

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN ANTONIO ABAD DEL CUSCO
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS, FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
ESCUELA PROFESIONAL DE QUÍMICA**



TESIS

**“ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE OXIDACIÓN DE RESIDUOS MINEROS
GENERADORES DE DRENAJES ÁCIDOS CON ELEVADA CARGA DE
ELEMENTOS CONTAMINANTES EN LA REGIÓN CUSCO”**

PRESENTADO POR:

BACH. LAUREANO PUMA HUARAYO

PARA OPTAR AL TÍTULO PROFESIONAL DE QUÍMICO

ASESORES:

Dr. Dino Lucio Quispe Guzmán

Dra. Norma Tisoc Latorre

FINANCIADA POR:

CONVENIO CONCYTEC-UNSAAC-FONDECYT

CUSCO-PERU

2023

INFORME DE ORIGINALIDAD

(Aprobado por Resolución Nro.CU-303-2020-UNSAAC)

El que suscribe, **Asesor** del trabajo de investigación/tesis titulada: "ESTUDIO DE LA KINETICA DE OXIDACION DE RESIDUOS MINEROS GENERADORES DE DRENATES ACIDOS CON ELEVADA CARGA DE ELEMENTOS CONTAMINANTES EN LA REGION CUSCO"

presentado por: LAUREANO PITA HUARAYO con DNI Nro.: 72418714

presentado por: con DNI Nro.:

para optar el título profesional/grado académico de QUÍMICO

Informo que el trabajo de investigación ha sido sometido a revisión por 3 veces, mediante el Software Antiplagio, conforme al Art. 6° del **Reglamento para Uso de Sistema Antiplagio de la UNSAAC** y de la evaluación de originalidad se tiene un porcentaje de 77%.

Evaluación y acciones del reporte de coincidencia para trabajos de investigación conducentes a grado académico o título profesional, tesis

Porcentaje	Evaluación y Acciones	Marque con una (X)
Del 1 al 10%	No se considera plagio.	X
Del 11 al 30 %	Devolver al usuario para las correcciones.	
Mayor a 31%	El responsable de la revisión del documento emite un informe al inmediato jerárquico, quien a su vez eleva el informe a la autoridad académica para que tome las acciones correspondientes. Sin perjuicio de las sanciones administrativas que correspondan de acuerdo a Ley.	

Por tanto, en mi condición de asesor, firmo el presente informe en señal de conformidad y adjunto la primera página del reporte del Sistema Antiplagio.

Cusco, 31 de enero de 2023



 Firma

Post firma DINO LUCA QUISPE GILZAMAN

Nro. de DNI 23947454

ORCID del Asesor 0000-0003-2295-1141

ORCID del 2do Asesor 0000-0001-8400-0961
 DNJ: 23918688

Se adjunta:

1. Reporte generado por el Sistema Antiplagio.
2. Enlace del Reporte Generado por el Sistema Antiplagio: 27259:201740581

NOMBRE DEL TRABAJO

TLPH_31 01 23.docx

RECUENTO DE PALABRAS

22682 Words

RECUENTO DE PÁGINAS

133 Pages

FECHA DE ENTREGA

Jan 31, 2023 12:50 PM GMT-5

RECUENTO DE CARACTERES

119527 Characters

TAMAÑO DEL ARCHIVO

14.2MB

FECHA DEL INFORME

Jan 31, 2023 12:52 PM GMT-5

● 7% de similitud general

El total combinado de todas las coincidencias, incluidas las fuentes superpuestas, para cada base c

- 6% Base de datos de Internet
- Base de datos de Crossref
- 2% Base de datos de trabajos entregados
- 1% Base de datos de publicaciones
- Base de datos de contenido publicado de Crossr

● Excluir del Reporte de Similitud

- Material bibliográfico
- Bloques de texto excluidos manualmente
- Coincidencia baja (menos de 12 palabras)



Dino L. Quispe Guzmán

ÍNDICE

DEDICATORIA.....	vi
AGRADECIMIENTOS.....	vii
ABREVIATURAS.....	viii
RESUMEN.....	1
ABSTRACT.....	2
INTRODUCCIÓN.....	3
PLANTEAMIENTO DE PROBLEMA.....	10
OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN.....	11
Objetivo general.....	11
Objetivos específicos.....	12
HIPÓTESIS.....	12
JUSTIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN.....	12
CAPITULO I.....	14
1 MARCO TEÓRICO CONCEPTUAL.....	14
1.1 ANTECEDENTES.....	14
1.1.1 Antecedentes Internacionales.....	14
1.1.2 Antecedentes Nacionales.....	15
1.2 BASES TEÓRICAS.....	16
1.2.1 Recursos minerales.....	16
1.2.2 Tipos de recursos minerales.....	17
1.2.3 Minería.....	22
1.2.4 Tipos de minería.....	23
1.2.5 Yacimiento mineral.....	24
1.2.6 Mineral.....	25
1.2.7 Mena.....	26
1.2.8 Actividad minera.....	26
1.2.9 Extracción mineral.....	27
1.2.10 Residuos mineros.....	28
1.2.11 Cinética de oxidación.....	29

1.2.12	Pirita y generación de AMD.....	30
1.2.13	Intervención de las bacterias en la oxidación de la pirita.....	31
1.3	PARÁMETROS FISICOQUÍMICOS	33
1.3.1	Conductividad eléctrica (CE)	33
1.3.2	Potencial oxido-reducción (ORP).....	35
1.3.3	Potencial de hidrógeno (pH).....	36
1.4	COLUMNAS DE LIXIVIACIÓN.....	37
1.5	EXTRACCIÓN SECUENCIAL DE BCR	38
1.6	ESPECTROMETRÍA DE EMISIÓN ATÓMICA DE PLASMA DE MICROONDAS (MP-AES)	39
CAPITULO II.....		42
2	METODOLOGÍA	42
2.1	TIPO DE INVESTIGACIÓN	42
2.1.1	Experimental.....	42
2.2	VARIABLES	43
2.2.1	Dependientes	43
2.2.2	Independientes	43
2.3	LOCALIZACIÓN.....	43
2.4	MATERIALES, EQUIPOS Y REACTIVOS	45
2.4.1	Materiales	45
2.4.2	Equipos	46
2.4.3	Reactivos	46
2.5	MUESTREO DE RESIDUOS MINEROS	47
2.6	MONTAJE DE COLUMNAS DE LIXIVIACIÓN.....	47
2.7	PRUEBAS PRELIMINARES DEL PROCESO DE LIXIVIACIÓN	49
2.8	SIMULACIÓN DEL PROCESO DE LIXIVIACIÓN	51
2.8.1	Procedimiento.....	51
2.8.2	Análisis de parámetros fisicoquímicos	52
2.8.3	Análisis de elementos en espectrometría de emisión atómica de plasma de microondas (MP-AES).....	52
2.8.4	Preparación de muestras	53
2.8.5	Extracción secuencial BCR	54
CAPITULO III.....		57

3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	57
3.1	PARÁMETROS FÍSICOQUÍMICOS	57
3.2	ANÁLISIS ELEMENTAL	60
3.3	LIXIVIADOS	60
3.4	RESULTADOS DE LA CINÉTICA DE OXIDACIÓN	62
3.5	EXTRACCIÓN SECUENCIAL BCR.....	63
3.5.1	Muestras antes del proceso de lixiviación	63
3.5.2	Muestras después del proceso de lixiviación.....	65
3.5.3	Análisis de hierro.....	68
3.6	MUESTRAS DIGESTADAS	69
3.6.1	Antes y después del proceso de lixiviación	69
3.6.2	Análisis de hierro.....	71
	CONCLUSIONES.....	74
	RECOMENDACIONES	75
	BIBLIOGRAFÍA	76
	ANEXOS	i

ÍNDICE DE TABLAS

CAPITULO I

Tabla 1. 1.	Unidades en conductimetría.	34
-------------	----------------------------------	----

CAPITULO II

Tabla 2. 1.	Resultados de pH obtenidos del proceso de lixiviación preliminar.	51
-------------	--	----

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. 1.	Diagrama del ciclo de oxidación de la pirita (Banks, 1997).	8
Fig. 2.	Mecanismos de biolixiviación directo e indirecto (Saavedra, 2014).	9

CAPITULO I

Fig.1. 1. Variación de la cinética de oxidación en relación al pH en los periodos secos y húmedos (Zhu et al., 2018).....	30
Fig.1. 2. Diferencia del mecanismo de oxidación biótica directa e indirecta de pirita (López, 2010).....	32
Fig.1. 3. Concentración de iones de hidrógeno en cada escala de pH (Sigler & Bauder, 2017).....	37
Fig.1. 4. Emisión de luz durante la excitación del electrón en PM-AES	40
Fig.1. 5. Partes principales de un espectrómetro de MP-AES convencional (Abellán Martín, 2021).....	41

CAPITULO II

Fig. 2. 1. Ubicación de geográfica de los puntos de muestreo de los residuos mineros.....	44
Fig. 2. 2. Boceto de montaje de las columnas de lixiviación.	48
Fig. 2. 3. MP-AES 4210 Agilent Technologies.....	53

CAPITULO III

Fig. 3. 1. Evolución de los valores de pH durante los periodos húmedos y secos.	57
Fig. 3. 2. Evolución de los valores de conductividad (μS) durante los periodos húmedos y secos.	59
Fig. 3. 3. Evolución de los valores de potencial redox (mV) durante los periodos húmedos y secos.	60
Fig. 3. 4. Elementos en los lixiviados provenientes de la columna C3, C4, C9 y C10.	61
Fig. 3. 5. Grafica de análisis del elemento hierro.	62
Fig. 3. 6. Elementos en las muestras M3 y M4.	65

Fig. 3. 7. Elementos en las muestras de M9 y M10.....	65
Fig. 3. 8. Elementos en las muestras C3 y C4.	67
Fig. 3. 9. Elementos en la muestra C9 y C10.	67
Fig. 3. 10. Hierro en las muestras antes y después del proceso de lixiviación.....	68
Fig. 3. 11. Análisis elemental en las muestras M3 y M4.....	69
Fig. 3. 12. Análisis elemental en las muestras C3 y C4.	70
Fig. 3. 13. Análisis elemental en las muestras M9 y M10.....	70
Fig. 3. 14. Análisis elemental en las muestras C9 y C10.	71
Fig. 3. 15. Fe en las muestras M3, C3, M4 y C4.....	72
Fig. 3. 16. Fe en las muestras M10, C10, M9 y C9.....	72

DEDICATORIA

A mi madre Inocencia, mi abuelo Laureano, mis hermanas y a toda mi familia, especialmente al equipo de trabajo del Dr. Dino por ser artífice durante la ejecución del proyecto de investigación y en el desarrollo de este trabajo.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mis directores Dra. Norma Tisoc Latorre y Dr. Dino L. Quispe Guzmán, por haberme apoyado durante el proceso de elaboración de la tesis, por las intervenciones, comentarios y revisiones brindadas durante este tiempo.

