

**SIMULACIÓN DE LA RESPUESTA HIDROGEOQUÍMICA DE DRENAJES
ÁCIDOS DE MINA, INCREMENTANDO EL pH USANDO CaO (CAL) COMO
AGENTE ALCALINO EN EL DISTRITO MINERO VETAS-CALIFORNIA,
SANTANDER: PRÁCTICA EMPRESARIAL**

FABIÁN ANDRÉS RAMÍREZ PITA

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍA FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE LOS
MATERIALES
BUCARAMANGA**

2012

**SIMULACIÓN DE LA RESPUESTA HIDROGEOQUÍMICA DE DRENAJES
ÁCIDOS DE MINA, INCREMENTANDO EL pH USANDO CaO (CAL) COMO
AGENTE ALCALINO EN EL DISTRITO MINERO VETAS-CALIFORNIA,
SANTANDER: PRÁCTICA EMPRESARIAL**

FABIÁN ANDRÉS RAMÍREZ PITA

Proyecto de grado como requisito para optar al título de:

Ingeniero Metalúrgico

Director

RAFAEL GUILLERMO ARDILA MONTERO

Ingeniero Metalúrgico

Especialista en Hidrometalurgia Avanzada

Codirector

Geol. MSc. JULIÁN ANDRÉS LOPEZ ISAZA

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE INGENIERÍA FÍSICO-QUÍMICAS

**ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE LOS
MATERIALES**

BUCARAMANGA

2012

DEDICATORIA

A Dios, por sus grandes bendiciones.

A mis padres, Juana Mercedes Pita y Jorge Enrique Ramírez quienes me brindaron todo su apoyo incondicional durante toda mi carrera profesional.

Al área de Metalurgia y Procesos de la Compañía Eco Oro Minerals Corp., liderado por el ingeniero Rafael G. Ardila Montero, sus analistas metalúrgicos Jaime Remolina Castrillon, Narcés Jimenez Herrera y por la supervisora de control de Proyectos Erika J. Valderrama, quienes compartieron todos sus conocimientos y depositaron su confianza en mis conocimientos.

A mis grandes amigos Edinson Jerez, Laura Corzo, Johanna Vargas, Jenny Gonzalez, Luis Herrera, Nathalia Basto, Andrea Garavito, Diego Carreño, Carlos Acuña, Felipe Castellanos y a todas aquellas personas que también me apoyaron y confiaron en mí para el desarrollo de esta etapa de mi vida.

Fabián Andrés Ramírez Pita

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar quiero agradecer a Dios ya que gracias a él podré dar este gran paso para la formación de mi vida.

Mi especial reconocimiento al ingeniero Rafael G. Ardila quien con su gran experiencia y sabiduría alimentó mi espíritu como ingeniero Metalúrgico, a los ingenieros Jaime Remolina y Narcés Jimenéz quienes me apoyaron y colaboraron para la ejecución de este Trabajo de Grado, y a Erika Valderrama quien con su gran carisma y alegría que la caracteriza me apoyo durante el desarrollo de este proyecto.

A los técnicos Mario Navarrete, Ambrosio Carrillo y Javier Gaitán, amigos y colaboradores.

A mi novia Silvia Duran quien me ha brindado todo su cariño y amor durante estos últimos años.

Y por último a mis grandes amigos Edinson Jerez, Laura Corzo, Jenny Gonzalez, Johanna Vargas, Luis Herrera, Nathalia Basto, Andrea Garavito, Diego Carreño, Felipe Castellanos y Carlos Acuña quienes de una u otra forma contribuyeron en la realización de este gran sueño de formarme como ingeniero Metalúrgico.

TABLA DE CONTENIDO

	INTRODUCCIÓN	14
1	OBJETIVOS	16
1.1	OBJETIVO GENERAL.....	16
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
2	MARCO TEÓRICO	17
2.1	DRENAJE ÁCIDO DE MINA Ó DRENAJE ÁCIDO DE ROCA	17
2.1.1	Formación de drenajes ácidos..	17
2.1.1.1	Oxidación.....	17
2.1.1.2	Actividad minera: agente potenciador de la oxidación de la pirita.....	19
2.1.1.3	Focos generadores de drenajes ácidos.....	20
2.1.1.4	La acidez total.....	20
2.2	NORMA AMBIENTAL.....	22
2.3	TRATAMIENTOS DE DRENAJES ÁCIDOS.....	22
2.3.1	Tipos de tratamientos.....	22
2.3.1.1	Tratamientos pasivos.....	22
2.3.1.2	Tratamiento activo.....	23
2.4	DISOLUCIÓN Y PRECIPITACIÓN.....	24
2.4.1	Ley de la acción de masas.....	24
2.4.2	Índice de saturación..	25
2.4.3	Producto Solubilidad.	25
2.4.4	Especiación Química.....	26
2.5	MODELAMIENTO GEOQUÍMICO MEDIANTE PHREEQC (VERSIÓN 2).....	27
2.5.1	Ecuaciones para especiación.....	28
2.5.3	Actividad del agua.	29
2.5.4	Fuerza iónica.....	30
2.5.5	Equilibrio con fases puras.	30
3	METODOLOGIA	32
3.1	DESCRIPCIÓN DE ANTECEDENTES DE LOS DRENAJES ÁCIDOS GENERADOS EN EL SECTOR DE ANGOSTURA DEL DISTRITO MINERO DE VETAS-CALIFORNIA.....	33
3.2	IDENTIFICACIÓN DE PUNTOS A MUESTREAR.....	33

3.3	MUESTREO DE LOS DRENAJES ÁCIDOS	33
3.4	CARACTERIZACIÓN	35
3.5	SIMULACIÓN DE LA RESPUESTA HIDROGEOQUÍMICA MEDIANTE PHREEQC.....	36
3.5.1	Estudio de la evolución de los drenajes mediante los índices de saturación y especiación química.....	37
4	RESULTADOS Y ANALISIS	38
4.1	DESCRIPCIÓN DE ASPECTOS TÉCNICOS Y AMBIENTALES.	38
4.1.1	Geología.....	39
4.1.2	Geomorfología.....	39
4.1.3	Hidrología.....	39
4.1.4	Hidrogeología.....	40
4.1.5	Geoquímica.....	41
4.2	IDENTIFICACIÓN DE PUNTOS A MUESTREAR	42
4.3	MUESTREO	43
4.3.1	Procedimiento de muestreo.....	44
4.4	Caracterización de las muestras	45
4.4.1	Decreto 3930 de 2010.....	45
4.4.1.1	Criterios de vertimiento.....	45
4.4.2	Análisis II Profile.....	46
4.4.2.1	Validación de las muestras a ser usadas en el ejercicio de modelamiento y simulación de la respuesta hidrogeoquímica.....	48
4.4.3	Simulación de la respuesta Hidrogeoquímica ante el incremento del pH.....	49
4.4.3.1	Simulación de la respuesta Hidrogeoquímica de la muestra VBP01.....	51
4.4.3.2	Simulación de la respuesta Hidrogeoquímica de la muestra LPP03.....	55
4.4.3.3	Simulación de la respuesta Hidrogeoquímica de la muestra "Mezcla".....	58
4.4.3.4	Porcentaje de remoción de metales.....	60
4.5	Correlación pH Kg CaO/L agua.....	61
5	CONCLUSIONES	64
6	RECOMENDACIONES	67
	BIBLIOGRAFÍA	68
	ANEXOS	71

LISTA DE TABLAS

Tabla 1:	Resultados de pH y caudal (L/s) en el Túnel N° 1,N°2 y en el deposito de materiales esteriles y mineralizados realizados durante los dos primeros días de la visita	43
Tabla 2	Límites permisibles de sustancias en vertimientos	46
Tabla 3	Resultados Análisis II Profile y comparación con la normatividad ambiental	47
Tabla 4	Promedios Conductividad eléctrica, DBO, y DQO ₅	48
Tabla 5	Porcentaje de remoción de metales	61
Tabla 6	Consumo de Cal estabilización del sistema (Simulación)	61

LISTA DE FIGURAS

Figura 1:	Metodología de Trabajo	32
Figura 2:	Flujograma de muestreo de aguas	34
Figura 3:	Geología, Geomorfología e Hidrología del sector Angostura	38
Figura 4:	Distribución de la precipitación media mensual en el río Vetás	40
Figura 5:	Intervalos de Variación Geoquímica de elementos para la zona de estudio.	41
Figura 6:	Concentraciones de metales en menor proporción hallados en el proyecto minero de Angostura	42
Figura 7:	Etiquetas de las muestras	44
Figura 8:	Embalaje de las muestras recolectadas	45
Figura 9:	Operación del modelo mediante la implementación librerías específicas (DATABLOCKS) en PHREEQC	51
Figura 10:	Respuesta hidrogeoquímica de la muestra VBP01	52
Figura 11:	Respuesta hidrogeoquímica de la muestra VBP01, Índices de Saturación	53
Figura 12:	Respuesta hidrogeoquímica de la muestra LPP03	56
Figura 13:	Respuesta Hidrogeoquímica de la muestra LPP03, índices de saturación	57
Figura 14:	Respuesta hidrogeoquímica de la muestra "Mezcla".	59
Figura 15:	Respuesta hidrogeoquímica de la muestra, índices de saturación	60
Figura 16:	Correlación entre el pH inicial y los Kg CaO/L agua	62
Figura 17 :	Curva operativa para distintos intervalos de pH	63

LISTA DE ANEXOS

Anexo A	Implementos para la realización del muestreo	71
Anexo B	Concentración de Ácidos para cada Muestra	72
Anexo C	Cálculos Mezcla de Puntos LPP03 y VBP01	73
Anexo D	Diagramas de Estabilidad del Hierro, Cobre y Manganeseo	76

RESUMEN

TITULO: SIMULACIÓN DE LA RESPUESTA HIDROGEOQUÍMICA DE DRENAJES ÁCIDOS DE MINA, INCREMENTANDO EL pH USANDO CaO (CAL) COMO AGENTE ALCALINO EN EL DISTRITO MINERO VETAS-CALIFORNIA, SANTANDER

AUTOR: RAMÍREZ PITA FABIÁN ANDRÉS**

PALABRAS CLAVES: Solubilidad, Especiación, Drenaje Ácido de Mina, Hidrogeoquímica

RESUMEN:

Actualmente actividades industriales que se llevan a cabo en minería, obras civiles y otras áreas de progreso y desarrollo socio-económico para la nación, han experimentado preocupación en lo que respecta al tema problemático de drenajes ácidos el cual ha despertado la atención por parte de las instituciones ambientales.

Se pretende con este proyecto contribuir a la solución de dicha problemática utilizando como apoyo herramientas computacionales, un tratamiento adecuado de estos drenajes usando CaO (Cal) como agente alcalino y tomando como punto de partida la caracterización y descripción de parámetros físico-químicos de muestras representativas. El desarrollo del estudio en primer lugar se centró en el muestreo y más tarde en el análisis de resultados de la técnica aplicada Análisis II Profile, después estos resultados fueron los datos de entrada al software donde se evaluó la influencia de variables como concentración de agente neutralizante, pH sobre la formación y especiación de diferentes fases.

El resultado del modelo mostró que las fases predominantes fueron *Schwertmanita*, *Alunita*, *Jarosita-K*, *Gibbsita*, *Ferrihidrita amorfa*, *Manganita* y $Cu(OH)_2$ las cuales precipitarán a partir de los metales pesados presentes en la solución. Las cantidades apropiadas de agente neutralizante oscilan en un rango entre 48 y 70mgCaO/L para la descarga de los drenajes de los túneles y 874.85mgCaO/L para la descarga del depósito de material estéril y mineralizado.

* Trabajo de Grado

** Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales. Director: Rafael Guillermo Ardila Montero; Codirector: Julián Andrés López Isaza.

ABSTRACT

TITLE: HIDROGEOCHEMICAL RESPONSE SIMULATION OF ACID MINE DRAINAGE, INCREASING THE pH USING LIME AS ALKALINE AGENT IN THE MINING DISTRICT VETAS-CALIFORNIA, SANTANDER*

AUTHOR: RAMÍREZ PITA FABIÁN ANDRÉS**

KEYWORD: Solubility, Speciation, Acid Mine Drainage, Hidrogeochemical

SUMMARY:

Actually industrial activities carried out in mining, civil works and other areas of progress and development for the nation, have experience concern in regard to the problematic issue of acid drainage which has attracted the attention of the environmental institutions.

Intended with this project to contribute to the solution of this problematic using computational tools to support, appropriate treatment of these drains using CaO (Lime) alkaline agent and taking as its starting point the characterization and description of physicochemical parameters of representative samples. The development of the first study focused on the sampling and later in the results of the analysis technique applied Analysis to II Profile, after these results were as input data to the software which evaluated the influence of variables such as concentration of neutralizing agent , pH, formation and speciation of different phases.

The results of model showed that the predominant phases were *Schwertmanite*, *Alunite*, *Jarosite-K*, *Gibbsite*, *Ferrihydrite amorphus*, *Manganite* y $Cu(OH)_2$ which will precipitate from heavy metals present in the solution. Appropriate amounts of neutralizing agent ranging in a range between 48 and 70 mgCaO/L for discharging the drainage tunnels and 874.85 mgCaO/L for discharging the sterile and mineralized material container.

* Work Degree

** Faculty of Physico-Chemical Engineering. School of Metallurgical Engineering and Materials Science. Director: Rafael Guillermo Ardila Montero; Co-director: Julián Andrés López Isaza.

INTRODUCCIÓN

Uno de los focos centrales de atención por parte de compañías mineras e instituciones ambientales sobre las distintas labores de exploración y explotación minera, radica en la generación de drenajes ácidos de mina. Tales drenajes se caracterizan principalmente por tener bajos valores de pH y variables concentraciones de sulfatos y metales. Típicamente estos drenajes pueden ser clasificados en dos grupos, drenajes ácidos de mina (DAM) y drenajes ácidos de roca (DAR), donde los DAM corresponden a aquellas aguas que se acidifican cuando tienen contacto con material expuesto, procesado o extraído consecuencia de actividades mineras, y los DAR corresponden a aguas que se acidifican en condición “Natural” cuando flujos de agua subterránea entran en contacto con rocas sulfuradas.

Los DAM o DAR resultan principalmente de la disolución de sulfuros metálicos, en muchos de los casos de FeS_2 (Pirita) y su posterior oxidación a ácido sulfúrico. La oxidación de la pirita resulta de su exposición al agua y oxígeno, que se puede presentar en condición natural, sin relación alguna con actividades mineras. Prueba de ello es la existencia de monteras de oxidación, formadas por la progresiva oxidación de las masas de sulfuros más cercanos a la superficie. Por otro lado, mediante excavaciones mineras (*open pit* o túneles) se exponen las masas de sulfuros a la acción del oxígeno y del agua. Otra de las fuentes generadoras de drenajes ácidos de mina son las escombreras o botaderos los cuales presentan una granulometría heterogranular, lo que facilita la entrada de oxígeno y agua, necesarios en primera instancia para iniciar la oxidación de los sulfuros.

La velocidad de las reacciones que producen este fenómeno es mucho mayor, debido a la intervención de determinadas bacterias quimiolitótrofas (aquellas que se alimentan de un sustrato inorgánico) o por bacterias provenientes de microorganismos del genero *Thiobacillus*, las cuales permiten la liberación de algunos elementos metálicos. Los drenajes ácidos son unos de los más importantes y severos problemas ambientales enfrentados por la minería mundial, afectando la mayoría de los estados que conforman el planeta y en

general donde se produce una actividad minera con presencia de recursos con altas cantidades de sulfuros.

La gran problemática de los drenajes ácidos se debe a la combinación de las altas concentraciones de sulfatos, acidez, niveles de hierro y la lixiviación de otros metales asociados con el mineral sulfuroso, que afecta la vida acuática del medio receptor. Debido a esto es necesario buscar alternativas que permitan remediar su impacto sobre el ecosistema y ajustarlo a las exigencias establecidas por la normatividad ambiental, que para el caso Colombiano la normatividad vigente se detalla en el decreto 3930 de 2010 de la Secretaría General de la Alcaldía Mayor de Bogotá D.C.

En el presente trabajo se pretende analizar mediante ejercicios de modelamiento y simulación la respuesta Hidrogeoquímica de muestras representativas de drenajes ácidos y con ello determinar la evolución de especies disueltas mediante un incremento en el pH.

1 OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL

Evaluar la respuesta hidrogeoquímica de drenajes ácidos de Mina como consecuencia del aumento de la alcalinidad en el sistema, mediante la adición de CaO (Cal) con la implementación del software PHREEQC.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Caracterizar las muestras de drenajes Ácidos de Mina con base en los parámetros mínimos requeridos.

Simular los modelos predeterminados en el software PHREEQC de reacciones *Batch* y de especiación a las características del sistema en estudio, para evaluar la evolución de especies a partir del seno de la solución ácida, como consecuencia del incremento en el pH por la adición de CaO como agente alcalino.

Establecer una correlación entre la acidez total del drenaje y la cantidad adecuada de agente neutralizante a emplearse en un tratamiento de remediación.

2 MARCO TEÓRICO

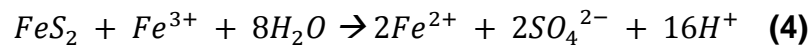
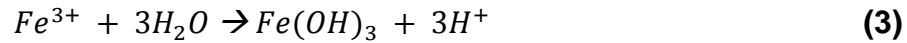
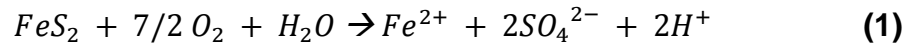
2.1 DRENAJE ÁCIDO DE MINA (DAM) Ó DRENAJE ÁCIDO DE ROCA (DAR)

El drenaje ácido de mina/roca es el producto formado por la oxidación atmosférica de minerales sulfurosos de hierro relativamente comunes, en presencia de bacterias (*Thiobacillus ferrooxidans*) que también contribuyen fuertemente a la oxidación de estos minerales. Las reacciones ocurridas generan como producto soluciones ácidas, las cuales se van acumulando, y dan como resultado una disminución del pH en el microambiente de los minerales. El resultado son soluciones fuertemente oxidantes, que lixivian e incorporan metales pesados de la roca. El vertido de estas soluciones afecta la química de las aguas superficiales y subterráneas, planteando problemas ambientales de diversa índole.

