubles (cationes en fase acuosa, Ecuación 2.6).



La disolución incongruente es el más común, en este tipo de disolución el silicato es alterado para formar una fase secundaria arcillosa (Ecuación 2.7).



El ácido silícico es considerado un ácido débil, lo que significa que no se ioniza fácilmente, por lo tanto, no aporta iones hidrógeno a la solución a menos que el pH sea mayor de 9, en ocasiones este ácido puede llegar a precipitar de forma sólida como sílice opalina o calcedonia criptocristalina (SiO_2), logrando desarrollarse en cristales de cuarzo preexistentes.

De acuerdo a la secuencia de Goldich (Figura 2.5), existen silicatos con una mayor resistencia al desgaste, ya que como se observa, cuando la roca se encuentra expuesta a las condiciones del entorno, el olivino y la plagioclasa cálcica son sumamente vulnerables al intemperismo químico, mientras que la moscovita (mica) y el cuarzo son prácticamente inertes a este.

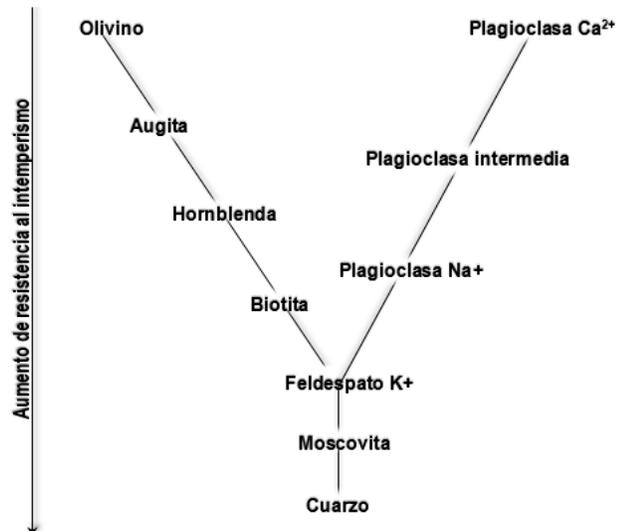


Figura 2.5. Secuencia de intemperización de Goldich. FUENTE: Appelo y Postma, (1994); Lanquair, (1997).



Esta diferenciación secuencial de los minerales de silicato, logra reflejar el control cinético de la distribución de los minerales de silicato primarios, durante la intemperización.

Los remanentes insolubles que se forman durante la disolución incongruente llegan a ser no solo arcillas, si no también óxidos de Fe (para el caso de los silicatos que contienen Fe como la biotita y la hornblenda), las reacciones de desgaste para algunos ejemplos de las reacciones de intemperización de los silicatos primarios se presentan en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3. Reacciones de intemperización para silicatos. FUENTE: Appelo y Postma, (1994).

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

En las reacciones químicas de la tabla anterior, el bicarbonato será producido durante la intemperización de los silicatos (última reacción), mientras que la formación de los productos secundarios se debe a la insolubilidad del Al, es por ello que en las reacciones mostradas este remanente es conservado en fase sólida (Lottermoser, 2007; Younger, *et al.*, 2002; Appelo y Postma, 1994).

La influencia sobre la química del agua que tienen los silicatos al intemperizarse, será la adición de cationes y sílice que consumirán el ácido y aumentarán su pH, otro factor que afectará su química será la presencia de las arcillas debido al diámetro de sus partículas ($<10^{-4}$ cm), lo que significará una mayor superficie de contacto que hará que las reacciones con el agua sean relativamente más rápidas.

2.4. ARCILLAS

La formación de arcillas y de algunos oxihidróxidos metálicos secundarios, será causada por la variación en las condiciones del entorno a las que se encuentren expuestos los silicatos como se muestran en la Figura 2.6.

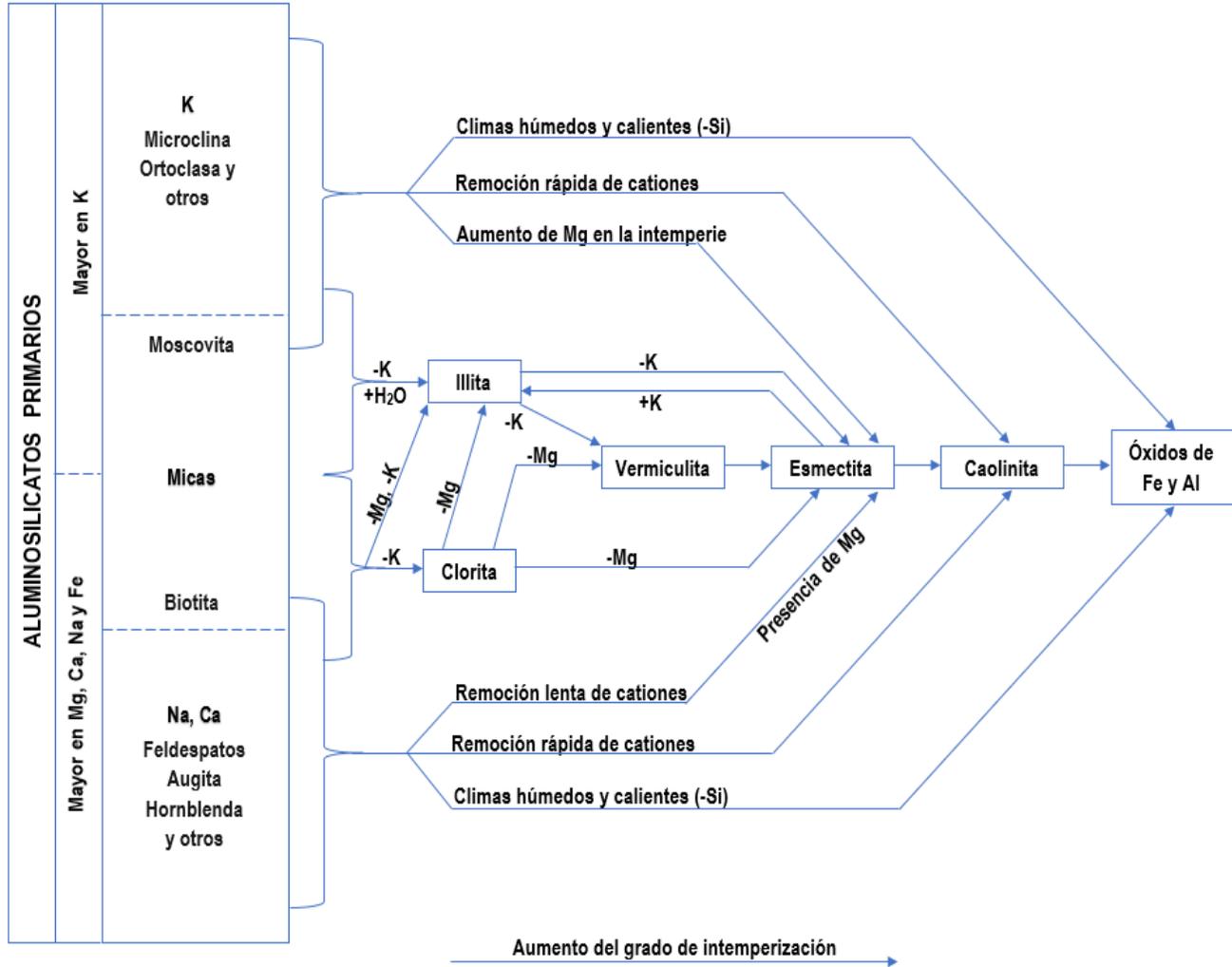


Figura 2.6. Secuencia de formación de las arcillas. FUENTE: Langmuir, (1997).

De acuerdo a la secuencia mostrada en la figura anterior, se requiere de la variación en la temperatura, humedad, cantidad de agua y contenido de diversos iones en ella para que un mineral primario (silicato) se intemperice y se pueda obtener como producto una arcilla, la que a su vez continuará o no degradándose, generando otra arcilla pero con un distinto arreglo interno y contenido de metales: En la parte final de la secuencia se presenta a la caolinita $[Al_2Si_2O_5(OH)_4]$



ya que es la arcilla más estable en condiciones ácidas y solo podrá sufrir intemperización por la pérdida de sílice, lo cual dará como resultado una gibbsita $[Al(OH)_3]$.

La intemperización ocurre porque las arcillas son el actor principal en las siguientes reacciones:

- Tendencia de las arcillas para reaccionar e intentar equilibrar los sistemas de agua/sedimentos.
- Adsorción de cationes por parte de las arcillas, debido a que estas presentan una carga superficial negativa alta.
- Comportamiento coloidal y transporte coloidal de las arcillas, en particular por corrientes y aguas subterráneas turbulentas.

En la Figura 2.6 se hace referencia a que tanto las arcillas como las micas comparten una composición de complejos de silicatos de aluminio hidratados, estos reciben el nombre de filosilicatos, los cuales presentan una estructura de láminas continuas, que comprenden un apilamiento de capas de cationes coordinados con grupos O^{2-} y/u OH^- , estas capas pueden estar separadas por cationes adsorbidos o relativamente fijos, e incluso por moléculas de agua.

2.5. PRECIPITADOS DE HIERRO Y ALUMINIO

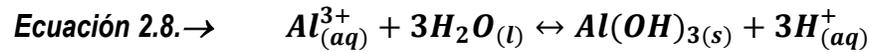
Una reacción de precipitación es un tipo común de reacción en disolución acuosa que se caracteriza por la formación de un producto insoluble o precipitado, es por ello que un precipitado es un sólido insoluble que se separa de la disolución. En estas reacciones por lo general participan compuestos iónicos (Chang, 2002).

La precipitación depende del producto de solubilidad K_{ps} de los compuestos involucrados (sales metálicas), el pH de la solución y la concentración de los aniones y cationes. Cuando los valores de la concentración de cationes y aniones son tales que su producto excede el K_{ps} de la reacción se produce la precipitación (Sheoran y Sheoran, 2006).

El comportamiento del aluminio es similar al del hierro ya que ambos tienden a precipitar como hidróxidos, oxihidróxidos y oxihidroxisulfatos en aguas que han aumentado su pH desde el ácido hasta condiciones casi neutras, estos precipitados se presentan en fases coloidales predominantemente amorfas, algunos autores llegaron a la conclusión de que estas sustancias son óxidos de aluminio hidratados los cuales al encontrarse en pH cercanos a 5 pueden



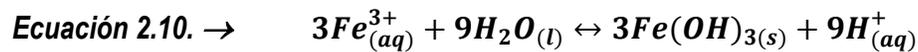
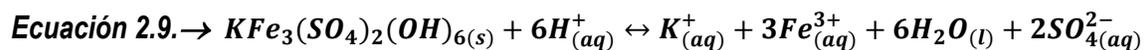
eventualmente formar gibbsita $[Al(OH)_3]$. El aluminio siempre está presente en su estado trivalente cuando se encuentra en solución, razón por la que no necesita una oxidación previa como es el caso del hierro férrico, por lo tanto, mientras la formación de hidróxido férrico normalmente ocurre bajo condiciones aeróbicas, la formación de hidróxido de aluminio puede ocurrir, ya sea en condiciones aeróbicas o anaeróbicas, lo único necesario es que el pH sea lo suficientemente alto.



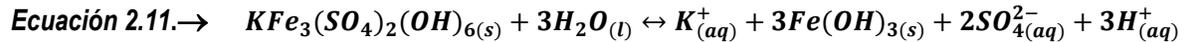
La fase sólida resultante de la Ecuación 2.8, será la gibbsita que se presentará como un precipitado blanco, mientras que en ambientes acuosos turbulentos esta puede presentarse como una espuma blanca flotando en la superficie del agua, además de que estudios han demostrado la presencia de Al precipitado en hidroxisulfatos (Appelo y Postma, 1994; Younger, *et al.*, 2002)

En algunas minas, las concentraciones de aluminio se encuentran limitadas por la precipitación de minerales de sulfato que contienen aluminio como la jarosita $[KFe_3(SO_4)_2(OH)_6]$, cuando se forma una solución sólida con alunita $[KAl_3(SO_4)_2(OH)_6]$, las cuales se forman debido a la evaporación de DAM y a aguas de poro contenidas en la roca; lo que coincide con lo reportado por Romero, *et al.* (2007), Santomartino y Webb (2007), quienes hacen mención en sus trabajos de la precipitación de estas fases secundarias de minerales e incluyendo la presencia de yeso $[CaSO_4 \cdot 2(H_2O)]$, plumbojarosita $[PbFe^{3+}_6(SO_4)_4(OH)_{12}]$, hematita (Fe_2O_3), lepidocrocita y goethita $[Fe^{3+}O(OH)]$.

El Al^{3+} , K^+ y Na^+ , provienen de los iones disueltos en la solución o de la descomposición de feldespatos alcalinos, plagioclasas, biotita y moscovita. Las fases de jarosita funcionarán como un almacenamiento temporal para la acidez, los sulfatos, el hierro, el aluminio, álcalis y metales, estos sufrirán una redisolución al encontrarse en un entorno fuertemente ácido y formarán hidróxidos de Fe^{3+} sólido, de acuerdo a las siguientes reacciones de equilibrio:



Reacción 2.9 + Reacción 2.10 = Reacción 2.11



En la reacción 2.11 se aprecia como el hierro puede precipitar en forma de hidróxido de hierro, oxihidróxido u oxihidroxisulfatos (vermiculita, chamosita) que formarán un precipitado de color ocre y generará un recubrimiento en las rocas (Lottermoser, 2007).

2.6. ADSORCIÓN E INTERCAMBIO IÓNICO

El intercambio iónico (Figura 2.7) es una operación de separación basada en la transferencia de materia fluido-sólido. En el proceso de intercambio iónico ocurre una reacción química en la que los iones móviles hidratados de un sólido son intercambiados por iones de igual carga de una solución.

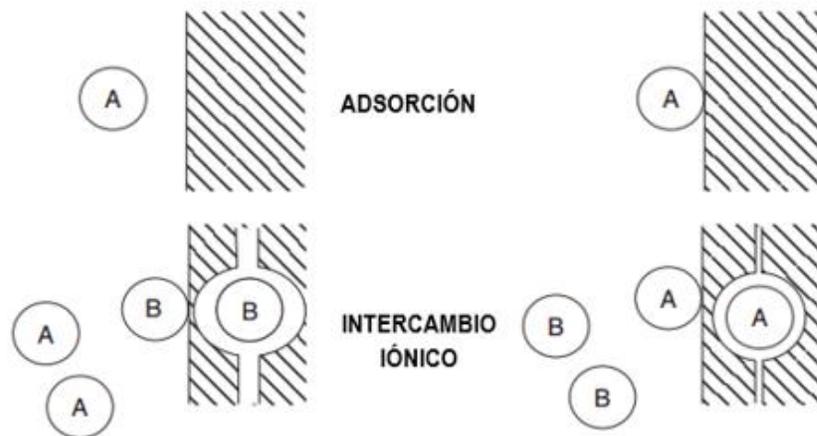


Figura 2.7. Representación gráfica de los procesos de Sorción. FUENTE: Appelo y Postma, (1994).

La adsorción (Figura 2.7) se refiere al retiro de iones de la solución y su adherencia a la superficie de un sólido. Las fases sólidas pueden ser de composición orgánica o inorgánica y de carga negativa o positiva, los cuales tienden a adsorber más aniones a pH bajos y más cationes en pH casi neutros (Figura 2.8). Las reacciones de adsorción serán importantes para tener control sobre el transporte, concentración y destino de elementos encontrados en los acuíferos e incluso en el DAM. (Appelo y Postma, 1994; Lottermoser, 2007).

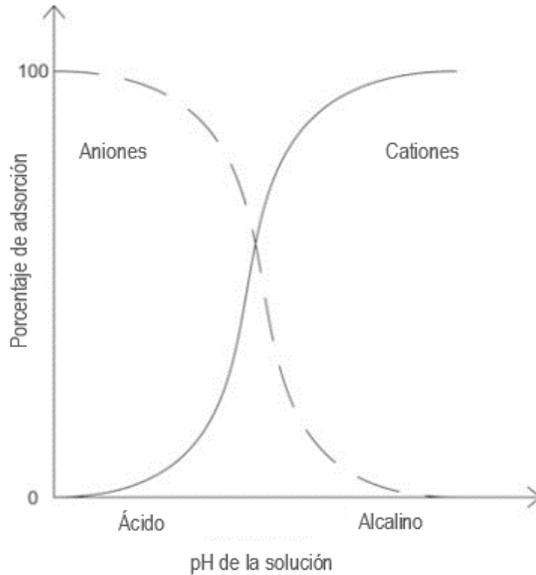


Figura 2.8. Diagrama de adsorción para cationes y aniones sobre un mineral óxido-metálico. FUENTE: Lottermoser, (2007).

Es importante tener conocimiento de la superficie de carga y la densidad de superficie (generalmente denominada como capacidad de intercambio), ya que al contar con una mayor superficie expuesta a la solución se tendrá un aumento en las propiedades de sorción, en la Tabla 2.4 se presentan valores de capacidad de intercambio catiónico (CIC). La carga de la superficie puede ser independiente de la composición de la solución o variable y cambiar con la composición de ésta. Como ejemplo de ello se tiene que la CIC de la esmectita, vermiculita y zeolita es en gran parte permanente e independiente de la química de la solución, en cambio para los oxihidróxidos metálicos y la caolinita se tiene una carga superficial que es fuertemente dependiente del pH, lo que quiere decir que a un pH bajo tiene una carga positiva y a valores de pH altos tendrá una carga negativa.

Tabla 2.4. Capacidad de intercambio catiónico (CIC) de algunos materiales. FUENTE: Langmuir, (1997); Faure, (1998).

Mineral	CIC, meq/100 g a un pH=7	Dependencia del pH
Caolinita	3-15	Fuerte
Clorita e Illita	10-40	Baja
Glouconita	11-20+	Baja
Esmectita (montmorillonita)	80-150	Ausente
Vermiculita	100-150	Insignificante
Zeolitas	100-400	Insignificante
Compuestos orgánicos en el suelo	100-500	Fuerte
Mn (IV) y Fe (III) oxihidróxidos	100-740	Fuerte

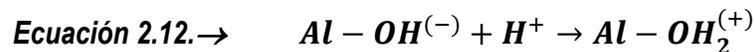


Este comportamiento en la carga superficial (generalmente negativa) de las arcillas se debe principalmente a las siguientes razones:

1. Sustitución isomorfa en la red cristalina, por ejemplo, en las arcillas el Al^{3+} reemplazará al Si^{4+} en la capa tetraédrica y el Mg^{2+} reemplazará Al^{3+} en la capa octaédrica. Esto causará un exceso de enlaces O^{2-} , lo cual es importante para las illitas; además de ser la causa principal de carga superficial negativa para las esmectitas y vermiculitas.

2. Imperfecciones o defectos en la red, tales como un déficit de Al^{3+} en la red octaédrica o de K^+ en la capa intermedia, que conducirá a una carga superficial negativa. Esto será importante para las esmectitas y en menor medida para las illitas.