Mi agradecimiento también a la Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco bajo el esquema financiero **E041-2017-02-UNSAAC**, denominado proyecto de investigación **“ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE OXIDACIÓN DE RESIDUOS MINEROS GENERADORES DE LIXIVIADOS CON ELEVADA CARGA DE ELEMENTOS CONTAMINANTES EN LA REGIÓN CUSCO”** con contrato 022-2018-UNSAAC.

A mi familia, por todo el apoyo que me han brindado, a mis amigos que han sido un complemento imprescindible en momentos malos y buenos, lo más importante quien siempre ha estado presente a mi lado, mi abuelo Laureano. Para terminar, doy gracias a todas las personas de mi círculo de trabajo, Saida Sanchez, Anali Chavez, Roy Zelaya y Gabriel Barazorda que me han infundido el trabajo en equipo y la forma de trabajar en el área de investigación.

ABREVIATURAS

- **AMD:** Drenaje ácido de mina.
- **OMS:** Organización Mundial de la Salud.
- **ININ:** Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares.
- **UTM:** Sistema de proyección universal transversal de Mercator.
- **EDS:** Espectroscopia de rayos X de energía dispersiva.
- **BCR:** Oficina de Referencia de la Comunidad.

RESUMEN

La minería artesanal es una de las principales actividades que se desarrolla en las Regiones del Perú, generando cantidades de residuos mineros. La presente tesis desarrolla el estudio de la oxidación de los residuos mineros de las provincias Paucartambo y Quispicanchi en la Región Cusco. Se colectaron un total de 12 muestras, 6 por cada provincia, estas muestras debidamente rotuladas han sido trasladadas, para su posterior análisis, al laboratorio de Mineralogía de la UNSAAC Cusco.

Se inició con las pruebas preliminares de lixiviación con las 12 muestras usando las columnas de lixiviación, de las cuales se seleccionó a 4 muestras; debido a los bajos valores de pH y la conductividad alta. A estas muestras se ha sometido al proceso de lixiviación durante 365 días, simulando épocas secas y de lluvias. Asimismo, los lixiviados recolectados de dicho proceso se sometieron a la medición de los parámetros fisicoquímicos como el pH, conductividad y potencial redox. En los lixiviados se analizó la carga metálica mediante MP-AES.

Los datos obtenidos de los diferentes análisis se procesaron en Grapher 15, concluyendo que, el hierro es el metal presente en mayor concentración y principal elemento en generar los lixiviados durante el ciclo de su oxidación. Otros elementos tóxicos como el zinc, manganeso y cobre; se encuentran presentes en concentraciones de 2850 mg/L (Zn).

Palabras clave: Residuos mineros, lixiviación, AMD, elementos tóxicos, MP-AES, BCR.

ABSTRACT

Artisanal mining is one of the main activities carried out in the regions of Peru, generating quantities of mining waste. This thesis develops the study of the oxidation of mining waste from the provinces of Paucartambo and Quispicanchi in the Cusco Region. A total of 12 samples were collected, 6 for each province, these samples duly labeled have been transferred, for further analysis, to the Mineralogy Laboratory of the UNSAAC Cusco.

Preliminary leaching tests were started with the 12 samples using leaching columns, from which 4 samples were selected due to the low pH values and high conductivity. These samples were subjected to the leaching process for 365 days, simulating dry and rainy periods. Likewise, the leachates collected from this process were subjected to the measurement of physicochemical parameters such as pH, conductivity and redox potential. The leachates were analyzed for metal loading using MP-AES.

The data obtained from the different analyses were processed in Grapher 15, concluding that iron is the metal present in the highest concentration and the main element generating the leachates during the oxidation cycle. Other toxic elements such as zinc, manganese and copper are present in concentrations of 2850 mg/L (Zn).

Key words: Mining wastes, leaching, AMD, toxic elements, MP-AES, BCR.

INTRODUCCIÓN

La historia de la minería comienza en los años 4100 A. C. cuando el hombre Paleolítico empieza a usar el óxido de hierro para el diseño de pinturas rupestres, mientras los minerales se usaban para producir materiales de caza. Alrededor de 5000 A.C. se da uno de los descubrimientos más importantes, el del oro, así mismo comienza el largo periodo conocido como la edad de cobre, el primer metal usado por el hombre fue el cobre como perfeccionamiento de sus experimentos metalúrgicos. En el año 3500 A. C. se empezó a fabricar armamentos y utensilios de bronce (aleación de cobre y estaño). Finalmente, como último periodo de la edad de los metales, se habla de la edad de hierro, debido a su abundancia, dureza y su costo para la producción de armamentos de guerra (Seva F., 2017).

En el siglo XII y XIII en América se inicia el primer desarrollo de la minería, con la contribución de las experiencias de los imperios incas y aztecas. El trabajo orfebre de los incas estuvo basado en el uso de oro, plata y cobre, los mismos que se utilizaban para adornar templos, viviendas y para la elaboración de objetos personales (Seva F., 2017).

En el año 1564 se da un paso importante en la historia del hombre, el descubrimiento del grafito, más adelante el avance minero es impulsado por los Jesuitas (Seva F., 2017).

En la década de 1840, en la República Peruana se empieza a explotar el guano y el salitre antes de la guerra con Chile, tiempos en que los distintos profesionales explican la necesidad de la técnica para iniciar una nueva etapa de la minería. En el año 1950, la minería del Perú entra a una nueva fase de desarrollo como consecuencia de la nueva política regida con el código de la minería (Cardozo M., 2021).

La minera en el Perú es una actividad que se ha desarrollado desde la antigüedad, pero en la época colonial es cuando comenzó la producción minera a gran escala, principalmente de metales preciosos, los que eran llevados hacia el mercado externo como España (Cuzcano, 2006). En la actualidad, según el Ministerio de economía del Perú, la extracción de minerales en el Perú aporta un 6% del PBI nacional, en consecuencia, facilita el ingreso de divisas del 56% al país por concepto de exportaciones, y sustenta el 15% de la inversión extranjera directa registrada en el país.

El Perú es uno de los países principales de exportadores de minerales en el mundo, ocupando el primer lugar como exportador de plata; tercer lugar de estaño y zinc, cuarto en plomo y quinto en oro y cobre (Cuzcano, 2006). Según estas cifras la participación del sector minero es muy importante en la vida económica del país, especialmente de las regiones en las que esta actividad tiene mayor desempeño, como: Cusco, Moquegua, Tacna, Huancavelica, Cajamarca, Ancash y otros.

Dependiendo del tipo de extracción, se puede clasificar a la minería en dos tipos. Una de ellas es la que siempre ha sido controlado por el estado y apoyado; denominado la minería a gran escala. Este tipo de explotación representa la producción de oro hasta de 66% incluyendo la minería mediana, la cual asciende a 89%. La otra es la minería artesanal que ha expuesto su importancia durante las dos últimas décadas, referido a aquellos que se dedican a la extracción y procesamiento del oro en los pueblos andinos (Cuzcano, 2006).

La minería de tipo artesanal se practica, principalmente, en cuatro zonas del Perú: Madre de Dios, Puno, Cusco y La Libertad. En Madre de Dios, la actividad se realiza en las llanuras aluviales o depósitos; en Puno, se trabaja con minerales compuestas por rocas ígneas, cuarzo y minerales sulfurados; en la Región Cusco dichos trabajos se ejecutan en las cumbres

realizando socavones, que les permite alcanzar a minerales sulfurados ligados con cuarzo; en La Libertad la minería está basado en los yacimientos de sulfuros metálicos (Cuzcano, 2006).

Por su distribución geográfica y geológica, el Perú es uno de los países con mayor variedad de recursos minerales en América del Sur (Lira, 2007). Las actividades mineras en el Perú se basan en la recuperación de minerales que contienen metales de interés económico o de otro tipo, como Au, Cu, Ag, Hg, Zn, Fe y Pb (Arela, 2017).

Según datos del Instituto Nacional de Estadísticas e Informática (INEI), las actividades mineras en 2020 han incrementado la producción de Cu, Zn, Pb y Au (Cárdenas J., 2020) Entre ellos, Cusco es la zona más importante de la industria minera. Además, ha sido reconocido como el sexto productor de oro; en efecto estos datos varían cada año (Minas, 2017). En los últimos años, la industria minera ha ido creciendo significativamente, principalmente en la sierra andina del país; Cusco es una de las Regiones de más rápido crecimiento de actividades mineras formales e informales (Mendoza, 2014).

