



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA

DIVISIÓN DE INGENIERÍA EN CIENCIAS DE LA TIERRA

“EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD DE TRES TIPOS DE ROCAS PARA
NEUTRALIZAR EL DRENAJE ÁCIDO GENERADO EN UNA MINA”

TESIS PROFESIONAL PARA

OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO DE MINAS Y METALURGIA

PRESENTA:

JUAN ANTONIO GOSLINGA ARENAS

DIRECTOR DE TESIS:

M. I. JOSÉ ENRIQUE SANTOS JALLATH

MÉXICO, D.F., 2015



Agradecimientos

Este trabajo se realizó gracias al apoyo del proyecto PAPIIT IN114113 “Control de Drenaje Ácido en Minas Subterráneas mediante un Sistema de Tratamiento Pasivo In Situ”.

A Minera Tizapa, S.A. de C.V. perteneciente al Grupo Peñoles, por todas las facilidades y apoyo que nos brindaron para hacer posible este trabajo.

Al M.I. José E. Santos Jallath, por invitarme a formar parte de este proyecto, orientarme y ayudarme en cada paso de la elaboración de esta tesis.

A los sinodales de este trabajo, que se tomaron su tiempo para revisar este trabajo y hacer aportaciones para corregirlo y mejorarlo. La M.I. Ana Alejandrina Castro Rodríguez, la Ing. Guadalupe Contreras Ordáz, el Dr. Francisco Martín Romero y el Ing. Carl A. Servin Jungdorf.

A los laboratorios de la Facultad de Ingeniería y del Instituto de Geología; y en general a la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) por haberme otorgado una excelente casa de estudios durante todos estos años.

ÍNDICE

Agradecimientos	2
Resumen.....	7
Abstract	7
1. Introducción	8
2. Sitio de Estudio.....	11
2.1 Ubicación de la mina Tizapa	11
2.2 Características del entorno	12
2.3 Geohidrología de la zona.....	12
2.4 Geología	14
2.5 Características de la operación	16
3. Marco Teórico	17
3.1. Proceso de formación del drenaje ácido.....	17
3.2. Proceso de neutralización	20
3.2.1. Silicatos.....	20
3.2.2. Carbonatos	20
3.2.3. Cationes intercambiables	21
3.2.4. Velocidades de reacción.....	21
3.3. Mecanismos de remoción	22
3.3.1. Remoción de Fe	23
3.3.2. Remoción de Al^{+3}	24
3.3.3. Remoción de Manganeseo.....	25
3.3.4. Remoción del Zn.....	26
3.3.5. Procesos de eliminación de otros contaminantes	28
3.4. Investigación a nivel laboratorio sobre tratamiento de DAM.....	30
4. Antecedentes	32
4.1. Caracterización DAM.....	32
4.2. Caracterización rocas	33
4.3. Evaluación del Potencial de Neutralización de las rocas (PN).....	35
5. Metodología	37
5.1. Preparación de la roca.....	38

5.2.	Primera etapa: Evaluación de los parámetros granulometría, tiempo de agitación y relación sólido/líquido.	40
5.3.	Segunda etapa: Determinación del tiempo mínimo para la neutralización	41
5.4.	Tercera etapa: Pruebas de neutralización en dos pasos.....	43
5.4.1.	Prueba preliminar.....	44
5.4.2.	Prueba de tratamiento con DA-6A.....	45
5.4.3.	Prueba de tratamiento con DA-Pileta	46
6.	Resultados y discusión	48
6.1.	Primera etapa: Evaluación de los parámetros granulometría, tiempo de agitación y relación sólido/líquido	48
6.2.	Segunda etapa: Determinación del tiempo mínimo para la neutralización	52
6.3.	Tercera etapa: Pruebas de neutralización en dos pasos.....	64
6.3.1.	Prueba preliminar.....	64
6.3.2.	Prueba de tratamiento con DA-6A.....	65
6.3.3.	Prueba de tratamiento con DA-Pileta	68
7.	Conclusiones y recomendaciones	73
	Referencias.....	75

Lista de figuras

Figura 2.1. Plano de localización. Servicios Administrativos Peñoles, S.A. de C.V. (2011)	11
Figura 2.2. Imagen del contorno del acuífero Temascaltepec, con valores de profundidad (líneas verdes) y elevación del nivel freático (líneas naranjas), (CONAGUA, 2008; Isidro, 2014)	13
Figura 2.3. Mapa geológico de Tizapa. Departamento de Geología Unidad Minera Tizapa (Minera Tizapa, 2013)	15
Figura 4.1. Potencial de neutralización de cada roca según la NOM-141-SEMARNAT2003 en su prueba modificada Balance-Ácido-Base (Cervantes, 2014)	36
Figura 5.1. Potenciómetro y Conductímetro.....	37
Figura 5.2. Preparación de los matraces (colocación de mezcla de muestra de roca y DAM en el agitador)	38
Figura 5.3 Trituración de la roca	39
Figura 5.4. Cuarteo y homogeneización de la roca	39
Figura 5.5 Centrifugador y bomba de vacío con filtro acoplado	43
Figura 6.1. Resultados con tamaño de roca -4+6#.....	49
Figura 6.2. Resultados con tamaño de roca -6+8#.....	50
Figura 6.3. Resultados con tamaño de roca -8+10#.....	51
Figura 6.4. Cambio de pH y CE en pruebas con relación sólido-líquido 1:20.....	54
Figura 6.5. Cambio de pH en agitaciones (1:20, -4+6# y DA-Pileta).....	55
Figura 6.6. Cambio de pH y CE en pruebas con relación sólido-líquido 1:10.....	57
Figura 6.7. Cambio de pH en agitaciones (1:10, -4+6# y DA-Pileta).....	58
Figura 6.8. Cambio de pH y CE en pruebas con relación sólido-líquido 1:5.....	60
Figura 6.9. Cambio de pH en agitaciones (1:5, -4+6# y DA-Pileta).....	61

Lista de tablas

Tabla 3.1. Posibles métodos para eliminar contaminantes en solución (Younger <i>et al.</i> , 2002)	29
Tabla 4.1. Resultados de pH y conductividad eléctrica de las muestras de DAM.....	32
Tabla 4.2. Iones mayores contenidos en las muestras de DAM	33
Tabla 4.3. Elementos traza contenidos en las muestras de DAM	33
Tabla 4.4. Fases presentes en las rocas por difracción de rayos X.....	34
Tabla 4.5. Elementos traza en las rocas por fluorescencia de rayos X.....	35
Tabla 4.6. Elementos mayores en las rocas por fluorescencia de rayos X.....	35
Tabla 6.1. Resultados lote relación sólido-líquido 1:20	53
Tabla 6.2. pH, CE y concentración de elementos traza en las soluciones después de la neutralización.....	55
Tabla 6.3. Concentración de iones mayores en las soluciones después de la neutralización	56
Tabla 6.4. Resultados lote relación sólido-líquido 1:10	57
Tabla 6.5. pH, CE y concentración de elementos traza en las soluciones después de la neutralización.....	59
Tabla 6.6. Concentración de iones mayores en las soluciones después de la neutralización	59
Tabla 6.7. Resultados lote relación sólido-líquido 1:5	60
Tabla 6.8. pH, CE y concentración de elementos traza en las soluciones después de la neutralización.....	62
Tabla 6.9. Concentración de iones mayores en las soluciones después de la neutralización	62
Tabla 6.10. Cambio de pH en prueba preliminar	64
Tabla 6.11. Resultados primera agitación prueba de tratamiento con DA-6A	65
Tabla 6.12. Concentración de iones mayores posterior a la primera agitación con DA-6A.....	66
Tabla 6.13. Concentración de elementos traza posterior a la primera agitación con DA-6A.....	66
Tabla 6.14. Resultados segunda agitación prueba de tratamiento con DA-6A	67
Tabla 6.15. Concentración de iones mayores posterior a la segunda agitación con DA-6A.....	68
Tabla 6.16. Concentración de elementos traza posterior a la segunda agitación con DA-6A.....	68
Tabla 6.17. Resultados primera agitación prueba de tratamiento con DA-Pileta	69
Tabla 6.18. Concentración de iones mayores posterior a la primera agitación con DA-Pileta.....	70
Tabla 6.19. Concentración de elementos traza posterior a la primera agitación con DA-Pileta	70
Tabla 6.20. Resultados segunda agitación prueba de tratamiento con DA-Pileta.....	71
Tabla 6.21. Concentración de iones mayores posterior a la segunda agitación con DA-Pileta	72
Tabla 6.22. Concentración de elementos traza posterior a la segunda agitación con DA-Pileta	72

Resumen

El drenaje ácido de mina (DAM) se forma a partir de la oxidación de los minerales de sulfuro (Lottermoser, 2010; Akcil y Koldas, 2006). Actualmente existen dos formas de controlar el DAM, los tratamientos activos y los tratamientos pasivos. En este trabajo se analizó la capacidad de tres tipos de rocas (filitas gráficas, esquistos de sericita/clorita y metacaliza) asociadas al yacimiento de la mina estudiada, para neutralizar el DAM generado en la misma, y así determinar la viabilidad de su uso en un sistema de tratamiento pasivo. Se realizaron tres etapas de pruebas de agitación en lotes, los cuales se prepararon variando parámetros, como las relaciones sólido-líquido (roca-DAM), las granulometrías de las muestras de roca y diferentes tiempos de agitación; así como la agitación de una misma muestra de DAM con un sólo tipo de roca o varios tipos de rocas. Posterior a las agitaciones, se analizó la calidad de las soluciones determinando el pH y conductividad eléctrica (CE), así como la eliminación de metales pesados y metaloides contenidos en el DAM. Se determinó que las filitas y la metacaliza son capaces de neutralizar el DAM y eliminar el 100% del Fe, Cu y Al de la solución, ya que estos precipitaron a valores de pH entre 4.4 y 4.97. Por otro lado, sólo la metacaliza es capaz de eliminar el Zn, Cd y Mn, ya que únicamente es posible alcanzar valores de pH superiores a 8 con ella; el metal más difícil de eliminar fue el Mn, el cual presentó una eliminación del 97% cuando el pH alcanzó valores de 8.39.

Abstract

Acid Mine Drainage (AMD) is generated from the sulphide mineral oxidation (Lottermoser, 2010; Akcil and Kodas, 2006). There are currently two ways to control AMD, the passive and the active treatments. In this work, the neutralization capacity of three different rocks (graphitic phyllite, sericite/chlorite schist and limestone) associated to the studied AMD generator ore deposit, was evaluated, with the purpose of determining the feasibility to use them on a passive treatment system. Three stages of batch stirring tests were carried out, different parameters were used, such as, different solid-liquid ratios (rock-AMD), different particle size of the rocks and different stirring times; as well as stirring one same sample of AMD just with one type of rock or with multiple types of rocks. After finishing the stirring tests, quality of the final solutions was analyzed by determining pH, electrical conductivity, as well as heavy metals and metalloids removal rates. It was determined that the phyllite and limestone can neutralize the AMD and remove 100% of Fe, Cu and Al, as these ones precipitated from solution at a pH range of 4.4 to 4.97. On the other hand, limestone was the only capable to remove Zn, Cd and Mn, as it was only possible to achieve pH values above 8 with this rock; the hardest metal to remove was the Mn, which was only possible to remove up to 97% of it at a pH value of 8.39.

1. Introducción

El presente trabajo forma parte del proyecto PAPIIT IN114113 “Control de Drenaje Ácido en Minas Subterráneas mediante un Sistema de Tratamiento Pasivo In Situ”, el cual surgió por el interés particular en la problemática que representa a nivel mundial el Drenaje Ácido de Mina (DAM), siendo este uno de los impactos ambientales más comunes en la explotación minera de minerales metálicos sulfurosos, cuya presencia es alta en México. Para realizar el proyecto, se tomó como caso de estudio a la Mina Tizapa del Grupo Peñoles, la cual, debido a las características mineralógicas de su yacimiento, constituido por sulfuros masivos mayoritariamente pirita (principal generador de Drenaje Ácido de Mina), ha manifestado generación de DAM en obras antiguas cercanas a la superficie.

Actualmente, la mina Tizapa controla el DAM generado mediante un tratamiento activo, es decir, lo canaliza y envía a una planta de tratamiento donde es mezclado con una solución de Na_2CO_3 para lograr la neutralización del mismo. Los tratamientos activos consumen energía, utilizan reactivos, y además requieren una supervisión constante, lo cual los convierte en opciones poco viables cuando se piensa en el eventual cierre de la operación minera, lo cual trae consigo implementar acciones que corrijan definitivamente la generación de DAM. Por otro lado, los tratamientos pasivos utilizan materiales naturales, que generalmente puedan ser encontrados en la misma área donde se instalará el tratamiento, no requieren supervisión constante y no consumen energía, lo que reduce los costos de operación de manera muy significativa (Younger *et al.*, 2002; Lottermoser, 2010; Johnson y Hallberg, 2005).

Tal como se mencionó, el tratamiento pasivo utiliza materiales naturales, de preferencia disponibles en la zona donde será instalado dicho tratamiento. Partiendo de esto, se pretende utilizar rocas que se encuentran en la zona, tanto dentro de la mina como lo son las rocas que encajonan al cuerpo mineral en explotación, como en afloramientos exteriores.

Con base en lo anterior, el presente trabajo partió de los resultados de dos trabajos previos. Cervantes (2014), identificó, caracterizó y realizó pruebas de Potencial de Neutralización, basadas en la NOM-141-SEMARNAT-2003 (SEMARNAT, 2004) a tres rocas (filita gráfica, esquisto de sericita/clorita y metacaliza) de la zona con posibilidad de neutralizar el DAM; además de también caracterizar muestras de DAM del sitio en estudio. Por otro lado, Neri (2014) identificó los puntos de generación de DAM en el sitio de estudio y cuantificó el volumen de generación del mismo.

El presente trabajo muestra las primeras tres etapas de pruebas realizadas en medios dinámicos, cada una con sus respectivos objetivos que serán explicados más adelante. Cada etapa, aunque con objetivos y parámetros particulares de realización, se basó en agitaciones orbitales de matraces Erlenmeyer que contenían mezclas con distintas relaciones sólido-líquido de muestras de DAM y muestras de las rocas preparadas a diferentes granulometrías.

Hipótesis

Con base en los resultados de pruebas de Potencial de Neutralización (PN), será posible neutralizar el DAM. La metacaliza tendrá la mejor capacidad de neutralización, seguida por la filita grafitica. El esquisto mostrará, como lo indicaron las pruebas, cierta capacidad para neutralizar el DAM, debido a su mineralogía.

Objetivo

Evaluar, mediante pruebas de agitación por lotes a nivel laboratorio, la capacidad que tienen las rocas identificadas en la zona minera de neutralizar y remover metales pesados contenidos en el drenaje ácido de mina.

Justificación

Las pruebas de laboratorio constituyen el primer paso en el desarrollo de procesos a nivel industrial, no siendo la excepción cualquier proceso instalado en una mina. Por esa razón, para poder elaborar un sistema pasivo para el control del DAM, es necesario primero llevar a cabo pruebas a nivel laboratorio, escalando estas hasta llegar a las pruebas piloto, para finalmente lograr la implementación del sistema a nivel de campo.

Dentro de las pruebas a nivel laboratorio, primero es necesario comprobar que efectivamente las rocas analizadas en el trabajo previo (Cervantes, 2014) tengan la capacidad de neutralizar la acidez y eliminar los metales tóxicos contenidos en el DAM.

Para analizar la capacidad de neutralización de las rocas, aunque los tratamientos pasivos implican medios estáticos, las pruebas de laboratorio se inician en medios dinámicos, ya que estos favorecen las reacciones entre las rocas y el DAM, por lo que en caso de que las

pruebas dinámicas presentaran resultados negativos, sería inútil insistir con pruebas estáticas.

Además, durante dichas pruebas se inicia la evaluación de parámetros como granulometría de la roca, tiempo de residencia, proporción entre la roca y el DAM (relación sólido-líquido); los cuales son de suma importancia para la implementación de un sistema de tratamiento pasivo. La evaluación de dichos parámetros, ayudan a definir los que serán utilizados en las pruebas posteriores y de mayor escala.

2. Sitio de Estudio

2.1 Ubicación de la mina Tizapa

La mina de Tizapa se encuentra al sur-poniente del Estado de México, a 67 km al SW de la ciudad de Toluca de Lerdo y a 4 km al SE de San Juan Zacazonapan.

Su localización geográfica está delimitada por las coordenadas $100^{\circ} 10'$ y $100^{\circ} 15'$ en longitud oeste y $19^{\circ} 00'$ y $19^{\circ} 05'$ en latitud norte. La altitud promedio es de 1360 m y el socavón Zacazonapan se encuentra a una altitud de 1225 m.

Para llegar a Tizapa desde la Ciudad de México, existen dos rutas. La primera consiste en tomar la autopista 15D con dirección a Toluca, próximo a llegar a Toluca tomar el Libramiento de Toluca en dirección a Valle de Bravo, al pasar Valle de Bravo continuar por la carretera en dirección a Temascaltepec y antes de llegar tomar la desviación a Zacazonapan, una vez que se llega a Zacazonapan se da vuelta a la izquierda donde se encuentra la gasolinera, y a 6 km de ese punto se encuentra la Unidad Tizapa (Figura 2.1). La segunda consiste en tomar la autopista 15D con dirección a Toluca, al arribar a la ciudad de Toluca tomar la carretera 134 con dirección a Temascaltepec y antes de llegar tomar la desviación a Zacazonapan y seguir las instrucciones explicadas con anterioridad.

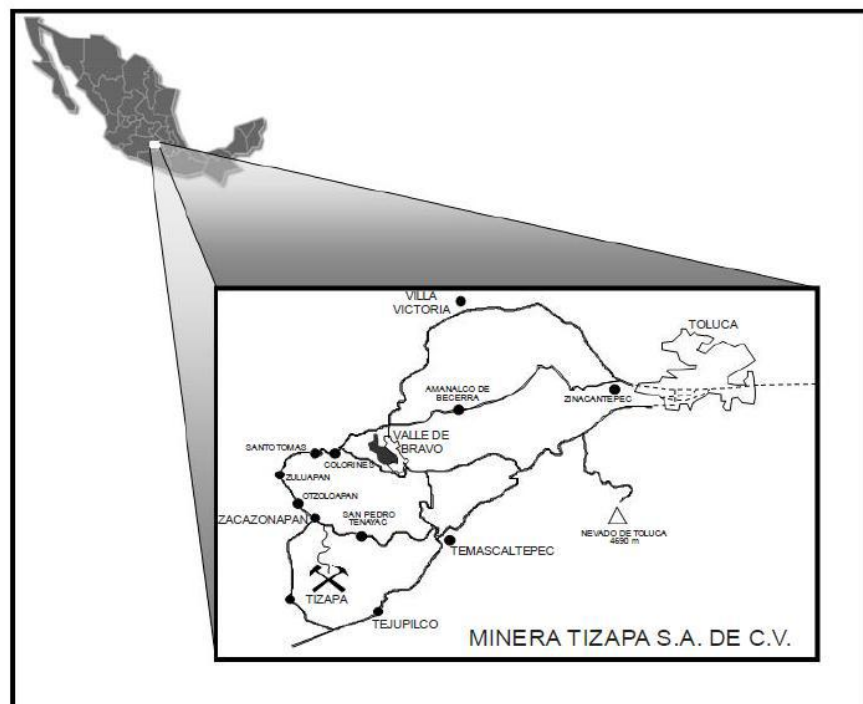


Figura 2.1. Plano de localización. Servicios Administrativos Peñoles, S.A. de C.V. (2011)

2.2 Características del entorno

El municipio de Zacazonapan, donde se ubica la Unidad Minera Tizapa, pertenece a la provincia fisiográfica de la Sierra Madre del Sur y a la sub-provincia Depresión del Balsas; como ejemplos notables de orografía se tienen los cerros de La Pila, Sombrero, Pelón, entre otros. Además, al norte del municipio se localizan elevaciones importantes como El Xomil, Peña Colorada, Peñas del Fraile y parte de la cuesta (SAP, 2011).

El clima predominante es el cálido, sub-húmedo con humedad moderada. La temperatura media anual es de 23°C, la máxima anual de 31°C y la mínima anual de 15°C. La precipitación es de 1,800 mm/año, presentándose vientos en mayo y esporádicamente en agosto y septiembre. La evaporación potencial es del orden de 900 mm/año (SAP, 2011).

Consultando seis estaciones meteorológicas del Servicio Meteorológico Nacional (SMN), consideradas las más cercanas a la mina de Tizapa, se presenta la información de la estación San Pedro Tenayac, que de 1981 al 2010, registró en promedio una temperatura máxima anual de 24.7 °C, una mínima de 7.6 °C y una temperatura promedio de 16.2 °C. También registró una precipitación de 958 mm/año y una evaporación total normal de 1729 mm/año (Isidro, 2014).

2.3 Geohidrología de la zona

Con base en información de la Comisión Nacional de Agua (CONAGUA, 2008), Minera Tizapa se encuentra ubicada en el acuífero Temascaltepec, hacia la parte norte (Figura 2.2), el cual se localiza en la región hidrológica N° 18 Río Balsas. Esta zona pertenece a la subregión Alto Balsas y está ubicado en la cuenca del Río Cutzamala.

Las coordenadas geográficas en las que se ubica el acuífero son 18° 49' 58.9" a 19° 08' 37" de latitud norte y 99°51' 17.9" a 100° 36' 46.2" de longitud oeste. Su principal corriente superficial es el río Temascaltepec, el cual aguas abajo recibe agua del arroyo Los Sabinos; se origina a partir de la unión de dos ríos: el Verde y el Vado. Su recorrido inicia desde el Nevado de Toluca hasta al nor-noroeste del municipio de Tejupilco, Estado de México.

Se ha clasificado este acuífero como de tipo libre, encajonado en diferentes litologías, cada una con un valor de permeabilidad diferente, por lo que CONAGUA (2008) las divide en tres unidades hidrogeológicas:

- **Unidad 1. Materiales de permeabilidad alta que constituyen zonas de recarga.** En esta unidad se agrupan derrames volcánicos compuestos de basaltos y depósitos aluviales. Son materiales constituidos por materiales granulares y rocas fracturadas.
- **Unidad 2. Materiales de permeabilidad media que constituyen zonas de recarga.** Principalmente ocasionada por fracturamiento. Está conformada por rocas ígneas extrusivas de composición intermedia.
- **Unidad 3. Materiales de permeabilidad baja que constituyen zonas de barrera.** En ella se agrupan las rocas metamórficas, en las que el fracturamiento es escaso y discontinuo. La permeabilidad puede ser de baja a prácticamente nula. Son rocas que sólo presentan escurrimiento en superficie, y en el subsuelo representan barreras impermeables.

De manera general, los niveles piezométricos de menor profundidad se localizan en pozos y norias ubicados hacia el sureste del acuífero, en la comunidad de Luvianos, con valores que varían entre 1 y 2 m de profundidad. Al sur del municipio de Temascaltepec, en San Simón de Guerrero se localizan varias norias con una profundidad mayor a 10 m (líneas verdes Figura 2.2) (Isidro, 2014).

