

**EVALUACIÓN DE LA PELIGROSIDAD AMBIENTAL DE UN RESIDUO DE LA
MINERÍA ARTESANAL DEL ORO**



CINDY PAOLA GUTÉRREZ SUÁREZ

JHON FREDDY MÉNDEZ CÁCERES

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS

ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES

BUCARAMANGA

2015

**EVALUACIÓN DE LA PELIGROSIDAD AMBIENTAL DE UN RESIDUO DE LA
MINERÍA ARTESANAL DEL ORO**



CINDY PAOLA GUTÉRREZ SUÁREZ

JHON FREDDY MÉNDEZ CÁCERES

**Trabajo de grado presentado como requisito para obtener el título de ingeniero
metalúrgico**

DIRECTOR

Dr. ÁNGEL MANUEL MELÉNDEZ REYES

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS

ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES

BUCARAMANGA

2015

DEDICATORIA

A Dios por permitirme culminar con este gran logro de mi vida, dándome fuerza, convicción y esperanza, sin su ayuda no lo hubiese logrado.

A mi familia por siempre estar apoyándome: a mi papá Jose Luis por ser el mejor papá que Dios me dio el privilegio de tener y porque siempre ha estado junto a mí, brindándome su mano, amor y confianza para hacerme creer que soy capaz de hacer lo que me proponga. A mi madre Sonia que con su paciencia y apoyo incondicional me ha dado fuerza y empuje para salir adelante. A mi hermano Byron por el regalo más grande mis sobrinos Camila, Juanjo y Sofi que me muestran que por ellos vale la pena cualquier esfuerzo. A mi nona Carmen que con su alegría y particular forma de ser me mostró como vivir la vida y que puedo ser auténtica.

Al amor de mi vida Diego quien siempre me brinda su amor, su apoyo incondicional, sus ganas de vivir, su motivación, su constante compañía y paciencia, porque has estado durante este proceso siguiéndome de la mano y contigo ha sido más fácil, este logro es tuyo y mío.

A mis amigos, Marcela, Cindy Lu, Chico 100, Sir Eduars, Mercy, Jhonana, Paula y Anita porque ustedes estuvieron siempre a mi lado para darme la mano.

A Fabián González, amigo porque tu eterna disposición y colaboración fue de gran ayuda en la realización de este proyecto.

Cindy Paola Gutiérrez Suárez

DEDICATORIA

Dedico este proyecto de grado en primer lugar a Dios por haberme brindado la capacidad y la fuerza para cumplir esta meta, a mis padres domingo Méndez y Alcira Cáceres, por todo el esfuerzo y apoyo brindado en mi vida.

También a mi director de proyecto Dr. Ángel Meléndez por su tiempo, conocimientos y comprensión durante el transcurso de la investigación.

A mis amigos Diego, Daniel, Maye, Edinson, Ingrid, Deysi, y a todas aquellas personas que de una u otra manera estuvieron involucradas en el crecimiento personal y profesional de mi vida.

Jhon Freddy Méndez Cáceres

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a DIOS por ser nuestra guía durante este camino cuando iniciamos esta carrera y este proyecto permitiéndonos seguir adelante y brindándonos fuerzas, esperanza y persistencia para superar los obstáculos que se presentaron, mostrándonos que todo en la vida con esfuerzo es alcanzable.

Queremos expresar los más sinceros agradecimientos a todas aquellas personas que con su ayuda nos permitieron culminar este trabajo de grado en especial al Dr. *Ángel Manuel Meléndez Reyes*, director de esta investigación, por la paciencia, el continuo seguimiento y supervisión en este camino, siendo una guía de gran importancia y por la motivación, el empeño y el apoyo entregado hacia nosotros.

A la *Universidad Industrial de Santander* nuestra alma mater por habernos brindado el privilegio de pertenecer a esta institución y permitirnos desarrollarnos como estudiantes y personas, al *Laboratorio de Electroquímica del Centro de Materiales y Nanociencias (CMN)* en el cual se realizó esta investigación y a todos nuestros compañeros que integran al equipo del laboratorio, al *Grupo de Investigaciones en Minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente (GIMBA)* por permitirnos hacer parte del grupo (a Yuri por su continua y amable colaboración).

Al señor Eduardo Sánchez por brindarnos la muestra que nos permitió desarrollar este proyecto, paz en su tumba.

ÍNDICE GENERAL

	Pág.
ANTECEDENTES	16
1. OBJETIVOS	20
1.1 OBJETIVO GENERAL	20
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	20
2. METODOLOGÍA	21
2.1 PREPARACIÓN DE LA MUESTRA	21
2.2 CARACTERIZACIÓN DE LA MUESTRA MINERAL	21
2.3 SIMULACIÓN EN LA CONDICIÓN DE INTEMPERISMO	21
2.4 MEDIDAS ELECTROQUÍMICA	22
2.5 EVALUACIÓN DE LOS LIXIVIADOS	23
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	24
3.1 CARACTERIZACIÓN DEL RESIDUO	24
3.2 PRUEBAS DE LIXIVIACIÓN: LIBERACIÓN DE IONES METÁLICOS, SULFATOS, pH Y Eh	25
3.3 EVALUACIÓN DE LA REACTIVIDAD SUPERFICIAL DEL RESIDUO MINERO EN LAS DIFERENTES ETAPAS DE ALTERACIÓN POR INTEMPERISMO ACELERADO	29
4. CONCLUSIONES	35
5. RECOMENDACIONES	36
REFERENCIAS	37
BIBLIOGRAFIA	45
ANEXOS	41

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Diagrama de flujo de metodología empleada en la investigación.	23
Figura 2. Micrografía electrónica de barrido de electrones retrodispersados representativa de la muestra del residuo minero. Pirita (pi), arsenopirita (api), clinocloro (cl) y cuarzo (cz).	24
Figura 3. Difractograma de rayos X de un residuo de la minería artesanal del oro: arsenopirita (api), calcita (ca), clinocloro (cl), corindón (co), moscovita (mo), pirita (pi) y cuarzo (cz).	25
Figura 4. Concentración de iones hierro y sulfato en los lixiviados del residuo minero.	26
Figura 5. Evolución del a) pH y b) el potencial redox en función del número de lixiviaciones.	27
Figura 6. Diagrama de equilibrio potencial-pH del sistema Fe-O-H a 298 K elaborado para una concentración total de hierro 10^{-6} M, la especie en negrita denota la fase sólida.	28
Figura 7. Concentración de iones calcio y magnesio en los lixiviados del residuo minero.	29
Figura 8. Voltamperogramas representativos de a) un electrodo de pasta de carbono, b) el residuo minero original y c-f) el residuo minero después de las primeras cuatro alteraciones por intemperismo acelerado. Composición del electrodo: 86 % pasta de carbono y 24 % del residuo minero. Electrolito soporte: 0.1 M NaNO_3 , velocidad de barrido 0.20Vs^{-1} .	30
Figura 9. Diagrama de equilibrio potencial-pH del sistema Fe-O-H-C-S a 298 K elaborado para una concentración total de hierro 10^{-6} M, 10^{-6} M de azufre y 1 M de carbonato. Las especies en negrita denotan las fases sólidas. Adaptado de Garrels, R. M. & Christ [27].	32

Figura 10. Evolución de la corriente alcanzada en los voltamperogramas del residuo minero (figura 8) y sus distintas alteraciones obtenida a un potencial de 1.2 V en el barrido directo. 33

Figura I. a) Micrografía FESEM de electrones retrodispersados de un residuo de la minería artesanal del oro. Los símbolos y los análisis elementales obtenido por EDS corresponden a partículas de b) pirita (+), c) arsenopirita (x) y d) clinocloro (o). 37

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla I. Composición elemental del residuo minero sin alterar obtenido por fluorescencia de rayos X.

46

ÍNDICE DE ANEXOS

Anexo A. Micrografía FESEM de electrones retrodispersados de un residuo de la minería artesanal del oro	45
Anexo B. Composición elemental del residuo minero sin alterar obtenido por fluorescencia de rayos X.	46

RESUMEN

TITULO: EVALUACIÓN DE LA PELIGROSIDAD AMBIENTAL DE UN RESIDUO DE LA MINERÍA ARTESANAL DEL ORO

AUTORES: CINDY PAOLA GUTIÉRREZ SUÁREZ, JHON FREDDY MÉNDEZ CÁCERES

PALABRAS CLAVES: Drenaje ácido de roca, lixiviación estática, oxidación de pirita y arsenopirita, voltamperometría cíclica, geoquímica ambiental.

DESCRIPCIÓN: Con el propósito de evaluar en el laboratorio la peligrosidad ambiental de un residuo de la minería artesanal del oro, se simularon condiciones medioambientales de intemperismo acelerado con lluvia ácida, a través de una prueba de intemperismo acelerado combinando ciclos de inmersión húmedo-seco. La muestra corresponde a un residuo proveniente de la cordillera central andina donde la minería del oro es artesanal e informal. El residuo minero fue caracterizado geoquímicamente por difracción de rayos X, fluorescencia de rayos X y microscopía electrónica de barrido de emisión de campo y análisis elemental con espectroscopia de dispersión de energía de rayos X, obteniendo que los minerales predominantes son: pirita, arsenopirita y cuarzo. Los minerales de hierro pueden generar drenaje ácido de roca y disolver los demás metales presentes en el residuo. Los lixiviados obtenidos de la interacción de la lluvia ácida con el residuo minero fueron caracterizados geoquímicamente por absorción atómica, turbidimetría, medidas de pH y de potencial redox. Además, la modificación superficial del residuo en cada etapa de alteración por el intemperismo simulado fue medida por voltamperometría cíclica. Se encontró que algunos minerales presentes en el residuo neutralizan la acidez de los lixiviados aumentando el pH y evitando así el drenaje ácido de roca. La oxidación de los minerales sulfurosos de hierro en estas condiciones favorece la formación de distintos oxihidróxidos de hierro, los cuales disminuyen su reactividad superficial y dependiendo del grado de envejecimiento de estas especies de hierro, modifican la reactividad de los minerales a lo largo del tiempo de exposición al ambiente simulado en la prueba de intemperismo acelerado.

Proyecto de grado

Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales

Director: Prof. Dr. Ángel Manuel Meléndez Reyes.

ABSTRACT

TITLE: ENVIRONMENTAL RISK ASSESSMENT OF A RESIDUE OF ARTISANAL GOLD MINING.

