



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA

**Pruebas de Tratamiento de
Drenaje Ácido en un Sistema
Continuo de Celdas con
Rocas Filita y Caliza**

TESIS

Que para obtener el título de
Ingeniero de Minas y Metalurgista

P R E S E N T A

Alfonso López Vega

DIRECTOR DE TESIS

M. I. José Enrique Santos Jallath



Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2016

AGRADECIMIENTOS

A mis padres, que me han dado todo su apoyo, éste y todos mis logros son suyos también. Gracias por todo.

AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo se realizó con el apoyo del 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”.

Agradezco a la empresa Minera Tizapa, SA de CV por la atención y facilidades brindadas para la realización de este proyecto.

A mis profesores que a lo largo de la carrera se mostraron siempre abiertos a compartir su conocimiento.

Al M.I. José E. Santos Jallath, pues me brindó la oportunidad y la confianza para participar en este proyecto.

Al personal de los laboratorios de Geoquímica Ambiental, Fluorescencia de Rayos X y Difracción de Rayos X del Instituto de Geología por los análisis realizados, así como al laboratorio de Metalurgia de la Facultad de Ingeniería por las facilidades brindadas para la realización de esta tesis.

Agradezco también mi familia, a mi novia y a mis amigos por apoyarme durante estos años y ser una razón para seguir adelante.

ÍNDICE

RESUMEN.....	9
1. INTRODUCCIÓN.....	10
2. ASPECTOS GENERALES.....	13
2.1 Ubicación.....	13
2.2 Operación de la mina	13
2.3 Geología	14
2.4 Geohidrología.....	16
3. ANTECEDENTES.....	17
3.1 Sitios de generación de DAM y caracterización.....	17
3.2 Pruebas de neutralización mediante agitación	19
3.3 Pruebas preliminares de neutralización en celda.....	19
4. MARCO TEÓRICO	22
4.1 Formación de drenaje ácido por la oxidación de pirita	22
4.2 Otros minerales generadores de acidez	24
4.3 Neutralización y tratamiento de drenaje ácido.....	25
4.3.1 Carbonatos.....	26
4.3.2 Silicatos	27
4.4 Clasificación de los sistemas de tratamiento.....	27
4.4.1 Tratamiento activo	28
4.4.2 Tratamiento pasivo.....	30
5. METODOLOGÍA.....	36
5.1 Celda de tratamiento	36
5.2 Pruebas en celda	37
5.2.1 Pruebas con un solo lote	39
5.2.2 Pruebas continuas	39
5.3 Pruebas con roca de Tizapa	40
5.3.1 Prueba 1.....	40

ÍNDICE

5.3.2 Prueba 2	41
5.4 Pruebas con roca Caliza de Cemex.....	42
5.4.1 Prueba 3	42
5.4.4 Prueba 4	43
5.5 Manejo de muestras	43
5.6 Recuperación de sedimentos	45
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	47
6.1 Pruebas con roca Caliza de Tizapa	47
6.1.1 Prueba 1	47
6.1.2 Prueba 2	52
6.2 Pruebas con roca Caliza de Cemex.....	55
6.2.1 Prueba 3	55
6.2.2 Prueba 4	58
6.5 Comparación entre pruebas con diferentes rocas	61
6.6 Caracterización de sedimentos	63
7. CONCLUSIONES.....	70
REFERENCIAS	71

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Mapa Minero del Estado de México (SGM, 2014) 13

Figura 2.2. Mapa geológico de Tizapa. Departamento de Geología Unidad Minera Tizapa (Fuente: Minera Tizapa, 2013) 15

Figura 3.1. Celda de tratamiento empacada con roca filita (Fuente: Laurel, 2016) . 20

Figura 4.1. Clasificación de los topos de tratamientos para remediación de DAM. (Fuente: Johnson y Halberg, 2005)..... 28

Figura 4.2. Esquema generalizado del proceso de un humedal aeróbico. (Fuente: Lottermoser, 2010) 30

Figura 4.3. Esquema generalizado del proceso de un humedal anaeróbico. (Fuente: Lottermoser, 2010) 31

Figura 4.4. Esquema general de un sistema de tratamiento basado en barreras permeables reactivas. (Fuente: cetco.com.au) 32

Figura 4.5. Esquema general de un sistema anóxico de caliza para tratamiento de DAM. (Fuente: wiki.biomine.skelleftea.se) 33

Figura 4.6. Porción de un canal abierto de caliza. (Fuente: Ziemkiewicz, et al., 1997) 35

Figura 5.1. Celda de acrílico diseñada para la realización de las pruebas de neutralización de DAM. 36

Figura 5.2. Vista lateral de la celda construida y empacada para la prueba 1 y 2. 38

Figura 5.3. Garrafa de 20 litros de capacidad y bomba peristáltica usada a 9 rpm. 38

Figura 5.4. Toma de parámetros como: pH, conductividad eléctrica, temperatura y potencial óxido-reducción, de las muestras obtenidas de los diferentes derrames de la prueba. 40

Figura 5.5. Esquema de las cantidades y tipo de roca usadas para la prueba 1. 40

Figura 5.6. Prueba 1 en funcionamiento con el módulo 1 a la mitad de su capacidad, aproximadamente. 41

Figura 5.7. Esquema de las cantidades y tipo de roca usadas para la prueba 2. 41

Figura 5.8. Toma de muestra de derrame final de 60 ml del lote 4 de la prueba 2 . 42

Figura 5.10. Esquema de las cantidades y tipo de roca usadas para la prueba 3. 42

Figura 5.11. Muestra de roca caliza otorgada por Cemex en la unidad minera para la realización de la prueba 3. 43

Figura 5.12. Esquema de las cantidades y tipo de roca usadas para la prueba 4. 43

Figura 5.13. Colocación de los viales para su centrifugado con solución recogida de los derrames de los módulos 1, 2, 3 y 4. 44

LISTA DE FIGURAS

Figura 5.14. Filtrado de cada muestra con ayuda de una bomba de succión, un embudo de filtrado y un matraz.....	45
Figura 5.15. Lavado de roca, dentro de la misma celda, para remover el exceso de sedimentos y que éstos sean expulsados por el desagüe del fondo	45
Figura 5.16. Desagüe del módulo 1 al terminar la prueba 2.....	46
Figura 6.1 Grafica de la variación de pH respecto a cada derrame registrado en la prueba 1.....	47
Figura 6.2. Módulo 1 de la celda al finalizar la prueba 1. Se observa un sedimento de color rojizo marrón como resultado de la precipitación de los metales por el aumento del pH.....	48
Figura 6.3. Gráfica que muestra el porcentaje posible adsorbido de un metal en solución, respecto al valor de pH (Fuente: Appelo y Postma, 2005)	49
Figura 6.4. Grafica del aumento de concentración de Mn en la solución por cada derrame	50
Figura 6.5. Grafica den donde se observa el decremento del pH alcanzado conforme los 4 diferentes lotes fueron tratados.....	52
Figura 6.6. Grafica de la concentración del Fe en cada lote tratado en la prueba 2	53
Figura 6.7 Grafica de la variación de pH respecto a cada derrame registrado en la prueba 3.....	55
Figura 6.8 Grafica del comportamiento del pH a lo largo dela prueba 4.....	58
Figura 6.9 Grafica del comportamiento de la concentración del Fe en cada lote tratado en la prueba 4.....	59
Figura 6.10. Grafica comparativa de los valores de pH en los diferentes derrames las pruebas 1 (azul) y 3 (naranja).....	61
Figura 6.11 Grafica comparativa de la concentración de Mn en los diferentes derrames las pruebas 1 (azul) y 3 (naranja).	62
Figura 6.12 Grafica comparativa entre las pruebas 2 (azul) y 4 (naranja) y los pH alcanzados en cada uno de los derrames.....	62

LISTA DE TABLAS

Tabla 3.1. Medición del DAM generado. (Fuente: Neri, 2014)	17
Tabla 3.2. Composición mineral de las rocas por difracción de Rayos X (Fuente: Cervantes, 2014).....	18
Tabla 3.3. Composición de las rocas análisis de elementos mayores (Fuente: Cervantes, 2014).....	19
Tabla 3.4. Composición de las rocas y de los sedimentos precipitados en ellas en las pruebas 1 y 3 (Fuente: Cervantes, 2014)	21
Tabla 6.1. Concentraciones de metales para cada derrame de la prueba 1.	51
Tabla 6.2. Concentración de iones mayores para cada derrame de la prueba 1	51
Tabla 6.3. Concentraciones de metales para cada derrame y lote de la prueba 2. .	54
Tabla 6.4. Concentración de iones mayores para cada derrame de la prueba 2.	54
Tabla 6.5. Concentraciones de metales para cada derrame de la prueba 3	57
Tabla 6.6. Concentración de iones mayores para cada derrame de la prueba 3	57
Tabla 6.7. Concentraciones de metales para cada derrame de la prueba 4	60
Tabla 6.8. Concentración de iones mayores para cada derrame de la prueba 4	60
Tabla 6.9. Pesos de los sedimentos de las Pruebas 1 y 2.....	63
Tabla 6.10. Resultados del análisis por DRX para los sedimentos recuperados de la prueba 1.....	64
Tabla 6.11. Resultados del análisis por ICP para los sedimentos recuperados de la prueba 1.....	65

RESUMEN

El Drenaje Ácido de Mina (DAM) se produce por la oxidación de sulfuros mediante la exposición al agua y aire y, debido a sus altos niveles de acidez y a los metales que se encuentran en solución, representa un riesgo para cuerpos superficiales y subterráneos de agua.

Este trabajo consistió en evaluar un sistema pasivo a escala para la neutralización de DAM. Se realizaron cuatro pruebas en total en una celda de acrílico empacada dos con rocas filita y caliza obtenidas de la mina, por el cual se hizo circular DAM con un tiempo de residencia por lote de 29 horas, y dos con roca caliza proporcionada por Cemex, constructora encargada de labores de zarpeo en la mina, con un tiempo de residencia por lote de solución ácida de 24 horas.

En las pruebas con la roca obtenida de la mina se logra elevar el pH de 2.96 a 6.12 y remover el 100% de Al, Fe y Cu de la solución, mientras que el Cd se remueve en un 71%, el Zn un 24% y el Mn eleva su concentración en 155%. Después de cuatro lotes de DAM tratados, se alcanza un pH de la solución de sólo 4.68 y disminuye el porcentaje de remoción de los metales en solución.

Con la roca proporcionada por Cemex, se consiguió un pH de 5.79 y la remoción de un 99.8% de Al, 77% de Fe y 90.6% de Cu, 42% de Cd del DAM tratado, por su parte, las concentraciones del Zn y el Mn tiene una alteración prácticamente nula. Después de tres lotes el pH alcanzado fue de 4.15 y el único metal que se consigue remover de la solución es el Fe en un 70%.

Al finalizar las pruebas, se analizaron los sedimentos en el sistema, encontrándose yeso, filosilicatos como illita y clorita, sulfatos como alunita y coquimbita, los cuales muestran una relación de los metales presentes en el DAM y los precipitados en la prueba, además de ser minerales con potencial de adsorción de elementos traza.

De manera general se observó que el sistema resultó ser efectivo con un buen rendimiento de la roca de la mina.

1. INTRODUCCIÓN

Debido a la exposición de los sulfuros y a su oxidación por diferentes agentes como el agua y el aire en una mina, se puede llegar a formar una solución conocida como drenaje ácido de mina (DAM), la cual presenta valores de pH bajos (menores a 5) y metales pesados y metaloides en solución principalmente hierro, cationes (Na y K) y aniones (F^- , Cl^- , SO_4^-) (Lottermoser, 2010). Debido a estas características, el DAM debe tratarse para neutralizarlo, eliminar los metales de la solución y poder reutilizar el agua o enviarla nuevamente al ambiente natural. La unidad minera Tizapa se ubica en una zona en donde los sulfuros abundan y al haber presencia de agua, el mineral se oxida y se produce acidez disminuyendo el pH de la solución, por lo que el agua ácida es conducida a una planta de tratamiento activo para su neutralización con carbonato de sodio y su posterior uso en las operaciones de mina.

Cuando se habla de sistemas de tratamiento pasivos para drenaje ácido principalmente se reportan cinco tipos (Lottermoser, 2010; Johnson y Halberg, 2005; Kilborn INC., 1999): sistemas anóxicos de calizas, canales abiertos de caliza, humedales, barreras reactivas permeables y sistemas de reacción microbiana, siendo los dos primeros los que guardan mayor similitud con la propuesta del presente trabajo.

En los sistemas anóxicos de calizas, se rellena una zanja con roca caliza con alto contenido de carbonato de calcio y es sellada con geomembrana para que se aisle al sistema del contacto con el oxígeno evitándose las condiciones oxidantes (Kilborn INC., 1999; Younger *et al.*, 2002; López *et al.*, 2002).

Los canales abiertos de caliza, se basan en la formación de canales que conducen la solución ácida y que, en su trayecto, el carbonato calcio de la roca neutraliza dicho líquido, bajo condiciones oxidantes, obteniéndose resultados favorables a una escala real (Ziemkiewicz *et al.*, 1997; Cravotta y Trahan, 1999). A éste tipo de sistemas se asemejan el sistema de tratamiento propuesto en este trabajo.

El uso de calcita ($CaCO_3$) contenida en la roca caliza, se basa en su potencial de neutralización definida por el consumo de acidez. Estudios sobre la neutralización, remoción de metales y estimaciones de tiempos de residencia por este tipo de tratamientos con roca caliza han sido realizados por Cravotta y Trahan (1999), Ziemkiewicz *et al.* (1997), Santomartino y Webb (2007), Labastida *et al.* (2012), Romero *et al.* (2011), entre otros.

INTRODUCCIÓN

El principal problema de éstos sistemas de tratamiento con caliza radica en el recubrimiento que se forma en la roca justamente por la precipitación de hidróxidos de hierro al aumentar el pH de la solución, observándose una costra rojiza amarillenta que disminuye en gran medida el contacto entre el carbonato de calcio y el drenaje ácido, por lo tanto, limitando la disolución de la calcita (Lottermoser, 2010; Santomartino y Webb., 2007; Romero *et al.*, 2011). Sin embargo, dichos los sedimentos juegan un papel importante en la remoción de los metales pesados solubles en el DAM pues pueden tener la capacidad de adsorber y retener metales divalentes como es el caso del Cu, Mn, Zn y Cd, aunque dicho fenómeno es dependiente del pH alcanzado (Cravotta y Trahan, 1999).

Por la naturaleza pasiva de estos sistemas, su instalación y funcionamiento requieren de un espacio mayor que los sistemas activos, ya que el tiempo de residencia necesario debe ser mayor para alcanzar a neutralizar la solución.

De tal forma que en el presente caso el espacio juega un papel por demás importante pues el sistema que se está desarrollando se pretende instalar en la mina dentro de las obras subterráneas a diferencia de los nombrados anteriormente que fueron implementados en superficie.

El presente trabajo forma parte del proyecto PAPIIT IN114113 que lleva por nombre “Control de Drenaje Ácido en Minas Subterráneas mediante un Sistema de Tratamiento Pasivo In Situ”, cuyo objetivo es el desarrollo de un sistema pasivo para el tratamiento del agua ácida utilizando las rocas asociadas al yacimiento de la mina Tizapa, las cuales tienen contenido de carbonato de calcio como agente neutralizador.

En trabajos anteriores realizados como parte de este proyecto, se evaluó el potencial neutralizador de las rocas (caliza y filita) mediante pruebas de agitación con el drenaje ácido en matraces. Posteriormente se realizaron pruebas por lotes en una celda de acrílico empacada con la roca caliza y filita que fueron las que mostraron mejores resultados en la neutralización del agua ácida y en la remoción de los metales en solución (Al, Fe, Cu, Cd, Mn y Zn).

El objetivo del presente trabajo es evaluar un sistema pasivo de neutralización de drenaje ácido a escala, mediante pruebas realizadas en una celda de acrílico a nivel laboratorio con rocas filita y caliza.

Los experimentos realizados consistieron en un total de 4 pruebas, dos de ellas realizadas con un solo lote de DAM con la finalidad de observar el incremento de pH de acuerdo al tiempo de residencia y las otras dos utilizando 4 y 5 lotes de DAM, para

INTRODUCCIÓN

observar la eficiencia de la roca una vez que los precipitados de hierro van recubriendo su superficie.

Para estas pruebas fueron utilizados tres tipos de roca: Filita y Caliza, obtenidas en la mina para las pruebas 1 y 2, y roca Caliza proporcionada por Cemex (constructora que da servicio de zarpeo a la mina) para las pruebas 3 y 4.

2. ASPECTOS GENERALES

2.1 Ubicación

La unidad minera Tizapa perteneciente al Grupo Peñoles se encuentra ubicada en el municipio de Zacazonapan, al sureste del Estado de México con coordenadas de 19°02' de latitud norte y 100°13' de longitud oeste, con una altura de 1,360 m.s.n.m. promedio (Figura 2.1).

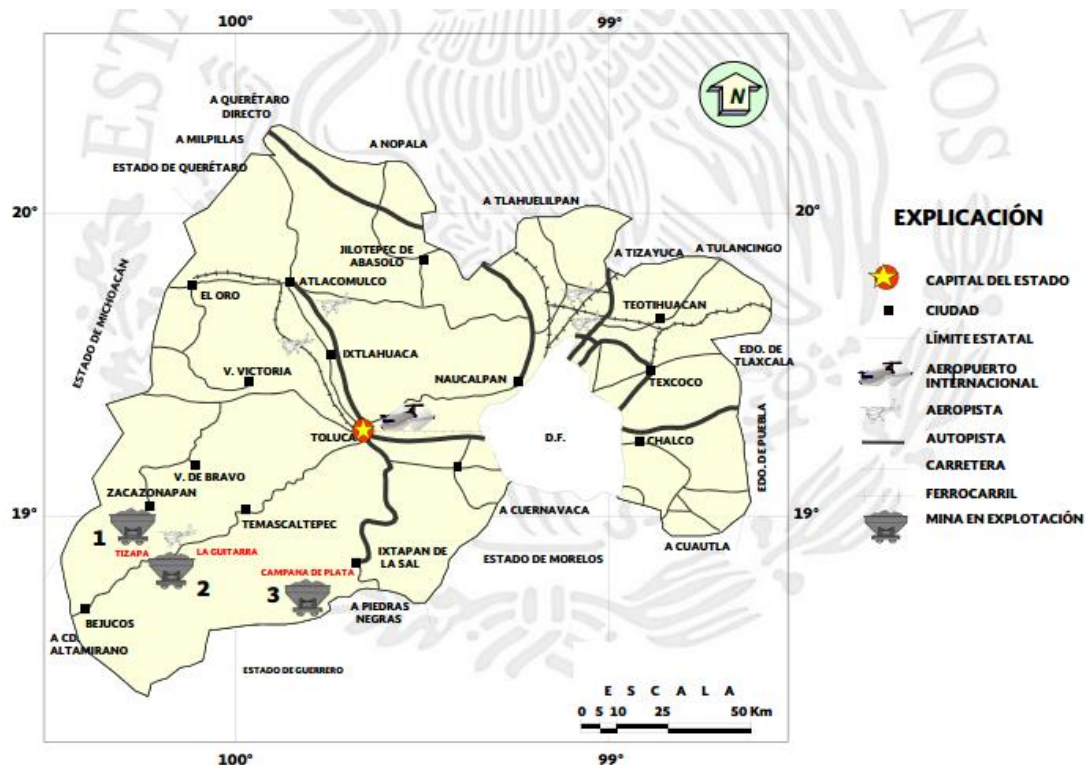


Figura 2.1. Mapa Minero del Estado de México (SGM, 2014)

2.2 Operación de la mina

Es una mina polimetálica en la que se combina una alta ley de zinc e importantes contenidos de oro, plata y plomo, de operación subterránea y concentración por flotación.

La planta de beneficio tiene una capacidad instalada para procesar aproximadamente 800 000 toneladas por año de mineral molido de acuerdo con los reportes de producción de los últimos 4 años, llegando incluso en 2014 a procesar 860 000 toneladas.

La explotación se lleva a cabo utilizando el método de salones y pilares con relleno de tepetate; el relleno es traído de las obras de desarrollo del interior de la mina.

El acarreo es por medio de camiones que llevan el mineral a la planta de beneficio a través de las rampas Sur y Gemela. El mineral va primero a trituración y molienda, después a flotación selectiva, espesamiento, filtrado y finalmente la obtención de los concentrados de zinc, plomo y cobre.

En la actualidad se registran escurrimientos de agua en diferentes zonas de la mina, en la mayoría de las zonas el agua es neutra, pero en la parte más cercana a superficie se tiene presencia de aguas ácidas.