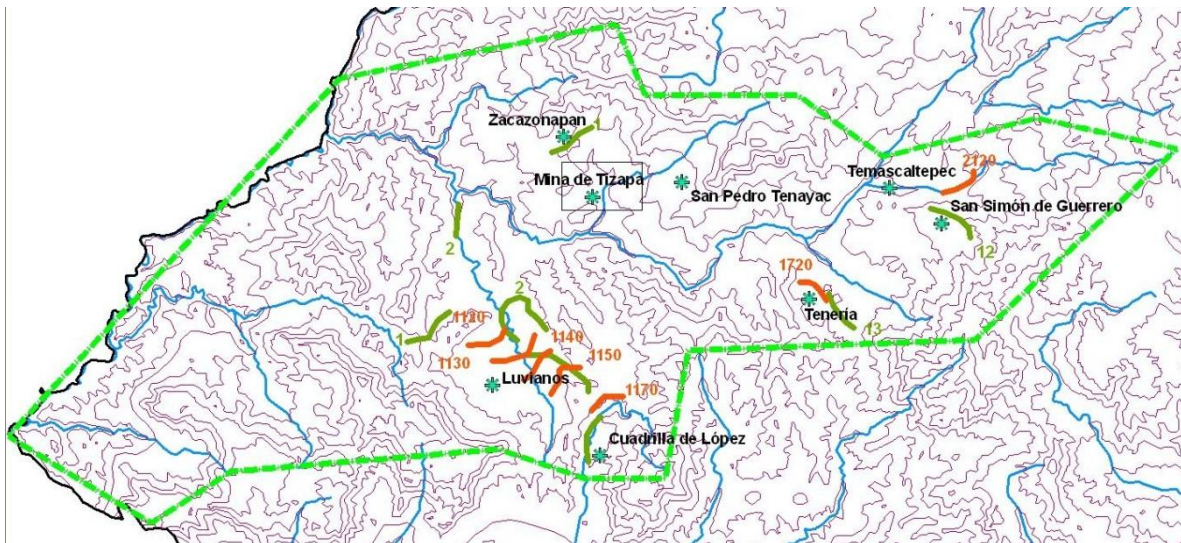


Figura 2.2. Imagen del contorno del acuífero Temascaltepec, con valores de profundidad (líneas verdes) y elevación del nivel freático (líneas naranjas), (CONAGUA, 2008; Isidro, 2014)

La unidad hidrogeológica en la que se encuentra la mina corresponde a la unidad 3 y por los estudios realizados en un trabajo previo de este mismo proyecto (Isidro, 2014), se pudo constatar que el acuífero se encuentra alojado en rocas metamórficas que aparentemente presentan valores de permeabilidad bajos. Esto no sucede en toda el área, ya que en la mina se presenta un alto grado de fracturamiento en todas direcciones, considerando dos como preferenciales, al NE y al NW. Por este motivo, no fungen como una zona de barrera, sino como una zona en la que el agua está transitando.

A partir de las líneas equipotenciales, las elevaciones del nivel estático en la zona central del acuífero van de 1110 a 1200 msnm. En la zona de Zacazonapan la elevación es de 1350 msnm. Hacia el este del acuífero, en el municipio de San Simón es de 2120 msnm. De forma general, desde la parte central del municipio de Temascaltepec, hacia el sureste, en Luvianos, el acuífero presenta un comportamiento en forma escalonada con elevaciones que va entre los 1120 msnm hasta los 1170 msnm.

No se tiene información específica para describir cómo es la evolución del nivel estático, pero si se comparan los valores de extracción con los de recarga, se puede observar que los niveles de agua subterránea son estables.

2.4 Geología

La base de la secuencia estratigráfica de la zona de estudio corresponde a las rocas metamórficas del Jurásico, constituidas por esquistos, gneises y filitas gráficas (Figura 2.3). Sobre las rocas metamórficas del Jurásico yacen rocas del Cretácico constituidas por rocas con cierto grado de metamorfismo. Derrames basálticos (QhOb) y brechas basálticas (QhObvb), conforman la mesa de Tizapa. Estos derrames rellenaron una antigua depresión formada en el metamórfico, alineada oeste-este; su mejor expresión como afloramiento se tiene en los cortes acantilados de hasta 70 metros en ambos márgenes del arroyo El Ahogado, se han logrado identificar dos coladas separadas por una brecha volcánica (Minera Tizapa, 2013; Cervantes 2014).

Minera Tizapa forma parte de un grupo de yacimientos de sulfuros masivos polimetálicos en forma de cuerpos lenticulares de origen vulcanogénico. La mineralización consiste en pirita de grano fino (78%) con bandas y disseminaciones de esfalerita (12%), galena (2.1%), arsenopirita y calcopirita. Los cuerpos mineralizados se encuentran con echados de 30 a 40 grados y en algunos sitios, por fallamiento, se presentan en posición horizontal o vertical. Es importante destacar el hecho de que el sulfuro de mayor abundancia sea la

pirita, ya que como se explicará más adelante, este mineral es el principal generador de drenaje ácido (SAP, 2011).

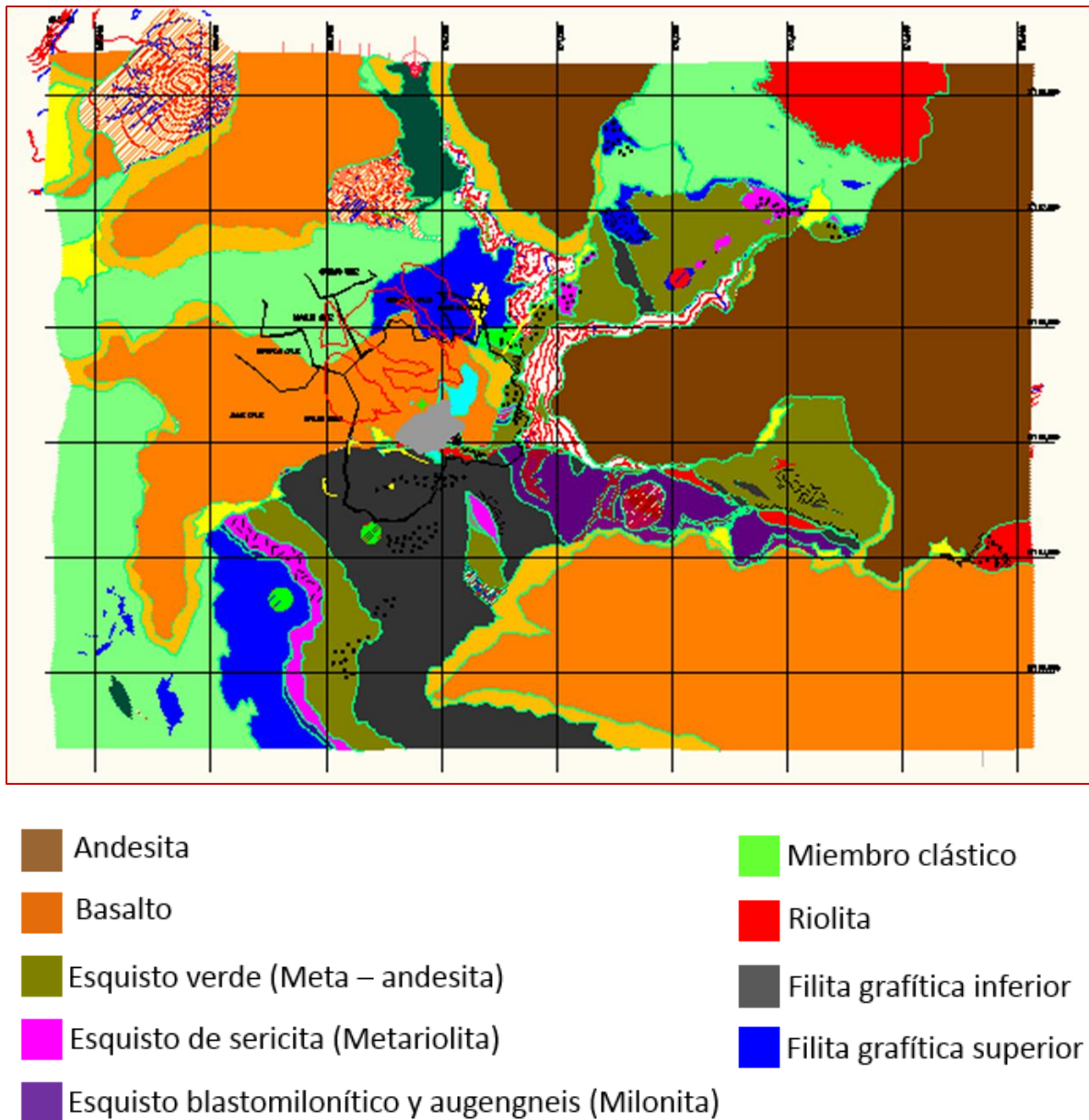


Figura 2.3. Mapa geológico de Tizapa. Departamento de Geología Unidad Minera Tizapa (Minera Tizapa, 2013)

La longitud promedio del sulfuro masivo se extiende dentro de un área de aproximadamente 1200 m, de este a oeste y aproximadamente 1000 m de norte a sur y tiene un espesor promedio que va desde unos centímetros hasta 25 m, sus longitudes son

variables debido al comportamiento lenticular de los cuerpos, la densidad del sulfuro masivo es en promedio 4.16 g/cm^3 y la roca encajonante al alto es filita grafitica de 2.66 g/cm^3 de densidad. Al bajo se tiene una tenue capa de esquistos de sericita deleznable al tacto y un gran paquete de esquistos de clorita, con densidad de 3.2 g/cm^3 (SAP, 2011).

2.5 Características de la operación

Minera Tizapa es una operación subterránea que para su funcionamiento cuenta con dos rampas (Sur y Gemela), las cuales sirven como acceso y transporte de material, personal, maquinaria, servicios y mineral. Estas obras tienen dimensiones de $6 \times 4 \text{ m}$, ancho por alto respectivamente y están desarrolladas en esquisto de clorita y en algunas zonas se presentan intercalaciones de esquistos de sericita, diques riolíticos o andesíticos; todo esto en el bajo del mineral.

Para la extracción del mineral utilizan dos métodos de explotación dependiendo la potencia del cuerpo mineral (ancho). En los lugares donde la potencia es menor a 8 metros se utiliza el método de corte y relleno con recargado en el alto. Por otro lado, los lugares donde la potencia del cuerpo mineral es mayor a 8 metros, se utiliza el método de salones y pilares con relleno, esto quiere decir que no se aceptan claros mayores a 8 m. Una vez tumbado el mineral, este es transportado con camiones al exterior de la mina a través de las rampas.

3. Marco Teórico

El drenaje ácido se forma a partir de la oxidación de los minerales de sulfuro, dichos minerales es frecuente encontrarlos como constituyentes mayoritarios de las rocas en yacimientos de minerales metálicos (Cu, Pb, Zn, Au, Ni, U, Fe), de fosfatos, mantos de carbón, de esquistos bituminosos y arenas minerales (Lottermoser, 2010; Akcil y Koldas, 2006).

La explotación de minerales metálicos donde la composición de la roca es mayoritariamente de sulfuros, deja expuestos estos a un entorno oxigenado constituido por el aire y agua del medio ambiente. Estos sulfuros se oxidarán produciendo un agua ácida cargada de sulfatos, metales pesados y metaloides en solución (Johnson y Hallberg, 2005). Esta agua ácida, cuando es generada en una operación minera, es llamada drenaje ácido de mina (DAM).

3.1. Proceso de formación del drenaje ácido

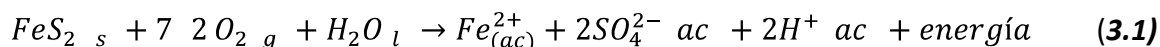
El mineral pirita (FeS_2), es el más abundante de los sulfuros (Johnson y Hallberg, 2005; Akcil y Koldas, 2006; Lottermoser, 2010), lo que genera que sea el principal sulfuro asociado a los depósitos de minerales metálicos y de carbón, y por ende el mayor generador del drenaje ácido de mina (DAM).

Derivado de lo anterior, la oxidación de la pirita ha sido estudiada exhaustivamente (Sengupta, 1993; U.S. EPA, 1994; Maree y du Plessis, 1994; MEND, 1996; Environment Australia, 1997; Evangelou, 1998; López *et al.*, 2002; Kalin *et al.*, 2006; Lottermoser, 2010;), y el proceso de formación del drenaje ácido suele ser explicado a través de las reacciones de oxidación de la misma, de tal forma que a continuación se presenta el proceso de formación del drenaje ácido a partir de la pirita.

La oxidación de la pirita puede ocurrir en presencia de microorganismos, llamada oxidación biótica; o sin presencia de microorganismos, llamada oxidación abiótica o inorgánica. Así mismo, la oxidación biótica y abiótica puede ser causada sólo por oxígeno, llamada oxidación directa; o por oxígeno y hierro, llamada oxidación indirecta. El hierro, tanto en su estado divalente como trivalente, tiene un rol central en la oxidación indirecta de la pirita. Los mecanismos de oxidación de la pirita pueden ser resumidos de la siguiente manera (Lottermoser, 2010):

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

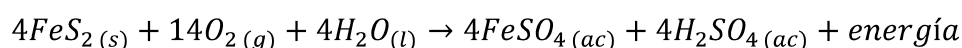
En los procesos de oxidación directa abiótica y biótica (mecanismos 1 y 2), el oxígeno oxida directamente a la pirita:



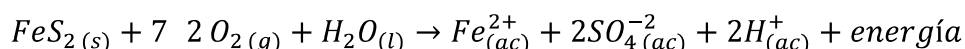
Sin embargo, generalmente se acepta que la oxidación de la pirita es realizada por procesos de oxidación indirecta (mecanismos 3 y 4). La oxidación indirecta de la pirita involucra la oxidación química de la pirita por oxígeno y hierro férrico (Fe^{3+}), la cual ocurre en tres pasos interconectados.

A continuación se presenta la secuencia generalmente aceptada de las reacciones que suceden en la oxidación indirecta de la pirita:

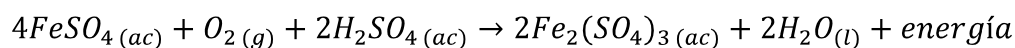
Primer paso, oxidación de la pirita por el oxígeno



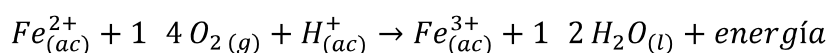
O, (3.2)



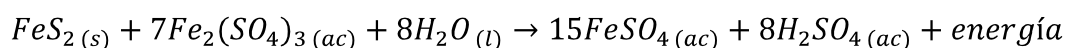
Segundo paso, oxidación del hierro ferroso a hierro férrico



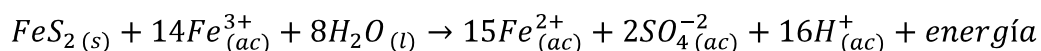
O, (3.3)



Tercer paso, oxidación de la pirita por el hierro férrico



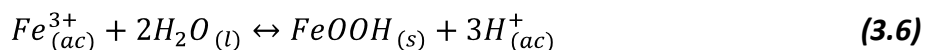
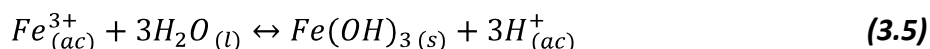
O, (3.4)



En el paso inicial (ecuación 3.2), la pirita es oxidada por el oxígeno produciendo hierro ferroso (Fe^{2+}) e iones de sulfato e hidrógeno, estos últimos generando la acidez de la solución a menos que se originen otras reacciones que neutralicen los iones de hidrógeno.

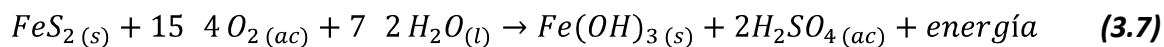
El segundo paso (ecuación 3.3) representa la oxidación del hierro ferroso (Fe^{2+}) a hierro férrico (Fe^{3+}) por el oxígeno y ocurre a un pH bajo. En el tercer paso (ecuación 3.4) la pirita es oxidada con la ayuda del Fe^{3+} generado en la reacción 3.3, esta oxidación de la pirita a su vez genera más Fe^{2+} , el cual puede ser oxidado a Fe^{3+} por el oxígeno a través de la reacción 3.3; produciéndose de esta manera un ciclo continuo entre las reacciones 3.3 y 3.4.

Sin embargo, la abundancia del ion Fe^{3+} está determinada por el pH de la solución, ya que este tiene una solubilidad muy baja en soluciones neutras o alcalinas. Esto significa que la oxidación de la pirita por el ion Fe^{3+} en soluciones neutras o alcalinas es lenta e insignificante. La concentración del Fe^{3+} disuelto disminuye con el aumento del pH, al estar la solubilidad del Fe^{3+} limitada por la precipitación de hidróxidos férricos ($Fe(OH)_3$) y oxihidróxidos ($FeOOH$). En resumen, si el pH se eleva a más de aproximadamente tres, debido a una neutralización parcial realizada, por ejemplo, por carbonatos, entonces las siguientes reacciones de hidrólisis (hidro = agua y lisis = ruptura, una hidrólisis indica que el ión es capaz de reaccionar a un determinado pH en una solución acuosa) ocurrirían:



La precipitación del Fe^{3+} disuelto (ecuaciones 3.5 y 3.6) provee una significativa acidez a la solución por la liberación de iones hidrógeno. Por lo tanto, estas reacciones (3.5 y 3.6) disminuyen el pH permitiendo a más Fe^{3+} permanecer en la solución el cual oxida la pirita como se explicó en la reacción 3.4, causando mayor reducción de pH.

La oxidación indirecta de la pirita (ecuaciones 3.2, 3.3, 3.4, 3.5 y 3.6) puede ser resumida en la siguiente reacción:



La velocidad en la que la pirita se oxida depende de sus propiedades mineralógicas, así como de factores externos químicos, físicos y biológicos. Las propiedades mineralógicas son principalmente el tamaño de partícula, porosidad, área de superficie, cristalografía y elementos traza contenidos en la pirita. Factores externos son la presencia de otros

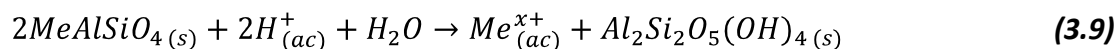
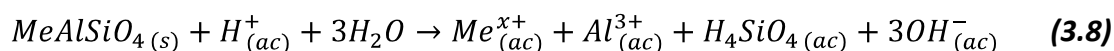
sulfuros, la presencia o ausencia de microorganismos, la concentración de oxígeno y dióxido de carbono, temperatura, pH y la relación Fe^{2+}/Fe^{3+} en la solución.

3.2. Proceso de neutralización

La neutralización del DAM se genera a través de reacciones consumidoras de protón hidrógeno (H^+) contenido en la solución ácida. Estas reacciones pueden desarrollarse de manera natural cuando los minerales generadores de acidez (sulfuros ricos en hierro) coexisten con minerales neutralizadores, los principales minerales capaces de neutralizar la acidez son los carbonatos, silicatos e hidróxidos (Lottermoser, 2010; USEPA, 1983).

3.2.1. Silicatos

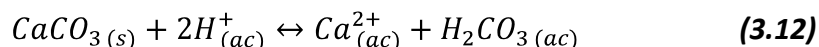
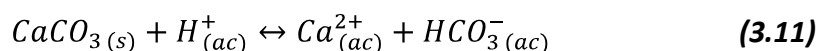
El intemperismo químico de los silicatos consume iones hidrógenos y puede suceder de dos maneras, intemperismo congruente e incongruente. El intemperismo congruente involucra la disolución completa del silicato y la producción únicamente de componentes solubles (ecuación 3.8). El intemperismo incongruente es el más común, en este tipo de intemperismo el silicato es alterado a otra fase (ecuación 3.9).



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

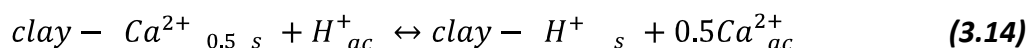
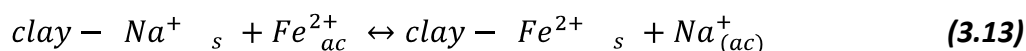
3.2.2. Carbonatos

Dentro de los carbonatos, la calcita ($CaCO_3$) es el agente neutralizador más importante por su común ocurrencia en una gran variedad de ambientes geológicos y su rápida velocidad de reacción. La calcita neutraliza la acidez al disolverse y formar bicarbonatos (HCO_3^-) y ácido carbónico (H_2CO_3) con los iones H^+ encontrados en la solución ácida. Dependiendo del pH de la solución, la acidez será consumida ya sea por la producción de bicarbonato en las soluciones débilmente ácidas a alcalinas (ecuación 3.11) o por la producción de ácido carbónico en soluciones fuertemente ácidas (ecuación 3.12).



3.2.3. Cationes intercambiables

Otra fuente de neutralización para las soluciones ácidas posterior al tratado con carbonatos o silicatos son los cationes (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+) presentes en los sitios de intercambio de las micas, arcillas y materia orgánica. Estos cationes intercambiables pueden ser reemplazados por cationes disueltos en las soluciones tratadas. Los iones H^+ y Fe^{2+} generados en la oxidación de los sulfuros competirán los sitios de intercambio de cationes, de esta manera, el H^+ y Fe^{2+} serán eliminados de la solución y temporalmente adsorbidos en los sitios de intercambio de las fases sólidas. A continuación se presentan las reacciones de las arcillas con los iones H^+ y Fe^{2+} disueltos (ecuaciones 3.13 y 3.14).



3.2.4. Velocidades de reacción

Diferentes minerales que reaccionan con soluciones ácidas tienen diferente resistencia a ser intemperizados. Minerales como el olivino y la anortita son más reactivos y menos estables en ambientes superficiales que el feldespato potásico, biotita, moscovita y albita.

Las velocidades de las diferentes reacciones de neutralización son muy variables, si se comparan las velocidades de intemperismo de incluso los silicatos más reactivos, las velocidades de reacción de los carbonatos son relativamente rápidas, particularmente la calcita, por lo tanto, los carbonatos pueden neutralizar rápidamente la acidez. Esto puede observarse con claridad al saber que un cristal de calcita de 1 mm a 25°C y pH 5 tiene una vida media de 0.43 años, mientras que un cristal de wollastonita en las mismas condiciones tiene una vida media de 79 años, siendo este uno de los silicatos más reactivos (Lasaga y Berner, 1998; Lottermoser, 2010). Por el contrario, a diferencia de los carbonatos, los silicatos no necesariamente se disuelven por completo y su velocidad de intemperismo químico es demasiado lenta, por lo que no se consideran buenos

neutralizadores a menos de que la producción de acidez también sea demasiado lenta (Lottermoser, 2010)

3.3. Mecanismos de remoción

Existen diversos mecanismos para la eliminación de metales en solución, la mayoría regidos por el pH de la misma. Cu y Cd pueden cementar en la superficie del hierro como metales con valencia cero, es decir, en estado elemental. Metales formadores de hidróxidos como el Al, Zn y Ni, forman complejos con hierro y otros metales precipitando conforme el pH aumenta. Metaloides como el arsénico y antimonio co-precipitan con el hierro. Mientras los metales precipitan desde la solución, otros mecanismos como co-precipitación, sorción e intercambio iónico también ayudan a la eliminación de los metales en solución (Shokes y Möller, 1999).

El Fe, Al y Mn pueden formar compuestos insolubles a través de hidrólisis y/u oxidación, dando lugar a la formación de óxidos, oxihidróxidos e hidróxidos. El Al precipita en forma de hidróxidos a pH cercano a 5, mientras que el Mn es más difícil de eliminar porque su oxidación ocurre a pH cercano a 8 (Sheoran y Sheoran, 2006). La eliminación del Fe depende del pH, el potencial de óxido-reducción y la presencia de varios aniones. Fe^{3+} puede ser eliminado simplemente elevando el pH a 3.5; pero por otro lado el Fe^{2+} es altamente soluble hasta pH de 8 en aguas con bajo contenido de oxígeno disuelto. Lubtakova *et al.*, (2012) reportan que no puede precipitar a pH menor a 6), por lo que generalmente se busca oxidar el Fe^{2+} a Fe^{3+} a valores de pH menores a 4 o 5, a través de diferentes mecanismos químicos o biológicos. Oxidantes químicos, por ejemplo, pueden ser oxígeno atmosférico, peróxido hidrogeno y HNO_3 . La oxidación biológica puede ser catalizada por bacterias como la *Acidithiobacillus ferrooxidans* (Sheoran y Sheoran, 2005; Lubtakova *et al.*, 2012).