AUTHORS: CINDY PAOLA GUTIÉRREZ SUÁREZ, JHON FREDDY MÉNDEZ CÁCERES.

KEYWORDS: Acid rock drainage, static leaching, oxidation of pyrite and arsenopyrite, cyclic voltammetry, environmental geochemistry.

DESCRIPTION: In order to evaluate in the laboratory the environmental risk of an artisanal gold mining residue, an accelerated weathering test of immersion-wet-dry combined cycles with simulated acid rain was carried out. The sample comes from the central Andes where gold mining is artisanal and informal. Mining residue was geochemically characterized by X-ray diffraction, X-ray Fluorescence and field-emission scanning electron microscopy and elemental analysis by energy dispersive X-ray spectroscopy, obtaining that the predominant minerals were pyrite, arsenopyrite and quartz. The iron-bearing minerals can generate acid rock drainage and thereby dissolve other metals present in the waste. Leachates obtained from the interaction of acid rain with the mining waste were geochemically characterized by atomic absorption, turbidimetry, measurements of pH and redox potential. In addition, the surface modification of the residue in each step of simulated alteration was measured by cyclic voltammetry. It has been found that acidity is neutralized by some minerals present in the residue, thereby increasing pH and avoiding the acid rock drainage. The oxidation of iron-bearing sulfides in these conditions encourages the formation of oxyhydroxides of iron, diminishing its surface reactivity and depending on their degree of aging, modifies the reactivity of minerals over time after exposure to the simulated environment of accelerated weathering.

Degree Project

Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales

Adviser: Prof. Dr. Ángel Manuel Meléndez Reyes.

ANTECEDENTES

En algunas regiones de América Latina el oro se extrae de manera artesanal amalgamando con mercurio al oro metálico beneficiado (concentrado por métodos físicos o químicos), principalmente en yacimientos primarios, también conocidos como depósitos filonianos, de filón o de vetas [1]. El oro se recupera calentando la amalgama hasta evaporar el mercurio, quedando un residuo sólido o relave que puede estar compuesto de cuarzo, aluminosilicatos, carbonatos, sulfuros de hierro, cobre, zinc, plomo, arsénico y antimonio, entre otros, además de cantidades significativas de oro [2]. En yacimientos epitermales de baja sulfuración [3], el oro metálico se encuentra encapsulado en los minerales pirita y arsenopirita, dificultando la extracción de oro y haciendo al proceso de extracción aún más ineficiente, mientras que en yacimientos epitermales de alta sulfuración la presencia de pirita es alta.

La amalgamación es utilizada por familias de bajos recursos para su sustento económico, debido a los bajos costos y a la simplicidad del proceso [4]. En países de África, Asia y Suramérica, al menos 10 o 15 millones de mineros dependen económicamente de esta actividad [5]. En Colombia, la minería artesanal explota yacimientos de oro que se encuentran, principalmente, a lo largo de las cordilleras Central y Occidental y sus respectivos valles interandinos [2]. En Ecuador, gran parte del oro se extrae de manera artesanal bajo condiciones informales en cinco provincias, dos de ellas ubicadas en el norte en la frontera con Colombia: Esmeraldas e Imbabura. En esta última provincia, El Corazón es la única área de explotación de oro autorizada, pero hay varios asentamientos mineros informales que extraen el oro de manera artesanal o en pequeña escala [6].

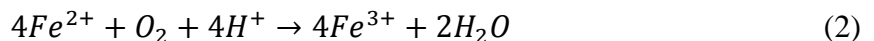
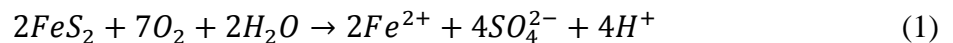
En la minería artesanal se realizan prácticas que llevan al deterioro ambiental del entorno, al agotamiento de los recursos minerales y al abandono prematuro de los yacimientos. Debido a la utilización de procesos rudimentarios y poco tecnificados, los residuos sólidos que quedan como resultado del proceso de extracción de oro son desechados a la intemperie alterándose por acción del aire y la lluvia (intemperismo), lo cual puede llevar a la formación de compuestos fuertemente ácidos, generando drenaje ácido de roca (DAR) y llevando a la liberación de metales potencialmente tóxicos al medio ambiente.

1.1 Drenaje ácido de roca

El DAR es un tipo de contaminación que se produce por la disolución oxidativa de sulfuros de hierro, como la pirita FeS_2 [7], la pirrotita $Fe_{1-x}S$ [8] y la arsenopirita $FeAsS$ [9], los cuales son insolubles en agua pero al oxidarse producen principalmente iones hierro(III), iones sulfato y protones. Como consecuencia del DAR también pueden liberarse al medio ambiente: arsénico, cadmio, cobre, plomo, zinc, entre otros iones metálicos [10-7]. El DAR se caracteriza por generar acidez elevada y metales disueltos en agua, los cuales fácilmente pueden llegar a afluentes hídricos subterráneos y superficiales alterando la biota del medio.

Cada mina es un caso particular en la manera en que se puede presentar la generación del DAR, factores como el tipo de mineral, la composición de la roca, la cantidad de sulfuros de hierro presentes y los minerales asociados determinan el pH y la concentración de metales y aniones generados por el DAR [7]. Actualmente no se conocen técnicas de prevención para evitar la generación del DAR, debido a la naturaleza heterogénea de los residuos que lleva a una gran cantidad de posibles reacciones e interacciones de los minerales encontrados con el ambiente. No obstante, existen tratamientos que controlan la generación de este tipo de contaminación por su gran impacto ambiental [10,11].

La generación del DAR se puede estudiar a partir de la oxidación de la pirita, las ecuaciones 1 y 2 muestran el mecanismo global de su oxidación en un medio acuoso [14]. La generación de iones sulfato y protones implica un descenso en el valor del pH del DAR, esta acidificación de la solución a su vez produce la oxidación del Fe(II) a Fe(III) y su disolución en forma de iones disueltos en la solución como es mostrado en la ec. 2 [8,13, 14].



La velocidad de oxidación de la pirita y la producción de ácido resultante es dependiente de las proporciones en las que se encuentre este mineral en el residuo, así como la

disponibilidad de oxígeno, agua y los cambios climáticos que se presenten. Durante la temporada de lluvia, especialmente después de un período largo de sequía, el aumento en la concentración de Fe (III) y protones suele ser atribuido a la disolución y lavado de las sales solubles [1,10]. Cuando los residuos mineros contienen carbonatos, estos ofrecen condiciones como neutralizar la formación de compuestos ácidos y la disolución de metales de transición, evitando la generación del DAR [15].

Con la finalidad de estudiar la evolución de la reactividad del relave o residuo minero, se ha informado en la literatura de un método electroquímico basado en voltamperometría cíclica y el uso de electrodos de pasta de carbono [16]. Los electrodos de pasta de carbono son electrodos que tienen una alta sensibilidad, el uso de aglomerantes no conductores ocasiona que las reacciones electroquímicas tomen lugar en la interfase electrodo/electrolito, mostrando su conveniencia en el estudio de minerales y la evaluación del estado superficial de los mismos [17, 18,19].

La pasta de carbono se elabora con grafito grado espectroscópico, aceite de silicón y la muestra mineral. En estos electrodos las partículas minerales se dispersan en una pasta de carbono y su alteración superficial se evalúa en un área superficial generalmente menor a 0.04 cm^2 [7, 8,16-18]. Los electrodos de pasta de carbono (CPE, por sus siglas en inglés) han mostrado su conveniencia para determinar la influencia que tienen los minerales asociados en la reactividad de la pirita [18], además de mostrar la evolución superficial de pirrotita al simular el DAR [7].

Otros métodos tales como la difracción de rayos X, la microscopía electrónica de barrido con análisis elemental (FESEM-EDS) y la fluorescencia de rayos X, permiten identificar las fases mineralógicas y su composición. La combinación de estas técnicas permite tener un panorama global de la alteración de los minerales, así como explicar el comportamiento de las partículas minerales al exponerlas al medio ambiente. Por otra parte, el potencial de óxido/reducción es una medida de potencial que permite verificar el cambio en las especies químicas oxido reductoras de soluciones acuosas. La tendencia de los iones disueltos a perder (oxidación) o ganar electrones (reducción) determina el potencial del electrodo de medición y por consiguiente el potencial de la solución acuosa.

Existen varios métodos para evaluar la generación del DAR [10-12, 20,21], hasta donde se sabe en Colombia sólo se ha informado de la realización de un método en campo [21]. Este consistió en tomar muestras del agua en el sitio contaminado y medir el pH, la turbidez, así como registrar el color y el olor. Sin embargo, este método resulta poco práctico y costoso ya que se requiere de personal y equipo para tomar la muestra y analizarla en campo, además de transportar y preservar las muestras para medir en el laboratorio la concentración total de metales en agua.

Alternativamente se realizan procesos similares en el laboratorio a través de la simulación de condiciones medioambientales de intemperismo acelerado en pruebas estáticas o dinámicas. Por ejemplo, en la prueba estándar para laboratorio utilizando una celda de humedad, un residuo se somete a ciclos de lixiviación y deshidratación con lluvia ácida simulada [21]. Con esta prueba es posible saber la velocidad de generación de ácido y la variación de la calidad del agua percolada, permitiendo desarrollar estrategias de mitigación. En el contexto de la creciente actividad minera en Colombia, ya sea artesanal, en pequeña escala o a mayor escala, se deben incrementar los esfuerzos para evaluar la peligrosidad que pueden representar los residuos mineros en las distintas zonas de explotación para los seres vivos y el medio ambiente.

De lo antes mencionado se plantea la siguiente hipótesis de investigación:

La peligrosidad de un residuo de la minería artesanal del oro se puede evaluar simulando un ambiente de intemperismo acelerado con lluvia ácida.

1. OBJETIVOS

1.1 Objetivo general

Determinar la peligrosidad de un residuo de la minería artesanal de oro a través de la simulación de condiciones de intemperismo acelerado.

1.2 Objetivos específicos

- a) Estudiar el comportamiento químico de un residuo minero a través de la liberación de cationes metálicos en sus lixiviados, durante el intemperismo simulado en el laboratorio con lluvia ácida.
- b) Evaluar por voltamperometría la alteración superficial del residuo minero en las distintas etapas de intemperismo simulado.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1 Preparación de la muestra

Un residuo sólido de la minería artesanal del oro proveniente de la provincia Imbabura, en la sierra norte de Ecuador (cordillera central), en la frontera con Colombia, fue molido en un mortero de ágata para disminuir el tamaño de las partículas gruesas y así homogenizar la muestra.