Los que provienen de los rebajes antiguos ubicados arriba del nivel 1200 son clasificados como agua ácida con valores de pH que van desde 2.43 hasta 3.04 y escurren a través de la rampa sur. Debido a lo anterior se conducen dichos escurrimientos por medio de cunetas en las rampas (sur y gemela), hasta el nivel 1040 donde se encuentra la planta de tratamiento donde el agua se neutraliza con carbonato de sodio (Neri, 2014).

2.3 Geología

El área de Tizapa está constituida por la Unidad Tejupilco del Triásico-Jurásico, que está compuesta por gneises y filitas (Figura 2.2) Por encima se sitúa el conjunto metavolcánico de Telelopan, formado por filitas y esquistos sericiticos y cloríticos (Alfonso *et al.*, 2011). Están cubiertos por la Formación Amatapec, con calizas y rocas clásticas del Cretácico Superior (Lewis y Rhys, 2000).

Como roca encajonante se encuentra la filita grafitica al alto y al bajo hay una capa de esquistos de sericita deleznable y una gran masa de esquistos de clorita.

El yacimiento mineral en cuestión contiene sulfuros masivos vulcanogénicos con minerales como: calcopirita, pirita, galena, arsenopirita, sericita, moscovita, clorita, biotita, grafito, calcita, cuarzo, rutilo, y turmalina. Está formado por tres cuerpos lenticulares: nivel inferior, medio y superior.

Los esquistos y filitas en los que se encuentra la mineralización están compuestos principalmente por cuarzo, plagioclasas, clorita y moscovita. Rellenando vetas y la porosidad se halla calcita o dolomita.

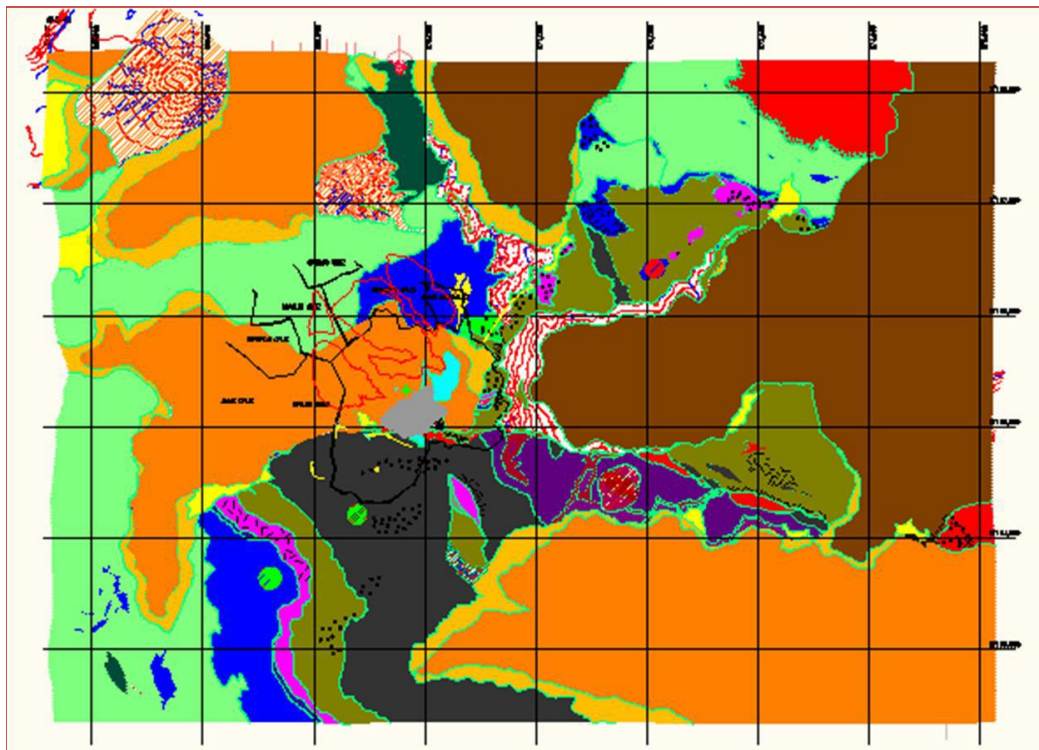
La pirita es el sulfuro más abundante en Tizapa, con casi el 50% del total de los sulfuros (Gatica, 2015). Se presenta en forma masiva y diseminada en los esquistos

ASPECTOS GENERALES

y filitas. Forma masas irregulares y cristales de hasta 2 mm de tamaño. A menudo los cristales de pirita contienen inclusiones de otros sulfuros como galena, calcopirita y sulfosales (Alfonso *et al.*, 2011).

La arsenopirita es también ente frecuente y desarrolla cristales alotriomórficos a subidiomórficos.

Existen dos generaciones de esfalerita una temprana, más abundante, es acaramelada y con un contenido de 7.5 % en peso de Fe, mientras que la más antigua, escasea más, rellena fracturas y es pobre en Fe.



- | | |
|---|---------------------------|
| ■ Andesita | ■ Miembro clástico |
| ■ Basalto | ■ Riolita |
| ■ Esquisto verde (Meta – andesita) | ■ Filita gráfica inferior |
| ■ Esquisto de sericita (Metariolita) | ■ Filita gráfica superior |
| ■ Esquisto blastomilonítico y augengneis (Milonita) | |

Figura 2.2. Mapa geológico de Tizapa. Departamento de Geología Unidad Minera Tizapa (Fuente: Minera Tizapa, 2013)

Por el lado de la calcopirita existen tres generaciones: la primera consiste en pequeñas inclusiones dentro de los cristales de pirita. La segunda es la que abunda más y se encuentra parcialmente reemplazada por calcosina, covelina y bornita. La tercera generación es todavía más escasa y aparece rellenando fracturas tardías.

Se presenta la galena en dos generaciones, siendo la segunda la que corresponde a las últimas etapas de la formación del depósito y con alto contenido de plata (hasta 1,04 Ag % en peso) (Alfonso *et al.*, 2011).

2.4 Geohidrología

Como parte de este proyecto en el trabajo realizado por Isidro (2014) se describe de manera detallada la geohidrología de la mina.

Según la Comisión Nacional de Agua (CONAGUA, 2008), la Unidad Minera Tizapa se encuentra al norte del acuífero Temascaltepec, que cuenta con una superficie de 1,410 km² y que se encuentra alojado en la región hidrológica No. 18 Río Balsas, cuenca del Río Cutzamala.

El acuífero Temascaltepec está dividido en tres unidades hidrogeológicas:

Materiales de permeabilidad alta que constituyen zonas de recarga y/o acuíferos de potencialidad alta. Son materiales que están constituidos por materiales granulares y por rocas fracturadas, principalmente de composición básica; se agrupan debido a su alta permeabilidad.

Materiales de permeabilidad media que constituyen zonas de recarga y/o acuíferos de potencialidad media. Estas unidades se conforman de rocas que presentan permeabilidad media a alta, originada principalmente por fracturamiento. La mayor parte de estas unidades están conformadas por rocas ígneas extrusivas de composición intermedia.

Materiales de permeabilidad baja que constituyen zonas de barreras. En esta unidad hidrogeológica se encuentran las rocas metamórficas que se localizan en la parte suroccidental; debido a su litología y fracturamiento escaso y discontinuo, su permeabilidad puede ser de baja a prácticamente nula.

3. ANTECEDENTES

3.1 Sitios de generación de DAM y caracterización

En el estudio realizado por Neri (2014) se hicieron mediciones del caudal de DAM generado en 12 diferentes puntos de la mina en cuestión, ubicados entre el nivel 1154 (DA-0), primer sitio donde se observa escurrimiento de DAM y hasta el nivel 1040 (Pileta) donde se ubica la planta de tratamiento.

La medición de caudal se hizo en tres diferentes épocas del año diferenciando entre los escurrimientos de agua neutra y los de drenaje ácido, obteniéndose un flujo mínimo total de DAM de 43.7 L/min y un flujo total máximo de 104.22 L/min (Tabla 3.1).

Tabla 3.1. Medición del DAM generado. (Fuente: Neri, 2014)

Aforo	Caudal (L/min)		
	Pileta (rampa Sur)	Agua Neutra total	DAM
3 de mayo	166.6	122.9	43.7
10 de julio	193.68	136.44	57.37
19 de septiembre	206.34	108.12	104.22

Hay consideraciones importantes que deben hacerse; la primera es que no todos los escurrimientos de agua son de drenaje ácido, algunos de ellos son de agua neutra por lo que su tratamiento con carbonato de sodio es innecesario, pudiendo canalizarse por separado y aprovecharla directamente en las operaciones de la mina.

Segundo el volumen total de DAM resulta elevado si se quisiera tratar en un solo sistema pasivo. Un sistema pasivo de tratamiento con roca, requiere de un espacio mayor al que ocupa el tratamiento activo que se tiene actualmente. Para el tratamiento pasivo es necesario aprovechar las obras en desuso en diferentes puntos de la mina, ya que un solo sitio para el total del caudal resultaría complicado.

Otro punto es la calidad del drenaje ácido, tanto los valores de pH como las concentraciones de metales pesados varían de manera importante, por lo que el tratamiento en algunos sitios requeriría de mayor tiempo de residencia en el sistema que otros.

ANTECEDENTES

El flujo de agua ácida mínimo medido hasta el punto DA-4 en el sitio conocido como Taller Capricornio, obra donde tentativamente se propondría la instalación del sistema de neutralización para pruebas a pequeña escala, es de 8 L/min (Neri, 2014). Este caudal es la suma de los flujos de los puntos anteriores registrados DA-0, DA-1, DA-2, y DA-3 y se decidió utilizarlo para las pruebas en laboratorio.

Cervantes (2014) realizó la caracterización tanto del drenaje ácido de mina, como de las rocas asociadas a la mina que podrían ser usadas para la propuesta del sistema. Se reportaron valores de pH del agua ácida de 2.44 a 3.38, con concentraciones de metales disueltos como: Al (36.4 – 40.9 mg/L), Cd (2.22 - 5 mg/L), Cu (11.5 – 12.5 mg/L), Fe (520 - 560 mg/L), Mn (37 – 40 mg/L) y Zn (470 – 482 mg/L). De igual forma, se identificaron los siguientes iones mayores en el DAM analizado: Na⁺ (83 – 354 mg/L), K⁺ (3.5 – 20.9 mg/L) Ca²⁺ (203 – 437 mg/L), Mg²⁺ (379 – 1759 mg/L) y SO₄²⁻ (1596 – 18732 mg/L) En cuanto a las rocas asociadas se optó por caracterizar aquellas con posible potencial neutralizador como: filita gráfitica, esquisto de clorita y caliza, las primeras dos obtenidas de rebajes dentro de la mina y la última se consiguió de un afloramiento cercano a la presa de jales de la misma unidad, con una composición mineral mostrada (Tabla 3.2), por difracción de rayos X y un análisis de elementos mayores (Tabla 3.3).

Tabla 3.2. Composición mineral de las rocas por difracción de Rayos X (Fuente: Cervantes, 2014)

Roca	Minerales
Filita	<i>Calcita: CaCO₃</i> <i>Cuarzo: SiO₂</i> Plagioclasas Trazas de hematita Filosilicatos: Mica y Clorita
Esquisto	Clinocloro <i>Cuarzo: SiO₂</i> Trazas de hematita <i>Filosilicatos: Mica y Clorita</i>
Caliza	<i>Calcita: CaCO₃</i> <i>Cuarzo: SiO₂</i> Plagioclasas <i>Filosilicatos: Mica y Clorita</i>

Tabla 3.3. Composición de las rocas análisis de elementos mayores (Fuente: Cervantes, 2014)

Roca	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ t	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
	%	%	%	%	%	%	%	%
Esquisto	54.56	12.36	15.74	0.24	10.09	0.46	-0.02	0.15
Filita	34.03	6.45	2.94	0.07	1.69	29.33	0.31	1.11
Caliza	12.86	3.692	2.093	0.14	0.86	44.396	0.74	0.22

3.2 Pruebas de neutralización mediante agitación

Con base en la caracterización de la roca y el DAM, Goslinga (2015) realizó pruebas de neutralización mediante agitación en matraces con los 3 diferentes tipos de roca mencionados en contacto con DAM. Los resultados más favorables se obtuvieron con las rocas carbonatadas (filita gráfitica y caliza) que, para el esquisto, llegando a valores de pH de 8.39 con la roca caliza y de 8.23 con la filita. Los parámetros fueron tiempo de 36 horas con tamaños de partícula fina de entre 10# (2 mm) - 20# (0.85 mm) y una relación sólida – líquido de 1:5. Con ambos tipos de roca la remoción de metales pesados Fe, Al, Cu, y Cd fue del 100 %, mientras que, para Zn y Mn, se logró un porcentaje de 95% y 89%, respectivamente. Por el lado del esquisto, incluso con tiempos de agitación de hasta 36 horas, el aumento de pH fue mínimo, comprobándose que, al menos para los parámetros indicados, su potencial de neutralización fue prácticamente nulo.

3.3 Pruebas preliminares de neutralización en celda

Basado en los resultados anteriores, Laurel (2015) en condiciones estáticas (sin agitación) realizó pruebas en vasos de precipitados en donde se colocaron 200 g de roca filita a un tamaño entre los 3.25 a los 4.75 mm y 100 ml de drenaje ácido con un pH de 2.45, observándose que, en un periodo de 24 horas, la solución alcanza un pH por encima de 6.

Posteriormente, se hicieron pruebas en una celda de acrílico de 3.5 L de capacidad empacada con las rocas antes mencionadas a un tamaño entre 4.75 y 12.7 mm (Figura 3.1). En la primera etapa se buscaba mediante filita alcanzar un pH cercano a 5 con el que se logra precipitar el Fe y el Al, en la segunda etapa la filita fue sustituida por roca caliza, con un mayor contenido de carbonato de calcio, a fin de alcanzar valores de pH superiores a 7 y remover Cd, Zn y Mn, metales que precipitan como hidróxidos a un valor de pH superior a 8 (Younger *et al.* 2002).



Figura 3.1. Celda de tratamiento empacada con roca filita (Fuente: Laurel, 2016)

En la primera prueba se contabilizó un tiempo de residencia de 4.6 horas para la filita y 2.3 horas para la etapa con roca caliza lográndose un aumento de pH de 2.54 a 6.65 con lo que se lograron remociones prácticamente de 100% de Al, Fe y Cu, 41% de Cd, 13% de Mn y 15% de Zn.

Para la tercera prueba el tiempo de residencia para la filita fue de 4.6 horas y de 11 horas para la caliza, lográndose un incremento de pH de 2.13 a 6.62, se logró una remoción de casi 100 % de Al, Fe y Cu, 47% de Cd, 14% de Zn y un incremento del 16% de Mn, por la disolución del Mn que contenía la caliza.

Con los resultados obtenidos en cinco pruebas realizadas, se estimó que con un tiempo de residencia de 6 horas la filita es capaz de llevar la solución a un pH de 5.6 aproximadamente. Por otro lado, para llevar el pH a un nivel de 6.5 es necesario el uso de roca caliza con un tiempo de 17 horas, aproximadamente. Por lo tanto, en sistema continuo filita-caliza se requiere un tiempo total de 24 horas para lograr la neutralización del DAM. A fin de evitar la hidrólisis de los hidróxidos de hierro formados, es importante alcanzar valores cercanos o mayores a 6 de pH (Lottermoser, 2010).

Adicionalmente, para las pruebas 1 y 3 fue analizada la roca antes del experimento y el sedimento generado después de los experimentos a fin de estudiar la concentración de metales en el sedimento que se forma y que recubre a la roca al neutralizar la solución ácida, resultando en un aumento generalizado de hierro, zinc, cobre y manganeso en el sedimento tanto de la filita como de la caliza (Tabla 3.4),

ANTECEDENTES

suponiendo una retención por adsorción para el Mn y el Zn ya que no sea alcanzó un pH como para a que precipitasen.

Tabla 3.4. Composición de las rocas y de los sedimentos precipitados en ellas en las pruebas 1 y 3 (Fuente: Cervantes, 2014)

Muestra	Cu	Mn	Fe	Zn
	mg/kg		%	
Filita	51.5	235.44	1.38	0.02
Caliza	57.54	835.68	1.01	0.01
1F sed	96.36	381.7	23.2	1
1C sed	1096.01	836.44	2.36	1048
3F sed	448.36	247.49	14.31	1.23
3AC sed	600.18	996.56	8.15	9.05

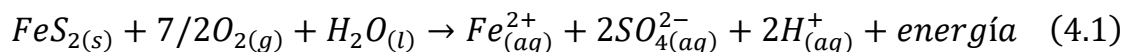
A partir de los resultados obtenidos por Laurel (2015) y considerando las condiciones de las obras en la mina donde se puede instalar un sistema de tratamiento, la celda utilizada para el presente trabajo se diseñó en un trabajo que se realiza de manera paralela a éste, considerando el espacio disponible en la mina y las características de las obras. El flujo considerado para el diseño fue de 8 L/min de solución ácida aproximadamente para un tiempo de residencia de 24 horas.

4. MARCO TEÓRICO

En la corteza terrestre existen una amplia variedad de tipos minerales, tales como los carbonatos, sulfosales, hidróxidos, silicatos, óxidos, sulfuros, entre otros. Al ser expuestos estos últimos a condiciones oxidantes en presencia de agua y aire se vuelven inestables descomponiéndose y formándose iones H^+ que incrementan la acidez del medio (Lottermoser, 2010).

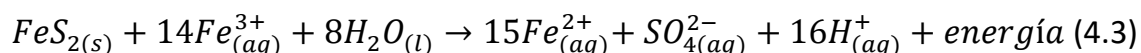
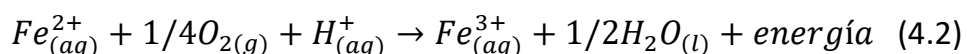
4.1 Formación de drenaje ácido por la oxidación de pirita

Al ser la pirita (FeS_2) el sulfuro más abundante en la explotación minera de yacimientos de sulfuros, ha sido el que mayor atención ha recibido en cuanto a estudios de generación de drenaje ácido (Younger *et al.*, 2002; López *et al.*, 2002; Lottermoser, 2010;). Para describir de manera general la reacción de oxidación directa de la pirita, estequiométricamente se enuncia la reacción 4.1.



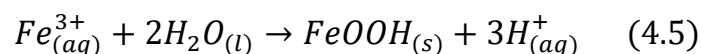
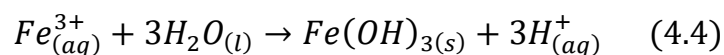
En la reacción de oxidación de este mineral, 4.1, el ion sulfuro se oxida al ceder 8 electrones por átomo de azufre y, (S^{-2}) $-8 e \rightarrow SO_4^{-2}$, pasar a S^{+6} , en el ion sulfato (SO_4^{-2}). El oxígeno di atómico, presente en el aire, O_2 , acepta los electrones y se reduce de oxígeno elemental a ión O^{-2} . Debido a que el ion sulfuro es la base conjugada de un ácido débil, presentará una reacción de hidrólisis con el agua.

El Fe^{2+} pasa a Fe^{3+} en condiciones de un pH bajo (reacción 4.2); a su vez, el ion Fe^{3+} es un agente oxidante de la pirita por lo que se vuelve a generar el ion Fe^{2+} , haciéndose una reacción oxidante sucesiva hasta que no haya más iones Fe^{3+} (reacción 4.3).



4. MARCO TEÓRICO

La abundancia del ion Fe^{3+} es menor entre mayor pH haya en la solución (Lottermoser, 2010), debido a que el Fe precipita como hidróxido ($Fe(OH)_3$) (reacción 4.4) y como oxihidróxido ($FeOOH$) (reacción 4.5), ocurriendo a un pH de 3 o superior.



Como se puede observar en las reacciones 4.4 y 4.5 al precipitar el hierro como $Fe(OH)_3$ y $FeOOH$, son también liberados iones H^+ los cuales acidifican la solución renovándose el ciclo de oxidación del mineral. A dicha reacción de liberación de iones H^+ se le conoce como *hidrólisis*.

De tal forma que la oxidación de la pirita continúa hasta que se evite el contacto del mineral con los agentes que la provocan, en este caso el ión Fe^{3+} , oxígeno y presente en el agua.

Según Lottermoser (2010), existen también ciertos factores que influyen en el nivel de oxidación de la pirita, principalmente:

Tamaño de partícula: Para una misma cantidad de materia si está fragmentada a un menor tamaño, la superficie de contacto con los diferentes agentes oxidantes será mayor en su conjunto al igual que sus reacciones.

Elementos traza: Dependiendo del yacimiento en donde se encuentre, la pirita puede tener asociados elementos trazas, como el arsénico, que en cantidades ínfimas afectan la resistencia del mineral a la oxidación.