2.1.1 Formación de drenajes ácidos. El drenaje ácido se forma cuando los minerales que contienen azufre se oxidan al entrar en contacto con la atmósfera, produciendo su oxidación y formando ácido sulfúrico y hierro disuelto como productos. Estas reacciones generan acidez y liberan grandes cantidades de sulfatos, hierro y otros metales que contienen los sulfuros (como As, K, Cd, Pb, Zn, etc.), y producen un lixiviado tóxico que reacciona con las rocas del entorno provocando la hidrólisis de otros minerales facilitando la disolución de otros elementos (como Al, Ca, Mg, Mn, Na, etc.). A bajas tasas de acidez, las bacterias no pueden desarrollarse, impidiendo la producción de lixiviados ácidos y grandes cantidades de metales y metaloides.

2.1.1.1 Oxidación. De acuerdo con el Instituto Geológico y Minero de España (2008), los sulfuros al entrar en contacto con el oxígeno y la humedad atmosférica, sufren un complejo mecanismo de oxidación (principalmente la pirita), dando lugar a la producción y puesta en solución de sulfato, metales y acidez.

Las reacciones que intervienen en la oxidación de la pirita pueden ser representadas por las siguientes cuatro ecuaciones (Skousen, 1998; Nordstrom y Alpers, 1999; Mills, 1999).



En la reacción de oxidación de la pirita **1**, en donde el agente oxidante es el oxígeno, se produce Fe^{2+} , SO_4^{2-} e H^+ . Esta reacción provoca un incremento total de sólidos disueltos y un aumento de la acidez de la solución, que va asociada a una disminución de pH, a menos de que la acidez generada sea neutralizada. En presencia de oxígeno, el Fe^{2+} se oxida a Fe^{3+} mediante la reacción **2**. Por lo general, por encima de un pH de 3, el ión férrico formado precipita mediante hidrólisis como hidróxido de acuerdo a la reacción **3**, disminuyendo el Fe^{3+} en solución, mientras que el pH baja simultáneamente al liberar hidrogeniones (H^+) a medida que la reacción sucede. Por último, algunos cationes férricos (Fe^{3+}) que se mantienen en solución cuando el pH es inferior a 3, pueden seguir oxidando adicionalmente a la pirita mediante la reacción **4** introduciendo de nuevo al sistema Fe^{2+} , SO_4^{2-} e H^+ .

Cinéticamente, la oxidación de la pirita por el oxígeno en la reacción **1** es un proceso lento en principio (0.3 a 3×10^{-9} mol m^{-2} s^{-1} abiótica y 8.8×10^{-8} mol m^{-2} s^{-1} biótica, de acuerdo con Nordstrom y Alpers, 1999), y consume el hierro liberado precipitado como hidróxido en la reacción **3**, estando el pH por encima de 3. Progresivamente, la capacidad neutralizadora del medio va disminuyendo, y al alcanzar el pH de 3 deja de formarse el hidróxido y la actividad del Fe^{3+} en solución se incrementa. A este pH, además, las bacterias catalizan y aceleran la oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} mediante la reacción **2** en varios órdenes de magnitud (5×10^{-7} mol L^{-1} s^{-1} oxidación biótica y 3.2×10^{-12} mol L^{-1} s^{-1} oxidación abiótica, de acuerdo con Nordstrom y Alpers, 1999). Es

entonces cuando empieza a tener lugar la reacción **4** de oxidación de la pirita actuando como agente neutralizante el Fe^{3+} (1 a $2 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ en medio abiótico, de acuerdo con Nordstrom y Alpers, 1999), provocando la rápida oxidación de la pirita a pH ácido.

Así pues, si bien la cinética de la oxidación de la pirita por oxígeno en medio abiótico es relativamente lenta, en presencia del ión férrico y con la acción de bacterias catalizadoras, la velocidad de la reacción se puede incrementar en varios órdenes de magnitud. En las diferentes reacciones se genera a su vez un conjunto de contaminantes solubles que, posteriormente, son disueltos y transportados por el agua de lluvia o de escorrentía, produciéndose un flujo contaminado de bajo pH y altas concentraciones de sulfatos y metales pesados que desembocan en los cursos de aguas naturales.

2.1.1.2 Actividad minera: agente potenciador de la oxidación de la pirita. De acuerdo con el Instituto Geológico y Minero de España (2008), la oxidación de los sulfuros y, por tanto, la generación de aguas ácidas, es un hecho que se puede presentar de forma natural, esto es, sin relación alguna con actividad extractiva. Prueba de ello es la existencia de los *gossan* o monteras de oxidación, formadas por la progresiva oxidación de las masas de los sulfuros más cercanas a la superficie.

Si bien en este proceso se producen aguas ácidas, la generación de las mismas no es ilimitada en el tiempo. Una vez oxidados los sulfuros más superficiales y que los lixiviados producto de esta oxidación se hayan cementado en niveles inferiores, estas monteras de oxidación van retardando el avance de oxidación de estos sulfuros hasta casi su total detención. Con lo que la generación de estas aguas ácidas quedaría altamente minimizada.

En el caso de que existiera sobre un yacimiento una montera de oxidación, la actividad minera provoca una ruptura brusca del equilibrio alcanzado en cuanto a la oxidación de los sulfuros. De nuevo, a través de los túneles mineros, se expone a las masas de sulfuros frescos sin oxidar a la acción del oxígeno y del

agua, reiniciándose con cierta violencia el fenómeno de generación de aguas ácidas.

Además de la oxidación de los sulfuros en las paredes de pozos y galerías (en ambiente subterráneo), se debe de contar con la oxidación adicional de los sulfuros en ambiente superficial (escombreras). Las aguas ácidas generadas en el interior de la mina salen al exterior por bombeo durante el periodo de explotación o por inundación progresiva de galerías y pozos, las cuales terminan rebosándose una vez es abandonada la actividad.

2.1.1.3 Focos generadores de drenajes ácidos. Las zonas mineras en su conjunto se pueden considerar como áreas fuente de drenajes ácidos. Los drenajes de aguas ácidas en una zona minera se pueden clasificar en función de su origen o procedencia como drenajes procedentes de una excavación minera (pozo, túnel, etc.) o de una acumulación de residuos (escombreras).

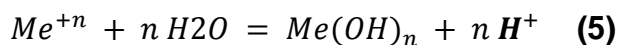
Cuando el drenaje surge de un pozo o túnel el agua es de origen netamente subterráneo. Si el drenaje proviene de una explotación minera a cielo abierto se trata de un origen mixto, con mayor o menor influencia del agua superficial. La mayor o menor influencia del agua superficial en estos drenajes está en relación con su actividad a lo largo del año. Los que tienen una menor dependencia del agua superficial (origen subterráneo) tienden a permanecer activos todo el año, y los que no, presentan un carácter marcadamente estacional dependiendo de los picos de precipitación.

El tipo de drenaje más frecuente relacionado con residuos es el de las numerosas escombreras que existen en las áreas mineras. La actividad de estos drenajes es muy variable a lo largo del año.

Las balsas de lodos generados en el tratamiento del mineral también son focos generadores de aguas de mina (Instituto Geológico y Minero de España, 2008).

2.1.1.4 La acidez total. La acidez total de un drenaje de mina representa la concentración de iones de hidrógeno libres (los que definen el pH), junto con los iones de hidrógeno que se pueden generar por la hidrólisis de los metales

(Me^{+n}) que contiene la solución, tales como el hierro y el aluminio, a través de la reacción:



La acidez total teórica puede ser calculada si se conoce el pH y la concentración de cada uno de los cationes que generan acidez. La acidez total sería la suma de la acidez atribuible a los iones H^+ y la potencial de los cationes metálicos (Me^{+n}) al hidrolizarse de acuerdo con lo sugerido en la reacción 5.

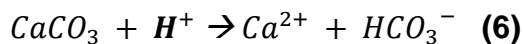
Además el valor de la acidez total, sin duda de interés a la hora de depurar el agua en una planta de tratamiento o de cualquier actuación de remediación en la mina, es de gran importancia dejar claro como la solución va entregando esta acidez mediante hidrólisis sucesivas.

- **Mecanismos atenuadores de la acidez.** Los mecanismos atenuadores de la acidez son aquellos procesos que tienen la capacidad de reducir las concentraciones de hidrogeniones (H^+) en solución (Instituto Geológico y Minero de España, 2008).

Estos mecanismos pueden estar relacionados con especies químicas disueltas en las aguas naturales, con las que se mezclan los drenajes ácidos al incorporarse a la red fluvial. Efectivamente, las aguas naturales pueden llevar disueltas ciertas especies químicas (hidroxilos, carbonatos y bicarbonatos son los principales) con capacidad para reaccionar con los hidrogeniones de estos drenajes reduciendo, por tanto, su acidez. Si la cantidad de especies de reacción alcalina (en función de su concentración y del volumen del agua) frente al drenaje ácido es alta, la atenuación puede ser total, alcanzando la mezcla un pH neutro.

Otra forma de atenuar la acidez de los drenajes desde su mismo origen es por la alteración de los carbonatos y silicatos de las rocas encajantes, por la acción de las propias aguas de mina. La disolución de la calcita es el clásico ejemplo de un proceso de alteración que consume acidez como se demuestra en la

reacción **6**. En esta reacción se consume un mol de hidrogeniones por cada mol de calcita puesto en solución y se liberan moles de calcio y bicarbonato (Stumm y Morgan, 1981).



La disolución de la calcita se efectúa con la suficiente rapidez como para atenuar la acidez generada en la oxidación de los sulfuros si está presente. La disolución de la calcita es entre tres y cuatro órdenes de magnitud más rápida que la disolución oxidativa de los sulfuros (Banwart y Malmstrom, 2001).

La alteración de los minerales aluminosilicatos también consumen acidez, aunque las tasas de disolución son mucho más lentos que en la calcita, e insuficientes para amortiguar la acidez generada en la disolución de la pirita.

2.2 NORMA AMBIENTAL COLOMBIANA

El decreto 3930 de 2010, establece criterios de calidad para el control de las sustancias tóxicas presentes en vertimientos. Este decreto se encuentra orientado hacia la protección de los recursos, y se entenderá por tal las aguas superficiales, subterráneas, marinas y estuarinas incluidas las aguas servidas. Las sustancias de interés sanitario consideradas en el artículo 20 de este mismo decreto son las siguientes: Aluminio, Arsénico, Cadmio, Cobre, Hierro, Plomo, Manganeso, Níquel, Selenio, Sulfatos, Vanadio, Zinc, Cobalto, Cromo, pH, entre otros (Secretaría General de la Alcaldía Mayor de Bogotá D.C, 2012)

2.3 TRATAMIENTOS DE DRENAJES ÁCIDOS

2.3.1 Tipos de tratamientos. Existen dos tipos de tratamientos para neutralizar los drenajes ácidos entre los que se encuentran los sistemas activos que requieren la operación y mantenimiento continuos, y los sistemas pasivos que se basan en el tratamiento “natural” y pretenden funcionar sin cuidados ni mantenimientos mayores.

2.3.1.1 Tratamiento pasivo. Este sistema de tratamiento se utiliza para tratar los drenajes a través de procesos químicos, biológicos y gravitacionales

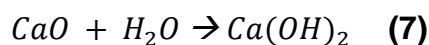
que ocurren en forma natural, para lo cual, se aprovecha la topografía e hidrología para crear un medio ambiente controlado (Ordoñez, 2008).

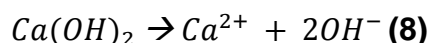
Entre los métodos de tratamiento pasivo más utilizados se destacan los humedales aeróbicos, humedales anaeróbicos o balsas orgánicas, los drenajes anóxicos calcáreos (ALD, *Anoxic Limestone Drains*), los sistemas reductores de sulfato y producción de alcalinidad (RAPS, *Reducing Alkalinity Producing Systems*) y las barreras reactivas permeables cuando son aguas subterráneas (PRB, *Permeable Reactive Barriers*). En la práctica estos métodos se emplean solos o combinados, dependiendo del tipo de drenaje ácido y de los requerimientos del tratamiento (Zipper, et al., 2011).

2.3.1.2 Tratamiento activo. Los drenajes ácidos son tratados en una planta de tratamiento a través de técnicas de neutralización y precipitación. En estos tratamientos presentan muchas dificultades, aparte del alto costo asociado a la construcción y mantenimiento de la planta de tratamiento en un lugar remoto de actividad minera, este tratamiento es difícil de mantener durante un periodo prolongado de tiempo.

- **Neutralización con cal.** Es uno de los métodos convencionales cuyo principal objetivo es la insolubilidad de metales pesados en condiciones alcalinas (Broder and Britta, 2008). Al controlar el pH a un punto típico cerca de 9.5 (unidades de pH), metales como hierro (Fe), zinc (Zn) y cobre (Cu) son precipitados. Otros metales como níquel (Ni) y cadmio (Cd) requieren un pH más alto, a un rango de 10.5 a 11 (unidades de pH) para la efectiva precipitación de hidróxidos.

La disolución de cal es el primer paso el proceso de neutralización, por lo general se utiliza cal viva (CaO). Esta cal debe ser hidratada y normalmente se alimenta al proceso como una suspensión. La cal hidratada luego se disuelve para incrementar el pH. Las dos ecuaciones siguientes ilustran estas reacciones:

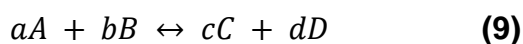




2.4 DISOLUCIÓN Y PRECIPITACIÓN

De acuerdo con Broder y Britta (2008) la disolución y precipitación pueden estar descritas por la ley de la acción de masas como reversibles, o como reacciones heterogéneas. En general, la solubilidad de un mineral está definida como la masa de un mineral, que puede ser disuelto en un cierto volumen de disolvente.

2.4.1 Ley de la acción de masas. En principio un equilibrio químico puede ser descrito por la ley de la acción de masas.



$$K = \frac{\{C\}^c \cdot \{D\}^d}{\{A\}^a \cdot \{B\}^b} \quad (10)$$

Con a, b, c, d, igual a los números de moles de los reactivos A, B, y los productos C, D, respectivamente para la reacción **10**, **K** = equilibrio termodinámico o constante de disociación.

En particular el término K es definido en relación para los siguientes tipos de reacciones:

- Disolución/precipitación; **K_p**=producto solubilidad.
- Absorción; **K_d**=coeficiente de distribución, **K_x**=coeficiente de selectividad.
- Formación de complejos / disolución de complejos; **K**=constante de complejos, constante de estabilidad.
- Reacción redox; **K**=constante de estabilidad

Si se invierte reactivos y productos en una ecuación de reacción, la constante de solubilidad K' es igual a 1/K. Por otro lado, hay que distinguir entre las constantes condicionales, que son válidas solamente para ciertas condiciones de temperatura y fuerza iónica.

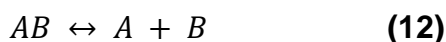
2.4.2 Índice de saturación. El logaritmo del cociente del producto de la actividad iónica (IAP por sus siglas en inglés) y producto solubilidad (K_{ps}) es llamado el índice de saturación (SI). El IAP es el producto de las actividades de los elementos (Broder y Britta, 2008). Las concentraciones determinadas analíticamente tienen que ser transformadas a actividades considerando la fuerza iónica, temperatura y la formación de complejos. El producto solubilidad es la máxima solubilidad posible a la respectiva temperatura del agua.

$$SI = \log \frac{IAP}{K_{ps}} \quad (11)$$

El índice de saturación SI indica si una solución está en equilibrio, sub-saturada o sobresaturada con respecto a una fase sólida. Un valor de 1 significa una sobresaturación de 10 veces, un valor de -2 una sub-saturación cien veces en relación a una determinada fase mineral. En la práctica, el equilibrio puede asumirse por un rango de -0.05 a 0.05. Si el valor de SI determinado está por debajo -0.05 la solución está sub-saturada con respecto al mineral correspondiente.

Nótese que la sobresaturación no es automáticamente equivalente a la precipitación. Si la cinética de precipitación son soluciones muy lentas puede permanecer sobresaturada con respecto a las fases minerales por tiempos muy largos.

2.4.3 Producto Solubilidad. La disolución de un mineral AB en los componentes A y B ocurre de acuerdo con ley de acción de masas de la siguiente manera:



$$K_{ps} = \frac{[A] \cdot [B]}{[AB]} \quad (13)$$

Dado que la actividad de la fase sólida AB es asumida como una constante 1, la constante de equilibrio de la ley de la acción de masas resulta de la siguiente constante de producto solubilidad (K_{ps}).

$$K_{ps} = [A] \cdot [B] \quad (14)$$

Es importante señalar que las concentraciones determinadas analíticamente para A y B deben ser transformadas en actividades y que solamente las actividades de los iones libres son consideradas, no la de los complejos.

El producto solubilidad va depender de ciertos parámetros como el mineral, el disolvente, la presión o presión parcial de ciertos gases, la temperatura, pH, E_H , y en los iones previamente disueltos en el agua y en el punto en el que éstos ya se han formado en complejos.

2.4.4 Especiación Química. De acuerdo con Broder y Britte (2008), la especiación química de los metales en solución son las diferentes formas químicas en las que pueden estar presentes estos metales. Por ejemplo, los elementos que pueden tener distinto estado de valencia, como el Fe, pueden estar en formas oxidadas o reducidas en función del potencial redox. Además algunos elementos se presentan casi exclusivamente en la forma iónica simple, como por ejemplo el cadmio en forma de Cd^{2+} (en realidad, aunque se expresen de esta forma los metales están rodeados de una esfera de hidratación compuesta por H_3O^+). Otros, como el calcio se encuentran en la forma iónica libre Ca^{2+} y en asociaciones iónicas sin carga ($CaSO_4$, $CaCO_3$) o cargadas eléctricamente ($CaHCO_3^+$). Estas asociaciones cargadas y neutras son conocidas como complejos, y se forman por las fuerzas de atracción eléctrica entre dos iones de cargas opuestas. También se pueden formar complejos de metales con sustancias orgánicas.