2.2 Caracterización de la muestra mineral

La identificación mineralógica de la muestra fue realizada con un difractómetro de rayos X marca Bruker modelo D8 Advance, operado a 40 kV y 30 mA, usando la radiación $K\alpha$ del Cu. Se realizó un análisis elemental en el intervalo de sodio (Na) a uranio (U) con un espectrómetro secuencial de fluorescencia de rayos X marca Bruker modelo S8 Tiger de longitud de onda dispersa de 4 KW. La morfología y la distribución de los elementos en la muestra fueron obtenidas utilizando un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM), marca FEI modelo QUANTA FEG 650, con un voltaje de aceleración de 20 kV. Para mejorar la visualización de la muestra se realizó un recubrimiento de carbono en un equipo QUORUM modelo R: Q 150R. La composición elemental se utilizó un detector para análisis puntual de EDS.

2.3 Simulación de condiciones de intemperismo

Para simular en el laboratorio condiciones de alteración de la muestra por intemperismo se adaptó la norma ASTM D-5744-13 [21], debido a la cantidad de muestra disponible. Brevemente, 20 g del residuo minero se colocaron sobre un papel filtro de 45 μ m dentro de un embudo Buchner de polietileno de 5 cm de diámetro. El residuo primero se inundó por 3 horas en 0.03 L de lluvia ácida simulada (agua desionizada acidificada con CO_2 a un pH de 5.5). Posteriormente la muestra se filtró usando un sistema de vacío y se tomó una alícuota de 0.02 L para analizarla por absorción atómica y turbidimetría. La muestra se dejó expuesta al medio ambiente por tres días y se repitió el procedimiento anteriormente descrito, con la diferencia que el tiempo de exposición al medio ambiente fue de dos días. Se realizaron 6 de los ciclos antes mencionados de exposición 1 día a la lluvia ácida,

seguida de 3 días en seco, 1 día de lluvia ácida y 2 días de exposición en seco al medio ambiente, hasta completar 6 semanas. Se tomó una muestra de 100 mg del residuo minero después de cada lixiviación hasta obtener 12 muestras al terminar los 6 ciclos de intemperismo simulado. Con cada una de estas muestras y la muestra original se prepararon electrodos de pasta de carbono. La muestra original y la obtenida al final de los 6 ciclos de intemperismo fue medida por difracción de rayos X, FESEM-EDS y fluorescencia de rayos X.

2.4 Medidas electroquímicas

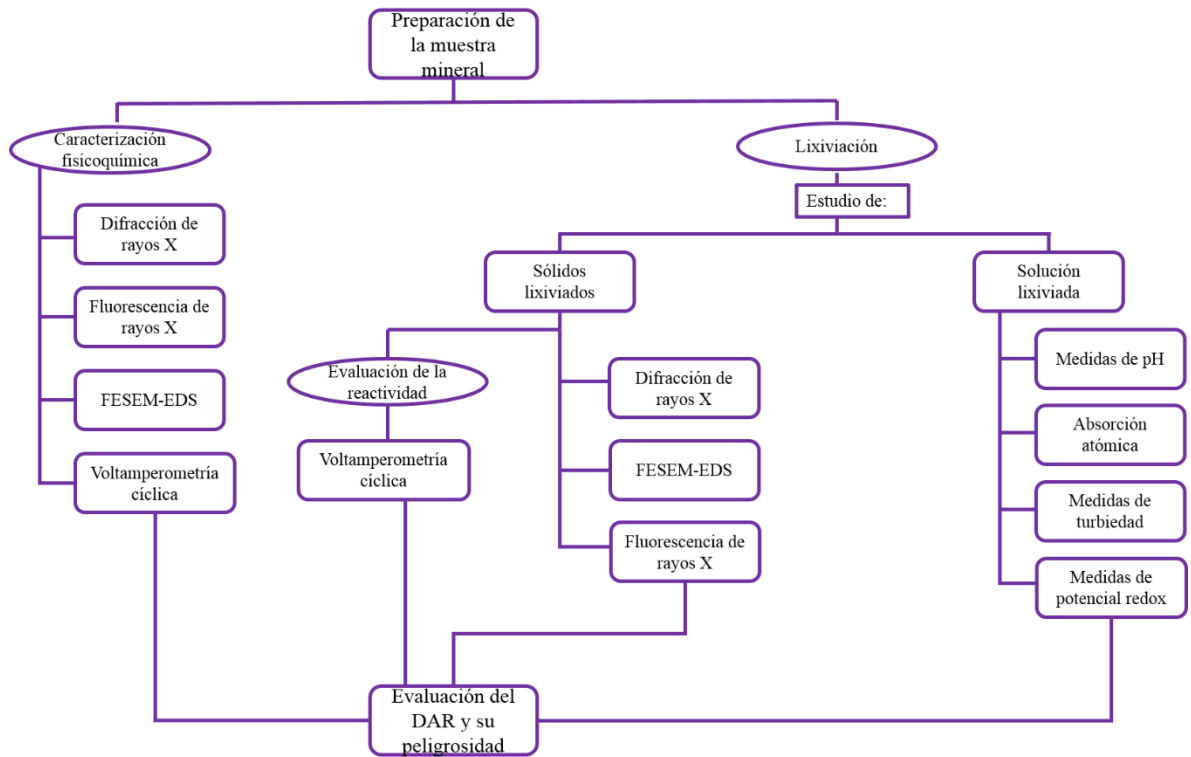
Cada muestra del residuo minero fue mezclada con polvo de grafito grado espectroscópico (pureza 99.9995 %) en una proporción de 30% en peso de aceite de silicón (C_7H_8OSi , $d_{25^\circ C}$ 0.963 g cm^{-3}) y 70% en peso de los sólidos (grafito y la muestra). La proporción en peso grafito/muestra fue 4:1. Una vez homogenizada la mezcla muestra/grafito/aceite, el compuesto preparado fue empacado en tubos cilíndricos de polietileno para elaborar dos electrodos de pasta de carbono por cada muestra. El electrodo de pasta de carbono no modificado fue preparado de manera similar pero sin añadir la muestra del residuo minero a la mezcla.

Con el fin de evaluar la alteración superficial de las partículas del residuo minero en las distintas etapas de simulación de las condiciones de intemperismo, se realizaron medidas electroquímicas de voltamperometría cíclica en un potenciostato Autolab PGSTAT302N, usando una celda convencional de tres electrodos, conteniendo 80 mL de una solución 0.1 M $NaNO_3$, el oxígeno disuelto fue removido de la solución burbujeando nitrógeno gaseoso por 20 minutos. Se utilizó un electrodo de pasta de carbono como electrodo de trabajo, un electrodo de $Ag/AgCl$ (3.0 M KCl) en un capilar de Luggin como electrodo de referencia y una barra de grafito de alta pureza como contraelectrodo. Se realizaron medidas de voltamperometría cíclica y potencial redox para el estudio de la reactividad del relave. Cada medida fue repetida 3 veces, para lo cual en cada ocasión la superficie del electrodo de pasta de carbono fue renovada en una hoja de papel.

2.5 Evaluación de los lixiviados

Para determinar la acidez de los lixiviados se realizaron mediciones de pH en un potenciometro Orion Star Thermo Scientific. La concentración de magnesio, calcio y hierro en los lixiviados se determinó en un espectrofotómetro de absorción atómica marca BUOK Scientific, modelo 210 VGP. Para la cuantificación de los iones sulfatos se utilizó un turbidímetro marca HACH, con un patrón de 50 ppm y cloruro de bario para precipitar a los iones sulfato. Las medidas de potencial redox realizadas a las 12 soluciones lixiviadas se determinaron en una celda de 2 electrodos, con un alambre de platino y un electrodo de referencia Ag/AgCl (3.0 M KCl) usando un potenciostato Autolab PGSTAT302N y el software Nova. En la Fig. 1 se presenta un esquema de la metodología seguida para la investigación.

Fig. 1. Diagrama de flujo de metodología empleada en la investigación.

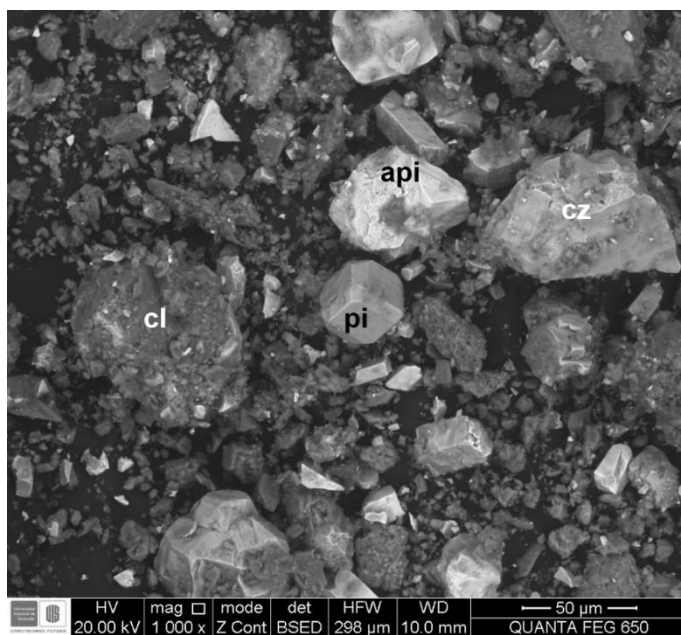


3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización del residuo

A la vista el residuo de la minería artesanal del oro es un polvo de color gris, los tamaños de partícula observados por FESEM son heterogéneos, principalmente menores a 100 micras (Fig. 2 y Anexo A). Un análisis elemental realizado por FRX (Anexo B) muestra que los elementos mayoritarios son Fe y Si, mientras que los elementos minoritarios son Al, Ca, Mg, As y los elementos traza son K, Ti, Cu, Zn, Mn, Ni, Sb, Cr, Pb, P, Au, Zr y Sr. Es importante mencionar que aunque el S es un elemento mayoritario (ver más abajo), la determinación por FRX no muestra lo anterior debido a que la muestra fue calcinada a ~800 °C previo al análisis y una parte considerable del azufre se volatilizó.