Presencia de otros sulfuros: Puesto que la pirita se encuentra en contacto con otros sulfuros como la galena o esfalerita, existe un intercambio de electrones entre ellos quedando con mayor resistencia a la oxidación el que tenga el potencial de electrones mayor. Para los minerales antes mencionados, el potencial de electrones de mayor a menor sería la pirita, luego la galena y, por último, la esfalerita, siendo ésta última la que más fácilmente se oxidaría. Al fenómeno anterior se le conoce como oxidación selectiva.

4. MARCO TEÓRICO

Temperatura: Como se observa en la reacción 4.1, la oxidación de la pirita libera energía en forma de calor promoviendo la actividad bacteriana la cual disminuye el pH de la solución.

Bacterias: La actividad de estos organismos como Acidithiobacillus thiooxidans (antes Thiobacillus), Acidithiobacillus ferrooxidans (antes Thiobacillus), Leptospirillum ferrooxidans, Thiobacillus thioparus y Ferroplasma, incluye la oxidación del ión Fe^{2+} a Fe^3 . Puesto que las bacterias necesitan de la energía producida por la reacción exotérmica de oxidación, se habla incluso de millones de veces de aumento en la velocidad de oxidación del Fe^{2+} por actividad bacteriana comparada con la velocidad de reacción química.

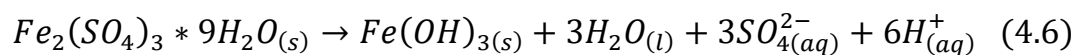
Como se mencionó anteriormente, un factor importante en la generación del drenaje ácido es la hidrólisis que ocurre por la precipitación del Fe^3 , por esa razón, es que sulfuros que no contienen hierro en su estructura, como la covelita, galena o esfalerita, no generan una cantidad importante de acidez adicional en el agua (Plumlee, 1999; citado en Lottermoser, 2010). Aunado a lo anterior, la misma proporción metal: sulfuro de la pirita es mayor en sulfuro que la de otros minerales como la galena y la esfalerita, siendo en el primer caso de 1:2 y para los últimos de 1:1, lo que de primera instancia supone una mayor liberación de ácido sulfúrico en la solución disminuyendo su pH. De tal forma que algunos sulfuros como el cinabrio aportan muy poca acidez al oxidarse pues su porcentaje de azufre es muy bajo (Lottermoser, 2010).

4.2 Otros minerales generadores de acidez

Existen otros minerales no-sulfuros cuya reacción de oxidación o precipitación libera iones H^+ , como es el caso de la precipitación del Fe y Al como hidróxidos.

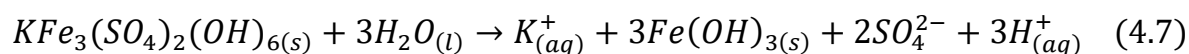
La disolución de minerales secundarios como sulfatos de Fe, Al, y Mn, o hidrosulfatos como la jarosita, alunita, coquimbita, entre otros, produce la liberación de iones H^+ y por ende un decremento en el pH (Lottermoser, 2010).

Coquimbita

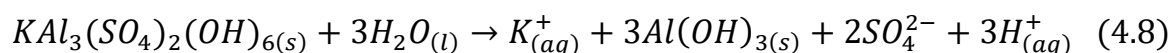


4. MARCO TEÓRICO

Jarosita



Alunita



Como se demostró con las reacciones 4.1 a 4.8 son varios los mecanismos de la generación de acidez en el agua presente, lo que le permite a esta agua ácida lixiviar los elementos presentes en la roca circundante, generando una disolución ácida para el medio ambiente.

4.3 Neutralización y tratamiento de drenaje ácido

Una reacción de neutralización se lleva a cabo entre un ácido y una base, por lo que, la neutralización del DAM, requiere ponerlo en contacto con una base, como carbonatos minerales y, en menor medida, silicatos e hidróxidos, los cuales proporcionen condiciones alcalinas al entorno, elevando el pH y logrando la precipitación de ciertos metales.

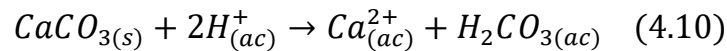
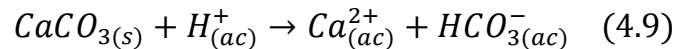
La remoción de metales puede darse por precipitación de los mismos y por adsorción o coprecipitación, tal y como lo reporta Romero (2007) y Lee *et al.* (2000) mencionando que estos dos últimos mecanismos juegan un papel muy importante en la movilización y atenuación de metales como el Zn, Cd, Cu y As que son *arrastrados* por los precipitados de Fe en forma de oxihidróxidos e hidroxisulfatos. Aunado a lo anterior, Zachara *et al.* (1987) reporta también el mecanismo de adsorción del Zn sobre la superficie de la calcita, mineral que puede ser empleado justamente para la neutralización de DAM.

Tales fenómenos de remoción son dependientes del pH en la solución, ya que éste parámetro tiene que ver con el coeficiente de sorción y con la formación de los compuestos que lo adsorben (Appelo y Postma, 2005).

4.3.1 Carbonatos

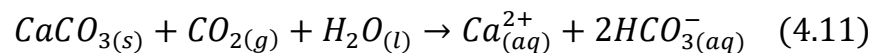
Minerales pertenecientes al grupo de carbonatos como la dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), la ankerita ($\text{Ca}(\text{Fe}, \text{Mg})(\text{CO}_3)_2$), la magnesita (MgCO_3) y la calcita (CaCO_3), neutralizan o atenúan la acidez generada por los sulfuros en un yacimiento.

En grupo de minerales, la calcita (CaCO_3) es la que ha recibido más atención por su abundancia y velocidad de reacción respecto a los demás. Se encuentra contenida en la roca caliza y su utilidad está basada en su capacidad de consumir la acidez mediante la producción del ion bicarbonato (HCO_3^-) o ácido carbónico (H_2CO_3), el primero, si la solución a neutralizar es poco ácida y la segunda si la solución es fuertemente ácida, habiendo una mayor concentración de iones H^+ en soluciones con un pH menor (Lottermoser, 2010; Younger *et al.* 2002).

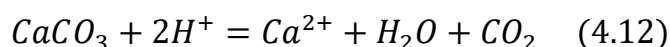


En la reacción 4.9 se observa que la acidez del DAM es consumida de la solución al formarse el ion bicarbonato (HCO_3^-) con los iones H^+ .

Tanto la reacción 4.9 como la 4.10 son reversibles si se da un cambio de temperatura, una pérdida de agua o una pérdida de dióxido de carbono. Entre mayor o menor presencia de CO_2 se tenga en la solución, la presión que ejerce incrementará o disminuirá de manera importante la solubilidad de la calcita. Debido a lo anterior, cuando se da una reacción de neutralización en un sistema aislado o cerrado la disolución de la calcita es menor al haber ausencia de CO_2 (reacción 4.9), mientras que en un sistema abierto al estar en contacto la solución con el dióxido de carbono la calcita es disuelta con mayor rapidez (reacción 4.11) (Sherlock *et al.* 1995; Stumm y Morgan 1995; citado en Lottermoser, 2010).



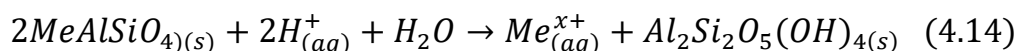
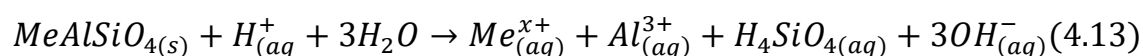
En los sistemas cerrados de tratamiento de DAM, el aumento de pH se da sin la precipitación de Fe^{+3} en forma de hidróxido sobre la roca, produciendo la disolución del carbonato y formando CO_2 (reacción 4.12) (Younger *et al.*, 2002).



Si bien se han realizado estudios con la llamada *caliza dolomítica*, su potencial para el tratamiento de drenaje ácido resulta menor que para la *caliza calcítica* lo anterior debido a que la primera contiene menor porcentaje de carbonato de calcio (Cravotta y Trahan (1999)).

4.3.2 Silicatos

De manera natural los silicatos pueden neutralizar el agua ácida producida en mina al consumir iones de hidrógeno, dicha reacción de meteorización puede ser congruente o incongruente, la primera de ellas se da cuando se forman sólo componentes solubles (reacción 4.13), en cambio, en la incongruente, que es la más común, el silicato forma otra fase sólida (reacción 4.14). Al estar restringida la composición química de la mayoría de los silicatos tales como olivinos, piroxenos, anfíboles, granates, feldespatos, feldespatoides, arcillas y micas a un rango de elementos, los dos tipos de meteorización silicato pueden ser representados por las reacciones 4.13 y 4.14 en donde Me=Ca, Na, K, Mg, Mn o Fe (Lottermoser, 2010).



4.4 Clasificación de los sistemas de tratamiento

Hay varias opciones disponibles para la remediación de DAM, las cuales pueden dividirse en sistemas abióticos y sistemas biológicos, subdividiéndose a su vez en tratamientos pasivos y sistemas activos (Johnson y Halberg, 2005). En la Figura 4.1 se aprecian las diferentes estrategias principales para cada tipo de tratamiento en su respectiva categoría. Otros autores, dependiendo de su propio enfoque, realizan su clasificación con categorías distintas como López, *et al.* (2002).

4. MARCO TEÓRICO

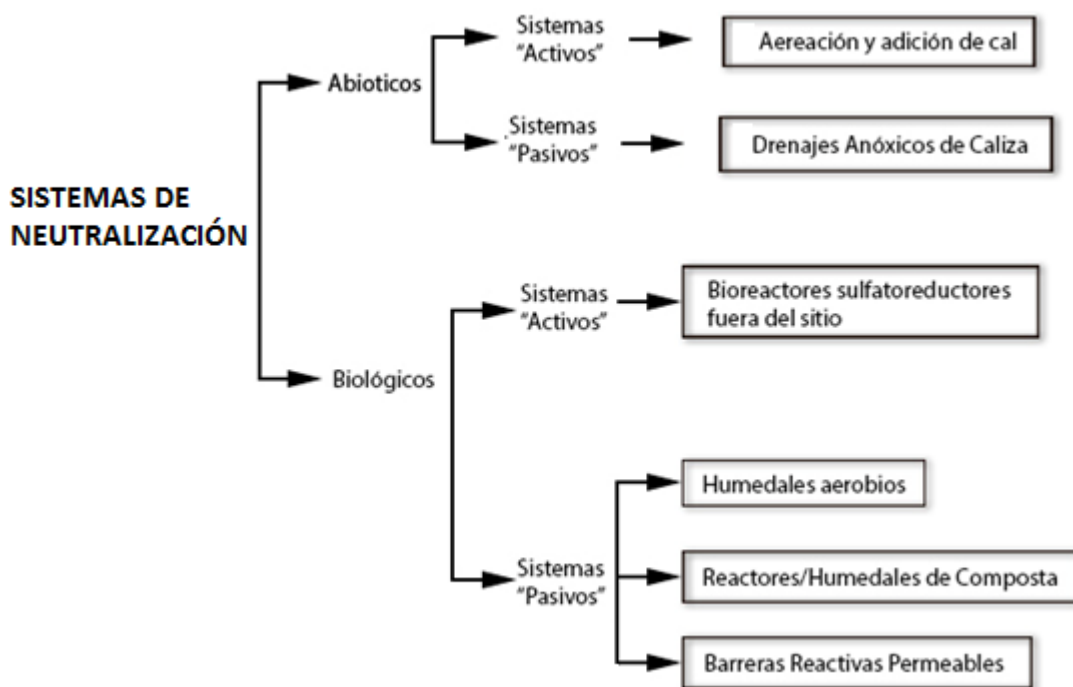


Figura 4.1. Clasificación de los tipos de tratamientos para remediación de DAM. (Fuente: Johnson y Halberg, 2005)

4.4.1 Tratamiento activo

Son sistemas activos de tratamiento tales como la neutralización con cal, requieren de una continua adición de reactivos químicos, el mantenimiento y la vigilancia activa y dispositivos mecánicos para mezclar el reactivo con el agua (Lottermoser, 2010).

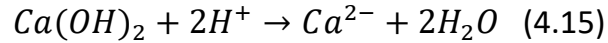
Adición de reactivo y aireación

Este proceso está dividido en dos etapas, en la primera se encarga de la neutralización de soluciones con altos niveles de acidez (pH 3) y conteniendo metales como Fe, Zn, Cu, Pb y Cd mediante el consumo de iones H^+ por adición de cal ($Ca(OH)_2$) (reacción 4.15) o carbonato de sodio (Na_2CO_2).

Posteriormente, en la segunda etapa continúa el proceso con la oxidación de los iones ferrosos a férricos mediante oxigenación; pasa a la fase de precipitación de los metales pesados en forma de compuestos estables en tanques de almacenamiento temporal, de donde pasan de forma periódica a tanques de decantación y

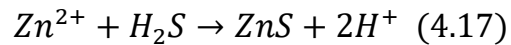
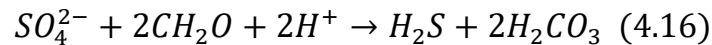
4. MARCO TEÓRICO

preparación de lodos semi secos para traslado hasta los sitios de disposición final (Bocángel y Erzinger, 2003).



Biorreactores sulfato-reductores

Este tipo de tratamiento se basa en la transformación de un ácido fuerte (ácido sulfúrico) a un ácido débil (sulfuro de hidrógeno) mediante bacterias (reacción 4.16), las cuales se encargan de la reducción de los sulfatos a sulfuros metálicos insolubles (reacción 4.17) (Sheoran y Sheoran, 2006).



A diferencia de los tratamientos biológicos pasivos, su rendimiento es más predecible y controlado, con lo que puede lograrse llegar a un pH en donde precipitan prácticamente cualquiera de los posibles metales pesados presentes en el drenaje ácido que formen sulfuros. En este sentido puede decirse que es el tratamiento que arroja los mejores resultados, pero que a su vez representa un alto costo de instalación y manejo.

Se han descrito al menos dos tipos de biorreactores sulfidogénicos fuera de línea: el Biosulfuro y el proceso Thiopaq. El primero, consta de dos etapas una biológica y una química, en la etapa biológica se genera el sulfuro de hidrógeno por acción de las bacterias sulfato-reductoras para posteriormente en la etapa química poner en contacto dicho compuesto químico con el DAM, se puede separar entonces, mediante el control de pH y concentración de sulfuro, un sulfuro en particular.

En el proceso Thiopac se utilizan dos procesos microbiológicos: el primero, la conversión del sulfato a sulfuro por las bacterias sulfato-reductoras (BSR) y precipitar sus metales y el segundo, la conversión del exceso de sulfuro de hidrógeno producido a azufre elemental usando bacterias sulfuro oxidantes (Johnson y Halberg, 2005).

4. MARCO TEÓRICO

4.4.2 Tratamiento pasivo

Los métodos pasivos como los humedales, barreras reactivas, canales abiertos de caliza y drenajes anóxicos de caliza, utilizan el flujo natural del agua y de los procesos químicos y biológicos para reducir las concentraciones de metales disueltos y para neutralizar la acidez.

Humedales

En los humedales la solución pasa por un sistema de plantas, las cuales por medio de sus raíces adsorben los metales disueltos.

Dentro de esta categoría se diferencian los humedales aeróbicos y los humedales anaeróbicos. En los primeros, la solución debe ser neutralizada previamente, por ejemplo, con roca caliza, son usados principalmente para el tratamiento de agua de mina con contenido de metales, pero con condiciones alcalinas. Ocupan una gran superficie y tienen una somera capa de agua que inunda el sustrato sobre el que se desarrolla la vegetación (López *et al.*, 2002). Su función se basa en la oxidación de los iones de hierro y manganeso precipitándose como hidróxidos, un esquema general se muestra en la Figura 4.2.

Las plantas acuáticas como los juncos o cañas pueden hacer pasar oxígeno a través de su raíz y el sustrato orgánico con que se produce dióxido de carbono, el que consume iones H^+ , alcalinizando la solución al formarse bicarbonato (Nyquist y Greger, 2009; citado por Lottermoser, 2010).

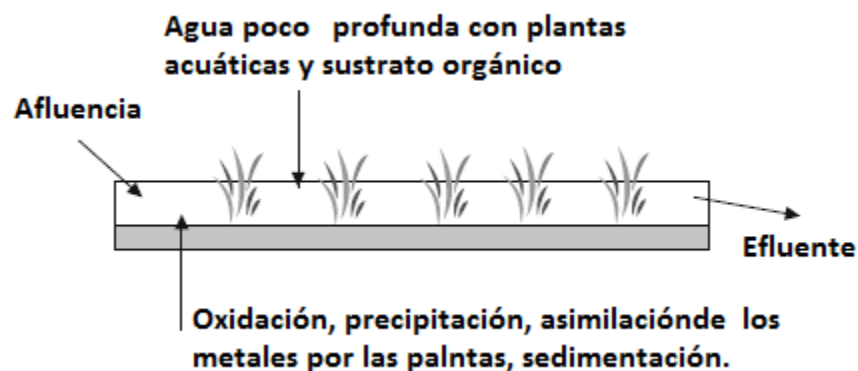


Figura 4.2. Esquema generalizado del proceso de un humedal aeróbico. (Fuente: Lottermoser, 2010)

4. MARCO TEÓRICO

Por otra parte, existen los humedales anaeróbicos que, a diferencia de los aeróbicos, el medio para neutralizar la solución se encuentra dentro del mismo sistema (Figura 4.3). Son usados para el tratamiento de aguas ácidas, haciendo pasar el flujo a una profundidad de 1 m aproximadamente y roca caliza o materia orgánica que ayuda a atener condiciones reductoras. Unas condiciones anóxicas ayudan a que las bacterias sulfato reductoras proliferen y puedan formarse sulfuros (Gould y Kapoor 2003, citado en Lottermoser, 2010).

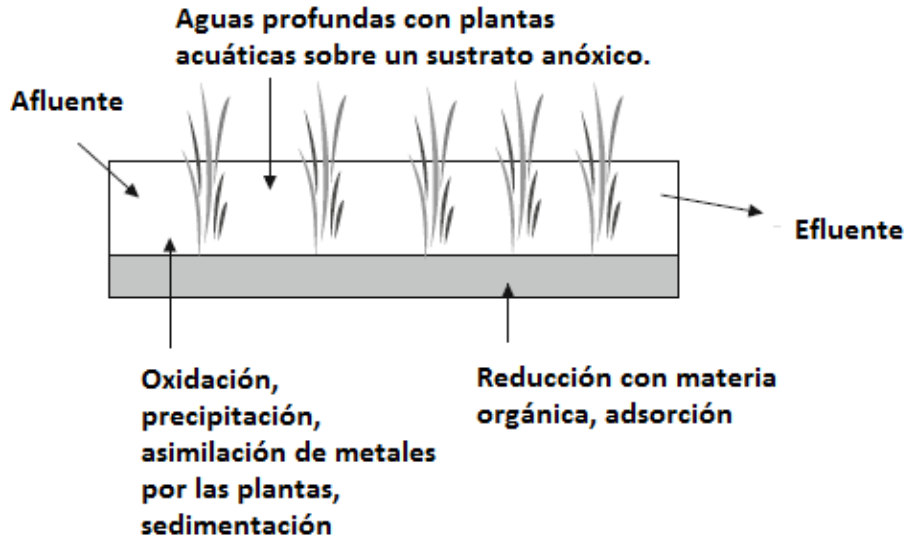


Figura 4.3. Esquema generalizado del proceso de un humedal anaeróbico. (Fuente: Lottermoser, 2010)

Tratamientos de este tipo han sido estudiados y aplicados por Edwards (1993) en Tennessee; Wieder (1989), en minas de carbón en el este de Estados Unidos; Hendrey *et al.* (1979), en Brookhaven, Nueva York; entre otros.

Barreras reactivas permeables

Estos tratamientos consisten en la instalación de barreras construidas de composta y roca caliza que neutralizan soluciones ácidas que se hacen pasar por ella. Al igual que en los humedales anaerobios es necesaria la excavación de una zanja para su instalación pues su uso está destinado al tratamiento de acuíferos ya afectados. En la Figura 4.4 se aprecia de manera esquemática el funcionamiento de este sistema, observándose en primera instancia la fuente contaminante, en este caso agua ácida proveniente de mina, combinándose después con un cuerpo de agua en el subsuelo, contaminándolo y para el cual se construye la barrera de tratamiento que la neutraliza, teniendo precaución que el muro construido sea lo suficientemente

4. MARCO TEÓRICO

permeable para permitir el flujo del acuífero y que su paso le sean removidos los metales como sulfuros, hidróxidos y carbonatos.