3. Enlaces rotos o insatisfechos en las esquinas de la placa del cristal, ya que las superficies de los silicatos, óxidos o partículas de hidróxido exponen a los, átomos de Al, Fe, Mn, etc. (los iones que se sustituyen en las capas), los cuales se encuentran unidos a los radicales O^{2-} u OH^- . Sin embargo, los radicales OH^- en la superficie ejercerán una fuerza de atracción sobre los cationes que se encuentren en solución, incluyendo a los iones H^+ . Por lo tanto, estas partículas adquirirán una carga positiva en soluciones ácidas (Ecuación 2.12):



Cuando las soluciones comienzan a presentar un pH básico, los radicales OH^- pueden liberar H^+ , lo que provocará una carga negativa en la superficie (Ecuación 2.13).



Esta carga negativa presente en la superficie de las arcillas será neutralizada por la adsorción de cationes en la superficie de las capas de los filosilicatos (Evans, 2007; E. dos Anjos *et al.*, 2014; Jiang *et al.*, 2010; Faure, 1998; Xueyuan y Evans, 2006).

La capacidad de intercambio depende del potencial de carga cero y del pH de la solución (Tabla 2.5). En la Figura 2.9 se observa como la CIC frente a las curvas de pH presentarán una ligera pendiente negativa, mostrando que la adsorción de metales disminuye al disminuir el pH. Esto es porque las concentraciones crecientes de iones H^+ competirán contra las concentraciones de los cationes metálicos por los sitios de adsorción en las arcillas. Los

enlaces rotos son la principal fuente de carga superficial para la caolinita, pero son proporcionalmente menos importante para arcillas tales como las esmectitas, illitas, que tienen una carga de superficie total mucho mayor que la caolinita debido a los efectos de carga permanentes.

Tabla 2.5. Potencial de carga cero (pH_{pzc}) de algunos minerales

FUENTE: Langmuir, (1997); J. Schick,(2009); Appelo y Postma (1994).

Mineral	pH_{pzc}
Caolinita	4.6
Illita	3.2
Vermiculita	2.9
Moscovita	4
Biotita	2.5
Clorita	<3
Hematita	8.5
Goethita	7.3
Ferrihidrita	7.9
Sulfatos de hierro básicos	7.2
$Al(OH)_3$	8.5

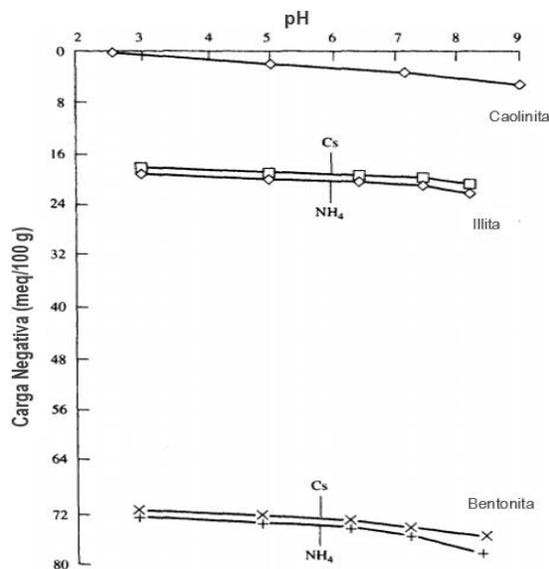


Figura 2.9. Carga superficial negativa de algunas arcillas, determinada con 1.0 M CsCl y 1.0 M NH_4Cl . FUENTE: Langmuir, (1997).

El concepto de intercambio funciona bien generalmente para los principales cationes y para los elementos traza cuando se presenta un pH constante, pero se comportan de manera diferente cuando el pH varía como se muestra en la Figura 2.10, en la cual todos los metales presentan cero adsorción a pH bajos y ésta es mayor conforme se incrementa el pH. Al parecer los iones H^+

compiten con los elementos traza por los sitios de adsorción. Sin embargo, el pH en el que se adsorbe el 50% de la cantidad total de metal varía para los diferentes iones metálicos.

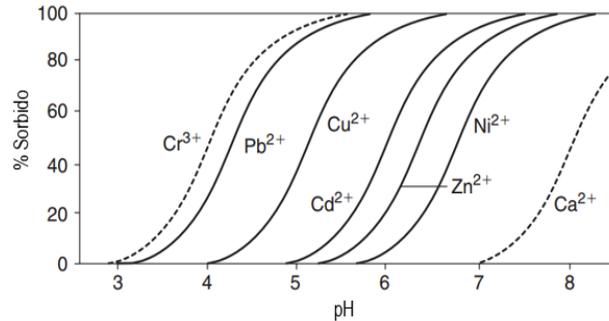


Figura 2.10. Adsorción de elementos traza en la superficie de ferrihidrita en función del pH. FUENTE: Appelo y Postma, (1994); Langmuir, (1997).

2.7. ADSORCIÓN DE METALES EN FASES ARCILLOSAS

La movilidad de elementos traza en suelos o sedimentos es de gran preocupación para científicos y ecologistas, ya que afecta directamente la biodisponibilidad de los metales de las plantas y su transporte en aguas superficiales y subterráneas. Muchos de los componentes de los suelos y sedimentos, tales como: ácidos húmicos y fúlvicos, hierro, óxidos de manganeso y minerales de arcilla, tienen una gran influencia en la retención de los iones metálicos.

La adsorción iónica en la superficie de las arcillas es uno de los procesos más importantes (debido al alto contenido de arcilla en muchos suelos y sedimentos), ya que las arcillas se encuentran cargadas en forma positiva y negativa (E. dos Anjos, *et al.*, 2014; Evans, 2007; Jiang, *et al.*, 2010; Malamis y Katsou, 2013; Prashant, *et al.*, 2005).

Para determinar la capacidad de adsorción de metales en las arcillas se han realizado estudios con: caolinita, illita, montmorillonita, zeolita, bentonita, vermiculita, etc. Dichos estudios coincidieron en que la adsorción depende de factores como (Turan, *et al.*, 2011; E. dos Anjos, *et al.*, 2014; Zhao y He, 2014):

- pH.
- Temperatura.
- Tiempo de contacto.
- Tamaño de partícula.
- Fuerza iónica.
- Concentración de iones metálicos en solución.
- Cantidad de material adsorbente.

Aun con la modificación de dichos parámetros, sí se logra la precipitación de los iones metálicos, pero se presentaron variaciones en el orden de adsorción, como ejemplo de ello están los resultados obtenidos por Jiang, *et al.* (2010), donde la secuencia de adsorción fue: $Pb > Cd > Ni > Cu$ a $pH=2-8$; mientras que Xueyuan y Evans (2006), obtuvo $Pb > Cu > Zn \approx Ni \approx Cd$ a $pH=3-9$ y con Prashant, *et al.* (2005) la adsorción fue $Cu > Pb > Zn > Cd$ (en sistemas de un elemento) y en sistemas de múltiples elementos $Pb > Cu > Zn > Cd$ a $pH=3.5-10$, estos resultados tienen en común el uso de la caolinita y a pesar de ello se observan diferentes secuencias de adsorción, así como diferentes intervalos de pH. A su vez las pruebas coincidieron en que la adsorción de los elementos aumenta al aumentar el pH, pero para especies aniónicas como el arsénico y el vanadio la adsorción aumenta con la disminución del pH.

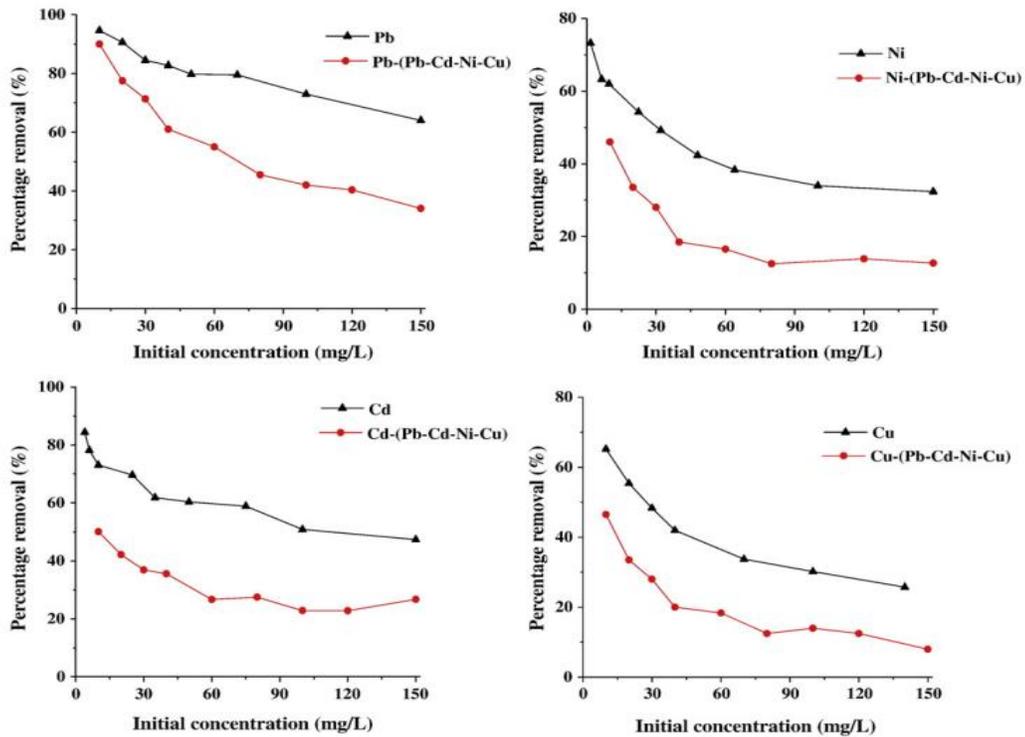


Figura 2.11. Isothermas de adsorción simple y adsorción competitiva de Pb(II), Cd(II), Ni(II) y Cu(II).

FUENTE: Jiang, *et al.* (2010).

Finalmente se hizo evidente que el porcentaje de remoción puede llegar a ser mayor cuando en la solución se presentan sistemas de un solo elemento, que cuando se tienen sistemas de elementos múltiples (como se observa en la Figura 2.11), ya que al tener diversos iones en solución estos competirán entre sí por ocupar los lugares disponibles en la superficie de las

arcillas; al ocupar estos espacios se generará un aumento de la fuerza iónica de los electrolitos, este aumento hará que el potencial de la superficie adsorbente sea menos negativo, disminuyendo la capacidad de adsorción en las arcillas.

En cuanto a la capacidad de adsorción, presentada por la illita, para los elementos mencionados anteriormente, se tiene que esta se realiza a diferentes intervalos de pH, ya que de acuerdo al modelamiento realizado por Xueyuan y Evans (2006), a pH bajos se producen principalmente intercambios iónicos, mientras a pH más altos se presenta la formación de complejos, lo que significa que la illita cuenta con dos mecanismo de adsorción; los cuales se generan principalmente en las zonas del borde y en la parte superficial de las arcillas, estas ven afectadas por la fuerza iónica (Figura 2.12), lo que dará como resultado una afinidad de adsorción diferente por los elementos, ya que en el caso de los bordes se presentó la secuencia de $Pb > Cu > Zn \approx Ni > Cd$, mientras que el orden de la secuencia en las superficies fue $Pb \approx Cu > Zn \approx Ni \approx Cd$.

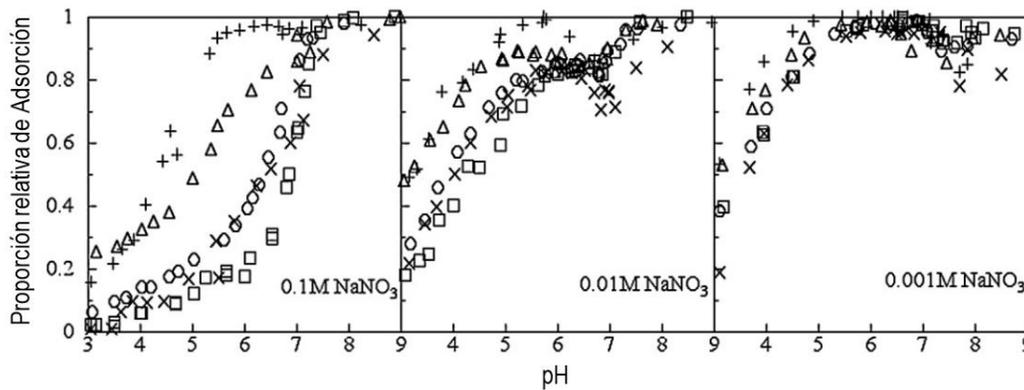


Figura 2.12. Comparación de los bordes de adsorción de Cd(x), Cu (Δ), Ni (\square), Pb (+) y Zn (\circ) en illita, con Na-saturado a diferentes fuerzas iónicas. FUENTE: Xueyuan y Evans, (2006).

Hablando particularmente del Cu y Zn tenemos que se puede tener una adsorción máxima de 93% y 97% respectivamente, además de que esta se promueve mediante un aumento de pH de 2 a 7 (Turan , *et al.*, 2011); sin embargo, en este diseño experimental donde se consideró la variación de diversos parámetros como el pH, el contenido adsorbente y el tiempo de contacto se concluyó que el aumento en el tiempo de contacto entre el medio ácido y la illita no afecta significativamente a la adsorción de estos.



CAPÍTULO 3. ANTECEDENTES

Para el desarrollo de esta fase del proyecto es necesario, tomar en cuenta información presentada anteriormente por Cervantes (2014) y Goslinga (2015), es por ello que, para la realización de las pruebas de laboratorio, fue necesario primero caracterizar las rocas que se pretenden utilizar, así como la calidad del DAM generado en la mina, con el objetivo de saber si las rocas tendrían potencial de neutralizar el DAM.

Dicha caracterización fue presentada en un trabajo previo Cervantes (2014), a manera de resumen se mostrarán aquí los resultados de las caracterizaciones realizadas, para un análisis más detallado y completo remitirse a dicho trabajo.

3.1. CARACTERIZACIÓN DAM

Se tomaron muestras en once puntos de generación de DAM, y se hizo la caracterización de cuatro muestras. En el presente trabajo sólo se utilizó el drenaje obtenido en punto 6 acequia (DA-6A).

Para la caracterización fue necesario analizar las concentraciones de elementos traza contenidos en forma soluble en el DAM, es por ello que se analizaron As, Ba, Sr, Co, Mn, Ni, Cd, Pb, Cu, Zn, Fe y Al, además se determinó la concentración de iones mayores Ca, Na, K, F, Mg, Cl, NO₃, HCO₃ y SO₄. También se analizó el pH y la conductividad eléctrica (CE) (Cervantes, 2014).

Los valores de pH y CE mostrados en la Tabla 3.1, confirmaron la acidez y la presencia de sales solubles en altas concentraciones, presentes en el DAM.

Tabla 3.1. Resultados de análisis del DAM.

Parámetro	Concentración
pH	2.53
[mS] CE	8.02



Tabla 3.1. (Continuación).

	Parámetro	Concentración
Iones Mayores ppm (mg/L)	Na ⁺	196.68
	K ⁺	3.50
	Ca ²⁺	368.66
	Mg ²⁺	1673.51
	F ⁻	5.91
	Cl ⁻	82.26
	NO ₃ ⁻	2.35
	SO ₄ ²⁻	16555.29
	HCO ₃ ⁻	ND
Elementos Traza ppm (mg/L)	As	0.48
	Be	0.02
	Cd	5.09
	Co	0.17
	Cu	12.11
	Fe	527.11
	Li	1.45
	Mn	37.03
	Ni	0.73
	Pb	0.19
	Sr	2.01
	Zn	470.61

ND: No Detectado

Respecto a los iones mayores, en la Tabla 3.1, se observó que se tienen altas concentraciones de iones mayores comparados con los establecidos en la NOM-127-SSA1-1994. Estos resultados se deben a la abundancia de plagioclasas en la roca filita, a la presencia de clorita en los esquistos y por el proceso de oxidación de la pirita y otros minerales de hierro generadores de sulfatos.

Los resultados de los elementos traza (Tabla 3.1) indican que la muestra de DAM utilizada en este trabajo sobrepasan los valores de los límites máximos permisibles (LMP) presentados en la



norma oficial mexicana para agua potable NOM-127-SSA1-1994, para Cd, Cu, Pb, Fe, Zn y Mn, en donde las concentraciones de cadmio, cobre, hierro y zinc son especialmente altas, pero también se rebasan los LMP de algunos iones mayores como fue el caso de los fluoruros (F⁻) y los sulfatos (SO₄).

3.2. CARACTERIZACIÓN DE ROCA

Las rocas que se tomaron como muestras son las asociadas al yacimiento como roca encajonante, para este estudio se presentarán los resultados obtenidos por el esquisto de clorita y sericita, el cual se tomó de la zona conocida como acceso 11 rebaje 1000, esta fue identificada como E1 y del rebaje 925 cargador 10 que se identificó como E2 (Cervantes, 2014).

Para su caracterización estas fueron analizadas por tres vías:

- Caracterización petrográfica utilizando la técnica de Microscopía Óptica.
- Difracción de Rayos X.
- Fluorescencia de Rayos X, determinando elementos mayores.

Para este trabajo solo se presentarán los resultados de la difracción y fluorescencia de rayos X, los resultados completos pueden ser consultados en el trabajo de Cervantes (2014).

Como se logró observar los resultados de la difracción de rayos X (Tabla 3.2), mostraron que los esquistos de sericita y clorita contienen filosilicatos (clorita y micas), que son las fases de interés para el presente trabajo.

Tabla 3.2. Fases presentes en las rocas por difracción de rayos X.

Muestra	Fases identificadas	Observaciones
E1	Clinocloro: Mg ₅ Al(Si ₃ Al) O ₁₀ (OH) ₈ Cuarzo: SiO ₂ Posibles trazas de Hematita: Fe ₂ O ₃ Trazas mínimas de mica	Predominio de clorita de alta cristalinidad.
E2	Clinocloro: Mg ₅ Al(Si ₃ Al) O ₁₀ (OH) ₈ Cuarzo: SiO ₂ Posibles trazas de Hematita: Fe ₂ O ₃ Filosilicatos (mica)	Similar a E1 con un ligero incremento en la cantidad de mica. Decrece proporción de clorita respecto a E1.



Con la fluorescencia de rayos X se determinaron los elementos traza (Tabla 3.3), lo cual indica que el arsénico, cobre y plomo se encuentran en concentraciones bajas y esto es porque regularmente estos elementos se encuentran en el yacimiento y no en la roca, además de que resultó ser congruente con la baja cantidad de arsénico y plomo que se reporta en la caracterización del DAM, pero comparando las rocas entre sí, se observa que las rocas que presentan una mayor cantidad de arsénico, cobre, manganeso y zinc son los esquistos.

Tabla 3.3. Elementos traza en las rocas por fluorescencia de rayos X.

Muestra	As	Ba	Cu	Mn ppm	Pb	Sr	Zn
E1	51.82	205.39	61.48	2570.41	72.72	8.11	316.36
E2	61.44	261.23	259.18	2480.91	102.78	53.54	383.23

En la Tabla 3.4, se observa cómo el esquisto tiene una mayor concentración de sílice, aluminio y fierro, así como una menor concentración de sodio.