Los metales pesados pueden formar también carbonatos cuando la concentración de bicarbonatos en la solución es alta, la cual se puede deber a la disolución del CaCO_3 (Younger *et al.*, 2002) y/o por la producción de bacterias (Sheoran y Sheoran, 2006). Otra forma de precipitación es a través de sulfuros, cuando las condiciones favorecen el desarrollo de bacterias reductoras de sulfatos, las cuales generan sulfuro de hidrógeno que reaccionará con la mayoría de los metales pesados formando sulfuros metálicos insolubles (Sheoran y Sheoran, 2006).

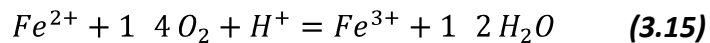
Ahora se presentan los mecanismos de remoción para los principales metales disueltos en los drenajes ácidos de mina.

3.3.1. Remoción de Fe

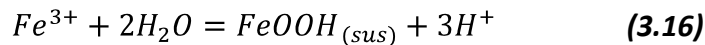
3.3.1.1. Procesos de remoción aeróbica de Fe

El proceso de eliminación de Fe más importante es la eliminación por oxidación como un oxihidróxido. Dicho proceso puede ser representado por tres pasos (Younger *et al.*, 2002):

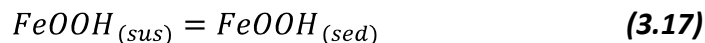
1. Oxidación del hierro ferroso



2. Hidrólisis del hierro férrico



3. Sedimentación de los oxihidróxidos sólidos



Donde “sus” indica sólido en suspensión y “sed” indica sólido sedimentado.

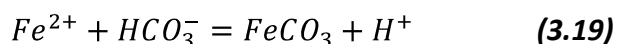
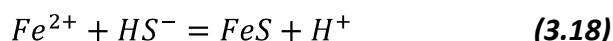
Observaciones comunes y alguna información experimental ha demostrado que hay al menos cuatro procesos mayores que representan el proceso de sedimentación de los oxihidróxidos de hierro:

1. Asentamiento de flóculos de hidróxidos de hierro desde suspensión acuosa. Este proceso predomina aparentemente donde aguas de mina neutralizadas y fuertemente oxidadas son estancadas en depósitos.
2. Filtración física de hidróxido férrico coloidal desde una solución por sólidos fijos (ej. Tallos de plantas y raíces, materiales fibrosos en humedales, o un filtro no-biológico). Este proceso, aunque es difícil de cuantificar por mediciones de campo, ha mostrado ser más importante que los otros tres en algunos experimentos de reactores filtros de goteo.
3. Formación de placas de hierro en raíces y rizomas de plantas en humedales. Se ha descubierto que las raíces de plantas comunes de humedales (como *Typha latifolia* y *Phragmites australis*) prolíficamente ceden oxígeno a los sedimentos de los humedales de los alrededores.
4. Acreción *In situ* de hidróxido férrico, por un proceso llamado oxidación por superficie catalizada del hierro ferroso (SCOOFI por sus siglas en inglés). SCOOFI puede ser concebido como un proceso cíclico de tres pasos:

- a) El Fe^{2+} disuelto es adsorbido por el existente hidróxido férrico presente como un sustrato.
- b) La superficie del hidróxido férrico actúa como un potente catalizador para la oxidación del adsorbido hierro ferroso a su forma férrico (Fe^{3+}) (ecuación 3.15).
- c) Después, el hierro férrico hidroliza *in situ* (como en la ecuación 3.16), formando una nueva capa superficial de *hidróxido férrico* (la cual puede ahora adsorber más Fe^{2+} y reiniciar el primer paso).

3.3.1.2. Procesos de remoción anaeróbica de Fe

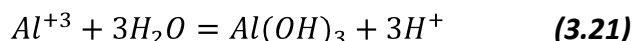
Bajo condiciones reductoras, el hierro puede eliminarse del agua de mina por medio de la formación de sulfuros y carbonatos de hierro.



La formación y estabilidad de estos dos productos sólidos requiere condiciones alrededor del pH neutro. La producción necesaria de aniones HS^{-} y HCO_3^{-} depende de los procesos microbianos de generación de alcalinidad.

3.3.2. Remoción de Al^{+3}

Aguas de mina con pH menor a cuatro comúnmente tienen alta concentración de Al (>10 mg/L), mientras que por el contrario, aguas con pH entre 5 y 8 suelen tener concentraciones de Al disuelto menores a 1 mg/L (Lottermoser, 2010). Se sabe que los hidróxidos y sulfato-hidróxidos son los mayores precipitantes del Al, y debido a que el ion aluminio presenta un comportamiento anfótero su concentración es dependiente al pH. Una sustancia anfótera es aquella que puede reaccionar ya sea como un hidrácido o como una base, muchos metales (Zn, Sn, Pb, Be, Al) y la mayoría de los metaloides lo son. Como se hizo notar anteriormente, la formación de hidróxidos de aluminio se da por la siguiente reacción propuesta:



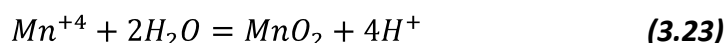
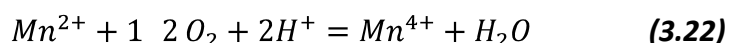
El aluminio siempre está presente en su estado Al^{+3} cuando se encuentra en solución, razón por la que no necesita una oxidación previa como es el caso del hierro férrico (proceso de eliminación de Fe). Por lo tanto, mientras la formación de hidróxido férrico

normalmente ocurre bajo condiciones aeróbicas, la formación de hidróxido de aluminio puede ocurrir ya sea en condiciones aeróbicas o anaeróbicas, lo único necesario es que el pH sea lo suficientemente alto. Los hidróxidos de aluminio como la gibbsita o boehmita son componentes no tóxicos extremadamente comunes en muchos suelos naturales, por lo que representan una forma sostenible de depositar el Al contenido en aguas ácidas.

3.3.3. Remoción de Manganeso

3.3.3.1. Remoción aeróbica de Mn

El manganeso es eliminado de las soluciones principalmente por reacciones de oxidación (ecuación 3.22) e hidrólisis (ecuación 3.23):



Por la necesidad de condiciones oxidantes, la mayoría de los tratamientos pasivos para Mn son realizados considerando procesos aeróbicos. La velocidad de oxidación del Mn^{+2} es muy lenta a valores de pH menores de 7, por lo que su oxidación en sistemas pasivos es usualmente considerada como catalizada microbianamente. Apoyando esta hipótesis se encuentran pruebas de laboratorio hechas (Lottermoser, 2010), donde no hubo precipitación de Mn de aguas de mina cercanas a pH neutro después de pasar a través de filtros esterilizadores; así como la tendencia a que la eliminación de Mn mejora notoriamente cuando los tratamientos pasivos son inoculados con microorganismos oxidantes de Mn. Además bacterias, algas y hongos han sido implicados en la precipitación oxidativa del MnO_2 . La capacidad de las algas se presume se debe a su habilidad de realizar una vigorosa fotosíntesis la cual sobresatura el agua de los alrededores con oxígeno disuelto. Los hongos de pudrición blanca liberan una enzima extra-celular (manganeso peroxidasa) la cual cataliza en gran medida la oxidación del Mn^{+2} (Lottermoser, 2010)

La eliminación sostenible de manganeso en sistemas pasivos aeróbicos sólo ocurre bajo circunstancias de pH neutro, esto se debe a lo siguiente:

- Los microbios catalizadores pueden ser intolerantes a valores de pH menores a 6.
- La formación de MnO_2 , ya sea por procesos bióticos o abióticos, puede requerir la formación de un precursor ($MnCO_3$), el cual no precipitará a un pH bajo.

- Los óxidos de manganeso son inherentemente inestables a bajo pH por su creciente solubilidad.
- Muchos sistemas de pH bajo contienen altas concentraciones de hierro ferroso el cual fácilmente reduce y solubiliza óxidos de manganeso.

En sistemas altamente alcalinos, es posible que algunos manganesos sean eliminados de la solución en forma de carbonatos.

3.3.3.2. *Remoción anaeróbica de Mn*

En condiciones anaeróbicas, el Mn^{2+} es bastante móvil. Investigaciones (Lottermoser, 2010) han demostrado la eliminación de hasta el 99% del Mn en sistemas pasivos anaeróbicos. Se ha sugerido que la fase sólida de Mn que precipita en este tipo de sistemas puede ser rodocrosita ($MnCO_3$), aunque los minerales de Mn tipo dolomita, con composición $(Ca, (Mg), Mn)(CO_3)_2$, son también candidatos factibles.

Sin embargo, debido a la poca información que se tiene sobre la geoquímica acuosa de los carbonatos de manganeso, se sugiere que estos son sólo un poco menos solubles que la calcita ($CaCO_3$), por lo que puede ser que los mayores precipitados de Mn en sistemas anaeróbicos sean complejos orgánicos de manganeso todavía no identificados.

3.3.4. **Remoción del Zn**

El Zn en solución asociado al drenaje ácido de mina, suele estar presente mayoritariamente en forma de Zn^{2+} , de tal forma que es fácilmente tratable a través de la alcalinización de la solución mediante la adición de caliza o magnesio cáustico formando hidróxidos de zinc sólidos, ya sea a través de un tratamiento activo o uno pasivo como lo es un Sustrato Alcalino Disperso (DAS, por sus siglas en inglés); o por la reducción de sulfatos para formar sulfuros de zinc, en sistemas formados por bioreactores donde bacterias reductoras de sulfatos se encuentran en sustratos formados por una mezcla de material orgánico y calcáreo, llamados Sistemas Productores de Reducción y Alcalinidad (RAPS, por sus siglas en inglés) (Mayes *et al.*, 2009; Nuttall y Younger, 2000b).

Sin embargo el Zn también se puede encontrar soluble en soluciones con pH neutro en forma de un complejo de carbonato ($ZnCO_3^0$). Este complejo de carbonato no suele reaccionar para formar sólidos no carbonatados, por lo que sistemas pasivos de

tratamiento aeróbicos que buscan precipitar el zinc en forma de sulfuros o hidróxidos no han resultado ser muy exitosos (Nuttall y Younger, 2000a).

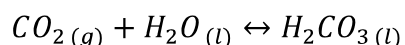
Para resolver este problema se han realizado diferentes estudios para lograr eliminar el Zn de soluciones neutras. El modelo geoquímico del carbonato de zinc (esmitsonita, ZnCO_3), indica que este debería de precipitar si el pH de la solución es elevado a valores dentro del intervalo de 7.5 a 8.2.

Nuttall y Younger (2000b), postularon que obtener esos valores de pH sería posible a través de una reacción con calcita en un sistema cerrado, mediante un sistema simple de flujo por gravedad a través de una cama sellada formada por grava de caliza (Drenaje Anóxico de Caliza (ALD, por sus siglas en inglés)).

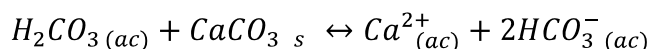
Los resultados del modelado geoquímico que realizaron a las aguas de mina de su caso particular (North Pennine Orefield, Reino Unido), analizando dentro de un rango de valor de pH de 6 a 8.5, mostró que al aumentar el pH la concentración de especies de carbonato de zinc (ZnCO_3^0 , $\text{Zn}(\text{CO}_3)_2^{2-}$) y las especies de hidróxidos ($\text{Zn}(\text{OH})_2^0$) aumentaban; mientras que el ion zinc (Zn^{+2}) y las especies sulfato de zinc (ZnSO_4^0) disminuían. El mejor resultado se obtuvo al alcanzar un pH de 8.2 encontrándose en este valor la mayor concentración de especies de carbonato de zinc, mientras que por el contrario, a un pH de 6 no se detectó ninguna especie de carbonato de zinc.

La importancia de realizar el tratamiento en un sistema cerrado radica en lo que se explica a continuación:

La reacción del dióxido de carbono atmosférico con el agua de lluvia produce ácido carbónico:



Cuando el ácido carbónico entra en contacto con caliza bajo condiciones atmosféricas (sistema abierto), la disolución de esta última sucede de la siguiente manera:



La disolución se efectúa hasta que se obtiene una solución saturada de calcita, a ese punto el pH llegará a un equilibrio, es decir, no se modificará más. Pero, si el ácido carbónico reacciona con caliza en un sistema cerrado donde el dióxido de carbono no es repuesto por la atmósfera, la concentración del ácido carbónico disminuirá mientras ocurra la disolución de la caliza. Cuando el sistema cerrado alcance el equilibrio, el pH obtenido será mayor que su equivalente en un sistema abierto (Freeze y Cherry, 1979; Nuttall y Younger, 2000a).

En las pruebas realizadas por Nuttall y Younger (2000b), se logró una eliminación del 50% del zinc con un periodo de retención de 14 horas a nivel laboratorio. Por otro lado, las pruebas de campo lograron una eliminación del 22% del mismo con tiempos de retención similares a los del laboratorio.

Otros estudios como el de Mayes *et al.*, (2009), indican que el uso de adsorbentes de gran área superficial como zeolitas, lodos rojos (derivados de la producción de aluminio), algas y musgo pueden ser otra alternativa para eliminar metales disueltos en aguas de minas.

Mayes *et al.* (2009), realizaron una prueba piloto utilizando pellets de óxido de hierro hidratado (HFO), los cuales contienen una gran área específica superficial que permiten una fuerte interacción de sorción con los iones metálicos, adsorbiéndolos a través de la formación de complejos superficiales; en este caso se buscaba eliminar el Zn.

Los pellets de HFO se conforman de oxihidróxidos férricos con pobre cristalinidad (ejemplo: $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y FeO OH), en este caso recuperados de sistemas de tratamiento de agua de minas de carbón.

Los resultados obtenidos mostraron que la mayoría del zinc se eliminaba efectivamente a través de adsorción por la superficie de los HFO, pero también a través de la precipitación en minerales secundarios con alto contenido de calcita; estos últimos formados como productos de la disolución de la portlandita (aglomerante del cemento utilizado para formar los pellets) y la recarbonatación del calcio. Incluso, estos precipitados de carbonato, además de contener altos contenidos de Zn, también presentaron cantidades significativas de Mg, Mn, Na, Si, Ba y Ca; lo que indica que esta precipitación de minerales secundarios también ayuda a la eliminación de dichos elementos.

El sistema diseñado tenía un tiempo de retención muy corto, variando entre menos de 10 minutos hasta 166 minutos, con un promedio de 49 minutos. Con este sistema se logró eliminar entre el 73.8% y 13% del zinc, con un promedio de eliminación de 32%.

3.3.5. Procesos de eliminación de otros contaminantes

Se habló con anterioridad sobre procesos de eliminación de algunos contaminantes encontrados en el DAM. Pero el cobre, níquel, plomo, cromo, selenio, mercurio así como otros metales tóxicos, pueden también encontrarse en el DAM. El metaloide arsénico puede ser liberado tanto en yacimientos de sulfuros (donde generalmente se encuentra en la forma de arsenopirita (FeAsS)), como por desorción de la hematita y otros óxidos de hierro en yacimientos de hierro.

El arsénico es movilizado generalmente como un oxi-anión (AsO_4^-), pero sigue siendo muy móvil a un pH neutro. La mayoría de los demás aniones que pueden encontrarse comúnmente en aguas de minas son relativamente inocuos comparados con los metales. Sin embargo, los sulfatos también suelen encontrarse en altas concentraciones, de tal forma que generan una gran proporción del total de sólidos disueltos.

A continuación se presenta la Tabla 3.1 en donde a manera de resumen se muestran los posibles métodos de eliminación de los contaminantes aquí mencionados.

Tabla 3.1. Posibles métodos para eliminar contaminantes en solución (Younger et al., 2002)

Contaminante	Posible proceso
Arsénico	Oxidación a As^{5+} en la presencia de hierro, formando AsO_4^{3-} , el cual coprecipita con el hierro. Reducción del As^{5+} to As^{3+} en sistemas basados en composta, formando sulfuros como AsS y As_2S_3 .
Cadmio	Precipitación como sulfuro (CdS) en sistemas anaeróbicos basados en composta.
Cromo	Reducción con hidrólisis en sistemas basados en composta de Cr^{6+} a Cr^{3+} para formar $\text{Cr}(\text{OH})_3$
Cobre	Oxidación en solución alcalina para formar carbonatos (azurita, malaquita, etc.) Reducción en sistemas basados en composta para formar sulfuros.
Cianuro	Fotólisis en regiones tropicales. Reducción en sistemas basados en composta para formar CO_2 y NH_4^+ . Oxidación mediada por bacteria para formar amoníaco y gas nitrógeno.
Plomo	Oxidación en solución alcalina para formar carbonatos. Precipitación como sulfuros en sistemas anaeróbicos basados en composta.
Níquel	Precipitación como sulfuros en sistemas basados en composta.
Talio	Reducción en sistemas basados en composta para formar sulfuros.
Zinc	Precipitación como sulfuros en sistemas basados en composta. Precipitación como carbonatos en contenedores aeróbicos o drenajes de caliza.

3.4. Investigación a nivel laboratorio sobre tratamiento de DAM

A continuación se resumen estudios desarrollados con anterioridad, que sirvieron de sustento y apoyo para desarrollar esta Tesis.

Labastida *et al.* (2012) evaluaron el potencial de cuatro rocas calizas pertenecientes al área de estudio (Zimapan, Hidalgo) para ser utilizadas en un sistema de tratamiento pasivo para el control de drenaje ácido de mina. Para realizar sus pruebas, se obtuvieron soluciones ácidas sintéticas a partir de jales mineros de la región. La solución utilizada para las pruebas presentó un pH de 2.18, y concentraciones de 34 mg/L de As, 705 mg/L de Fe_{total} (605 de Fe³⁺ y 100 de Fe²⁺), 165 mg/L de Zn, 1.4 mg/L de Cd, 22 mg/L de Al, 383 mg/L de Ca, 121 mg/L de SiO₂, 3975 mg/L de SO₄²⁻, así como bajos contenidos de Na, K, Cl y F. Las rocas también fueron analizadas para determinar su contenido de calcita (CaCO₃) y otros elementos que podrían ser liberados al momento de la disolución; además de otras características como su porosidad y solubilidad del Ca, importantes para estimar la velocidad de la disolución del CaCO₃.

El estudio se dividió en dos experimentos, en el primero se utilizaron los cuatro tipos de caliza y se registró la disminución en el contenido de iones H⁺; y en el segundo se midió la capacidad de la roca con la constante cinética más alta (obtenida a partir del primer experimento) para eliminar arsénico y metales pesados de la solución (Fe, Cd, Zn, Al).

Las pruebas fueron realizadas en un laboratorio a temperatura ambiente (22°C aproximadamente), se utilizaron matraces Erlenmeyer de 250 mL donde se colocaban 200 mL de solución y diferentes cantidades de caliza; esta última varió pero fue basada siempre en el cálculo de la acidez neta, con la que se estimaba la cantidad de CaCO₃ necesario para neutralizar un litro de solución. Una vez enlistados los matraces, estos eran puestos en agitación continua a 170 rpm hasta alcanzar un pH constante.

El tamaño de partícula varió en un rango de 0.84 a 1.41 mm, esto debido a que se ha considerado que partículas de tamaño entre 0.3 y 5 mm tienen una efectiva disolución antes de que ocurra una pasivación de la superficie por oxihidróxidos metálicos.

Los resultados del segundo experimento (el importante con relación al presente trabajo) fueron muy alentadores, al lograr reducir el contenido de As de 34.00 mg/L a 0.04 mg/L, eliminar Fe y Al por completo y reducir las concentraciones de Zn y Cd en un 88% y 91%, respectivamente; todo esto con un pH final de 6.10.

Por otro lado Romero *et al.*, (2011) estudiaron la capacidad de neutralización y de retención de metales y metaloides a través de precipitación y sorción de diferentes lutitas calcáreas localizadas en la región de estudio (Taxco, Guerrero), para su posterior uso en

un sistema de tratamiento pasivo para el control del drenaje ácido de mina generado en esa misma región.

Se analizaron las lutitas calcáreas y se identificó que estas están constituidas de una mezcla de calcita, cuarzo y aluminosilicatos (moscovita, albita y montmorillonita).

Se realizaron dos pruebas de agitación en lotes, es decir, se utilizaron dos soluciones ácidas; la primera conformada por la mezcla de dos drenajes ácidos de mina naturales (una descarga de una mina subterránea y un lixiviado de una presa de jales) y la segunda por un drenaje ácido artificial creado a partir de muestras de jales. El drenaje ácido proveniente de la mina subterránea mostró el pH más bajo (2.5), la CE más alta (6.0 mS/cm), y las concentraciones más altas de sulfatos (5454 mg/L) y elementos potencialmente tóxicos: Zn (858.9 mg/L), Fe (504 mg/L), Cu (16.3 mg/L), Cd (6.7 mg/L), Pb (1.8 mg/L) y As (0.65 mg/L). Mientras que el drenaje ácido obtenido del lixiviado de la presa de jales y el creado artificialmente registraron un pH más alto y concentraciones de sulfatos y elementos potencialmente tóxicos menores, siendo el artificial el de mejor calidad (pH más alto y menor concentración de sulfatos y elementos potencialmente tóxicos).

Las muestras de lutitas calcáreas fueron preparadas a tamaño de partícula de malla 10 (2 mm aproximadamente). Las pruebas se realizaron manteniendo una relación sólido-líquido de 1:20 (7 g de lutita calcárea por 140 ml de solución ácida) y agitando 18 horas los lotes. Los resultados mostraron que las lutitas lograron elevar el pH a un rango de entre 6.6 y 7.4, eliminaron el 100% del As, Pb, Cu y Fe; y para el Cd y Zn eliminaron un promedio de 87 y 89%, respectivamente.

La importancia de este estudio radica en que los métodos convencionales de tratamiento de drenaje ácido utilizan calizas, donde estas juegan tanto el papel de agente neutralizador como el de agente precipitador, por lo que estudios (Johnson y Hallberg, 2005; Santomartino y Webb, 2007; Cravotta, 2008) han demostrado que esto genera que la caliza pierda eficiencia de neutralización, debido a la formación de precipitados de los metales y una especie de capa de hidróxidos férricos sobre su superficie, evitando así que esta siga en contacto con la solución ácida y por ende reaccionando con ella para neutralizarla.

La mineralogía de las lutitas calcáreas por otro lado, permite que la calcita funcione sólo como agente neutralizador, mientras los metales y metaloides son depositados en el cuarzo y los aluminosilicatos, retrasando de esta manera la formación de la cubierta en la superficie de la calcita y por lo tanto permitiendo que esta reaccione con la solución ácida durante un mayor tiempo.

4. Antecedentes

El presente trabajo, al pertenecer a un proyecto de investigación, muestra sólo una parte del total del proyecto, e inicia a partir de cierta información ya presentada anteriormente por Cervantes (2014) y Neri (2014).

Para la realización de las pruebas de laboratorio, fue necesario primero caracterizar las rocas que se pretenden utilizar para el tratamiento del DAM, así como el DAM generado en la mina; con el objetivo de saber si las rocas tendrían posibilidad de neutralizar el DAM y que calidad tenía este último. Dicha caracterización fue presentado en un trabajo previo (Cervantes, 2014), a manera de resumen se mostrarán aquí los resultados de dichas caracterizaciones, para un análisis más detallado y completo, remitirse a dicho trabajo.