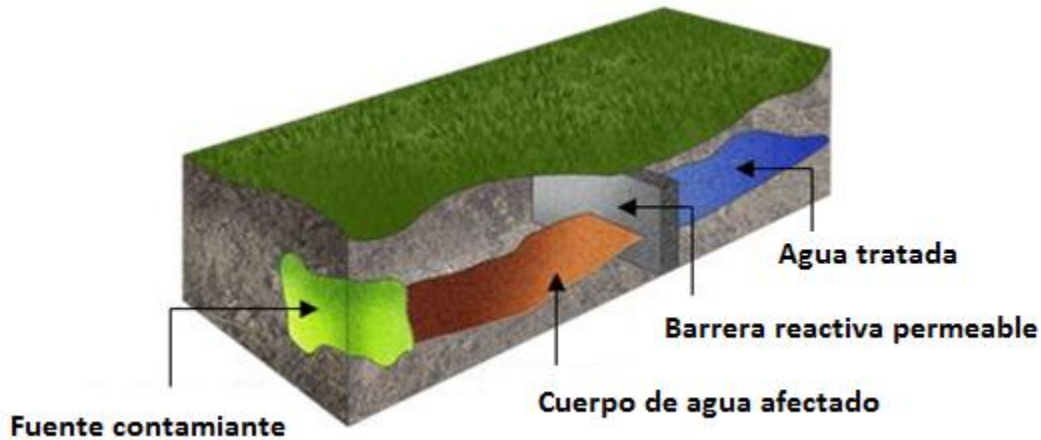


Figura 4.4. Esquema general de un sistema de tratamiento basado en barreras permeables reactivas.
(Fuente: cetco.com.au)

La barrera es construida de acuerdo al tiempo de residencia necesario, tipo de contaminantes y magnitud del caudal, teniendo generalmente grosores de menos de 3 m como el caso de la barrera construida para el tratamiento del río Agrio en Aznalcollar, España. El accidente ocurrido en su presa en 1998, afectó al río mencionado con concentraciones altas de zinc y pH's ácidos. Después de pruebas de laboratorio se definió la composición que debería tener la barrera para tratar el agua ácida consistiendo tres módulos con diferentes materiales reactivos, calcita, composta de tipo vegetal u orgánico y limaduras de hierro (Bolzicco *et al.*, 2004).

Sistemas anóxicos de caliza

En estos sistemas se pretende aislar del contacto con el oxígeno a la solución ácida mientras ésta es neutralizada. Lo anterior se hace rellenando una zanja con roca caliza de alta calidad y hacer pasar por ésta la solución ácida por gravedad, aislando la totalidad del sistema con una cubierta plástica y geomembrana (Figura 4.5) (Lottermoser, 2010).

Al avanzar el drenaje por las rocas carbonatadas la solución va siendo neutralizada al consumirse los iones H^+ al formarse iones bicarbonato.

4. MARCO TEÓRICO

Las condiciones anóxicas del sistema evitan la formación excesiva de óxidos e hidróxidos que se precipitarán como Fe^{3+} con el aumento de pH, los sistemas como este se han probado principalmente en minas de carbón de Estados Unidos con concentraciones bajas de Fe^{3+} y aluminio de menos de 1mg/L y de sulfatos de menos de 2000 mg/L, ya que a mayores concentraciones el potencial de neutralización de este tipo de sistemas se ve mermado por el recubrimiento de la roca por el sedimento precipitado como resultado del aumento del pH o incluso la conductividad hidráulica puede verse afectada por la formación de yeso tapando los intersticios entre los fragmentos de roca, por lo que su aplicación resulta muy limitada.

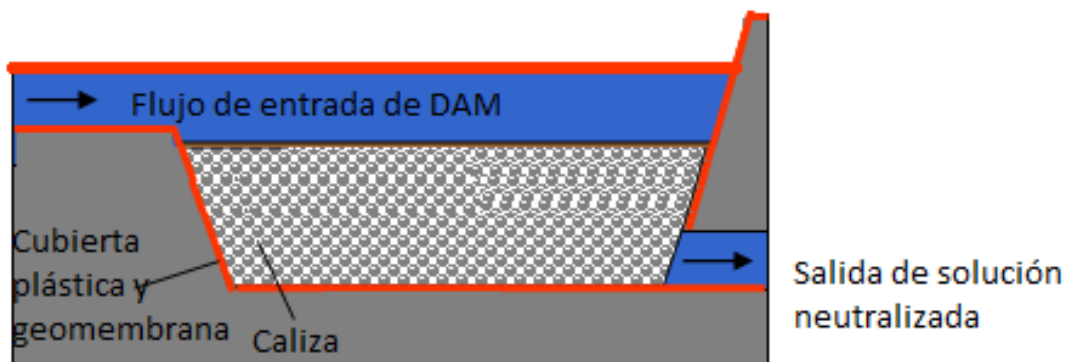


Figura 4.5. Esquema general de un sistema anóxico de caliza para tratamiento de DAM. (Fuente: wiki.biomine.skelleftea.se)

Como resultado de estos estrictos requisitos, el monitoreo del pH y composición de la solución de entrada y salida, así como de la roca al interior del sistema debe ser constante a fin de garantizar su buen funcionamiento, siendo necesaria una limpieza periódica del sedimento precipitado y llegado el momento una sustitución completa de la misma en caso de que el potencial de neutralización ya no sea suficiente para llevar el pH a un nivel neutro y la remoción de los metales deseados. Si dichas condiciones se cumplen, el efluente de estos sistemas puede llegar a estar en nivel de pH de 6 a 7 (Lottermoser, 2010).

Canales abiertos de caliza

Cuando se trata de sistemas pasivos para neutralización del DAM, un factor crucial es el tiempo de residencia relativamente grande (comparándolo con sistemas activos) que necesita la solución para lograr elevar considerablemente el pH, para

4. MARCO TEÓRICO

ello hay dos opciones: tener un caudal bajo de DAM para dar tiempo suficiente a la reacción de neutralización; o bien, que el sistema ocupe un área amplia, así aunque se cuente con un gran caudal, el sistema contará con el tiempo suficiente para que la solución y la roca reaccionen (Figura 4.6). Debido a lo anterior se han probado sistemas llamados “canales abiertos de caliza”, los cuales, como su nombre lo dice, constan de conductos en el terreno a los que se canaliza la solución ácida y con una longitud mínima que garantice el tiempo de residencia suficiente para alcanzar el pH deseado (Ziemkiewicz, *et al.*, 1997, Lottermoser, 2010).

En estos sistemas el tener un caudal grande y en un área transversal de la canal relativamente pequeña puede resultar ventajoso debido a que la velocidad que toma la solución arrastrará parte de los sedimentos que se precipitan como hidróxidos y oxihidróxidos de hierro (Fe^{3+}) y aluminio, evitando la formación excesiva del recubrimiento de la roca y con ello la pérdida del potencial de neutralización de la misma. La solubilidad de la caliza con recubrimiento se reduce hasta 1/5 de la que presenta sin el recubrimiento (Ziemkiewicz, *et al.*, 1997) lo que disminuye su efectividad en la neutralización hasta un 45% dependiendo del pH de origen. Aunado a lo anterior tener una velocidad del flujo considerable evita el taponamiento de los espacios que existen entre las rocas. La eficiencia y tiempo de vida de estos sistemas está basada en la cantidad de precipitación de Fe^{3+} que recubrirían la roca (Santomartino y Webb, 2007) recomendándose la construcción e estos canales con una pendiente mayor a 20% para generar la velocidad suficiente para el arrastre de sedimentos.

Si bien entre menor sea el tamaño de roca, la superficie de contacto con el DAM es mayor, y con ello mayor potencial de neutralización, también es cierto que económicamente resulta un gasto mayor el conseguir tamaños de roca más pequeñas, además de que pueden llegar a ser arrastradas por el mismo flujo. Por lo tanto, en lugares donde se ha aplicado este sistema se han utilizado rocas con tamaño mayor a 4 pulgadas aproximadamente.

Como se ha mencionado antes, el tiempo de contacto junto con la magnitud del caudal, las pendientes del terreno, la acidez y composición química inicial del agua ácida, son los factores cruciales para alcanzarse o no la neutralización de la solución, dando lugar así las dimensiones del sistema, en este caso: longitud y ancho principalmente.

4. MARCO TEÓRICO



Figura 4.6. Porción de un canal abierto de caliza. (Fuente: Ziemkiewicz, et al., 1997)

Ziemkiewicz *et al.* (1997) realizaron estudios de canales abiertos de caliza en West Virginia. Muestra que en un sitio con un caudal de 350 gpm y un pH de entrada de 5.6, se consigue elevarlo a 6.3 en un trayecto de 500 pies aproximadamente, para otro sitio con un caudal de 25 gpm se eleva el pH de 6 a 6.6 en 700 pies. En algunos casos se consiguió reducir la concentración de Fe en el agua hasta en un 80%.

Por su parte, Cravotta y Trahan (1999) desarrollaron tres canales abiertos de caliza, compuesta de 97% de CaCO_3 en tres diferentes minas en Pensilvania a fin de evaluar la atenuación en la concentración de metales (Fe^{3+} , Al^{3+} y Mn^{2+}) en el DAM con un pH de 4 y llevándose a cabo los experimentos con tiempos de residencia de 1 a 3.1 horas.

Se alcanzó en el efluente del sistema, valores de 6.2 a 7 de pH, removiendo también el 95% de las concentraciones iniciales de Fe^{3+} y Al^{3+} . Se observó también que en la parte baja del canal, al acumularse los precipitados de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y $\text{Al}(\text{OH})_3$, estos promueven la adsorción y coprecipitación de metales como Mn, Cu, Co, Ni y Zn.

5. METODOLOGÍA

Al ser el objetivo del proyecto desarrollar un sistema pasivo de tratamiento que pueda ser instalado en la mina, se realizaron una serie de pruebas de laboratorio en una celda de 4 módulos construida con acrílico. El procedimiento fue pasar el DAM a través de la roca carbonatada contenida en la celda con un tiempo de residencia suficiente para elevar el pH a valores cercanos al neutro (6 a 7).

5.1 Celda de tratamiento

El diseño de la celda se hizo con base en el caudal mínimo registrado hasta el punto conocido como DA-4 de la mina (8 L/min) en donde podría ser posible la instalación del sistema (Neri, 2015). Dicha celda cuenta con 4 módulos y 1 mampara divisora en cada uno de ellos con una separación de 1 cm de la base, cuya función es hacer que el flujo del DAM sea descendente y ascendente para garantizar que la solución recorra la totalidad de la roca (Figura 5.1).

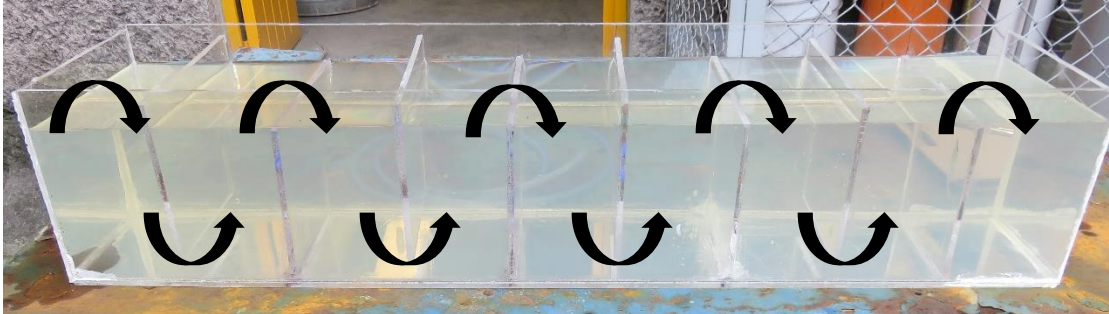


Figura 5.1. Celda de acrílico diseñada para la realización de las pruebas de neutralización de DAM.

Así, las dimensiones de la celda escalada fueron calculadas teniendo los siguientes puntos:

- El tiempo de contacto para neutralizar la solución con las rocas antes mencionadas se estimó en 24 horas aproximadamente (Laurel, 2015)
- El flujo mínimo aforado hasta el punto DA-4 de la mina es de 8 L/min, para la celda elaborada a una escala de 1:10, el caudal a usar es de 8 mL/min.
- Para un volumen determinado de agua y de roca fragmentada a tamaño de 1 a 1 1/2 in, se obtuvo una relación en volumen de 1:1 aproximadamente (50%).

5. METODOLOGÍA

En resumen, las dimensiones debían ser suficientes para contener en sus 4 módulos las rocas empacadas y que con un flujo de 8 mL/min la solución de drenaje ácido recorriera del módulo 1 al derrame del módulo 4 en 24 horas, dándole así el tiempo de contacto necesario estimado para ser neutralizada.

De tal forma las medidas de la celda a escala fueron de 10 cm de ancho, 18 cm de alto y 90 cm de largo de los cuales, fueron divididos en 4 módulos de 20 cm de longitud cada uno, y rellenos de roca; último módulo adicional tiene la función de recibir el derrame final de la solución.

En cada uno de los módulos se hicieron orificios de 5 mm de diámetro en la parte inferior para instalar una manguera a cada uno para que sirva como desagüe una vez terminada cada prueba.

5.2 Pruebas en celda

Se realizaron un total de 4 pruebas en la celda mencionada anteriormente para evaluar el potencial neutralizador del sistema. En las pruebas 1 y 2 fueron usados el mismo lote de rocas de filita y caliza obtenidas de la geología de la mina (Figura 5.2); para las pruebas 3 y 4 fue utilizada caliza únicamente, proporcionada por Cemex, empresa que colabora con las labores de zarpeo en la mina.

Antes de las pruebas, se determinó el volumen total de agua necesario para llenar los 4 módulos de la celda ya empacada con la roca; esto se hizo con una probeta y agua corriente y se midieron 12.88 litros. De tal forma que en todas las pruebas un lote de DAM tuvo un volumen de 12.88 litros.

5. METODOLOGÍA



Figura 5.2. Vista lateral de la celda construida y empacada para la prueba 1 y 2.

Para hacer pasar el DAM a través de la celda con un flujo de 8 mL/min se utilizó una bomba peristáltica marca Masterflex serie L/s con capacidad de flujo mínimo de 4.8 mL/min y máximo de 480 mL/min.

Para el almacenamiento de la solución ácida fueron usadas garrafas de 20 litros con marcas cada unidad, para poder contabilizar cuando era usado un lote de 12.88 litros que fue redondeado a 13 litros (Figura 5.3).



Figura 5.3. Garrafa de 20 litros de capacidad y bomba peristáltica usada a 9 rpm.

5. METODOLOGÍA

Las pruebas se realizaron primero con las rocas de la mina Tizapa (filita y caliza) y posteriormente con la roca proporcionada por CEMEX. En ambos casos la primera prueba se hizo con un solo lote y posteriormente se hizo la prueba continua con 4 y 5 lotes, respectivamente.

5.2.1 Pruebas con un solo lote

Las pruebas 1 (rocas de Tizapa) y 3 (roca de Cemex) fueron realizadas con un solo lote de DAM, las cuales tuvieron por finalidad observar el aumento del pH de la solución tratada respecto al tiempo de residencia, marcado este con cada derrame de módulo en el sistema.

Se tomó una muestra de 60 mL del drenaje ácido inicial y del derrame en cada módulo. Se registró para cada muestra el pH, conductividad eléctrica y potencial óxido-reducción y se envió a análisis químico para determinar elementos trazas por ICP e iones mayores por cromatografía iónica.

5.2.2 Pruebas continuas

Estas fueron las pruebas 2 (rocas de Tizapa) y 4 (roca de Cemex). Consistieron en hacer pasar por el sistema varios lotes de DAM (4 y 5 lotes, respectivamente), con el fin de evaluar la eficiencia de neutralización una vez que la roca va siendo recubierta por los precipitados de hierro.

De cada lote se tomó una muestra de DAM inicial y del derrame final para observar cómo disminuye el potencial neutralizador conforme se recubre la roca. También de cada lote se midió el pH, conductividad eléctrica, temperatura y potencial óxido-reducción para cada muestra tomada (Figura 5.4).



Figura 5.4. Toma de parámetros como: pH, conductividad eléctrica, temperatura y potencial óxido-reducción, de las muestras obtenidas de los diferentes derrames de la prueba.

5.3 Pruebas con roca de Tizapa

5.3.1 Prueba 1

Para este primer experimento se empacó la celda con filita en el módulo 1 y caliza en los módulos 2, 3 y 4 con un peso total de roca de 25 kg y a continuación se hizo pasar un lote de 13 L de solución ácida (Figura 5.5 y 5.6), extrayéndose una muestra de la solución inicial y de cada derrame de los módulos.

Como se mencionó anteriormente el flujo escalado para las pruebas fue de 8 mL/min, pero debido a que no se pudo obtener exactamente tal caudal, se optó por usar 7.5 mL/min obtenidos con 9 rpm de los rodillos de la bomba.

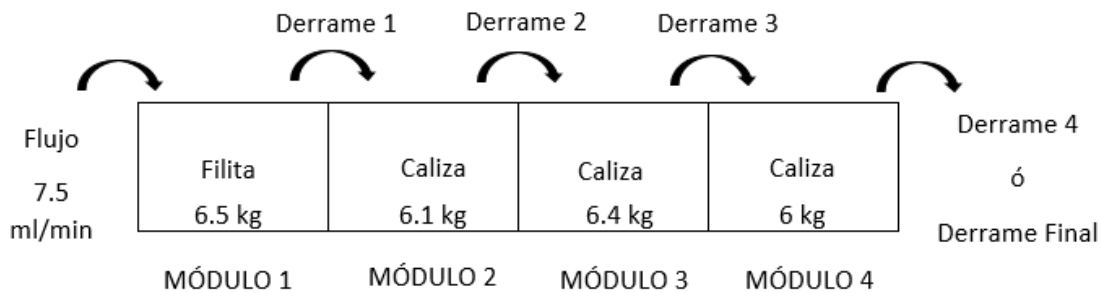


Figura 5.5. Esquema de las cantidades y tipo de roca usadas para la prueba 1



Figura 5.6. Prueba 1 en funcionamiento con el módulo 1 a la mitad de su capacidad, aproximadamente.

5.3.2 Prueba 2

Para esta prueba se mantuvo el mismo flujo de 7.5 mL/min, pero el objetivo fue estimar el rendimiento del sistema para neutralizar la solución sin retirar el sedimento que va recubriendo la roca conforme el pH aumenta (Figura 5.7).

Así, en dicha prueba se consumieron un total de 4 lotes de drenaje ácido para un total de 52 litros, aproximadamente y puesto que el tiempo de residencia fue de 29 horas por lote, el tiempo total de prueba fue cercano a 116 horas. En esta prueba las muestras fueron tomadas del derrame final de cada lote (Figura 5.8).

La roca utilizada fue la misma de la prueba 1 solo que antes fue lavada para retirar el exceso de precipitados y para la recuperación de los sedimentos.

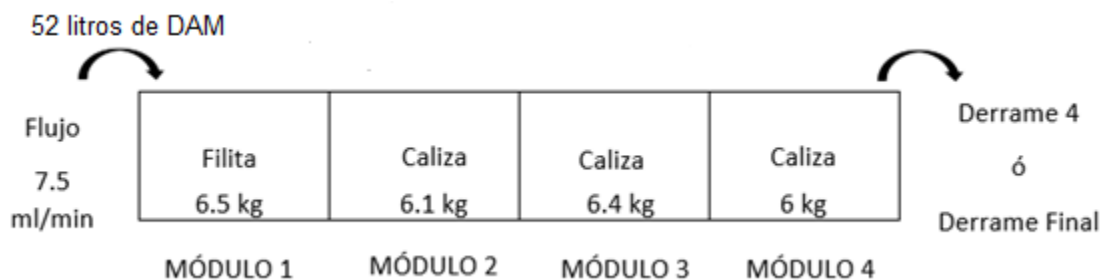


Figura 5.7. Esquema de las cantidades y tipo de roca usadas para la prueba 2.



Figura 5.8. Toma de muestra de derrame final de 60 ml del lote 4 de la prueba 2

5.4 Pruebas con roca Caliza de Cemex

5.4.1 Prueba 3

Esta prueba fue realizada en la misma celda que las anteriores, la roca utilizada en este caso fue únicamente la de Cemex para todos los módulos con un peso total de 28 kg aproximadamente (Figura 5.10), con una granulometría de 1" a 1 ½" (Figura 5.11).

Nuevamente fue usado un sólo lote (13 L) de drenaje ácido con un flujo de entrada de 8.5 ml /min por lo que el tiempo de duración disminuyó respecto a las pruebas anteriores, siendo para este caso de 24 horas, aproximadamente.