Tabla 3.4. Elementos mayores en las rocas por fluorescencia de rayos X.

Muestra	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO %	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
E1	53.35	12.10	17.08	0.28	0.26	<LD	0.11
E2	54.52	11.54	17.39	0.24	0.69	0.14	0.25

3.3. PRUEBAS DE NEUTRALIZACIÓN, PRIMERA FASE

En las pruebas realizadas por Goslinga (2015), se evaluó el potencial de neutralización de las rocas asociadas al yacimiento (filita, esquisto y caliza), para ello se utilizaron agitaciones, con la variación de parámetros como se muestran en la Tabla 3.5.

Tabla 3.5. Parámetros de agitaciones. FUENTE: Goslinga, (2015).

Tiempos de agitación	18, 24 y 36 horas
Relación roca/DAM (sólido-líquido)	1:5, 1:10 y 1:20
Granulometría de la roca	3.36, 2.38, 2 mm

Solo algunos de los resultados de pH alcanzados en las pruebas de agitación con el esquisto serán mostrados a continuación en la Figura 3.1; para un análisis más detallado y completo remitirse al trabajo realizado por Goslinga (2015).

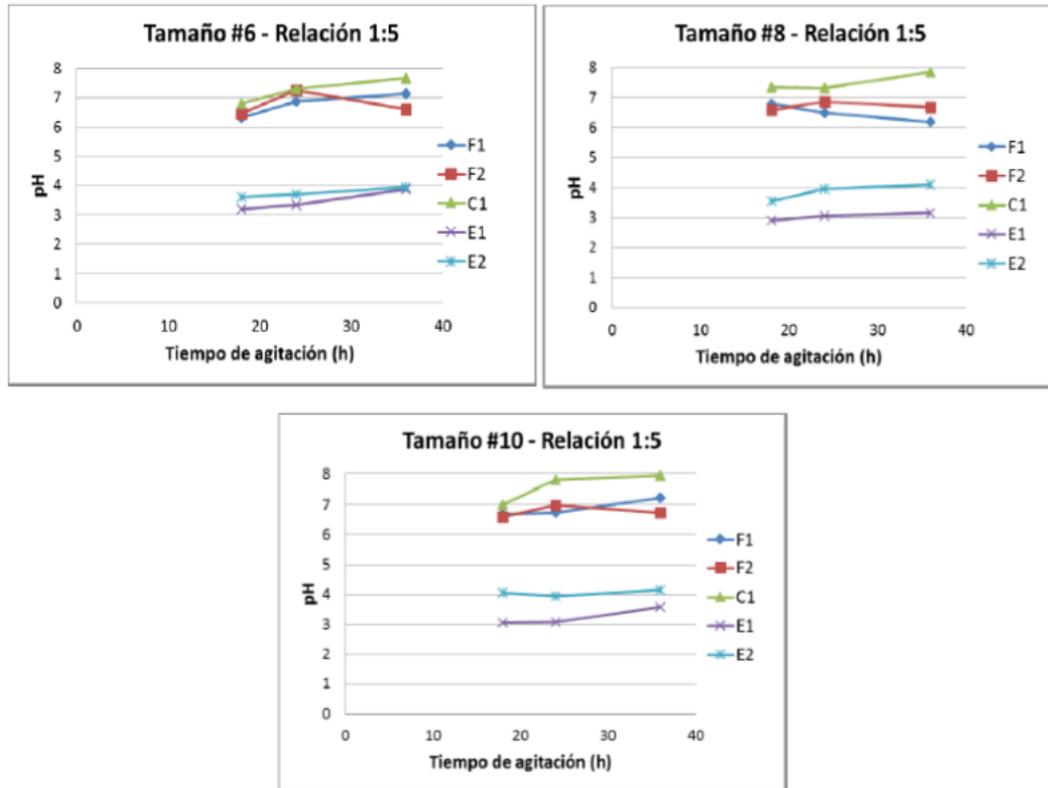


Figura 3.1. Aumentos de pH alcanzados con roca esquisto. FUENTE: Goslinga, (2015).

En la figura anterior se muestran los mejores resultados obtenidos de las agitaciones, estos con una relación 1:5, para las tres granulometrías trabajadas. Como se observa en 3.36 mm (#6) se obtuvo un pH casi de 4 con las muestras de E2, mientras que en 2.38 mm (#8) E2 logró elevar el pH a 4.1 a las 36 horas de agitación, aunque ya desde las 18 horas se registró un pH de 3.97, mientras que E1 sólo alcanzó un pH máximo de 3.15 a las 36 horas. En 2 mm (#10) se registró un pH de 4 desde las primeras 18 horas de agitación, alcanzando un valor máximo de pH de 4.16 con E2.

Los resultados anteriores lograron confirmar que, debido a la presencia de los filosilicatos contenidos en el esquisto, la roca presentó un potencial de neutralización que a pesar de ser bajo comparado contra el de los carbonatos (Cervantes, 2014 y Goslinga, 2015) podría ser utilizado como una opción alternativa en el tratamiento pasivo del DAM.

CAPÍTULO 4. METODOLOGÍA

4.1. PREPARACIÓN DE LA ROCA

Se utilizaron las rocas esquistos identificadas como E1 (acceso 11 reb.1000) y E2 (reb.925 cargador 10). Tomadas en el interior de la mina de acuerdo con Cervantes (2014).

Para comenzar con las pruebas de laboratorio se requirió preparar las muestras de roca, dicha preparación consistió en la

trituration manual (para evitar la generación de material muy fino) y su posterior clasificación en tres intervalos de tamaño de malla Tyler (Figura 4.1), tomando como base los 2 mm que fueron el número de malla menor utilizada por



TRITURACIÓN



CLASIFICACIÓN

Figura 4.1. Proceso de preparación de la roca.

Goslinga (2015), ya que al reducir el tamaño de la roca se genera una mayor superficie de contacto, dando como resultados las granulometrías mostradas en la Tabla 4.1:

Tabla 4.1. Granulometría utilizada para las pruebas.

Granulometrías
2.38 – 2 mm (-8+10 #)
2 - 0.84 mm (-10+20 #)
0.84 - 0.40 mm (-20+40 #)

Con respecto al DAM, se utilizó para todas las pruebas el drenaje ácido tomado en el punto en la acequia de la mina conocido como DA-6, el cual presenta valores promedio de pH de 3.13.

4.2. PROCEDIMIENTO DE AGITACIÓN

Las pruebas se plantearon en medios dinámicos a través de agitación por lotes en los que se usaron matraces Erlenmeyer de 250 mL de capacidad. En los matraces era colocada la solución



de DAM y la muestra de roca, posteriormente era puesta en agitación a temperatura ambiente en un agitador orbital (Modelo: SK-300, Marca: Lab. Companion) a 200 rpm, durante un tiempo determinado. Finalizada la agitación se usó un potenciómetro (Modelo: pH 100, Marca: YSI Environmental) para medir el pH y el potencial oxido-reducción (Eh) y un conductímetro (Modelo: Oakton, Marca: Eutech Instruments) para la conductividad eléctrica (CE) de la solución después de la agitación.

4.3. PRUEBAS PRELIMINARES

Para poder establecer los tiempos de agitación se realizó una primera prueba, en la cual se colocaron tres matraces con muestra de E2 (ya que se han obtenido mejores resultados con esta roca) con las granulometrías señaladas anteriormente (Tabla 4.1), se adicionó DAM para tener una relación 1:1 (roca/DAM) para comenzar.

Se midieron los parámetros de pH, CE y Eh iniciales del DAM, se prepararon los matraces con la roca y el DAM para después colocar en el agitador y comenzar con una agitación de 24 horas. Pasado este tiempo la solución era vaciada en un vaso de precipitados de 80 ml, se dejaba reposar la muestra por 15 minutos y se procedía a medir pH, CE y Eh; posteriormente se regresaba la solución a su respectivo matraz y nuevamente se colocaba en agitación por 24 horas más para después parar y medir parámetros, esto se realizó hasta completar 72 horas.

Durante la prueba se observó un aumento gradual de pH hasta finalmente alcanzar un pH de 5.90 transcurridas las 72 horas con una granulometría de 0.40 mm. Entonces se decidió que los tiempos de agitación serían de 24, 48 y 72 horas.

4.4. PRUEBAS DE AGITACIÓN POR LOTES

De acuerdo con las pruebas preliminares realizadas y con base en los antecedentes que se describieron los parámetros elegidos son los mostrados en la Tabla 5.1:

Tabla 5.1. Parámetros para pruebas de agitación.

Tiempos de agitación	24, 48 y 72 horas
Relación roca/DAM (sólido-líquido)	1:1 y 1:5
Granulometría de la roca	2, 0.84 y 0.40 mm



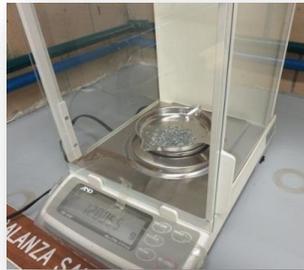
Los tiempos de agitación determinados de las pruebas preliminares, son mayores a los empleados por Goslinga (2015) tomando en cuenta que el tiempo máximo de agitación que utilizó fue de 36 horas, ya que la cinética de reacción en los silicatos es más lenta que en los carbonatos, es por ello que se optó por un tiempo máximo de 72 horas, con el que se esperaba obtener un incremento de pH cercano a 6, mientras que para las relaciones roca/DAM se optó por que estas fueran más bajas para tener una mayor cantidad de roca y neutralizar un mismo volumen de DAM, estableciendo finalmente relaciones de 1:5 y 1:1. Para el caso de la granulometría se decidió que estas fueran más finas de 2.38–2 mm siendo estos los tamaños más finos empleados por Goslinga (2015), ya que de esta manera asegurará tener una mayor superficie de contacto y promover la reacción entre la roca y el DAM.

Siguiendo los parámetros anteriores para cada lote y tomando en cuenta que se deseaba obtener una cantidad de solución de 60 mL como mínimo al finalizar la agitación, se utilizaron 60 y 12 gramos de roca para relaciones de 1:1 y 1:5 respectivamente. Para obtener estas cantidades se consideró la densidad del DAM de 1 g/mL.

Cada muestra de roca fue colocada en un matraz Erlenmeyer de 250 mL con su respectiva cantidad de DAM, obteniendo de esta manera tres matraces correspondientes a E1 y tres matraces para E2. Como controles se prepararon otros dos matraces que serían los duplicados de E1 y E2 tomando de manera aleatoria la granulometría y por último se colocó como referencia un matraz solo con DAM.

Posteriormente el lote se colocó en agitación en un agitador orbital a 200 rpm, la importancia de la velocidad radica en mantener a los sólidos en suspensión durante la agitación para que se logre un mejor contacto entre la roca y el DAM. Después de cada agitación se dio un tiempo de 15 minutos para la estabilización de la solución y la sedimentación de las partículas antes de realizar la medición del pH, CE y Eh.

Finalmente, se tomaron muestras de las soluciones tratadas para ser analizadas, para lo cual se centrifugó (4000 rpm con equipo Eppendorf Centrifuge 5702, durante 15 minutos) y se filtró a 0.45 μm (con bomba de vacío marca Gast a presiones de entre 20 y 40 psi) de las soluciones, una vez filtradas fueron llevadas a refrigeración previo al envío para su análisis en el laboratorio, el procedimiento mencionado anteriormente se muestra en la Figura 4.2.



La roca de cada granulometría se pesó y colocó en un matraz de acuerdo a la dilución a utilizar.



Se midió la cantidad de DAM, para cada una de las diluciones (1:1, 1:5) y se vertieron en cada uno de los matraces.

Los matraces se colocaron en agitación, con duraciones acordes a los tiempos de 24, 48 y 72 horas.



Posterior a la agitación, el contenido de cada matraz se vertió en un vaso de precipitado, para la medición de pH, CE y Eh.



Para facilitar el filtrado de las soluciones fue necesario realizar el centrifugado de las mismas durante 15 minutos.



Finalmente la solución obtenida del filtrado, se depositó en un recipiente etiquetado con la clave de cada matraz y llevada a laboratorio para su análisis.

Figura 4.2. Diagrama general de trabajo en pruebas de agitación por lotes



Los 60 mL de solución filtrada y colocada en refrigeración, se llevaron al laboratorio para su análisis por medio de espectrometría de emisión óptica de plasma acoplada inductivamente (ICP-EOS) para determinar los elementos traza y cromatografía iónica para los iones mayores.

En total se generaron 6 pruebas con 9 matraces por lote, tomando la distribución de un matraz por granulometría, un duplicado y un matraz con DAM de referencia (sin roca), como se mencionaba anteriormente, dando un total de 54 muestras.

4.5. PRUEBA ESTÁTICA EN VASOS DE PRECIPITADO

En esta etapa el objetivo fue evaluar la neutralización del DAM en condiciones estáticas (sin agitación), ya que como se sabe la cinética de reacción en los silicatos es más lenta que la observada en los carbonatos.

Para realizar la prueba fue necesario clasificar las muestras de roca (E1, E2) a una granulometría de 0.40 - 0.15 mm (-40+100#), este tamaño fue propuesto con el fin de tener una mayor área de contacto.

Posteriormente en un vaso de precipitados de 250 mL, se pesó una cantidad de roca suficiente para llegar a un volumen de 100 mL, teniendo:

- E1 con un peso 120 [gr]
- E2 con un peso 115 [gr]

Una vez obtenidos los pesos de la roca, se tomó una muestra de DAM para medir pH y CE iniciales, luego se midió un volumen de 120 mL para E1 y 115 mL para E2, para tener una relación roca/DAM de 1:1, este volumen se agregó al vaso y se dio una agitación vigorosa con una varilla de cristal, para finalmente dejarlo reposar y realizar la medición de pH y CE una vez por semana, dicho procedimiento se muestra en la Figura 4.3.



Se redujo el tamaño de la roca hasta -40+100# y se realizó el tamizado correspondiente.



En vasos de precipitados se pesó la cantidad de roca suficiente para llegar hasta los 100 mL.



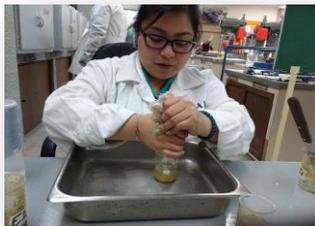
Se tomaron medidas iniciales de pH y CE del DAM a utilizar, así como el volumen necesario para tener una relación 1:1. Antes de colocar en reposo, se dio una agitación de 10 segundos con una varilla de cristal.



Finalizados 3 meses de tratamiento, se optó por recuperar la solución y el sedimento generado para su análisis.



La medición de pH y CE se realizó de forma semanal, dando una agitación de 10 segundos antes y después de realizar la medición.



Finalmente las soluciones obtenidas fueron sometidas a centrifugado, filtrado y los sedimentos secados y pesados para realizar análisis.

Figura 4.3. Diagrama general de trabajo en prueba estática en vasos de precipitado.

4.6. CARACTERIZACIÓN DE SEDIMENTOS

Después de retirar la solución del matraz y de los vasos de precipitado la roca recuperada fue llevada a secar y posteriormente se pasó por un tamiz de malla 100 (0.15 mm) para separar la roca de los sedimentos; obteniendo para cada muestra 3 gr de sedimento los cuales fueron llevados a analizar.

Para caracterizar las muestras, se realizó su análisis por medio de DRX (con un equipo Shimadzu XRD-6000) para identificar las fases minerales, análisis mediante el Microscopio Electrónico de Barrido Acoplado a Espectrometría de Rayos X por Energía Dispersa (MEB-EDS, modelo Tabletop TM-1000 HITACHI con módulo EDS, Figura 4.4) para determinar la composición química de las partículas, y el análisis químico por medio de la fluorescencia de rayos X para conocer los elementos mayores.



Figura 4.4. Microscopio Electrónico de Barrido-EDS.

CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. PRUEBAS PRELIMINARES

Para las pruebas preliminares realizadas con E2, se obtuvieron los resultados de pH mostrados en la Figura 5.1.

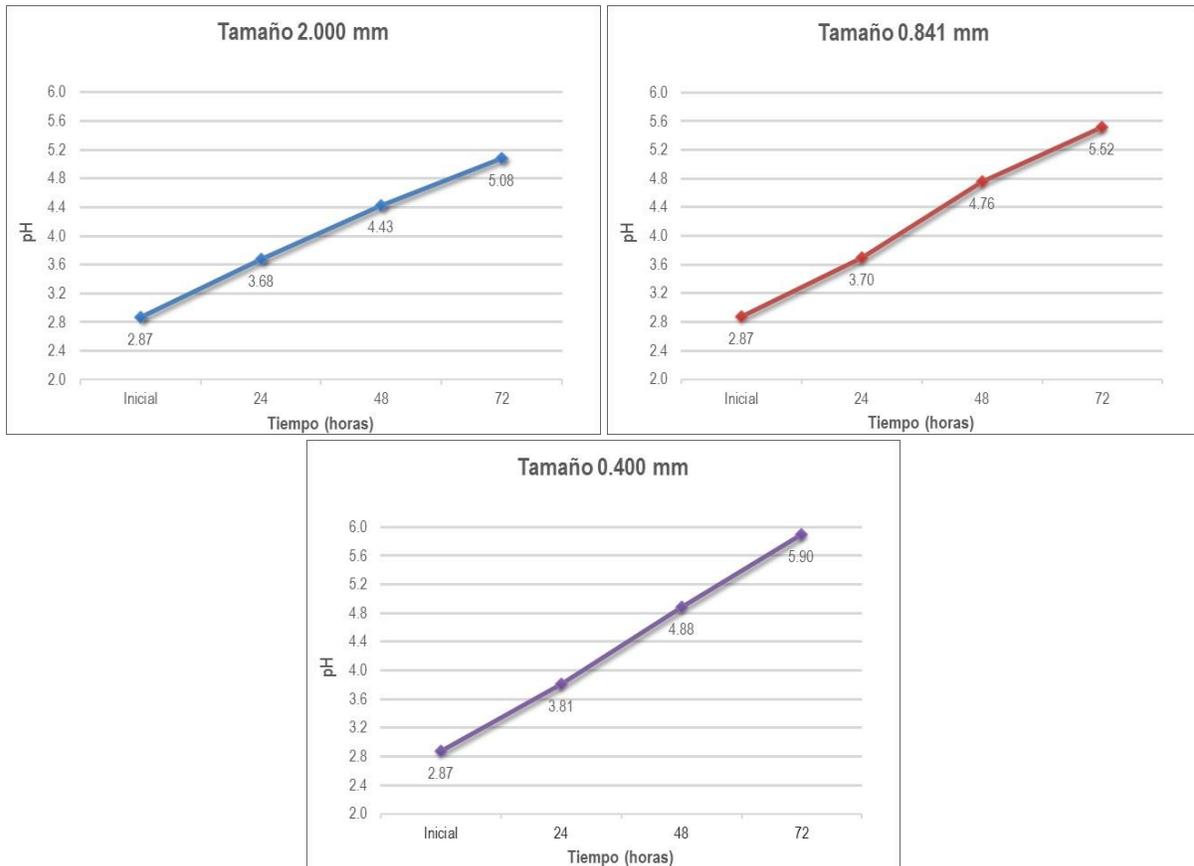


Figura 5.1. Evolución de pH en intervalos de 24 horas.