Actualmente en la Región Cusco, las actividades mineras informales se realizan en las provincias de Paucartambo, Quispicanchi, Chumbivilcas, Espinar, Canas y Acomayo (Salas Carreño & Diez Hurtado, 2018). Si bien esta actividad ha incrementado considerablemente los ingresos económicos de las familias de los pueblos vecinos de la zona minera, de igual forma ha generado problemas irreversibles de contaminación en los recursos hídricos y suelos, así como en la salud de los pobladores (Salas Carreño & Diez Hurtado, 2018). El grupo de mineros informales suelen explotar yacimientos de terceros o zonas libres, usando técnicas mineras que son perjudiciales para el medio ambiente y que no cuentan con estudios de impacto ambiental (Salas Carreño & Diez Hurtado, 2018).

El trabajo que se realiza en la minería artesanal está orientado a la minería experimental de recursos minerales, las personas que se dedican a esta actividad tienen un acceso limitado a la tecnología (Sanz, 2015). La extracción de minerales de interés suele seguir el siguiente proceso: extracción, trituración y concentración (Sanz, 2015).

Los residuos mineros generados en el proceso de extracción de oro suelen contener abundantes sulfuros metálicos, como: pirita (FeS_2), calcopirita (CuFeS_2), arsenopirita (FeAsS), galena (PbS) y esfalerita (ZnS) (Zhu et al., 2018).

El mineral que se oxida con mayor facilidad en presencia de agua y oxígeno es la pirita, generando lixiviados de carácter ácido. Este medio ácido es propicio para la oxidación de otros minerales, principalmente sulfurados, generando la liberación de los cationes, todo este proceso se conoce como cinética de oxidación. La cinética del proceso de oxidación depende estrictamente de la presencia de oxígeno y temperatura del medio en el que se encuentra el residuo minero.

Los cationes asociados a los sulfuros suelen ser potencialmente tóxicos, a los que se conoce como drenajes ácidos de mina; mismos que se vierten a los arroyos, contaminando los recursos hídricos, recursos agrícolas y las áreas verdes (Zhu et al., 2018).

Los principales componentes para la generación de drenajes ácidos de mina son:

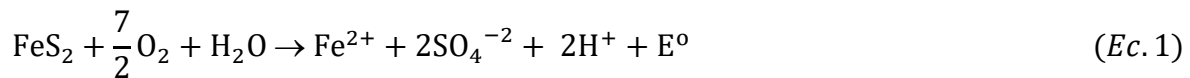
- Minerales sulfurados
- Atmósfera húmeda o agua
- Oxígeno de la atmósfera (Principal oxidante)

Los factores secundarios que afectan a la generación y velocidad de los DAM son:

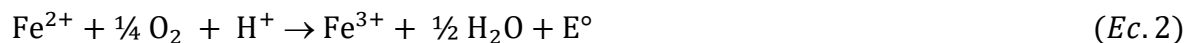
- pH

- Temperatura
- Bacterias (thiobacillus ferrooxidans y otros)

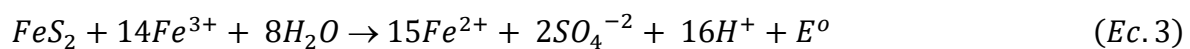
La generación de los drenaje ácido de minas (AMD) empieza con la oxidación de la pirita, cuando esta se encuentra expuesta a la intemperie o por la actividad humana, este proceso se describe mediante una serie de reacciones químicas (Ec. 1 a 4) que causan el drenaje ácido de mina (AMD), con altos niveles de concentración de metales contaminantes (Shi, 2019).



La (Ec. 1) explica la meteorización de la pirita en contacto con el agua y el oxígeno atmosférico dando como producto el Fe^{2+} , 2SO_4^{2-} y 2H^+ y las liberaciones de iones H^+ que genera la disminución de valores de pH durante el proceso de lixiviación. Este proceso se caracteriza por la generación de efluentes ácidos con alto contenido de elementos potencialmente tóxicos e iones sulfatos en solución (Bidari & Aghazadeh, 2018).



La segunda ecuación (Ec. 2) se describe la oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} , la formación H_2O y la liberación de energía química durante la pérdida de electrones del hierro II (Li et al., 2019).



El Fe^{3+} catiónico producto en la ecuación 2 interacciona con la pirita como agente oxidante (Ec. 3). En efecto la oxidación de la pirita generada por Fe^{3+} da como producto 15Fe^{2+} , 2SO_4^{-2} y 16H^+ (Mahoney et al., 2019).

La oxidación de la pirita forma un ciclo de reacciones químicas de oxidación entre el Fe^{2+} y Fe^{3+} (Fig. 1.1) (Johnson et al., 2019).

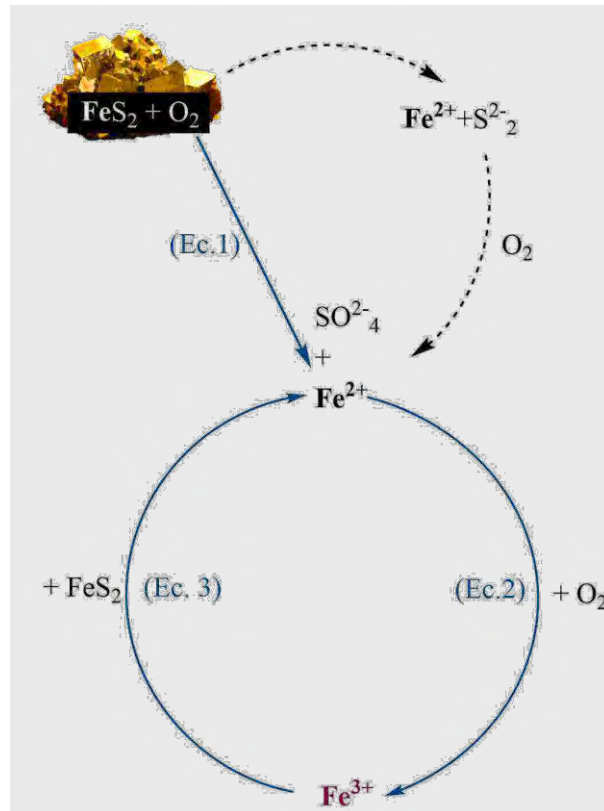


Fig. 1. Diagrama del ciclo de oxidación de la pirita (Banks, 1997).

El ciclo descrito en la Fig.1.1, el Fe^{3+} cumple la función de “catalizador” para seguir liberando Fe^{2+} y oxidarse, de acuerdo con esto; los valores de pH son inversamente proporcional a la solubilidad del Fe^{3+} (Ma & Lin, 2013). La precipitación de Fe^{3+} genera el aumento de concentración de H^+ en la solución, disminuyendo el pH de la solución.

La secuencia de oxidación de otros sulfuros metálicos como: la galena (PbS), la esfalerita (ZnS) y la calcopirita (CuFeS_2), no se han estudiado detalladamente como a la

pirita, debido a que no producen DAM. Sin embargo, los lixiviados con valores bajos de pH liberan metales potencialmente tóxicos en solución (Yang et al., 2019).

La oxidación de la pirita se produce en cualquier intemperie, si se encuentra expuesto a condiciones atmosféricas oxidantes y la presencia de microorganismos tales como: *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans* y otros, estos actúan como un catalizador en la oxidación de la pirita (Stavelot, 2009).

Los microorganismos oxidan a los sulfuros mediante dos reacciones metabólicas, directa e indirectamente (Konhauser et al., 2011). En la reacción directa los microorganismos actúan sobre la superficie de los sulfuros; mientras que en la reacción indirecta, los microorganismos no actúan en la superficie de los sulfuros, puesto que únicamente cumplen la función de catalizar las reacciones cercanas a la superficie de los sulfuros, este tipo de reacción es limitado en los sulfuros metálicos (Acevedo, 2005).

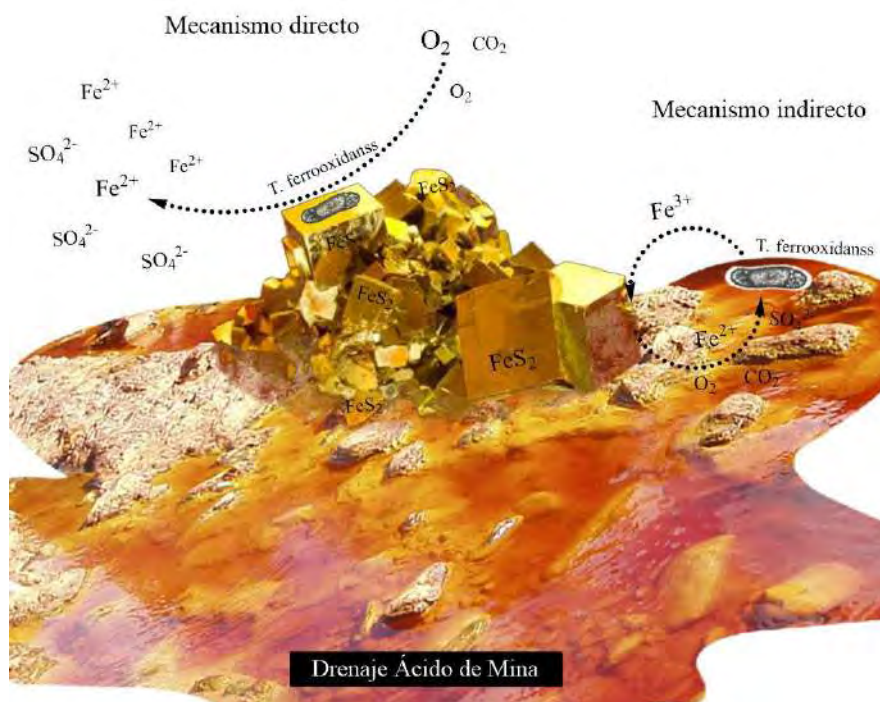


Fig. 2. Mecanismos de biolixiviación directo e indirecto (Saavedra, 2014).