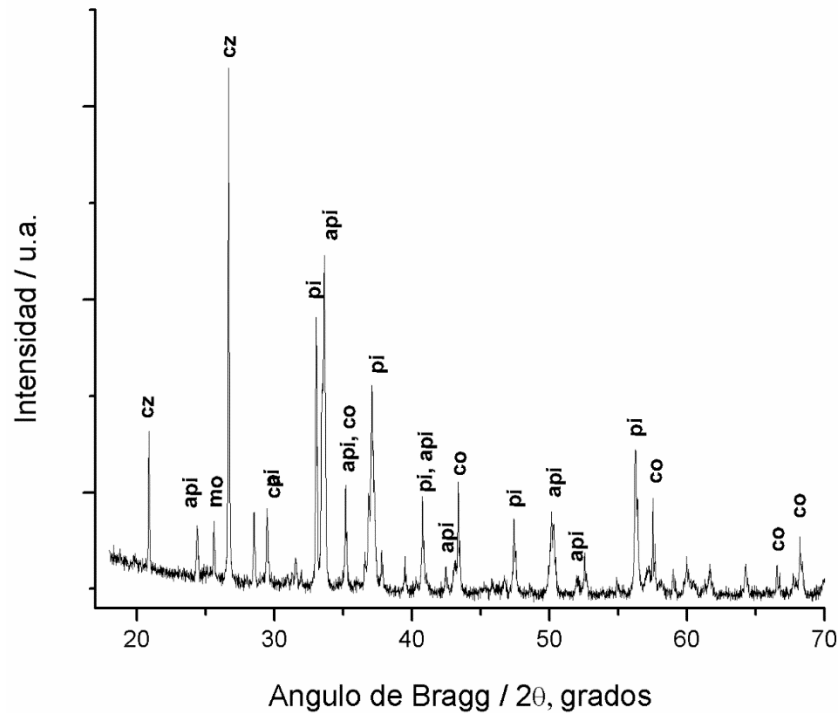
Fig. 2. Micrografía electrónica de barrido de electrones retrodispersados representativa de la muestra del residuo minero. Pirita (pi), arsenopirita (api), clinocloro (cl) y cuarzo (cz).



En la Fig. 3 se muestra el difractograma del residuo, las fases amorfas corresponden al 19.8 % y las fases cristalinas al 80.2 %, estas últimas son mayoritariamente cuarzo (26.4 % SiO₂, PDF 010-85-0795), arsenopirita (24.9 % FeAsS, PDF 55-101-7) y pirita (19.8 % FeS₂, PDF 010-71-1680). Las otras fases cristalinas se encuentran en cantidades menores o

traza: clinocloro [3.9 % $(\text{MgFe})_6(\text{Si Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$, PDF 000-29-0701], monticellita (3.6 % CaMgSiO_4 , PDF 010-75-1569), calcita (1.6 % CaCO_3 , PDF 010-85-0849), andradita ($\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)$, PDF 010-71-6227), moscovita [$\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, PDF 000-06-0263] y caolinita ($\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$, PDF 010-78-1996), estas tres últimas fases fueron identificadas pero debido a su baja proporción no fue posible refinar sus datos cristalográficos necesarios para su respectiva cuantificación. En la micrografía de la Fig. 2 se muestran los minerales más abundantes identificados por FESEM-EDS (Anexo A).

Fig. 3. Difractograma de rayos X de un residuo de la minería artesanal del oro: arsenopirita (api), calcita (ca), clinocloro (cl), corindón (co), moscovita (mo), pirita (pi) y cuarzo (cz).



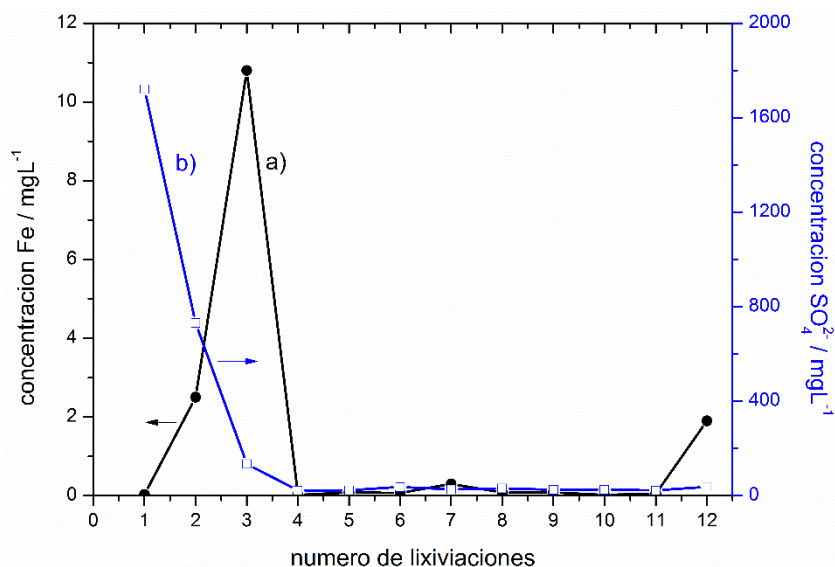
3.2 Pruebas de lixiviación: liberación de iones metálicos, sulfatos, pH y Eh

El residuo minero contiene minerales sulfurosos de hierro (pirita y arsenopirita) y estos pueden producir drenaje ácido de roca DAR (lo que a su vez puede ocasionar la liberación de iones metálicos potencialmente tóxicos), por lo que se realizó una prueba de intemperismo acelerado que simula la lluvia ácida con el propósito de conocer la

peligrosidad del residuo minero. Así, se realizaron seis ciclos, cada uno de una semana de duración, que consistieron en exponer dos veces por semana al residuo a la lluvia ácida simulada, obteniendo un total de 12 lixiviaciones en un mes y medio.

En los tres primeros lixiviados la concentración de Fe aumentó con cada lixiviación hasta alcanzar en la tercera una concentración de 10.8 mgL^{-1} (Fig. 4a); sin embargo, a partir de la cuarta lixiviación y hasta la última la concentración de Fe disminuyó y fue menor que 2 mgL^{-1} . Más adelante se explicará la razón de esta baja concentración de Fe, así como su comportamiento.

Fig. 4. Concentración de iones hierro y sulfato en los lixiviados del residuo minero.

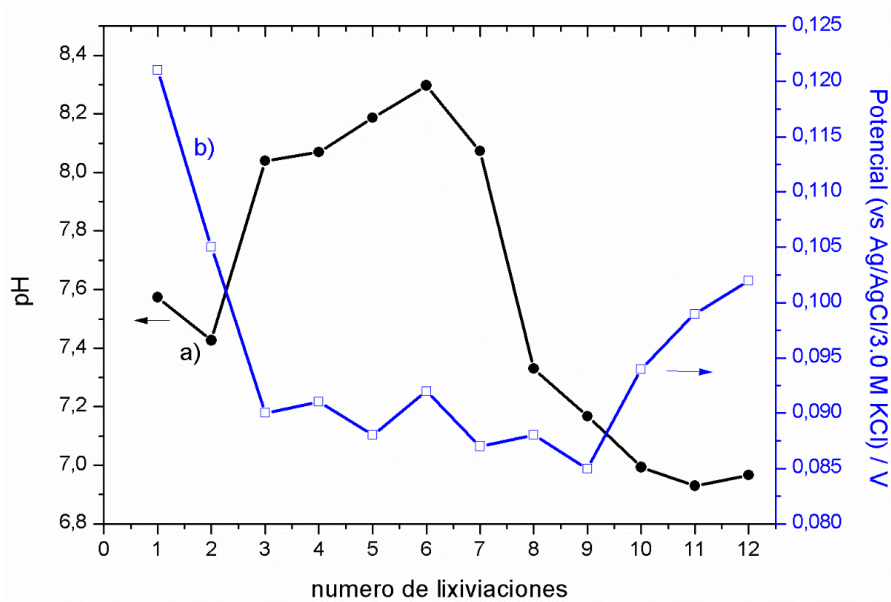


Contrariamente, la liberación de iones sulfato en la primer lixiviación fue ~ 43000 veces mayor que la liberación de Fe y disminuyó progresivamente hasta la cuarta (Fig. 4b), para después mantenerse en un valor aproximadamente constante de $28.5 \pm 5.9 \text{ mgL}^{-1}$, el cual es un orden de magnitud mayor que la cantidad de Fe liberada a los lixiviados. Debido a que la formación de los iones Fe y sulfato sólo puede provenir de la disolución oxidativa de pirita (ec. 1, 2) y arsenopirita (ec. 3), estequiométricamente la cantidad de iones Fe y sulfato en los lixiviados debería ser similar y presentar el mismo comportamiento a lo largo de las lixiviaciones; sin embargo, los resultados obtenidos no son consistentes con este

comportamiento (Fig. 4). Ya que la liberación de los iones Fe y sulfato en un residuo minero está asociado con el DAR, a continuación se presentan el comportamiento de la acidez y el potencial redox de los lixiviados.

La Fig. 5a muestra que a lo largo de todos los ciclos de intemperismo acelerado los lixiviados son neutros o básicos. En los primeros dos lixiviados el pH es cercano a 7.5 y posteriormente aumenta hasta alcanzar un pH 8.3 en la sexta lixiviación, para luego disminuir hasta un pH neutro. Por otra parte, el potencial redox de los lixiviados (fig. 5b) muestra un comportamiento inverso al del pH; sin embargo, los valores de potencial no varían significativamente y se encuentran en (0.095 ± 0.010) V. Este valor de potencial confirma que la cantidad de Fe en los lixiviados es despreciable, ya que el estado de oxidación en los lixiviados debe ser 3+ y de acuerdo al diagrama de Pourbaix (Eh vs pH) que se muestra en la Fig. 6 el potencial de una solución con Fe^{3+} es mayor a 0.56 V vs Ag/AgCl/3 M KCl.