Se presentó el aumento gradual de pH durante la prueba, lo que demostró que, aplicando tiempos de contacto más prolongados se logra obtener un valor de pH más alto (pH=5.90) que el reportado por Goslinga (2015). Estos resultados ayudaron a determinar los parámetros que se presentan en la Tabla 5.1, los que fueron utilizados en las pruebas de agitación, con el propósito de obtener el mayor provecho posible del potencial de neutralización del esquistos.

Tabla 5.1. Parámetros para pruebas de agitación.

Tiempos de agitación	24, 48 y 72 horas
Relación roca/DAM (sólido-líquido)	1:1 y 1:5
Granulometría de la roca	2, 0.84 y 0.40 mm

El comportamiento lineal que se presenta en las gráficas de la Figura 5.1, concuerda con un comportamiento ideal del consumo de acidez en el DAM por el potencial de neutralización de la roca, ya que en teoría se esperaría que el aumento de tiempo de contacto sea directamente proporcional al aumento en los niveles de pH.

5.2. PRUEBAS DE AGITACIÓN POR LOTES

5.2.1. Incremento de pH

De cada una de las pruebas se realizó un registro de los resultados obtenidos de pH, CE y Eh, estos datos obtenidos se registraron y procesaron mediante una hoja de cálculo, los resultados del aumento de pH en las pruebas con una relación 1:5 se muestran a continuación (Figura 5.2).

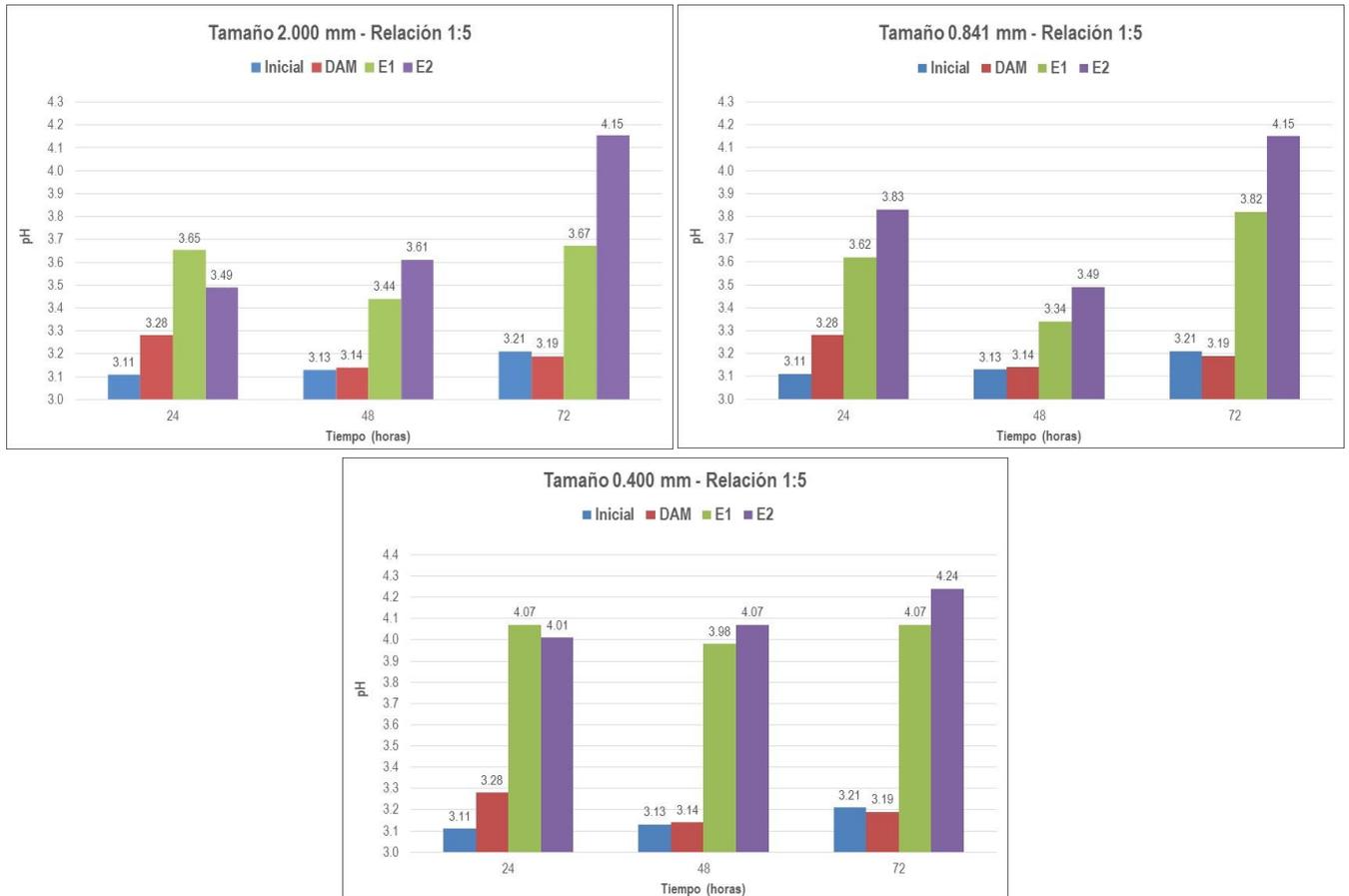


Figura 5.2. Cambio de pH con relación de 1:5.

Como se observa el nivel de pH más alto que se registró fue de 4.24 alcanzado por E2, posterior a las 72 horas de agitación, fue claro que al tener un tamaño de partícula menor como el que se



tiene en la granulometría de 0.40 mm, en los tres tiempos el incremento de pH es considerablemente mayor que el mostrado en los otros dos tamaños de partícula (2 y 0.84 mm).

De forma general se observó que el esquisto E2 presentó un mejor incremento de pH en comparación del obtenido en E1, siendo este comportamiento una constante; esto podría atribuirse a lo reportado en la Tabla 3.2 en la que se identificaron las fases presentes en la roca, donde se observa que en E1 predomina la clorita, mientras que en E2 existe una mayor presencia de micas (biotita, moscovita, vermiculita); estas micas son más susceptibles a la intemperización química (en especial la biotita $K(Mg, Fe^{2+})_3AlSi_3O_{10}(OH, F)_2$ ya que el Fe^{2+} puede oxidar a Fe^{3+}) por lo que se disolverán más fácilmente que la clorita.

De acuerdo a la Ecuación 2.6, la disolución de las micas generará la formación del radical oxhidrilo produciendo un aumento de pH y dando a las micas restantes una carga superficial negativa capaz de adsorber los cationes que se encuentren en solución (Faure, 1998; Lottermoser, 2007).

En cuanto a lo observado en 2 y 0.40 mm donde ambas tienen un valor de pH mayor con E1 en 24 horas, así como lo ocurrido en 0.84 mm a 48 horas, podría deberse a que la concentración de clorita sea mayor y la cantidad de micas en E2 sea menor en esta muestra particularmente.

Comparando los niveles de pH alcanzados para cada tamaño, pero tomando en cuenta los tres diferentes tiempos de agitación, se observó que estos no son un factor determinante para el incremento del pH ya que solo se presentaron ligeros aumentos entre las 24 horas y las 72 horas, ejemplo de ello es que no hay valores de pH con una diferencia mayor a 0.66, lo cual se debe a que los silicatos presentan una cinética de reacción lenta (Appelo y Postma, 1994; Lottermoser, 2007). Sin embargo, al comparar los pH de cada tiempo con sus diferentes granulometrías, se observó que el tamaño de partícula sí es un factor importante para elevarlo, ya que este aumento fue mayor en 0.40 mm para los diferentes tiempos, que los obtenidos en 2 y 0.84 mm, lo que comprueba que teniendo una mayor superficie de contacto entre la roca y el DAM, se promoverá la reacción de neutralización (Langmuir, 1997; Appelo y Postma, 1994).

Finalmente se concluyó que la mejor granulometría para trabajar con esta relación de roca/DAM, será de 0.40 mm incluso con un tiempo de 24 horas de agitación.

En la Figura 5.3 se muestran los resultados obtenidos en las pruebas de agitación con una relación 1:1.

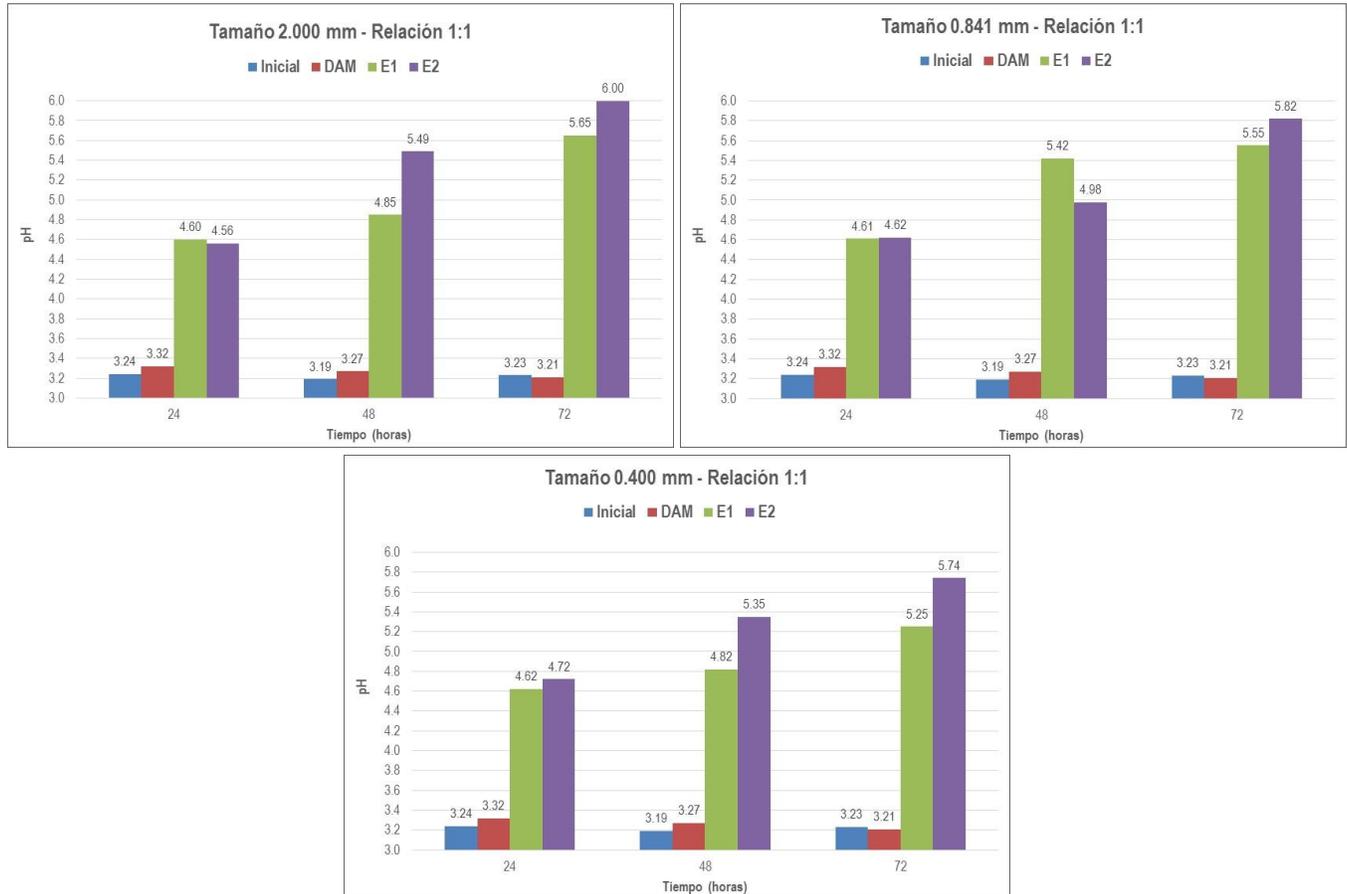


Figura 5.3. Cambio de pH con relación de 1:1.

De acuerdo a lo que se observa en la Figura 5.3, se presentaron niveles más altos de pH incluso desde las primeras 24 horas de agitación que los obtenidos con la relación 1:5, esto debido a que se tiene una mayor cantidad de roca para tratar un mismo volumen de DAM lo que ayuda a acelerar el proceso de neutralización.

Al igual que en la relación 1:5, se tuvo un mejor rendimiento en la roca E2 ya que se tienen valores de pH más altos que los que presenta E1, pero también en este caso se observó solo en una granulometría un incremento mayor en E1 que en E2, esto al tener una agitación de 48 horas en 0.84 mm.

Para este caso se puede observar como el cambio en el nivel de pH sí aumenta con respecto al aumento del tiempo, ya que generalmente se observó que de un pH= 4.56 en 24 horas de agitación, se llegó hasta un pH=6 con una agitación de 72 horas a una granulometría de 2 mm, lo



cual hace que para esta relación de roca/DAM el tiempo de agitación se pueda considerar como un factor que afecta el aumento de pH.

Al comparar los tiempos de cada una de las granulometrías, se observó que el nivel de pH para las 24 y 48 horas no presentan una variación en su aumento que sea evidente, ejemplo de ello sería que en las 24 horas de 2 mm su pH=4.56, en 0.84 mm un pH=4.62 y para 0.40 mm un pH=4.72; sin embargo con 72 horas se podría considerar que sí influye ya que hay un pH=6 en 2 mm, para 0.84 mm pH= 5.82 y 0.40 mm a pH=5.74; además de que los mayores niveles de pH se alcanzaron en 2.000 mm y no en 0.40 mm como podría haberse supuesto (ya que con esta granulometría se tiene una mayor superficie de contacto). Esto podría asociarse a que tal vez las micas o el clinocloro se encuentren en mayor cantidad en 2 mm y por ende se hayan obtenido mejores resultados a esta granulometría, lo que hace suponer que la influencia de la granulometría para esta relación es menos significativa que lo observado en las pruebas con relación 1:5.

De forma comparativa entre ambas relaciones de roca/DAM, se concluyó que la mejor relación para elevar el pH será la relación 1:1, debido a que con ella se alcanzaron niveles de pH superiores al 4.25, que fue el valor más alto en la relación 1:5 para E2 y E1, en cuanto a la granulometría, la más adecuada para ser utilizada sería la de 2 mm, ya que con esta se elevó el pH hasta 6 y la mejor roca para realizar el proceso de neutralización del DAM sería E2.

5.2.2. Concentración de elementos traza en la solución

En la Tabla 5.2, Tabla 5.3 y Tabla 5.4, se presentan las concentraciones de los elementos traza en las soluciones de las muestras para la relación 1:5.

Tabla 5.2. Concentración elementos traza a un tamaño 2.000 mm, relación 1:5

Tiempo [horas]	Roca	pH	Eh [mV]	Al	Cd	mg/L			
						Cu	Fe	Mn	Zn
24	DAM	3.28	433	71.38	4.33	9.58	340.56	30.08	286.90
	E1	3.65	320	105.60	4.53	9.88	327.34	33.85	289.20
	E2	3.49	296	105.84	4.64	10.42	178.25	39.70	296.32
48	DAM	3.14	535	63.09	3.91	8.81	319.53	28.35	275.33
	E1	3.44	411	113.43	4.29	9.30	1.91	36.12	282.62
	E2	3.61	415	109.14	3.89	9.04	3.83	37.98	276.56
72	DAM	3.19	464	65.91	4.13	9.33	337.95	29.94	278.52
	E1	3.67	386	109.94	3.95	8.34	2.31	34.81	274.84
	E2	4.15	345	71.29	4.07	7.34	3.01	45.77	275.63
				LD = 0.08	LD = 0.02	LD = 0.122	LD = 0.01	LD = 0.007	LD = 0.007



Tabla 5.3 Concentración elementos traza a un tamaño 0.841 mm, relación 1:5

Tiempo [horas]	Roca	pH	Eh [mV]	Al	Cd	Cu	Fe	Mn	Zn
24	DAM	3.28	433	71.38	4.33	9.58	340.56	30.08	286.90
	E1	3.62	320	104.72	4.43	9.59	350.17	34.83	289.01
	E2	3.83	249	94.15	4.43	9.51	170.79	38.95	288.87
48	DAM	3.14	535	63.09	3.91	8.81	319.53	28.35	275.33
	E1	3.34	454	101.84	3.72	8.59	47.97	33.79	273.84
	E2	3.49	336	99.70	3.75	8.67	10.67	37.78	268.67
72	DAM	3.19	464	65.91	4.13	9.33	337.95	29.94	278.52
	E1	3.82	326	103.97	3.91	7.76	7.72	36.17	277.27
	E2	4.15	338	79.57	4.22	7.98	0.52	47.41	283.41

LD = 0.08 LD = 0.02 LD = 0.122 LD = 0.01 LD = 0.007 LD = 0.007

Tabla 5.4. Concentración elementos traza a un tamaño 0.400 mm, relación 1:5

Tiempo [horas]	Roca	pH	Eh [mV]	Al	Cd	Cu	Fe	Mn	Zn
24	DAM	3.28	433	71.38	4.33	9.58	340.56	30.08	286.90
	E1	4.07	227	70.92	4.43	4.86	273.47	33.10	288.44
	E2	4.01	234	82.05	4.66	8.89	215.51	41.17	295.03
48	DAM	3.14	535	63.09	3.91	8.81	319.53	28.35	275.33
	E1	3.98	234	64.35	3.60	6.69	152.19	31.33	268.01
	E2	4.07	333	55.96	3.73	6.77	117.43	37.40	271.09
72	DAM	3.19	464	65.91	4.13	9.33	337.95	29.94	278.52
	E1	4.07	285	73.35	4.12	7.67	243.56	35.87	283.58
	E2	4.24	288	<LD	4.80	6.16	160.90	33.43	789.34

LD = 0.08 LD = 0.02 LD = 0.122 LD = 0.01 LD = 0.007 LD = 0.007

En la Tabla 5.2, Tabla 5.3 y Tabla 5.4 se observa que el Al tiende a presentar un aumento en la concentración de las soluciones, se asume que podría deberse a que el aluminio que se encuentra contenido en la roca (de acuerdo a la Tabla 3.4) se está disolviendo y como el contenido de Al es mayor en E1 que en E2 se explica el por qué su concentración presenta un mayor aumento en E1. Esta tendencia se presentó hasta un pH=4.24 en la muestra E2 y tiempo de 72 horas, ya que la concentración de Al disminuye hasta por debajo del límite de detección, lo que sucede porque el Al es adsorbido por las arcillas que se forman durante la descomposición de los filosilicatos; esto se asume ya que el Al comienza a precipitar a un pH=5 (Younger, *et al.*, 2002), así que teniendo un pH=4.24 solo se podría remover una fracción del Al total, es por ello que se considera que debido al pH bajo que se presenta solo una parte del Al podría precipitar como un hidroxisulfato (Appelo y Postma, 1994), mientras que la mayor parte podría ser adsorbida por las arcillas, hidróxidos de hierro (Younger, *et al.*, 2002; Romero, *et al.*, 2007).