En este trabajo de tesis se ha propuesto el estudio de la cinética de oxidación de residuos mineros; para lo cual, se ha construido columnas de lixiviación que han permitido la simulación del proceso de lixiviación de residuos mineros (Johnson et al., 2019). A partir de las columnas se ha colectado lixiviados para el análisis de los parámetros fisicoquímicos como el pH, potencial redox (ORP) y conductividad. Los datos conseguidos de los parámetros fisicoquímicos se han representado en gráficas para su posterior interpretación. Para constatar la disolución de metales en el proceso de lixiviación de residuos mineros, se ha realizado el análisis elemental mediante Espectroscopia de emisión atómica de plasma de microondas (MP-AES). También se ha empleado el método de extracción secuencial BCR para evaluar la cinética o movilidad de elementos potencialmente tóxicos usando diferentes reactivos y para culminar esta etapa se ha hecho la digestión de las muestras de residuo minero antes y después del proceso de lixiviación.

PLANTEAMIENTO DE PROBLEMA

La problemática de generación de residuos mineros se ve reflejado a nivel mundial, que consecuentemente tiene un crecimiento exponencial. Las autoridades de cada país establecen reglas fundamentales para el proceso de extracción de minerales, pero de alguna u otra forma las minerías informales se desarrollan en espacio con características geoquímicos; donde el hombre llega con dificultad, lugar donde no se aplica los protocolos de extracción de minerales de interés económico.

Perú, es un país exportador de Au, Ag, Pb, Zn y Li, elementos que son extraídos de las minerías formales que están basados en el reglamento de procedimientos mineros. Las minerías formales están sujetas a las leyes mineras, algunos de estas empresas mineras no suelen cumplir completamente dichas leyes; ya que las máximas autoridades del Perú no

promulgan el control total de los estudios y tratamientos de los residuos mineros. Por otro lado, para la minería artesanal (informal), las leyes no están establecidas, porque dichas minerías se realizan artesanalmente y/o evadiendo el control de contaminación ambiental; como por ejemplo el uso indiscriminado de mercurio y cianuro, sustancias altamente tóxicas.

Durante los últimos años se ha evidenciado el crecimiento rápido de las minerías informales y las consecuencias que han generado a la población aledaña. Viendo tal situación se ha realizado la búsqueda de información sobre estudios de residuos mineros proveniente de las minerías informales, siendo inexistentes datos científicos respecto a la cinética de oxidación de residuos mineros en la Región Cusco.

Para ello se ha diseñado y construido un modelo de columnas de lixiviación, en el cual se ha simulado el proceso de lixiviación de residuos mineros, por medio de este proceso se obtuvo soluciones lixiviadas que se han sometido a la medición de parámetros fisicoquímicos, análisis de elementos potencialmente contaminantes, extracción secuencial de BCR y digestión a las muestras antes y después del proceso de lixiviación.

¿Es posible estudiar el proceso cinético de oxidación de residuos mineros generadores de drenajes ácidos de minas e identificar los posibles contaminantes?

OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN

Objetivo general

Estudiar la cinética de oxidación de residuos mineros generadores de drenaje ácido con elevada carga de elementos contaminantes, simulando la formación de lixiviados en laboratorio.

Objetivos específicos

- Construir columnas de lixiviación que simulen los procesos de oxidación de los residuos mineros.
- Medir los parámetros fisicoquímicos de las muestras de lixiviadas, recolectadas de las columnas.
- Extraer compuestos sólidos que liberan metales móviles por extracción secuencial BCR.
- Analizar elementos por MP-AES.

HIPÓTESIS

Los residuos mineros en condiciones atmosféricas (agua y oxígeno) generan lixiviados con altas concentraciones de elementos potencialmente tóxicos, debido a que los lixiviados tienen bajos valores de pH, producto de la oxidación de los minerales sulfurados metálicos, especialmente la pirita. Un porcentaje de estos contaminantes se encuentran en trazas.

JUSTIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN

En el mundo existe un gran número de minerías (legales e informales) dedicadas a la extracción de minerales, antes de su ejecución, las minerías legales realizan estudios que determinen el área de extracción y las consecuencias; al término del proceso de extracción de minerales se deja extensas áreas sin vegetación, en muchos casos se originan pozos en proceso de lixiviación, los cuales tiene que ser tratados con previo estudio. Las minerías ilegales no suelen cumplir con las leyes establecidas por lo que la extracción de minerales y los residuos generados no tienen control, en consecuencia, llega a afectar el propio entorno

de trabajo y la vegetación aledaña ocasionando la muerte de animales terrestres y especies acuáticas.

En los últimos años Perú ha sufrido conflictos por temas relacionados a la minería. El conflicto inicia por el incumplimiento de leyes establecidas por el gobierno, las empresas mineras generan extracción masiva de minerales, sin control y poco o nulo tratamiento. Esta problemática permanecerá en el tiempo hasta que conseguir un equilibrio sostenible entre la minería y el medio ambiente.

Actualmente, en las provincias de la Región Cusco la minería ilegal genera cantidades considerables de residuos mineros, con frecuencia estos residuos son desechados a la intemperie; exponiéndose a toda condición climática. Esto podría significar un riesgo potencial. Por ello, en este trabajo se ha realizado la toma de muestras de residuos mineros provenientes de dos zonas de la Región Cusco, dichas muestras se han sometido a una simulación de lixiviación en el laboratorio, para medir los parámetros fisicoquímicos.

Para el análisis elemental de las muestras de residuos mineros se ha empleado un espectrómetro de emisión atómica de plasma de microondas (MP-AES) puesto que, posee mayor sensibilidad y límites de detección inferiores a ppm.

CAPITULO I

1 MARCO TEÓRICO CONCEPTUAL

1.1 ANTECEDENTES

1.1.1 Antecedentes Internacionales

La evaluación de distintas técnicas y estudio comparativo del potencial de adsorción de contaminante tuvo resultados de la adsorción de arsénico hasta un 50% en el material pirítico, mientras el cromo hasta un 95% en la corteza de pino, dichos estudios permiten abordar una gestión adecuada de materiales estériles y suelos (Pérez, 2020).

Uno de los estudios que indica la movilidad de elementos (As, Cd, Fe, Mn, Pb y Zn) y asociación de los elementos potencialmente tóxicos a sulfuros primarios y que posee características similares a la zona de estudio (Haro, 2018).

Los estudios realizados como la recuperación de cobre a partir de la CuFeS_2 (calcopirita) a diferentes valores de pH y los resultados finales de extracción máximo fue 5%, 8.7%, 11%, 12% y 12% con variación de pH 0.5, pH libre (0.5-2.5), 1, 1.5 y 1.8 que es fundamental para entender los procesos mineralógicos (Nyembwe et al., 2021).

El estudio de la “Formación de drenaje ácido de mina y movilidad de arsénico en condiciones fuertemente ácidas: importancia de las fases solubles, oxihidróxidos/ óxidos de hierro y naturaleza de la capa de oxidación en la pirita” en su desarrollo se ha explicado el uso del material geológico natural rico en pirita que contiene arsenopirita (FeAsS) que ha mostrado que la melanterita como la hematita directamente, al suministrar H^+ y/o oxidantes (Fe^{3+}), e indirectamente, a través de cambios en la naturaleza de la capa de oxidación formada en la pirita, influyeron en la dinámica de oxidación de la pirita. Según los resultados en Microscopia electrónica de rastreo SEM-EDS (Scanning Electron Microscopy – Energy

Dispersive X-ray spectroscopy), espectroscopía DRIFT (espectroscopia infrarroja en modo de reflectancia difusa) y XPS (Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X), la capa de oxidación de la pirita estaba compuesta principalmente de arseniato férrico y K-Jarosita cuando la melanterita era abundante con/sin hematita, pero cambiaba a Fe-oxihidróxido/óxido y escorodita cuando la melanterita era baja y hematita estaba presente. En este estudio también se ha observado la formación de una capa mecánicamente "fuerte" en la pirita que suprimido la oxidación del mineral. Finalmente, la movilidad del As en condiciones ácidas vio limitada por su precipitación en forma de arseniato férrico, escorodita o una fase de arseniato de Fe/Al, incluida su fuerte adsorción a oxihidróxidos/óxidos de Fe. (Tabelin et al., 2020).

Los resultados de un estudio realizado en muestras de relaves mineros de una mina abandonada indican que, los contenidos de Cu, Zn y Fe en los relaves se asociaron principalmente a las fracciones de iones intercambiables y fracciones de sulfuro y los valores de pH de los efluentes de las columnas fueron de 3-3.7 a lo largo de los experimento durante 84 semanas, y los resultados del proceso de lixiviación fue aproximadamente 15-23% de Cu, 35-45% de Zn, 2.5-4% de Fe y un 15-20% de S. Asimismo durante esos procesos se formaron ferrihidrita, goethita, lipidocrocita y maghemita sirvió de sumidero de Cu y Zn por Adsorción y/o precipitación (Khoern et al., 2019).

1.1.2 Antecedentes Nacionales

La “Influencia de residuos mineros (relave) en el comportamiento físico mecánico de los suelos limo-inorgánicos para la cimentación de edificaciones en el distrito de San Martín Porres-Lima”, donde se ha estudiado el comportamiento física y mecánica de relave minero en los suelos limo-inorgánicos; según los resultados el uso de relave para la estabilización de

suelos arcilla y limo, debe ser mayor o igual al 30%, nunca menor a esta proporción (Cárdenas, 2020).

La identificación de 6 mineras mediante la utilización del diagrama de flujo y se ha valorado 42 impactos ambientales negativos y asimismo se han determinado 10 impactos ambientales significativos (Benavente, 2020).