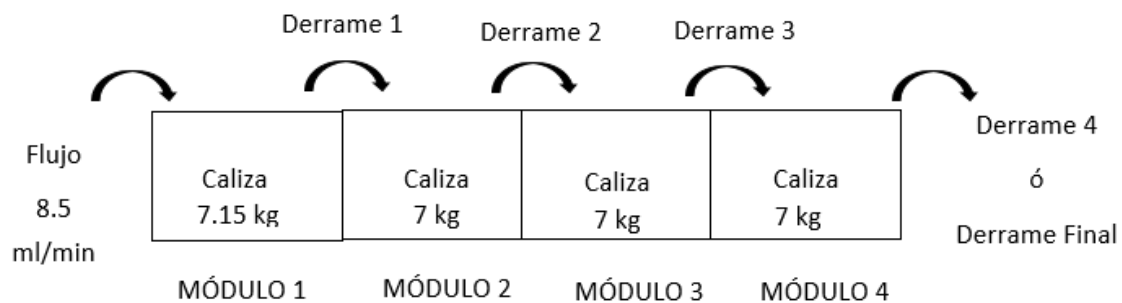


Figura 5.10. Esquema de las cantidades y tipo de roca usadas para la prueba 3.

5. METODOLOGÍA



Figura 5.11. Muestra de roca caliza otorgada por Cemex en la unidad minera para la realización de la prueba 3.

5.4.4 Prueba 4

Nuevamente, para estimar el rendimiento del sistema para neutralizar la solución sin realizar un mantenimiento (lavado de roca), se llevó a cabo la prueba 4 manteniendo un flujo de 8.5 ml/min y con la misma roca de Cemex la prueba anterior (Figura 5.12), pero en este caso usándose un total de 5 lotes para un tiempo total de experimento de 120 horas aproximadamente.

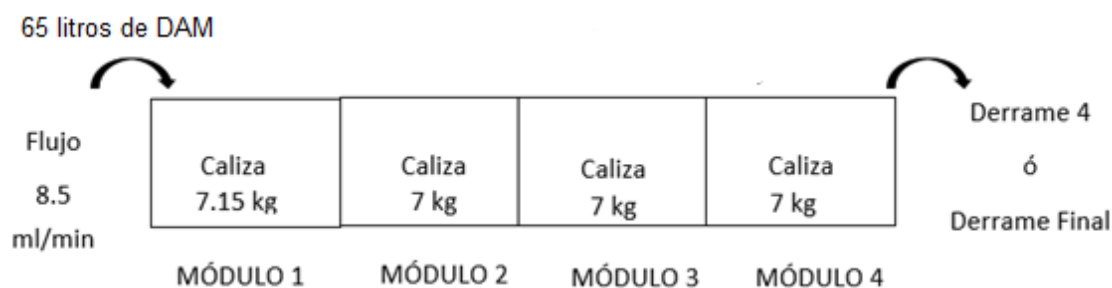


Figura 5.12. Esquema de las cantidades y tipo de roca usadas para la prueba 4.

5.5 Manejo de muestras

Una vez que fueron medidos los parámetros de pH, conductividad eléctrica, temperatura y potencial óxido-reducción en las muestras de DAM y solución tratada en las cuatro pruebas, todos fueron manejados de la misma forma para su almacenamiento y posterior envío a análisis químico.

5. METODOLOGÍA

Este manejo consistió en vaciar las muestras en viales y someterlas a centrifugación a 4000 rpm por 15 min, con el fin de que las partículas sólidas en solución se depositaran en el fondo de los viales (Figura 5.13). Posteriormente se llevó a cabo el filtrado de cada muestra con ayuda de una bomba de vacío, un embudo de filtrado y un matraz Kitazato, utilizándose filtros de $0.45\ \mu\text{m}$ como abertura de poro, a fin de remover la mayor cantidad de sedimentos en la solución (Figura 5.14), ya que de permanecer en contacto con la solución podrían hidrolizarse los hidróxidos de hierro y provocar nuevamente un decremento del pH.



Figura 5.13. Colocación de los viales para su centrifugado con solución recogida de los derrames de los módulos 1, 2, 3 y 4.

Para el almacenamiento de las muestras se usaron recipientes de plástico de 60 mL, y se llevaron a refrigeración hasta ser entregadas al laboratorio para su análisis químico. Se determinaron elementos traza por espectrometría de emisión óptica de plasma acoplado por inducción (ICP) e iones mayores por cromatografía iónica.



Figura 5.14. Filtrado de cada muestra con ayuda de una bomba de succión, un embudo de filtrado y un matraz.

5.6 Recuperación de sedimentos

Al finalizar cada una de las cuatro pruebas se recuperó el sedimento por separado de los diferentes módulos a través de las mangueras de desagüe; la solución se captó en cubetas de plástico.

Debido a que una gran cantidad de sedimentos permanecían adheridos a las rocas se hizo un lavado con agua para retirar el exceso del precipitado. La solución de lavado se recuperó en la misma cubeta de plástico de cada uno de los módulos (Figura 5.15).



Figura 5.15. Lavado de roca, dentro de la misma celda, para remover el exceso de sedimentos y que éstos sean expulsados por el desagüe del fondo

5. METODOLOGÍA

Posteriormente, se dejaron reposar por tres días las cuatro cubetas con el sedimento para decantar el agua, después por medio de sifoneo se retiró la mayor cantidad de agua a cada una (Figura 5.16).

De esta forma en el fondo de los recipientes se obtuvo un lodo que se colocó en charolas metálicas y posteriormente se secó en un horno de convección a una temperatura aproximada de 60 °C.

Se hizo la caracterización de los sedimentos de la prueba 1, determinándose la concentración de elementos traza por ICP, elementos mayores por fluorescencia de Rayos X, y difracción de Rayos X.



Figura 5.16. Desagüe del módulo 1 al terminar la prueba 2

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1 Pruebas con roca Caliza de Tizapa

6.1.1 Prueba 1

Debido a que el flujo (7.5 mL/min) fue ligeramente menor al planteado en un inicio (8 mL/min) y para el cual fue diseñada la celda, el tiempo de residencia desde la alimentación hasta conseguirse el primer derrame fue de 29 horas.

Se observa en la Figura 6.1 que hubo un incremento en el pH en cada uno de los derrames de los cuatro módulos (M1, M2, M3 y M4), respecto al punto de muestreo anterior respectivo, con un valor final de 6.12, partiendo de 2.93.

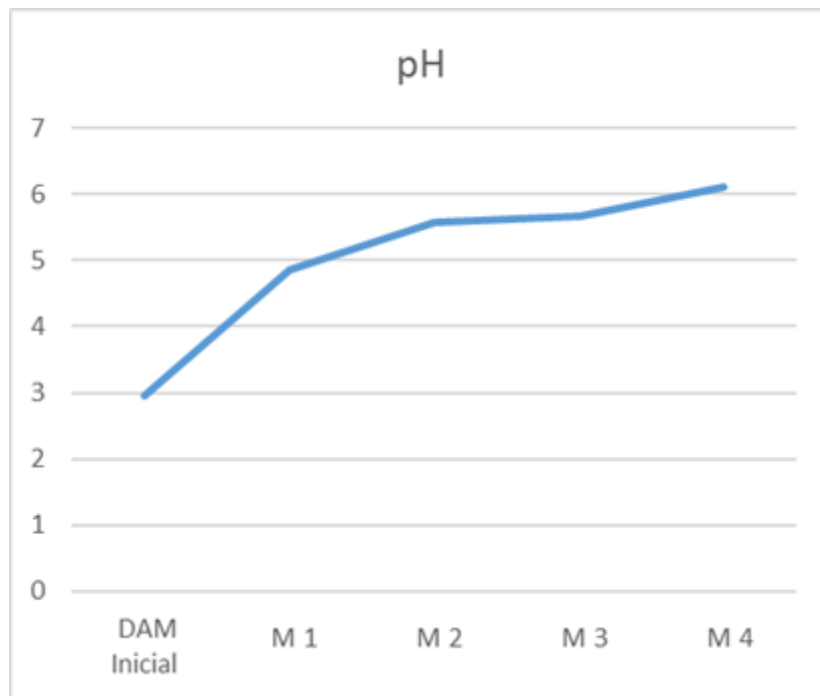


Figura 6.1 Grafica de la variación de pH respecto a cada derrame registrado en la prueba 1

Dicho incremento fue mayor en el primer módulo respecto al pH inicial del DAM, de 2.96 a 4.86, a este valor final, según la teoría ya habría precipitado un gran porcentaje del hierro (Lottermoser, 2010). Los resultados de la Tabla 6.1 confirman esta teoría ya que en el derrame del módulo 1 la remoción de hierro fue 62%.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El Al y el Fe fueron los elementos que se removieron en mayor proporción, prácticamente se alcanzó un 100 % en el derrame del módulo 4 a pH 6.12. El Al y Fe, fueron los metales que tuvieron mayor reducción en sus concentraciones en el DAM, pudiendo considerarse que se alcanzó un 100% de remoción para ambos en la muestra del derrame final. De hecho, al alcanzar desde el primer módulo un pH de 4.86, ya se había removido un 85 % para el aluminio y un 61.9% para el hierro (Tabla 6.1), lo cual coincide con la teoría de que para ese valor de pH ya habría precipitado en su mayoría ambos metales como o hidróxidos u oxhidróxidos de hierro y aluminio (Younger *et al.*, 2002). La precipitación masiva del hierro fue evidente en todos los módulos y sobre todo en el primero, la coloración propia de los hidróxidos de hierro se observa en la Figura 6.2.



Figura 6.2. Módulo 1 de la celda al finalizar la prueba 1. Se observa un sedimento de color rojizo marrón como resultado de la precipitación de los metales por el aumento del pH.

En el caso del Zn se observan en los primeros tres derrames reducciones discretas en la concentración (3.28%, 6.62% y 8.88%, de remoción), para dar un salto importante al disminuir la concentración en el derrame 4 en un 24.45%, en el cual se tiene la remoción más importante pues el pH para su precipitación debe ser superior a 6.5 (Younger *et al.*, 2002), aproximadamente. El fenómeno de adsorción y coprecipitación para este metal puede empezar a ocurrir con un pH apenas superior a 5 y alcanzar el 100% de adsorción con un pH cercano a 8 (Figura 6.3) (Appelo y Postma, 2005).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

De manera similar, la poca remoción del Cd en los derrames 1, 2 y 3, se debe a que el pH (5.67) alcanzado en el derrame 3 no es el suficiente para que éste precipite o sea removido por adsorción. Dicho fenómeno se presenta de manera importante a un pH de 6, en donde el Cd adsorbido supera el 50 % (Appelo y Postma, 2005) (Figura 6.3). Lo anterior se reafirma al observarse que para el derrame 4 con un pH de 6.12 se logró remover un 70.79% de la concentración inicial.

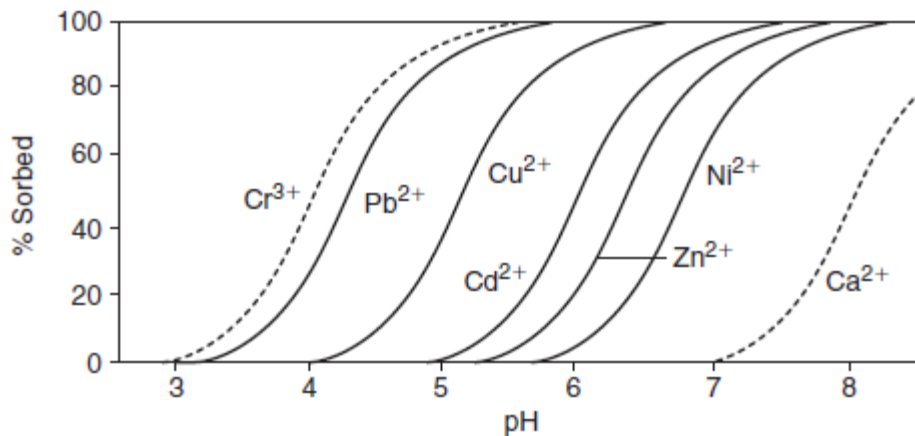


Figura 6.3. Gráfica que muestra el porcentaje posible adsorbido de un metal en solución, respecto al valor de pH (Fuente: Appelo y Postma, 2005)

Contrariamente, no hubo una disminución en la concentración de Mn, sino un incremento (Figura 6.4) de 69.7 % (de 61.82 a 104 mg/L) en la solución muestreada. Dicho aumento se atribuye a la disolución de este elemento presente en la caliza ya que, de acuerdo con Cervantes (2014), la caliza tiene un contenido de 0.11 % de Mn y según Lee *et al.* (2000), el Mn a los valores máximos de pH (6.12) alcanzados en la prueba puede encontrarse en forma soluble, siendo necesario un valor de pH superior a 8 para lograr que el manganeso precipite de acuerdo con los resultados obtenidos por Goslinga (2015).

Por otro lado, el análisis de iones mayores (Tabla 6.2) muestra un decremento en las concentraciones de todos ellos (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , F^- , Cl^- , NO_3^- y SO_4^{2-})

El Ca^+ tiene un decremento en menor proporción a lo largo del experimento al haber una constante disolución del Ca^+ en la caliza y al mismo tiempo la formación de sulfato de calcio o yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

El K^+ va de 141.8 mg/L a 36.1 mg/L, a lo largo de la prueba, sugiriendo la formación de compuestos con la presencia de dicho ion, como sulfatos tipo alunita ($\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Por su parte, el anión SO_4^{2-} reduce su concentración en el DAM en prácticamente un 50% y siendo el ion con los valores más elevados, se puede hablar de un decremento significativo que va de 17354.7 mg/L a 7539.9 mg/L en el último muestreo debido a la formación de yeso junto con el Ca^+ .

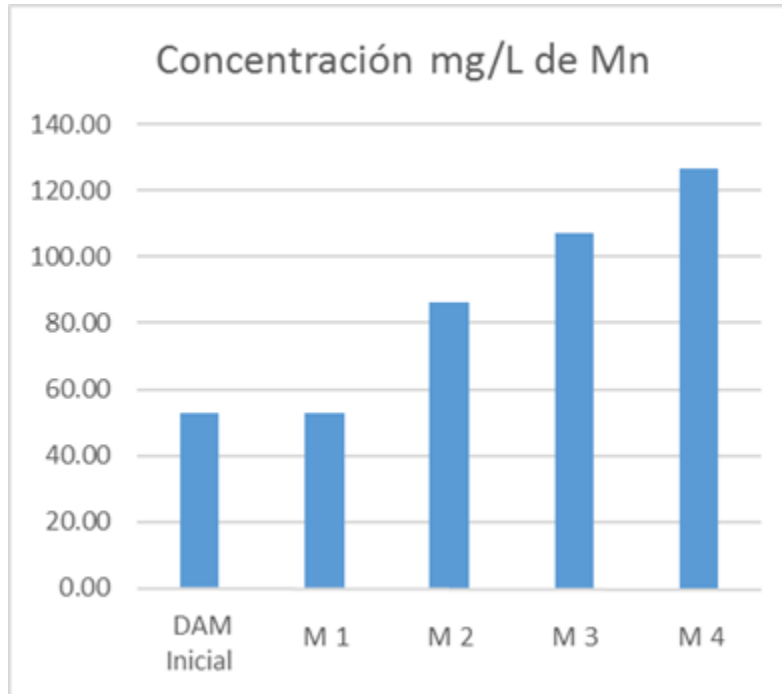
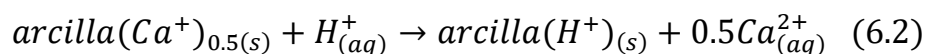
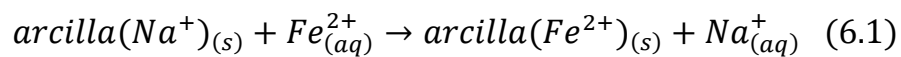


Figura 6.4. Grafica del aumento de concentración de Mn en la solución por cada derrame

El catión Na^+ presenta un aumento en su concentración después del tratamiento en la celda pasando de 236.4 mg/L en la solución original a 186.1 mg/L en el derrame final, originando dicho incremento la disolución del Na de las plagioclasas presentes en la roca.

Cationes como Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ y K^+ , presentes en la estructura cristalina de micas y arcillas, son otra fuente de neutralización en el proceso, pues pueden ser sustituidos por otros iones (Fe^{2+} y H^+) presentes en la solución ácida en una reacción de sustitución (reacciones 6.1 y 6.2), quedando estos últimos en fase ácida y liberándose en fase acuosa los cationes Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ y K^+ (Lottermoser, 2010).



RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 6.1. Concentraciones de metales para cada derrame de la prueba 1.

PRUEBA 1																
Muestra	pH	C.E (mS)	Eh (mV)	Temp. (°C)	Al		Cd		Cu		Fe		Mn		Zn	
					Conc. (mg/l)	% Remoc.	Conc. (mg/l)	% Remoc.	Conc. (mg/l)	% Remoc.	Conc. (mg/l)	% Remoc.	Conc. (mg/l)	% Remoc.	Conc. (mg/l)	% Remoc.
DAM	2.96	13.95	442	17.1	140.88	0%	8.19	0.00%	19.44	0.00%	1107.85	0.00%	61.82	0.00%	401.77	0.00%
M 1	4.86	7.01	151	18	20.25	85.63%	7.13	12.94%	10.73	44.79%	421.39	61.96%	58.22	5.82%	388.61	3.28%
M 2	5.57	5.8	71	18	0.35	99.75%	6.10	25.50%	1.76	90.96%	217.55	80.36%	104.95	-69.76%	375.17	6.62%
M 3	5.67	5.4	42	18	0.09	99.94%	5.18	36.82%	0.51	97.36%	33.67	96.96%	137.93	-123.12%	366.08	8.88%
M 4	6.12	4.9	-8	17	<LD	100.00%	2.39	70.79%	<LD	100.00%	<LD	100.00%	158.21	-155.91%	303.55	24.45%

Tabla 6.2. Concentración de iones mayores para cada derrame de la prueba 1

PRUEBA 1								
Muestra	Cationes mg/l				Aniones mg/l			
	Na+	K+	Ca2+	Mg2+	F-	Cl-	NO3-	SO42-
DAM	236.4	141.8	566.8	1236.5	11.4	110.3	289.4	15450.7
M 1	224.0	48.3	507.1	1352.3	6.3	106.2	131.2	10284.1
M 2	206.5	74.1	456.0	1158.7	2.5	91.9	0.0	8915.8
M 3	269.5	13.5	479.3	1286.4	53.0	0.0	47.9	9597.3
M 4	186.1	36.1	511.4	1057.5	0.6	47.2	32.4	7539.9

6.1.2 Prueba 2

Mientras que para el primer lote se logró un aumento de 3 a 6.22 de pH, para los derrames finales de los lotes 2, 3 y 4, se registraron pH de 5.54, 5.46 y 4.68 (Figura 6.5), siendo evidente una reducción en el potencial neutralizador de la roca por el recubrimiento de la misma por precipitados de los metales.

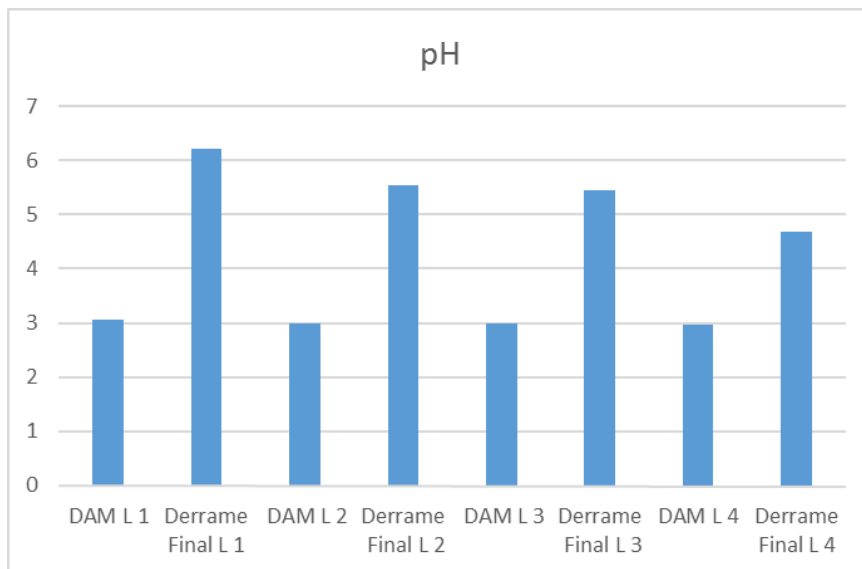


Figura 6.5. Grafica den donde se observa el decremento del pH alcanzado conforme los 4 diferentes lotes fueron tratados

En el análisis de elementos traza (Tabla 6.3), la remoción de los metales también se redujo de acuerdo al número de lotes: en el primero, al igual que en la prueba 1 se alcanzó prácticamente a remover el 100% del aluminio en solución, pero ya para el lote 4 fue de únicamente 77% (de 144.8 a 77 mg/L) (Figura 6.6), en ese sentido, podría decirse que su potencial para remover aluminio se redujo un 23% del lote 1 al 4.