El Fe tiende a disminuir en la solución ya que este precipita como hidróxido $[Fe(OH)_3]$ a un $pH=3.6$ (Younger, *et al.*, 2002) y como en este caso el pH más bajo alcanzado fue de 3.34 (a partir del cual se presenta una disminución), significa que este nivel de pH resulta ser suficiente para que este comience a precipitar pero como un hidroxisulfato de hierro (debido a la presencia de sulfatos en el DAM), como se muestra en la Ecuación 5.1 (Faure, 1998).



Los valores en el Cd se mantienen en el mismo orden, ya que se mantienen las concentraciones presentes en el DAM. El Cu no presenta variaciones muy grandes a pesar de que en la roca éste se encuentra presente con concentraciones de 259.18 mg/kg para E2 y de 61.48 mg/kg en E1, según lo reportado en la Tabla 3.3.

Para el Mn y Zn se tiene un comportamiento similar, debido a que ambos presentan un aumento en su concentración, lo cual podría deberse a la liberación de estos elementos cuando el pH aún es bajo, ya que ambos se encuentran como impurezas en la zona de contacto entre la roca encajonante y el mineral; así que de acuerdo a la Tabla 3.3, la cantidad de Mn contenida en E1 es de 2570.41 mg/kg mayor que la contenida por E2 con 2480.91 mg/kg; mientras que en E2 predomina el Zn con una concentración de 383.23 mg/kg, en ambos elementos no se logra observar una disminución ya que el Mn precipita a un $pH \geq 8$ y el Zn a $pH \geq 8.2$ (Younger, *et al.*, 2002).

Se puede concluir que trabajando con esta relación de roca/DAM, sí se logra un aumento en el nivel de pH pero no hay remoción de metales; debido a que el nivel de pH más alto alcanzado en

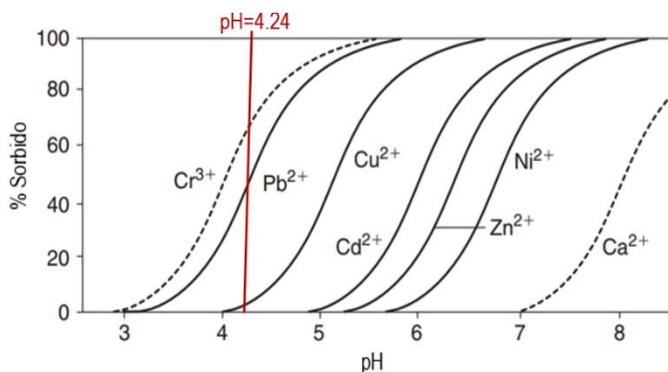


Figura 5.4. Máximo valor de pH alcanzado con una relación 1:5 en diagrama de adsorción de metales.

esta prueba fue de 4.24, el cual no llega a ser suficientemente para lograr la precipitación de los metales presentes en la solución o bien, remover la adsorción de los mismos como se indica en la Figura 5.4, donde es evidente que la adsorción de los elementos está en función del pH .



A continuación, en la Tabla 5.5, Tabla 5.6 y Tabla 5.7, se presentan las concentraciones de elementos traza trabajando con una relación 1:1.

Tabla 5.5. Concentración elementos traza a un tamaño 2.000 mm, relación 1:1

Tiempo [horas]	Roca	pH	Eh [mV]	Al	Cd	Cu	Fe	Mn	Zn
						mg/L			
24	DAM	3.32	443	70.55	4.34	9.59	354.52	31.20	284.66
	E1	4.60	210	7.05	3.78	0.69	174.51	36.49	271.18
	E2	4.56	216	9.23	3.61	1.57	36.19	47.58	265.31
48	DAM	3.27	497	66.61	4.23	9.38	337.02	30.40	281.12
	E1	4.85	202	1.38	2.57	0.16	11.04	29.44	232.26
	E2	5.49	215	0.18	2.69	<LD	<LD	49.22	232.72
72	DAM	3.21	553	64.27	4.21	9.32	324.79	29.85	280.17
	E1	5.65	256	0.14	2.63	<LD	0.03	45.50	163.30
	E2	6.00	268	0.13	1.92	<LD	<LD	63.06	97.28
				LD = 0.08	LD = 0.02	LD = 0.122	LD = 0.01	LD = 0.007	LD = 0.007

Tabla 5.6. Concentración elementos traza a un tamaño 0.841 mm, relación 1:1

Tiempo [horas]	Roca	pH	Eh [mV]	Al	Cd	Cu	Fe	Mn	Zn
						mg/L			
24	DAM	3.32	443	70.55	4.34	9.59	354.52	31.20	284.66
	E1	4.61	201	8.62	3.89	0.79	257.96	35.71	273.15
	E2	4.62	202	7.13	3.57	1.06	137.19	49.86	262.88
48	DAM	3.27	497	66.61	4.23	9.38	337.02	30.40	281.12
	E1	5.42	213	0.15	2.71	<LD	<LD	50.37	230.01
	E2	4.98	181	3.23	3.29	0.18	38.50	36.59	257.72
72	DAM	3.21	553	64.27	4.21	9.32	324.79	29.85	280.17
	E1	5.55	262	0.14	3.09	<LD	0.03	47.76	212.34
	E2	5.82	267	0.14	2.49	<LD	<LD	63.03	160.89
				LD = 0.08	LD = 0.02	LD = 0.122	LD = 0.01	LD = 0.007	LD = 0.007

Tabla 5.7. Concentración elementos traza a un tamaño 0.400 mm, relación 1:1

Tiempo [horas]	Roca	pH	Eh [mV]	Al	Cd	Cu	Fe	Mn	Zn
						mg/L			
24	DAM	3.32	443	70.55	4.34	9.59	354.52	31.20	284.66
	E1	4.62	185	7.86	3.53	<LD	308.60	32.92	267.96
	E2	4.72	179	4.63	3.51	<LD	156.46	50.45	261.52
48	DAM	3.27	497	66.61	4.23	9.38	337.02	30.40	281.12
	E1	4.82	175	4.79	2.90	<LD	113.34	30.14	248.21
	E2	5.35	176	0.36	3.00	<LD	0.28	52.54	242.81
72	DAM	3.21	553	64.27	4.21	9.32	324.79	29.85	280.17
	E1	5.25	258	0.73	3.74	<LD	0.82	42.25	258.56
	E2	5.74	265	0.13	2.71	<LD	<LD	63.32	180.30
				LD = 0.08	LD = 0.02	LD = 0.122	LD = 0.01	LD = 0.007	LD = 0.007

En esta relación de roca/DAM se observa que para el Al se presenta una remoción de este a partir de pH=4.72, ya que sus concentraciones en las tablas presentan una disminución notable, lo que se debe a que el Al precipita a un pH=5 (Younger, *et al.*, 2002) y como puede observarse se alcanzaron niveles de pH > 5 hasta un máximo de 6, es por ello que se tiene la precipitación del Al como gibbsita $[Al(OH)_3]$ (Appelo y Postma, 1994; Lottermoser, 2007; Younger, *et al.*, 2002; Langmuir, 1997), además de que se presenta una sustitución de iones Si^{4+} por Al^{3+} en las arcillas (Faure, 1998; Langmuir, 1997) formadas por la intemperización incongruente que sufrieron los silicatos presentes en roca de acuerdo a la Ecuación 2.7.

Se observa la remoción del Fe casi a un 100% a pH=6, ya que se sabe que a valores de pH>3.6 este precipita como hidróxido (Younger, *et al.*, 2002), pero a pH=4.6 se presentó una remoción de 13%, lo que se atribuye a que todavía se tiene hierro en solución, pero este se encuentra como Fe^{2+} de acuerdo a lo mostrado en la Figura 5.5.

El Cd muestra una disminución en su concentración a pesar de que no se alcanzó un pH≥9.8 con el que este precipita como hidróxido, es por ello que este fenómeno se asocia a que los iones metálicos de Cd^{2+} pueden ser adsorbidos (Figura 5.5) por los hidróxidos, oxihidróxidos o hidroxisulfatos de hierro o aluminio (Younger, *et al.*, 2002, Romero, *et al.*, 2007) o estar contenidos en fases sólidas

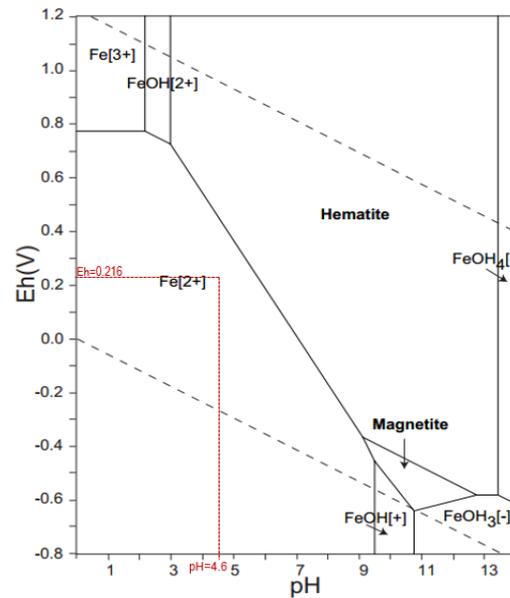


Figura 5.6. Diagrama de relación Eh-pH de Fe. FUENTE: Research Center for Deep Geological Environments Naoto TAKENO. (2005).

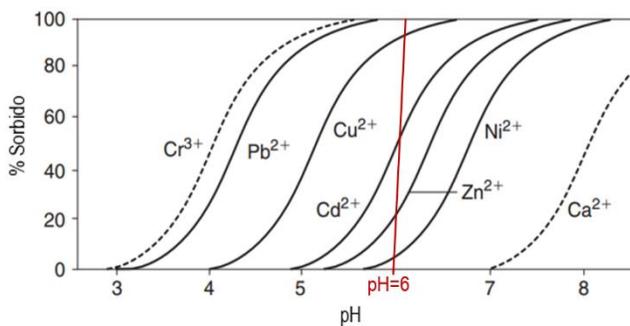


Figura 5.5. Máximo valor de pH alcanzado con una relación 1:1, en diagrama de adsorción de metales

como las arcillas (caolinita), en las cuales estos iones se adsorberán aprovechando su superficie negativa, el Cd^{2+} presenta una adsorción de 94% a pH=7 (Turan, *et al.*, 2011; Jiang, *et al.*, 2010; Xueyuan y Evans, 2006), así que al tomar el pH=6 que fue el



máximo alcanzado, se logra observar que solo se llegó a tener una remoción de 54.39%.

Para el Mn se observa un incremento en la concentración, esto ocurre por la disolución que sufre la zona de contacto ya que se asume que este Mn se encuentra como impureza entre la roca encajonante y el mineral, lo que generó la liberación de Mn e hizo que su concentración aumente cuando el pH es aún ácido; el Mn disuelto en la solución no podrá precipitar ya que el mayor nivel de pH fue de 6 y no llega a ser lo suficientemente alto para que este pueda precipitar, ya que como se sabe el Mn precipita a un $\text{pH} \geq 8$ (Younger, *et al.*, 2002), e incluso en los resultados reportados por Goslinga (2015), se observó que aun trabajando con carbonatos se genera un incremento de Mn y que la remoción de éste comienza a un pH de 6.46.

El Zn se logra remover parcialmente a pesar de ser soluble a pH neutros ya que precipita a $\text{pH} \geq 8.2$ (Younger, *et al.*, 2002), lo que se puede deber a la adsorción en hidróxidos, oxihidróxidos o hidroxisulfatos de hierro o aluminio (Younger, *et al.*, 2002; Romero, *et al.*, 2007) e incluso por la adsorción en arcillas (caolinita, illita y vermiculita), en algunos casos las estructuras octaédricas (Figura 2.3) sufrirán la sustitución de un ion en su red cristalina (Langmuir, 1997; Appelo y Postma, 1994), esta adsorción comenzará a un $\text{pH}=5$ y alcanzando una remoción de 97% con $\text{pH}=7$ (Prashant, *et al.*, 2005; Xueyuan y Evans, 2006; Turan, *et al.*, 2011), finalmente se alcanzó una remoción de 65.3% con esta relación de roca/DAM a un $\text{pH}=6$ (Figura 5.66).

La remoción del Cu fue de 82.3% a un $\text{pH}=4.56$, está se asume se debió a que este precipita a un $\text{pH}=6.8$ (Younger, *et al.*, 2002). Para lograr la remoción del Cu^{2+} en un 98% (Jiang, *et al.*, 2010) se podría atribuir a que el Cu^{2+} al igual que el Cd^{2+} se adsorbe (Figura 5.5) en la superficie de las arcillas que se encontraban presentes en la roca o que se formaron por la descomposición de los silicatos (Ecuación 2.7), la adsorción de Cu^{2+} en la caolinita, vermiculita e illita se verá beneficiada a un $\text{pH}=5-6$ (Xueyuan y Evans, 2006; E. dos Anjos, *et al.*, 2014) o por su adsorción en hidróxidos, oxihidróxidos o hidroxisulfatos de hierro o aluminio.

Al comparar ambas relaciones se observó que el mejor resultado en cuanto a disminución en la concentración de los elementos traza en las soluciones, fueron los obtenidos en la relación 1:1, con una granulometría de 2.000 mm y 72 horas de agitación, ya que con estos parámetros fue donde se alcanzaron los niveles de pH lo suficientemente altos como para tener remociones de: 99.8% para Al, 54.4% en Cd, 98.7% Cu, 99.9% Fe y Zn 65.3%.

5.2.3. Concentración de iones mayores

En la Tabla 5.8, Tabla 5.9 y Tabla 5.10 se presenta la concentración de iones mayores en las soluciones, determinados por medio de cromatografía iónica (CI), trabajando con una relación de roca/DAM de 1:5:

Tabla 5.8. Concentración de iones mayores a un tamaño 2.000 mm, relación 1:5.

Tiempo [horas]	Roca	pH	Cationes mg/L				Aniones mg/L SO ₄ ²⁻
			Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	
24	DAM	3.28	276.7	12.2	479.5	749.8	9007.2
	E1	3.65	280.7	25.8	514.2	822.4	8293.2
	E2	3.49	274.7	30.3	463.1	747.9	8263.1
48	DAM	3.14	243.9	12.9	417.6	653.5	5221.6
	E1	3.44	318.5	25.8	641.5	944.8	8581.3
	E2	3.61	260.8	27.7	536.4	838.1	7972.7
72	DAM	3.19	250.8	7.7	489.8	704.5	8106.9
	E1	3.67	239.4	22.6	480.1	746.5	6977.6
	E2	4.15	196.1	6.4	485.8	727.8	6647.8

Tabla 5.9. Concentración de iones mayores a un tamaño 0.841 mm, relación 1:5.

Tiempo [horas]	Roca	pH	Cationes mg/L				Aniones mg/L SO ₄ ²⁻
			Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	
24	DAM	3.28	276.7	12.2	479.5	749.8	9007.2
	E1	3.62	280.7	24.5	775.0	1009.0	9511.7
	E2	3.83	281.2	9.7	519.9	785.5	7006.5
48	DAM	3.14	243.9	12.9	417.6	653.5	5221.6
	E1	3.34	259.3	23.8	539.8	824.3	9443.4
	E2	3.49	225.9	26.4	509.1	789.3	8020.1
72	DAM	3.19	250.8	7.7	489.8	704.5	8106.9
	E1	3.82	209.0	22.6	434.7	675.8	4801.0
	E2	4.15	245.4	10.3	513.1	768.7	7146.5

Tabla 5.10. Concentración de iones mayores a un tamaño 0.400 mm, relación 1:5.

Tiempo [horas]	Roca	pH	Cationes mg/L				Aniones mg/L SO ₄ ²⁻
			Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	
24	DAM	3.28	276.7	12.2	479.5	749.8	9007.2
	E1	4.07	255.3	23.2	491.5	739.8	8624.2
	E2	4.01	264.8	5.8	505.1	773.9	6543.6
48	DAM	3.14	243.9	12.9	417.6	653.5	5221.6
	E1	3.98	272.2	27.7	536.4	838.1	6205.7
	E2	4.07	241.9	25.8	518.8	752.8	5579.7
72	DAM	3.19	250.8	7.7	489.8	704.5	8106.9
	E1	4.07	233.4	5.8	489.8	711.9	5487.2
	E2	4.24	227.4	3.9	501.1	732.2	7187.0



De acuerdo a la Tabla 5.8, Tabla 5.9 y Tabla 5.10, se observa que el Na^+ no presenta variaciones ya que las concentraciones se mantienen en el mismo orden, esto debido a que la roca reporta una baja proporción en plagioclasas (Tabla 3.4), los aumentos se asume serán por la intemperización que sufrirán los silicatos y basándose en la Ecuación 2.6, se justifica la liberación de cationes en solución, como en este caso.

En el caso del K^+ , se observan incrementos con respecto a lo que se presenta en el DAM, por que pasa de un valor de 12 mg/L en promedio, a valores superiores de 20 mg/L; esto para los casos en los que se cuenta con un $\text{pH} < 4$, dicho aumento está asociado a la presencia de micas como: moscovita: $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{F})_2$ y biotita: $\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{F})_2$. Mientras que para $\text{pH} > 4$ se presentan disminuciones en la concentración de K^+ , atribuyendo este comportamiento a la precipitación del mismo en una fase secundaria (arcilla) formada por la disolución de los silicatos (Ecuación 2.7); así que de acuerdo a lo mostrado en la Figura 2.6, se observa como la illita $[(\text{K}, \text{H}_3\text{O})(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2, (\text{H}_2\text{O})]$ contiene K^+ , en su estructura química.

El Ca^{2+} presenta ligeros incrementos mientras aumenta el pH, ya que la roca lo contiene en bajas proporciones con base a lo mostrado en la Tabla 3.4; de acuerdo a los análisis petrográficos realizados a las rocas por Cervantes (2014), se identificó que la fase mineral a la que pertenece este calcio es las plagioclasas y debido a esta disolución se aportarán iones de Ca^{2+} a la solución; sin embargo, por las concentraciones obtenidas es más significativa la disolución de las micas (K^+ y Mg^{2+}).

Las concentraciones de Mg^{2+} presentan aumentos en su concentración (respecto a lo contenido en el DAM) a la vez que aumenta su pH, esto se asocia a la disolución de las micas como: la vermiculita $[(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Al})_3(\text{Al}, \text{Si})_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]$ o la clorita $[\text{Mg}_5\text{Al}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_8]$ que es el mineral más abundante en ambas muestras de esquisto de acuerdo lo reportado en la Tabla 3.2, es por ello que al intemperizarse liberará cationes en solución como de acuerdo a la Ecuación 2.6.