Uno de los estudios de extracción de cobre mediante columnas de lixiviación se ha desarrollado variando la temperatura y utilizando H_2SO_4 , $NaCl$ y $FeSO_4$ llegando hasta $32.9^{\circ}C$, en un principio han trabajado a $14.5^{\circ}C$ que dio resultado no favorable para el estudio; en cuanto se hizo la variación de temperaturas los resultados eran favorables y la extracción de cobre por lixiviación, se ha extraído de la columna 5 (50.23%), 6 (58.5%), 4 (41.84%) (Gabriel, 2019).

La composición compleja del sulfuro polimetálico con componente mayoritario (Pirita) y en menor cantidad (Covelina, Esfalerita y Galena), en los ensayos metalúrgicos se ha demostrado los resultados de recuperación de Ag 19% y Cu 22% y mediante el análisis EDS (La espectroscopia de rayos X de energía dispersiva) se comprueba que el mineral antes y después de la lixiviación el porcentaje de Ag y Cu restante queda encapsulado en el mineral. (Quíñones, 2018).

1.2 BASES TEÓRICAS

1.2.1 Recursos minerales

Los recursos minerales son áreas de la corteza terrestre formado por minerales inorgánicos con estructura compleja no renovables, que a partir de dichos materiales se extraen elementos de valor económico, los cuales son procesados para el uso en las industrias

de tecnología y otros rubros. se define como todos los minerales, hidrocarburos, rocas y metales que pueden ser extraídos por el hombre del suelo y subsuelo (Santos M., 2008).

Estos recursos se subdividen en grandes grupos: minerales metálicos, rocas industriales y combustibles fósiles. Los recursos minerales metálicos o menas es la base para la obtención de elementos metálicos, mediante procesos metalúrgicos complejos. Los minerales y las rocas industriales están directamente relacionada con los materiales terrestres, de interés económico y que es usado tal cual, por la industria, o previo tratamiento simple. Los combustibles fósiles constituyen la gran parte de los recursos geológicos energéticos como el petróleo, gas natural y carbón (Santos M., 2008).

1.2.2 Tipos de recursos minerales

Son compuestos y sustancias de procedencia geológica que están distribuidas en la corteza terrestre.

- Metálicos

Los minerales metálicos son aquellas que están destinadas para la extracción de metales. Se presentan una variedad de minerales, que se agrupan por el metal que contienen. Aunque algunos elementos se encuentran de forma nativa en la naturaleza, en la mayoría de los casos se encuentran combinados con otros elementos formando óxidos, sulfuros, carbonatos, etc. Estos minerales poseen propiedades asociadas al metal como el brillo, magnetismo o la conducción de electricidad. Son los recursos más abundantes en la corteza terrestre, que estos se han producido naturalmente (Rodríguez, 2008).

Dentro de estos recursos metálicos también se encuentran los elementos nativos, formando tres grupos isoestructurales: grupo del Au, que comprende Au, Ag, Cu y Pb; el

grupo de Pt está formado por Pt, Ir u Os y el grupo de Fe formado por Fe y ferroníquel (Klein & Cornelius Jr, 2018).

Según sus propiedades similares, estos metales son blandos, maleables, dúctiles y sectiles. Todos tienen la capacidad de conducir la electricidad y el calor, poseen brillo metálico y fractura astillosa, tienen punto de fusión bajo y densidades muy elevadas. La cristalografía que poseen es cúbica, se funden fácilmente a 1063°C, insoluble en ácidos ordinarios, pero soluble con agua regia (una mezcla de 3 mL HCl y 1 mL HNO₃) (Klein & Cornelius Jr, 2018).

- *Óxidos*

Los minerales de este grupo pueden ser óxidos simples, óxidos múltiples, óxidos con hidroxilos e hidroxilos que están compuestas por un metal combinado con el oxígeno (Dana & Franco, 1969). En la clase de hidroxilos están incluidos los óxidos metálicos que contienen agua o el hidroxilo (-OH) como radical principal. Por ejemplo la brucita Mg(OH)₂ (Klein & Cornelius Jr, 2018).

- *Sulfuros*

En este grupo los minerales está formada por combinaciones de los metales con azufre, selenio o telurio (Klein & Cornelius Jr, 2018). La gran parte de las minerías metálicas pertenecen a este grupo. Cabe mencionar los minerales más importantes relacionados a este proceso de investigación: la galena, calcopirita, covelina, pirita, marcasita, arsenopirita y entre otros (Klein & Cornelius Jr, 2018).

Pirita, es uno de los minerales más abundantes y susceptibles en el medio ambiente cuando entran en contacto al agua y oxígeno (Klein & Cornelius Jr, 2018). La cristalografía

de este mineral es cúbica que fácilmente se puede identificar por sus características, en su composición puede contener ciertos elementos en pequeñas cantidades como Ni, Co y As, frecuentemente en concentraciones traza (sub ppm) de Au y Cu, considerados impurezas microscópicas (Klein & Cornelius Jr, 2018). Aparece en los depósitos de cristalización magmática y como mineral junto con las rocas ígneas. También en los puntos de metamorfismo directo y en filones, en rocas sedimentarias es muy común la presencia de la pirita, ya sean de origen primario o secundario (Klein & Cornelius Jr, 2018).

Este mineral fácilmente suele alterarse dando como producto óxidos de hierro (limonita) a diferencia que la marcasita es más estable. los filones de la pirita suelen estar recubiertas por materiales microscópicas de limonita. Normalmente se encuentra asociada a minerales como la calcopirita, blenda y la galena (Klein & Cornelius Jr, 2018).

Calcopirita, es un sulfuro de cobre y hierro con cristalografía tetragonal, brillo metálico y con color amarillo latón. Cuando se calcina y se humedece con HCl[Ⓢ] presenta una llama azul de cloruro de cobre, en la presencia de HNO₃ da como producto azufre; con la solución amoniacal se obtiene un precipitado de hidróxido férrico de color rojo castaño (Klein & Cornelius Jr, 2018).

El yacimiento de la calcopirita aparece en filones metálicos, principalmente este asociado con la pirita, pirrotina, blenda, galena, cuarzo, calcita, dolomita y variedades de minerales de cobre. Este es el origen primario, y por diferentes procesos de alteración se derivan muchos minerales de cobre secundarios (Hurlbut, 1974). También aparecen junto a las rocas ígneas como componente primario, en los depósitos metamórficas de contacto; en pegmatitas (Klein & Cornelius Jr, 2018). Pueden contener Au y Ag pasando a formar menas

de aquellos metales. La alteración de la calcopirita da lugar a otros minerales como: malaquita, covelina, calcosina, y óxidos de hierro (Hurlbut, 1974).

Marcasita, normalmente se encuentran en venas metalíferas asociada a menas de Pb y Zn, también a rocas sedimentarias (Dana & Hurlbut, 1981). Su estabilidad es menor a la de pirita, se suele descomponerse con facilidad (Hurlbut, 1974). La marcasita también se encuentra con frecuencia en depósitos de reemplazamiento de calizas y concreciones incrustadas en arcilla, marga y pizarra (Klein & Cornelius Jr, 2018).

Covelina, sulfuro de cobre presenta cristalografía hexagonal; puede contener pequeñas cantidades hierro. Al humedecer con HCl produce una llama de color azul propio del cloruro de cobre; en contacto con agua da color púrpura fuerte (Dana et al., 1960).

La covelina no es abundante en la naturaleza, pero se puede encontrar en muchos depósitos de cobre como mineral supergénico, recubriendo las zonas de sulfuros y asociadas con otros minerales de Cu, como la calcosina, calcopirita, bornita, y enargita (Cornelis & Cornelius, 1960).

Galena, es uno de los sulfuros más abundantes en las mineras metálicas, presenta propiedades de exfoliación perfecta y con cristalografía cúbica. En los ensayos, cuando se trata con ácido nítrico concentrado se suele oxidar a sulfato de plomo dando color blanco, las características particulares de este mineral son la exfoliación, peso específico y la raya gris-plomo (Hurlbut & Klein, 1987). El yacimiento de este mineral está asociado a la blenda, pirita, marcasita, calcopirita, calcita, cuarzo y entre otros. Se halla en filones ligados con rocas ígneas, normalmente está asociada a minerales de la plata, en la mayoría de los casos contiene mayor concentración de plata (Dana & Hurlbut, 1960).

La gran mayoría de la producción se obtiene como producto secundario de menas importantes por su contenido de plata, existen depósitos de galena asociadas a las calizas, en forma filones rellenando las grietas en rocas o depósitos de reemplazamiento. La galena se encuentra también en los depósitos de minerales metamórficos de contacto (Dana & Franco, 1969).

- *Carbonatos*

Dentro de los carbonatos existe dos grupos: de la calcita y del aragonito, fuera de estos grupos las que tienen más importancia son los carbonatos básicos de cobre, azurita y malaquita. Los carbonatos en su composición incluyen radicales de carbonato (CO_3^{-2}). Por ejemplo, la calcita (CaCO_3) (Klein & Cornelius Jr, 2018).

La calcita, tiene cristalografía hexagonal, exfoliación perfecta paralela el romboedro. Cuando se aplica un ensayo usando el ácido clorhídrico y calentando, como producto de ello se observa el color rojo-anaranjado; cuando es atacado por ácido clorhídrico diluido frio, desprende CO_2 gaseoso (Hurlbut & Klein, 2011).

La calcita es unos de los minerales más abundantes y extensas masas de rocas sedimentarias, importante y único mineral presente en ciertas calizas (Hurlbut, 1974). También constituye las margas y areniscas calcáreas (Hurlbut & Klein, 1987). En las rocas ígneas la calcita es un mineral secundario, como producto de descomposición de silicatos cálcicos (Dana & Hurlbut, 1981). Normalmente se encuentran recubriendo cavidades amigdaloides de las lavas, asimismo es el material de cementación en mayor o menos proporción en muchas rocas metamórficas y sedimentarias (Dana & Franco, 1969).