4.1. Caracterización DAM

Se tomaron muestras en diversos puntos de generación de DAM, y se hizo la caracterización de cuatro muestras. En el presente trabajo sólo fueron utilizadas dos muestras, por lo que se presentará únicamente dichas caracterizaciones. Dichas muestras fueron drenaje ácido 6 acequia (DA-6A) y drenaje ácido pileta (DA-Pileta).

Se analizó concentraciones de metales pesados y metaloides (MM), en especial Ag, As, Cd, Pb, Cu, Zn, Fe y Al; estos últimos suelen estar presentes en el DAM. Se determinaron las concentraciones de iones mayores Ca, Na, K, Mg, Cl y SO₄. Contenido de HCO₃ (anión bicarbonato). También se analizó su pH y conductividad eléctrica (CE).

Los valores de pH y CE obtenidos en las muestras, confirmaron la acidez y la presencia de sales solubles en altas concentraciones (Tabla 4.1).

Tabla 4.1. Resultados de pH y conductividad eléctrica de las muestras de DAM

MUESTRA	pH	CE (mS)
DA-6A	2.53	8.02
DA-Pileta	2.9	4.72

Respecto a los iones mayores, en la Tabla 4.2, se puede observar que tenemos altas concentraciones de iones mayores. Estos resultados se deben a la abundancia de

plagioclasas en la roca filita y metacaliza, a la presencia de clorita en los esquistos y por el proceso de oxidación de la piritita y otros minerales de hierro que genera sulfatos.

Tabla 4.2. Iones mayores contenidos en las muestras de DAM

MUESTRA	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻
LD	ppm (mg/L)								
	0.4	0.3	0.4	0.2	0.06	0.07	0.1	0.04	-
DA-6A	196.68	3.5	368.66	1673.51	5.91	82.26	2.35	16555.29	ND
DA-Pileta	354.46	18.79	309.88	1600.74	3.08	175.85	9.4	10117.65	ND

ND (No detectado)

En la determinación de elementos traza (Tabla 4.3) por Espectrometría de Emisión Óptica con Plasma Inductivamente Acoplado (ICP-EOS), los resultados indican que las muestras de DAM utilizadas en este trabajo sobrepasan los valores de los límites máximos permisibles (LMP) de la norma oficial mexicana para agua potable NOM-127-SSA1-1994 (Secretaría de Salud, 1995) para Cd, Cu, Pb, Fe, Zn y Mn. Las concentraciones de cadmio, cobre, hierro y zinc son especialmente altas.

Tabla 4.3. Elementos traza contenidos en las muestras de DAM

MUESTRA	As	Be	Cd	Co	Cu	Fe	Li	Mn
LD	ppm (mg/L)							
	0.07	0.003	0.02	0.006	0.122	0.01		0.007
DA-6A	0.484	0.016	5.092	0.174	12.111	527.107	1.45	37.028
DA-Pileta	<LD	0.005	2.272	0.113	2.452	178.387	3.064	25.794

MUESTRA	Ni	Pb	Sr	Zn
LD	ppm (mg/L)			
	0.01	0.03	0.008	0.007
DA-6A	0.727	0.185	2.008	470.614
DA-Pileta	0.298	0.224	1.866	363.268

LD= límite de detección. También se analizó Sb, Se, V, Tl, Ti, Cr y Mo, pero no se detectaron, es decir estuvieron debajo del límite de detección.

4.2. Caracterización rocas

Las rocas utilizadas en los estudios están asociadas al yacimiento (rocas encajonantes) del cuerpo mineral en explotación, siendo estas filitas gráficas y esquistos de sericita y clorita; además de una metacaliza que se haya en un afloramiento al exterior de la mina.

Para su caracterización, las muestras de rocas fueron sometidas a tres tipos de análisis:

1. Caracterización petrográfica a través de Microscopía Óptica, para identificar las especies minerales que constituyen a las muestras pétreas y las relaciones texturales.
2. Difracción de Rayos X, para identificar fases presentes, incluyendo la fracción de cada fase mineral contenida en las muestras.
3. Fluorescencia de Rayos X, para conocer la composición química, sus iones y elementos mayores así como los elementos traza.

En el presente trabajo, sólo se presentaran los resultados de la difracción y fluorescencia de rayos X, los resultados completos pueden ser consultados en el trabajo de Cervantes (2014).

Los resultados de la difracción de rayos X (Tabla 4.4), mostraron que la metacaliza (C1) y las filitas gráficas (F1, F2) tienen presencia de elementos con capacidad de neutralizar (calcita, filosilicatos y feldespatos). Por otro lado los esquistos de sericita/clorita (E1 y E2) sólo tienen una pequeña cantidad de filosilicatos (micas), por lo que se consideran de nula capacidad de neutralización.

Tabla 4.4. Fases presentes en las rocas por difracción de rayos X

Roca	Fases identificadas
C1	Mayoritariamente calcita (CaCO_3). Contiene también cuarzo (SiO_2), plagioclasa intermedia $(\text{Ca,Na})(\text{SiAl})_4\text{O}_8$ y filosilicatos (clorita, mica).
F1 y F2	Mayoritariamente calcita (CaCO_3). Contienen también cuarzo (SiO_2), plagioclasa intermedia, clorita y una importante proporción de mica. F2 contiene menos calcita que F1.
E1 y E2	Principalmente clorita (SiAl_3) (mayor cantidad en E1) y silicato de magnesio (Mg_5Al). Alto contenido también de cuarzo (SiO_2) y óxidos de hierro (Fe_2O_3). Poco contenido de micas (mayor cantidad en E2).

Con la fluorescencia de rayos X, se pudieron obtener los elementos trazas presentados en la Tabla 4.5. Los resultados nos indica que el arsénico, cobre y plomo se encuentran en concentraciones bajas esto es porque regularmente estos elementos están en el

yacimiento y no en la roca, además es congruente con la poca cantidad de arsénico y plomo reportada en la caracterización del DAM.

Tabla 4.5. Elementos traza en las rocas por fluorescencia de rayos X

Muestra	As	Ba	Cu	Mn	Pb	Sr	Zn	Zr
	ppm							
C1	< LD	226.63	57.54	835.68	23.51	522.67	108.52	33.19
E1	51.82	205.39	61.48	2570.41	72.72	8.11	316.36	125.44
E2	61.44	261.23	259.18	2480.91	102.78	53.54	383.23	144.74
F1	< LD	323.83	51.5	235.44	63.06	1144.35	245.14	85.28
F2	36.24	266.13	62.22	453.63	143.63	428.29	289.03	110.95

Los resultados de la tabla 4.6 muestran que el esquisto tiene una mayor concentración de sílice, aluminio y hierro y aunque también están presentes en menor porcentaje en las muestras de filita y caliza, estas últimas se pueden asociar a los silicatos como las plagioclasas y micas; por otra parte la mayor concentración de calcio se presenta en las muestras de filita y caliza misma que se puede asociar con la calcita.

Tabla 4.6. Elementos mayores en las rocas por fluorescencia de rayos X

Muestra	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ t	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	PXC	Suma
	%											
E1	53.34	0.12	12.1	17.08	0.27	9.91	0.26	0.19	0.1	0.01	7.39	100.42
E2	54.51	0.2	11.54	17.39	0.24	8.56	0.69	0.13	0.25	0.04	7.35	100.94
F1	30.05	0.25	7.27	2.95	0.04	2.01	30.84	0.28	1.29	0.07	25.64	100.75
F2	41.19	0.3	8.95	4.07	0.09	1.89	21.98	0.14	1.64	0.08	19.66	100.03
C1	12.85	0.13	3.69	2.09	0.14	0.86	44.39	0.73	0.21	0.15	35.15	100.43

4.3. Evaluación del Potencial de Neutralización de las rocas (PN)

Con base en los resultados de la caracterización de la roca, se observó la presencia de minerales con capacidad de neutralización, por lo que se procedió a realizar una prueba de Potencial de Neutralización (PN) utilizando la metodología señalada en el Anexo normativo 5 de la NOM-141-SEMARNAT-2003 (SEMARNAT, 2004).

Aquí se presentarán únicamente los resultados de la medición del potencial de neutralización (Cervantes, 2014). De acuerdo a los resultados (Figura 4.1), se observa que tanto la metacaliza como las filitas gráficas presentan potencial de neutralización

debido a su contenido de calcita (402 kg CaCO_3 /Ton de roca para F1, 334 para F2 y hasta 761 para C1); mientras los esquistos tienen un potencial nulo (0 kg CaCO_3 /Ton de roca).

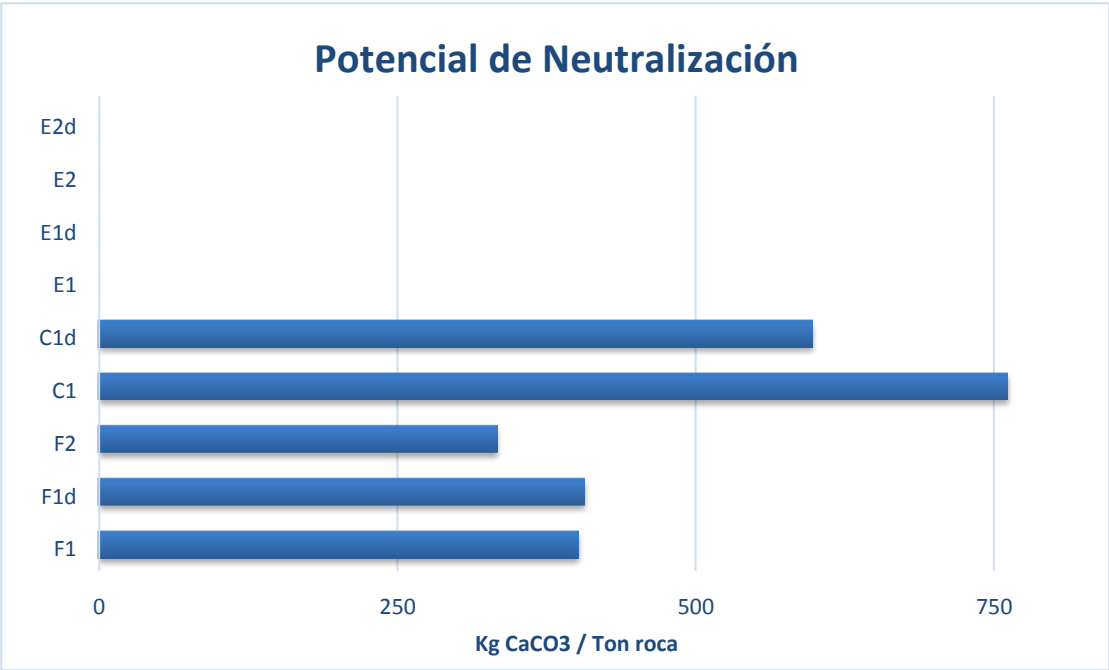


Figura 4.1. Potencial de neutralización de cada roca según la NOM-141-SEMARNAT2003 en su prueba modificada Balance-Ácido-Base (Cervantes, 2014)

5. Metodología

Partiendo de los resultados de los trabajos previos, en donde se pudo corroborar el Potencial de Neutralización (PN) de la filita y la metacaliza, fue posible plantear el desarrollo de la siguiente etapa.

Tal como se planteó en la introducción, el presente trabajo muestra las primeras pruebas de capacidad de neutralización realizadas a nivel laboratorio, para estas primeras pruebas, se utilizaron las filitas y metacalizas por sus alto PN, pero también se decidió utilizar los esquistos al menos en la primera etapa, a pesar de que estos obtuvieron un PN nulo, ya que los esquistos muestran presencia de filosilicatos (micas) que pueden tener cierta capacidad de neutralización.

Estas pruebas fueron realizadas en un medio dinámico generado a través de agitación, debido a que es conveniente iniciar utilizando pequeñas cantidades de roca y drenaje ácido; estas pruebas permiten también trabajar con tiempos de reacción más cortos.

Las pruebas se plantearon en tres etapas, cada una con objetivos en particular. En el diseño experimental se describirá el procedimiento y el objetivo de cada una de estas tres etapas.

Para todas las pruebas se utilizaron matraces Erlenmeyer de 250 mL de capacidad, donde era colocada la mezcla de DAM con roca; un agitador orbital (Modelo: SK-300, Marca: Lab. Companion, Figura 5.2D), donde se colocaban los matraces para llevar a cabo la agitación; y un Potenciómetro (Modelo: pH 100, Marca: YSI Environmental) y Conductímetro (Modelo: PC 300, Marca: Oakton - Eutech Instruments, Figura 5.1), los cuales medían el pH y la conductividad eléctrica de la mezcla posterior a la agitación.



Figura 5.1. Potenciómetro y Conductímetro

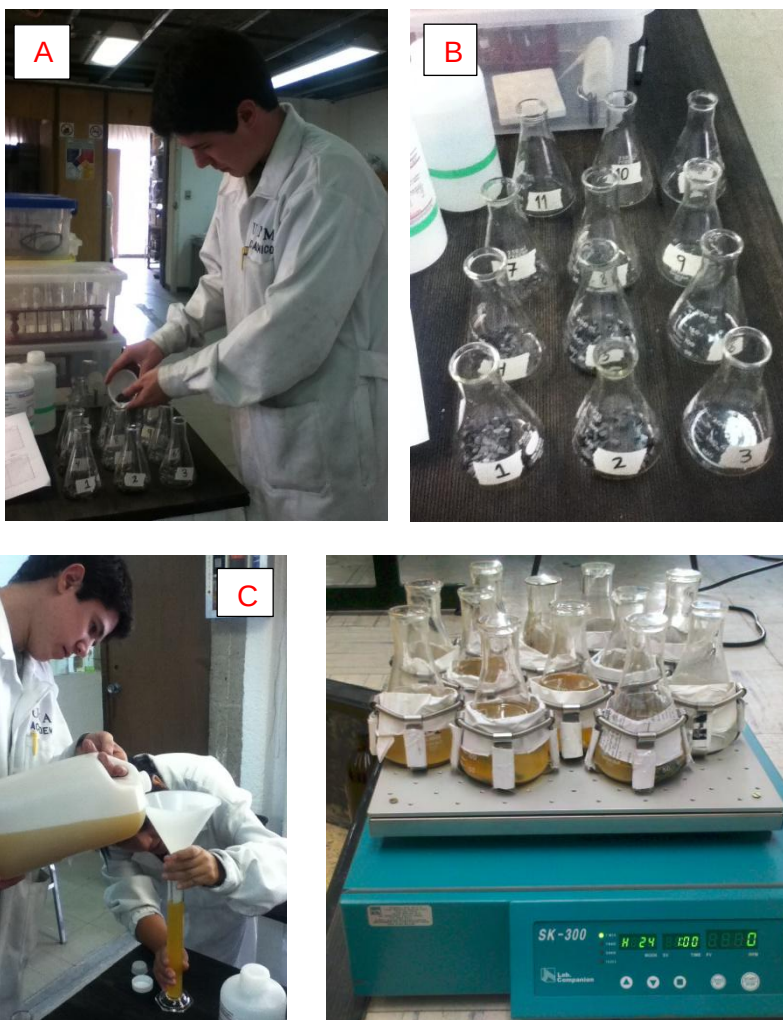


Figura 5.2. Preparación de los matraces (colocación de mezcla de muestra de roca y DAM en el agitador)

5.1. Preparación de la roca

Para realizar las pruebas de laboratorio, primero se prepararon las muestras de roca, dicha preparación consistió en la trituración (Figura 5.3), molienda y clasificación de las mismas en tres rangos de tamaños de malla Tyler:

- -4+6# (4.760 – 3.360 mm)
- -6+8# (3.360 – 2.380 mm)
- -8+10# (2.380 – 2.00 mm)

Los tamaños se eligieron para que la roca pudiera introducirse en los matraces Erlenmeyer y tener movilidad dentro de los mismos al realizarse la agitación.



Figura 5.3 Trituración de la roca

Cabe aclarar, que posterior a cada fase de tritución y molienda, al ir reduciendo la cantidad de material, se realizaban los procedimientos necesarios de homogeneización y cuarteo (Figura 5.4) para mantener la representatividad de las muestras.



Figura 5.4. Cuarteo y homogeneización de la roca

Respecto al DAM, para las pruebas se decidió utilizar el DA-Pileta y DA-6A, siendo el DA-Pileta la mezcla final de todos los flujos de DAM que es tratada, mientras que el DA-6A fue el punto que mostró el pH más bajo.

Las tres etapas de la pruebas de agitación que competen a este trabajo se explicarán a continuación.

5.2. Primera etapa: Evaluación de los parámetros granulometría, tiempo de agitación y relación sólido/líquido.

El objetivo de la primera etapa fue comprobar la capacidad de neutralización de las rocas, principalmente de la filita y la metacaliza, las cuales presentaron un Potencial de Neutralización (PN) alto. Al ser estas las primeras pruebas, tal como se mencionó anteriormente, se decidió incluir los esquistos debido a la presencia de filosilicatos (micas) en su composición, a pesar de haber presentado un nulo Potencial de Neutralización.

Por tanto, se utilizaron las rocas F1, F2, E1, E2 y C1. Respecto al DAM se utilizaron muestras de DA-Pileta.

Las pruebas iniciaron con una relación sólido-líquido de 1:20 y un tiempo de agitación de 18 horas, como se señala para las pruebas de extracción de elementos potencialmente tóxicos en la NOM-141-SEMARNAT-2003. Se eligieron tres granulometrías de la roca y posteriormente también se realizaron pruebas con mayores tiempos de agitación y diferentes relaciones sólido-líquido.

De esta manera, para la primera etapa de pruebas, se consideraron las siguientes variables:

- **Tiempo de agitación:** 18, 24 y 36 horas.
- **Granulometría de la roca:** -4+6#, -6+8# y -8+10#.
- **Relación Roca/DAM (sólido-líquido):** 1:5, 1:10 y 1:20

El tiempo de agitación se aumentó, para observar si había el incremento del pH respecto al tiempo, mientras que la relación sólido/líquido se disminuyó a 1:10 y 1:5, para evaluar la eficiencia de neutralización de la roca, ya que en la mina se tiene una alta disponibilidad de roca y esto permite disminuir la relación sólido-líquido. De igual manera, para el caso de la granulometría se decidió usar tres tamaños de partícula para evaluar la variación en la eficacia de neutralización, esto porque se espera que mejore al reducir el tamaño por la generación de una mayor superficie de contacto en la roca, lo que se traduce en mayor

superficie de reacción entre la roca y el DAM, aunque por otro lado, conforme avance la investigación se pretende utilizar granulometrías mayores.

Así, siguiendo esos parámetros, para cada prueba se utilizaron siempre 10 g de muestra en sus diferentes granulometrías, variando la cantidad de DAM agregado dependiendo de la dilución deseada, para esto se consideró la densidad del DAM de 1 g/mL, lo que se traduce a 50, 100 y 200 mL para las relaciones 1:5, 1:10 y 1:20, respectivamente.

Las mezclas de las rocas con el DAM fueron colocadas dentro de matraces Erlenmeyer de 250 mL y agitadas en un agitador orbital a 200 rpm, la importancia de la velocidad radica en mantener a los sólidos en suspensión durante la agitación. Después de cada agitación se dio un tiempo para la estabilización de la solución y la sedimentación de las partículas antes de realizar la medición del pH.

En total se generaron 165 pruebas, 33 por tipo de roca, 11 por cada lote, cada lote representó todas las pruebas posibles para una roca a un determinado tiempo de agitación, es decir 9, pero para cada lote hubo un duplicado y un blanco, lo que generaba las 11 por lote.

5.3. Segunda etapa: Determinación del tiempo mínimo para la neutralización

La segunda etapa tuvo dos objetivos, el primero, evaluar el tiempo mínimo necesario para neutralizar el DAM en un medio dinámico; el segundo, estimar el pH máximo posible en cada prueba, para poder determinar el tiempo máximo de agitación, después del cual ya no se presentarán cambios en el valor de pH.

Al término de cada prueba se analizó las soluciones, para evaluar la remoción de los metales contenidos en la solución de DAM al alcanzar un pH neutro. El método de análisis para determinar los elementos traza fue por ICP-EOS y cromatografía para determinar los iones mayoritarios. En la literatura se reporta que, a valores de pH 6, se debe lograr la precipitación de metales en solución en forma de hidróxidos, como lo son el hierro, cobre y aluminio; otros metales como el cadmio, zinc y manganeso pueden permanecer en solución a este valor de pH (Nuttall y Younger, 2000; Younger *et al.*, 2002; Sheoran y Sheoran, 2005; Mayes *et al.*, 2009).

Para las pruebas de esta etapa, se mantuvieron los parámetros de relación sólido-líquido de 1:5, 1:10 y 1:20, utilizando 10 g de roca para cada prueba. Como el objetivo del proyecto es el diseño de un sistema pasivo para el tratamiento del DAM, se buscó utilizar

roca con granulometría gruesa, evitar cualquier proceso de trituración o de molienda a tamaño fino, por el alto consumo de energía, por lo que en esta etapa sólo se utilizó roca tamaño tamiz Tyler número -4+6 (4.75 – 3.35 mm).

La agitación se realizó a 200 rpm, deteniéndose cada cinco minutos para medir pH y conductividad eléctrica hasta acumular un total de una hora de agitación. Posterior a la primera hora de agitación, las pausas se realizaron cada 10 minutos hasta acumular un total de dos horas de agitación y finalmente se agitó una tercera hora realizando pausas cada 20 minutos. Para estas pruebas se descartaron las muestras de esquisto (E1 y E2), por su baja capacidad de neutralización mostrada en la primera etapa. Respecto al DAM, se siguió utilizando el DA-Pileta.

De esta forma, en esta etapa se hicieron 15 pruebas divididas en tres lotes, uno por cada relación sólido-líquido (1:20, 1:10 y 1:5). En cada lote se colocaron 5 matraces, 3 con las muestras (F1, F2 y C1), uno con un duplicado de C1 y un blanco (muestra de DAM sin roca).

En esta etapa ya no sólo se registró el valor del pH, sino también el valor de la conductividad eléctrica (CE), este se registró porque el tratamiento del DAM tiene dos objetivos, el primero, como ya se ha comentado, es el de eliminar la acidez del agua; el segundo, es el de eliminar los metales pesados y metaloides que se encuentran en solución en dicho DAM. La conductividad eléctrica (CE) sirve como indicador de la presencia de sales metálicas en solución, por lo que se midió este parámetro para analizar si esta disminuía conforme aumentaba el pH, lo que querría decir que se está logrando una remoción de los metales contenidos en solución.

Finalmente, se tomaron muestras de las soluciones tratadas para ser analizadas por ICP-EOS y por cromatografía; para lo cual era necesario realizar un centrifugado (entre 3000 y 4000 rpm con equipo Eppendorf Centrifuge 5702, Figura 5.5A, durante 15 minutos) y filtrado a 0.45 μm (con bomba de vacío marca Gast a presiones de entre 20 y 40 psi) de las soluciones (Figura 5.5B) previo al envío para su análisis en el laboratorio.