Los sulfatos presentan aumentos a $\text{pH} = 3.34$ esto se atribuye a que a estos niveles de pH se puede tener una oxidación la pirita (FeS_2) que se encuentra diseminada en el esquisto (Younger, *et al.*, 2002; Lottermoser, 2007), lo que genera un aumento del sulfato, también se observan algunas disminuciones presentes a $\text{pH} > 4$, esto se deberá a que estos sulfatos, se encuentran



precipitando como yeso $[\text{CaSO}_4 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]$ o como hidroxisulfato de hierro o hidroxisulfato de aluminio (Appelo y Postma, 1994; Younger, *et al.*, 2002; Lottermoser, 2007).

Para la relación 1:1 los resultados se muestran en las Tablas 5.11, 5.12 y 5.13.

Tabla 5.11. Concentración de iones mayores a un tamaño 2.000 mm, relación 1:1.

Tiempo [horas]	Roca	pH	Cationes mg/L				Aniones mg/L
			Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻
24	DAM	3.32	258.8	7.1	469.3	713.5	7767.9
	E1	4.60	275.2	9.7	507.4	855.7	5392.3
	E2	4.56	272.7	14.2	513.1	808.3	5801.9
48	DAM	3.27	243.9	19.3	464.5	681.9	6341.1
	E1	4.85	190.1	21.3	454.0	789.9	6039.1
	E2	5.49	234.9	44.5	554.0	979.7	7077.1
72	DAM	3.21	243.4	6.4	455.1	665.8	7565.4
	E1	5.65	241.9	9.0	1.7	965.9	6183.8
	E2	6.00	232.9	16.8	473.3	969.7	6061.1

Tabla 5.12. Concentración de iones mayores a un tamaño 0.841 mm, relación 1:1.

Tiempo [horas]	Roca	pH	Cationes mg/L				Aniones mg/L
			Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻
24	DAM	3.32	258.8	7.1	469.3	713.5	7767.9
	E1	4.61	269.2	11.0	542.6	811.0	5650.3
	E2	4.62	309.6	61.9	500.6	896.3	8013.2
48	DAM	3.27	243.9	19.3	464.5	681.9	6341.1
	E1	5.42	209.5	49.6	505.1	918.0	7084.0
	E2	4.98	192.6	24.5	479.0	786.3	6905.8
72	DAM	3.21	243.4	6.4	455.1	665.8	7565.4
	E1	5.55	216.5	11.0	1.7	969.7	6152.5
	E2	5.82	223.0	15.5	449.4	945.3	5877.1

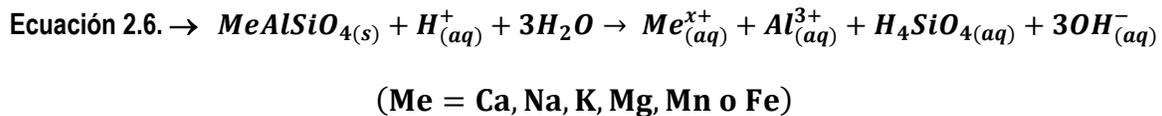
Tabla 5.13. Concentración de iones mayores a un tamaño 0.400 mm, relación 1:1.

Tiempo [horas]	Roca	pH	Cationes mg/L				Aniones mg/L
			Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻
24	DAM	3.32	258.8	7.1	469.3	713.5	7767.9
	E1	4.62	253.8	11.0	502.8	734.6	5525.3
	E2	4.72	273.2	16.1	521.0	939.4	8013.2
48	DAM	3.27	243.9	19.3	464.5	681.9	6341.1
	E1	4.82	195.6	18.7	424.4	625.2	4582.3
	E2	5.35	135.4	30.3	343.2	589.4	6489.2
72	DAM	3.21	243.4	6.4	455.1	665.8	7565.4
	E1	5.25	209.0	5.8	485.2	822.1	6081.9
	E2	5.74	221.5	16.8	450.0	978.7	6205.7

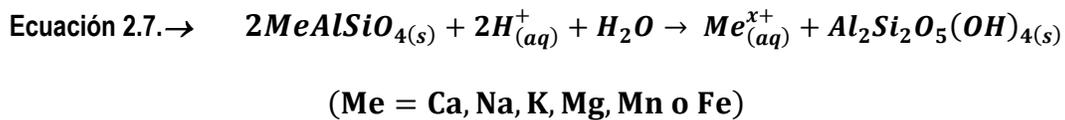


El comportamiento del Ca^{2+} llega a ser el mismo que el observado en la relación 1:5, ya que de igual manera se presentan incrementos, pero para $\text{pH} = 5.65$ y 5.55 ambos en E1, con 72 horas de agitación, pero a granulometrías de 2.000 y 0.841 mm respectivamente; se presenta una disminución del 99.6% , que se atribuye a que se encuentre precipitando junto con los sulfatos como yeso.

El incremento de K^+ y de Mg^{2+} es mayor comparado con lo observado en la relación 1:5 e incluso con el contenido inicial del DAM; se observa que estos aumentan a partir de un $\text{pH} \geq 4.56$, lo cual hace evidente que provienen de la disolución de los silicatos, donde el K^+ será aportado por las micas, mientras que el Mg^{2+} además de ser aportado por las micas también tendrá involucrada la disolución de la clorita, todo ello de acuerdo a la Ecuación 2.6:



Con base en esta ecuación se logra observar que con la intemperización de los silicatos se generarán cationes en fase acuosa e incluso se da lugar a la generación de una fase secundaria arcillosa como lo muestra la Ecuación 2.7 o la Figura 2.6.



Lo que podría ser la causa de la remoción de elementos traza como Cu, Cd, Zn, a pesar de que para muchos de estos no se alcanzó el nivel de pH adecuado para su precipitación; pero si el suficiente, para que las arcillas logaran la adsorción de los mismos en su superficie.

Finalmente realizando una comparación entre las tablas de las relaciones 1:5 y 1:1, se observa que quienes destacan en cuanto a un aumento en la variación de sus concentraciones fueron el K^+ (61.9 mg/L) y Mg^{2+} (978.7%) para la relación 1:1, lo que se atribuye a que las reacciones de neutralización se están llevando a cabo principalmente con las micas y la clorita.

5.3. PRUEBA ESTÁTICA EN VASOS DE PRECIPITADO

5.3.1. Incremento de pH

Para cada vaso se realizó la medición de pH y CE, estos se registraron para posteriormente ser procesados en una hoja de cálculo, a continuación, en la Figura 5.7 se presentan los resultados de la neutralización del DAM en un medio estático, con una relación 1:1.

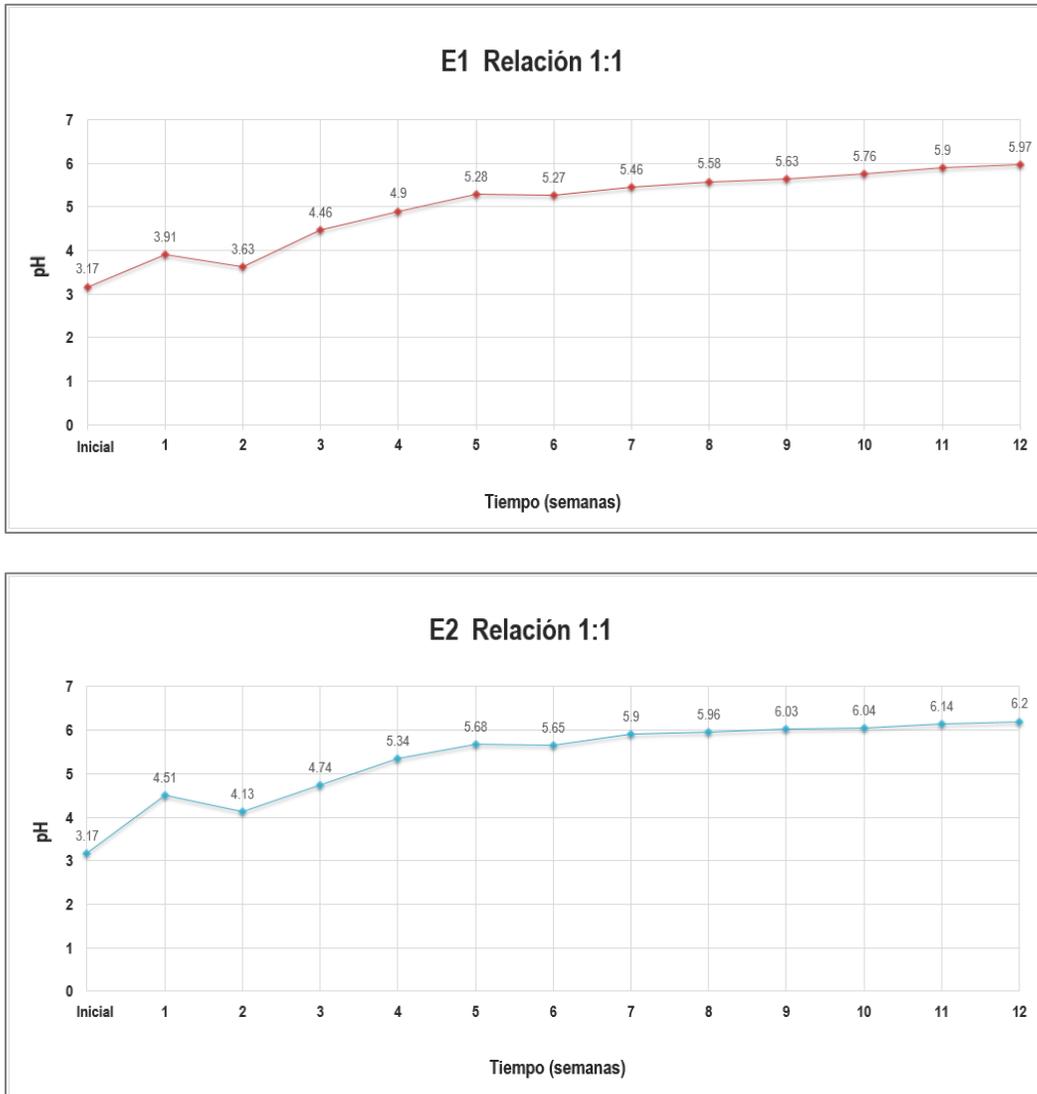


Figura 5.7. Cambio de pH en prueba estática, granulometría de 0.400 - 0.149 mm (-40+100#).

Como se observa E1 y E2, presentaron la misma tendencia en su comportamiento, nuevamente el mejor nivel de pH se alcanza con E2 siendo este de 6.2.



Comparando los resultados se ve que no hay una gran diferencia entre los aumentos de pH ocurridos semana a semana y para que se logre elevar el pH hasta 6 se requirió de 12 semanas, esto se esperaba, ya que incluso en las pruebas con agitación se había comprobado lo mencionado en la literatura sobre una cinética de reacción más lenta por parte de los silicatos (Appelo y Postma, 1994; Lottermoser, 2007).

Tal vez el uso de esta granulometría pudo haber ayudado a que el tiempo no se prolongara más, ya que de esta manera se genera una mayor superficie de contacto entre la roca y el DAM, propiciando la reacción de neutralización.

Finalmente se puede concluir que E2 presentó una mayor eficiencia de neutralización del DAM, ya que a lo largo de la prueba sus valores de pH fueron más altos que en E1, incluso a partir de la primera semana en la que E1 tenía un pH=3.91 y E2 pH= 4.51.

5.3.2. Concentración de elementos traza en solución

Los resultados de los elementos traza obtenidos de las soluciones mediante análisis de ICP para la prueba estática con una relación 1:1, son los presentados en la Tabla 5.14.

Tabla 5.14. Concentración de elementos traza en soluciones.

Tiempo [semanas]	Roca	pH	0.400 - 0.149 mm		RELACIÓN 1:1				
			CE [mS]	Al	Cd	Cu	Fe	Mn	Zn
12	DAM	3.17	2.37	73.57	4.48	9.93	350.37	30.78	288.78
	E1	5.97	110.7	0.13	0.83	<LD	18.14	96.60	226.14
	E2	6.20	64.6	0.12	1.20	<LD	<LD	103.65	162.62
			LD = 0.08	LD = 0.02	LD = 0.122	LD = 0.01	LD = 0.007	LD = 0.007	LD = 0.007

Analizando los valores de la Tabla 5.14, se observa que la remoción de Al fue de 98.8% para ambas muestras de roca, mientras que el Fe en la Tabla 5.5 presenta remociones en el orden de 94.8% a un 100%, esto debido a que se alcanzó un pH final de 6.2.

La remoción de Cd fue de 81.5% y 73.2% para E1 y E2 respectivamente, las cuales son mayores que las presentadas en la Tabla 5.5, donde la mayor remoción fue de 54.4% en E2 con pH=6; como se sabe la remoción de este ocurrirá mediante su adsorción en las arcillas, es por ello que quizás al tener un tiempo de contacto más prolongado en esta prueba estática se dio un mayor lapso para la formación de arcillas, así como el hecho de no contar con la agitación benefició a



que las arcillas formadas conservaran una superficie mayor, al no estarlas sometiendo a esfuerzos que pudieran romperlas.

Para el Cu se presentó una remoción de 98.8% en E2 que fue donde se obtuvo un pH mayor, esta remoción fue mejor que la observada en la Tabla 5.5 ya que en el Cu tuvo una remoción de 98.7% pero con una concentración de Cu en el DAM de 9.32 mg/L, la cual es menor que el 9.93 mg/L en esta prueba.

En el caso del Zn la remoción fue de 43.7% con una concentración inicial de Zn de 288.78 mg/L; sin embargo, en la Tabla 5.5 se alcanzó una remoción máxima de 65.3% pero con una concentración inicial de Zn en el DAM de 280.17 mg/L.

El Mn presentó un aumento de 72.87 mg/L en su concentración para E2, mientras que en la Tabla 5.5 el aumento fue de 33.21 mg/L; como se observa la concentración de Mn fue mayor en la prueba estática que en la prueba con agitación, esto se asume fue por un mayor tiempo de contacto entre la roca y el DAM, generando una mayor disolución de las impurezas encontradas en la roca.

Finalmente, durante las pruebas en condición estática se observó que es posible la neutralización del DAM, pero el tiempo que se requiere es mayor, ya que no se promueve la reacción de neutralización como se hace en las pruebas con agitación; sin embargo, se observan mejores remociones de Cd y Cu en la prueba estática, mientras que para la prueba de agitación fueron de Al y Zn.

5.4. ANÁLISIS DE SEDIMENTOS

Para el análisis de los sedimentos, se optó por tomar 3 muestras de las pruebas de agitación, estas fueron elegidas por presentar los niveles de pH más altos, es por ello que de acuerdo a los resultados mostrados anteriormente se escogió el sedimento generado por E2 con las granulometrías de 2.000 (pH=6), 0.841 (pH=5.82) y 0.400 (pH=5.74) mm; para una mayor facilidad en el manejo de estas muestras cada fue identificada con la clave: E2a, E2b y E2c respectivamente.

Mientras que para la prueba de estática se utilizarán los sedimentos de ambos vasos de precipitados, identificados con las claves V-E1 y V-E2.

5.4.1. Caracterización de los sedimentos

En la Tabla 5.15 se presentan los resultados de la Difracción de Rayos X, algunas de estas fases fueron identificadas mediante un análisis de los difracto-gramas, haciendo uso del software Panalytical, esto para lograr diferenciar a las arcillas de las micas, ya que estas pueden diferenciarse tomando como referencia la media de su cristalinidad ($\text{mica} > 0.25 \mu\text{m} > \text{arcilla}$).

Tabla 5.15. Fases presentes en los sedimentos por difracción de rayos X.

Muestra	Fases identificadas	Observaciones
E2a	<p><u>Plagioclasa</u> de composición intermedia: $(\text{Ca}, \text{Na}) (\text{Si}, \text{Al})_4 \text{O}_8$ <u>Yeso</u>: $\text{Ca} (\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ <u>Coquimbita</u>: $\text{Fe}^{3+}_2 (\text{SO}_4)_3 \cdot 9(\text{H}_2\text{O})$ <u>Vermiculita</u>: $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Al})_3 (\text{Al}, \text{Si})_3 \text{O}_{10} (\text{OH})_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ <u>Albita</u>: $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ Filosilicatos $a \approx 10\text{\AA}$ <u>Illita</u>: $(\text{K}, \text{H}_3\text{O}) (\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2 (\text{Si}, \text{Al})_4 \text{O}_{10} [(\text{OH})_2, (\text{H}_2\text{O})]$ <u>Moscovita</u>: $\text{KAl}_2 (\text{Si}_3\text{Al}) \text{O}_{10} (\text{OH}, \text{F})_2$ <u>Biotita</u>: $\text{K} (\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_3 \text{AlSi}_3 \text{O}_{10} (\text{OH}, \text{F})_2$ Filosilicatos $a \approx 14\text{\AA}$ <u>Clorita</u>: $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_5 \text{Al} (\text{Si}_3\text{Al}) \text{O}_{10} (\text{OH})_8$</p>	Predominio de clorita
E2b	<p><u>Cuarzo</u>: SiO_2 <u>Yeso</u>: $\text{Ca} (\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ <u>Pirita</u>: FeS_2 <u>Hematita</u>: Fe_2O_3 <u>Vermiculita</u>: $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Al})_3 (\text{Al}, \text{Si})_3 \text{O}_{10} (\text{OH})_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ <u>Chamosita</u>: $(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg}, \text{Fe}^{3+})_5 \text{Al} (\text{Si}_3\text{Al}) \text{O}_{10} (\text{OH}, \text{O})_8$ Filosilicatos $a \approx 10\text{\AA}$ <u>Caolinita</u>: $\text{Al}_2 \text{Si}_2 \text{O}_5 (\text{OH})_4$ <u>Moscovita</u>: $\text{KAl}_2 (\text{Si}_3\text{Al}) \text{O}_{10} (\text{OH}, \text{F})_2$ <u>Biotita</u>: $\text{K} (\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_3 \text{AlSi}_3 \text{O}_{10} (\text{OH}, \text{F})_2$ Filosilicatos $a \approx 14\text{\AA}$ <u>Clorita</u>: $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_5 \text{Al} (\text{Si}_3\text{Al}) \text{O}_{10} (\text{OH})_8$ Sulfatos tipo <u>Rozenita</u>: $\text{Fe}_2 (\text{SO}_4)_3 \cdot 9(\text{H}_2\text{O})$</p>	Predominio de clorita
E2c	<p><u>Cuarzo</u>: SiO_2 <u>Pirita</u>: FeS_2 <u>Cromita</u>: $\text{Fe}^{2+} \text{Cr}_2 \text{O}_4$ Filosilicatos $a \approx 10\text{\AA}$ <u>Moscovita</u>: $\text{KAl}_2 (\text{Si}_3\text{Al}) \text{O}_{10} (\text{OH}, \text{F})_2$ Filosilicatos $a \approx 14\text{\AA}$ <u>Clorita</u>: $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_5 \text{Al} (\text{Si}_3\text{Al}) \text{O}_{10} (\text{OH})_8$</p>	Predominio de clorita

*Nota: los minerales subrayados se encuentran identificados en Tabla 3.2. Fases presentes en las rocas por difracción de rayos X. en los antecedentes.