- *No metálicos*

No tienen las mismas propiedades que los metálicos, pero son de gran importancia en las grandes industrias al poseer otras propiedades; algunos de estos minerales son: el grafito, la arcilla y el yeso (Dana & Hurlbut, 1960). La arcilla es uno de los más importantes en este grupo, ya que en las extracciones de minerales se pueden presentar en pequeñas cantidades, vale aclarar que las arcillas en la extracción no interfieren (Dana et al., 1960).

1.2.3 Minería

La minería es una de las actividades económicas, que a largo del tiempo ha prevalecido su existencia. La humanidad supo clasificar en las épocas prehistóricas según los minerales utilizados como la edad de piedra, edad de bronce, edad de hierro. La actividad minera en el mundo se desarrolla de distinta forma y a diferentes dimensiones: como la gran minería, Mediana minería y pequeña minería o minería artesanal (Cano, 2012).

A nivel mundial, en los últimos años el oro se ha convertido en un metal precioso y por excelencia es la materia prima para la fabricación de dispositivos electrónicos, para la industria médica y materiales químicamente fabricadas; siendo el metal valorado y útil. Según los estudios realizados por el Consejo Mundial del Oro, desde los comienzos de la historia el Au se ha extraído un total de 201.296 toneladas (Pedraza, 2021). Una empresa de consultora de análisis con sede en Reino Unido ha informado que en el 2020 se ha extraído 108 millones de onzas y que para el 2024 llegaría a los 124.1 millones de onzas (Torres, 2021).

La minería informal se encuentra presente en todos los países y está altamente relacionada con la contaminación masiva de las áreas verdes y de las vidas acuáticas. Este tipo de minería es muy importante para las personas que habitan en lugares lejanos, pero a

consecuencia generan residuos que generan procesos geoquímicos que son irreversibles en la mayoría de los casos.

En el Perú se distribuye en cada región las minerías informales, ya que esto les da el ingreso económico a las personas que viven en las zonas alejadas de la ciudad, donde vulneran los derechos medio ambientales, ya que desconocen que al momento no se generan las consecuencias, si no con el pasar del tiempo. En las últimas décadas se ha expandido las minerías informales en todas las provincias de Cusco.

1.2.4 Tipos de minería

1.2.4.1 Minería a cielo abierto

Este tipo de minería se caracteriza por la extracción y movimiento de materiales que se deben mover en grandes cantidades y en la realización grandes túneles al interior de las montañas (Herrera Herbert & Pla Ortiz de Urbina, 2006). En la superficie terrestre se trabaja hasta agotar las vetas, después se procede con la excavación de la superficie para alcanzar a los minerales que se encuentran diseminados y mezclados con las rocas sulfúricas, que estos se suelen ser dinamitados de tal forma los materiales quedan desintegradas para después ser recogidas con máquinas mineras y transportadas a lugar de tratamiento, procesamiento y extracción de minerales de valor económico con sustancias como el cianuro, mercurio, ácido sulfúrico y otras sustancias, que permite el aislamiento de minerales de otras rocas que le acompañan (Milesi, 2012).

1.2.4.2 Minería subsuelo

La minería de subsuelo por lo general se ejecuta junto con la minería al cielo abierto, presentando tipos de problemas diferenciados (Escobar & García, 2012). Algunos de estos

son los huecos o túneles originados por la minería subterránea que resaltan como los pozos, los socavones y las galerías. Pueden ocasionar diversos riesgos:

- El hundimiento relativo de la superficie terrestre puede afectar a la población instalada sobre las zonas donde encuentra los socavones o los túneles.
- Caída de las personas o animales a los pozos abiertos.
- Contaminación de aguas subterráneas

En este tipo de minería se extrae minerales de interés, una vez que se tiene en la superficie de la tierra se escoge los minerales que posiblemente poseen Au y los que no presentan ese tipo características se deja a la superficie terrestre, expuesta a condiciones medio ambientales. Por el cambio climático, los minerales que se han dejado inician un proceso geoquímico, que esto puede ser bueno o malo para los microorganismos, animales y plantas (Escobar & García, 2012).

1.2.5 Yacimiento mineral

Son depósitos de minerales que se encuentran en la corteza terrestre formando áreas geológicas, estos depósitos se fueron creando por procesos geoquímicos influido por diferentes factores como la temperatura, presión, humedad y por la incidencia de las radiaciones solares. Los minerales que forman parte de estos yacimientos poseen altas concentraciones de metales de alto valor económico (Huarescallo Mamani, 2019).

Durante el proceso geoquímico, algunos elementos o minerales pueden concentrarse selectivamente según las propiedades que permite la unión con algunos minerales y dando origen a yacimientos de minerales (Huarescallo Mamani, 2019).

Los requisitos de un yacimiento para que pueda ser considerado industrial son los siguientes:

- La cantidad de menas deben estar expresados por toneladas de la reserva de minerales y de las impurezas que lo acompaña, que la explotación del yacimiento garantice la recuperación de la inversión (Ariosa Iznaga, 1977).
- La calidad de los minerales debe estar expresada en su ley, tanto como las impurezas dañinas y no dañinas, deben cumplir los requisitos de la industria. Esto es importante porque algunos yacimientos contienen menas con componentes valiosos, hay casos en que no se pueden controlar y puede sufrir pérdida de componentes fundamentales o principales. En otros casos las empresas que rechazan los minerales por el contenido de impurezas, ya que al poseer estas características, disminuye la eficiencia industrial y que no sería rentable (Ariosa Iznaga, 1977).
- La aplicación de la tecnología en el tratamiento antes debe ser fundamentado, desarrollada en la práctica, la técnica de uso debe ser demostrado con la alta posibilidad de la extracción de minerales y rentable económicamente (Ariosa Iznaga, 1977).
- Las técnicas y las condiciones para la explotación de yacimientos deben complementarse para evitar costos elevados de extracción de Au, Ag, Cu, Zn, etc. (Ariosa Iznaga, 1977).
- La ubicación del yacimiento tiene que cumplir determinadas condiciones en relación con la posibilidad y utilidad económica de su explotación industrial como la demanda del mineral, posición geográfica, vías de comunicación; electrificación de la zona fuerza de trabajo, etc. (Ariosa Iznaga, 1977).

1.2.6 Mineral

Es una sustancia inorgánica natural de composición química definida y con propiedades físicas uniformes, que habitualmente se presentan como rocas magmáticas,

metamórficas y sedimentaria (Magno Solorzano, 2022). El mineral se forma a partir de la precipitación del material fundido y por precipitación de soluciones acuosas como la calcita, halita y otros minerales se forman a partir de alteraciones de minerales preexistentes. En la naturaleza se encuentran como elementos nativos (azufre, oro, plata, cobre) o minerales sulfurados (Magno S., 2022).

1.2.7 Mena

Es un mineral de valor económico, el cual está constituido por 5 a 10% de roca, que corresponde a minerales sulfurados y oxidados que en su composición contiene elementos de interés, por ejemplo. Au, Ag, Pb, Cu, Zn, etc. (Magno S., 2022).

El cobre se extrae de la calcopirita, el mercurio del cinabrio, estaño de la casiterita, entre otros. Por lo que la mena siempre va ligado a la ganga que son minerales que le acompañan a la mena con una excepción, que no tienen interés minero al momento de extracción de minerales (Carrasco H., 2016).

1.2.8 Actividad minera

Es una actividad de obtención selectiva de minerales sulfurados y otros materiales a partir de áreas con características geoquímicas, lo cual hace que haya interés de la minería formal o informal y generan extracciones minerales a grandes cantidades, para recuperar el mineral concentrado en pequeñas cantidades (Dana & Hurlbut, 1960).

La minería tiene como objetivo de obtener minerales o combustibles. Esta actividad ocasiona impactos en el medio ambiente y es necesario regular o eliminar: el deterioro de las áreas verdes y de sistemas hídricos, contaminación de flora y fauna (Castilla, 2008).

Años atrás, la minería se centraba únicamente en la extracción de minerales más rentables, sin controlar la producción de residuos mineros. Sin embargo, con el pasar del tiempo la sociedad empezó a tomar conciencia con respeto al medio ambiente, de acuerdo con ello se han establecido leyes que obligaban a las empresas mineras a remediar con el impacto que generaban durante su actividad (Castilla, 2008).

En la actualidad, la legislación obliga a presentar y ejecutar proyectos de investigación de restauración en el que se explique los puntos importantes a investigar los impactos, durante y después de las actividades extractivas. También es obligatorio un contrato que garantice las ejecuciones del proyecto (Castilla, 2008).

En otros países hay leyes que establecen una serie de áreas especialmente sensibles, por su diversidad de áreas verdes o por su riqueza en flora y fauna, donde se restringe o se limitan las actividades de extracción de minerales y la misma regla se aplica para espacios inventariados como yacimientos arqueológicos o protegidos como patrimonio cultural. La técnica de restauración minera permite en la actualidad de generar ambientes con áreas verdes, áreas agrícolas, residenciales, recreativos, etc. (Castilla, 2008).

1.2.9 Extracción mineral

Es un proceso de extracción mineral con contenido de metales con alto valor económico de un yacimiento usando herramientas y equipos mineros, para su extracción se usa técnicas como la lixiviación y biolixiviación, utilizadas en las grandes industrias mineras, estas técnicas son amigables con el medio ambiente. Existen otros tipos de extracción como cianuración y la amalgamación que es más usadas en las minerías informales sin tomar en cuenta las medidas de protección mediomambientales, los cuales generan daño al medio ambiente (Azama & Ponce, 2014).