La forma en la que esté un elemento controla su movilidad y concentración en el agua. Así, algunos metales son más móviles en condiciones reductoras mientras que otros lo son en condiciones oxidantes, por otro lado la existencia de complejos aumenta la solubilidad de los elementos. A veces la especie influye enormemente en la toxicidad del compuesto (Álvarez et al., 2010).

2.5 MODELAMIENTO GEOQUÍMICO MEDIANTE PHREEQC (VERSIÓN 2)

PHREEQC versión 2 (Parkurst y Appelo, 1999) es un programa escrito en el lenguaje de programación C, y está diseñado para realizar una amplia variedad de cálculos geoquímicos a partir del agua a bajas temperaturas. PHREEQC está basado en un modelo acuoso de asociación de iones y tiene la capacidad para cálculos de especiación e índices de saturación y reacciones “*batch*” y cálculos de transporte unidimensionales que involucran reacciones reversibles, incluyendo minerales, gases, soluciones solidas y equilibrio de intercambio iónico.

También involucra reacciones irreversibles que incluye las transferencias molares especificadas de reactivos, reacciones controladas cinéticamente, mezcla de soluciones, cambios de temperaturas; y modelación inversa.

El PHREEQC versión 2 (Parkhurst y Appelo, 1999) también permite simular reacciones químicas y procesos de transporte en agua natural o contaminada. El programa está basado en el equilibrio químico de las soluciones acuosas que interactúan con minerales, gases, soluciones solidas, intercambiadores y superficies de adsorción, pero también incluye la capacidad de reacción de modelos cinéticos con ecuaciones de velocidades que son completamente especificadas por el usuario en forma de enunciados básicos. La cinética y equilibrio de reactivos pueden ser interconectados.

Adicionalmente PHREEQC puede ser usado como un programa de especiación para calcular índices de saturación y la distribución de especies acuosas. Los datos analíticos para balance de moles pueden ser definidos para cualquier estado de valencia o combinación de estados para un elemento. La distribución de elementos redox entre sus estados de valencia pueden estar basados en un μ_e (potencial redox) especificado o cualquier par redox para lo cual se dispone de datos. PHREEQC permite ajustar la concentración de un elemento para obtener el equilibrio (o un índice de saturación especificado o la presión parcial de un gas) con una fase especificada.

En cálculos de reacciones “*batch*”, PHREEQC está orientado hacia un sistema de equilibrio y no solo en el equilibrio acuoso. Para realizar cálculos en equilibrio, todas las moles de cada elemento en el sistema son distribuidas entre las fases acuosas, fases puras, soluciones sólidas, fase gaseosa, sitios de intercambio, y sitios de superficie con el fin de garantizar que se alcanza el equilibrio del sistema.

2.5.1 Ecuaciones para especiación. Las ecuaciones algebraicas usadas para definir las actividades termodinámicas de las especies acuosas, especies de intercambio iónico, especies complejas, soluciones sólidas y fases puras son presentadas a continuación. Inicialmente en las especies acuosas se describen las ecuaciones de las actividades termodinámicas y la ley de la acción de masas, por lo tanto, un conjunto de funciones, denotado como f , son definidas para resolverse simultáneamente y así determinar el equilibrio para un conjunto de condiciones dado. Algunas de estas ecuaciones son derivadas de las ecuaciones de balance de moles para cada elemento o estados de valencia, o de las ecuaciones de la acción de masas de fases puras y soluciones sólidas. Funciones adicionales se derivarán de la alcalinidad, actividad del agua, balance de carga acuoso, fuerza iónica y equilibrio de complejos. Cada función es reducida para contener un número mínimo de variables, de tal manera que el número de funciones sea igual al número de variables. El programa utiliza una versión modificada del método de Newton-Raphson para resolver las ecuaciones no lineales simultáneas. Este método utiliza los residuos de las funciones y una serie de derivadas parciales de cada función con respecto al conjunto incógnitas o incógnitas maestras. Para mayor claridad, el conjunto de variables usadas en la diferenciación parcial se conocen como “incógnitas maestras”. Las derivadas totales de cada función, se presentaran sin derivación.

2.5.2 Especies acuosas. PHREEQC reescribe todas las ecuaciones en términos de especies maestras.

Hay una especie acuosa maestra asociada con cada elemento (por ejemplo, Ca^{2+} para Calcio) o elemento con estado de valencia (Fe^{3+} para hierro férrico)

mas la actividad del ión hidrogeno, la actividad del ión acuoso (a_i) y la actividad del agua. Los métodos numéricos reducen el número de incógnitas para tener un número de incógnitas maestras, y refina iterativamente los valores de estas incógnitas maestras hasta una solución y encontrar un sistema de ecuaciones algebraicas. Las incógnitas maestras para soluciones acuosas son el logaritmo natural de las actividades de las especies maestras, el logaritmo natural de la actividad del agua (a_{H_2O}), la fuerza iónica (μ), y la masa del disolvente de agua en solución acuosa (W_{aq}). Las siguientes relaciones se aplican a todas las especies acuosas (excepto electrones acuosos y el agua misma):

$$a_i = \gamma_i m_i \quad y \quad n_i = m_i W_{aq} \quad (15)$$

En general, la ecuación de la acción de masas puede ser escrita como:

$$K_i = a_i \prod_m^{M_{aq}} a_m^{-C_{m,i}} \quad (16)$$

donde K_i es una constante de equilibrio dependiente de la temperatura, $C_{m,i}$, es el coeficiente estequiométrico de las especies maestras m en especies i y M_{aq} es el número total de las especies maestras acuosas. Los valores de $C_{m,i}$, pueden ser positivos o negativos. Para PHREEQC a términos ubicados en el lado derecho de una reacción se asignan coeficientes negativos y a términos ubicados al lado izquierdo se asignan coeficientes positivos.

Las moles totales de una especie acuosa i pueden ser derivadas de la expresión de la acción de masas:

$$n_i = m_i W_{aq} = K_i W_{aq} \frac{\prod_m^{M_{aq}} a_m^{C_{m,i}}}{\gamma_i} \quad (17)$$

2.5.3 Actividad del agua. La actividad del agua es calculada de una aproximación que es basada en la ley de Raoult (Garrels y Christ, 1965):

$$a_{H_2O} = 1 - 0.017 \sum_i^{N_{aq}} \frac{n_i}{W_{aq}} \quad (18)$$

La función f_{H_2O} es definida como:

$$f_{H_2O} = W_{aq}(a_{H_2O} - 1) + 0.017 \sum_i^{N_{aq}} n_i \quad (19)$$

Y la derivada total de esta función es:

$$df_{H_2O} = W_{aq} a_{H_2O} d \ln(a_{H_2O}) + (a_{H_2O} - 1) W_{aq} d \ln(W_{aq}) + 0.017 \sum_i^{N_{aq}} dn_i \quad (20)$$

La incógnita desconocida en el logaritmo natural de la actividad del agua $\ln a_{H_2O}$.

2.5.4 Fuerza iónica. La fuerza iónica de una solución acuosa es una incógnita maestra y es definida como:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_i^{N_{aq}} z_i^2 \frac{n_i}{W_{aq}} \quad (21)$$

La función f_μ es definida como:

$$f_\mu = W_{aq} \mu - \frac{1}{2} \sum_i^{N_{aq}} z_i^2 n_i \quad (22)$$

Y la derivada total de ésta función es:

$$df_\mu = \mu W_{aq} d \ln(W_{aq}) + W_{aq} d\mu - \frac{1}{2} \sum_i^{N_{aq}} z_i^2 dn_i \quad (23)$$

2.5.5 Equilibrio con fases puras. Equilibrio entre una fase acuosa y fases puras, incluyendo gases con presiones parciales fijas, es incluido en el modelo a través de las ecuaciones de acción de masas heterogéneas. La actividad de una fase pura es asumida como 1.0.

La nueva función que corresponde a cada una de las nuevas incógnitas es una expresión de la acción de masas para cada fase pura. PHREEQC usa reacciones de disolución, en el sentido en el que la fase pura está al lado izquierdo de la ecuación.

En general, el equilibrio de una fase pura puede ser representado con la siguiente ecuación:

$$K_p = \prod_m^{M_{aq}} a_m^{c_{m,p}} \quad (24)$$

Donde $c_{m,p}$ es el coeficiente estequiométrico de las especies maestras m en la reacción de disolución. Los valores de $c_{m,p}$ pueden ser positivos o negativos. El índice de saturación para el mineral, SI_p , es definido para ser:

$$SI_p = \log \prod_m^{M_{aq}} a_m^{c_{m,p}} \quad (25)$$

La función usada para el equilibrio de la fase en el método numérico es:

$$f_p = (\ln K_p + [\ln(10)]SI_{p,target}) - \sum_m^{M_{aq}} c_{m,p} \ln(a_m), \quad (26)$$

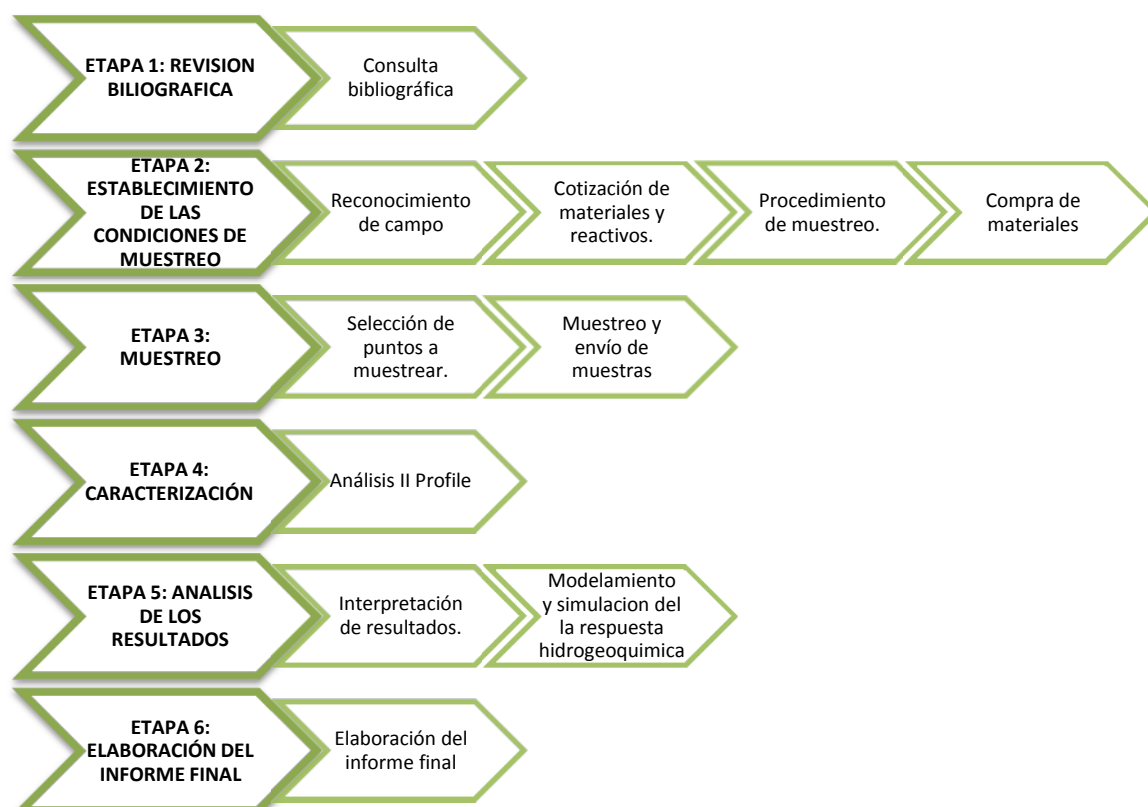
Donde $SI_{p,target}$ es el índice de saturación objetivo para la fase, y $\ln(10)$ convierte el logaritmo natural a logaritmo en base 10. El índice de saturación objetivo es especificado por el usuario, un valor positivo, cero, o negativo especifica sobresaturación, equilibrio, o sub-saturación para el mineral con respecto a la solución. La derivada total con respecto a la incógnita maestra es:

$$df_p = -\sum_m^{M_{aq}} c_{m,p} d \ln a_m \quad (27)$$

3 METODOLOGIA

A continuación en la Figura 1 se presenta la progresión de las etapas realizadas, para el desarrollo y ejecución de los objetivos planteados en el marco del desarrollo del proyecto.

Figura 1. Metodología de trabajo



En el marco de ejecución del proyecto se realizó la identificación de los parámetros técnicos y ambientales más importantes relacionados a los drenajes ácidos generados en el sector de Angostura en el Distrito Minero de Vetas-California, Departamento de Santander, con el fin de realizar una simulación del comportamiento de estos drenajes ácidos en consecuencia al incremento del pH usando CaO como agente alcalino y por último se hizo una correlación matemática entre la acidez total y la cantidad adecuada de Cal por

litro de solución acida a adicionar para alanzar la precipitación de los metales y ajustar el pH.

3.1 DESCRIPCIÓN DE ANTECEDENTES DE LOS DRENAJES ÁCIDOS GENERADOS EN EL SECTOR DE ANGOSTURA DEL DISTRITO MINERO DE VETAS-CALIFORNIA

Se realizaron visitas al sector de Angostura del Distrito Minero de Vetas-California con el fin de realizar el reconocimiento del área de trabajo y se realizó la identificación de potenciales fuentes generadoras de drenajes ácidos, incluyendo túneles exploratorios escombreras y depósitos de materiales.

3.2 IDENTIFICACIÓN DE PUNTOS A MUESTREAR

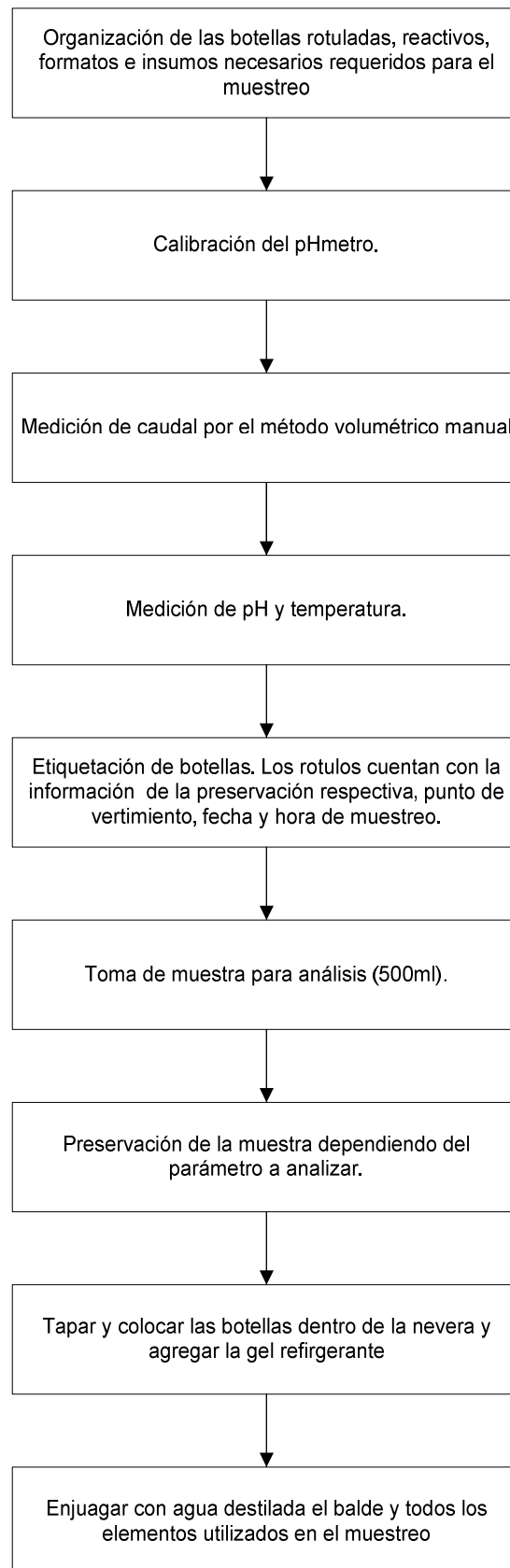
En el mes de Junio de 2012, se realizó la visita al sector de Angostura en el Distrito Minero de Vetas-California, Santander con el propósito de identificar puntos estratégicos para muestreo midiendo pH y caudal a distintas horas del día.

3.3 MUESTREO DE LOS DRENAJES ÁCIDOS

El método a seguir para la toma de muestras estuvo basado en el instructivo para la toma de muestras de aguas residuales, planteado por el Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales de Colombia (IDEAM, 2007), el cual describe los requerimientos, instructivos y cuidados que se deben tener en cuenta para la toma de muestra de aguas residuales industriales o domésticas para análisis en el laboratorio. Adicionalmente se siguieron los protocolos indicados por el laboratorio WETLAB Western Environmental testing Laboratory (Sparks , Nevada, USA) , a donde fueron enviadas las muestras, La lista de los implementos requeridos y utilizados en el momento del muestreo se encuentra en el Anexo A.

A continuación se muestra el flujograma del procedimiento (Figura 2) que fue seguido para el muestreo de aguas.