En la tabla anterior se reporta la presencia de arcillas e hidroxisulfatos de hierro ambos minerales tienen la capacidad de adsorber elementos traza en su superficie, con esto se comprueba que la disminución en la concentración de los elementos traza se debió no solo a la precipitación de los mismos ya que, en algunos casos como el Al^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} y Zn^{2+} no se alcanzó el valor de pH para que estos logren precipitar como hidróxidos, sino que fueron adsorbidos por estas fases minerales.

También se confirmó que las disminuciones observadas en la concentración de los iones mayores como los sulfatos se debieron a que estos pudieron precipitar como yeso, rozenita o coquimbita.

Otras nuevas fases identificadas fueron chamosita (aluminosilicatos) y cromita (óxidos).

5.4.2. Composición química del sedimento

A continuación, en la Tabla 5.16 se presentan los resultados de la Fluorescencia de Rayos X, aplicados a los sedimentos de las pruebas de agitación.

Tabla 5.16. Fluorescencia de Rayos X de los sedimentos.

Sedimento	pH	Ca	Cu	Fe	K	Mn	Zn
E2a	6.00	4165.3	292.0	76441.3	1444.2	1375.4	676.5
E2b	5.82	2891.1	199.6	124115.4	1547.9	2125.2	585.6
E2c	5.74	2270.0	221.2	129716.3	1776.4	2781.0	710.5

De acuerdo a la tabla anterior se presentan aumentos en las concentraciones de Cu, Fe y Zn, ya que comparando con los valores iniciales que tiene la roca (Tabla 3.3 y Tabla 3.4), el Cu presentó un aumento máximo de 12.7 %, el Zn de 85.4% y el Fe se triplicó.

De igual forma al comparar los valores de la Tabla 3.3 y la Tabla 3.4 de la caracterización de la roca con los valores de la Tabla 5.16, se observa que para el K, Ca y Mn se tiene una disminución máxima en el contenido de elementos de 30.4% para el K, 53.7% en Ca y 44.6% para el Mn, de esta manera se asume que las soluciones sí se vieron enriquecidas con estos iones debido a la disolución de la roca y que estos se encuentran de manera soluble en la solución.



5.4.3. Concentración de elementos traza en sedimentos

Mediante análisis por ICP se obtuvieron las concentraciones de los elementos traza en los sedimentos para las pruebas de agitación (Tabla 5.17) y la prueba estática (Tabla 5.18).

Tabla 5.17. Concentración de elementos traza en sedimentos de las pruebas de agitación.

Muestra Sedimento	Al	Cd	Cu	Fe	Mn	Zn
E2a	30217.5	17.7	310.8	70041.7	1155.8	919.2
E2b	42616.1	21.7	321.8	92304.1	1703.7	652.9
E2c	54928.1	24.1	279.4	91769.1	2112.4	1047.1
	LD = 0.08	LD = 0.02	LD = 0.122	LD = 0.01	LD = 0.007	LD = 0.007

Tabla 5.18. Concentración de elementos traza en sedimentos de la prueba estática.

Muestra Sedimento	Al	Cd	Cu	Fe	Mn	Zn
V-E1	97838.1	26.5	143.8	93703.1	2777.1	3151.6
V-E2	55742.8	19.6	82.3	71019.6	1952.5	2981.0
	LD = 0.08	LD = 0.02	LD = 0.122	LD = 0.01	LD = 0.007	LD = 0.007

Al comparar los valores de ambas tablas, se puede observar que las concentraciones de algunos elementos son mayores en la prueba estática que en la prueba de agitación, ya que el Al y Mn aumentaron al doble, el Cd a 8.8 mg/kg, Fe a 23661.4 mg/kg y la concentración de Zn se triplicó; lo que se debe a que en la prueba estática los tamaños de partícula fueron menores (0.4 - 0.15 mm) que los de las pruebas de agitación (2, 0.84 y 0.4 mm), generando una mayor superficie de contacto y citando a Langmuir (1997) el cual argumenta que: “*al contar con una mayor superficie expuesta a la solución se tendrá un aumento en las propiedades de sorción*”, se asume que esta fue la razón del aumento en la capacidad de adsorción durante la prueba estática. Aunado a esto se obtuvo para la prueba estática un pH=6.2, más elevado que el de la prueba de agitación pH=6, logrando así una mayor precipitación de los metales o generando una mayor formación de hidroxisulfatos capaces de adsorber a estos elementos traza.

Sin embargo, para el Cu se presentó en la prueba de agitación una concentración dos veces mayor que en la prueba estática, lo cual se atribuye a la competencia de adsorción entre los metales en la solución, ya que para ser adsorbido por una arcilla o hidroxisulfato, se presenta una competencia del Cu con el Al, Cd, Mn y Zn lo cuales presentaron concentraciones más altas en la solución.



Tabla 3.3 y Tabla 3.4. Elementos traza en las rocas.

Muestra	Al	Cu	Fe mg/kg	Mn	Zn
E1	64130	61.48	40992	2570.41	316.36
E2	61162	259.18	41736	2480.91	383.23

Comparando las concentraciones de los elementos traza contenidos en la roca (Tabla 3.3 y Tabla 3.4) con los valores obtenidos en los sedimentos de las Tablas 5.17 y 5.18, se logra observar que el Al y Mn solo presentan un incremento en el sedimento de la muestra V-E1 lo que significaría que la roca E1 liberó una mayor cantidad de estos al disolverse, además de lograr que estos precipitaran, para el Cu en la mayoría de los casos tenemos un aumento en la concentración de los sedimentos, pero en el caso de la muestra V-E2 se presenta una baja concentración que se atribuye a la baja liberación del mismo en la solución.

El Fe aumentó en todos los casos hasta el doble de su concentración en la roca mientras que para el Zn su aumento fue de 9 veces comparada con la concentración presente en la roca, lo que concuerda con la liberación de estos por la disolución de la misma, en el caso del Fe se atribuyó que esta concentración aumentara debido a su precipitación al tener valores de pH de 5.9 a 6.2; sin embargo, para el Zn este aumento se debió a la adsorción de este en la superficie de las arcillas o de los hidroxisulfatos.

5.4.4. Elementos traza en el sedimento identificados por MEB-EDS

Con el propósito de observar la asociación entre elementos en las fases minerales de una partícula, se realizó Microscopia Electrónica de Barrido Acoplado a Espectrometría de Rayos X por Energía Dispersa (MEB-EDS), únicamente a las muestras de sedimento que alcanzaron un valor de $\text{pH} \geq 5.9$, siendo estas E2a, V-E1 y V-E2. A continuación, se muestran las micrografías y espectros realizados a las muestras de sedimentos.

Al analizar las asociaciones de los elementos presentados en la Figuras 5.8 y 5.9, se observa que estos corresponderían con la presencia de chamosita (Fe^{2+} , Mg, Fe^{3+})₅Al(Si₃Al) O₁₀(OH, O)₈, vermiculita (Mg, Fe^{2+} , Al)₃(Al, Si)₃O₁₀(OH)₂ 4(H₂O) y/o caolinita Al₂Si₂O₅(OH)₄ que son minerales secundarios formados por la intemperización de la roca, a su vez se observa la asociación de Mn y Zn que pudieron ser adsorbidos por estos minerales en su superficie, principalmente por la

vermiculita; ya que E. dos Anjos, *et al.*(2014) reportó remociones de Zn de 77% y Mn de 85% a un pH=8. Sin embargo, para la Figura 5.9 se presenta el S que en este caso se asume corresponde a la presencia de minerales secundarios como la coquimbita $Fe^{3+}_2(SO_4)_3 \cdot 9(H_2O)$ y/o la rozenita $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9(H_2O)$ (hidroxisulfatos), con la presencia de estos minerales se sugiere que el aumento en la concentración de Zn y Mn para esta partícula se debió a la adsorción de estos en sus superficies.

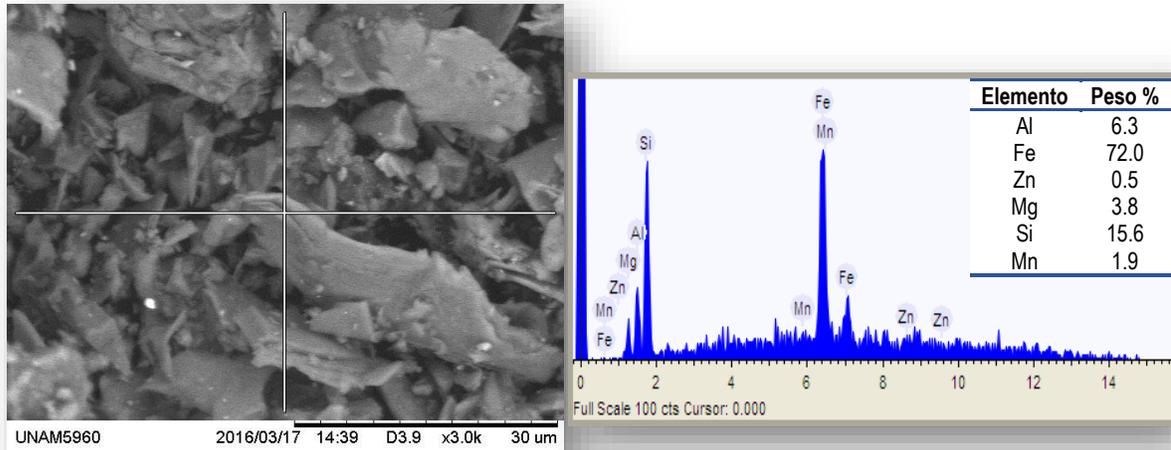


Figura 5.8. Micrografía y espectro de la muestra E2a - partícula 15, obtenidos mediante MEB-EDS.

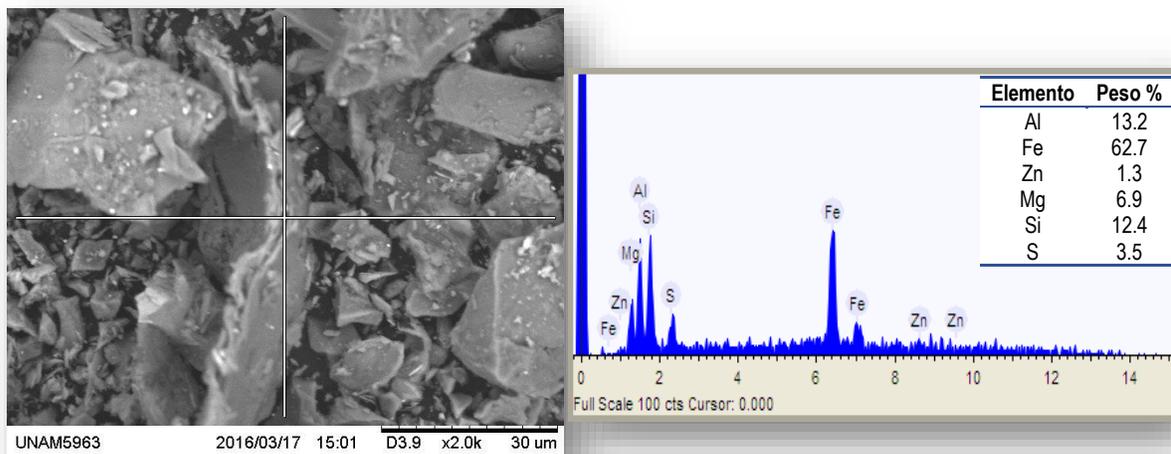


Figura 5.9. Micrografía y espectro de la muestra E2a - partícula 18 obtenidos mediante MEB-EDS

La Figura 5.10 presenta elementos similares a los que se tienen en la Figura 5.11, lo que se interpretó como la presencia de clorita y minerales secundarios como la chamosita, vermiculita y/o

caolinita, pero también se observa que ambas partículas difieren en cuanto a la presencia de minerales adsorbidos ya que en la Figura 5.10 se tiene la adsorción de Cu y Mn, lo cual poder atribuirse a una adsorción sobre la caolinita principalmente; Jiang, *et al.*(2010) reporta que a un pH=6.5 se tiene una adsorción de Cu=98% sobre la caolinita, mientras que en la Figura 5.11 se presenta la adsorción de Zn y Mn que pudo ser llevada a cabo por la clorita o la vermiculita. Sin embargo, al tener porcentajes de Fe elevados y la ausencia de S, se puede asumir la presencia de la hematita identificada por DRX con trazas de Cu, Zn y Mn.

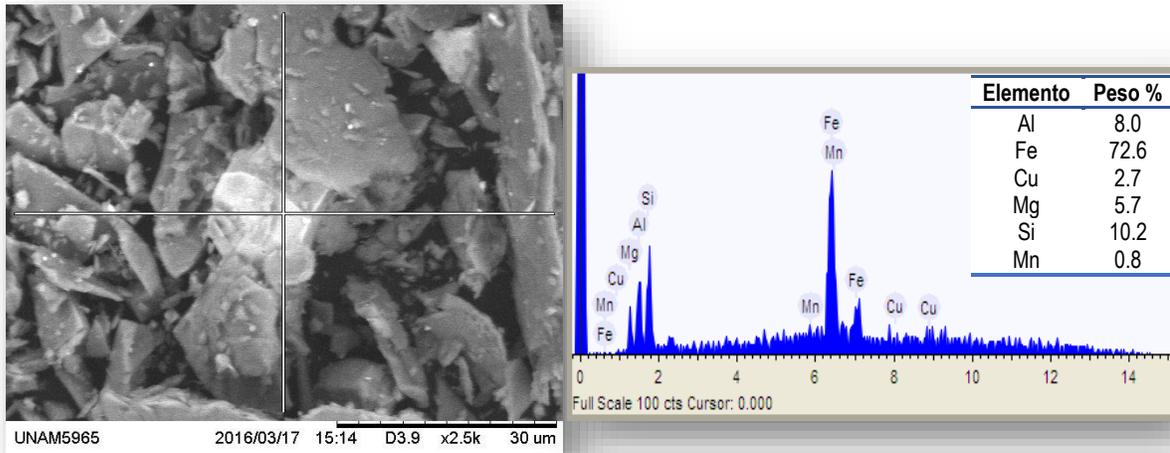


Figura 5.10. Micrografía y espectro de la muestra E2a - partícula 20 obtenidos mediante MEB-EDS.

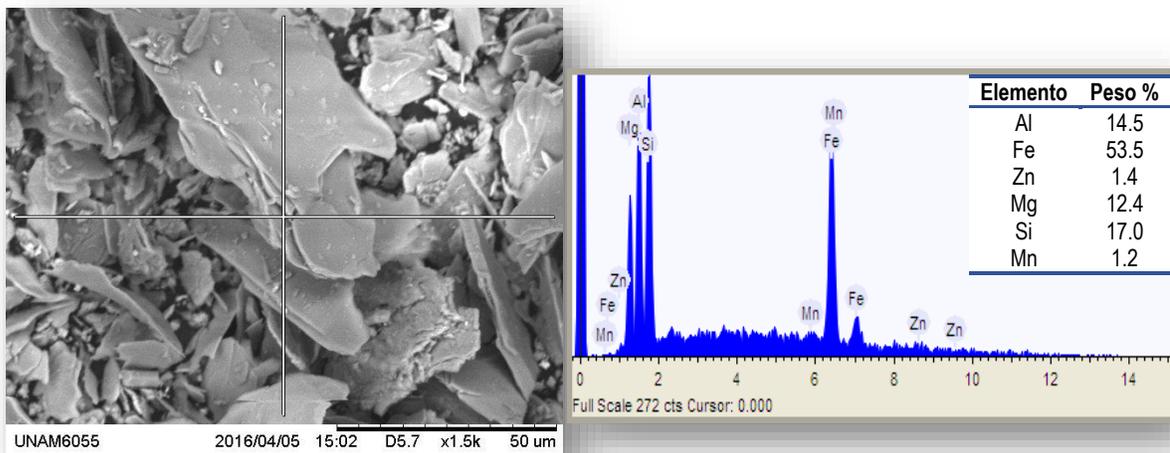


Figura 5.11. Micrografía y espectro de la muestra V-E1 - partícula 3 obtenidos mediante MEB-EDS

En la Figura 5.12 se asumió que estos elementos corresponden con la presencia de clorita, vermiculita y/o caolinita, asociados a la adsorción del Zn y Mn, según lo reportado por Prashant , *et al.*(2005) y E. dos Anjos, *et al.*(2014); pero la presencia de Ca se debió a la disolución de las plagioclasas contenidas en el esquisto. Pero nuevamente se observa un porcentaje de hierro elevado que tal vez indique la presencia de un óxido de hierro o incluso la presencia de pirita y hematita, ya que de estas se encuentran diseminadas en la roca y en el sedimento de acuerdo a lo reportado en la Tabla 5.15.

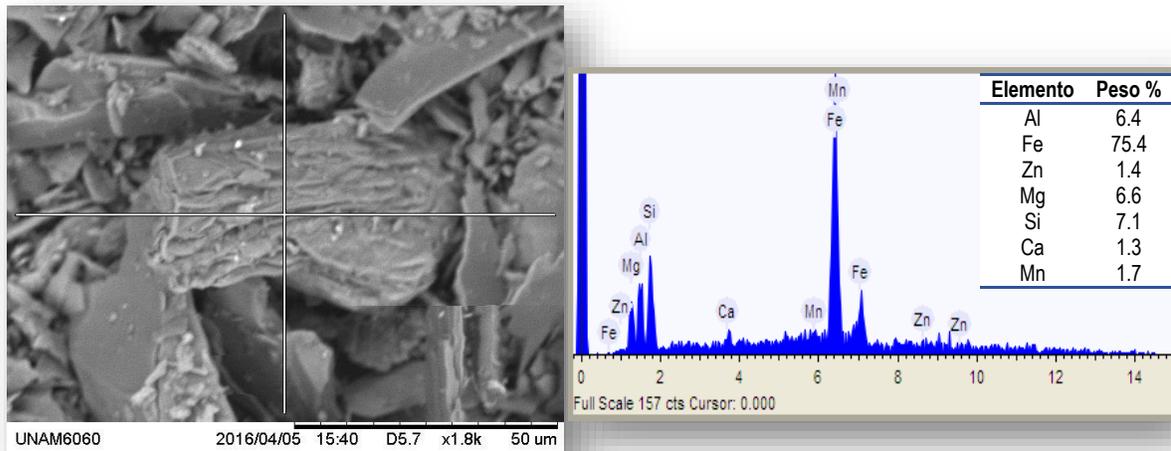


Figura 5.12. Micrografía y espectro de la muestra V-E1 - partícula 8 obtenidos mediante MEB-EDS.