1.2.10 Residuos mineros

La principal fuente de residuos mineros son las grandes minerías formales que generan en grandes cantidades, y las minerías informales en algunos casos generan cantidades que pueden ser dañinos para el medio ambiente (Tovar et al., 2009). Estos residuos son desechados a la intemperie donde permanecen expuesto a las condiciones climáticas por un periodo largo, condiciones en que ocurre los procesos químicos y el transporte de contaminantes por medios físicos (pluvial, erosión y transporte eólico), por su alteración geoquímica (reacción y neoformación) y movilidad química (disolución y transporte por medio acuoso) que dan origen a la formación mineralógica de otros minerales secundarias (óxidos, oxihidróxidos, sulfatos e hidroxisulfatos) (Tovar et al., 2009). Algunas fases de minerales formados en el proceso de movilidad pueden hidrolizarse al entrar en contacto con el agua meteórica y generar Drenaje Ácido de Mina (AMD), que este mismo liberar elementos potencialmente tóxicos (Tovar et al., 2009).

Los minerales sulfurados por su reactividad en los botaderos de las minerías formales e informales presentan cambios en su estructura rocosa que permite que se desplacen de un sitio a otro, en función de su composición mineralógica del yacimiento explotado (Tovar et al., 2009).

Los residuos ricos en pirita o disulfuros metálicos generan mayor preocupación en la sociedad ya que son las principales en generar lixiviados con bajos valores de pH, de tal forma causa la liberación de elementos tóxicos (González & Rivero, 2011). Algunos de estos elementos están relacionados directamente a los residuos mineros ocupando un lugar destacado de los metales pesados y como algunos metaloides, como el arsénico (González & Rivero, 2011).

Los datos del contenido total de estos elementos tóxicos son de gran importancia en la estimación de índices de contaminación (González & Rivero, 2011). Desde el punto de vista químico la movilidad de estos elementos tóxicos en el proceso de lixiviación de los residuos mineros no depende de sus contenidos totales, sino de la especiación de ciertos elementos como el hierro y los hidrogeniones que se forman en la oxidación de la pirita y el hierro II (González & Rivero, 2011). Esto está relacionado, entre otros factores como las condiciones de oxidación, condiciones de drenaje, el clima de la zona y la naturaleza de los minerales secundarios formados en las capas exteriores de los depósitos y fundamentalmente oxidación de sulfuros (González & Rivero, 2011). Por la complejidad mineralógica y química de este tipo de residuos mineros, el empleo de métodos analíticos puede resultar limitado para emitir conclusiones definitivas sobre las consecuencias que genera en el medio ambiente (González & Rivero, 2011).

1.2.11 Cinética de oxidación

La cinética de oxidación de la pirita depende del agua, oxígeno y temperatura. Asimismo, depende de los periodos húmedos y secos, en el periodo seco se da mayor velocidad de oxidación y en el periodo húmedo es menor. El ion férrico en el medio de la oxidación actúa como catalizador jugando un rol significativo en la cinética de oxidación (figura 1.1).

La disolución de los elementos potencialmente tóxicos depende de la cinética de oxidación, si la velocidad de oxidación es lenta, las concentraciones de dichos elementos serán menores y si es mayor la velocidad, las concentraciones de elementos se incrementa (Zhu et al., 2018).

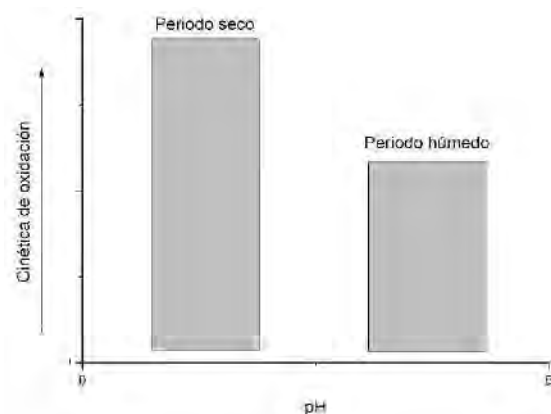
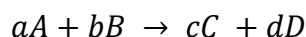


Fig.1. 1. Variación de la cinética de oxidación en relación al pH en los periodos secos y lluviosos (Zhu et al., 2018).

Para calcular el valor de la cinética de oxidación, la expresión es la siguiente:



$$V_R = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{c} \frac{\Delta[C]}{\Delta t} = \frac{1}{d} \frac{\Delta[D]}{\Delta t}$$

1.2.12 Pirita y generación de AMD

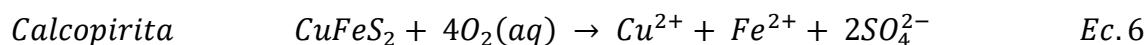
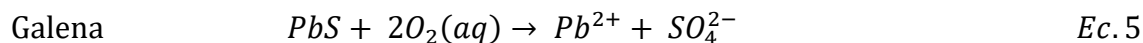
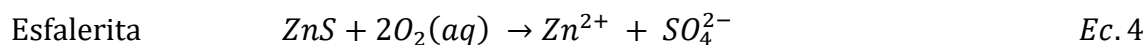
La pirita normalmente está asociada a yacimientos de carbón y de menas metálicas, mineral que pertenece al grupo de sulfuros más abundante en la naturaleza, en consecuencia, los procesos que a continuación se detallan van referidos a dicho mineral. La descomposición de la pirita (y otros sulfuros) implica a un proceso de disolución y la oxidación (Zhu et al., 2018).

La oxidación de la pirita en condiciones oxidantes (Ec. 1) produce SO_4^{2-} , Fe^{2+} y H^+ . El hierro II liberado en la solución se oxida a hierro III (Ec.2). La precipitación del hierro III depende del pH. A pH superiores 3.5 aproximadamente el hierro III forma un hidróxido férrico (ferrihidrita) insoluble que se precipita liberando iones hidrogeniones (Ec.3). Mientras

a pH inferiores de 3.5, el hierro III permanece en solución, lo que permite actuar como agente oxidante de la pirita según la ecuación 8 (Bidari & Aghazadeh, 2018).

Así, aunque en la reacción de la oxidación de la pirita por Fe^{3+} no intervenga el oxígeno disuelto, este es indispensable para que se pueda dar dicha oxidación (Li et al., 2019). En áreas con residuos mineros expuestos al medio ambiente (pH inferiores a 4.5) la oxidación de la pirita catalizada por Fe^{3+} es mucho más rápida que mediante oxígeno disuelto, y libera la mayor cantidad de hidrogeniones, la reacción de la ecuación 6 es la que controla la generación de Fe^{3+} (Li et al., 2019). Es importante mencionar que, la cinética de oxidación de la pirita es directamente proporcional a la presencia de oxígeno y temperatura. Es decir, a mayor concentración de oxígeno y mayor temperatura, mayor velocidad del proceso de oxidación.

Los residuos mineros están formados por otros sulfuros metálicos además de la pirita. La oxidación de estos sulfuros no siempre genera drenaje ácido de mina, pero si libera otros metales en solución con bajos valores de pH (López, 2010).



1.2.13 Intervención de las bacterias en la oxidación de la pirita

El proceso de oxidación de la pirita es espontáneo en condiciones oxidantes, pero en los experimentos de laboratorio en condiciones abióticas muestran que la velocidad es extremadamente lenta. En condiciones atmosféricas, la presencia de ciertas especies

inorgánicas y principalmente la actividad de las bacterias catalizan, y por tanto, aceleran el proceso de reacciones (López, 2010).

Las investigaciones de la oxidación abiótica de la pirita principalmente se han enfocado en el estudio de las bacterias *Thiobacillus ferrooxidans*, *Leptopirillum ferrooxidans*, *Thiobacillus thiooxidans*, *Metallogenium*, y otras (López, 2010). Los resultados importantes se han obtenido del estudio de *T. ferrooxidans*. Desde el descubrimiento de estas bacterias en el drenaje ácido de minas (AMD) se discute la existencia de dos probables mecanismos de oxidación biótica: directas e indirectas (Fig. 1.2) (López, 2010).

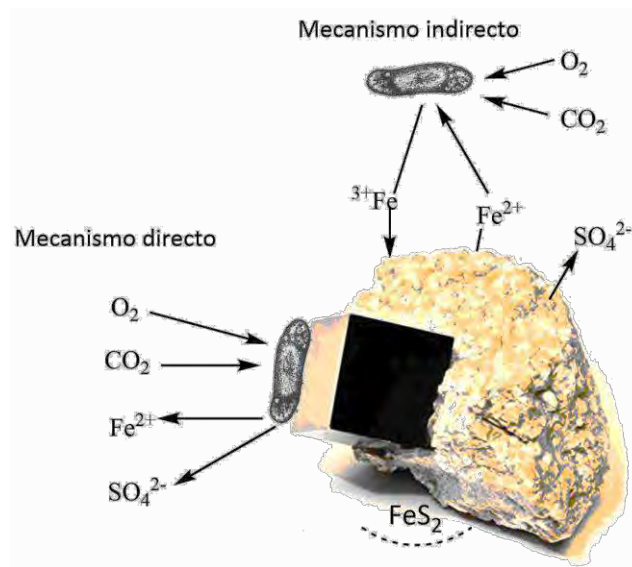
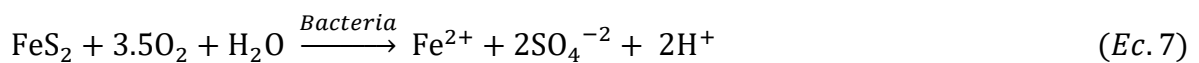


Fig.1. 2. Diferencia del mecanismo de oxidación biótica directa e indirecta de pirita (López, 2010).