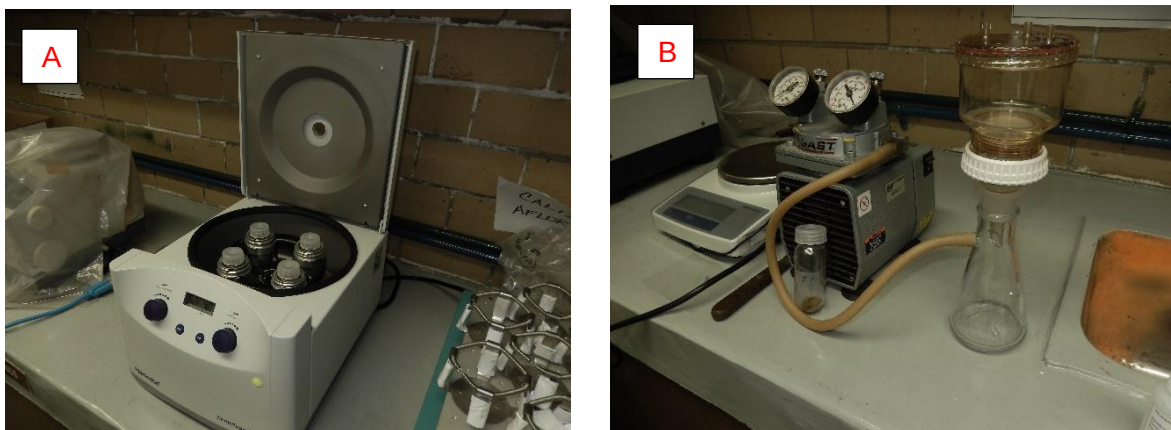


Figura 5.5 Centrifugador y bomba de vacío con filtro acoplado

5.4. Tercera etapa: Pruebas de neutralización en dos pasos

El objetivo de la tercera etapa fue diseñar un sistema de agitación que nos permitiera alcanzar un pH de 8, debido a lo comentado anteriormente sobre la permanencia en solución de metales como cadmio, zinc y manganeso incluso a valores de pH neutro.

El sistema se diseñó en dos pasos, el primero consistió en la agitación del DAM utilizando muestras de filitas gráficas y metacaliza, con el objetivo de alcanzar un pH de 6. Posteriormente, la solución era separada de las muestras de roca para ser agitada en el segundo paso con muestras frescas de metacaliza, con el objetivo de alcanzar un pH de 8, y lograr así la eliminación por completo de los metales contenidos en solución.

En el primer paso se utilizaron ambos tipos de rocas (filitas y metacaliza), aunque los resultados que más interesaba analizar eran los que recibían una primera agitación con muestras de filitas, esto debido a que, como se mostrará en los resultados, la metacaliza presenta una mayor capacidad de neutralización y ha demostrado ser capaz de elevar el pH de las soluciones a valores cercanos de 8; sin embargo, esta puede perder capacidad de neutralizar si su superficie es cubierta con los hidróxidos producto de la precipitación de los metales en solución como el aluminio, cobre y hierro (principalmente este último) (Kalin *et al.*, 2006). De esta manera, se buscó utilizar filitas gráficas en el primer paso para alcanzar un pH de 6 y eliminar dichos metales en la primera agitación, y así, en la segunda agitación la metacaliza no perdería capacidad de neutralización y podría lograr la elevación del pH a valores cercanos de 8, inalcanzables para las filitas. Además, es importante mencionar que la filita gráfica es más abundante, por lo que es importante utilizarla en mayor medida para aprovechar al máximo la metacaliza que se encuentra en menor cantidad.

Las soluciones tratadas producto de ambos pasos del sistema, al igual que en la etapa anterior, fueron analizadas por ICP-EOS para determinar los elementos traza y por cromatografía para determinar los iones mayores.

Tal como se realizó en las pruebas de la segunda etapa, de nuevo sólo se utilizaron las filitas y la metacaliza (F1, F2 y C1) en su granulometría más gruesa (-4+6#), pero ahora no sólo se utilizó el DA-Pileta sino también el DA-6A.

Se realizaron un total de tres pruebas, siendo la primera una preliminar. La prueba preliminar tuvo el objetivo de establecer los tiempos óptimos de agitación continua para alcanzar el pH 6. La segunda y la tercera ya correspondieron al sistema de dos pasos en donde el único cambio entre ambas pruebas, fue que para la segunda se utilizó muestra de DA-6A, mientras que para la tercera DA-Pileta, los demás parámetros de las pruebas se explicarán más adelante en el apartado de cada prueba.

5.4.1. Prueba preliminar

Esta prueba buscó confirmar lo ya obtenido en las pruebas de la segunda etapa, donde se determinó el tiempo mínimo para alcanzar un pH 6. Aunque principalmente se realizó debido a la utilización por primera vez de muestras de un DAM diferente (DA-6A).

A partir de los resultados de las pruebas de la segunda etapa, se estableció que el mínimo de agitación continua sería de 1 hora, al terminar dicha hora se registraría el pH y en caso de no alcanzar el pH 6, se continuaría agitando hora por hora hasta alcanzarlo.

Para realizar esta prueba, además de utilizar DA-6A, se siguieron los siguientes parámetros:

- **Relación sólido-líquido:** 1:5
- **Rocas utilizadas:** F1, C1 y CC*
- **Tamaño de partícula:** -4+6#
- **Agitación:** orbital a 200 rpm

*CC (metacaliza concentrada, es decir, muestra de metacaliza seleccionada con alto contenido de CaCO_3).

Se decidió sólo utilizar la relación sólido/líquido más baja (de las utilizadas en las pruebas anteriores, es decir, 1:5) porque finalmente en el tratamiento pasivo no habrá excedente de DAM, sino que se buscará que sólo haya el DAM suficiente para que toda la roca quede

sumergida. En cuanto a la granulometría, de nuevo se optó por trabajar sólo con el tamaño de roca mayor (de los utilizados en las pruebas anteriores), porque como ya se mencionó, el sistema pasivo se diseñará con granulometrías gruesas.

Considerando lo anterior, para la agitación se colocaron en los matraces 50 mL de DA-6A con 10 g de la respectiva muestra de roca (F1, C1 y CC). Finalmente, una vez preparados los matraces, estos se instalaron en el agitador para realizar la agitación.

5.4.2. Prueba de tratamiento con DA-6A

5.4.2.1. Primer paso

Los parámetros para esta primera agitación fueron:

- **Relación sólido-líquido:** 1:5
- **Rocas utilizadas:** F1, F2 y C1; así como un duplicado de F2 (F2D) y un Blanco.
- **Agitación:** orbital a 200 rpm.
- **Muestra DAM:** DA-6A
- **Tamaño de partícula:** -4+6#

Para realizar estas agitaciones, se colocaron los 10 g de cada tipo de roca en cuatro matraces (F1, F2, F2-D y C1), adicionándole 50 ml de DA-6A a cada uno; en un quinto matraz fue colocado únicamente muestra de DA-6A sin roca (Blanco). Finalmente, los cinco matraces fueron colocados en el agitador orbital para iniciar su agitación.

Al estimar en la prueba preliminar el tiempo de agitación continua, se espera que con una sola agitación se logre alcanzar el pH de 6. De esta manera, al finalizar el tiempo de agitación se registraría el pH y la conductividad eléctrica (CE) de las soluciones, y en caso de que no se alcanzara el pH de 6, se realizarían más agitaciones hasta lograrlo, registrando al final de cada una, el pH y conductividad eléctrica (CE).

Una vez que las soluciones (F1, F2, F2-D y C1) alcanzaran el pH de 6, estas serían separadas de la roca para dirigirse al segundo paso del sistema de tratamiento, pero, antes de enviarse a dicho paso, se tomarían unas pequeñas muestras de dichas soluciones para mandarlas a analizar y así evaluar la eliminación de metales en solución alcanzada.

5.4.2.2. Segundo paso – Agitación con metacaliza

Para esta agitación, los parámetros fueron:

- **Relación sólido/líquido:** 1:5
- **Rocas utilizadas:** C1
- **Agitación:** Orbital a 200 rpm.
- **Muestra:** Soluciones neutras obtenidas en el primer paso del tratamiento.
- **Tamaño de partícula:** -10+20#

Para este segundo paso, a las soluciones neutras resultado del primer paso del sistema se les adicionó muestras frescas de metacaliza en tamaño -10+20#, se decidió utilizar una granulometría fina para tener mayor superficie de contacto entre la roca y la solución y así obtener los mejores resultados posibles.

Aunque en este paso ya sólo se utilizaron muestras de C1, como las soluciones neutras provenían del tratamiento con diferentes rocas (F1, F2, F2D y C1), se decidió mantener la nomenclatura y sólo agregarle un “-2” al final para indicar que pertenecen al segundo paso, de tal forma que las pruebas fueron realizadas a F1-2, F2-2, F2D-2 y C1-2. Se mantuvo el mismo blanco que en el primer paso.

Los matraces con sus 10 g de metacaliza y 50 mL de solución neutra, fueron colocados en el agitador orbital para realizar su agitación a 200 rpm. Se registrarían las lecturas de pH y conductividad eléctrica (CE) a la hora, diez horas y veinticuatro horas de agitación; aunque, de alcanzarse el pH de 8 antes de alguna de las agitaciones programadas, estas ya no se realizarían. Una vez terminada la agitación, al igual que en el primer paso de la prueba, se tomaron pequeñas muestras de las soluciones finales para enviarlas a analizar y así evaluar su calidad y compararlas tanto con la del DAM inicial como las soluciones del primer paso.

5.4.3. Prueba de tratamiento con DA-Pileta

Esta prueba utilizó la misma metodología que la prueba anterior, el único cambio fue la utilización de muestra de DA-Pileta en lugar de DA-6A; y que en la primera agitación, el tiempo inicial de agitación fue determinado con base en los resultados de las pruebas de la segunda etapa, donde se utilizaron muestras del mismo DAM (DA-Pileta).

La importancia de esta prueba radicó en la comparación de resultados con las pruebas ahora hechas con DA-6A. Ya que en las pruebas de las etapas anteriores los tiempos de agitación fueron menores cuando se neutralizó el DA-Pileta, considerando como posibilidad que eso se deba al contenido de bicarbonatos en el DA-Pileta, los cuales contribuyen a facilitar la neutralización.

Para estas pruebas, se agregó una “P” al inicio de la nomenclatura de las rocas para diferenciar que éstas fueran realizadas con DA-Pileta y no DA-6A.

6. Resultados y discusión

6.1. Primera etapa: Evaluación de los parámetros granulometría, tiempo de agitación y relación sólido/líquido

Los resultados obtenidos en esta etapa fueron congruentes con los de las pruebas de Potencial de Neutralización (PN) calculadas en el trabajo previo (Cervantes, 2014); ya que los mejores resultados se obtuvieron con la metacaliza, seguida por las filitas gráficas y quedando en último lugar los esquistos de sericita/clorita. Sin embargo, en esta primera etapa la filita F2 presentó un mejor desempeño que F1, contrario a lo obtenido en las pruebas de Potencial de Neutralización (PN) y en las otras etapas, como se podrá observar más adelante.

Por otro lado los esquistos E1 y E2, a pesar de que obtuvieron un PN de cero, sí mostraron cierta capacidad neutralizadora al lograr elevar un poco el pH del DAM, debido posiblemente a su contenido de plagioclasas, que aunque no son carbonatos, también tienen una baja capacidad para neutralizar.

Como el factor más importante referente a la neutralización es el tiempo en el que ésta se lleva a cabo, se presentan los resultados mostrando el cambio del pH respecto al tiempo de agitación, y la influencia que generan las otras variables (tamaño de partícula y relación sólido-líquido) sobre dicho tiempo.

Aunque siempre se utilizó el mismo DAM, al inicio de cada lote se registró el pH inicial de la muestra, dicho valor se encontró en un rango entre 2.58 y 2.91, dando un promedio total de todos los lotes de 2.72. Las pruebas se realizaban a temperatura ambiente, lo que generaba que el DAM se encontrara a una temperatura entre 20 y 23°C en todas las pruebas.

Se inicia presentando los resultados de las pruebas hechas con muestras de roca con granulometría malla -4+6# (Figura 6.1).

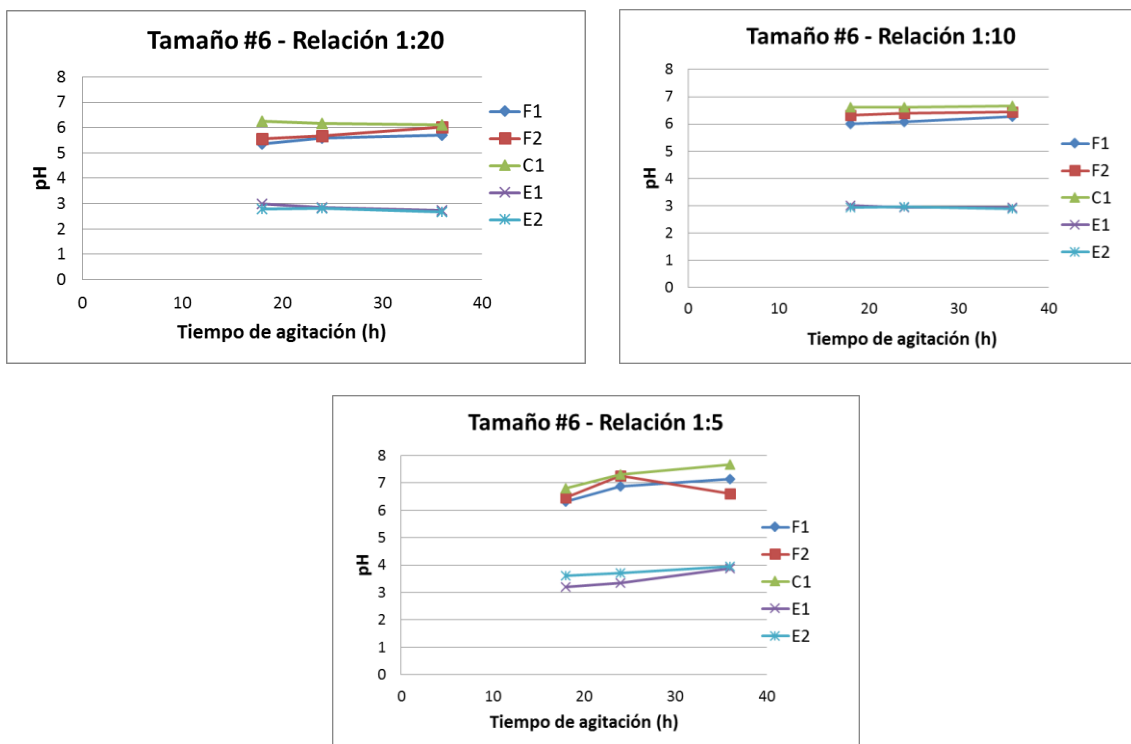


Figura 6.1. Resultados con tamaño de roca -4+6#

Analizando los resultados obtenidos con el tamaño de roca -4+6#, se puede constatar cómo incluso con la relación sólido-líquido más alta, es decir 1:20, y siendo esta la granulometría más gruesa, las filitas y metacaliza fueron capaces de neutralizar el DAM, ya que ambas superaron el pH 5 desde la primeras 18 horas de agitación, incluso la metacaliza superó el pH 6 en ese tiempo. Aunque las Filitas lograron neutralizar el DAM en las pruebas, no consiguieron superar el pH 6, únicamente la F2 alcanzó un pH de 6.02 a las 36 horas de agitación.

Respecto a los esquistos, estos no lograron neutralizar el DAM, sin embargo, sí lograron elevar su pH, incluso casi logrando el 4 en la relación sólido-líquido 1:5. Es notoria la diferencia entre los resultados con relación sólido-líquido de 1:20 y 1:10, respecto a los de 1:5, ya que los primeros dos mostraron resultados muy similares entre sí para todos los tiempos de agitación, obteniéndose valores de pH alrededor de 3, a comparación del salto hasta casi pH 4 obtenido con la relación 1:5, en donde los mejores resultados fueron obtenidos con las muestras de E2. Estos datos confirman los resultados de la caracterización de las rocas, porque la plagioclasa contenida en los esquistos son minerales con capacidades de neutralización.

Como era de esperarse, se obtuvieron mejores resultados en el pH, conforme la relación sólido-líquido disminuía, esto por reducirse la cantidad de DAM a ser tratado por la misma

cantidad de roca. De tal forma que para la relación 1:10, las Filitas sí lograron elevar el pH por encima de 6 y la metacaliza, aunque no alcanzó el pH 7, si obtuvo resultados por encima de las pruebas con relación sólido-líquido 1:20. Finalmente, en las pruebas con relación sólido-líquido 1:5, tanto las filitas como la metacaliza consiguieron elevar el pH del DAM por encima de 7, incluso acercándose al 8 (7.67) después de 36 horas de agitación con la metacaliza.

Ahora se continua con los resultados de las pruebas realizadas con muestras de roca con granulometría -6+8# (Figura 6.2).

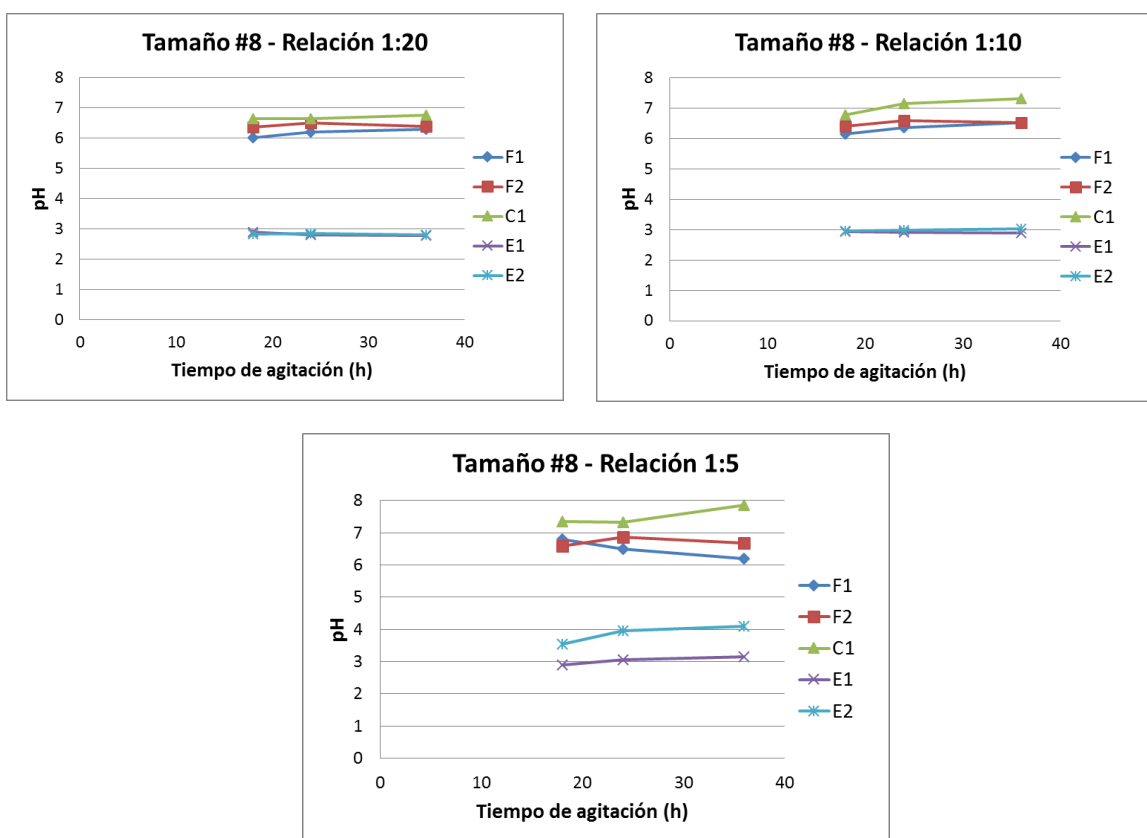


Figura 6.2. Resultados con tamaño de roca -6+8#

Si se analizan ahora los resultados obtenidos con el tamaño de partícula -6+8#, se puede observar con claridad la mejora debido a la mayor superficie de contacto entre el DAM y la roca (al reducir el tamaño de partícula de la roca se genera mayor superficie de la misma para reaccionar con el DAM). Dicha mejora se traduce en los valores de pH obtenidos, pues en los tres casos (F1, F2 y C1) se superó el valor de 6 desde las 18 horas, y con la relación sólido-líquido 1:20.

Se puede apreciar también, que los resultados mejoraron conforme se disminuyó la relación sólido-líquido; de tal forma que para la relación 1:10 la caliza logró superar el pH 7 a partir de las 24 horas de agitación y para la relación 1:5 superó dicho valor a partir de

las 18 horas de agitación y estuvo cerca de alcanzar el valor de 8 a las 36 horas de agitación, obteniéndose un valor de 7.85. Por otro lado, las filitas no mostraron gran mejoría, ya que sólo lograron aumentar un poco más el pH de lo alcanzado en las pruebas de roca tamaño -4+6#, sin lograr conseguir un pH de 7 o superior.

En cuanto a los esquistos, se observaron resultados muy similares a los de las pruebas realizadas con roca de tamaño -4+6#, en las pruebas con relación sólido-líquido 1:20 y 1:10, para ambas muestras (E1 y E2) se obtuvieron valores de pH alrededor de 3 para todos los tiempos de agitación; y sólo se obtuvo un cambio notorio en las pruebas con relación 1:5, en donde el E2 logró elevar el pH a 4.1 a las 36 horas de agitación, aunque ya desde las 18 horas se registró un pH de 3.97. De nueva cuenta se obtuvieron mejores resultados con el E2, pero ahora hubo una gran diferencia entre los resultado de ambos esquistos, debido a que el E1 sólo alcanzó un pH máximo de 3.15 a las 36 horas con una relación sólido-líquido de 1:5, resultado que comparado con lo obtenido con ese tiempo y esa relación sólido-líquido en las pruebas con roca de tamaño -4+6#, es bastante más bajo, ya que en dichas pruebas el E1 alcanzó un pH de 3.88.

Por último se presentan los resultados de las pruebas realizadas con muestras de tamaño de roca de -8+10# (Figura 6.3).

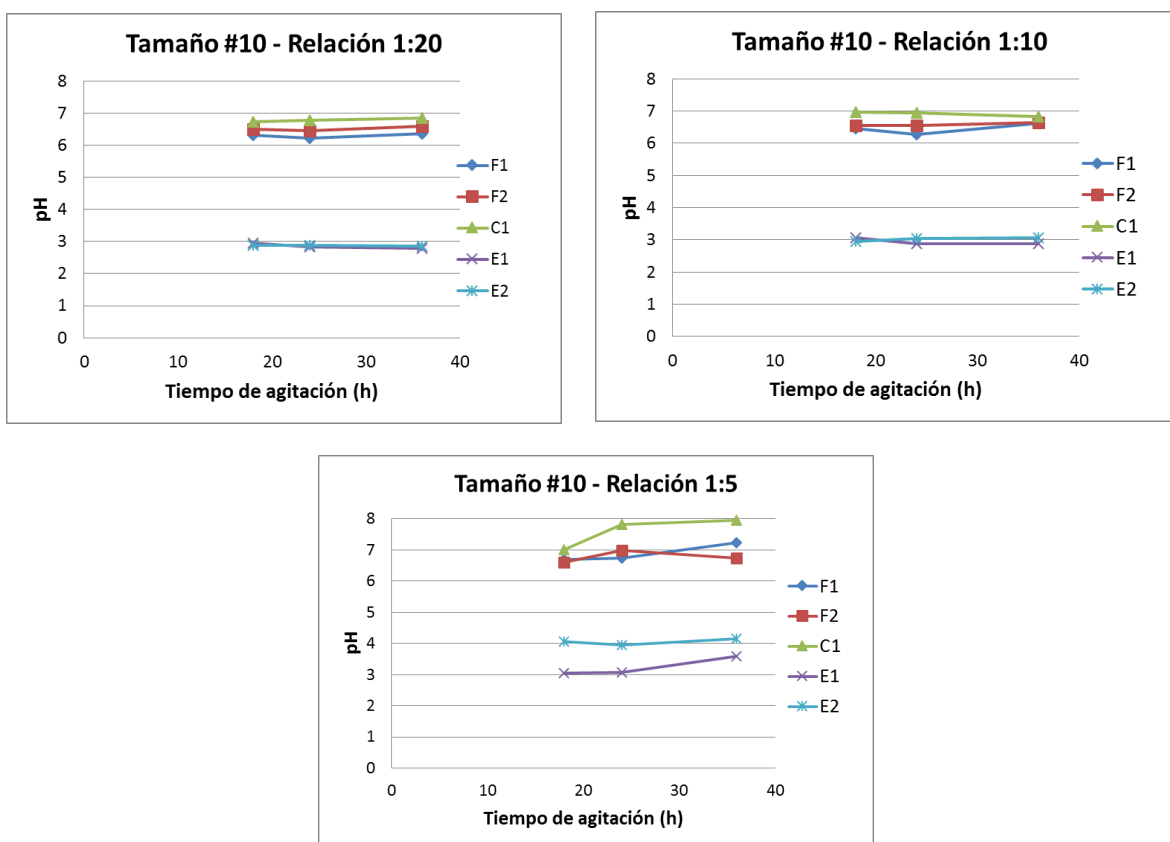


Figura 6.3. Resultados con tamaño de roca -8+10#

Si se comparan estos resultados (Figura 6.3) con los obtenidos con el tamaño anterior (-6+8#), podemos observar que no hay gran cambio en los mismos, mostrando sólo una pequeña mejora.