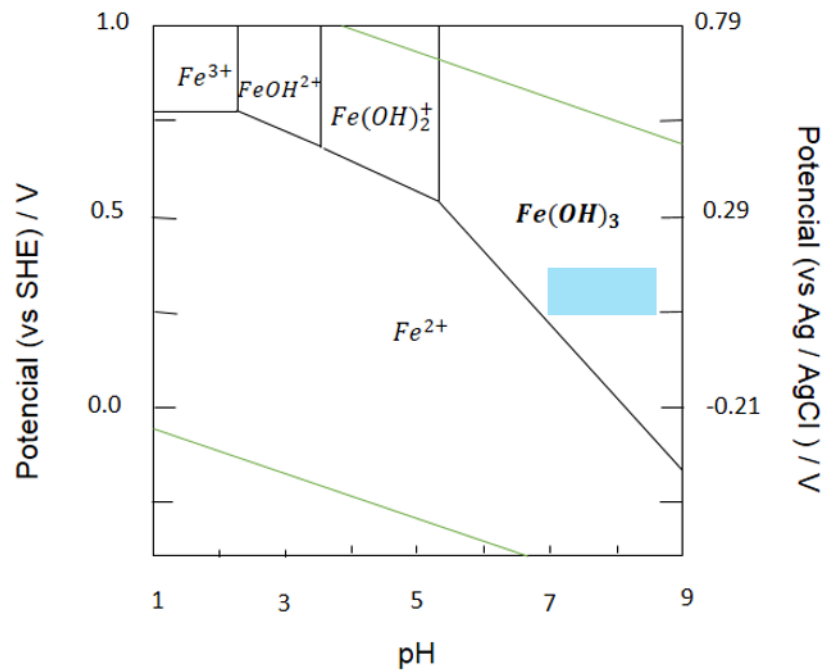
Fig. 5. Evolución del a) pH y b) el potencial redox en función del número de lixivaciones.



De acuerdo al diagrama de Pourbaix del Fe (Fig. 6, recuadro azul), al nivel de acidez de los lixiviados y sus potenciales redox, el Fe no se encuentra soluble en el lixiviado sino en forma de un precipitado de $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Por esta razón, la cantidad de Fe determinado por

absorción atómica es insignificante con relación a la cantidad de sulfato determinado en el lixiviado. Ciertamente, los iones sulfato son estables y solubles en todo el intervalo de pH. No obstante, hasta el momento no se ha explicado la razón por la cual el pH de los lixiviados es básico en lugar de ser ácido como se hubiera esperado por la generación del DAR. Teniendo en cuenta las especies identificadas por difracción de rayos X, el clinocloro $(MgFe)_6(SiAl)_4O_{10}(OH)_8$, la moscovita $KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$ y la caolinita $(Al_2(Si_2O_5)(OH)_4)$ son especies minerales que potencialmente pueden consumir protones al disolverse y de esta manera incrementar el pH [22,23,24].

Fig. 6. Diagrama de equilibrio potencial-pH del sistema Fe-O-H a 298 K elaborado para una concentración total de hierro 10^{-6} M, la especie en negrita denota la fase sólida. El recuadro en color



La confirmación de la disolución de los minerales antes mencionados puede ser determinada a través de las concentraciones de los elementos en los lixiviados. La Fig. 7 muestra que efectivamente ocurre la disolución de clinocloro a lo largo de las lixiviaciones y sobre todo en las primeras dos, donde la concentración de Mg es más alta. En la ec. (5) se describe la disolución de este mineral que produce iones magnesio y aluminio. La calcita

CaO es disuelta en mayor medida en las primeras dos lixiviaciones [ec. (6)], alcanzando 291 mgL^{-1} en el primer lixiviado y 206 mgL^{-1} en el segundo, en los demás lixiviados la concentración es $(10 \pm 3.7) \text{ mgL}^{-1}$. Aunque no fue posible la determinación de aluminio, según la literatura la caolinita y la moscovita [ec. (7)] se disuelven consumiendo protones [22, 23].

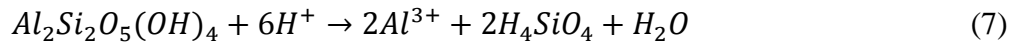
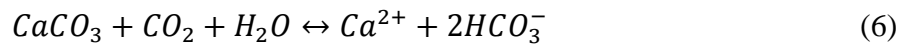
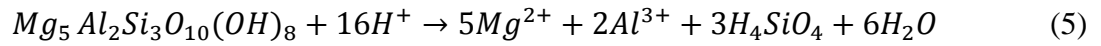
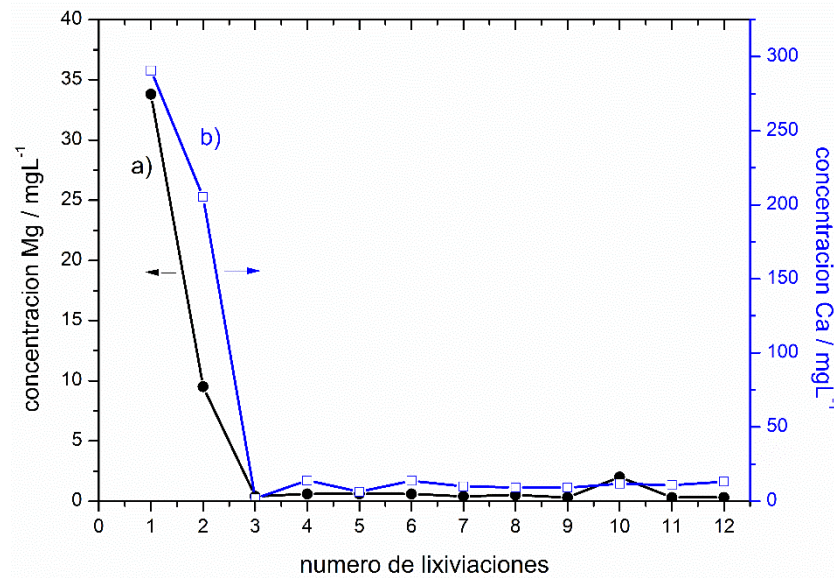


Fig. 7. Concentración de iones calcio y magnesio en los lixiviados del residuo minero.



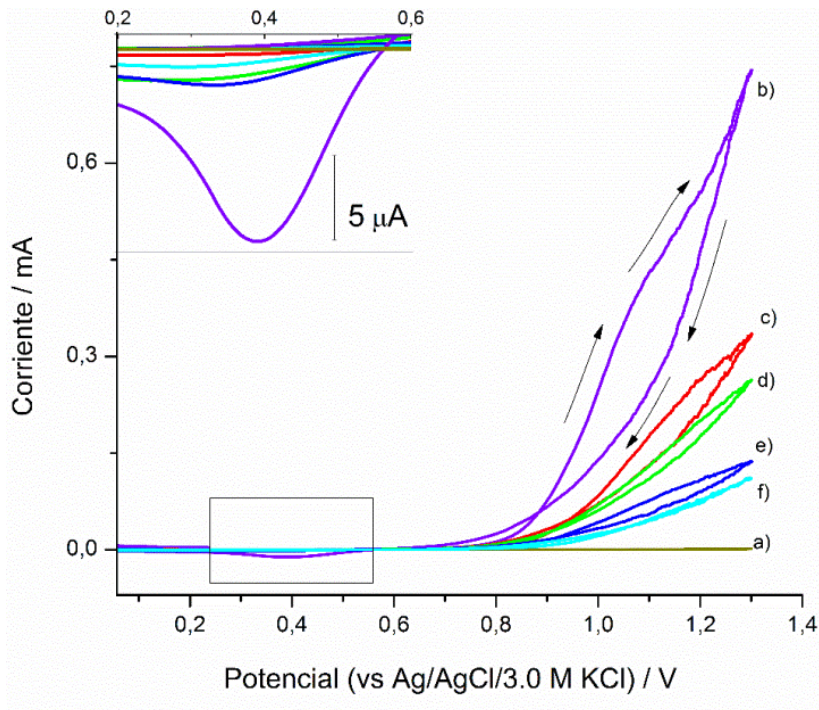
3.3 Evaluación de la reactividad superficial del residuo minero en las diferentes etapas de alteración por intemperismo acelerado

Al finalizar las pruebas de intemperismo acelerado se caracterizó por difracción de rayos X al residuo, respecto a la muestra original la caolinita $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$ y la monticellita CaMgSiO_4 no fueron identificadas lo que muestra que estos minerales fueron transformados o disueltos completamente [ec. (7) y Fig. 7]. No obstante, estos resultados no

explican el cambio en la reactividad de los sulfuros de hierro, FeS y FeAsS (Fig. 4). El análisis de FESEM-EDS (no se muestra) del residuo al final de las 12 lixiviaciones no presenta diferencias significativas con la muestra original. Con la finalidad de determinar a qué se deben los cambios en la reactividad antes mencionada, el residuo fue caracterizado superficialmente por voltamperometría después de finalizar la exposición al medio ambiente por 2 o 3 días después de cada lixiviación [19]. Es importante resaltar que para la caracterización electroquímica se utilizó una solución 0.1 M NaNO₃, ya que esta solución ha servido como patrón para caracterizar el estado superficial de distintos minerales sulfurosos [25, 26,27].

En la Fig. 8 se muestra comparativamente el comportamiento electroquímico del residuo original y la evolución de este después de los dos primeros ciclos de intemperismo acelerado [21].

Fig. 8. Voltamperogramas representativos de a) un CPE, b) el residuo mineral original y c-f) el residuo mineral después de las primeras cuatro alteraciones por intemperismo acelerado (primeras dos semanas). Composición del electrodo: 86 % pasta de carbono y 24 % del residuo mineral. Electrolito soporte: 0.1 M NaNO₃, velocidad de barrido 0.20 Vs⁻¹.



Teniendo en cuenta que para caracterizar la reactividad superficial del residuo en sus distintas etapas de alteración fue necesario dispersar las partículas minerales en pasta de carbono en la Fig. 8a se muestra que en el intervalo de potencial estudiado el electrodo de pasta de carbono sin la muestra del residuo registra una corriente despreciable, además no se observan picos de oxidación o reducción. En el residuo minero sólo la pirita FeS_2 y la arsenopirita FeAsS son electroactivos, ya que el K^+ , Ca^{2+} , Al^{3+} y Si^{4+} que forman a los demás minerales son especies que están en su estado de oxidación más alto y por lo tanto no pueden oxidarse más, y en solución acuosa tampoco es posible reducirlos.

En el caso del residuo sin alterar (Fig. 8b), la perturbación de potencial se inicia en dirección positiva a partir del potencial de circuito abierto (0.210 V), la corriente se incrementa de manera abrupta a potenciales cercanos a 0.8 V y en ~ 1.1 V la corriente sigue aumentando pero en menor medida; al invertir la dirección de la perturbación la corriente es menor que en el barrido directo y en 0.88 V las curvas del barrido directo e inverso se cruzan, posteriormente en corrientes negativas se forma un pico de reducción centrado en 0.39 V (ampliación de la Fig. 8). El comportamiento electroquímico antes descrito ha sido informado en la literatura para una muestra mineral compuesta principalmente de arsenopirita y pirita [26], así la curva del barrido directo corresponde a la oxidación de ambos minerales, mientras que en el barrido inverso la corriente es menor que en el directo por la formación de una capa pasiva de hidróxidos de hierro o azufre, y el pico catódico corresponde a la reducción de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ formado en el barrido directo.