Algo similar pasa con el hierro, removiéndose el 100% del mismo en el primer lote y sólo el 68% en el lote 4. Mientras que, para el Cu, el decaimiento del porcentaje de remoción es más drástico pues pasa de 100% en el primer lote a sólo el 17% (de 20.76 a 17.16 mg/L) en el último lote al alcanzarse un pH de 4.68.

Analizando la concentración del Mn, se confirma que hay disolución del Mn a partir de la roca. Se observa que a partir del derrame 2 no hay aumento del mismo, sugiriendo que ya ha sido disuelto y arrastrado por los lotes anteriores hasta el derrame final o que el recubrimiento de la roca disminuye la disolución del mismo hacia la solución tratada.

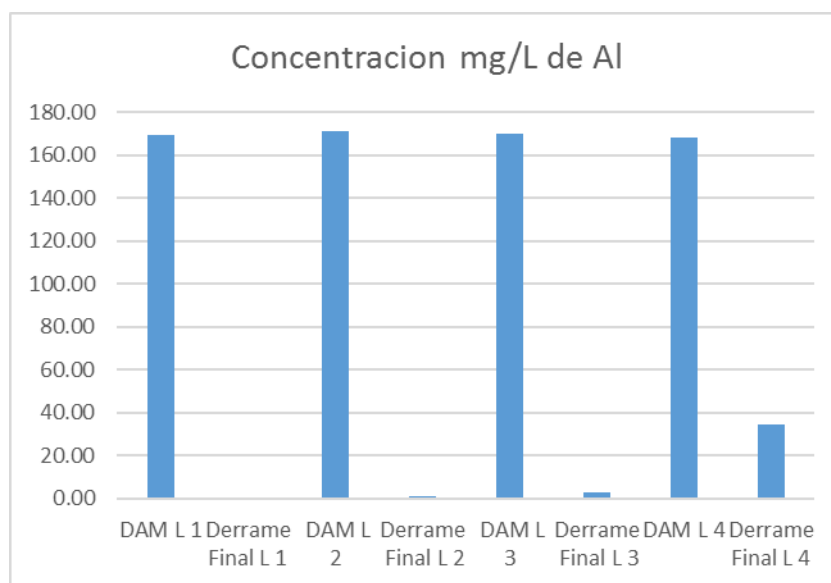


Figura 6.6. Grafica de la concentración del Fe en cada lote tratado en la prueba 2

En el análisis de iones mayores (Tabla 6.4), el K^+ aumenta su concentración discretamente en cada lote, respecto al DAM usado, siendo el primer lote que sufre una variación mayor de 46.7 mg/L a 69.3 mg/L, producto de las micas de los filosilicatos en las rocas usadas, como la moscovita ($KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$)

Si bien el Ca^{2+} sufre una reducción en su presencia en la solución en cada lote, esta variación no es significativa, siendo la mayor la del lote 2 de 573.9 mg/L a 529.8 mg/L, debido a que el Ca^{2+} que es disuelto por el DAM, después pasa a la formación de yeso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) en los precipitados.

Por último, para el anión SO_4^{2-} , su reducción en todos los lotes es la más significativa respecto a los demás iones, disminuyendo en un 45 % desde el primer lote, de 17255 mg/L a 9500 mg/L, debido, al igual que el Ca^+ , por la formación del yeso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) en el sistema.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 6.3. Concentraciones de metales para cada derrame y lote de la prueba 2.

PRUEBA 2																
Muestra	pH	C.E (mS)	Eh (mV)	Temp. (°C)	Al		Cd		Cu		Fe		Mn		Zn	
					Conc. (mg/l)	% Remoc.	Conc. (mg/l)	% Remoc.	Conc. (mg/l)	% Remoc.	Conc. (mg/l)	% Remoc.	Conc. (mg/l)	% Remoc.	Conc. (mg/l)	% Remoc.
DAM L 1	3.06	8.5	449		146.24	0%	9.12	0%	20.48	0%	1164.54	0%	65.98	0%	417.75	0%
Final L 1	6.22	4.13	-68	18.3	<LD	100%	4.37	52%	0.07	100%	0.11	100%	104.45	-58%	381.10	9%
DAM L 2	2.98	11.95	441	18	147.48	0%	8.87	0%	20.19	0%	1156.24	0%	63.16	0%	415.11	0%
Final L 2	5.54	1.93	38	17.7	1.16	99%	8.74	1%	5.10	75%	333.61	71%	88.61	-40%	427.00	-3%
DAM L 3	3	12.13	440	17.5	141.63	0%	8.77	0%	19.63	0%	1142.48	0%	64.38	0%	411.10	0%
Final L 3	5.46	5.75	46	20.5	3.01	98%	8.99	-2%	10.31	47%	430.37	62%	79.73	-24%	432.48	-5%
DAM L 4	2.96	10.29	451	20	144.80	0%	8.91	0%	20.76	0%	1153.97	0%	62.54	0%	415.31	0%
Final L 4	4.68	3.6	154	17.2	32.80	77%	8.88	0%	17.16	17%	368.70	68%	77.27	-24%	430.21	-4%

Tabla 6.4. Concentración de iones mayores para cada derrame de la prueba 2.

PRUEBA 2								
Muestra	Cationes mg/l				Aniones mg/l			
	Na+	K+	Ca2+	Mg2+	F-	Cl-	NO3-	SO42-
DAM L 1	201.6	46.7	528.4	1335.4	12.7	140.9	196.8	17255.8
Final L 1	204.0	69.3	504.3	1274.5	2.5	93.9	123.5	9500.1
DAM L 2	205.3	49.9	573.9	1353.7	8.9	100.0	189.1	17015.7
Final L 2	195.3	62.8	529.8	1341.5	3.8	93.9	146.7	10897.4
DAM L 3	224.0	45.1	535.5	1273.1	8.9	116.4	239.3	15893.3
Final L 3	182.9	67.7	495.7	1196.6	5.1	96.0	96.5	10628.3
DAM L 4	257.5	48.3	504.3	1316.4	8.9	159.3	378.2	16257.8
Final L 4	190.4	51.6	481.5	1235.9	7.6	96.0	127.4	11050.7

6.2 Pruebas con roca Caliza de Cemex

6.2.1 Prueba 3

Se registraron los mismos parámetros que para la prueba 1, pero esta vez realizada con un flujo ligeramente mayor, de 8.5 mL/min y únicamente con roca caliza obtenida de Cemex, para realizar una comparativa entre ambas.

En este experimento el pH del derrame final fue de 5.79, partiendo de un valor inicial de 3.01 (Tabla 6.5), con una tendencia general al alza en cada derrame, aunque ya para los derrames 3 y 4 el aumento fue mínimo, empezando a presentar un comportamiento asintótico en su gráfica (Figura 6.7).

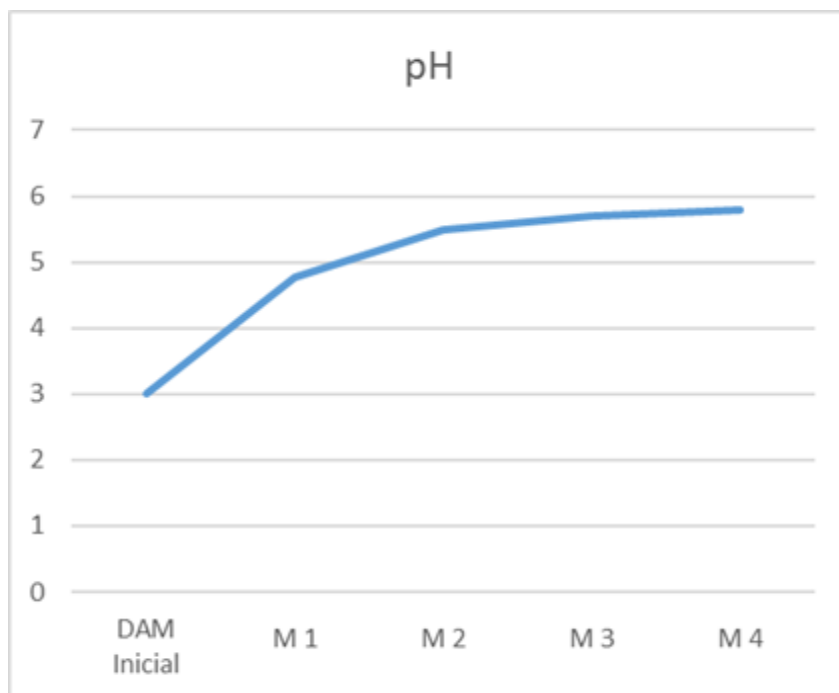


Figura 6.7 Grafica de la variación de pH respecto a cada derrame registrado en la prueba 3

La remoción para el Al fue de 99.8% al finalizar la prueba presentando una reducción de 85% en la concentración desde el primer derrame.

Para el hierro se consiguió un 77% de remoción respecto a la concentración inicial, al no alcanzarse un valor de pH mayor de 6, suficiente para que el Fe precipite en su totalidad en forma de hidróxido u oxihidróxido (Younger *et al.*, 2002).

En el caso del Mn y Zn sus concentraciones de inicio a fin de la prueba permanecen prácticamente inalterados, pues los valores de pH no son suficientes para que se dé una adsorción de los mismos y mucho menos llegar a su precipitación, 6.5 para el Zn y 8 para el Mn (Younger *et al.* 2002).

En el caso del Cd, hubo una considerable reducción en la concentración, de 8.71 mg/L a 5.04 mg/L lo que representa un 42.1% de remoción, al estar en un valor de pH de 5.79, en donde la adsorción del metal puede darse, en efecto, en un 40% a 50% (Appelo y Postma, 2005).

El análisis de iones mayores (Tabla 6.6) muestra valores de los iones similares los de la prueba 1, aunque cabe destacar que para esta tercera prueba el DAM inicial presentó concentraciones menores.

Si bien no hubo una caracterización previa de la roca usada en esta prueba, se puede deducir la presencia de diferentes minerales de acuerdo al comportamiento de la solución al pasar por el sistema.

En este tercer experimento el catión K^+ sufre una baja final en su concentración, yendo de 47 mg/L a 34.8 mg/L e incluso en los derrames 1 y 2 llegando a valores de 5.2 mg/L y 9.7 mg/L., lo cual sugiere una menor proporción o solubilidad de un silicoaluminato en la roca.

De manera similar, el Ca^+ tiene un decremento leve en su concentración final de 455 mg/L a 370.5 mg/L, pero en los derrames 2y 3 alcanzando valores de hasta 0.6 mg/L y 4.5 mg/L, respectivamente.

Finalmente, el anión SO_4^{2-} reduce su concentración en el DAM en prácticamente un 50% y siendo el ion con los valores más grandes, se puede hablar de un decremento significativo que va de 17354.7 mg/L a 8728.3 mg/L en el último muestreo debido a la formación de yeso junto con el Ca^+ .

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 6.5. Concentraciones de metales para cada derrame de la prueba 3

PRUEBA 3																
Muestra	pH	C.E (mS)	Eh (mV)	Temp. (°C)	Al		Cd		Cu		Fe		Mn		Zn	
					Conc. (mg/l)	% Remoc.	Conc. (mg/l)	% Remoc.	Conc. (mg/l)	% Remoc.	Conc. (mg/l)	% Remoc.	Conc. (mg/l)	% Remoc.	Conc. (mg/l)	% Remoc.
DAM	3.01	11.8	421	17.1	144.81	0.0%	8.71	0.0%	36.48	0.0%	1154.99	0%	64.12	0.0%	412.47	0.0%
M 1	4.78	7.11	276	18	21.68	85.0%	7.69	11.7%	21.77	40.3%	296.87	74%	64.73	-1.0%	415.41	-0.7%
M 2	5.49	4.35	272	18	2.10	98.6%	6.42	26.3%	11.12	69.5%	337.29	71%	62.03	3.3%	409.06	0.8%
M 3	5.71	3.51	262	18	0.60	99.6%	4.86	44.2%	5.57	84.7%	252.12	78%	58.33	9.0%	392.90	4.7%
M 4	5.79	800 µS	197	17	0.23	99.8%	5.04	42.1%	3.44	90.6%	264.20	77%	64.18	-0.1%	407.36	1.2%

Tabla 6.6. Concentración de iones mayores para cada derrame de la prueba 3

PRUEBA 3								
Muestra	Cationes mg/l				Aniones mg/l			
	Na+	K+	Ca2+	Mg2+	F-	Cl-	NO3-	SO42-
DAM	158.3	47.0	455.1	1068.0	7.1	82.5	75.6	17354.8
M 1	176.2	5.2	423.3	1070.8	5.1	81.7	74.1	11482.3
M 2	172.7	9.7	444.3	1041.8	9.1	42.5	35.5	5087.9
M 3	155.8	12.2	416.5	997.6	2.5	83.3	120.4	9583.4
M 4	144.8	34.8	370.5	922.9	2.0	71.9	61.7	8728.3

6.2.2 Prueba 4

Al usarse el mismo DAM para cada uno de los lotes de esta prueba continua, únicamente se registraron pH, conductividad eléctrica y potencial óxido-reducción de los derrames finales de los lotes con su respectivo análisis químico (Tabla 6.7).

De manera general, al igual que en la prueba 2, se observa que el rendimiento de la roca es menor ya que disminuye su potencial de neutralización conforme se avanza en el número de lotes; esto se debe al recubrimiento de la roca por los precipitados de hierro. A partir de un valor inicial de 3.01, el pH se eleva a 5.7 para el primer lote tratado y 3.25 para el lote final (Figura 6.8), de tal forma que no se alcanzó un valor de pH para considerar que la solución fue neutralizada, incluso desde el lote 4 el aumento de pH (3.4), es prácticamente nulo, comparado con los lotes anteriores.

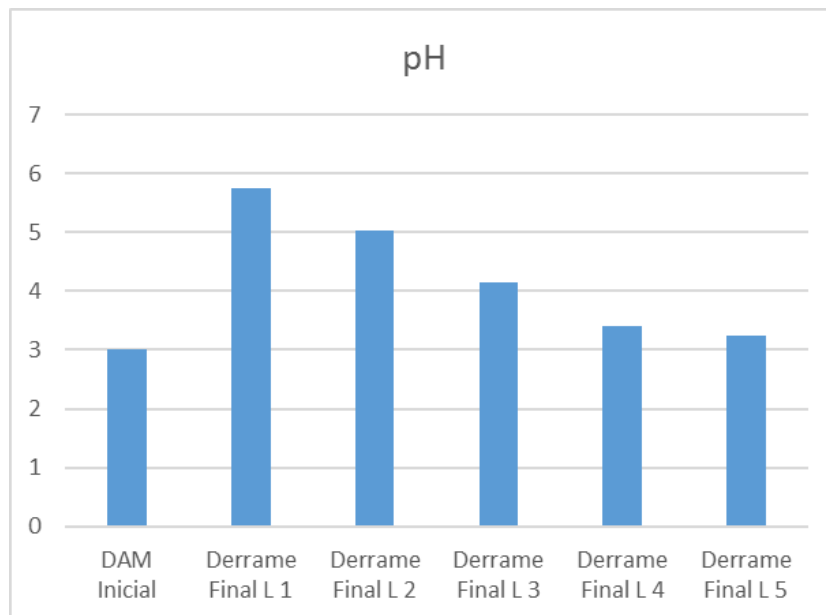


Figura 6.8 Grafica del comportamiento del pH a lo largo de la prueba 4

En el caso del aluminio en los lotes 1 y 2 se logran remociones importantes de 99% y 92%, respectivamente, aunque para los siguientes lotes la remoción se reduce drásticamente, registrando incluso concentraciones mayores a la inicial (144 mg/L), con 180.25 mg/L en el lote 4, es decir, un aumento de 24 % en su concentración. Lo anterior puede deberse a que un bajo contenido de CaCO_3 en la roca, aunado al recubrimiento de la misma por los precipitados de metales de los lotes anteriores no permitan un aumento considerable de pH y bajo estas condiciones ácidas dadas por DAM del nuevo lote, los precipitados de aluminio ($\text{Al}(\text{OH})_3$) se vuelvan solubles, aumentando la concentración del Al en la solución.

Los valores de Cd, Mn y Zn permanecen prácticamente estables, sin una variación importante en ninguno de los 5 lotes, debido a que los valores de pH a lo largo de la prueba no son suficiente para que estos metales precipiten o sean adsorbidos.

Al igual que en el Al, en el caso del cobre, únicamente en los 2 primeros lotes se logró reducir la concentración de este metal en la solución, yendo de 36.48 mg/L en el DAM inicial a 7 mg/L y 31.3 mg/L, mientras que en los lotes 3, 4, y 5 las variaciones son mínimas.

El Fe es el único metal en el que se observa una remoción constante a lo largo de todos los lotes con 89% en el lote 1 y 34% en el lote final, es decir que la eficiencia del sistema para este caso, se reduce en más del 50% a lo largo de la prueba (Figura 6.9).

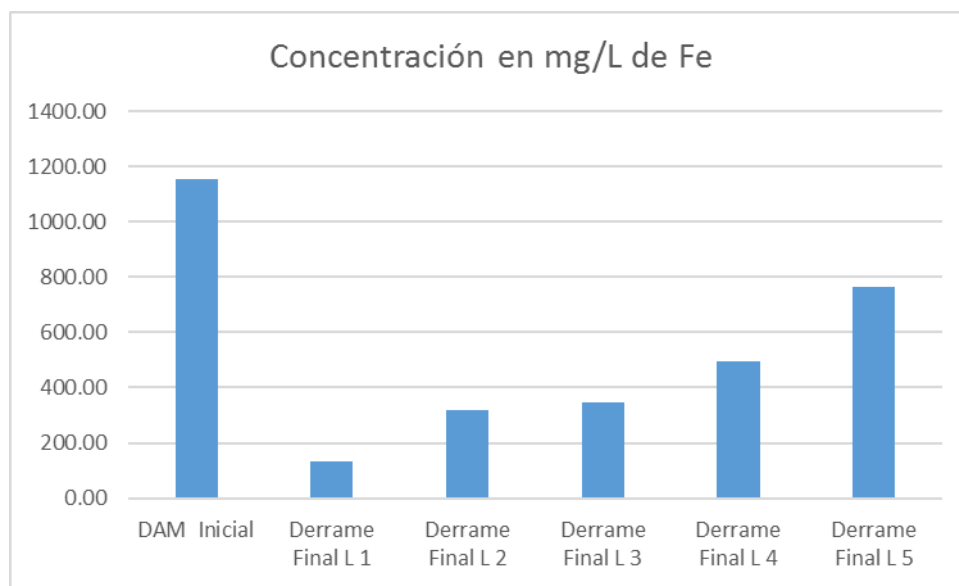


Figura 6.9 Grafica del comportamiento de la concentración del Fe en cada lote tratado en la prueba 4

En el análisis de iones mayores (Tabla 6.8), el K^+ permanece sin una variación importante en cada uno de los lotes, exceptuando al lote 5 en el que sí se tiene un decremento drástico en su concentración, yendo de 47 mg/L a 5.8 mg/L.

Por su parte, el Ca^{2+} sufre un aumento en su concentración en todos los lotes tratados, producto de la disolución del Ca de la roca caliza usada.

Por último, para el anión SO_4^{2-} , tiene una reducción en todos los lotes y cuyo punto más bajo es encontrado en el lote 2 (10,451 mg/L), el cual coincide con la concentración más baja de Ca^{2+} en esta prueba, por la posible formación del yeso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) por ambos iones en el sistema.

Tabla 6.7. Concentraciones de metales para cada derrame de la prueba 4

PRUEBA 4																
Muestra	pH	C.E (mS)	Eh (mV)	Temp. (°C)	Al		Cd		Cu		Fe		Mn		Zn	
					Conc. (mg/l)	% Remoción	Conc. (mg/l)	% Remoción	Conc. (mg/l)	% Remoción	Conc. (mg/l)	% Remoción	Conc. (mg/l)	% Remoción	Conc. (mg/l)	% Remoción
DAM	3.01	11.8	421	17.1	144.81	0%	8.71	0%	36.48	0%	1154.99	0%	64.12	0%	412.47	0%
Final L 1	5.75	42 µS	173	18	0.94	99%	8.57	2%	7.00	81%	132.70	89%	67.58	-5%	424.15	-3%
Final L 2	5.03	4.22	250	17.4	10.99	92%	9.05	-4%	31.03	15%	320.73	72%	67.92	-6%	431.23	-5%
Final L 3	4.15	4.43	268	17.2	152.20	-5%	9.19	-6%	37.56	-3%	347.11	70%	67.13	-5%	428.33	-4%
Final L 4	3.4	7.06	404	16.1	180.25	-24%	8.65	1%	37.00	-1%	494.48	57%	63.00	2%	418.39	-1%
Final L 5	3.25	6.13	426	16.6	174.60	-21%	8.59	1%	37.03	-2%	764.26	34%	63.63	1%	410.69	0%

Tabla 6.8. Concentración de iones mayores para cada derrame de la prueba 4

PRUEBA 4								
Muestra	Cationes mg/l				Aniones mg/l			
	Na+	K+	Ca2+	Mg2+	F-	Cl-	NO3-	SO42-
DAM	158.3	47.0	455.1	1068.0	7.1	82.5	75.6	17354.8
Final L 1	201.6	45.1	564.8	1192.4	5.1	96.4	50.9	11585.3
Final L 2	154.8	39.3	464.8	1025.3	15.2	71.1	32.4	10451.3
Final L 3	167.2	41.2	502.8	1084.6	9.6	80.9	61.7	12150.0
Final L 4	221.5	51.6	696.6	1369.5	9.1	82.5	92.6	14700.3
Final L 5	198.6	5.8	544.3	1163.7	10.1	87.4	75.6	15558.9

6.5 Comparación entre pruebas con diferentes rocas

El hecho de que las pruebas 1 y 3 hayan sido realizadas para un solo lote de DAM, pero con rocas obtenidas de diferente sitio y con un tiempo de residencia distinto, da lugar a una posible comparación entre ambas y observar qué roca o rocas tiene un mayor potencial de neutralización y remoción de los diferentes metales en la solución.