En las pruebas con relación 1:20, para el caso de las filitas y la metacaliza, se obtuvieron valores de pH entre 6 y 7 para todos los tiempos de agitación (18, 24 y 36 horas), obteniéndose los mejores resultados con la metacaliza (C1), donde se obtuvieron valores superiores a 6.7 desde las 18 horas, mientras que lo máximo alcanzado por la F1 y F2 a las 36 horas fue 6.36 y 6.59, respectivamente. La mejora en los resultados se presenta para C1, al alcanzar un pH de 6.85 a las 36 horas de agitación, comparado con un 6.75 obtenido en las pruebas de -6+8#; para F1 y F2 los máximos valores alcanzados fueron de 6.36 y 6.59, comparados con 6.29 y 6.38 obtenidos a las 36 horas en las pruebas con roca tamaño -6+8#.

Para los esquistos se repitió el comportamiento observado en las pruebas con los otros dos tamaños de roca, es decir, que para las pruebas realizadas con relación sólido-líquido de 1:20 y 1:10 se obtuvieron de nuevo valores de pH alrededor de 3 para todos los tiempos de agitación, mientras que las pruebas realizadas con una relación sólido-líquido de 1:5 fueron las que mostraron un cambio notorio. De nueva cuenta, se verificó que el E2 presenta una mayor capacidad de neutralización al obtenerse el pH 4 desde las primeras 18 horas de agitación, comparado con lo logrado con roca de tamaño -6+8#, en donde alcanzó el valor de 4 prácticamente a las 24 horas. Pero, aunque alcanzó el valor en menor tiempo como era de esperarse por la mayor superficie de contacto para reaccionar con el DAM, no se consiguió elevar el pH mucho más de lo obtenido en las pruebas con los tamaños de roca más gruesos, ni siquiera a las 36 horas de agitación. De tal forma, que el valor de pH máximo alcanzado por E2 en estas últimas pruebas (roca tamaño -8+10# y relación sólido líquido 1:5) fue de 4.16, mientras que el valor máximo alcanzado en las pruebas con tamaño -6+8# y -4+6#, fue de 4.1 y 3.96, respectivamente.

6.2. Segunda etapa: Determinación del tiempo mínimo para la neutralización

Se presentan ahora por lote los resultados de la segunda etapa, empezando con el lote de relación sólido-líquido 1:20, posteriormente el de relación 1:10 y finalmente el de relación 1:5.

Para cada lote, los resultados serán plasmados en forma de tabla, donde se anotará el valor de pH y conductividad eléctrica (CE) registrado después de cada agitación realizada.

Para cada uno de los tres lotes de pruebas (relación sólido-líquido 1:20, 1:10 y 1:5) se presentaran las condiciones iniciales registradas del DAM (DA-Pileta), incluyendo temperatura; además, se mostrará también el rango de temperaturas registrado en la solución tratada a lo largo de las pruebas.

Iniciando con las pruebas con relación sólido-líquido 1:20, se muestran primero las condiciones iniciales del DAM (DA-Pileta):

- **pH:** 2.55
- **CE:** 9.31 mS
- **Temperatura:** 19.2°C

Los resultados se presentan en la Tabla 6.1. Respecto a la temperatura, para este lote de pruebas, las lecturas mostraron valores entre los 19.3 y 20.6 °C.

Tabla 6.1. Resultados lote relación sólido-líquido 1:20

Tiempo (min)	F1		F2		C1		Duplicado (C1)		Blanco	
	pH	mS	pH	mS	pH	mS	pH	mS	pH	mS
5	2.69	8.92	2.76	8.96	2.9	8.92	2.81	9.08	2.53	9.27
10	2.87	9.12	2.8	8.94	2.98	9.04	3	8.95	2.48	9.21
15	2.92	8.98	2.83	9.03	3.1	8.97	3.17	8.95	2.51	9.29
20	2.92	9.04	2.84	9.06	3.65	8.77	3.68	8.79	2.53	9.16
25	3.07	8.92	2.89	8.93	4.02	8.79	4	8.77	2.57	9.09
30	3.05	8.86	2.89	8.93	4.23	8.7	4.18	8.74	2.54	9.05
35	3.42	8.76	3.01	8.8	4.38	8.72	4.4	8.72	2.46	9.03
40	3.65	8.7	3.03	8.87	4.41	8.76	4.4	8.77	2.53	9.02
45	3.84	8.71	3.09	8.82	4.5	8.63	4.54	8.71	2.54	9.03
50	4.02	8.69	3.22	8.76	4.64	8.65	4.65	8.66	2.55	9.05
55	4.12	8.79	3.42	8.84	4.75	8.77	4.78	8.72	2.56	9.14
60	4.13	8.59	3.52	8.72	4.88	8.82	4.9	8.81	2.57	9.14
70	4.33	8.79	3.87	8.74	5	8.78	4.97	8.74	2.57	9.2
80	4.33	8.77	4.04	8.83	5.06	8.71	5.09	8.82	2.56	9.18
90	4.46	8.72	4.16	8.77	5.17	8.75	5.17	8.71	2.57	9
100	4.59	8.75	4.23	8.76	5.21	8.78	5.22	8.8	2.55	9.13
110	4.6	8.7	4.25	8.7	5.28	8.75	5.27	8.77	2.5	9.09
120	4.66	8.71	4.31	8.68	5.38	8.77	5.31	8.68	2.54	8.97
140	4.74	8.71	4.46	8.75	5.48	8.68	5.44	8.66	2.55	9.1
160	4.89	8.74	4.58	8.73	5.52	8.75	5.5	8.79	2.56	9.09
180	4.96	8.71	4.7	8.72	5.55	8.74	5.58	8.73	2.56	9.11

Se muestra ahora la representación gráfica (Figura 6.4) de los resultados obtenidos, cambio del pH y CE respecto al tiempo.

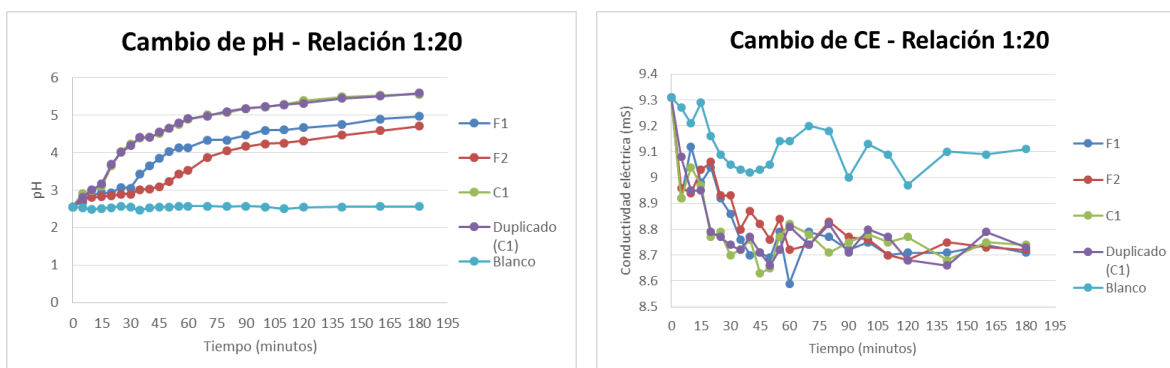


Figura 6.4. Cambio de pH y CE en pruebas con relación sólido-líquido 1:20

Si se observa la figura 6.4, se puede ver con claridad el rápido aumento en el valor de pH en los primeros 60 minutos de agitación, en especial en la agitación realizada con metacaliza (C1). Posterior a los 60 minutos, el pH continúa elevándose, aunque lo hace de manera más lenta y acercándose a un valor asintótico, que es precisamente uno de los objetivos de esta prueba, obtener el máximo valor de pH alcanzable con los parámetros establecidos (tipo de roca, tamaño de roca y relación sólido-líquido).

Sin embargo, también se puede observar, que sólo las agitaciones realizadas con metacaliza (C1 y su duplicado) fueron capaces de lograr el objetivo principal de la prueba, es decir, elevar el pH del DAM a un valor superior a 5.5, mientras que las agitaciones con filitas sólo lograron alcanzar un pH de 4.96 para el caso de la F1 y 4.7 para la F2. La prueba se detuvo aunque las filitas no habían logrado neutralizar el DAM debido a que se habían acumulado tres horas de agitación (180 minutos) tal como se observa en la Tabla 6.1 y Figura 6.4; tiempo que se consideró demasiado largo para lograr la neutralización del DAM, más aún para un medio dinámico, lo que indica que los parámetros utilizados en esta prueba, en particular la relación sólido-líquido de 1:20, no son óptimos para los objetivos de las pruebas.

Por otra parte, si se comparan ahora las gráficas de la Figura 6.4, se puede notar la relación entre la conductividad eléctrica (CE) y el pH de la solución, ya que el primero disminuyó conforme el segundo aumentaba. Esto da paso a comprobar que el aumento en el pH ocasiona la disminución de las sales solubles por la precipitación de los metales en forma de hidróxidos, generando la disminución en la CE.

Como una comparación adicional, se presenta la Figura 6.5, donde se unen los resultados de estas pruebas con los de las pruebas de agitación a 18, 24 y 36 horas. Para este lote particular, se presentan los resultados obtenidos por los tres tipos de rocas (F1, F2 y C1), a la primera, segunda y tercera (última) hora de agitación; añadiéndole los resultados a las 18, 24 y 36 horas de agitación, obtenidos con anterioridad con los mismos parámetros (relación sólido-líquido 1:20, tamaño de roca -4+6#, DA-Pileta). En este caso, se nota un aumento en el pH entre las 3 y 18 horas de agitación, pero posterior a las 18 horas ya no

se presenta un cambio significativo. De esta manera, se puede observar que aún con los tiempos de agitación prolongados, el pH máximo a alcanzar es apenas superior a 6.

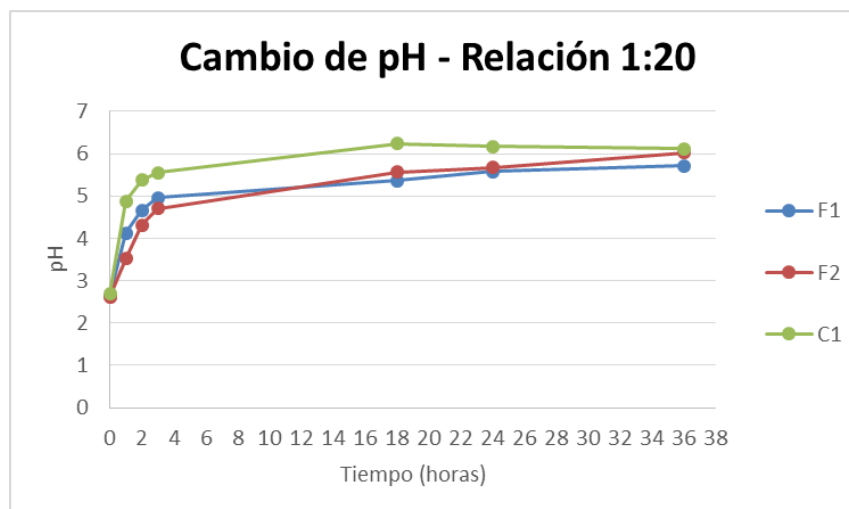


Figura 6.5. Cambio de pH en agitaciones (1:20, -4+6# y DA-Pileta)

Por último se presentan los resultados de los análisis realizados a las soluciones tratadas. La Tabla 6.2 presenta el pH, CE y concentración de elementos traza; mientras la Tabla 6.3 muestra la concentración de los iones mayores.

Tabla 6.2. pH, CE y concentración de elementos traza en las soluciones después de la neutralización

Muestra	pH	CE (mS)	Al	Cd	Cu	Fe	Mn	Si	Sr	Zn
			ppm (mg/L)							
			0.08	0.02	0.122	0.01	0.007	0.10	0.008	0.007
C1	5.62	7.57	<LD	2.36	0.10	<LD	2.96	18.68	2.41	304.10
C1-D	4.35	7.69	<LD	2.09	<LD	<LD	2.64	16.19	2.13	291.00
F1	4.39	7.62	1.23	2.19	0.68	<LD	2.74	20.31	3.09	295.19
F2	3.88	7.49	4.15	2.32	1.39	0.94	2.93	22.92	2.48	299.76
Blanco	2.53	8.21	20.50	2.13	2.40	128.39	2.43	22.74	1.67	294.17

Los siguientes elementos también fueron analizados pero se encontraron por debajo de su límite de detección (LD): As (0.07), Be (0.003), Co (0.006), Cr (0.003), Mo (0.03), Pb (0.03), Ni (0.01), Sb (0.05), Se (0.08), Ti (0.02) y V (0.05)

Analizando los resultados (Tabla 6.2) a valores de pH cercanos a 4.4 se puede lograr la completa remoción del Al, Cu y Fe, como se observa en los resultados de la metacaliza. Se observa también que el Al y el Fe tienen una disminución importante, de 80% y 99%, respectivamente, desde valores de pH cercanos 3.9. Finalmente, es de importante notoriedad la nula disminución de Cd, Mn y Zn; lo que demuestra la necesidad de elevar el pH a valores cercanos a 8, tal y como se explicó en el marco teórico.

Tabla 6.3. Concentración de iones mayores en las soluciones después de la neutralización

Muestra	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻
	ppm (mg/L)								
C1	340.62	29.69	450.71	873.07	1.49	128.98	5.69	5699.42	ND
C1-D	352.38	27.63	472.5	914.47	1.24	145.93	7.83	5308.3	ND
F1	343.81	31.78	433.2	889.78	0.99	115.18	4.98	5249.42	ND
F2	346.58	32.61	457.56	884.29	2.24	124.5	5.69	5711.58	ND
Blanco	337.21	31.78	332.45	838.8	2.24	101.76	5.69	4768.73	ND

ND (No detectado)

Respecto a los iones mayores (Tabla 6.3), se observa que las concentraciones de Na, K, Mg y Cl prácticamente permanecen en los mismos valores, sus altas concentraciones se deben a la disolución de los silicatos una vez que la acidez ha consumido en su totalidad al carbonato de calcio. Se nota un aumento en la concentración del calcio, este debido a la disolución del carbonato de calcio que reacciona con los protones. Por otro lado en estas pruebas no se logró ninguna disminución en la concentración de sulfatos.

Se presentan ahora los resultados de las agitaciones con relación sólido-líquido 1:10. Las condiciones iniciales del DAM (DA-Pileta) fueron:

- **pH:** 2.49
- **CE:** 9.36 mS
- **Temperatura:** 19.1°C

La Tabla 6.4 contiene el registro de pH y CE posterior a cada agitación. Las temperaturas registradas oscilaron entre los 19.2 y 20.9°C.

Tabla 6.4. Resultados lote relación sólido-líquido 1:10

	F1		F2		C1		Duplicado (C1)		Blanco	
Tiempo (min)	pH	mS	pH	mS	pH	mS	pH	mS	pH	mS
5	2.75	8.88	2.76	8.85	3.01	8.85	2.98	8.92	2.44	9.12
10	3.13	8.75	2.9	8.86	4.15	8.77	3.87	8.8	2.39	9.17
15	3.9	8.84	3.21	8.82	4.68	8.94	4.46	8.79	2.49	9.12
20	4.21	8.86	3.74	8.79	5.1	8.78	4.84	8.77	2.53	9.18
25	4.45	8.79	4.16	8.81	5.31	8.83	5.16	8.81	2.54	9.12
30	4.63	8.7	4.3	8.65	5.42	8.79	5.27	8.73	2.4	9.11
35	4.63	8.61	4.42	8.72	5.52	8.57	5.43	8.7	2.49	9.01
40	4.77	8.71	4.4	8.63	5.53	8.76	5.43	8.66	2.37	9
45	4.89	8.62	4.55	8.53	5.57	8.63	5.54	8.65	2.35	8.9
50	5.02	8.68	4.61	8.64	5.6	8.75	5.54	8.72	2.37	9.09
55	5.22	8.68	4.82	8.77	5.79	8.74	5.77	8.64	2.52	9.02
60	5.28	8.65	5.05	8.6	5.82	8.64	5.81	8.61	2.51	9.04
70	5.32	8.56	5.06	8.71	5.85	8.64	5.92	8.64	2.53	8.94
80	5.42	8.41	5.14	8.57	5.99	8.61	5.85	8.46	2.52	8.95
90	5.55	8.49	5.28	8.44	6.03	8.6	5.9	8.52	2.51	8.97
100	5.67	8.58	5.44	8.47	6.16	8.67	6.18	8.6	2.47	8.92
110	5.74	8.48	5.42	8.36	6.21	8.45	6.22	8.57	2.51	8.89
120	5.8	8.57	5.45	8.42	6.24	8.43	6.22	8.57	2.52	8.84

Con base en la anterior, la Figura 6.6 muestra el cambio de pH y conductividad eléctrica respecto al tiempo.

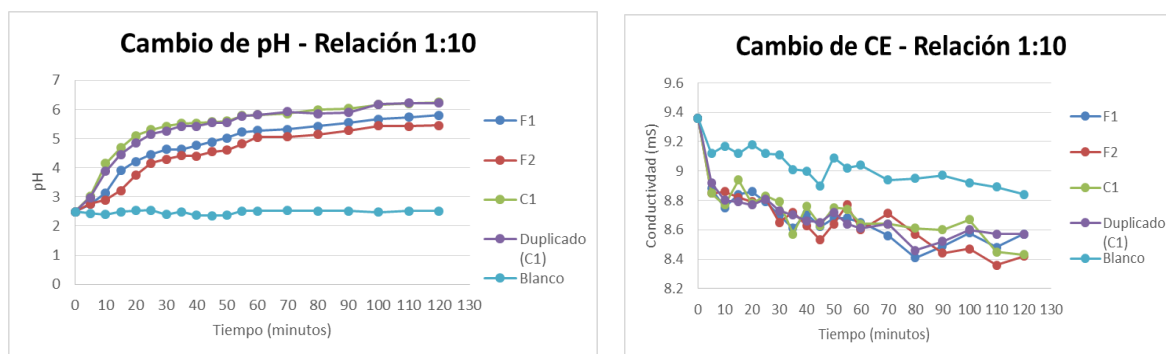


Figura 6.6. Cambio de pH y CE en pruebas con relación sólido-líquido 1:10

Analizando ahora estos resultados, se puede notar la clara mejora respecto a los de relación sólido-líquido 1:20 (primer lote).

Primero, el aumento rápido en el valor de pH se observa desde los primeros 30 minutos de agitación, a comparación de los 60 minutos en las pruebas anteriores. Posterior a los 30 minutos, se sigue observando un aumento en el pH pero este aumento mantiene una pendiente mucho menor, y de hecho, se puede observar como a los 100 minutos de agitación el valor de pH prácticamente se estabiliza, mostrando valores muy similares para

las tres últimas lecturas (100, 110 y 120 minutos); de tal forma que se alcanzó el valor asintótico, a partir del cual será difícil elevar el pH con estos parámetros (roca tamaño -4+6# y relación sólido-líquido 1:10).

Segundo, de nuevo se observó la relación en la disminución de la conductividad eléctrica conforme aumentaba el pH, pero, esta vez los resultados fueron mucho mejores, lográndose disminuir la conductividad hasta valores que oscilaban los 8.4 mS, comparado con los resultados de las pruebas con relación sólido-líquido 1:20, donde los mejores valores oscilaron los 8.7 mS.

En la Figura 6.7, se unen los resultados de estas pruebas con los de las pruebas de agitación a 18, 24 y 36 horas. Para este lote particular, se presentan los resultados obtenidos por los tres tipos de rocas (F1, F2 y C1), a la primera y segunda (última) hora de agitación; añadiéndole los resultados a las 18, 24 y 36 horas de agitación, obtenidos con anterioridad con los mismos parámetros (relación sólido-líquido 1:10, tamaño de roca -4+6#, DA-Pileta).

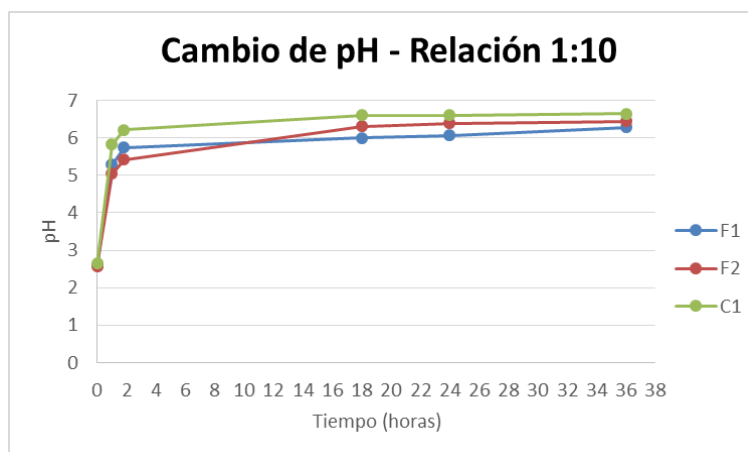


Figura 6.7. Cambio de pH en agitaciones (1:10, -4+6# y DA-Pileta)

Analizando la Figura 6.7, es notoria la mejora respecto a las pruebas anteriores, ya que la pendiente de aumento después de la segunda hora (hacia las 18, 24 y 36 horas) es mucho menor, lo que indica, que el exceso de agitación hasta las 36 horas, no genera una mejora relevante con estos parámetros (relación sólido-líquido 1:10, tamaño de roca -4+6#). Con estos parámetros, es claro que aún con tiempos de agitación prolongados, el pH máximo a alcanzar estará entre 6 y 7.

Por último se presentan los resultados de los análisis realizados a las soluciones tratadas. La Tabla 6.5 presenta el pH, CE y concentración de elementos traza; mientras la Tabla 6.6 muestra la concentración de los iones mayores.