En la Fig. 8. Se muestra que después de alterar la muestra consecutivamente, la velocidad de oxidación disminuye progresivamente desde la primera hasta la cuarta alteración, ya que además, el potencial de circuito abierto es menos positivo para las muestras alteradas, lo cual indica que la cantidad de pirita en la interfase es menor y que otras fases secundarias se han formado sobre la superficie de pirita y posiblemente también sobre la arsenopirita.

Con la finalidad de explicar a qué se debe la disminución de la reactividad de la pirita y arsenopirita en el residuo, en la Fig. 9 se presenta el diagrama potencial-pH mostrando los campos de estabilidad de distintos minerales de hierro. Teniendo en cuenta que al pH de las soluciones lixiviadas es neutro o básico, las especies de $\text{Fe}(\text{II})$ y $\text{Fe}(\text{III})$

termodinámicamente estables son la siderita FeCO_3 y la hematita $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Consecuentemente, sobre la superficie de los sulfuros de hierro podrían formarse estas fases secundarias. En medios acuosos fuertemente básicos se ha propuesto que las reacciones de oxidación de pirita [ec. (8)] y arsenopirita [ec. (9)] producen ferrhidrita $\text{Fe}(\text{OH})_3$, y tiosulfato. Por tanto, las especies termodinámicamente más estables como la hematita (Fig. 9) podrían formarse durante el tiempo que el residuo permanece expuesto al medio ambiente, ya que la ferrhidrita es la especie cinéticamente más estable pero con el tiempo puede deshidratarse y formar goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$) y hematita [28].

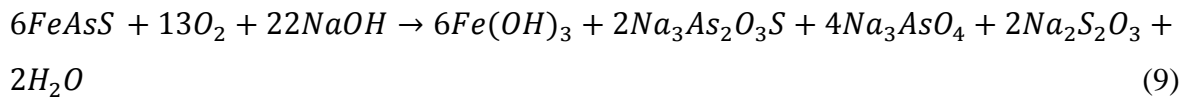
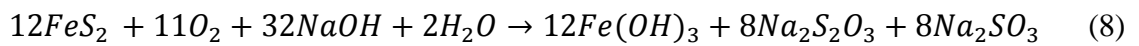
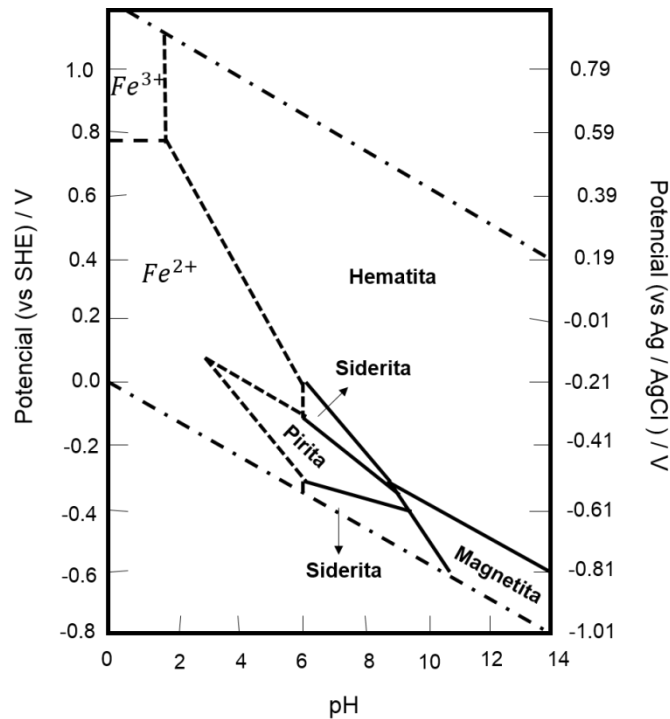


Fig. 9. Diagrama de equilibrio potencial-pH del sistema Fe-O-H-C-S a 298 K elaborado para una concentración total de hierro 10^{-6} M, 10^{-6} M de azufre y 1 M de carbonato. Las especies en negrita denotan las fases sólidas. Adaptado de Garrels, R. M. & Christ [29].



Recientemente se publicó un estudio sobre la alteración de pirita en un medio acuoso que simula condiciones calcáreas (mezcla de carbonatos y sulfatos a pH 8) [30], mostrando que después de la lixiviación de Fe^{2+} de la pirita se formó un compuesto metaestable tipo FeCO_3 , y la oxidación de este compuesto produjo un oxihidróxido de hierro ($\alpha\text{-FeOOH}$) o jarosita de potasio [$\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$]. Además, se ha informado que sobre la pirita puede formarse azufre elemental [28]. Estos resultados son consistentes con las predicciones termodinámicas de la Fig. 9, ya que el FeCO_3 es un mineral de Fe(II) que fácilmente puede ser oxidado en presencia de oxígeno. Además, como se mencionó líneas arriba el $\text{Fe}(\text{OH})_3$ puede transformarse en $\alpha\text{-FeOOH}$ al deshidratarse y a mayor tiempo de envejecimiento puede formarse el $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ que es termodinámicamente más estable que los dos anteriores oxihidróxidos. Aunque en las primeras dos semanas de alteración (Fig. 4b) hay una gran lixiviación de los sulfuros de hierro y con ello una liberación hacia la solución lixiviada de iones sulfato, la formación de K-jarosita no es probable ya que este mineral de hierro sólo es estable en medios ácido [32].

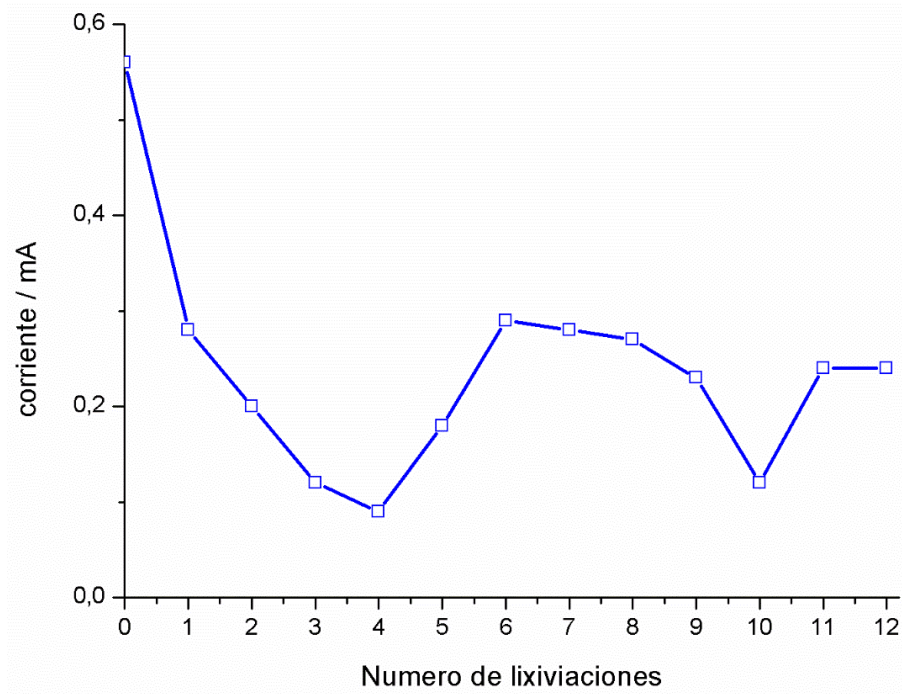
En la Fig. 10 se muestra el cambio de la reactividad del residuo minero en las distintas etapas de alteración de intemperismo acelerado. La disminución de la corriente en los voltamperogramas respecto a la muestra original, y por tanto de la reactividad superficial (Fig. 8), se atribuye a la formación de minerales secundarios de hierro, los cuales no fueron identificados pero de acuerdo a la literatura corresponden a oxihidróxidos de Fe(III) [17, 30].

A partir de la cuarta alteración (lixiviación y deshidratación) la cantidad de sulfato lixiviado no fue significativa (Fig. 4b), por lo tanto la diferente reactividad mostrada por el residuo (Fig. 10) se puede deber al envejecimiento paulatino del oxihidróxido de Fe(III) y a que el pH interfacial cambió a lo largo de los ciclos de intemperismo lo que puede llevar a distintas reacciones de alteración superficial de los oxihidróxidos.

La disolución de arsenopirita lleva a la liberación de especies de arsénico a la solución y a la formación de oxihidróxidos de hierro sobre su superficie [ec. 9], por lo cual las especies de arsénico pueden representar un peligro en el lugar donde se encuentra el residuo estudiado. Lamentablemente la cuantificación de arsénico no fue posible realizarla, sin

embargo, se ha mostrado que las especies de arsénico soluble pueden absorberse en la superficie de los oxihidróxidos de hierro [18, 31] evitando su liberación al medio ambiente.

Fig. 10. Evolución de la corriente alcanzada en los voltamperogramas del residuo minero (figura 8) y sus distintas alteraciones obtenida a un potencial de 1.2 V en el barrido directo.



4 CONCLUSIONES

Se simularon condiciones de intemperismo con lluvia ácida en un residuo de la minería artesanal del oro para evaluar el drenaje ácido de roca y así determinar su peligrosidad. Los análisis geoquímicos del residuo mostraron la presencia de altas cantidades de hierro, principalmente en forma de arsenopirita, pirita y clinocloro. Sin embargo, la interacción de la lluvia ácida con el residuo no generó drenaje ácido de roca, debido a la presencia de clinocloro, moscovita y caolinita que consumen protones durante su disolución manteniendo un pH alcalino, mientras que los equilibrios que se producen con la caolinita y la lluvia ácida favorecen un pH neutro.