Con los resultados obtenidos de pH en ambas pruebas, se observa que el potencial neutralizador del sistema en la prueba 3, usando la roca proporcionada por Cemex fue ligeramente menor que la obtenida del afloramiento de la unidad minera y usada en la prueba 1, en cada uno de los derrames (Figura 6.10).

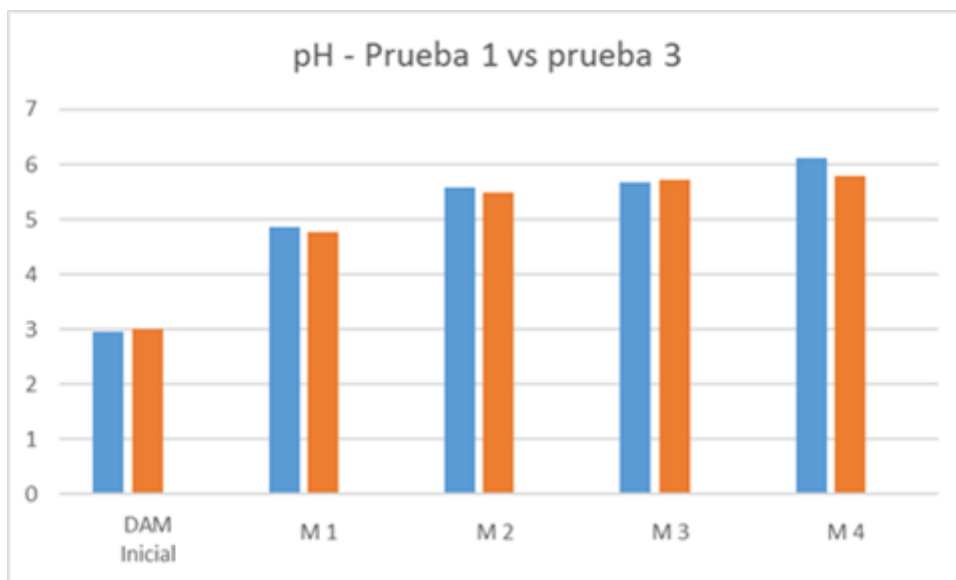


Figura 6.10. Grafica comparativa de los valores de pH en los diferentes derrames las pruebas 1 (azul) y 3 (naranja)

Por lo anterior, las remociones en la concentración de los diferentes metales fueron menores en todos los casos en la prueba 3, a excepción del Mn, el cual en no sufrió una alteración en su concentración considerable, confirmándose que dicho elemento se encontraba en gran medida en la composición de la roca usada en las dos primeras pruebas (Figura 6.11).

Por otro lado, en las pruebas continuas llevadas a cabo en los experimentos 2 y 4 se evidencia nuevamente que, al usarse la roca caliza proporcionada por la constructora, el sistema neutralizador tiene un rendimiento menor a la roca obtenida del afloramiento, pues si bien es cierto que fueron usados 5 lotes de

DAM en la prueba 4, en lugar de 4 usados en la prueba 2, desde el primero es notable la diferencia entre el pH y la remoción de metales (Figura 6.12).

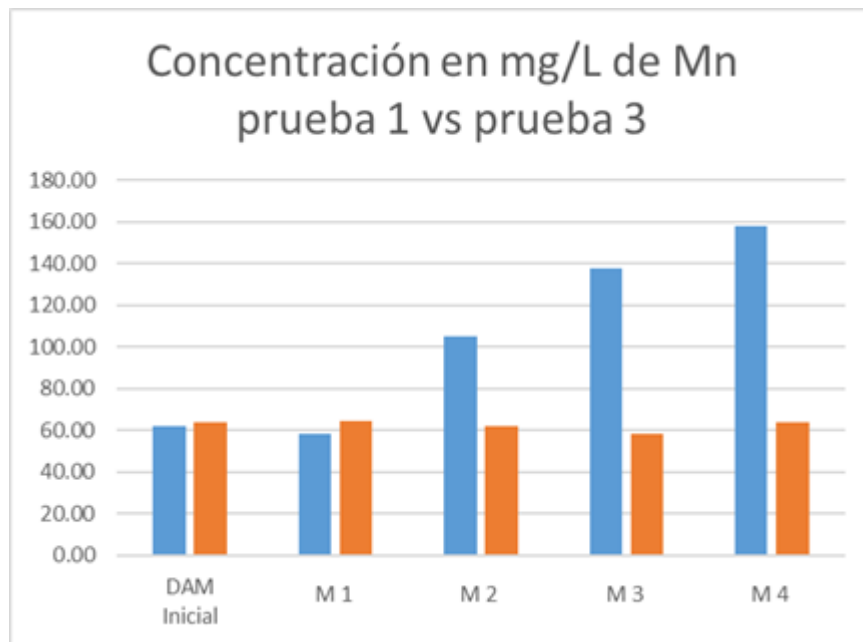


Figura 6.11 Grafica comparativa de la concentración de Mn en los diferentes derrames las pruebas 1 (azul) y 3 (naranja).

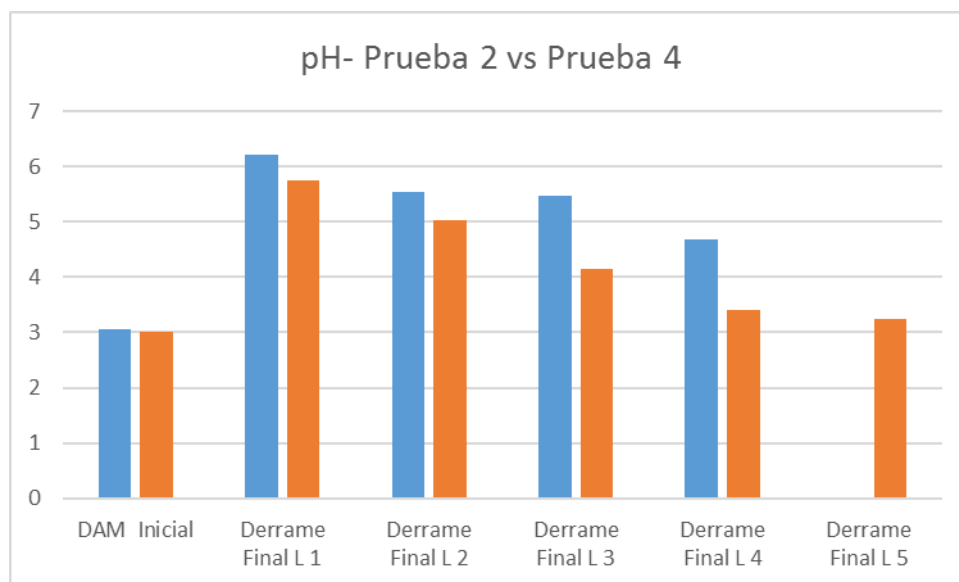


Figura 6.12 Grafica comparativa entre las pruebas 2 (azul) y 4 (naranja) y los pH alcanzados en cada uno de los derrames

6.6 Caracterización de sedimentos

Después de recuperar y pesar los sedimentos de cada módulo (Tabla 6.9), se hizo una caracterización de los sedimentos únicamente de la prueba 1. El análisis por difracción de Rayos X es mostrado en la Tabla 6.10.

Tabla 6.9. Pesos de los sedimentos de las Pruebas 1 y 2

	Prueba 1	Prueba 2
Módulo 1	33.7 (g)	45.4 (g)
Módulo 2	22.1 (g)	109.3 (g)
Módulo 3	15.7 (g)	96.6 (g)
Módulo 4	13.7 (g)	52.3 (g)

Se observa que hay un alto porcentaje de yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) en los sedimentos, formado por la disolución de la calcita en la roca y el sulfato presente en el DAM. La presencia del yeso es mayor en los sedimentos de los módulos 2, 3 y 4 por la mayor cantidad de CaCO_3 en la roca caliza. Un parámetro semicuantitativo que muestra la presencia de la fase mineral en la muestra es la RIR (reference intensity ratio) y en los módulos 2, 3 y 4 muestra una intensidad de 82, 77 y 79 respectivamente.

En menor medida, en el módulo 1, se encuentran identificados filosilicatos como illita ($(\text{K}, \text{H}_3\text{O})(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2, (\text{H}_2\text{O})]$) y clorita ($(\text{Mg}, \text{Fe})_3(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot (\text{Mg}, \text{Fe})_3(\text{OH})_6$), presentando un mayor porcentaje que en el resto de módulos, con 30 de mica o illita y 9 de clorita en intensidad, correspondiente a donde se utilizó la roca filita como agente neutralizador y que en su caracterización ya se había registrado la presencia de dichos filosilicatos. Por último, con un 2 en RIR se identifican probables sulfatos del tipo alunita ($\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) formado a partir de la disolución del potasio en las micas y el aluminio precipitado del DAM.

De igual manera, en el módulo 2, después del yeso identificado, se encuentran filosilicatos como illita y clorita en una proporción de 11 y 5 en RIR, respectivamente. Observándose un decremento en la proporción de éstos en comparación a los mismos minerales del módulo 1. Aparece también en menor medida trazas de feldespatos (2 RIR).

En el análisis de los sedimentos del módulo 3 aparece la basanita, roca con alto contenido de feldespatos, con un 10 en intensidad y la calcita en forma independiente proveniente de la roca caliza en un 8 en RIR, por otro lado, se sigue registrando presencia de filosilicatos en un 2%, pero únicamente de mica o illita y ya no de clorita como en módulos anteriores. También con un 2 RIR se presenta cuarzo mineral proveniente de la propia roca caliza y con un 1 RIR se identificaron

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

posibles sulfatos del tipo alunita ($KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$), precipitados que pueden hacer la función de adsorción y coprecipitación de elementos traza como Zn y Cd (Lee *et al.*, 2000).

Por último, para el módulo 4 aparece nuevamente la basanita en una proporción de 9, mientras que la calcita y el cuarzo ya no fueron identificados, debido posiblemente a que, al tenerse un pH de 6.12, la disolución de la calcita en la roca caliza es menor que en los otros módulos y por lo tanto no hay una cantidad perceptible de la misma en el análisis de los sedimentos.

Los filosilicatos de clorita y mica se presentaron en los sedimentos de este último módulo en una proporción de 6 y 3 en RIR, respectivamente.

Por primera vez en esta caracterización se presentan sulfatos de hierro tipo coquimbita ($Fe^{+2}(SO_4)_3 \cdot 9(H_2O)$) en un 1 de intensidad, evidenciando la precipitación del Fe como dicho mineral secundario.

Tabla 6.10. Resultados del análisis por DRX para los sedimentos recuperados de la prueba 1

Módulo	Fases Identificadas	Semicuant (RIR)
1	Yeso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$)	59
	Filosilicatos (mica o illita $((K,H_3O)(Al, Mg, Fe)_2(Si, Al)_4O_{10}[(OH)_2,(H_2O)])$)	30
	Filosilicatos (clorita $((Mg,Fe)_3(Si,Al)_4O_{10} (OH)_2 \cdot (Mg,Fe)_3(OH)_6)$)	9
	Probables sulfatos tipo alunita ($KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$)	2
2	Yeso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$)	82
	Filosilicatos (mica o illita $((K,H_3O)(Al, Mg, Fe)_2(Si, Al)_4O_{10}[(OH)_2,(H_2O)])$)	11
	Filosilicatos (clorita $((Mg,Fe)_3(Si,Al)_4O_{10} (OH)_2 \cdot (Mg,Fe)_3(OH)_6)$)	5
	Trazas de feldespato	2
3	Yeso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$)	77
	Basanita	10
	Calcita ($CaCO_3$)	8
	Cuarzo (SiO_2)	2
	Filosilicatos (mica o illita $((K,H_3O)(Al, Mg, Fe)_2(Si, Al)_4O_{10}[(OH)_2,(H_2O)])$)	2
	Probables sulfatos tipo alunita ($KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$)	1
4	Yeso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$)	79
	Basanita	9
	Filosilicatos (clorita $((Mg,Fe)_3(Si,Al)_4O_{10} (OH)_2 \cdot (Mg,Fe)_3(OH)_6)$)	6
	Filosilicatos (mica o illita $((K,H_3O)(Al, Mg, Fe)_2(Si, Al)_4O_{10}[(OH)_2,(H_2O)])$)	3
	Sulfatos de hierro hidratado tipo coquimbita ($Fe^{+2}(SO_4)_3 \cdot 9(H_2O)$)	2

De manera complementaria se hizo una digestión de los sedimentos y se analizaron por espectrometría de plasma (ICP) (Tabla 6.11), en donde se observa que las concentraciones de Al y Fe en los sedimentos son evidentemente mayores en la muestra recogida del módulo 1, debido a que el pH de 4.86 obtenido en

dicha etapa, es capaz de producir la precipitación en gran medida de dichos metales (Appelo y Postma, 2005). En el caso del aluminio la mayor precipitación ocurre en el módulo 1 siendo la concentración de 9,190 mg/kg. El hierro también la mayor precipitación ocurre en el módulo 1 con una concentración de 112,029 mg/kg, sin embargo, también se acumula en los módulos 2, 3 y 4, aunque en gran medida puede ser atribuido al arrastre de los sedimentos a partir del módulo 1.

Acorde con los análisis anteriores, para el Zn su presencia en los sedimentos va en aumento conforme se avanza en la prueba, pues su completa precipitación se necesitan alcanzar valores de pH cercanos 6.5, por lo cual es lógico que sea en el módulo 4 con un pH de 6.12 en donde se encuentre mayor concentración (16,675 mg/kg) de Zn en el sedimento.

El caso del manganeso es particular, pues, aunque aumenta la concentración en la solución analizada, en el análisis de los sedimentos (Tabla 6.6) se observa que la concentración va en aumento, con el módulo 4 presentando la mayor concentración (1,248 mg/kg). De tal manera que simultáneamente el Mn contenido en la roca pasa a la solución y también se retiene de manera discreta quizá por adsorción conforme el pH aumenta.

Tabla 6.11. Resultados del análisis por ICP para los sedimentos recuperados de la prueba 1

Muestra	Al	Cd	Cu	Fe	Mn	Zn
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Módulo 1	9190.810	67.381	49.858	112029.682	348.605	11116.641
Módulo 2	20293.364	63.787	678.431	80168.834	510.988	13961.875
Módulo 3	2133.302	67.937	202.790	41621.955	875.637	15882.597
Módulo 4	448.081	66.584	126.028	47467.058	1248.659	16675.578

Adicionalmente, se realizó un análisis de los sedimentos por medio de microscopía electrónica de barrido para las muestras recogidas de cada módulo al finalizar la prueba 1.

En el análisis del sedimento del primer módulo se encontró una composición dominada por el Fe y Al (Figura 6.13 y Figura 6.14), congruente con la alta remoción presentada en el módulo 1 de estos dos metales, con una composición en peso de 90.5% de Fe y 3.2% de Al. Además, se encuentran asociados elementos como el Si que en conjunto con el Al y Fe son formadores de filosilicatos, minerales que en su fase arcillosa tienen capacidad de adsorción de elementos traza.

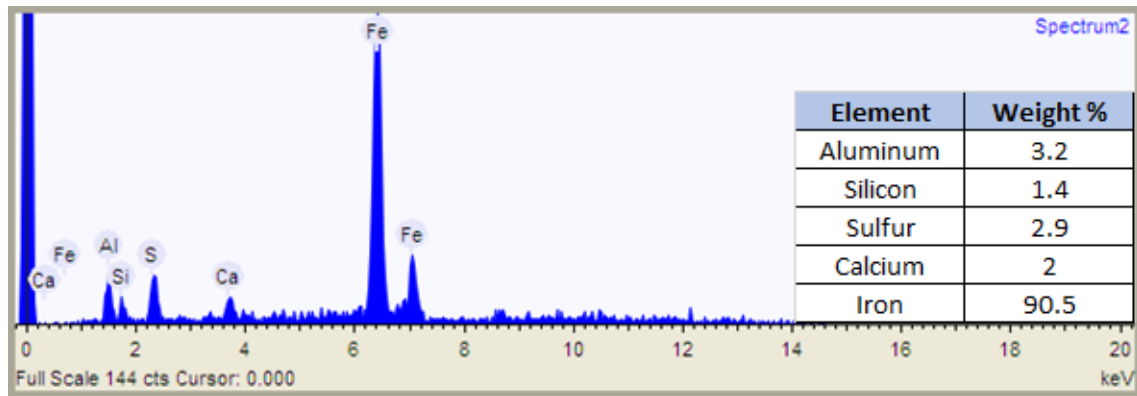


Figura 6.13. Espectro del sedimento analizado del módulo 1

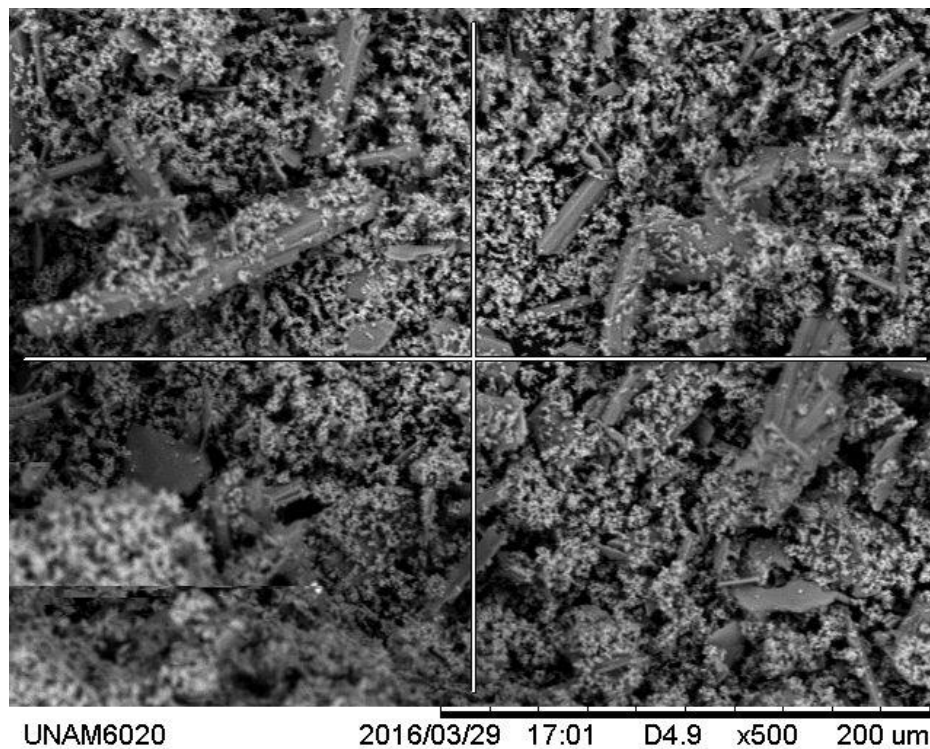


Figura 6.14. Imagen del sedimento del módulo 1, obtenida por microscopía electrónica.

Para el módulo 2, el análisis mostró nuevamente al Fe con la mayor (Figura 6.15) concentración de elementos y asociado al hierro está la presencia de Cu y Zn en valores bajos. Esta asociación puede indicar que los metales son retenidos por un proceso de adsorción sobre los hidrosulfatos de hierro formados. La presencia de Ca y S con 12% cada uno, se relaciona con la formación del yeso, el mineral con mayor presencia en los sedimentos según el análisis por difracción de rayos X (Figura 6.16).