Figura 2. Flujograma de muestreo de aguas



3.4 CARACTERIZACIÓN

La técnica seleccionada para la caracterización de las muestras se conoce como *Analysis II Profile*, la cual proporciona información relacionada con los siguientes parámetros:

- **pH.** Es el logaritmo negativo de la actividad del ión hidrogeno; $-\log_{10}[\text{H}^+]$.
- **Alcalinidad.** Capacidad de una solución para neutralizar la acidez., determinada por titulación de un ácido por debajo de un pH específico. En la mayoría de las aguas naturales, la alcalinidad es igual a las molalidad de las concentraciones de los iones bicarbonato y carbonato. Otros iones tales como amoníacos, boratos, ácidos silícicos, bisulfuros, aniones orgánicos e iones hidróxidos, pueden combinarse con el hidrogeno y contribuyen a la alcalinidad. Expresado como mgCaCO_3 ó $\frac{\text{HCO}_3^-}{\text{L}}$.
- **Acidez.** Capacidad de una solución para donar protones, determinada por titulación de una base por encima de un valor de pH específico. Un número de iones disueltos (H^+ , Fe^{2+} , HSO_4^-), gases (CO_2 , H_2S), ácidos húmicos y fúlvicos, y materia suspendida (hidróxidos metálicos, arcillas) pueden contribuir a un valor de acidez. Aguas de mina generalmente tienen muy bajos contenidos de ácidos orgánicos. Expresado como mgCaCO_3 o $\frac{\text{HCO}_3^-}{\text{L}}$.
- **Sólidos disueltos totales.** Cantidad de sólidos disueltos. Determinado por la evaporación y peso del residuo seco. Expresado en $\frac{\text{mg}}{\text{L}}$.
- **Temperatura.** Expresa en °C.
- **Composición química.** Este parámetro cuantifica la concentración de metales y sulfatos presentes en las aguas de mina. Expresado como $\frac{\text{mg}}{\text{L}}$.

- **Porcentaje de Error del Balance de Carga.** Esta medición cuantifica porcentualmente la diferencia entre la concentración total de Aniones y Cationes en un análisis.

Adicionalmente para la completa caracterización de estos drenajes, es necesaria la determinación de los siguientes parámetros, los incluidos en el *Analysis II Profile*.

- **Conductividad eléctrica.** Habilidad para conducir corriente eléctrica, dependiendo de los iones cargados en solución. Expresado como $\frac{\mu S}{cm}$. Para agua dulce la conductividad está aproximadamente relacionada con la cantidad de sólidos disueltos.
- **DBO₅.** La Demanda Biológica de Oxígeno es un parámetro que mide la cantidad de oxígeno necesaria para que una población microbiana heterogénea oxide la materia biodegradable presente en una muestra de agua. Se utiliza para medir el grado de contaminación, y se expresa en $\frac{mgO_2}{L}$.
- **DQO.** La Demanda Química de Oxígeno es un parámetro que determina la cantidad de oxígeno requerido para oxidar la materia orgánica en una muestra de agua, bajo condiciones específicas de agente oxidante, temperatura y tiempo, se expresa en $\frac{mgO_2}{L}$.

3.5 SIMULACIÓN DE LA RESPUESTA HIDROGEOQUÍMICA MEDIANTE PHREEQC

El programa PHREEQC versión 2 (Parkurst y Appelo, 1999) utiliza como parámetros de entrada los valores de pH, Eh y T determinados en campo y las concentraciones de los elementos mayoritarios y traza analizados en laboratorio. En función de esta información y utilizando las reacciones y datos termodinámicos conocidos (como ΔG , ΔH , o K_{ps}), incluidos en la base de datos del programa, PHREEQC proporciona la siguiente información geoquímica del sistema:

- a. La especiación química de los metales en solución: Son las diferentes formas químicas en la que pueden estar presentes estos metales; el programa nos da su respectiva importancia expresándola en proporciones molares.
- b. Los índices de saturación de fases mineralógicas: Estos índices dan información sobre el grado de sobresaturación, equilibrio o sub-saturación de las diferentes fases minerales en la solución. Los índices de saturación que proporciona el programa indican sobresaturación (y por tanto tendencia a la precipitación) en caso de que IS sea igual a cero o sub-saturación (y tendencia a la dilución) en caso de ser negativos ($IS < 0$).

Los cálculos proporcionados por PHREEQC, indican la distribución de los diferentes metales disueltos en forma de diversas especies químicas, que incluyen desde iones libres (p.ej. Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+}), complejos iónicos hidroxilados (p.ej. $Fe(OH)_2^+$, $FeOH^{2+}$, $AlOH_2^-$) hasta complejos sulfatados (p.ej. $FeSO_4^+$, $Fe(SO_4)_2^-$). Son precisamente éstas últimas las más abundantes en aguas ácidas de mina, debido principalmente a las condiciones de bajo pH y elevada actividad del ion sulfato.

3.5.1 Estudio de la evolución de los drenajes mediante los índices de saturación y especiación química. Se realizaron los cálculos por PHREEQC con los datos de un drenaje ácido en el sector Angostura en el Distrito Minero de Vetas-California, con el fin de conocer la evolución de cada una de las sustancias que conforman el drenaje ácido al aumentar el pH, por medio de la especiación química de cada uno y los índices de saturación de las diferentes fases mineralógicas.

4 RESULTADOS Y ANALISIS

4.1 DESCRIPCIÓN DE ASPECTOS TÉCNICOS Y AMBIENTALES.

El sector de Angostura se encuentra localizado al noreste del Municipio de California-Santander. En este sector se realizó el muestreo en dos túneles y un depósito de material estéril y mineralizado de túnel representativo (fuentes generadoras de drenajes ácidos), en el cual el primer túnel se denominó Túnel N° 1 y el segundo Túnel N° 2. El Túnel N° 1 está a los 3100 m.s.n.m., el Túnel N° 2 está a los 2860 m.s.n.m. y el depósito de material estéril y mineralizado se encuentra cerca al Túnel N° 2.

Figura 3. Geología, Geomorfología e Hidrología del sector Angostura



Fuente: Eco Oro Minerals Corp., 2012

4.1.1 Geología. Las características geológicas relacionadas a la zona de estudio están constituidas por cerros de composición ígneo-metamórfica y el sistema de fallas de dirección sur-norte que los separan y afectan principalmente a las rocas ígneo-metamórficas del Macizo de Santander. Las rocas más antiguas cartografiadas en el sector minero pertenecen a las formaciones Neis de Bucaramanga y Silgará que conforman el basamento del llamado Macizo de Santander y su edad se remonta al Precámbrico y Paleozoico respectivamente, y afloran en todo el sector minero.

La mineralización en los Municipios de Vetas y California está restringida a filones controlados estructuralmente, frecuentemente con alteración hidrotermal.

4.1.2 Geomorfología. Respecto a la geomorfología del sector minero, ésta tiene un claro control estructural donde los procesos de meteorización, transporte y acumulación de sedimentos corresponden a la erosión glacial y la acción fluvial secundaria, acentuadas por la acción antrópica. Estos procesos han modelado los siguientes tipos de relieves:

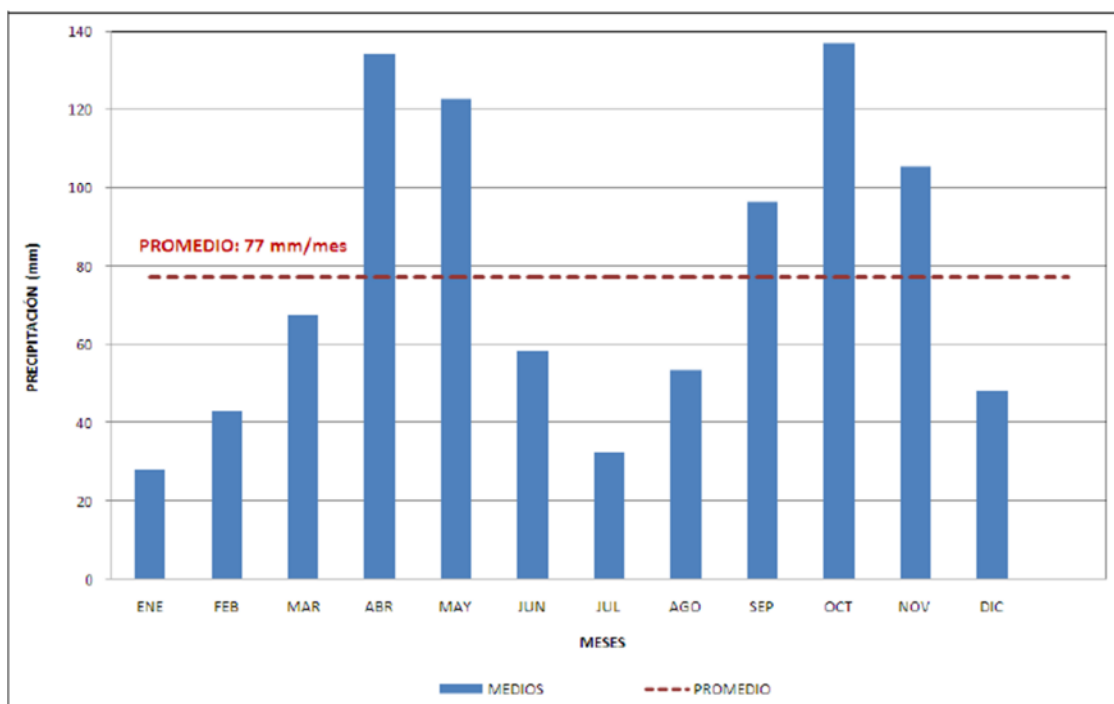
- Relieves de origen fluvioglacial: conformados por campos de morrenas y valles glaciares principalmente sobre las rocas metamórficas.
- Relieves de origen fluvio-erosional: constituidos por montañas erosionables conformadas principalmente por las rocas metamórficas e ígneas afectadas por erosión laminar.
- Relieves de origen estructural denudativo: constituidos por laderas estructurales formadas en rocas sedimentarias.

El sector se caracteriza por tener laderas largas con pendientes fuertes con un patrón de drenaje subparalelo controlado estructuralmente (Figura 3).

4.1.3 Hidrología. El sector minero se encuentra en la parte alta de la subcuenca del río Vetas, la cual forma parte de la cuenca del río Suratá.

El régimen de precipitación en la cuenca del río Vetas es bimodal. El período húmedo está comprendido entre los meses de abril a mayo, y septiembre a noviembre. El período seco está comprendido entre los meses de diciembre a marzo, y junio a agosto. La precipitación media mensual es de 77 mm y la precipitación total anual es 926 mm (Figura 4).

Figura 4. Distribución de la precipitación media mensual en el río Vetas.



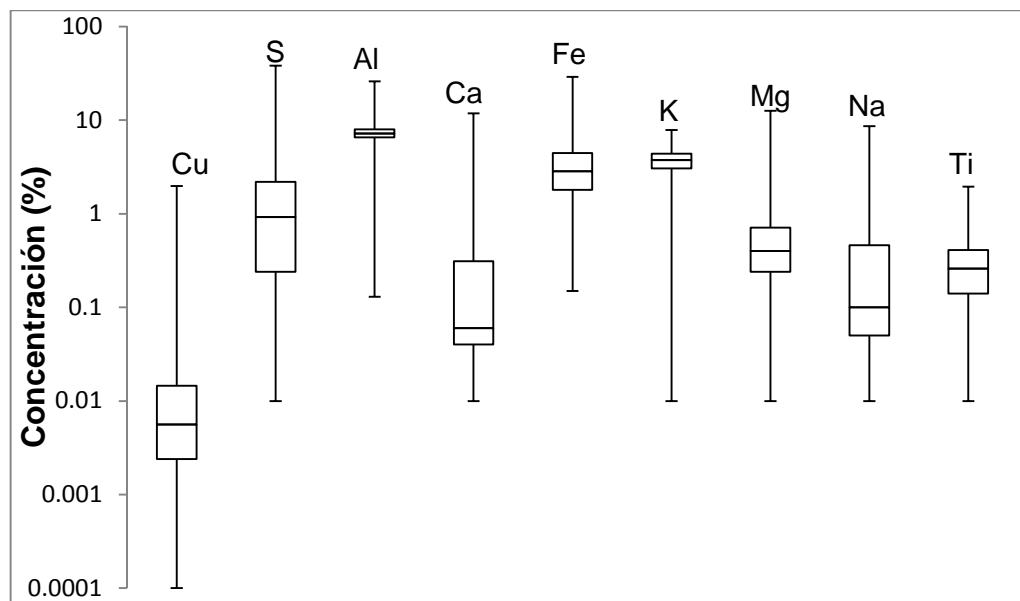
Fuente: Estudio conceptual manejo y/o co-disposición de colas minería artesanal, Greystar Resources, 2010

El muestreo fue realizado en temporada seca durante el mes de junio.

4.1.4 Hidrogeología. La dirección de flujo de las aguas subterráneas en este sector depende principalmente de la porosidad secundaria (fracturamiento), y se ha determinado que ocurre en dirección hacia el sudoeste (Greystar Resources, 2010). La profundidad hasta las aguas subterráneas aumenta a medida que disminuye la altura, y varía desde condiciones surgentes en las cabeceras de arroyos cercanos hasta una profundidad de 130 m por debajo de la superficie en los tramos más bajos de la cuenca (Greystar Resources, 2010).

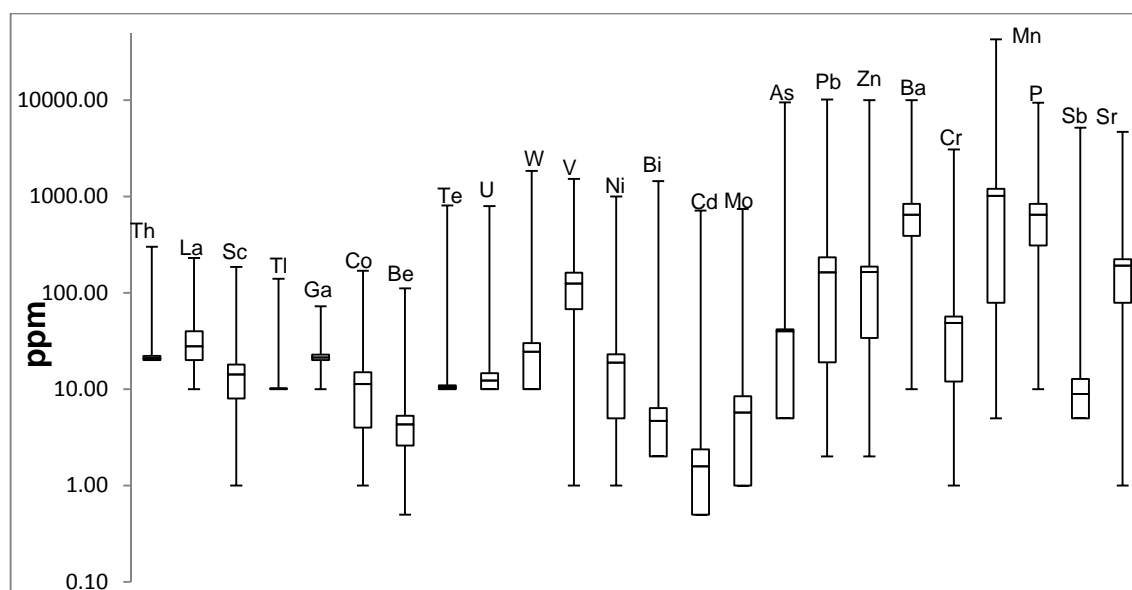
4.1.5 Geoquímica. La figura 5 muestra los intervalos de variación geoquímica para distintos elementos. Los diagramas de Cajas y Bigotes (Boxplots) presentados en esta grafica fueron elaborados a partir de más de 35,000 datos por cada elemento.

Figura 5. Intervalos de Variación Geoquímica de elementos para la zona de estudio.



Se observó así que los elementos predominantes en la zona de estudio, son Hierro, Aluminio, Potasio, Magnesio, Sodio, Cobre y Azufre, de acuerdo con la concentración de este último, se infiere que en la zona existe potencial de generación de drenajes ácidos en condiciones naturales, pues los mecanismos que controlan su generación relacionan compuestos de este elemento (Sulfuros) en combinación con el oxígeno acciones bacterianas.

Figura 6. Concentraciones de metales en menor proporción hallados en el proyecto minero de Angostura.



Para los elementos menores y traza encontrados en el sector (Figura 6) se observa que el elemento que está en menor concentración es el cadmio (Cd) con un espectro amplio y cerca de su valor mínimo atípico lo cual sugiere que la concentración de este metal en fases minerales como la esfalerita (sulfuro de zinc) no es importante, reduciendo así el riesgo de contaminación por este metal durante la generación de aguas ácidas.

4.2 IDENTIFICACIÓN DE PUNTOS A MUESTREAR

Como punto de partida para la identificación de focos generadores de drenajes ácidos, se realizó una revisión de la base de datos ambientales relacionada a la zona de estudio y pudo constatar que las zonas más representativas para la toma de muestras, eran los flujos de descarga de túneles exploratorios y la descarga del drenaje de un depósito de material estéril y mineralizado. Es así como se identificaron las siguientes muestras:

- VBP01: Drenaje de descarga Túnel N°1.
- LPP01: Drenaje de descarga Túnel N°2.
- LPP03: Drenaje descarga depósito de material estéril y mineralizado.

Tabla 1. Resultados de pH y caudal (L/s) en el Túnel N° 1, N°2 y en el depósito de materiales estériles y mineralizados realizados durante los dos primeros días de la visita.

ZONAS MUESTREADAS	FECHA Y HORA DE LOS ENSAYOS											
	13-06-2012 10:00-11:30am		13-06-2012 2:00-3:30pm		13-06-2012 8:00- 9:30pm		14-06-2012 5:00-6:30am		14-06-2012 10:00-11:30am		14-06-2012 2:00- 3:30am	
	pH	Caudal (L/s)	pH	Caudal (L/s)	pH	Caudal (L/s)	pH	Caudal (L/s)	pH	Caudal (L/s)	pH	Caudal (L/s)
Salida del túnel N°2	3.7	3.65	3.65	2.03	5.09	1.79	3.47	1.48	3-4	2.16	3-4	2.11
Salida del túnel N°1	3.79	2.74	2.74	3.38	4.1	3.92	3.61	3.48	3-4	3.36	3-4	3.59
Depósito de material estéril y mineralizado	2.76	0.12	2.75	0.1	3	0.08	2.7	0.1	2-3	0.1	2-3	0.1

El pH en cada punto fue medido con un pH-metro (Schott), siguiendo los protocolos establecidos.

4.3 MUESTREO

Después de la medición de pH y caudales a las zonas de los túneles anteriormente mencionados se procedió a la toma de muestras representativas para su respectiva caracterización. Esta toma de muestras se realizó desde las 4:30 de la mañana ya que a esta hora en los días anteriores no se registraron lluvias que alteraran o interrumpieran el muestreo.