Tabla 6.5. pH, CE y concentración de elementos traza en las soluciones después de la neutralización

Muestra	pH	CE (mS)	Al	Cd	Cu	Fe	Mn	Si	Sr	Zn
			ppm (mg/L)							
			0.08	0.02	0.122	0.01	0.007	0.10	0.008	0.007
			LD (mg/L)							
C1	6.48	7.10	<LD	1.68	<LD	<LD	2.46	5.85	2.00	240.93
C1-D	6.20	7.28	<LD	1.75	<LD	<LD	2.42	7.88	1.94	255.12
F1	4.97	7.34	<LD	1.80	<LD	<LD	2.32	11.88	2.82	268.87
F2	4.73	7.38	<LD	2.60	0.14	1.75	3.57	21.80	2.94	319.28
Blanco	2.49	8.02	18.78	1.97	2.20	115.91	2.31	21.08	1.58	292.74

Los siguientes elementos también fueron analizados pero se encontraron por debajo de su límite de detección (LD): As (0.07), Be (0.003), Co (0.006), Cr (0.003), Mo (0.03), Pb (0.03), Ni (0.01), Sb (0.05), Se (0.08), Ti (0.02) y V (0.05)

Se observa en los resultados de estos análisis una mejora respecto a las pruebas con relación sólido-líquido 1:20. En el caso del Al, Cu y Fe, estos elementos fueron nuevamente eliminados por completo a pH mayor a 4.97, a excepción del caso de F2, donde se obtuvo el menor aumento de pH (4.73) y no se logró eliminar por completo el Cu y el Fe, aunque de cualquier manera la reducción fue muy alta, 94% y 98%, respectivamente.

De nuevo se observó una nula reducción en la concentración de Mn, y entre valores de pH de 6.20 y 6.48 se nota una pequeña disminución en las concentraciones de Cd y Zn. A esos mismos valores el Si ya se logra reducir un 75%. Los resultados mejoraron por el aumento en el pH respecto a las pruebas anteriores, pero este sigue siendo insuficiente (pH menor a 6.5).

Tabla 6.6. Concentración de iones mayores en las soluciones después de la neutralización

Muestra	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻
	ppm (mg/L)								
C1	329.55	30.94	485.48	847.52	2.49	137.92	13.52	5962.36	ND
C1-D	339.13	28.02	500.96	921.81	1.99	105.86	7.12	5634.36	ND
F1	298.04	28.85	444.87	723.37	2.49	149.85	14.23	5578.38	ND
F2	326.57	29.69	528.62	837.05	0.99	109.97	4.98	5148.65	ND
Blanco	317.2	30.52	325.6	806.63	2.73	121.52	10.67	5442.28	ND

ND (No detectado)

Respecto a la concentración de iones mayores se observa el mismo comportamiento que en las pruebas anteriores y de nueva cuenta lo más importante es la nula disminución de la concentración de sulfatos.

Finalmente se presentan los resultados obtenidos en las pruebas con relación sólido-líquido de 1:5. Las condiciones iniciales del DAM (DA-Pileta) fueron:

- **pH:** 2.51
- **CE:** 10.1 mS
- **Temperatura:** 18.2°C

Los resultados se muestran en la Tabla 6.7. Las temperaturas registradas en cada agitación, oscilaron entre 18.3 y 20.8°C.

Tabla 6.7. Resultados lote relación sólido-líquido 1:5

	F1		F2		C1		Duplicado (C1)		Blanco	
Tiempo (min)	pH	mS	pH	mS	pH	mS	pH	mS	pH	mS
5	3.13	9.7	2.99	9.8	4.52	9.5	4.67	9.7	2.47	10.2
10	4.22	9.6	3.68	9.7	5.22	9.7	5.32	9.6	2.48	9.9
15	4.51	9.6	4.23	9.7	5.54	9.6	5.59	9.6	2.48	9.9
20	4.82	9.7	4.51	9.6	5.8	9.6	5.76	9.7	2.47	9.9
25	4.97	9.5	4.74	9.5	5.89	9.6	5.84	9.5	2.48	9.8
30	5.55	9.4	5.04	9.6	6.05	9.5	6.02	9.6	2.49	9.8
35	5.75	9.3	5.33	9.3	6.11	9.2	6.14	9.4	2.51	9.3
40	5.53	9.2	5.4	9.4	6.24	9.2	6.32	9.4	2.5	9.5
45	5.93	9.5	5.28	9.3	6.24	9.3	6.35	9.5	2.44	9.8
50	6.18	9.3	5.3	9.4	6.4	9.1	6.38	9.3	2.48	9.5
55	5.84	9.3	5.43	9.3	6.07	9.3	6.46	9.3	2.51	9.7
60	6.38	9.3	6.1	9.3	6.1	9.1	6.5	9.3	2.5	9.5
70	6.49	9.2	6.1	9.2	6.54	9	6.67	9.1	2.54	9.5
80	6.24	9.2	6.25	9.1	6.44	9	6.47	9.1	2.39	9.5
90	6.16	9.2	6.15	9.1	6.67	9.2	6.55	9	2.52	9.3

La Figura 6.8, representa los resultados de la Tabla 6.7, se puede apreciar en ella el cambio de pH y CE respecto al tiempo de agitación.

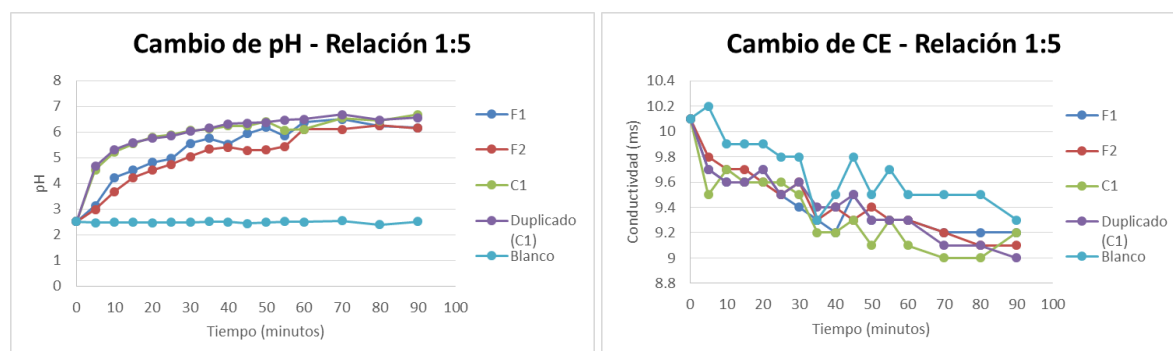


Figura 6.8. Cambio de pH y CE en pruebas con relación sólido-líquido 1:5

Se puede observar de nuevo una mejora en los resultados, comparándolos tanto con las pruebas con relación sólido-líquido 1:20 como las de relación 1:10. Esta vez, el mayor aumento del pH se da en los primeros 15 a 20 minutos de agitación, y para los 60 minutos todas las pruebas se estabilizaron, ya que las últimas 4 lecturas (60, 70, 80 y 90 minutos)

mostraron resultados muy similares. De hecho, para el caso de la metacaliza (C1) prácticamente desde los 45 minutos ya no se presentó mayor cambio en el valor de pH.

Analizando ahora el comportamiento de la CE en estas pruebas, a primera vista podría parecer que no se obtuvieron mejores resultados ya que el valor más bajo de la misma que se logró alcanzar fue de 9 mS, comparado con los valores obtenidos de 8.4 y 8.7 mS, en las pruebas con relación sólido-líquido 1:10 y 1:20, respectivamente. Sin embargo, es importante notar, que a pesar de que se utilizó el mismo DAM (DA-Pileta), respecto al pH, en los tres lotes la lectura inicial del DAM dio valores muy similares (valores alrededor de 2.5); pero, para el caso de la CE, las lecturas iniciales sólo fueron similares en los primero dos lotes (relación sólido-líquido 1:20 y 1:10) donde se registraron valores alrededor de 9.3 mS, mientras para el tercer lote (relación sólido-líquido 1:5) la lectura inicial de la CE fue de 10.1 mS, considerablemente mayor que en los primero dos lotes.

De esta manera se pudo notar la mejora en la disminución de la CE, siendo que para este lote (relación sólido-líquido 1:5), se logró disminuir alrededor de 1 mS la misma. Mientras que para el primer lote (relación sólido-líquido 1:20) esta se disminuyó alrededor de 0.6 mS y para el segundo lote (relación sólido-líquido 1:10) alrededor de 0.8 mS.

En la Figura 6.9, se unen los resultados de estas pruebas con los de las pruebas de agitación a 18, 24 y 36 horas. Para este lote particular, se presentan los resultados obtenidos por los tres tipos de rocas (F1, F2 y C1), a la hora y hora y media (última) de agitación; añadiéndole los resultados a las 18, 24 y 36 horas de agitación, obtenidos con anterioridad con los mismos parámetros (relación sólido-líquido 1:5, tamaño de roca - 4+6#, DA-Pileta).

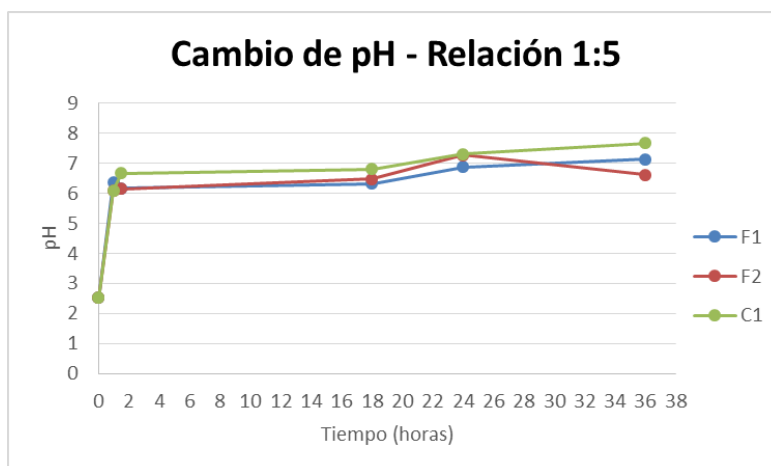


Figura 6.9. Cambio de pH en agitaciones (1:5, -4+6# y DA-Pileta)

Analizando estos resultados (Figura 6.9), se observa la mejora respecto a las pruebas anteriores, ya que desde la hora y media de agitación, las tres rocas lograron elevar el pH hasta valores entre 6 y 7 (la metacaliza hasta valores de 6.67). Posterior a eso la pendiente de aumento es mucho menor, aunque a diferencia de la pruebas anteriores, las agitaciones prolongadas sí representaron una mejora considerable al obtenerse valores de pH superiores a 7 a las 24 horas, y cercanos a 8 para el caso de la metacaliza, a las 36 horas (relación sólido-líquido 1:10, tamaño de roca -4+6#). De esta manera, es claro que se obtienen mejores resultados al disminuir la relación sólido-líquido, pero aún con ello, es difícil elevar el pH a valores superiores a 7.

Por último se presentan los resultados de los análisis realizados a las soluciones tratadas. La Tabla 6.8 presenta el pH, CE y concentración de elementos traza; mientras la Tabla 6.9 muestra la concentración de los iones mayores.

Tabla 6.8. pH, CE y concentración de elementos traza en las soluciones después de la neutralización

Muestra	pH	CE (mS)	Al	Cd	Cu	Fe	Mn	Si	Sr	Zn
			mg/L							
LD (mg/L)			0.08	0.02	0.122	0.01	0.007	0.10	0.008	0.007
C1	6.78	6.39	<LD	0.86	<LD	0.34	2.44	3.69	2.30	102.70
C1-D	6.73	6.40	<LD	0.78	<LD	<LD	2.36	2.97	2.20	86.82
F1	6.57	6.96	<LD	1.57	<LD	<LD	2.62	5.22	3.68	217.09
F2	6.55	6.81	<LD	1.66	<LD	<LD	2.94	7.57	2.77	247.15
Blanco	2.62	7.60	19.53	2.03	2.25	112.15	2.35	21.82	1.57	308.61

Los siguientes elementos también fueron analizados pero se encontraron por debajo de su límite de detección (LD): As (0.07), Be (0.003), Co (0.006), Cr (0.003), Mo (0.03), Pb (0.03), Ni (0.01), Sb (0.05), Se (0.08), Ti (0.02) y V (0.05)

De nuevo se observan mejoras respecto a las dos pruebas anteriores. Debido a los valores de pH alcanzados (por encima de 6.5), el Al, Cu y Fe fueron eliminados por completo. El pH se logra elevar más que en las pruebas anteriores (6.78), lo que genera que en esta ocasión sí se note una importante reducción en la concentración de Cd y Zn, de hasta 60% y 70%, respectivamente; de nueva cuenta obteniéndose los mejores resultados con la metacaliza. El elemento del cual no se logró disminuir en absoluto su concentración fue el Mn, el cual es muy difícil precipite a valores de pH menores a 8.

Tabla 6.9. Concentración de iones mayores en las soluciones después de la neutralización

Muestra	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻
	ppm (mg/L)								
C1	296.76	28.43	434.71	749.92	1.99	94.68	13.52	3767.95	35
C1-D	274.62	25.92	467.46	713.52	1.99	99.16	14.23	3531.08	37
F1	305.92	30.11	528.62	785.57	0.99	120.76	13.65	4218.34	45
F2	317.84	32.2	577.6	825.46	1.74	109.03	7.12	4736.1	32
Blanco	311.45	29.69	305.04	794.29	2.49	109.97	6.4	5402.9	ND

ND (No detectado)

Respecto a los iones mayores, para el Na, K, Ca, Mg y Cl se observa el mismo comportamiento que las pruebas anteriores. Por otra parte, esta vez se logró una disminución de la concentración de sulfatos, seguramente debido a su precipitación en forma de yeso (CaSO_4), pero esta disminución no es significativa, por lo que es necesario encontrar un método para su eliminación. Otro aspecto que cambió respecto a las pruebas anteriores es la presencia de bicarbonatos, indicadores de la neutralidad de la solución ya que no hay presencia de acidez por neutralizar.

Algo que es importante mencionar es que al realizar el análisis del cambio de pH respecto al tiempo de agitación que se obtuvo uniendo los resultados obtenidos en estas pruebas (para cualquiera de los tres lotes) junto con las agitaciones de la etapa anterior (18, 24 y 36 horas). Aunque se unen los resultados porque se consideran las mismas condiciones de las pruebas, es decir, mismo tamaño de roca, misma relación sólido-líquido y misma muestra de DAM; las primera dos se pueden considerar perfectamente iguales en ambos casos, pero, respecto al DAM, a pesar de utilizar el mismo, se puede notar que las condiciones iniciales del mismo fueron diferentes, ya que en las primeras pruebas, las lecturas de pH indicaron valores en promedio de 2.72, habiendo lecturas que llegaron a los 2.91 e incluso la más baja registrada fue de 2.58, lo que indica que el pH del DAM a tratar en las primeras pruebas fue mayor que en el de las pruebas realizadas en este apartado.

Esto nos indica que en las primeras pruebas era más rápido y fácil elevar el pH, porque había una concentración menor de iones $[\text{H}^+]$, y aunque pudiese parecer que es un cambio insignificante al sólo variar unas pocas décimas el valor del pH, se debe recordar que el valor de éste es una relación logarítmica de la concentración de iones $[\text{H}^+]$, lo que significa que unas décimas varían en gran medida la concentración de dichos iones. Realizando un cálculo sencillo se puede comprobar esto:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$$

Si consideramos el valor inicial de pH registrado en estas pruebas, es decir 2.5 y el valor promedio obtenido en las pruebas anteriores, es decir, 2.72. La concentración de iones $[\text{H}^+]$ para cada caso sería la siguiente:

Para un pH de 2.5:

$$[\text{H}^+] = \text{anti log } -[\text{pH}] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2.5} = 3.16 \times 10^{-3} \text{ [mol/L]}$$

Para un pH de 2.72:

$$[\text{H}^+] = \text{anti log } -[\text{pH}] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2.72} = 1.90 \times 10^{-3} \text{ [mol/L]}$$

$$[1.9/3.16] \times 100 = 60.12 \%$$

Esto indica una concentración de iones $[H^+]$ alrededor de 60% mayor para las agitaciones de esta etapa.

Una vez comprobado esto, la importancia de esta aclaración radica en que al unir los resultados de ambas etapas, tal como se constató, se observó que en la mayoría de los casos no había gran cambio entre el máximo valor de pH alcanzado en estas pruebas y en las anteriores donde se agitó 18, 24 y hasta 36 horas; sin embargo, si llega a haber en algunos casos un cambio significativo, pudiendo ser hasta un entero completo del valor de pH, pero esto es, porque en esos casos las rocas tuvieron que neutralizar un DAM menos ácido.

6.3. Tercera etapa: Pruebas de neutralización en dos pasos

6.3.1. Prueba preliminar

Primero se presentarán las condiciones iniciales del DAM (DA-6A). Al ser una prueba preliminar, no se registró ni la temperatura ni la conductividad eléctrica (CE), pero al igual que en todas las pruebas anteriores, estas fueron realizadas a temperatura ambiente oscilando los 20°C. De tal forma que el único dato que se registró fue el pH inicial el cual resultó ser de 2.55. Para esta prueba sólo se utilizaron muestras de F1 y C1 al ser estas las que presentan los mejores resultados.

A continuación se muestra la Tabla 6.10 con los resultados de la prueba preliminar.

Tabla 6.10. Cambio de pH en prueba preliminar

Tiempo (min)	F1	C1	CC
	pH		
60	4.095	4.495	4.41
120	4.82	5.54	5.3
180	5.42	5.87	6.06
240	6.01	6.14	6.26
300	6.28	6.46	6.34
360	6.41	6.58	6.39
420	6.36	6.62	

Nota: El pH final de la prueba hecha con muestra de CC no fue medido por omisión.

Si se observan los resultados obtenidos y se comparan con sus equivalentes en las pruebas de la segunda etapa, para los casos de la F1 y C1 con relación sólido-líquido 1:5 y tamaño de roca -4+6#, en donde ahora el único cambio fue el uso de una muestra de DAM diferente. En este caso fueron necesarias 4 horas de agitación para lograr elevar el pH a valores de 6 (con DA-Pileta se logró a los 60 minutos).

6.3.2. Prueba de tratamiento con DA-6A

6.3.2.1. Primer paso

Las condiciones iniciales del DAM (DA-6A) fueron las siguientes:

- **pH:** 2.35
- **CE:** 10.76 mS
- **Temperatura:** 21°C

Se observa que el pH inicial es menor al de la prueba preliminar, a pesar de que ambas muestras provienen del mismo DAM. A partir de esto ya se esperaba la posible necesidad de un mayor tiempo de agitación para alcanzar el pH de 6, sin embargo, se decidió iniciar con una agitación de cuatro horas basándose en los resultados de la prueba preliminar. En la Tabla 6.11 se muestran los resultados de este primer paso.

Tabla 6.11. Resultados primera agitación prueba de tratamiento con DA-6A

Tiempo (horas)	Parámetros	F1	F2	F2D	C1	Blanco
4	pH	5.41	4.61	4.53	5.9	2.34
	CE (mS)					
5	pH	5.44	4.84	4.74	6.2	2.3
	CE (mS)	8.7	8.9	8.92	8.03	10.86
8	pH	5.89	5.68	5.47	6.28	2.26
	CE (mS)	8.22	8.6	8.86	7.62	10.67
10	pH	6.16	6.05	6	6.46	2.3
	CE (mS)	8.08	8.62	8.7	7.46	10.69

Nota: La CE a las 4 horas de agitación no fue medida por omisión

Los resultados muestran que 4 horas no fueron suficientes para elevar el pH a 6, sólo la metacaliza, que siempre muestra mejores resultados, prácticamente lo logró, al registrar

un pH de 5.9. Para todos los demás caso fueron necesarias 10 horas de agitación para alcanzar el pH de 6.

La conductividad eléctrica mostró un comportamiento descendente y con una relación directa al aumento del pH tal como ha sucedido a lo largo de todas las pruebas; los mejores resultados al igual que con el pH, son obtenidos por metacaliza

En la Tabla 6.12 y 6.13, se muestran los resultados del análisis de las soluciones posterior a la primera agitación, se presentan iones mayores y elementos traza.

Tabla 6.12. Concentración de iones mayores posterior a la primera agitación con DA-6A

Muestra	pH	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻
LD		ppm (mg/L)							
		0.4	0.3	0.4	0.2	0.07	0.1	0.04	
F1	6.16	187.88	9319.38	387.44	841.45	75.40	75.30	7861.99	39.44
F2	6.05	186.51	9827.85	425.52	770.16	76.13	356.47	7365.07	52.59
F2-D	6	197.76	9546.27	442.13	879.04	75.15	30.70	9370.06	26.30
C1	6.46	1665.59	227.24	1421.51	2077.02	1935.88	2219.45	9662.99	65.74
Blanco	2.35	1682.98	258.75	1276.92	1915.01	2046.27	2074.52	11642.68	ND

También se analizó F⁻ pero no se detectó (LD 0.06 ppm)

Tabla 6.13. Concentración de elementos traza posterior a la primera agitación con DA-6A

Muestra	pH	As	Cd	Co	Cu	Fe	Mn	Ni	Sr	Zn	Al	Si
LD		ppm (mg/L)										
		0.07	0.02	0.006	0.122	0.01	0.007	0.01	0.008	0.007	0.08	0.1
F1	6.16	<LD	3.80	0.15	<LD	<LD	36.20	0.50	5.43	387.84	<LD	7.03
F2	6.05	<LD	4.34	0.17	<LD	<LD	38.98	0.62	2.77	424.48	<LD	11.12
F2-D	6	<LD	4.16	0.16	<LD	<LD	37.91	0.58	2.71	405.84	<LD	10.32
C1	6.46	<LD	2.19	0.12	<LD	<LD	34.51	0.29	2.32	253.60	<LD	3.95
Blanco	2.35	0.44	4.69	0.15	10.43	444.21	32.60	0.57	1.22	405.02	72.97	41.37

Se analizaron también los siguientes elementos pero todos estuvieron por debajo del LD (mg/L): Be (0.003), Cr (0.003), Mo (0.03), Pb (0.03), Sb (0.05), Se (0.08), Ti (0.02), Tl (0.02), V (0.05)

Analizando los resultados obtenidos, se logró cumplir el objetivo de este primer paso, después de la primera agitación se eliminó en su totalidad el Al, Cu y Fe. Se observa también un incremento de Sr, debido seguramente a la disolución de algún silicato.

Por otro lado, del Cd se logró eliminar entre el 7 y 53%, del Si entre 73 y 90% y del Zn entre 0 y 37%; mientras que la concentración del Mn permaneció prácticamente igual. Todos estos resultados mantuvieron congruencia con lo obtenido en la etapa anterior.

Una vez terminadas las 10 horas de agitación, las soluciones tratadas estaban listas para proceder al segundo paso de la prueba.

6.3.2.2. Segundo paso – Agitación con metacaliza

En la Tabla 6.14 se muestran los resultados de esta segunda agitación.

Tabla 6.14. Resultados segunda agitación prueba de tratamiento con DA-6A

Tiempo (horas)	Parámetros	F1-2	F2-2	F2D-2	C1-2	Blanco
1	pH	6.34	6.3	6.34	6.63	2.32
	CE (mS)	8.15	8.67	8.65	7.38	10.5
10	pH	7.02	6.93	6.86	7.48	2.32
	CE (mS)	7.11	7.21	7.42	7.12	10.47
24	pH	7.81	7.68	7.77	8.05	2.35
	CE (mS)	6.18	6.61	6.6	6.48	10.46

Se puede observar en los resultados, que aunque en este paso sólo se utilizó metacaliza (C1) para la agitación y en un tamaño fino (-10+20#), no fue sencillo elevar el pH de las distintas soluciones, siendo que no fue sino hasta las 10 horas de agitación cuando se alcanzó un pH de 7, y esto sólo para las pruebas que en el primero paso fueron agitadas con filita 1 (F1) y metacaliza (C1). Además, incluso después de 24 horas de agitación, sólo se alcanzó el pH de 8 en la prueba que en los dos pasos fue agitada con metacaliza (C1). La CE continuó con un comportamiento descendente relacionado con el aumento del pH.