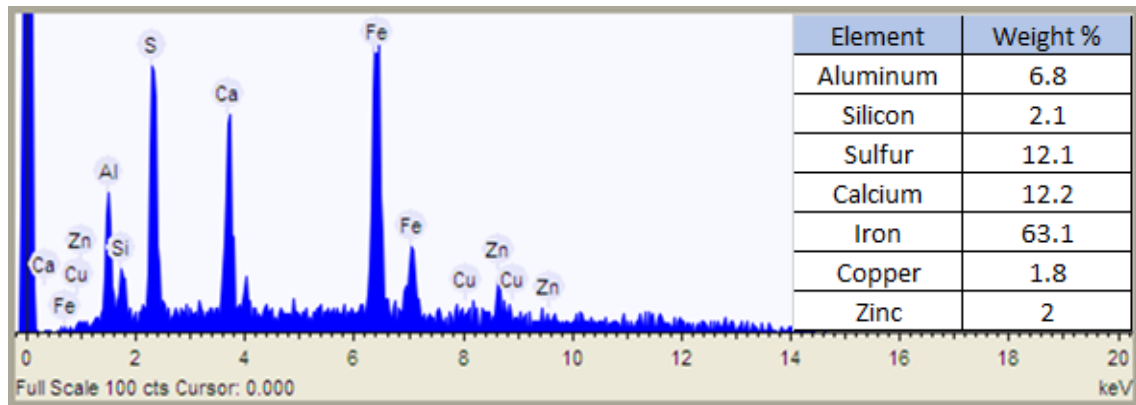


Figura 6.15. Espectro del sedimento analizado del módulo 2

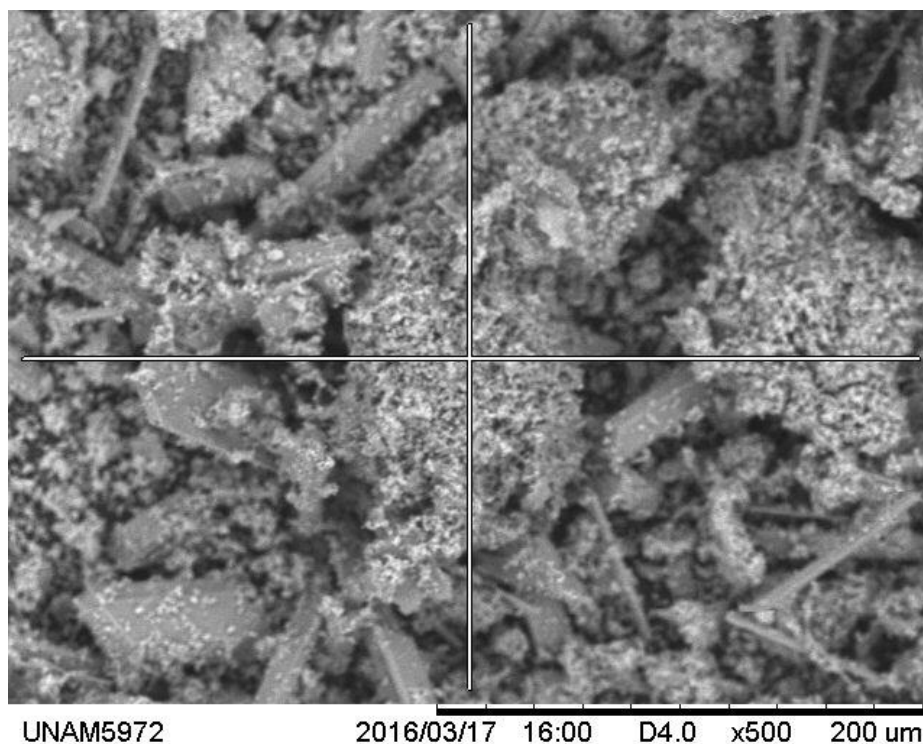


Figura 6.16. Imagen del sedimento del módulo 2, obtenida por microscopía electrónica.

En el análisis del módulo 3 se observó la presencia del Fe con un 50% (Figura 5.17); y asociado al Fe está la presencia de Cd y Zn en concentraciones de 2.3% y 8.1%, respectivamente. Esta asociación nuevamente indica posibles fenómenos de adsorción de los metales sobre los hidroxisulfatos de hierro formados (Figura 5.18).

Por otro lado, la presencia de Al en un 13.3%, también se puede asociar al Cd y Zn mediante un proceso de adsorción de estos.

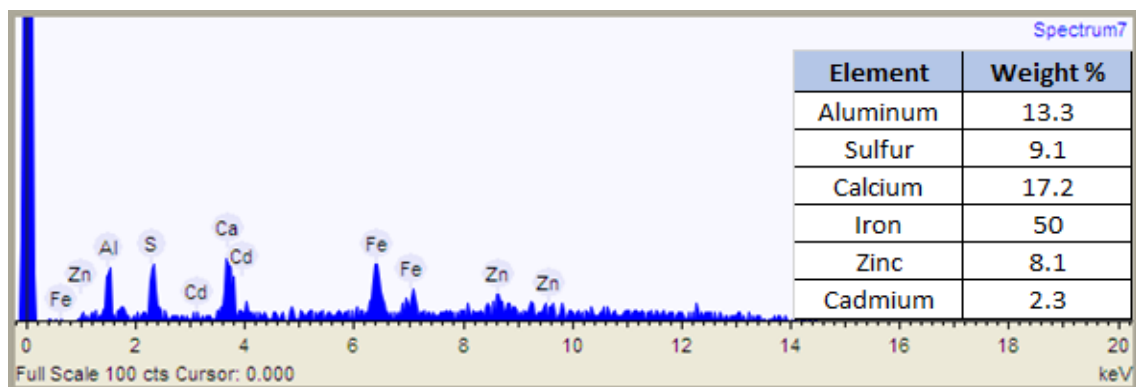


Figura 6.17. Espectro del sedimento analizado del módulo 3

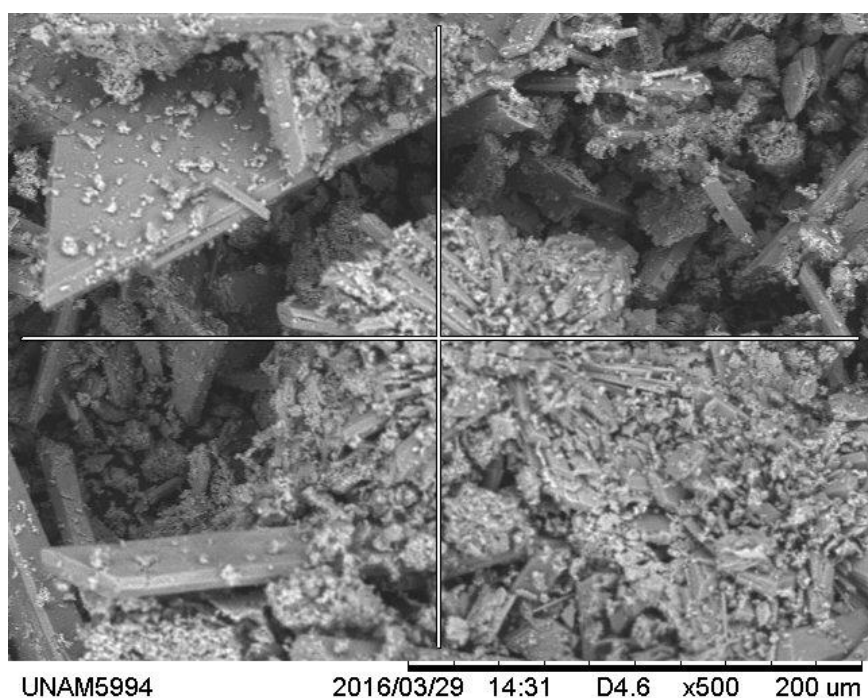


Figura 6.18. Imagen del sedimento del módulo 3, obtenida por microscopía electrónica.

En los sedimentos analizados del módulo 4 se observó un incremento en la presencia del Mn, indicando una posible adsorción por parte de los sedimentos de hierro al mismo tiempo que es disuelto por la solución ácida.

El Fe se sigue manteniendo como el elemento predominante con un porcentaje de 44.6%, y asociado al azufre lo que indica la formación de hidroxisulfatos de hierro. El Zn alcanza una concentración de 5.9% (Figura 6.19), el cual puede estar asociado a los precipitados de hierro junto con el Mn (Figura 6.20).

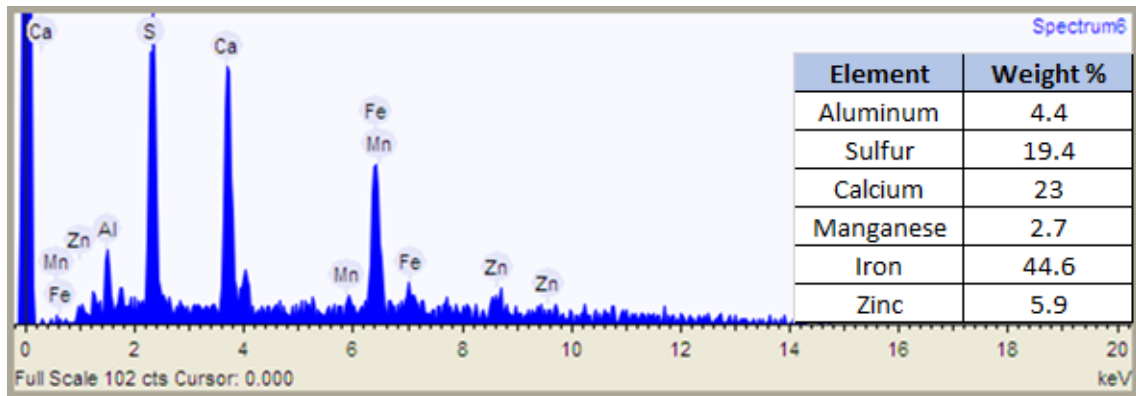


Figura 6.19. Espectro del sedimento analizado del módulo 4

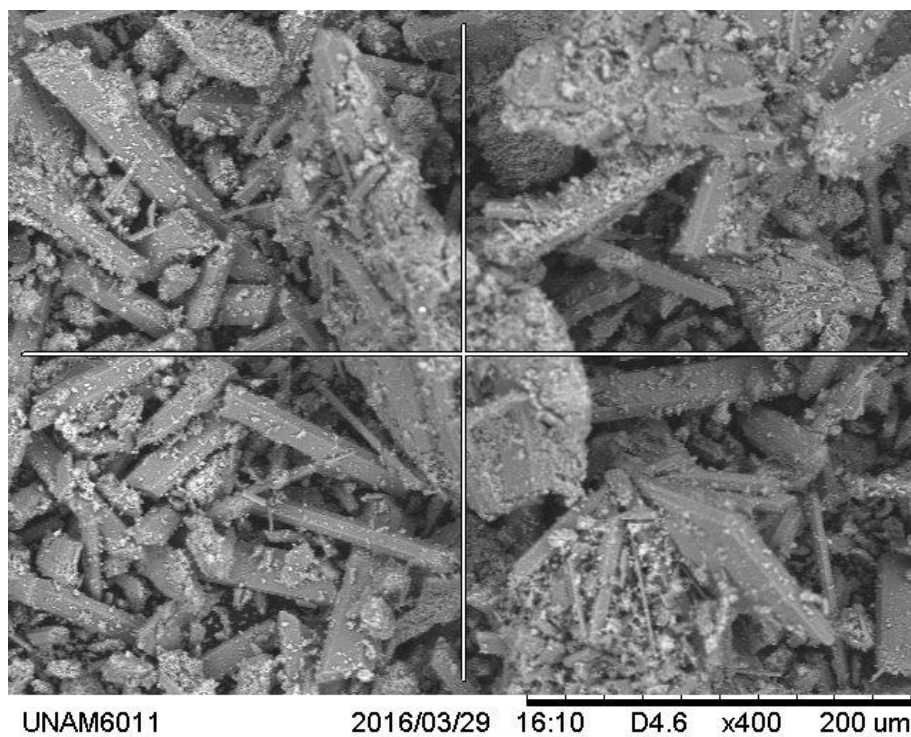


Figura 6.20. Imagen del sedimento del módulo 4, obtenida por microscopía electrónica.

7. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos demuestran que tanto con las rocas obtenidas de la geología propia de la mina como con la roca dada por Cemex se logra un pH superior a 5.7, siendo las pruebas con roca obtenida de la mina las que arrojaron los mejores resultados

Un valor de 6.12 de pH es alcanzado con la combinación de rocas filita y caliza obtenidas de la mina y con un tiempo de residencia de 29 horas, con lo cual logra removerse un 100% de Fe, Al y Cu que se encontraban en el DAM inicial, mientras que para el Cd se removió un 70% y un 24.45% para el Zn.

En la prueba continua se demostró que, a partir del segundo lote, la solución tratada se encuentra apenas por encima de 5.5 de pH, mientras que para el lote 4, el sistema y el tiempo de residencia establecido únicamente son suficiente para elevar el pH hasta 4.68 y una remoción de metales, que en el mejor de los casos es de 77% para el Al.

En las pruebas realizadas con la roca dada por Cemex se observó una menor neutralización del DAM, debido posiblemente a una menor cantidad de CaCO_3 .

De manera general, en las pruebas de un lote, en el primer módulo precipitaron prácticamente en su totalidad el Al y Fe y en gran medida el Cu, mientras que en los módulos subsecuentes hubo remociones de Cd, Zn y Mn.

El recubrimiento de la roca por parte de los sedimentos precipitados resultó ser el mayor inconveniente en el sistema, al disminuir la disolución de la calcita y con ello, la capacidad de neutralización del mismo.

El análisis de sedimentos permitió observar la precipitación de Fe, Al y Cu, así como la posible adsorción y/o coprecipitación del Zn, Cd y Mn, en los hidroxisulfatos de Fe y Al como coquimbita y alunita, respectivamente; así como filosilicatos en fase arcillosa como la clorita y la illita.

Se recomienda seguir con el desarrollo de un modelo piloto de dimensiones acordes a las obras en donde tentativamente podría ser implementado el sistema, con características diseñadas para la manipulación y mantenimiento o limpieza de la roca para mantener en cierta medida su potencial de neutralización.

Si se deseara tener en funcionamiento el sistema en mina una vez que termine operaciones, debería buscarse incrementar el pH para lograr la remoción de metales como el Cd y Zn hasta valores aceptables para descarga de aguas, referidos en la NOM-001-1996 de la Semarnat.

REFERENCIAS

- Alfonso, P., Torró, L., Canet, C., Parcerisa, D., García-Vallès, M., Mata-Perelló, J. M., Mesa, C. (2011). Mineralogía del Yacimiento VMS de Zn-Cu-Pb-Ag-Au de Tizapa, México. *Revista de la sociedad española de mineralogía*, 15, 27-28.
- Bocángel, D., Erzinger, F. (2003). *Propuesta de programa de investigación: Planta de tratamiento Kumurana – La Lava*. Fundación MEDMIN. Lima, Perú.
- Bolzicco, J., Carrera J., Ayora C. (2004). Eficiencia de la barrera permeable reactiva de Aznalcollar (Sevilla; España) como remedio de aguas ácidas de mina. *Revista Latino-Americana de Hidrogeología*, 4, 27-34.
- Cervantes, A. (2014). *Caracterización del drenaje ácido y de las rocas asociadas a una mina para evaluar su posible aplicación en un sistema de tratamiento pasivo*. Facultad de Ingeniería, UNAM. México.
- CONAGUA, 2008. *Determinación de la disponibilidad de agua en el acuífero 1509 Temascaltepec, Estado de México*. Comisión Nacional del Agua. México, D.F.
- Cravotta III, C. A., Trahan, M. (1999). Limestone drains to increase pH and remove dissolved metals from acid mine drainage. *Applied Geochemistry* 14, 581-606.
- Gatica, G. (2015). *Implementación de un sistema de fortificación en obras de desarrollo y rebajes, en Minera Tizapa*. Facultad de Ingeniería, UNAM. México.
- Lee, G, M. Bighamb, J. y Faure, G. (2002). Gunter Faurea Removal of trace metals by coprecipitation with Fe, Al and Mn from natural waters contaminated with acid mine drainage in the Ducktown Mining District, Tennessee. *Applied Geochemistry*, 17, 569 – 581.
- Goslinga, J. A. (2015). *Evaluación de la Capacidad de Tres tipos de Rocas para Neutralizar el Drenaje Ácido Generado en una Mina*. Facultad de Ingeniería, UNAM. México.
- Hé Hernández, J. A. (2015). *Evaluación de la Eficiencia de Neutralización de Drenaje Ácido y Remoción de Metales Pesados, mediante Pruebas de Agitación con Rocas Carbonatadas*. Facultad de Ingeniería, UNAM. México.

- Isidro Ángeles, M. G. (2014). *Determinación de Infiltración en Suelo y Permeabilidad y Fracturamiento en Roca para conocer los Patrones de Ecurrimiento de Agua en la Mina Tizapa*. Facultad de Ingeniería, UNAM. México.
- Kilborn INC. (1999). Review of passive systems for treatment of acid mine drainage. *Mine Environment Neutral Drainage (MEND) Report 3.14.1*.
- Labastida I., Armienta M.A., Castro L. R.H. Aguayo A., Cruz O., Ceniceros. (2012). Treatment of mining acidic leachates with indigenous limestone, Zimapan México. *Journal of Hazardous Materials*, 262, 1187–1195.
- Laurel, A. (2015). *Evaluación de la Neutralización de Drenaje Ácido de Mina con Rocas Carbonatadas en Celdas de Tratamiento*. Facultad de Ingeniería, UNAM. México.
- Johnson, B. D., Halberg, B. K. (2005). Acid mine drainage remediation options: a review. *Science of the Total Environment*, 338, 3 – 14.
- Kalin M, Fyson A, Wheeler WN (2006). The chemistry of conventional and alternative treatment systems for the neutralization of acid mine drainage. *Sci Total Environ* 366, 395-408.
- Lewis, P.W., Rhys, D.A. (2000). Geological setting of the Tizapa volcanogenic massive sulphide deposit, Mexico State, Mexico. *Volcanogenic Massive Sulphide Deposits of Latin America, Geological Association of Canada Special Publication 2*, 87-112.
- López Pamo, E., Aduvire, O., & Baretino, D. (2002). Tratamientos pasivos de drenajes ácidos de mina: estado actual y perspectivas de futuro. *Boletín Geológico y Minero*, 113(1), 3-21.
- Lottermoser, B. G. (2010). *Mine Wastes: Characterization, Treatment and Environmental Impacts*. Springer Verlag. Berlin.
- Minera Tizapa (2013). *Información geológica de Minera Tizapa*. Departamento de Geología.
- Neri Oliva, M. de los Ángeles. (2014). *Medición del volumen de drenaje ácido generado en la mina Tizapa y propuesta de tratamiento para su posterior tratamiento*. Facultad de Ingeniería, UNAM. México.
- Norma Oficial Mexicana. NOM-001-SEMARNAT. *Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales*. Diario Oficial de la Federación el 6 de enero de 1997.

- Nuttall, C. A., & Younger, P. L. (2000). Zinc removal from hard, circum-neutral mine waters using a novel closed-bed limestone reactor. *Water Research*, 34 (4), 1262-1268.
- Postma, D. Appelo, C. A. J. (2005). *Geochemistry, groundwater and pollution*. Segunda edición. Balkema Publishers. Amsterdam.
- 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*, 22, 109–127.
- Romero, F. M., Nuñez L., Gutiérrez, M. E., Armienta, M. A., Cenicerros-Gómez, A. E. (2011). Evaluation of the Potential of Indigenous Calcareous Shale for Neutralization and Removal of Arsenic and Heavy Metals from Acid Mine Drainage in the Taxco Mining Area, Mexico. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 60,191–203.
- Santomartino S., y Webb, J. (2007). Estimating the longevity of limestone drains in treating acid mine drainage containing high concentrations of iron. *Applied Geochemistry*, 22, 2344 -2361.
- Servicio Geológico Mexicano. (2014). *Panorama Minero del Estado de México*. México. Servicio Geológico Mexicano.
- Sheoran, A.S. y Sheoran, V., 2006. "Heavy metal removal mechanism of acid mine drainage in wetlands: A critical review". *Minerals Engineering*, 19, 105-116.
- Younger, Paul L., Banwart, S.A., Hedin, Robert S. (2002). *Mine Water - Hydrology, Pollution, Remediation*. Springer. United Kingdom.
- Zachara, J. M., Kittrick, J. B. y Harsh, J. B. (1988). The mechanism of Zn²⁺ adsorption on calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52, 2281 – 2291.
- Ziemkiewicz, P. F., Skousen, J. G., Brant, D. L., Sterner, P. L., & Lovett, R. J. (1997). Acid Mine Drainage Treatment with Aromred Limestone in Open Limestone Channels. *Journal of Environmental Quality* 26, 1017-1024.