De acuerdo a lo sugerido por el laboratorio para cada punto se tomaron tres muestras, una sin preservación y las otras dos preservadas con ácido sulfúrico (H_2SO_4) y ácido nítrico (HNO_3), con el propósito de poder llevar el pH de las muestras por debajo de 2 (unidades de pH). La preservación se hace con el fin de poder retardar los cambios químicos y biológicos, que continúan inevitablemente después de que la muestra se retira de su fuente. La dosificación de estos preservantes se realizó por medio de las reacciones del ácido sulfúrico y ácido nítrico que se muestran a continuación:

(28)

(29)

Teniendo en cuenta que se conoce el pH de cada uno de los puntos a muestrear, por medio de la siguiente ecuación obtenemos la concentración de ácido.

(30)

4.3.1 Procedimiento de muestreo

El muestreo se inició a las 4:30 a.m. Para cada uno de los puntos escogidos se tomaron tres muestras de 500 ml cada una, de las cuales dos de ellas fueron preservadas, una con ácido sulfúrico y la otra con ácido nítrico, la dosificación de cada ácido para cada punto se encuentran en el Anexo B.

Después de recolectadas las muestras se etiquetaron y empacaron dentro de una nevera de poliestireno expandido (Figura 7) la cual contenida gel refrigerante para que las muestras se mantuvieran a una temperatura igual o por debajo de 4°C (Figura 8).

Figura 7. Etiquetas de las muestras.


	<p>COMPANY NAME: _____ LOCATION OF SAMPLING: _____ SAMPLE TYPE: _____ DATE: _____ TIME: _____ ANALYSIS TO DO: _____ PRESERVATION: _____ SAMPLER: _____</p>
<p>(a) Botellas etiquetadas</p>	<p>(b) Etiqueta</p>

Figura 8. Embalaje de las muestras recolectadas.



4.4 Caracterización de las muestras

A fin de conocer la composición química y otros parámetros para la completa caracterización se realizó un *Análisis // Profile* sobre las muestras (LPP01, LPP03 y VB01), y para las determinaciones de DBO_5 , DQO y conductividad eléctrica se realizó una estimación basada en la revisión de la base de datos ambientales para la zona de estudio.

Una vez recibidos los resultados estos se compararon en términos de calidad con las exigencias establecidas en el decreto 3910 de 2010 para vertimientos.

4.4.1 Decreto 3930 de 2010 Nivel Nacional

A continuación se muestran los diferentes criterios de evaluación para las sustancias de interés sanitario contempladas en el decreto 3930 de 2010, soportado en el 1594 de 1984.

4.4.1.1 Criterios de Vertimiento

Artículo 74: Las concentraciones para el control de la cargas de las siguientes sustancias de interés sanitario se muestra en la tabla 2.

Tabla 2. Límites permisibles de sustancias en vertimientos

Referencia	Expresado como	Valor mg/L
Arsénico	As	0,5
Bario	Ba	5,0
Cadmio	Cd	0,1
Cianuro	CN-	1,0
Cobre	Cu	3,0
Cromo	Cr+6	0,5
Mercurio	Hg	0,02
Níquel	Ni	2,0
pH	pH	5-9
Plata	Ag	0,5
Plomo	Pb	0,5
Selenio	Se	0,5
DBO₅	DBO ₅	≥80%

Fuente: Ministerio de ambiente, vivienda y desarrollo territorial, DECRETO 3930 DE 2010, Republica de Colombia

4.4.2 Análisis II Profile.

Los resultados obtenidos en este análisis para las tres muestras se encuentran en la tabla 3, adicionalmente son comparados con los criterios de vertimiento, donde se observó que las muestras LPP01 y VB01 no sobrepasan los límites establecidos para metales pero si en pH. La muestra LPP03 sobre pasa los límites permisibles en pH y en concentración de cobre.

Tabla 3. Resultados Análisis II Profile y comparación con la normatividad ambiental.

Análisis II Profile				Decreto 1594 de 1984	
MUESTRAS DE AGUAS ÁCIDAS					
Análisis, mg/L	MUESTRA			Referencia mg/L	Norma de vertimientos
	LPP01	LPP03	VBP01		
Alcalinidad, CaCO ₃ (Acidez)	-59	-1.300	-81		
CO ₃ , CaCO ₃	N/A	N/A	N/A		
Aluminio	3,2	100	3,9	Al	
Arsénico	0,0092	0,061	<0.0050	As	0,5
Bario	0,065	<0.010	0,03	Ba	5
Cadmio	0,0081	0,06	0,0032	Cd	0,1
Calcio	3	22	3,7		
Cloro	1,1	<10	<1.00	Cl	
Cromo	<0.0050	0,14	<0.0050	Cr	0,5
Cobalto	0,02	0,42	0,015	Co	
Cobre	0,78	23	0,23	Cu	3
Flúor	0,27	1,6	0,26		
Hierro	5,3	280	3,5	Fe	
Plomo	<0.0025	<0.0025	<0.0025	Pb	0,5
Magnesio	1,8	21	2,5		
Manganeso	0,57	5,5	0,61	Mn	
Mercurio	<0.00010	<0.00010	<0.00010	Hg	0,02
Molibdeno	<0.010	<0.010	<0.010	Mo	
Níquel	0,024	0,6	0,018	Ni	2
pH, stu	3,44	2,67	3,62	pH	6-9
Potasio	4,4	1,8	3,9		
Plata	<0.0050	<0.0050	<0.0050	Ag	2
Sodio	2	2,3	3,6	Na	
Sulfato	63	1,400	93	SO₄²⁻	
Total solidos disueltos	100	990	120		
Vanadio	<0.010	0,051	<0.010	V	
Zinc	0,25	3,3	0,15	Zn	
Cationes, meq/L	1,79	43,4	2,13		
Aniones, meq/L	2,34	37,6	1,95		
Balance, %	13	7,2	4,4		

La tabla 4 ilustra las estimaciones de valores de conductividad eléctrica, DBO, y DQO⁵ (promedios).

Tabla 4. Promedios Conductividad eléctrica, DBO, y DQO₅.

Muestra	DBO (mgO₂/L)	DQO (mgO₂/L)	Conductividad (μs/cm)
VBP01	12.7	35.8	258.5
LPP01	11	15.8	373.65
LPP03	7.8	32.65	1344

4.4.2.1 Validación de la muestras a ser usadas en el ejercicio de modelamiento y simulación de la respuesta hidrogeoquímica:

- **LPP01 descarga de túnel.** Una vez recibidos los resultados de laboratorio pudo constatarse que la composición de metales en solución de esta muestra se encuentran dentro del intervalo de variación geoquímica para la zona de estudio (Figura 5). Con relación al balance de carga el laboratorio reportó un valor del error cercano al 13%, aunque no dista en gran proporción del límite máximo permitido de acuerdo a Fritz Steven (1994) este valor nos conlleva invalidar de forma directa la muestra para ser usada en el ejercicio en cuestión, debido a la falta de representatividad o consistencia de la composición actual del drenaje en la descarga del túnel.
- **VBP01 descarga de túnel.** Los resultados de composición de metales en solución están dentro del intervalo de variación geoquímica para la zona de estudio (Figura 5). Con relación al balance de carga el laboratorio reportó un valor de 4.4%. los dos criterios anteriores garantizaron la representatividad de esta muestra en cuanto a la composición actual del drenaje en la descarga de este túnel, así como su consistencia para ser usada en el ejercicio de simulación.
- **LPP03 descarga depósito de material estéril y mineralizado.** Los resultados de composición de metales en solución están también dentro del intervalo de variación geoquímica (Figura 5) para la zona de estudio.

Con relación al balance de carga el laboratorio reportó un valor de 7.2%. Es así como se corroboró la representatividad de esta muestra en cuanto a la composición actual del drenaje en la descarga del depósito de materiales estériles y mineralizados así como su consistencia para ser usada en el ejercicio de simulación.

- **Mezcla muestras VBP01 y LPP03.** Debido a que en el sistema actual de tratamiento, estos flujos se combinan, se realizó la simulación de la mezcla en función de la cuantificación de los caudales aportantes (97% caudal asociado a la muestra VBP01 y 3% caudal asociado a la muestra LPP03) y así evaluar su respuesta Hidrogeoquímica ante un eventual aumento del pH. Mediante la implementación del Software PHREEQC y con la ayuda de las librerías *SOLUTION α* y *MIX β* se desarrolló el código que permite obtener la información necesaria de la mezcla de estas dos muestras. Dicho código puede ser visto en el apéndice C.

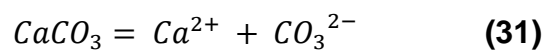
4.4.3 Simulación de la respuesta Hidrogeoquímica ante el incremento del pH

Partiendo del hecho de que los principales mecanismos de neutralización de drenajes ácidos son los distintos procesos de precipitación de metales al experimentar cambios de pH en el sistema y con el objetivo de obtener información relacionada con la respuesta hidrogeoquímica para cada una de las muestras (Ante un eventual tratamiento individual) y para la mezcla de las mismas (Representado por el proceso de neutralización actual), se implementó un modelo de especiación y reacción Batch en el software PHREEQC el cual se fundamenta en una sucesión de reacciones discontinuas, donde cada una de ellas consiste en la adición de cantidades incrementales (steps) de CaO, a la composición inicial de cada muestra de drenaje ácido. Por ejemplo, si inicialmente a la muestra LPP03 se le adicionan 0.001 mol/L_{agua} de CaO durante el primer incremento o paso, inmediatamente el modelo opera de tal forma que la primera reacción discontinua es calculada. Si luego adicionamos una cantidad igual de CaO al sistema, tendríamos una cantidad acumulada de

0.002 mol/L_{agua} , en ese momento el modelo continua operando y calcula la segunda reacción discontinua, y así sucesivamente, proporcionando información cuantitativa de los nuevos equilibrios establecidos.

El modelo además incluye la disolución de Cal (CaO), junto con el incremento del pH y precipitación de fases secundarias, para el presente trabajo con base en revisiones bibliográficas se ha identificado que las especies que precipitan a partir de estos drenajes son: *Yeso* (CaSO₄·2H₂O), *Calcita* (CaCO₃), *Ferrihidrita amorfa* (Fe(OH)₃), *Gibbsita* (Al(OH)₃), *Manganita* (MnOOH), *Jarosita-K* (KFe₃(SO₄)₂(OH)₆), *Schwertmanita* (Fe₈O₈(OH)_{4.5}(SO₄)_{1.75}) , *Alunita* (KAl₃(SO₄)₂(OH)₆) e Hidróxido de cobre (Cu(OH)₂), adicionalmente se ha considerado que la precipitación de estas fases minerales ocurre en el equilibrio.

Vale la pena señalar que este modelo también considera la precipitación de calcita en el equilibrio, sugiriendo que una vez el agua este sobresaturada en este mineral, precipitará, de acuerdo a su producto de solubilidad. (Log K_{ps} calcita = -8.48, Plummer y Busenberg, 1982) para la reacción:



Existen otros elementos que tienen ocurrencia en muy bajas concentraciones y se catalogan como elementos trazas, lo son por ejemplo el As, Cd, Ni, Zn, Cr, Co, y V. Es importante mencionar que los elementos trazas comúnmente son adsorbidos por aquellas fases mineralógicas que precipitan y de esta forma son extraídos de los efluentes en el proceso de neutralización. En efecto muchos hidróxidos como por ejemplo los hidróxidos de hierro, aluminio y manganeso pueden adsorber una amplia gama de estos elementos. Sin embargo la adsorción de iones inorgánicos sobre Hidróxidos es fuertemente dependiente de las condiciones de la solución tales como pH, Fuerza iónica, etc. (O'Shea y Mancy, 1978).

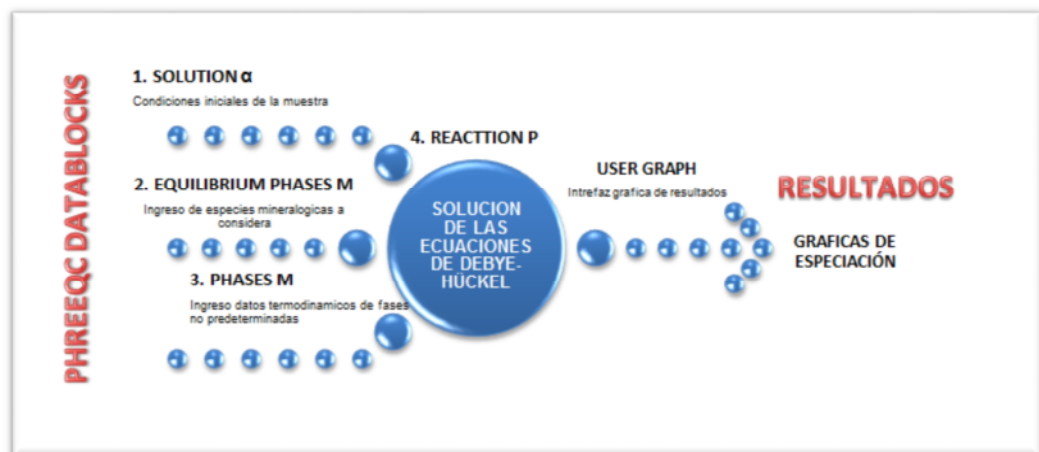
A valores de pH inferiores al punto isoeléctrico la carga neta de la superficie de las partículas de las especies que se encuentran sobresaturadas en el sistema es positiva debido a la adsorción en exceso de protones (H⁺) facilitando así la

adsorción de aniones. De igual forma a valores de pH superiores al punto isoelectrico la carga neta de las partículas será negativa debido al exceso de OH⁻ y es en este caso donde se ve favorecida la adsorción de cationes. (Davis, 1977, Tipping, 1981, Dempsey y Singer, 1980)

Con base en la anterior explicación, el modelo considera la adsorción de los elementos traza sobre los hidróxidos mencionados anteriormente.

La Figura 9, ilustra la forma de operar del modelo considerado para este trabajo en el software PHREEQC:

Figura 9. Operación del modelo mediante la implementación librerías específicas (DATABLOCKS) en PHREEQC.



4.4.3.1 Simulación de la respuesta Hidrogeoquímica de la muestra VBP01.

Una vez ingresados los parámetros necesarios para ejecutar la simulación, como la composición inicial de la solución, las fases que se precipitarán y las adiciones de cal, se implementó la librería Gráfica, USERGRAPH de PHREEQC para obtener las curvas de especiación de Fases minerales secundarias y evolución del pH. El código desarrollado puede detallarse en el Apéndice C.

La Figura 10, muestra los resultados de la simulación de la respuesta hidrogeoquímica de la muestra VBP01, y la Figura 11 muestra el

comportamiento de los índices de saturación de estas mismas especies, durante el incremento del pH.

Figura 10. Respuesta hidrogeoquímica de la muestra VBP01

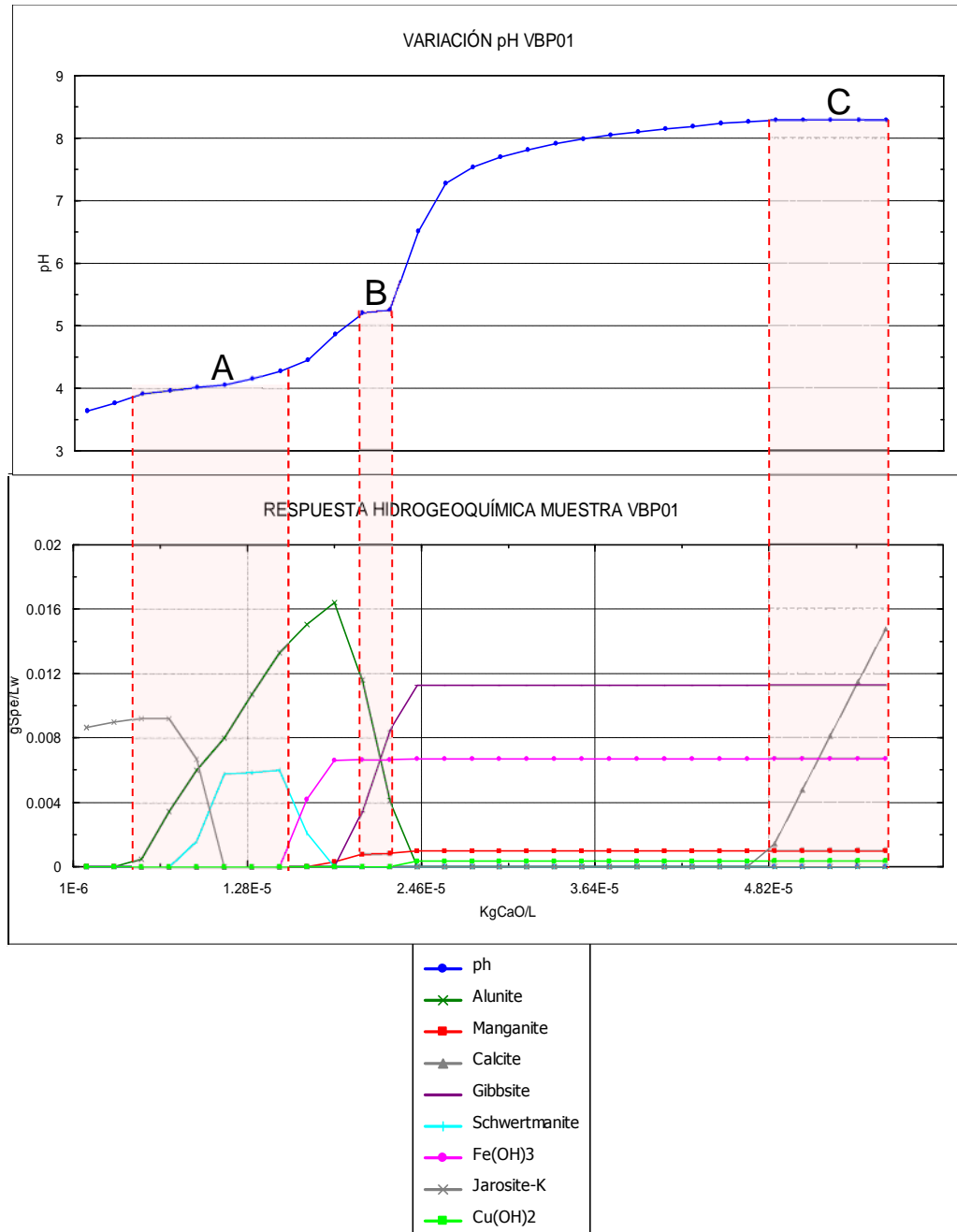
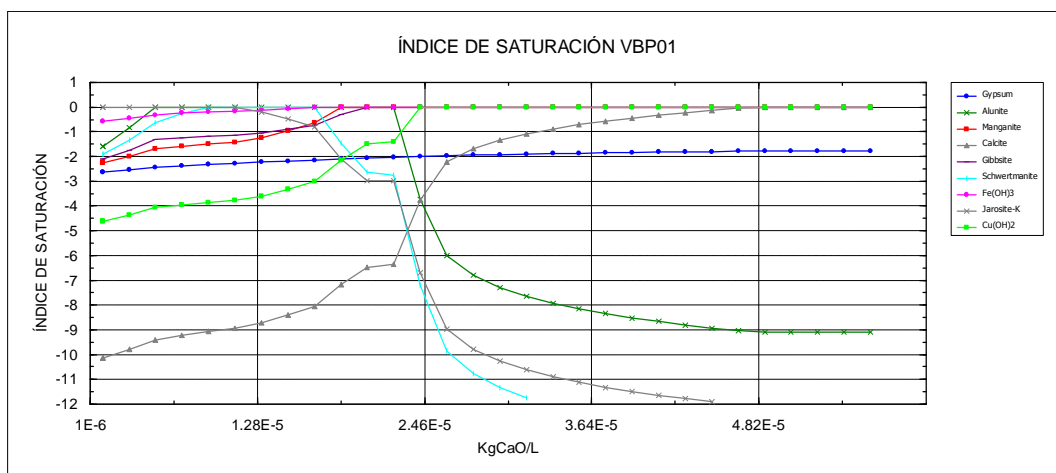
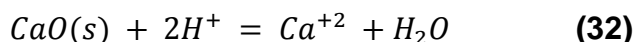