Los análisis electroquímicos mostraron que las superficies de la pirita y la arsenopirita se modificaron, disminuyendo su reactividad ante las condiciones de intemperismo y mostrando variabilidad en su reactividad a lo largo del tiempo. Los análisis termodinámicos, geoquímicos y electroquímicos, mostraron que la disolución oxidativa de hierro de estos minerales llevó a la formación de oxihidróxidos de hierro sobre la superficie de pirita y arsenopirita. Según la literatura, los óxidos u oxihidróxidos de hierro sobre la superficie de arsenopirita son una barrera que evita su disolución, y por tanto la liberación de hierro y arsénico al medio ambiente, además el arsénico liberado puede ser adsorbido en los óxidos u oxihidróxidos de hierro. Por lo tanto, los resultados obtenidos muestran que bajo las condiciones estudiadas el residuo investigado evita la liberación de elementos potencialmente tóxicos al medio ambiente, ya que por el pH alcalino de la solución los cationes metálicos son precipitados y el arsénico es estabilizado en los oxihidróxidos de hierro.

5 RECOMENDACIONES

- Aplicar la metodología aquí adaptada para evaluar el impacto ambiental de residuos mineros de distintas regiones del país.
- Aumentar el número de ciclos de lixiviación para conocer si a un tiempo de exposición mayor al medio ambiente este tipo de residuos pueden generar el DAR, y validarlo a lo largo del tiempo en los suelos donde se tomó la muestra.
- Cuantificar la concentración de arsénico, además de los cationes metálicos.
- Cuantificar la concentración de aluminio para conocer si efectivamente la moscovita es disuelta en las condiciones estudiadas.

REFERENCIAS

- [1] P. CORDY, M. VEIGA, I. SALEH, S. AL-SAAD, S. CONSOLA, O. GARCÍA, L. MESA, P. VELÁSQUEZ LÓPEZ, M. ROESER. Mercury contamination from artisanal gold mining in Antioquia-Colombia: The world's highest per capita mercury pollution. *Science of the Total Environment* 2011, vol. 410-411, p. 154-160.
- [2] Sinopsis nacional de la minería aurífera artesanal y de pequeña escala. Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente – PNUMA, Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible– MADS, Bogotá, 2012. [en línea] Disponible en: https://www.minambiente.gov.co/images/AsuntosambientalesySectorialyUrbana/pdf/mercurio/Sinopsis_Nacional_de_la_ASGM.pdf Consultado el 11/octubre/2015.
- [3] R. MATHUR, J. RUIZ, P. HERB, L. HAHN, K.-P. BURGATH, Re–Os isotopes applied to the epithermal gold deposits near Bucaramanga, northeastern Colombia. *Journal of South American Earth Sciences* 2003, vol. 15, p. 815.
- [4] M. M. VEIGA, G. ANGELOCI, M. HITCH, P. C. VELASQUEZ-LOPEZ, Processing centers in artisanal gold mining. *Journal of Cleaner Production* 2014, vol 64, p. 535-544.
- [5] A. KIRB, I. RUCEVSKA, V. YEMELIN, C. COOKE, O. SIMONETT, V. NOVIKOV, G. HUGHES (Eds.). Mercury time to act. A United Nations Environment Programme, UNEP, 2013. p. 17.
- [6] F. Torres López, El oro sucio de Ecuador sale en vuelos comerciales a EE.UU. [en línea]. Disponible en: <http://ojo-publico.com/83/el-oro-sucio-de-ecuador-sale-en-vuelos-comerciales-a-eeuu> Perú, Ojo Público: 15/agosto/2015. Consultado el 11/octubre/2015.
- [7] R. CRUZ, V. BERTRAND, M. MONROY, I. GONZÁLEZ, Effect of sulfide impurities on the reactivity of pyrite and pyritic concentrates: a multi-tool approach. *Applied Geochemistry* 2001, vol 16, p. 803-819.

- [8] R. CRUZ, I. GONZÁLEZ, M. MONROY. Electrochemical characterization of pyrrhotite reactivity under simulated weathering conditions. *Applied Geochemistry* 2005, vol. 20, p. 109-121.
- [9] F. VENEGAS-TUTOR, A. MURCIEGO-MURCIEGO, P. ABAD VALLE, E. ÁLVAREZ AYUSO, E. PELLITERO PASCUAL, A. GARCÍA SÁNCHEZ, Weathering products of arsenopyrite and pyrite from El Bollo mine wastes (Salamanca, Spain) and their environmental hazards. *Macla: Revista de la Sociedad Española de Mineralogía* 2013, vol. 17., p. 111-112.
- [10] J. A. JACOBS, J. H. LEHR, S. M. TESTA, Acid mine drainage, rock drainage, and acid sulfate soils: causes, assessment, prediction, prevention, and remediation. Parte I-III. Wiley-Blackwell, Chichester, Reino Unido, 2014.
- [11] J. J. RYTUBA. Mercury mine drainage and processes that control its environmental impact. *Science of the Total Environment* 2000, vol. 260, p. 57-71.
- [12] G. SIMATE, S. NDLOVU. Acid mine drainage: Challenges and opportunities. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2014, vol. 2, p. 1785-1803.
- [13] R. T. LOWSON, Aqueous oxidation of pyrite molecular oxygen, *Chemical Review*, 1982, vol 5, p. 461-497
- [14] C.L. CORKHILL, P.L. WINCOTT, J.R. LLOYD, D.J. VAUGHAN. The oxidative dissolution of arsenopyrite (FeAsS) and enargite (Cu₃AsS₄) by *Leptospirillum ferrooxidans*. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2008, vol. 72, p. 5616–5633.
- [15] E. J. SHERLOCK, R. W. LAWRENCE, R. POULIN, On the neutralization of acid rock drainage by carbonate and silicate minerals. *Environmental Geology* 1995, vol 25, p. 43-54
- [16] R. CRUZ, B. A. MÉNDEZ, M. MONROY, I. GONZÁLEZ. Cyclic voltammetry applied to evaluate reactivity in sulfide mining residues. *Applied Geochemistry* 2001, vol. 16, p. 1631-1640.

- [17] A. F. ORTIZ CASTELLANOS, J. L. VILAMIZAR ANAYA (2014). Estudios de las variables que intervienen en la respuesta electroquímica de sulfuros y sulfosales en electrodos de pasta de carbono. Tesis (pregrado). Universidad Industrial de Santander, Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Bucaramanga, Colombia.
- [18] M. C. OCHOA GARCÍA (2014). Estudio de la disolución de arsénico de arsenopirita, FeAsS, en soluciones alcalinas libres de oxígeno. Tesis (pregrado). Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Bucaramanga, Colombia.
- [19] M. M. MENDOZA PASTO, J. D. RINCÓN CAMARGO (2014). Estudio comparativo de la disolución de estibina Sb_2S_3 y oropimente As_2S_3 en soluciones de hidróxido. Tesis (pregrado). Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Bucaramanga, Colombia.
- [20] J. DÍAZ ÁLVAREZ (2013). Tratamiento biológico como alternativa para disminuir el impacto ambiental ocasionado por el drenaje ácido, generado por la actividad minera en el municipio de Marmato- Caldas. Tesis (maestría). Universidad de Manizales. Colombia.
- [21] Norma ASTM D-5744-13. Standard test method for laboratory weathering of solid materials using a humidity cell. 2013. 23 p.
- [22] R. CORRALES-PERÉZ, F. MARTÍN ROMERO. (2013) Evaluación de la peligrosidad de jales de zonas minera de Nicaragua y México y alternativa de solución. Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana, vol. 65, núm. 3, 2013, p. 427-446
- [23] J. GANOR, J. L. MOGOLLÓN, A. C. LASAGA. The effect of pH on kaolinite dissolution rates and on activation energy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1995, vol 59, p 1037-1052.
- [24] J. A. KITTRICK. Solubility of two high-Mg and two high-Fe chlorites using multiple equilibria. *Clays and clay minerals*. 1982, vol 30, núm. 3, p. 167-179.

- [25] R. CRUZ, R.M. LUNA-SÁNCHEZ, G. T. LAPIDUS, I. GONZÁLEZ, M. MONROY. An experimental strategy to determine galvanic interactions affecting the reactivity of sulfide mineral concentrates. *Hydrometallurgy*, 2005, vol. 78, p. 198-208.
- [26] G. URBANO, V. E. REYES, M. A. VELOZ, I. GONZÁLEZ, J. CRUZ. Pyrite-arsenopyrite galvanic interaction and electrochemical reactivity. *Journal Physical Chemistry C* 2008, vol. 112, p. 10453–10461.
- [27] A. M. MELÉNDEZ, A. HERNÁNDEZ-GÓMEZ, C. LARA, I. GONZÁLEZ. Electrochemical determination of minor elements in zinc flotation concentrates. En: *ECS Transactions*. 2010, vol. 28, p. 259–265.
- [28] J. L. JAMBOR, J. E. DUTRIZAC. Occurrence and constitution of natural and synthetic ferrihydrite, a widespread iron oxyhydroxide. *Chemical Reviews* 1998, vol. 98, p. 2549-2585
- [29] GARRELS, R. M. CHRIST, C. L., *Solutions, minerals and equilibria*, Harper and Row, Nueva York. 1995.
- [30] R. H. LARA, M. G. MONROY, M. MALLET, M. DOSSOT, M. A. GONZÁLEZ, R. CRUZ. An experimental study of iron sulfides weathering under simulated calcareous soil conditions. *Environmental Earth Sciences* 2015, vol. 73, p. 1849–1869.
- [31] J. GIMÉNEZ, M. MARTÍNEZ, J. DE PABLO, M. ROVIRA, L. DURO. Arsenic sorption onto natural hematite, magnetite, and goethite. *Journal of Hazardous Materials* 2007, vol. 141, p. 575–580.
- [32] C. ARSLAN, F. ARSLAN. Thermochemical review of jarosite and goethite stability regions at 25 and 95°C. *Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences* 2003, vol. 27, p. 45-52.