Las Figuras 5.13, 5.14 y 5.15, presentan la particularidad de contener K, es por ello que se asume puedan corresponder con la presencia de fases formadas a partir de la moscovita y la biotita: vermiculita ($Mg, Fe^{2+}, Al)_3(Al, Si)_3O_{10}(OH)_2 \cdot 4(H_2O)$, illita ($K, H_3O)(Al, Mg, Fe)_2(Si, Al)_4O_{10}[(OH)_2, (H_2O)]$, caolinita $Al_2Si_2O_5(OH)_4$, clorita $(Mg, Fe^{2+})_5Al(Si_3Al)O_{10}(OH)_8$ y/o chamosita $(Fe^{2+}, Mg, Fe^{3+})_5Al(Si_3Al)O_{10}(OH, O)_8$ de las cuales se asume la illita, vermiculita y caolinita son las responsables de llevar acabo la adsorción de los cationes de Mn y Zn; Turan , *et al.*(2011) reporta que la illita logra una remoción de Zn de 97% a un pH=7, mientras que Prashant , *et al.*(2005) y E. dos Anjos, *et al.*(2014) reportaron que la caolinita y la vermiculita tienen una mayor disposición por adsorber cationes de Zn. Las Figuras 5.13 y 5.14 contienen S, lo cual da asociaciones adicionales como la coquimbita $Fe^{3+}_2(SO_4)_3 \cdot 9(H_2O)$, rozenita $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9(H_2O)$ e incluso podría tratarse de una K-Jarosita $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ y/o Alunita $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$; en estas

fases es donde se asume se adsorbieron los elementos como el Zn y Mn. Adicionalmente en la Figura 5.13 el Ca presente se asocia al yeso que se formó por la precipitación de los sulfatos y el Ca de las soluciones.

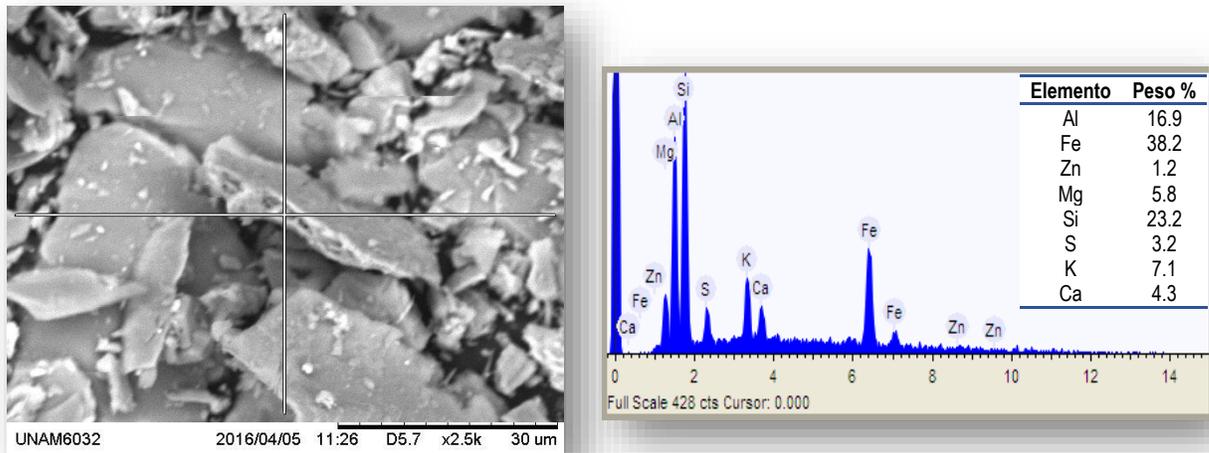


Figura 5.13. Micrografía y espectro de la muestra V-E2 - partícula 1 obtenidos mediante MEB-EDS.

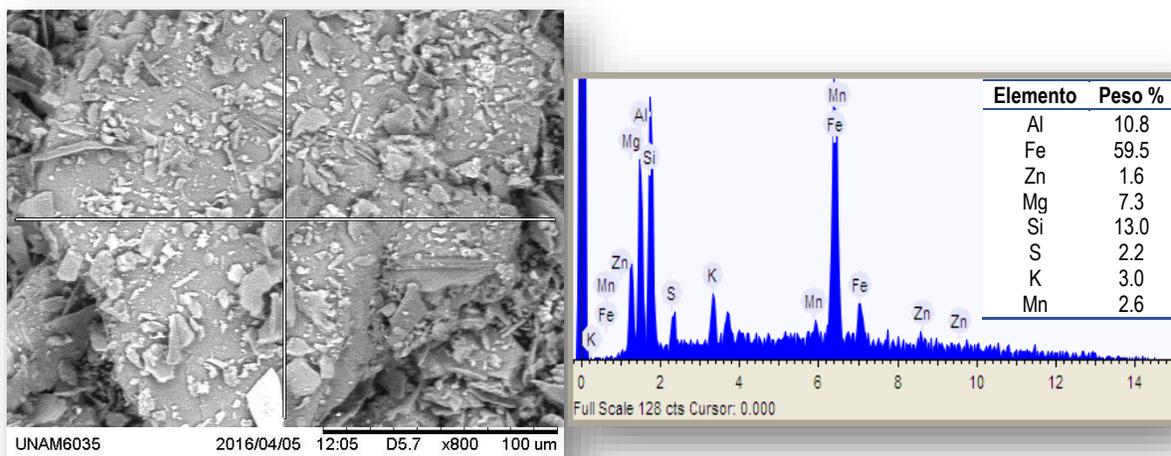


Figura 5.14. Micrografía y espectro de la muestra V-E2 - partícula 4 obtenidos mediante MEB-EDS.

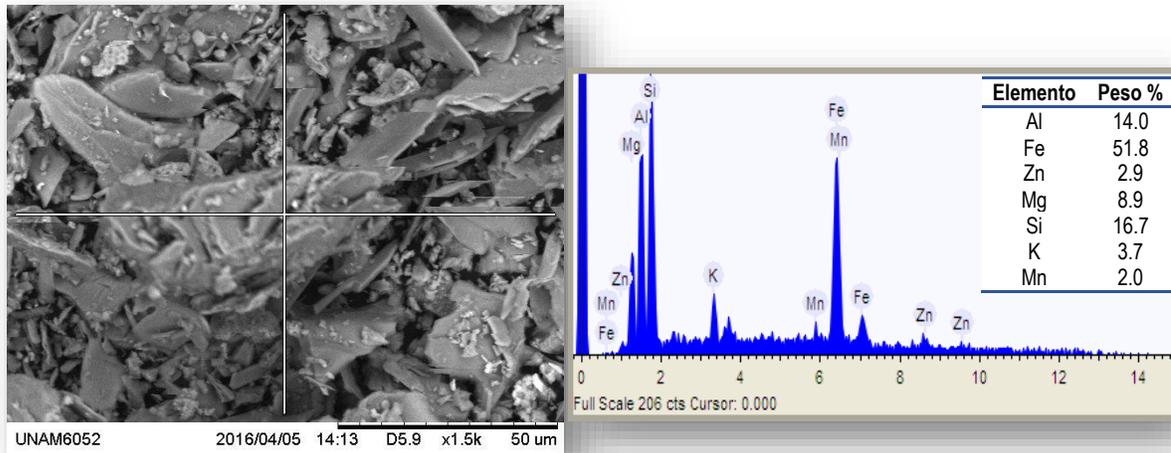


Figura 5.15. Micrografía y espectro de la muestra V-E2 - partícula 20 obtenidos mediante MEB-EDS.

A la Figura 5.16 se le asoció la presencia de vermiculita, clorita, rozenita, clorita, chamosita, clorita, caolinita y/o yeso.

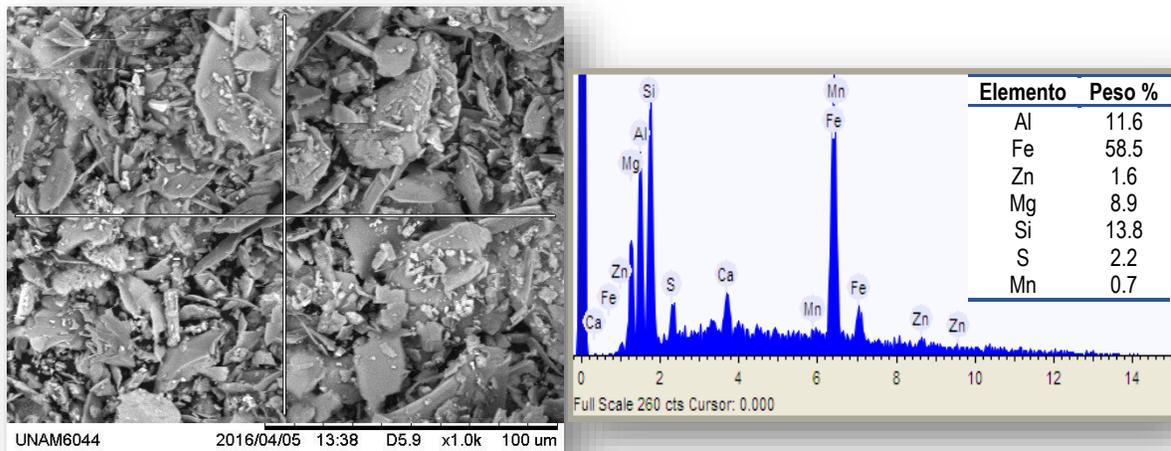


Figura 5.16. Micrografía y espectro de la muestra V-E2 - partícula 12 obtenidos mediante MEB-EDS.

En las micrografías logra observarse que la mayoría de las partículas tomadas se encuentran alojadas entre láminas como en el caso de las Figuras 5.8, 5.9, 5.11, 5.12, 5.13 y 5.15, otra tendencia que se observó es que algunas de las partículas se encuentran sobre la cara de una lámina como en las Figuras 5.14 y 5.16, lo que hace asumir que la adsorción de los elementos



traza fue llevada a cabo en mayor cantidad por las arcillas como la illita, la caolinita o la vermiculita y las micas.

En algunas de las micrografías se observa la presencia de rozenita $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9(\text{H}_2\text{O})$, coquimbita $\text{Fe}^{3+}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9(\text{H}_2\text{O})$, pirita FeS_2 y posiblemente K-Jarosita $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$, alunita $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ (hidroxisulfatos) o minerales secundarios de hierro como la hematita Fe_2O_3 o hidróxidos, de los cuales la K-Jarosita, la alunita y los hidróxidos no se encuentran reportados en la Tabla 5.15 (fases presentes en los sedimentos por difracción de rayos X) lo cual se asume se debió a que sus concentraciones se encuentran por debajo de los límites de detección del equipo utilizado, sin embargo se sabe que todos estos minerales tienen la capacidad de adsorber en su superficie a elementos como Cu, Cd, Zn y Mn (Younger, *et al.*, 2002, Lottermoser, 2007).

En las micrografías se identificaron generalmente dos fases de mineralización, una correspondiente a las arcillas y otra asociada a los hidroxisulfatos o bien, a óxidos e hidróxidos de hierro. En la Tabla 2.5 se observa que los óxidos, los hidróxidos y los hidroxisulfatos de hierro tienen PZC mayores a un pH = 6 y a este valor, que fue el alcanzado al finalizar las pruebas de agitación, se tienen cargas positivas en la superficie de estos minerales; lo que permite considerar que la remoción de los elementos traza, particularmente de Zn y Mn, podría haber ocurrido en parte por intercambio catiónico más que por adsorción. Sin embargo, en la misma tabla se muestra que en las arcillas el PZC es menor a 6, por lo que se asume que la remoción de los elementos traza a partir de las soluciones en mayor medida ocurrió por un fenómeno de adsorción en la superficie de las arcillas.



CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Las pruebas preliminares comprobaron que el esquisto cuenta con un potencial de neutralización capaz de elevar el valor de pH del DAM, pero para ello se requirió de tiempos de contacto en agitación que van de 24 a 72 horas, así como una disminución en el tamaño de partícula de 2 mm a 0.40 mm para asegurar una mayor superficie de contacto, de esta manera se promueve la reacción de neutralización, ya que los silicatos presentan una cinética de reacción lenta.

Para los objetivos de este trabajo la muestra de esquisto E2 tuvo un mejor comportamiento que la muestra E1, esto debido a que para E2 es mayor el contenido de micas (biotita y moscovita) lo cual favoreció la neutralización de la solución y la formación de arcillas, permitiendo una mayor remoción de elementos traza. En la muestra E1 es más abundante la clorita.

En las pruebas de agitación se logró alcanzar con E2 un pH=6 y una remoción de los elementos traza en las soluciones de 99.8% para Al, 54.4% en Cd, 98.7% Cu, 99.9% Fe y Zn 65.3%. El aumento de K^+ y Mg^{2+} en las soluciones se atribuye a la disolución de las micas (moscovita y biotita) y posiblemente la clorita; mientras que el aumento de Mn se debió a la disolución de la roca ya que éste se encuentra como impureza.

En los sedimentos se logró observar que sí se presenta la formación de minerales secundarios identificando illita $(K,H_3O)(Al, Mg, Fe)_2(Si, Al)_4O_{10}[(OH)_2,(H_2O)]$, vermiculita $(Mg, Fe^{2+}, Al)_3(Al, Si)_3O_{10}(OH)_2 \cdot 4(H_2O)$ y caolinita $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ (arcillas), además de encontrarse minerales como pirita FeS_2 , hematita Fe_2O_3 , hidroxisulfatos de hierro (rozenita $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9(H_2O)$, coquimbita $Fe^{3+}_2(SO_4)_3 \cdot 9(H_2O)$), yeso y posiblemente K-Jarosita $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$, Alunita $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$, y otros filosilicatos.

Asociado a estas fases minerales se pueden explicar la remoción de los elementos traza en las soluciones, como el Al y Fe que alcanzaron valores de pH suficientes para poder precipitar como hidroxisulfatos; a su vez la remoción del Cu, Cd, Mn y Zn se asocia principalmente a la adsorción en la illita, vermiculita y caolinita; lo cual se comprueba con lo observado en la microscopia electrónica de barrido, ya que las asociaciones que se realizaron concuerdan con los



cationes adsorbidos y aunque el Cd no se identificó, se asume también fue adsorbido por las arcillas. Mientras que, en el caso de los óxidos, hidróxidos e hidroxisulfatos de hierro se asume que la remoción de los elementos traza se llevó a cabo por mecanismos de sorción, por adsorción en sus superficies, o bien, por intercambio catiónico.

El esquisto sí podría ser considerado para el tratamiento del DAM, ya que quedó comprobada su capacidad de neutralización, así como su capacidad para la remoción de elementos traza mediante la formación de minerales secundarios; solo que el tiempo de tratamiento tendrá que ser más prolongado, ya que la cinética de reacción de los silicatos es más lenta comparada con la de los carbonatos.

Para dar continuidad a este trabajo se recomienda:

Seguir investigando sobre la posibilidad de utilizar el esquisto en el tratamiento pasivo del DAM, realizando pruebas de laboratorio a mayor escala para determinar si es o no factible su uso en una operación minera.

Estudiar el intercambio catiónico como un importante mecanismo de remoción de los elementos traza, particularmente en los óxidos, oxihidróxidos e hidroxisulfatos de hierro.

Realizar estudios de propiedades de superficie, en especial por electroforesis, para determinar el potencial de carga cero, de los sedimentos del esquisto; ya que la adsorción de cualquier ion depende de su estructura química, su concentración en la disolución y de la estructura superficial del sólido.



REFERENCIAS

- Appelo, C. & Postma, D., 1994. *Geochemistry, groundwater and pollution*. 2 ed. s.l.:A.A. Balkema.
- Blowes, D. & Ptacek, C., 2004. *The geochemistry of acid mine drainage*. Canadá: University of Waterloo.
- Cervantes, Macedo A. H., 2014. *Caracterización del drenaje ácido y de las rocas asociadas a una mina para evaluar su posible aplicación en un sistema de tratamiento pasivo*, s.l.: Tesis de Licenciatura. Facultad de Ingeniería, UNAM.
- Chang, R., 2002. *Química*. Séptima ed. México, D.F.: McGraw-Hill.
- Dana, D. J. & Hurlbut, C. S., 1997. *Manual de mineralogía*. 2 ed. México D.F.: Reverté S.A.
- E. dos Anjos, V., Rohwedder Jarbas R., Cadore Solange, Abate Gilberto, Grassi Marco 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*, Issue 99, pp. 289-296.
- Evans, L. J., 2007. *Surface complexation modelling of Cd(II), Cu(II), Ni(II),Pb(II) and Zn(II) adsorption onto kaolinite*. Ontario, Canadá, Land Resource Science.
- Faure, G., 1998. *Principles and applications of geochemistry*. 2 ed. Upper Saddle River, N. J.: Prentice Hall.
- Goslinga, Arenas J. A., 2015. *Evaluación de la capacidad de tres tipos de rocas para neutralizar el drenaje ácido generado en una mina*, s.l.: Tesis de Licenciatura. Facultad de Ingeniería, UNAM.
- J.Schick, M., 2009. *Surface charging and points of zero charge*. Volume 145 ed. United States of America: Taylor & Francis Group.
- 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*, Issue 252, pp. 33-39.
- Langmuir, D., 1997. *Aqueous environmental geochemistry*. New Jersey: Prentice-Hall Hispanoamericana, S.A.
- 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*, p. 19.
- Lottermoser, B. G., 2007. *Mine Wastes: Characterization, treatment and environmental impacts*. 3 ed. s.l.:Springer.



- Malamis , S. & Katsou, . E., 2013. A review on zinc and nickel adsorption on natural and modified zeolite, bentonite and vermiculite: Examination of process parameters, kinetics and isotherms. *Journal of Hazardous Materials*, Issue 252-253, pp. 428-461.
- Prashant , S., Singh, . B. & Angove , M., 2005. Competitive adsorption behavior of heavy metals on kaolinite.. *Journal of Colloid and interface science*, 1 Junio, Issue 290, pp. 28-38.
- Research Center for Deep Geological Environments Naoto TAKENO, 2005. *Atlas of Eh-pH diagrams*. Japón: National Institute of Advanced Industrial Science and Technology.
- Romero, F. M., Armienta, M. A. & 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*, Issue 22, pp. 109-127.
- Santomartino, S. & Webb, A. J., 2007. Estimating the longevity of limestone drains in treating acid mine drainage containing high concentrations of iron. *Applied Geochemistry*, Issue 22, pp. 2344-2361.
- Secretaría de Salud, 1994. *NOM-127-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*. s.l.:s.n.
- SGM, 2013. *Servicio Geológico Mexicano*. [En línea] Available at: <http://portalweb.sgm.gob.mx/museo/minerales/clasificacion-minerales> [Último acceso: 19 junio 2016].
- Sheoran, A. & Sheoran, V., 2006. Heavy metal removal mechanism of acid mine drainage Heavy metal removal mechanism of acid mine drainage. *Minerals Engineering*, Issue 19, pp. 105-116.
- Turan , G. N., Elevli, S. & Mesci, B., 2011. *Adsorption of copper and zinc ions on illite: Determination of the optimal conditions by the statistical design of experiments*. Kurupelit, Samsun, Turkey: s.n.
- Xueyuan , G. & Evans, L. J., 2006. Modelling the adsorption of Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II), and Zn(II) onto fithian illite. *Journal of colloid and interface science*, 21 Noviembre, Issue 307, pp. 317-325.
- Younger, P. L., Banwart, S. A. & Hedin, R. S., 2002. *Mine water*. 1 ed. Pittsburgh, USA: Springer Science+Business Media Dordrecht.
- Zhao, J. & He , M.-C., 2014. Theoretical study of heavy metal Cd, Cu, Hg, and Ni(II) adsorption on the kaolinite(0 0 1) surface. *Applied Surface Science*, Issue 317, pp. 718-723.