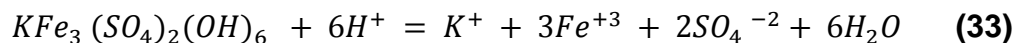
Figura 11. Repuesta hidrogeoquímica de la muestra VBP01, Índices de Saturación



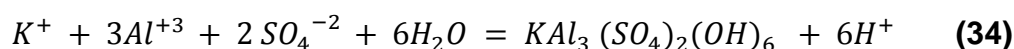
Como se ha mencionado anteriormente el modelo considera la disolución de CaO (Cal) donde se liberan iones Hidroxilos (OH^-) los cuales son consumidos por los protones existentes en el medio, aumentando el pH del sistema, la reacción que ocurre es la siguiente:



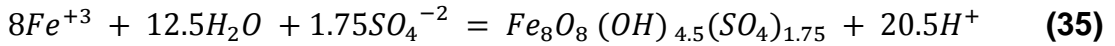
En las Figuras 10 y 11 observamos que la muestra VBP01 está sobresaturada inicialmente en *Jarosite-K* ($\text{IS}_i=0$ Figura 11), también podemos apreciar que a medida que se inicia la adición de cal, esta fase mineralógica continua incrementando su concentración hasta alcanzar su valor máximo de saturación (9.23 mg/L) a un pH inferior a 4. Una vez se continúa con la alcalinización del sistema la *Jarosite-K* tiende a re-disolverse perdiendo su estabilidad cediendo iones sulfato e iones hierro contribuyendo así a la formación de *Alunita* y *Schwertmanita*, como puede apreciarse en las siguientes reacciones:



(Descomposición de la *Jarosite-K*)

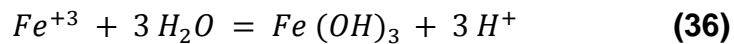


(Formación de *Alunita*)

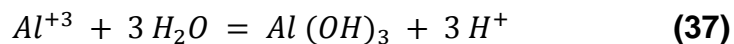


(Formación de la *Schwertmanita*)

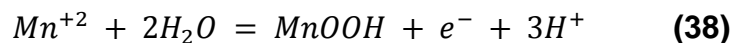
Los protones generados por la formación de *Alunita* son consumidos en gran parte por la re-disolución de la *Jarosita-K*; cuando inicia la formación de la *Schwertmanita* se libera una gran cantidad de protones (Reacción 35), hecho evidenciado en la zona A de la Figura 10, donde se observa una estabilización del pH a pesar de la adición de Cal. Una vez se alcanza el umbral de formación de la *Schwertmanita* la cual alcanza un valor de 5.9 mg/L y a un pH cercano a 4.3 se inicia la descomposición de esta, liberando el ion férrico contenido, dando así lugar a la formación de *Ferrihidrita amorfa*, de acuerdo a la siguiente reacción:



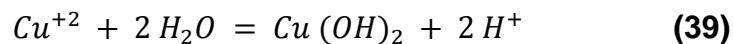
Es por ello que se observa también un leve incremento del pH producto de la liberación de protones. De igual forma la *Alunita* continua con su formación hasta alcanzar un umbral de 11.58 mg/L a un pH aproximado de 5.2, luego de este valor, deja de ser estable, re-disolviéndose y abriendo paso a la formación de *Gibbsita*, gracias a la liberación de aluminio, según lo indica la siguiente reacción:



La zona B de la figura 10 ilustra muestra la estabilización del pH gracias a la liberación de protones producto de esta reacción, los cuales también provienen de la formación de *Manganita bajo* esas condiciones, la cual precipita de acuerdo a la siguiente reacción:



Se observó que el cobre en menor proporción inicia su precipitación como Cu(OH)₂ de acuerdo a la siguiente reacción:



A un pH cercano a 7, observamos una estabilización de la *Ferrihidrita amorfa*, *Gibbsita*, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ y *Manganita*, los cuales demuestran la estabilidad de dichas especies bajo estas condiciones.

En el Anexo D, se encuentran los distintos diagramas Eh-pH en los cuales se establecen los rangos de estabilidad termodinámica de las especies mineralógicas anteriormente relacionadas.

Cuando el sistema alcanza un pH cercano a 8, inicia la precipitación de la *Calcita*, producto de la combinación del calcio proveniente de la Cal y el CO_2 en equilibrio con el medio y el cual ha sido ajustado en el presente estudio como $p\text{CO}_2=2.29 \times 10^{-04}$, valor estimado para la solubilidad de este gas en las condiciones similares a las de la zona de estudio (Handbook of chemistry and physics, 2008). La *Calcita* precipita de acuerdo a la siguiente reacción:



Es así como el pH es estabilizado producto de esta reacción, representado en la zona C de la Figura 10.

Para alcanzar la precipitación de la calcita se ha estimado que una dosis aproximada de 48.6 miligramos de Cal por litro de solución ácida es suficiente, así como para neutralizar el pH y lograr la precipitación del Hierro, Aluminio, Sulfatos, Manganeso y Cobre en equilibrio.

4.4.3.2 Simulación de la respuesta Hidrogeoquímica de la muestra “LPP03”:

Las figuras 12 y 13 muestran los resultados de la simulación de la respuesta Hidrogeoquímica para la muestra proveniente del drenaje del depósito de materiales estériles y mineralizados LPP03, representando así la evolución tanto del pH como de la concentración de fases minerales secundarias y el comportamiento de los índices de saturación.

Figura 12. Respuesta hidrogeoquímica de la muestra LPP03

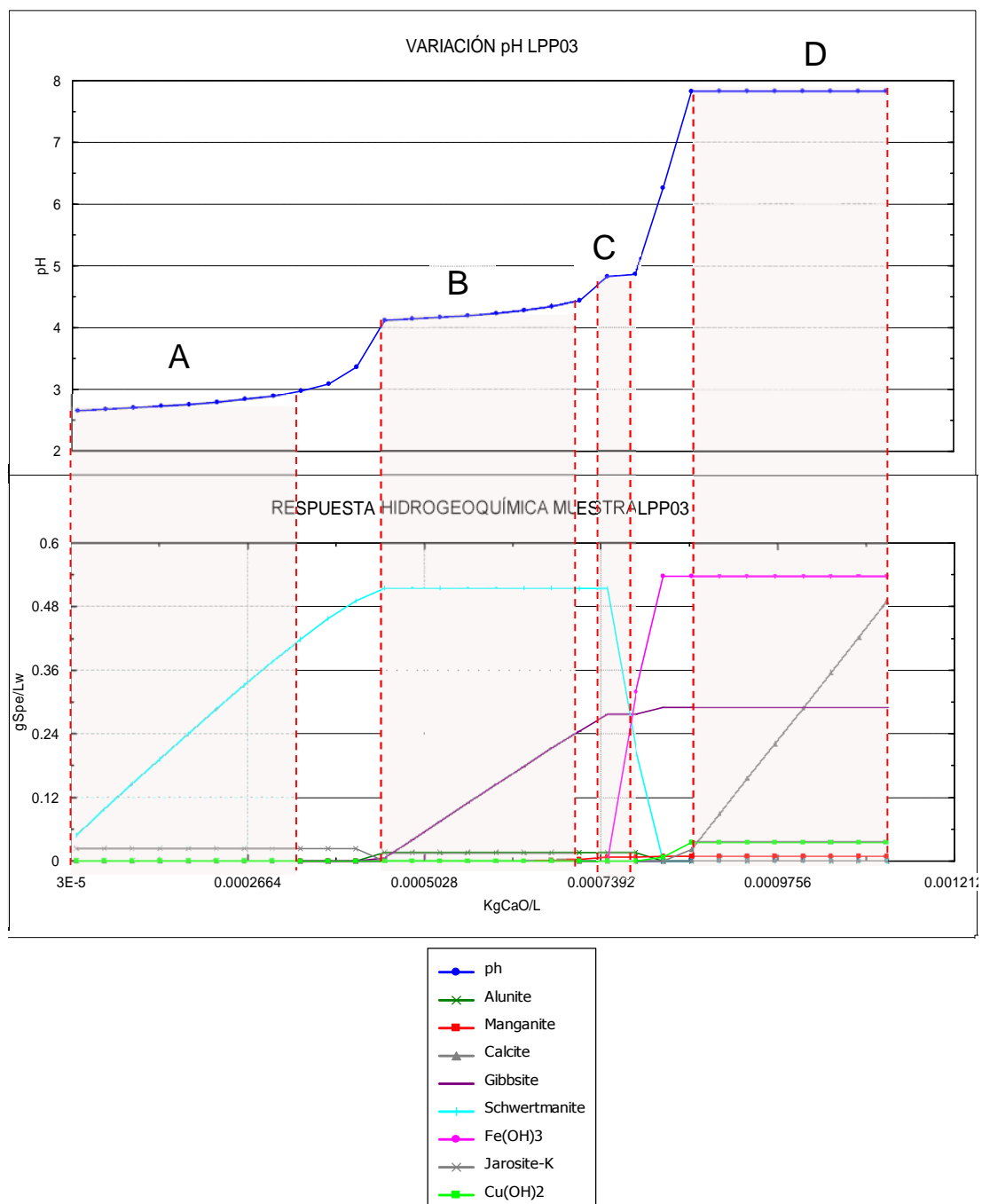
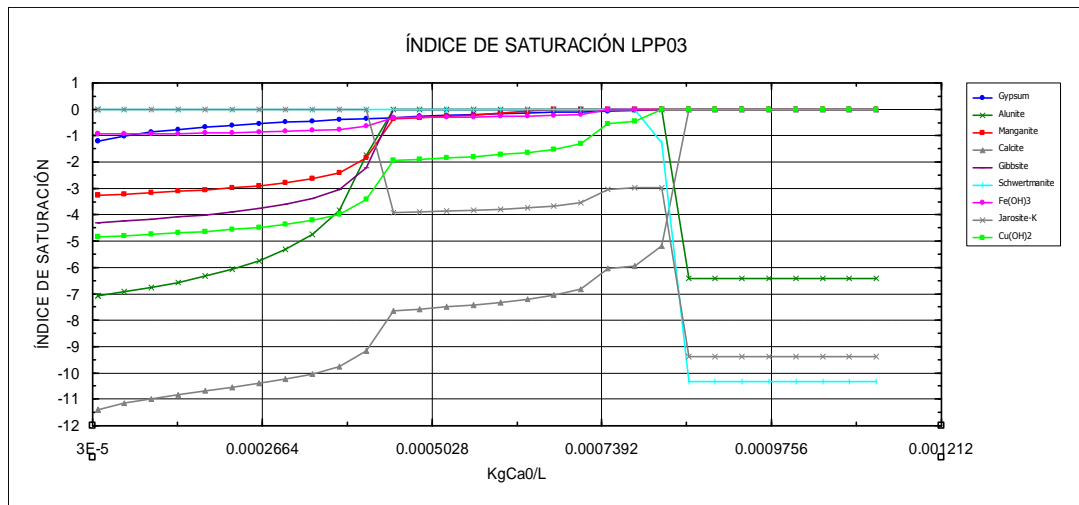


Figura 13. Respuesta Hidrogeoquímica de la muestra LPP03, índices de saturación



Antes del Análisis pudo constatar que debido al origen de este drenaje las concentraciones de metales son notoriamente superiores a las de las muestras VB01 y LPP1 (Fe 80 veces mayor, Cu 100 veces mayor, Al 25 veces mayor, SO_4^{2-} 15 veces mayor) el hecho puede explicarse debido a que estos drenajes tienen mayor área de contacto con el material que está dispuesto en el depósito y con el oxígeno. Adicionalmente el pH es inferior en comparación con estas muestras.

En comparación con la respuesta Hidrogeoquímica de la muestra VBP01 el comportamiento es similar cualitativamente en términos de producción y desaparición de especies denotados por las reacciones **32** hasta la **40**. La diferencia radica en que la concentración de metales, influye notoriamente en la ocurrencia en gramos por litro de las especies minerales secundarias que evolucionan conforme aumenta el pH. Es así como podemos también apreciar que la evolución del pH presenta una estabilización adicional (Zona C) de la Figura 12, como consecuencia de la formación de la *Ferrihidrita amorfa* por la liberación de protones, hecho que se hace más notorio en este caso debido a la mayor concentración de Hierro en esta muestra.

En términos de cantidades máximas de concentración en gramos por litro de especies minerales, se observó que la máxima concentración de *Jarosita-K* la cual también está sobresaturada inicialmente en la solución, registra un valor máximo de 23.62 mg/L, una máxima concentración de *Schwertmanita* de 514.32 mg/L, *Alunita* de 15.96 mg/L, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ de 35.358 mg/L, *Manganita* de 8.8224 mg/L, *Ferrihidrita amorfa* 536.82 mg/L y *Gibbsita* 289.64 mg/L.

A diferencia del caso anterior la *Gibbsita* inicia su formación, no siendo dependiente del aluminio cedido por la descomposición de la *alunita*, observándose una formación paralela.

Para este caso la simulación dio como resultado que dosis aprox. de 874.85 miligramos de Cal por litro de solución ácida, es suficiente, para neutralizar el pH así como para alcanzar la precipitación del Hierro, Aluminio, Sulfatos, Manganeso y Cobre en equilibrio con la precipitación de la calcita.

4.4.3.3 Simulación de la respuesta hidrogeoquímica de la muestra “Mezcla”:

La Figura 15, muestra los resultados de la simulación de la respuesta hidrogeoquímica de la muestra “Mezcla”, en términos de la evolución del pH y de la evolución de especies mineralógicas secundarias, como consecuencia del aumento en el pH, la Figura 14 muestra el comportamiento de los índices de saturación de estas mismas especies.

Para este caso observamos una vez más que la muestra “Mezcla” también presenta el mismo comportamiento que las muestras anteriores en términos de aparición y desaparición de especies como lo describen las reacciones anteriormente mencionadas. La diferencia está en las cantidades máximas de saturación para las cuales se obtuvieron los siguientes valores, *Jarosita-K* a 33.19 mg/L, la *Schwertmanita* 21.30 mg/L, *Alunita* de 28.5 mg/L, *Gibbsita* de 19.6 mg/L, el $\text{Cu}(\text{OH})_2$ de 1.39 mg/L, la *Ferrihidrita amorfa* alcanza un valor máximo de 22.6 mg/Ly *Manganita* de 1.20 mg/L.

Vale la pena señalar que los parámetros iniciales para el cálculo de esta simulación fueron obtenidos a partir de la simulación de la mezcla de los drenajes LPP03 y VB01, a una relación de caudales de 3 y 97 % respectivamente, reflejándose el efecto en leve aumento de la concentración de iones en solución con respecto a la muestra VBP01.

Esta muestra al igual que la muestra VBP01 presenta zonas similares de estabilización de pH debido a sus bajas concentraciones de Hierro, Aluminio y sulfatos en comparación a la muestra LPP03.

Para este caso se estableció que una dosis aprox. de 70.6 miligramos por litro de solución ácida, es suficiente para neutralizar el pH así como para alcanzar la precipitación del Hierro, Aluminio, Sulfatos, Manganeseo y Cobre en equilibrio con la precipitación de la calcita.