BIBLIOGRAFIA

- [1] A. F. ORTIZ CASTELLANOS, J. L. VILAMIZAR ANAYA (2014). Estudios de las variables que intervienen en la respuesta electroquímica de sulfuros y sulfosales en electrodos de pasta de carbono. Tesis (pregrado). Universidad Industrial de Santander, Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Bucaramanga, Colombia.
- [2] A. KIRB, I. RUCEVSKA, V. YEMELIN, C. COOKE, O. SIMONETT, V. NOVIKOV, G. HUGHES (Eds.). Mercury time to act. A United Nations Environment Programme, UNEP, 2013. p. 17.
- [3] A. M. MELÉNDEZ, A. HERNÁNDEZ-GÓMEZ, C. LARA, I. GONZÁLEZ. Electrochemical determination of minor elements in zinc flotation concentrates. En: ECS Transactions. 2010, vol. 28, p. 259–265.
- [4] C. ARSLAN, F. ARSLAN. Thermochemical review of jarosite and goethite stability regions at 25 and 95°C. Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences 2003, vol. 27, p. 45-52.
- [5] C.L. CORKHILL, P.L. WINCOTT, J.R. LLOYD, D.J. VAUGHAN. The oxidative dissolution of arsenopyrite (FeAsS) and enargite (Cu₃AsS₄) by *Leptospirillum ferrooxidans*. Geochimica et Cosmochimica Acta 2008, vol. 72, p. 5616–5633.
- [6] E. J. SHERLOCK, R. W. LAWRENCE, R. POULIN, On the neutralization of acid rock drainage by carbonate and silicate minerals. Environmental Geology 1995, vol 25, p. 43-54
- [7] F. Torres López, El oro sucio de Ecuador sale en vuelos comerciales a EE.UU. [en línea]. Disponible en: <http://ojo-publico.com/83/el-oro-sucio-de-ecuador-sale-en-vuelos-comerciales-a-eeuu> Perú, Ojo Público: 15/agosto/2015. Consultado el 11/octubre/2015.
- [8] F. VENEGAS-TUTOR, A. MURCIEGO-MURCIEGO, P. ABAD VALLE, E. ÁLVAREZ AYUSO, E. PELLITERO PASCUAL, A. GARCÍA SÁNCHEZ, Weathering products of arsenopyrite and pyrite from El Bollo mine wastes (Salamanca, Spain) and their

environmental hazards. *Macla: Revista de la Sociedad Española de Mineralogía* 2013, vol. 17., p. 111-112.

[9] G. SIMATE, S. NDLOVU. Acid mine drainage: Challenges and opportunities. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2014, vol. 2, p. 1785-1803.

[10] G. URBANO, V. E. REYES, M. A. VELOZ, I. GONZÁLEZ, J. CRUZ. Pyrite-arsenopyrite galvanic interaction and electrochemical reactivity. *Journal Physical Chemistry C* 2008, vol. 112, p. 10453–10461.

[11] J. A. JACOBS, J. H. LEHR, S. M. TESTA, Acid mine drainage, rock drainage, and acid sulfate soils: causes, assessment, prediction, prevention, and remediation. Parte I-III. Wiley-Blackwell, Chichester, Reino Unido, 2014.

[12] J. A. KITTRICK. Solubility of two high-Mg and two high-Fe chlorites using multiple equilibria. *Clays and clay minerals*. 1982, vol 30, núm. 3, p. 167-179.

[13] J. DÍAZ ÁLVAREZ (2013). Tratamiento biológico como alternativa para disminuir el impacto ambiental ocasionado por el drenaje ácido, generado por la actividad minera en el municipio de Marmato- Caldas. Tesis (maestría). Universidad de Manizales. Colombia.

[14] J. GANOR, J. L. MOGOLLÓN, A. C. LASAGA. The effect of pH on kaolinite dissolution rates and on activation energy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1995, vol 59, p 1037-1052.

[15] J. GIMÉNEZ, M. MARTÍNEZ, J. DE PABLO, M. ROVIRA, L. DURO. Arsenic sorption onto natural hematite, magnetite, and goethite. *Journal of Hazardous Materials* 2007, vol. 141, p. 575–580.

[16] J. J. RYTUBA. Mercury mine drainage and processes that control its environmental impact. *Science of the Total Environment* 2000, vol. 260, p. 57-71.

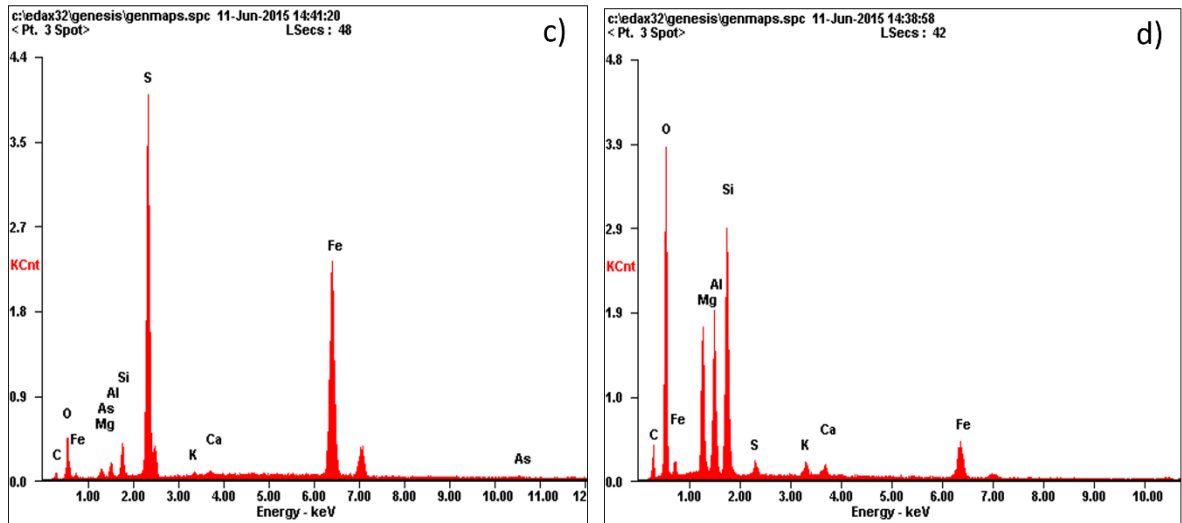
- [17] J. L. JAMBOR, J. E. DUTRIZAC. Occurrence and constitution of natural and synthetic ferrihydrite, a widespread iron oxyhydroxide. *Chemical Reviews* 1998, vol. 98, p. 2549-2585.
- [18] GARRELS, R. M. CHRIST, C. L., *Solutions, minerals and equilibria*, Harper and Row, Nueva York. 1995.
- [19] M. C. OCHOA GARCÍA (2014). Estudio de la disolución de arsénico de arsenopirita, FeAsS, en soluciones alcalinas libres de oxígeno. Tesis (pregrado). Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Bucaramanga, Colombia.
- [20] M. M. MENDOZA PASTO, J. D. RINCÓN CAMARGO (2014). Estudio comparativo de la disolución de estibina Sb_2S_3 y oropimente As_2S_3 en soluciones de hidróxido. Tesis (pregrado). Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Bucaramanga, Colombia.
- [21] M. M. VEIGA, G. ANGELOCI, M. HITCH, P. C. VELASQUEZ-LOPEZ, Processing centers in artisanal gold mining. *Journal of Cleaner Production* 2014, vol 64, p. 535-544.
- [22] Norma ASTM D-5744-13. Standard test method for laboratory weathering of solid materials using a humidity cell. 2013. 23 p.
- [23] P. CORDY, M. VEIGA, I. SALEH, S. AL-SAADY, S. CONSOLA, O. GARCÍA, L. MESA, P. VELÁSQUEZ LÓPEZ, M. ROESER. Mercury contamination from artisanal gold mining in Antioquia-Colombia: The world's highest per capita mercury pollution. *Science of the Total Environment* 2011, vol. 410-411, p. 154-160.
- [24] R. CORRALES-PERÉZ, F. MARTÍN ROMERO. (2013) Evaluación de la peligrosidad de jales de zonas minera de Nicaragua y México y alternativa de solución. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, vol. 65, núm. 3, 2013, p. 427-446.

- [25] R. CRUZ, B. A. MÉNDEZ, M. MONROY, I. GONZÁLEZ. Cyclic voltammetry applied to evaluate reactivity in sulfide mining residues. *Applied Geochemistry* 2001, vol. 16, p. 1631-1640.
- [26] R. CRUZ, I. GONZÁLEZ, M. MONROY. Electrochemical characterization of pyrrhotite reactivity under simulated weathering conditions. *Applied Geochemistry* 2005, vol. 20, p. 109-121.
- [27] R. CRUZ, R.M. LUNA-SÁNCHEZ, G. T. LAPIDUS, I. GONZÁLEZ, M. MONROY. An experimental strategy to determine galvanic interactions affecting the reactivity of sulfide mineral concentrates. *Hydrometallurgy*, 2005, vol. 78, p. 198-208.
- [28] R. CRUZ, V. BERTRAND, M. MONROY, I. GONZÁLEZ, Effect of sulfide impurities on the reactivity of pyrite and pyritic concentrates: a multi-tool approach. *Applied Geochemistry* 2001, vol 16, p. 803-819.
- [29] R. H. LARA, M. G. MONROY, M. MALLET, M. DOSSOT, M. A. GONZÁLEZ, R. CRUZ. An experimental study of iron sulfides weathering under simulated calcareous soil conditions. *Environmental Earth Sciences* 2015, vol. 73, p. 1849–1869.
- [30] R. MATHUR, J. RUIZ, P. HERB, L. HAHN, K.-P. BURGATH, Re–Os isotopes applied to the epithermal gold deposits near Bucaramanga, northeastern Colombia. *Journal of South American Earth Sciences* 2003, vol. 15, p. 815.
- [31] R. T. LOWSON, Aqueous oxidation of pyrite molecular oxygen, *Chemical Review*, 1982, vol 5, p. 461-497.
- [32] Sinopsis nacional de la minería aurífera artesanal y de pequeña escala. Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente – PNUMA, Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible– MADS, Bogotá, 2012. [en línea] Disponible en: https://www.minambiente.gov.co/images/AsuntosambientalesySectorialyUrbana/pdf/mercurio/Sinopsis_Nacional_de_la_ASGM.pdf Consultado el 11/octubre/2015.

ANEXOS

Anexo A

Fig. I. a) Micrografía FESEM de electrones retrodispersados de un residuo de la minería artesanal del oro. Los símbolos y los análisis elementales obtenido por EDS corresponden a partículas de b) arsenopirita (+), c) pirita (x) y d) clinocloro (o).



Anexo B

Tabla I. Composición elemental del residuo minero sin alterar obtenido por fluorescencia de rayos X.

Elemento	Número atómico	Concentración
Fe	26	23.30%
Si	14	11.72%
Al	13	2.92%
Ca	20	2.03%
Mg	12	1.18%
As	33	1.13%
S	16	0.95%
K	19	0.66%
Ti	22	0.20%
Cu	29	0.09%
Zn	30	0.08%
Mn	25	0.04%
Ni	28	0.03%
Sb	51	0.03%
Cr	24	0.02%
Pb	82	0.02%
P	15	90 mg/Kg
Au	79	64 mg/Kg
Zr	40	12 mg/Kg
Sr	38	7 mg/Kg