La importancia de estas pruebas radicaba en la obtención de un pH 8, para lograr la eliminación de los contenidos en solución de zinc, cadmio y manganeso en el DAM; pero también era importante disminuir tiempos de tratamiento. Dicho esto, es claro que se deben pensar en otros parámetros de operación, e incluso cambiando estos, puede que sea complicado elevar el pH del DAM hasta valores de 8, más aun considerando que en esta prueba se utilizó roca con tamaño muy fino, algo que no será viable para las pruebas estáticas, y que todas las pruebas hasta el momento han sido realizadas en medios dinámicos que facilitan la reacción entre la roca y el DAM, a comparación de los medios estáticos.

En la Tabla 6.15 y 6.16, se muestran los resultados del análisis de las soluciones posterior a la segunda agitación, se presentan iones mayores y elementos traza.

Tabla 6.15. Concentración de iones mayores posterior a la segunda agitación con DA-6A

Muestra	pH	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻
LD		ppm (mg/L)							
		0.4	0.3	0.4	0.2	0.07	0.1	0.04	
F1-2	7.81	168.65	9888.81	526.01	843.68	62.99	56.41	5818.59	157.78
F2-2	7.68	3823.41	24.12	473.79	794.61	58.90	56.46	4372.29	105.19
F2D-2	7.77	3781.47	13.28	501.00	936.68	104.59	85.40	5365.98	210.37
C1-2	8.05	1690.64	265.32	1515.82	2029.98	2077.62	2506.84	7798.63	262.96
Blanco 2	2.35	1524.91	238.46	1301.08	1610.49	1732.91	2343.87	9081.91	ND

F pero menos del LD (0.06 ppm)

Tabla 6.16. Concentración de elementos traza posterior a la segunda agitación con DA-6A

Muestra	pH	As	Cd	Co	Cu	Fe	Mn	Ni	Sr	Zn	Al	Si
LD		ppm (mg/L)										
		0.07	0.02	0.006	0.122	0.01	0.007	0.01	0.008	0.007	0.08	0.1
F1-2	7.81	<LD	<LD	0.01	<LD	<LD	8.33	<LD	4.59	5.21	<LD	2.24
F2-2	7.68	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	14.02	<LD	2.85	6.51	<LD	1.95
F2D-2	7.77	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	7.98	<LD	2.50	3.92	<LD	2.40
C1-2	8.05	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	2.52	<LD	2.33	2.12	<LD	2.60
Blanco 2	2.35	0.41	4.57	0.15	10.10	436.69	31.35	0.55	1.21	400.59	71.05	41.29

Se analizaron también los siguientes elementos pero todos estuvieron por debajo del LD (mg/L): Be (0.003), Cr (0.003), Mo (0.03), Pb (0.03), Sb (0.05), Se (0.08), Ti (0.02), Tl (0.02), V (0.05)

Observando los análisis de las muestras después de la segunda agitación, se notan resultados bastante favorables, logrando una alta eliminación de los metales cuyo objetivo era eliminar en este paso. Se logra una eliminación del 100% del Cd, de 55 a 91% de Mn, de 93 a 95% de Si y de 98 a 99% de Zn. Además, se confirma la eliminación total del Al, Cu y Fe. De nueva cuenta se aprecia el aumento en Sr, esto debido a las mismas razones explicadas con anterioridad.

6.3.3. Prueba de tratamiento con DA-Pileta

6.3.3.1. Primer paso

Se inicia presentando las condiciones iniciales de la muestra de DA-Pileta utilizada.

- **pH:** 2.61
- **CE:** 9.27 mS
- **Temperatura:** 16.4°C

Iniciando con el análisis de la muestra de DAM, se observa una diferencia respecto a las pruebas anteriores, registrándose esta vez un pH inicial mayor que en las dos pasadas. Incluso, dicho pH es un poco mayor al registrado en las pruebas de la segunda etapa (Determinación del tiempo mínimo para la neutralización) en donde se utilizaron muestras del mismo DAM (DA-Pileta). Por esto, se esperaba corroborar que los tiempos de agitación requeridos para neutralizar este DAM (DA-Pileta) son menores que para el DA-6A. Tomando como base lo logrado en las pruebas de la segunda etapa, para el caso en que se utilizaron los mismos parámetros (tamaños de partícula -4+6# y relación sólido-líquido 1:5), se estableció una agitación inicial de una hora. A continuación se presenta la Tabla 6.17 con los resultados de este primer paso, las temperaturas excluidas de dicha tabla oscilaron entre 18.9 y 20.2°C.

Tabla 6.17. Resultados primera agitación prueba de tratamiento con DA-Pileta

Tiempo (horas)	Parámetros	PF1	PF2	PF2-D	PC1	Blanco
1	pH	5.24	4.8	4.88	5.89	2.61
	CE (mS)	8.67	8.57	8.49	8.29	9.08
2	pH	6.03	5.69	5.7	6.2	2.58
	CE (mS)	8.72	8.5	8.63	8.79	9.05
3	pH	6.09	6.06	6.03	6.27	2.58
	CE (mS)	8.67	8.7	8.6	8.75	9.15

Observando los resultados, se percibe que no se logró lo esperado, de tal forma que a la hora de agitación, ni siquiera la metacaliza (C1) había logrado elevar el pH de la solución a 6; debido a esto se continuo la agitación una hora más, con la cual sólo se alcanzó el pH de 6 en las agitaciones con muestra de metacaliza (C1) y filita 1 (F1), mientras que las agitaciones con muestra de filita 2 (F2 y F2D), no lo lograron sino hasta la tercera hora de agitación.

A pesar de no haber logrado la elevación del pH a 6 en una hora, se obtuvieron mejores resultados que en la prueba con DA-6A, corroborando resultados anteriores. De tal forma que para este caso se logró que todas las pruebas (F1, F2, F2D y C1) alcanzaran un pH de 6 en tres horas, mientras que en la prueba anterior (con DA-6A) fueron requeridas 10 horas.

La conductividad eléctrica sólo mostró una disminución después de la primera hora de agitación, permaneciendo prácticamente igual a la segunda y tercera hora, aunque el pH si mantuvo una tendencia creciente. A pesar de ello, si se observan los resultados del análisis realizado a las soluciones posterior a la agitación (Tablas 6.18 y 6.19), se puede ver que sí hubo un cambio respecto al contenido de elementos en solución presentes en la muestra original de DAM. Por esta razón se puede pensar en un error de medición.

Tabla 6.18. Concentración de iones mayores posterior a la primera agitación con DA-Pileta

Muestra	pH	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻
LD		ppm (mg/L)							
		0.4	0.3	0.4	0.2	0.07	0.1	0.04	
PF1	6.09	1810.23	326.53	1524.43	2050.93	2013.57	2234.20	9055.06	78.89
PF2	6.06	3908.80	32.23	539.53	798.87	128.57	149.90	6169.77	ND
PF2-D	6.03	1799.75	322.38	1507.45	2078.16	2089.64	1843.53	8024.11	65.74
PC1	6.27	1772.53	310.09	1476.88	1959.96	2189.04	2139.63	8801.74	39.44
PBlanco	2.58	1678.09	265.35	1185.84	1674.60	1930.78	1854.45	7702.01	ND

F pero menos del LD (0.06 ppm)

Tabla 6.19. Concentración de elementos traza posterior a la primera agitación con DA-Pileta

Muestra	pH	Cd	Co	Cu	Fe	Mn	Ni	Sr	Zn	Al	Si
LD		ppm (mg/L)									
		0.02	0.006	0.122	0.01	0.007	0.01	0.008	0.007	0.08	0.1
PF1	6.09	1.29	0.07	<LD	<LD	15.60	0.15	2.19	205.47	<LD	6.06
PF2	6.06	<LD	<LD	<LD	<LD	19.68	0.20	1.88	258.61	<LD	9.92
PF2-D	6.03	2.17	0.12	<LD	<LD	25.96	0.28	2.35	311.44	<LD	12.82
PC1	6.27	1.76	0.12	<LD	<LD	28.54	0.24	2.53	278.95	<LD	8.99
PBlanco	2.58	2.19	0.10	2.29	111.88	23.14	0.25	1.62	319.68	18.99	23.67

Los siguientes elementos también fueron analizados pero se encontraron por debajo de su límite de detección (LD): As (0.07), Be (0.003), Cr (0.003), Mo (0.03), Pb (0.03), Sb (0.05), Se (0.08), Ti (0.02), Tl (0.02) y V (0.05)

Se observa un comportamiento similar al de la primera prueba. Se cumple el objetivo al lograr eliminar la totalidad del Al, Cu y Fe. Se identifica también, al igual que las pruebas anteriores, el incremento en la concentración Sr.

Por otro lado, de Cd se elimina entre el 9 y 41% (con el caso particular de su eliminación total en las prueba con PF2), de Si entre 45 y 74%, de Zn entre 2 y 12%; y esta vez, desde la primera agitación se observa una eliminación de entre 14 y 32% del Mn.

Posterior a las tres horas de agitación, las soluciones tratadas estaban listas para ser enviadas al segundo paso.

6.3.3.2. Segundo paso – Agitación con metacaliza

En la siguiente tabla (6.20), se muestran los resultados de las agitaciones de este segundo paso. Las temperaturas registradas en las soluciones a lo largo de las pruebas oscilaron entre los 17.2 y 19.8°C.

Tabla 6.20. Resultados segunda agitación prueba de tratamiento con DA-Pileta

Tiempo (horas)	Parámetros	PF1-2	PF2-2	PF2D-2	PC1-2	Blanco
1	pH	6.89	6.83	6.86	7.05	2.69
	CE (mS)	8.42	8.46	8.42	8.2	9.01
2	pH	6.73	6.76	6.8	6.86	2.67
	CE (mS)	8.24	8.34	8.52	8.15	8.92
3	pH	6.87	6.92	7.02	7.22	2.7
	CE (mS)	7.69	7.94	7.82	7.56	8.95
5	pH	7.22	7.14	7.11	7.46	2.7
	CE (mS)	7.47	7.65	7.55	7.41	9.04
8	pH	7.23	7.24	7.22	7.84	2.6
	CE (mS)	7.37	7.37	7.36	7.22	9.14
24	pH	8.23	8.27	8.25	8.39	2.28
	CE (mS)	7	6.99	7.21	7.23	8.92

Como se observa en la Tabla 6.20, se decidió iniciar con agitaciones a intervalos de una hora, sin embargo, a las tres horas de agitación se observaban cambios mínimos, por lo que se decidió realizar una agitación de dos horas (completando 5), pero de nuevo el cambio fue mínimo, por lo que se agitó tres horas más (acumulando 8 horas), lográndose una elevación en el pH pero aún sin alcanzar el valor de 8, de tal manera que se decidió realizar una última agitación de 16 horas para completar 24 horas, tal como se realizó en la prueba de tratamiento con DA-6A.

Analizando los resultados obtenidos a las 24 horas de agitación, es clara la mejora respecto a la prueba de tratamiento con DA-6A, ya que con todas las muestras de roca se superó el pH de 8.

El comportamiento de la conductividad eléctrica (CE) en este segundo paso sí marcó una tendencia decreciente, no como lo sucedido en el primer paso. Sin embargo, no disminuyó tanto como lo logrado en la prueba de tratamiento con DA-6A, a pesar de que la muestra de DAM (DA-Pileta) utilizada presentó una CE menor a la muestra utilizada en la prueba anterior (DA-6A). Sin embargo, a pesar de ello se logró una eliminación importante de los elementos en solución contenidos en el DAM, tal como se observa en los resultados de los análisis realizados a las soluciones posteriores al tratamiento (Tablas 6.21 y 6.22).

Tabla 6.21. Concentración de iones mayores posterior a la segunda agitación con DA-Pileta

Muestra	pH	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻
LD		ppm (mg/L)							
		0.4	0.3	0.4	0.2	0.07	0.1	0.04	
PF1-2	8.23	1810.43	311.01	1493.53	1960.28	1993.10	2072.11	7782.54	262.96
PF2-2	8.27	3896.64	31.05	526.19	741.84	128.62	186.16	4266.29	302.41
PF2-D2	8.25	1754.08	308.47	1489.15	1938.88	1840.13	1710.93	7585.58	289.26
PC1-2	8.39	1788.84	312.82	1409.94	1852.62	2071.48	2271.62	6815.88	368.15
PBlanco 2	2.28	1769.35	291.68	1269.24	1803.68	2104.98	2093.17	9592.32	ND

F pero menos del LD (0.06 ppm)

Tabla 6.22. Concentración de elementos traza posterior a la segunda agitación con DA-Pileta

Muestra	pH	Cd	Co	Cu	Fe	Mn	Ni	Sr	Zn	Al	Si
LD		ppm (mg/L)									
		0.02	0.006	0.122	0.01	0.007	0.01	0.008	0.007	0.08	0.1
PF1-2	8.23	0.06	0.01	<LD	<LD	2.36	<LD	2.25	13.89	<LD	2.22
PF2-2	8.27	<LD	<LD	<LD	<LD	1.37	<LD	1.63	1.31	<LD	1.71
PF2-D2	8.25	<LD	<LD	<LD	<LD	2.25	<LD	2.32	2.23	<LD	2.62
PC1-2	8.39	<LD	<LD	<LD	<LD	0.56	<LD	2.23	1.52	<LD	4.04
PBlanco 2	2.28	2.10	0.10	2.21	101.71	21.73	0.24	1.58	309.33	18.16	22.90

Los siguientes elementos también fueron analizados pero se encontraron por debajo de su límite de detección (LD): As (0.07), Be (0.003), Cr (0.003), Mo (0.03), Pb (0.03), Sb (0.05), Se (0.08), Ti (0.02), Tl (0.02) y V (0.05)

Estos resultados (Tablas 6.21 y 6.22) son muy favorables, logrando casi el cumplimiento del objetivo. Se logra la eliminación completa del Cd a excepción de la prueba PF1-2, que de cualquier forma presenta una eliminación del 97%. Se elimina 82 a 92% del Si, de 95 a 99% del Zn y de 89 a 97% de Mn. Se observa de nuevo el aumento en la concentración de Sr.

7. Conclusiones y recomendaciones

Las tres tipos de rocas estudiadas (Metacaliza, Filita gráfica y Esquistos de sericita/clorita) presentan al menos cierto grado de capacidad de neutralización. Los mejores resultados se obtienen con C1, F1 y F2, en orden de importancia; mientras que los esquistos presentan muy poca capacidad, aunque si logran elevar un poco el pH, mostrando E2 los mejores resultados.

Es posible elevar el pH a valores alrededor de 8, pero se requiere material en tamaño de partícula fino, baja relación sólido-líquido (1:5 mínimo) y varias horas de agitación, además de que sólo es posible lograrlo con la Metacaliza (C1). Esto se traduce en elevados tiempos de retención en sistemas pasivos, y más por la utilización de material con granulometría gruesa en dichos sistemas.

Es viable utilizar la filita gráfica como primer tratamiento del DAM para eliminar el Cu, Fe y Al, evitando que los hidróxidos se depositen en la superficie de la Metacaliza ocasionando la pérdida de su capacidad generadora de neutralización y alcalinidad. Cuando el DAM fue tratado primeramente con Filitas, la Metacaliza logró elevar el pH de las soluciones por encima de 8, incluso aunque se agitara en los dos pasos con Metacaliza, como se utilizaba una muestra fresca para la segunda agitación, los resultados fueron mejores que en las agitaciones prolongadas sin cambiar la muestra.

Con la elevación del pH a valores entre 4.4 y 4.97 es posible la completa eliminación de Fe, Cu y Al, valor que es fácilmente alcanzable. Pero, por otro lado se comprobó que el Zn, Cd y Mn requieren de valores de pH del orden de 8 para poder ser eliminados de la solución; ya que aunque a valores superiores a 6 empiezan a disminuir su concentración, esta disminución no es significativa, en especial para el Mn, el cual es difícil que disminuya su concentración a valores de pH menores de 7.

A valores de pH del orden de 7.68 se puede lograr la eliminación del 100% de Cd, 55% de Mn y 98% de Zn. A valores de pH del orden de 8.23 se logra la eliminación del 100% de Cd, 95% del Zn y 89% de Mn. Lo que demuestra la dificultad que presenta la eliminación del Mn, el cual fue posible disminuir su concentración en un 97% hasta valores de pH del orden de 8.39, donde también se logra una eliminación de hasta 99% de Zn y 100% de Cd.

Se requiere ahora continuar con pruebas para evaluar el rendimiento de la roca para el tratamiento del DAM, es decir, el volumen de DAM que puede tratar una misma muestra de roca. Será necesario también buscar nuevos parámetros para las pruebas, como la disminución al máximo de la relación sólido-líquido y la variación de la granulometría de la

roca, con el fin de disminuir los tiempos de agitación y por consiguiente los tiempos de retención en un eventual tratamiento pasivo.

Al inició del trabajo se mencionó que el caudal de DAM a neutralizar es, en época de seca 50 L/min y 100 L/min en época de lluvia. Por lo que con los mejores resultados de las pruebas de neutralización del DAM obtenidos en este estudio, se debe proseguir ahora a la repetición de las mismas pero ahora en una celda empacada con roca, simulando en este caso, como avanzaría la neutralización del DAM, en un lecho de roca sin agitación.

Referencias

- Akcil, A. y Koldas, S., 2006. "Acid Mine Drainage (AMD): causes, treatment and case studies". *Journal of Cleaner Production* 14, 1139–1145 pp.
- CONAGUA, 2008. "Determinación de la disponibilidad de agua en el acuífero 1509 Temascaltepec, Estado de México". Comisión Nacional del Agua. México, D.F.
- Cervantes Macedo, A. H., 2014. "Caracterización del drenaje ácido y de las rocas asociadas a una mina para evaluar su posible aplicación en un sistema de tratamiento pasivo". Tesis de Licenciatura. Facultad de Ingeniería, UNAM. México, D.F.
- Cravotta, C., 2008. "Laboratory and field evaluation of flushable oxic limestone drain for treatment of net-acidic drainage from a flooded anthracite mine, Pennsylvania, USA". *Applied Geochemistry*. Volume 23, Issue 12. 3404 – 3422 pp.
- Environment Australia, 1997. "Managing sulphidic mine wastes and acid drainage. Best practice environmental management in mining". Environment Australia, Canberra.
- Evangelou, V.P., 1998. "Pyrite chemistry: the key for abatement of acid mine drainage". In: Geller W., Klapper H., Salomons W. (eds) *Acidic mining lakes: acid mine drainage, limnology and reclamation*. Springer, Heidelberg, 197–222 pp.
- Freeze, R.A., y Cherry, J.A., 1979. "Groundwater". Prentice-Hall. Michigan.
- Isidro Ángeles, M.G., 2014. "Determinación de infiltración en suelo y permeabilidad y fracturamiento en roca para conocer patrones de escurrimiento de agua en la Mina Tizapa". Tesis de Licenciatura. Facultad de Ingeniería, UNAM. México, D.F.
- Johnson, D.B. y Hallberg, K.B., 2005. "Acid mine drainage remediation options: a review". *Science of the Total Environment* 338, 3–14.
- Kalin, M., Fyson A. y Wheeler W.N., 2006. "The chemistry of conventional and alternative treatment systems for the neutralization of acid mine drainage". *Science of the Total Environment* 366, 395–408 pp.
- Labastida, I., Armienta M.A., Lara-Castro, R.H., Aguayo, A., Cruz O., y Cenicerros N., 2012. "Treatment of mining acidic leachates with indigenous limestone, Zimapán México". *Journal of Hazardous Materials*. Volume 262. 1187-1195 pp.
- Lasaga, A. y Berner, R., 1998. "Fundamental aspects of quantitative models for geochemical cycles". *Chemical Geology*. Volume 145, Issues 3-4. 161-175 pp.

López Pamo, E., Aduvire, O., y Barettino, D., 2002. "Tratamientos pasivos de drenajes ácidos de mina: estado actual y perspectivas de futuro". Boletín Geológico y Minero. Volumen 113, 3-21 pp. ISSN: 0366-0176

Lottermoser, B.G., 2010. "Mine Wastes: Characterization, treatment and environmental impacts". Springer-Verlag Berlin Heidelberg 3th ed. New York. 45 – 64 pp.

Luptakova A., Ubaldini, S., Macingova, E., Fornari, P. y Giuliano, V. 2012. "Application of physical-chemical and biological-chemical methods for heavy metals removal from acid mine drainage". Process Biochemistry. Volume 47, 1633-1639 pp.

Maree, J. P., y du Plessis, P., 1994. "Neutralization of acid mine water with calcium carbonate". Pergamon, 285-296 pp.

Mayes, W.M., Potter, H.A.B., y Jarvis, A.P., 2009. "Novel approach to zinc removal from circum-neutral mine waters using pelletised recovered hydrous ferric oxide". Journal of Hazardous Materials. Volume 162, 512 – 520 pp.

Mine Environment Neutral Drainage (MEND) Program, 1996. "Review of passive systems for treatment of acid mine drainage". MEND, 197.

Minera Tizapa, 2013. "Información geológica de Minera Tizapa". Departamento de Geología.

Neri Oliva, M.A., 2014. "Medición del volumen de drenaje ácido generado en la mina Tizapa y propuesta de manejo para su posterior tratamiento". Tesis de Licenciatura. Facultad de Ingeniería, UNAM. México, D.F.

Nuttall, C.A. y Younger, P.L., 2000. "Assessment and experimental passive treatment of zinc-rich net alkaline minewaters, Nent Valley, UK". Wat. Res. 34, 1262–1268 pp.

Nuttall, C.A. y Younger, P.L., 2000. "Zinc removal from hard, circum-neutral mine waters using a novel closed-bed limestone reactor". Wat. Res. 34, 1262 – 1268 pp.

Romero, F.M., Núñez, L., Gutiérrez, M.E., Armienta, M.A. y Cenicerós, 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 pp.

Santomartino, S. y Webb, J., 2007. "Estimating the longevity of limestone drains in treating acid mine drainage containing high concentrations of iron". Applied Geochemistry. Volume 22, Issue 11. 2344 – 2361.

SAP, 2011. "Minera Tizapa S.A. de C.V.". Servicios Administrativos Peñoles, División Minas. Estado de México, México.

Secretaria de Salud, 1995. NOM-127-SSA1-1994. Salud ambiental, agua para uso y consumo humano – límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización. Diario Oficial de la Federación del 3 de febrero de 1995.

SEMARNAT, 2004. NOM-141-SEMARNAT-2003, que establece el procedimiento para caracterizar los jales, así como las especificaciones y criterios para la caracterización y preparación del sitio, proyecto, construcción, operación y postoperación de presas de jales. Diario Oficial de la Federación del 13 de septiembre de 2004.

Sengupta, M., 1993. "Environmental Impacts of Mining: Monitoring, Restoration and Control". Lewis Publishers, USA.

Sheoran, A.S. y Sheoran, V., 2006. "Heavy metal removal mechanism of acid mine drainage in wetlands: A critical review". Minerals Engineering. Volume 19, 105-116 pp.

Shokes, T.E. y Möller, G., 1999. "Removal of dissolved heavy metals from acid rock drainage using iron metal". Environmental Science Technology. Volume 33, 282-287 pp.

U.S. EPA, 1994. "Acid mine drainage prediction". Office of Solid Waste. U.S. Environmental Protection Agency. EPA 530-R-94-036. Washington, D.C.

U.S. EPA, 1983. "Design Manual: Neutralization of Acid Mine Drainage". Office of Research and Development - Industrial Environmental Research Laboratory. U.S. Environmental Protection Agency. EPA-600/2-83-001. Chicago, Illinois.

Younger, P.L., Banwart, S.A., y Hedin, R.S., 2002. "Mine water; Hydrology, Pollution, Remediation". Kluwer Academic Publishers, Dordrecht. 311 – 327 pp.