Figura 14. Respuesta hidrogeoquímica de la muestra, índices de saturación

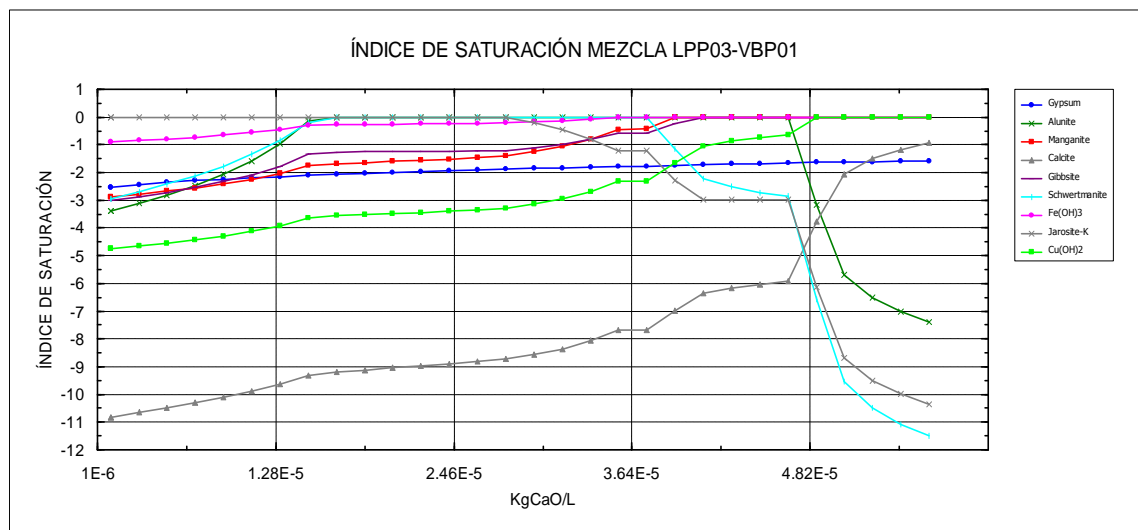
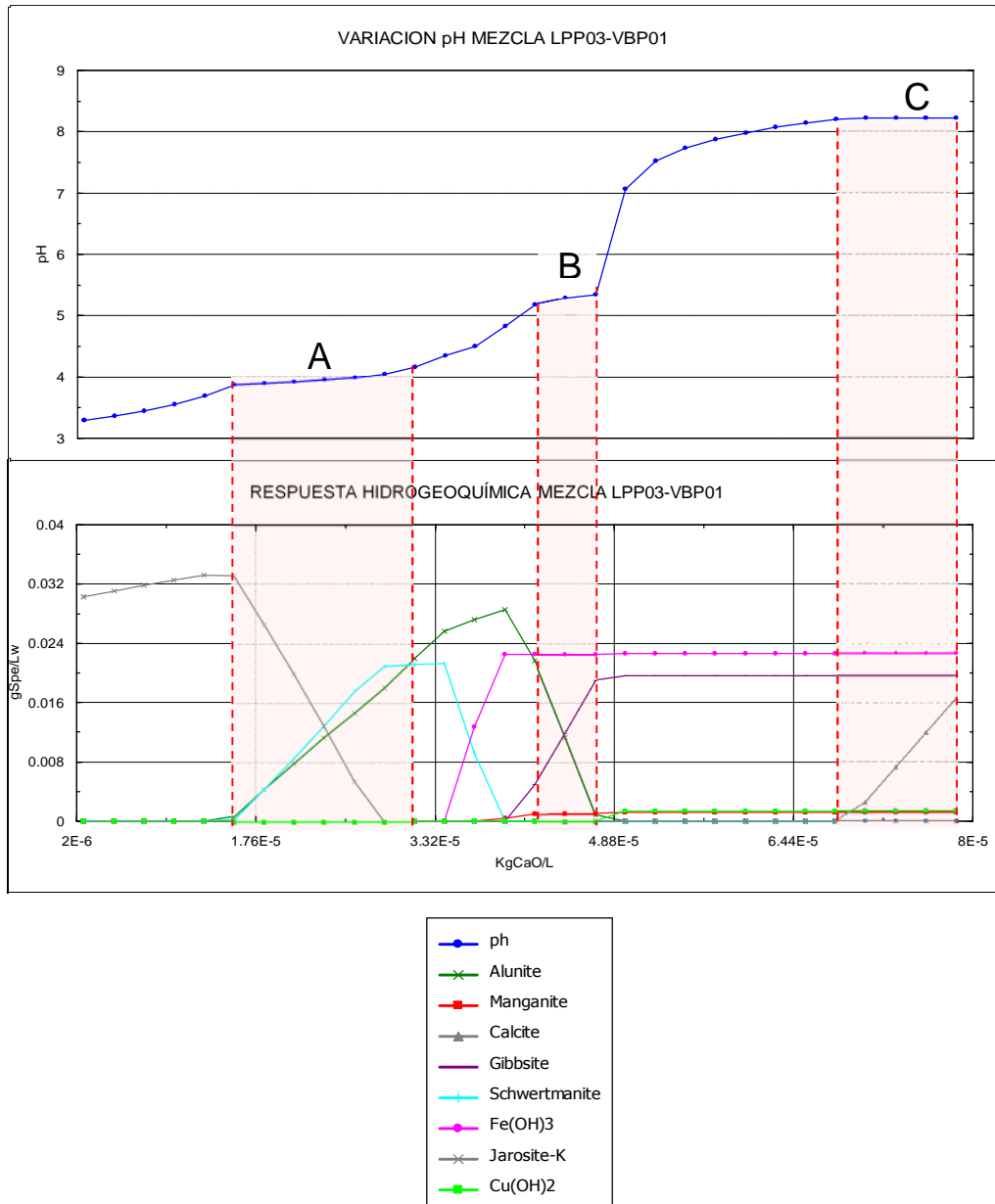


Figura 15. Respuesta hidrogeoquímica de la muestra “Mezcla”.



4.4.3.4 Porcentaje de remoción de metales

Para este Analisis se calculó la relación existente la cantidad del metal en la especie precipitada y la concentración inicial para las tres muestras (VB01, LPP03 y mezcla).

Tabla 5. Porcentaje de remoción de metales

MUESTRA	HIERRO			ALUMINIO			COBRE		
	Inicial	Precipitado	% Remoción	Inicial	Precipitado	% Remoción	Inicial	Precipitado	% Remoción
VBP01	3.5	3.49998	99.99945	3.9	3.89475	99.86531	0.23	0.22861	99.39695
LPP03	280	279.9996	99.99985	100	99.99783	99.99783	23	21.69000	94.30435
Mezcla	11.8	11.79960	99.99659	6.77	6.76858	99.97904	0.91	0.90724	99.69640

En la tabla 5. Se puede apreciar que es posible la remoción del 99.99% del Hierro, Aluminio y cobre contenido inicialmente en las muestras.

4.5 Correlación pH Kg CaO/L agua

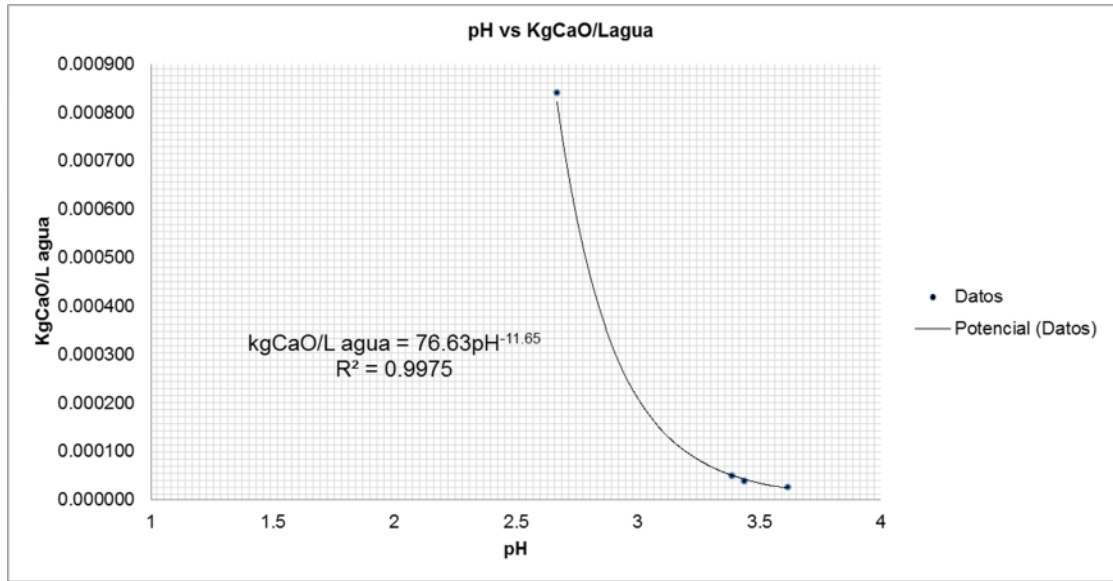
Para buscar la correlación existente entre la cantidad de CaO a adicionar por litro de solución ácida y el pH inicial, se tomaron los resultados de las simulaciones de la respuesta Hidrogeoquímica para las muestras VBP01, LPP03, (VBP01+LPP03). Adicionalmente se realizó el cálculo de respuesta hidrogeoquímica, para la muestra LPP01_{ajustada} (*Ajuste del balance de Carga en PHREEQC, mediante el comando "Charge"*). Los resultados de consumo de cal para iniciar la precipitación de la calcita y estabilización del pH a un valor de 7, se presentan en la Tabla 6:

Tabla 6. Consumo de Cal estabilización del sistema (Simulación).

Muestra	pH	Kg CaO/L	pH
LPP03	2.67	0.001122	7.83
LPP01 _{ajustada}	3.44	0.000050	8.27
LPP02+VBP01	3.39	0.000056	7.80
VBP01	3.62	0.000056	8.29

Los resultados de la correlación entre el pH inicial y los Kilogramos CaO por litro de solución ácida, se presentan de forma gráfica en la Figura 16:

Figura 16. Correlación entre el pH inicial y los Kg CaO/L agua



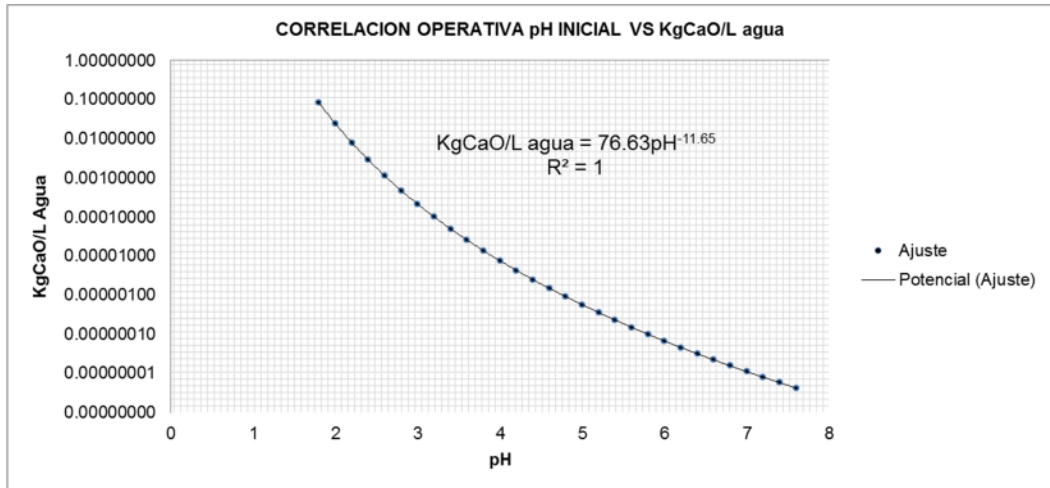
Los puntos fueron relacionados mediante una tendencia potencial, la cual señala que matemáticamente la correlación existente puede expresarse mediante la siguiente ecuación:

$$\text{---} \quad (41)$$

Para este ajuste el coeficiente de correlación calculado es 0.9975, el cual nos da un índice de la precisión de la relación entre los datos.

En el afán de obtener una curva operativa y con base en la correlación anteriormente calculada, se realizó el cálculo para distintos intervalos de pH. Los resultados se presentan en la siguiente Figura 17:

Figura 17 Curva operativa para distintos intervalos de pH.



5 CONCLUSIONES

- La Geología de la zona de estudio junto con las estimaciones de variabilidad geoquímica caracterizadas por concentraciones anómalas de Azufre, indican que existe un alto potencial de generación de drenajes ácidos en condiciones naturales, hecho que es evidenciado por las labores de exploración minera.
- Luego de comparar los valores de concentración de metales reportados en el *Análisis II Profile* para todas las muestras enviadas al laboratorio, se comprobó que la única que sobrepasa los límites permisibles en vertimientos industriales establecidos por la normatividad colombiana en el decreto 3930 de 2010, es la muestra LPP03 la cual sobrepasa 7 veces el límite permisible de cobre.
- En términos del pH, todas las muestras sobrepasan los límites permisibles, sin embargo con base en diversas fuentes, se pudo constatar que tales drenajes pueden ser considerados como drenajes *Moderadamente ácidos*, pues la variación de pH oscila entre 2.67 y 3.62, y la concentración de metales y sulfatos es bastante inferior en comparación con drenajes ácidos reportados en diversas citas bibliográficas.
- Una forma de evaluar la consistencia y precisión de los resultados reportados por los laboratorios en este tipo de análisis, es establecer en función de la concentración de cationes y aniones el porcentaje de error del balance de carga, el cual no debe superar el 10% siguiendo el principio de electro-neutralidad de las soluciones acuosas. Para el trabajo desarrollado a las tres muestras analizadas, solo una superó este porcentaje (LPP01), descartándose así para el ejercicio de simulación de la respuesta Hidrogeoquímica por falta de consistencia y representatividad. Tales errores suelen estar asociados a diversas

causas, entre ellas a fallas en los procedimientos de muestreo, conservación de la muestras y precisión de los equipos empleados para las mediciones, siendo cada vez más difícil el análisis para muestras que presentan fuerzas iónicas bajas como lo es caso de las muestras analizadas en el presente estudio.

- Luego de comparar las composiciones químicas de las tres muestras, pudo establecerse que la pronunciada diferencia en concentración de metales entre ellas, obedece al origen de las mismas, siendo mayor esta para la muestra LPP03 en comparación con las muestras VB01 y LPP01, debido a que en este caso el agua entra en mayor contacto superficial con material mineralizado con altas concentraciones de Azufre como sulfuros, siendo mayor la tendencia a acidificarse y a lixiviar metales.

- Mediante el ejercicio de simulación de la respuesta Hidrogeoquímica para las muestras VBP01, LPP03 y para la mezcla de estas dos, pudo establecerse que los mecanismos de evolución de especies son similares, y que en todos los casos estas muestras están inicialmente sobresaturadas en *Jarosita-K*, iniciando su descomposición o redisolución a un pH inferior a 4, donde libera sulfatos e hierro para dar paso a la formación de fases mas estables a valores superiores de pH (entre 4 y 5) como lo es la *Schwertmanita* y la *Alunita*, sin embargo estas dos últimas no son estables a los pH finales de trabajo en sistemas de neutralización y por ende se descomponen en gran proporción para dar paso a la formación especies estables a los pH de trabajo , como lo son la *Ferrihidrita amorfa* y la *Gibbsita*; sin embargo es posible encontrar variables cantidades de estas fases en los precipitados, pues la redisolución no es total es sistemas reales. También especies tales como la *Manganita* y el hidróxido de cobre son formados a partir de los iones en solución y son estables en las condiciones finales de pH.

- Debido a las bajas concentraciones de Sulfatos, pudo determinarse que bajo estas condiciones en el sistema de tratamiento de neutralización con

Cal, el yeso $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ no precipita, en este caso los sulfatos son eliminados en otras asociaciones minerales como alunita y Schwertmanita.

- El modelo es ajustado mediante la precipitación de la calcita en el equilibrio, la cual se genera mediante la combinación del CO_2 en equilibrio con el medio ambiente y el calcio proveniente de la Cal, gracias a que tal asociación produce finalmente una ligera acidificación del sistema ayudando a amortiguar el pH a los valores exigidos por la normatividad ambiental.
- Pudo constatarse el efecto de la concentración de los metales sobre la producción de precipitados en términos cuantitativos y su afectación sobre las curvas de evolución de pH, registrándose menores pendientes para la muestra LPP03 producto de las reacciones de formación y descomposición de fases (Liberación de protones).
- La estabilización de las especies y el inicio de la precipitación de la *Calcita* ofrece una idea de la zona donde se comienza a presentar exceso de agente alcalino en el sistema para ofrecer un pH (adecuado), lo cual puede ser gran soporte para el ahorro de reactivos en un posible sistema de tratamiento de drenajes ácidos a mayor escala.
- Se evidenció la viabilidad de remover metales tales como Hierro, Aluminio y cobre, en un porcentaje mayor al 99%.
- Con base en las simulaciones de la respuesta hidrogeoquímica realizadas para las muestras bajo estudio, se estableció que la correlación entre la cantidad de Cal por litro solución acida a adicionar para la neutralización es:

$$\frac{\text{KgCaO}}{\text{Lagua}} = 76.63\text{pH}^{-11.65}$$

6 RECOMENDACIONES

- Para futuros trabajos es recomendable, la validación del modelo con base en muestreos y caracterizaciones continuas, en el afán de obtener una densa población de datos, para establecer los límites máximos y mínimos de reactivos a adicionar en los procesos de neutralización considerando variaciones climáticas.
- Se sugiere, realizar pruebas a escala de laboratorio y piloto, para validar la correlación entre la cantidad a adicionar para neutralizar la solución ácida y precipitar los metales, así como una inspección de la composición de los precipitados por medio de Difracción de rayos X, con el fin de comprobar que las especies minerales que precipitan corresponden a las especies consideradas en el modelamiento actual.
- Se recomienda realizar el ejercicio de simulación de la respuesta hidrogeoquímica de drenajes ácidos, evaluando otros tipos de agentes alcalinos, como CaCO_3 o Soda caustica, verificando su efectividad y economía.

BIBLIOGRAFIA

ALVAREZ M., NIETO J., SARMIENTO A., CÁNOVAS C. Demarcación Hidrográfica del Tinto, Odiel y piedras. La contaminación de los ríos Tinto y Odiel. Facultad de Ciencias Experimentales Universidad de Huelva. España, 2010, p 81. U.S. Geological Survey. Denver, Colorado, 1999, 312p.

AUBÉ Bernard, ZINCK Janice. Lime treatment of acid mine drainage in Canada. Brazil-Canada Seminar on Mine Rehabilitation. Canada, 2003, 12p

BALLESTEROS RIVERA Maira Alejandra, BAYONA BALLESTEROS Ingrid Yised. Estudio y tratamiento de la remediación de aguas provenientes del drenaje de rocas ácidas (ARD) de minera Reina de Oro Vetas Santander. Bucaramanga, 2009, 72p. Trabajo de grado (Ingeniería Química). Universidad Industrial de Santander, Facultad de Fisicoquímicas.

BAQUERO ÚBEDA Juan Carlos, FERNÁNDEZ RUBIO Rafael, VERDEJO SERRANO Julio, LORCA FERNÁNDEZ David. Conferencia tratamiento de aguas ácidas. prevención y reducción de la contaminación. Revista de la sociedad española de mineralogía, 2008, p 44-47.

BELTRÁN AGUILAR Alexander. Lixiviación de mineral aurífero con sales oxidantes en medio ácido. Bucaramanga, 2006, 112p. Trabajo de grado (Ingeniería Química). Universidad Industrial de Santander, Facultad de Fisicoquímicas.

BENAVIDES Julius, Tratamiento, uso y descarga del agua subterránea en minera Yanacocha – Perú. Departamento de Planeamiento, Minera Yanacocha SRL-Perú, 2002, p 179-186.

BRODER J., BRITTA P. GROUNDWATER GEOCHEMISTRY; A practical guide to modeling of Natural and Contaminated Aquatic Systems. Second Edition, USA, 2008, 238p.

CADORIN Luciana, TABOSA Érico, PAIVA Meise y RUBIO Jorge. Tratamiento de riles mineros ácidos por precipitación química y flotación por aire disuelto. Internet: (www.ufrgs.br/ltn/attachments/191_iberomet.pdf).

Decreto 3930 de 2010. Usos del agua y residuos líquidos. Secretaria General de la Alcaldía Mayor de Bogotá D.C. Internet: (<http://www.alcaldiabogota.gov.co/sisjur/normas/Norma1.jsp?i=18617>).

FRITZ Steven J. A survey of charge-balance errors on published analyses of potable ground and surface waters, 1994, 8p.

GAMONAL PAJARES Priscila. Tratamiento de drenajes ácidos de minas en humedales construidos. IHE DELFT. Perú, 16p.

Gestión ambiental consultores. ANEXO 44. Diseño conceptual para mitigar el drenaje ácido de mina depósito de lastre. Proyecto caserones. 13p.

Guía ambiental para el manejo de drenaje ácido de minas. Internet: (<http://www.minem.gob.pe/minem/archivos/file/DGAAM/guias/manedrenaje.PDF>).

KUYUCAK N. Role of microorganisms in mining: generation of acid rock drainage and its mitigation and treatment. The European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection, 2002, p 179-196.

ORDOÑEZ ALONSO María Almudena. Sistemas de tratamientos pasivos para aguas ácidas de mina. Experiencias de laboratorio, diseño y ejecución. Oviedo-España, 1999, 693p. Tesis doctoral. Universidad de Oviedo. Departamento de Explotación y Prospección de Minas.

O'Shea T. A. and Mancy K. H. The effect of pH and hardness metal ions on the competitive interaction between trace metal ions and inorganic and organic complexing agents found in natural waters. Wat. Res., 1978.

PARKHURST David, APPELO C. User's guide to PHREEQC (version 2)-A computer program for speciation, batch.reaction, one-dimensional transport,

and inverse geochemical calculations. U.S. Geological Survey. Denver, Colorado, 1999, 312p.

Simulación de la producción y remediación de aguas provenientes del drenaje de rocas ácidas (ARD). (Vol 4: 2001: Lima). Revista del Instituto de Investigación de la Facultad de Ingeniería Geológica, Minera, Metalurgica y Geográfica. Lima, 2001. V4.

YOUNGER Paul. Corrección de aguas ácidas de mina: aplicación de métodos activos y pasivos en Europa. University of Newcastle upon Tyne, 2002, 9p.

ZAMORA F Marcelo. Simposio la industria de la pirita en el sitio clásico tardío de Aguateca. En XV Simposio de Investigaciones Arqueológicas en Guatemala, 2001 p 695-708.

ZIPPER C., SKOUSEN J., JAGE C. Tratamiento pasivo de drenajes ácidos de mina. Instituto Politécnico de Virginia y Universidad Estatal, 2011, 14p.

ANEXOS

Anexo A

Implementos para la realización del muestreo

- Equipos portátiles para mediciones de temperatura y pH.
- Balde de volumen conocido para determinación de caudal por método volumétrico.
- Cronómetro.
- Nevera de icopor con suficientes bolsas de gel refrigerante para mantener una temperatura cercana de 4°C.
- Frasco lavador.
- Cinta pegante y de enmascarar.
- Bolsa pequeña para basura.
- Esfero (bolígrafo) y marcador de tinta indeleble.
- Tabla portapapeles.
- Guantes.
- Preservantes para muestras: Ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4), Ácido nítrico (HNO_3).
- Recipientes plásticos.
- Agua destilada.
- Instructivo de calibración del pHmetro (*Schott Instrument*).
- Papel indicador universal, para verificación de pH de preservación.
- Gafas de seguridad.
- Tapabocas.
- Impermeable.
- Botas de caucho.

ANEXO B

Concentración de Ácidos para cada Muestra

MUESTRA VBP01			
Ácido sulfúrico pH = 3.44		Ácido nítrico pH= 3.44	
[] Solución acida	0.00837175	[] Solución acida	0.00837175
Vol. Muestra (L/s)	0.50000154	Vol. Muestra	0.50000154
Vol. Ácido para pH =1.5 (L/s)	0.00144032	Vol. Ácido para pH =1	0.00211056
Ratio (L H2SO4/Muestra)	0.00288063	Ratio (L NH3/Muestra)	0.00422111
ml de ácido (500ml)	1.44031364	ml de ácido (500ml)	2.11055312
MUESTRA LPP01			
Ácido sulfúrico pH = 3.62		Ácido nítrico pH= 3.62	
[] Solución acida	0.0102995	[] Solución acida	0.0102995
Vol. Muestra (L/s)	0.5	Vol. Muestra	0.5
Vol. Ácido para pH =1 (L/s)	0.00143978	Vol. Ácido para pH =1 (L/s)	0.00210976
Ratio (L H2SO4/Muestra)	0.00287955	Ratio (L NH3/Muestra)	0.0042195
ml de ácido (500ml)	1.43977534	ml de ácido (500ml)	2.10974989
MUESTRA LPP03			
Ácido sulfúrico pH = 2.76		Ácido nítrico pH= 2.76	
[] Solución acida	0.08970486	[] Solución acida	0.08970486
Vol. Muestra (L/s)	0.50001652	Vol. Muestra	0.50001652
Vol. Ácido para pH =1 (L/s)	0.00141763	Vol. Ácido para pH =1 (L/s)	0.0020772
Ratio (L H2SO4/Muestra)	0.00283517	Ratio (L NH3/Muestra)	0.00415425
ml de ácido (500ml)	1.4175834	ml de ácido (500ml)	2.07712685

ANEXO C

Cálculos Mezcla de Puntos LPP03 y VBP01

TITLE DRENAJE LPP03

SOLUTION 1

```
pH          2.67
unit        mg/l
temp        16.0
Na          2.3
K           1.8
Ca          22
Mg          21
Cl          10
S(6)       1400 as SO4
Fe(+3)     280
Zn          3.3
Al          100
Mn(+3)     5.5
Cu(+2)     23
```

SAVE solution 1

END

TITLE

DRENAJE LPP03

Beginning of initial solution calculations.

Initial solution 1.

-----Solution composition-----

Elements	Molality	Moles
Al	3.71E-03	3.71E-03
Ca	5.50E-04	5.50E-04
Cl	2.83E-04	2.83E-04
Cu(2)	3.63E-04	3.63E-04
Fe(3)	5.02E-03	5.02E-03
K	4.61E-05	4.61E-05
Mg	8.65E-04	8.65E-04
Mn(3)	1.00E-04	1.00E-04
Na	1.00E-04	1.00E-04
S(6)	1.46E-02	1.46E-02
Zn	5.06E-05	5.06E-05

-----Description of solution-----

pH = 3.62

pe = 4

Specific Conductance (uS/cm, 16 oC) = 205

Density (g/cm3) = 0.99905

Activity of water = 1

Ionic strength = 2.79E-03

Mass of water (kg) = 1.00E+00

Total alkalinity (eq/kg) = -3.17E-04

Total carbon (mol/kg) = 0.00E+00

Total CO2 (mol/kg) = 0.00E+00
 Temperature (deg C) = 16
 Electrical balance (eq) = -4.60E-04
 Percent error, 100*(Cat-|An|)/(Cat+|An|) = -15.29
 Iterations = 4
 Total H = 1.11E+02
 Total O = 5.55E+01

 End of simulation.

 Reading input data for simulation 3.

TITLE Mezcla 3% LPP03, 97% drenaje túnel VBP01
 MIX 1
 1 0.03
 2 0.97
 SAVE solution 3
 END

 TITLE

Mezcla 3% LPP03, 97% drenaje túnel N°1

 Beginning of batch-reaction calculations.

Reaction step 1.

Using mix 1.

Mixture 1.

3.000e-02 Solution 1
 9.700e-01 Solution 2

-----Solution composition-----

Elements	Molality	Moles
Al	2.52E-04	2.52E-04
Ca	1.06E-04	1.06E-04
Cl	3.58E-05	3.58E-05
Cu	1.44E-05	1.44E-05
Fe	2.12E-04	2.12E-04
K	9.81E-05	9.81E-05
Mg	1.26E-04	1.26E-04
Mn	1.38E-05	1.38E-05
Na	1.55E-04	1.55E-04
S	1.38E-03	1.38E-03
Zn	3.74E-06	3.74E-06

-----Description of solution-----

	pH = 3.394	Charge balance
	pe = 17.529	Adjusted to redox
Specific Conductance (uS/cm, 16 oC)	= 289	
Density (g/cm3)	= 0.99910	
Activity of water	= 1	
Ionic strength	= 3.87E-03	
Mass of water (kg)	= 1.00E+00	

Total alkalinity (eq/kg) = -7.02E-04
 Total carbon (mol/kg) = 0.00E+00
 Total CO2 (mol/kg) = 0.00E+00
 Temperature (deg C) = 16
 Electrical balance (eq) = -3.42E-04
 Percent error, 100*(Cat-|An|)/(Cat+|An|) = -8.13
 Iterations = 15
 Total H = 1.11E+02
 Total O = 5.55E+01

-----Saturation indices-----

Phase	SI	log IAP	log KT	
Al(OH)3(a)	-5.46	5.94	11.4	Al(OH)3
Alunite	-2.28	-2.53	-0.25	KAl3(SO4)2(OH)6
Anhydrite	-2.87	-7.21	-4.34	CaSO4
Fe(OH)3(a)	0.17	5.06	4.89	Fe(OH)3
FeS(ppt)	-140.92	-144.84	-3.92	FeS
Gibbsite	-2.69	5.94	8.63	Al(OH)3
Goethite	5.73	5.06	-0.67	FeOOH
Gypsum	-2.62	-7.21	-4.58	CaSO4:2H2O
H2(g)	-41.87	-44.98	-3.11	H2
H2O(g)	-1.75	0	1.75	H2O
H2S(g)	-134.25	-135.15	-0.89	H2S
Halite	-9.88	-8.32	1.56	NaCl
Hausmannite	-16.16	47.17	63.33	Mn3O4
Hematite	13.43	10.12	-3.3	Fe2O3
Jarosite-K	3.31	-5.18	-8.5	KFe3(SO4)2(OH)6
Mackinawite	-140.19	-144.84	-4.65	FeS
Manganite	-2.64	22.7	25.34	MnOOH
Melanterite	-10.16	-12.48	-2.32	FeSO4:7H2O
O2(g)	-2.65	-5.47	-2.82	O2
Pyrite	-226.47	-245.21	-18.74	FeS2
Pyrochroite	-13.43	1.77	15.2	Mn(OH)2
Pyrolusite	0.75	43.62	42.87	MnO2:H2O
Sphalerite	-129.22	-141.03	-11.81	ZnS
Sulfur	-98.4	-93.3	5.1	S
Zn(OH)2(e)	-10.31	1.19	11.5	Zn(OH)2

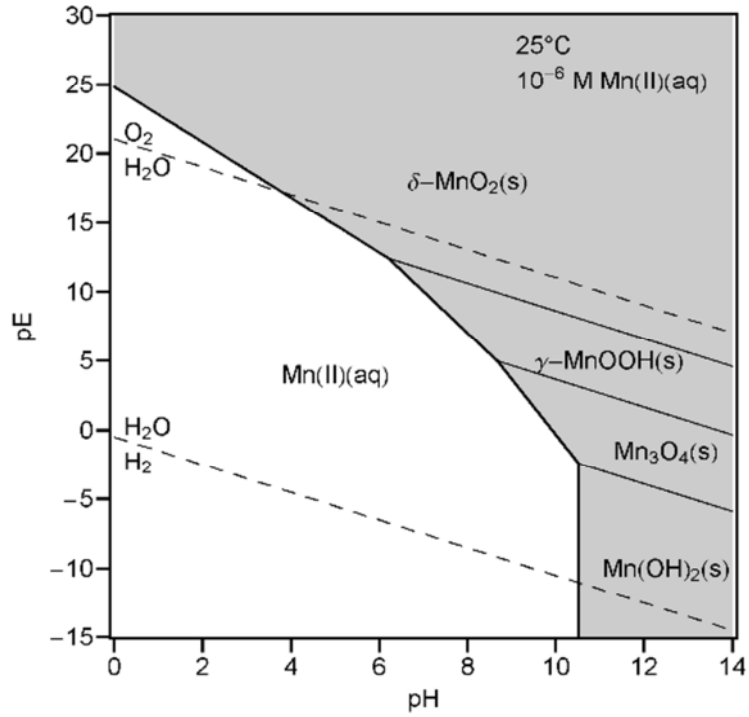
 End of simulation.

 Reading input data for simulation 4.

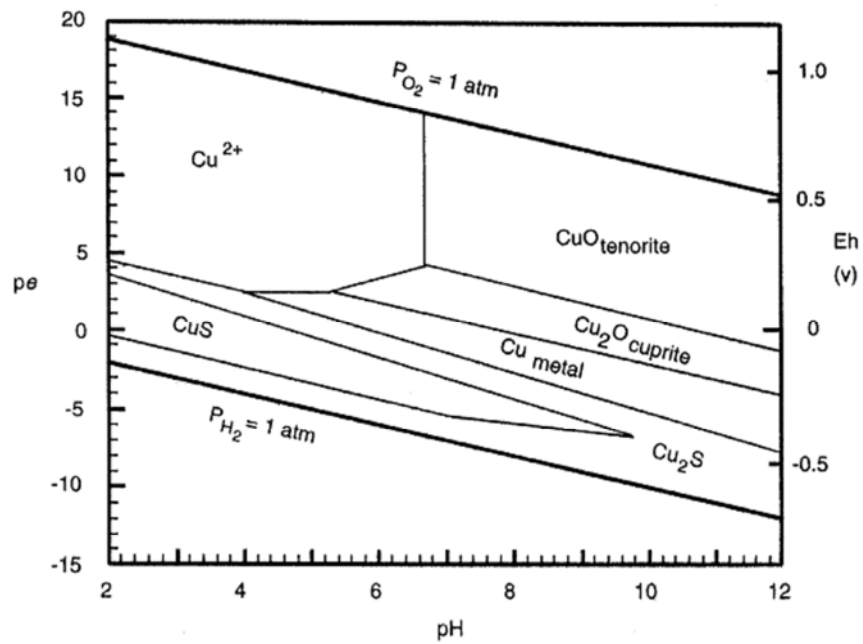
 End of run.

ANEXO D

Diagramas de Estabilidad del Hierro, Cobre y Manganeso



Fuente: SCOT Martin. Precipitation and dissolution of Iron and Manganese Oxides, 2003



Fuente: LANGMUIR Donald, CHROSTOWSKI Paul, CHANEY Rufus, and VIGNEAULT Bernard. Issue paper on the environmental chemistry of metals, 2003.

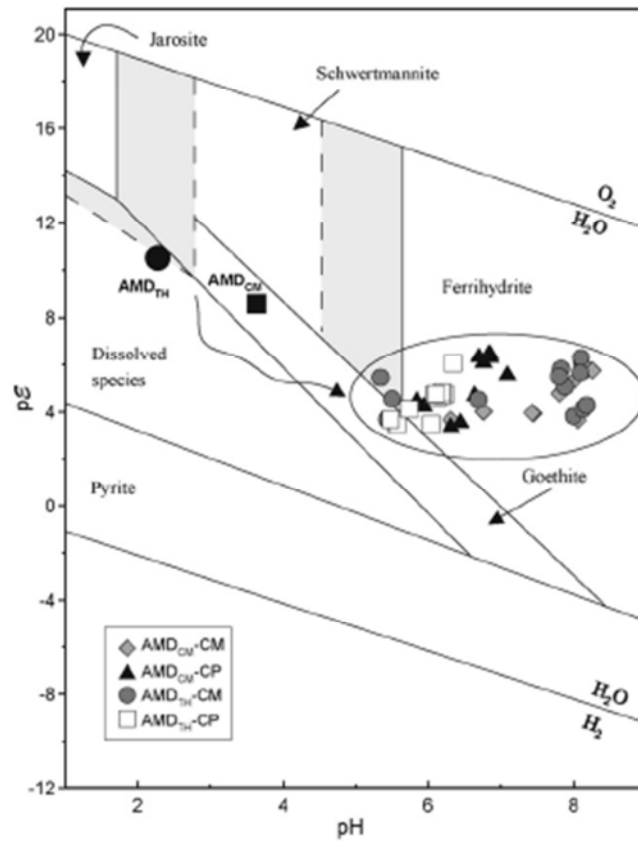


Fig. 7. Eh and pH projection into a sulphur-iron pe-pH diagram for the solutions resulting from the neutralization experiments. The pe-pH diagram is for the system Fe-S-K-O-H at 25 °C and 1 bar pressure; assuming $pe = Eh(mv)/59.2$ and total log activities of $Fe^{4+} = -3.47$; $Fe^{3+} = -3.36$ or -2.27 ; $SO_4^{2-} = -2.32$, $K^+ = -3.78$. Darker areas show possible expansion of K-jarosite and ferrihydrate fields. Modified from Bigham et al. [23].