En el mecanismo directo, la bacteria actúa sobre la superficie de la pirita generando reacciones enzimáticas de oxidación con oxígeno disuelto (Ec.8) (López, 2010).



En la otra parte del mecanismo (indirecta), se fundamenta que la bacteria no actúa directamente sobre la superficie del mineral, si no que cataliza reacciones cercanas que se lleva a cabo a dicha superficie (López, 2010). Anteriormente se ha detallado que a pH cercanas a 3 la oxidación del Fe^{2+} es lenta. Sin embargo, *T. ferroxidans* actúa de catalizador aumentando la velocidad de dicha reacción, además a esos niveles de pH la actividad de esta bacteria alcanza al máximo como se muestra en la figura 1.2 (López, 2010).



De este modo, se aumenta la generación de Fe^{3+} , por lo que a su vez se deduce un aumento de la tasa de oxidación de la pirita según la reacción (Ec.4) con respecto a la (Ec.1). La reacción de la ecuación (Ec.4) se involucra en la reducción de Fe^{3+} a Fe^{2+} . Este Fe^{2+} se vuelve a oxidar a Fe^{3+} por la acción catalítica de los microorganismos según la reacción (Ec. 8), formando un ciclo de oxidación de la pirita (López, 2010). Como consecuencia de la actividad de estas bacterias, la oxidación de la pirita por Fe^{3+} es la principal vía de producción de drenaje ácido de mina en residuos mineros (López, 2010).

1.3 PARÁMETROS FISICOQUÍMICOS

1.3.1 Conductividad eléctrica (CE)

Se define como la capacidad que tiene una solución acuosa o sustancia de transportar electrones (conducir la corriente eléctrica) (Tomás Serrano, 2020). Según el Sistema Internacional de Unidades de CE se expresa como siemens por metro (S/m) o ($\mu\text{S}/\text{cm}$) (Tomás Serrano, 2020). Esta propiedad depende de la presencia de iones, concentraciones de metales y la temperatura de la solución o del medio (Garay Tinoco et al., 2003). El uso de las unidades depende de la cantidad de iones presentes en la solución y de la interacción de electrones libremente (Tomás Serrano, 2020).

La conductividad del agua está ligada con la concentración de las sales en disolución, cuya disociación produce iones con la capacidad de conducir electricidad (Garay Tinoco et al., 2003). La solubilidad de las sales depende de la variación de la temperatura, por lo que los datos de la conductividad varían según la temperatura del agua (Garay Tinoco et al., 2003). El agua ultrapura (tipo 1) no conduce la corriente eléctrica, ya que no presenta sales disueltas u otros iones (Canales & Martínez, 2020).

En la actualidad existen equipos de múltiples funciones que miden la conductividad, temperatura y el ORP (Potencial de oxidación y reducción) de una muestra de lixiviado (Garay Tinoco et al., 2003). El método de conductimétrica se aplica a todo tipo de aguas naturales, especialmente del mar. También es aplicables a efluentes industriales, así como a los lixiviados provenientes de los residuos mineros (Garay Tinoco et al., 2003).

Para obtener datos de conductividad en soluciones acuosas, se realiza la medición física en el laboratorio y la unidad de resistencia es en ohmios o megaohmios (Canales & Martínez, 2020). La conductividad es inversamente proporcional a la resistencia específica, y se expresa en microhmio por centímetro ($\mu\text{mho/cm}$), equivalente a microsiemens por centímetro ($\mu\text{S/cm}$) o milisiemens por centímetro (mS/cm) (Canales & Martínez, 2020). La conductividad tiene el intervalo de aplicación de 10 a 10.000 (o hasta 50.000) $\mu\text{mho/cm}$, fuera de estos valores es difícil de medir con los equipos de conductividad y las celdas convencionales. En la tabla 1.1 se muestra de algunas unidades de parámetros (Canales & Martínez, 2020).

Tabla 1. 1. Unidades en conductimetría.

Nombre	Unidades	Símbolo
Resistencia (R)	Ohmio	Ω

Conductancia (G)	Ohmio-1=mho=siemens	$\Omega^{-1} = \Omega^{-1} = S$
Resistividad (ρ)	Ohmio cm	$\Omega \text{ cm}$
Conductividad (σ)	Mho-1=siemens cm-1	$\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1} = S\text{cm}^{-1}$

Fuente: (Canales & Martínez, 2020).

1.3.2 Potencial oxido-reducción (ORP)

El potencial de oxido reducción está relacionada a la medición de actividad de los electrones durante la oxidación-reducción de los compuestos inorgánicos, este parámetro fisicoquímico se determina haciendo el uso del electrodo de referencia de platino y un electrodo de hidrógeno conectado aun potenciómetro (Jaramillo, 2012). La unidad de medida es en voltios, que representa a la energía química liberada durante una reacción química en una fracción de tiempo cuando los electrones se transfieren desde una fase a otra; específicamente, en el sustrato de lixiviación y el electrodo platino (Jaramillo, 2012).

La lixiviación y oxidación de pirita, calcopirita y otros sulfuros determinan los cambios de valores de oxido-reducción (Cano & Carrera, 2020). En la práctica los valores de ORP está determinada por los compuestos iónicos de alta densidad de intercambio de corriente eléctrica, es decir la capacidad que tienen para el intercambio de electrones de valencia en la superficie de platino; en tal sentido, varios autores detallan que existen compuestos que tienen alta capacidad de intercambiar sus electrones de valencia en la superficie de platino, lo mismo ocurre en el caso de sulfuro de hidrógeno (Cano & Carrera, 2020). Los datos de ORP puede ser cuestionable porque tiene fuerte dependencia de pH (Cano & Carrera, 2020).

Los valores de ORP en los rangos de 650 a 700 mV hace que las bacterias entren decaimiento o disminución de bacterias en descomposición, incluyendo las bacterias patógenas como E. Coli que mueren en pocos segundos (Cano & Carrera, 2020).

En el año 1971 la Organización Mundial de la Salud (OMS) determinó que el ORP es una alternativa confiable para determinar y verificar la calidad sanitaria del agua, estableciendo que los valores de ORP mayores a 650 mV eliminan altas concentraciones de microorganismos patógenos en el agua (Cano & Carrera, 2020).

1.3.3 Potencial de hidrógeno (pH)

El pH es una medida de la concentración de iones hidrógeno en una solución, el cual define la alcalinidad o acidez del agua o lixiviado; pero teóricamente está definida como el logaritmo negativo de concentración de los iones hidrógeno, con la siguiente formula lo representa $pH = -\log[H^+]$ (Romero, 2018). Donde $[H^+]$ es la concentración del ion hidrógeno expresada en molalidad (Romero, 2018).

La clasificación de los valores de pH va desde 0 a 14, siendo 7 un pH neutro. Por encima de 7 con consideradas básicas y por debajo ácidas (Sigler & Bauder, 2017). En el tema de calidad de agua, los intervalos de pH son muy importante ya que algunos procesos químicos solo tienen determinados valores (Sigler & Bauder, 2017).

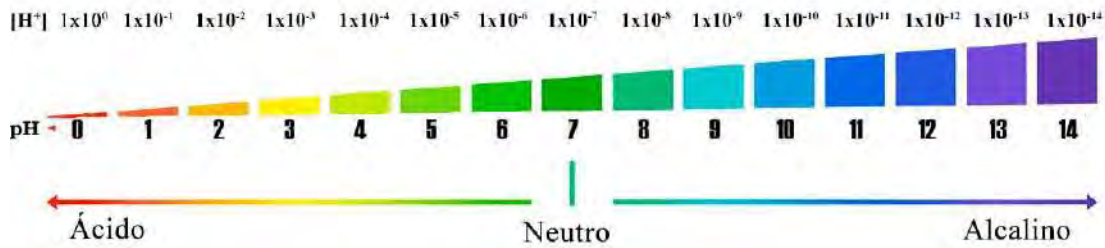


Fig.1. 3. Concentración de iones de hidrógeno en cada escala de pH (Sigler & Bauder, 2017)

1.4 COLUMNAS DE LIXIVIACIÓN

Las columnas de lixiviación es un sistema para procesos de lixiviación, que permite evaluar el comportamiento fisicoquímico de muestras minerales, residuos mineros, tierras agrícolas y residuos provenientes de industrias (Vite et al., 1998). A nivel de laboratorio las columnas de lixiviación se usan para el estudio de procesos geoquímicos y químicos, oxidación de algunos minerales como la pirita y la oxidación de hierro II a hierro III (Vite et al., 1998).

El uso frecuente de las columnas de lixiviación se da en las grandes minerías con el fin de recuperar elementos de valor económico o la extracción de elementos de interés, el uso de las columnas tiene ventajas, ya que representa a la menor inversión en las minerías o en los laboratorios de investigación (Vite et al., 1998). El Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ) es una de las instituciones en financiar y lograr a nivel del laboratorio la extracción de minerales de valor económico a partir residuos mineros industriales utilizando columnas de lixiviación, entre los minerales de interés: Pt, Au, Ag, Zn, Ge, Mg, Cu, Cr, V y As (Vite et al., 1998). La mayoría de estos elementos han sido recuperados al 100% de eficiencia. El equipo y el proceso fueron construidos y desarrollados en el ININ, planteados

por Vite (1994) en los Estados Unidos de América. Asimismo, han logrado recuperar metales pesados de lodos de aguas residuales (Vite et al., 1998).

1.5 EXTRACCIÓN SECUENCIAL DE BCR

La extracción secuencial de BCR fracciona los metales de residuos mineros en cuatro etapas de solución (Tabla 1.2). Este método no es capaz de determinar la composición química de los residuos mineros, solo se encarga de extraer grupo de compuestos con el fin de liberar elementos móviles en condiciones medio ambientales (Moreno et al., 2022).

La etapa 1 (fácilmente soluble), el medio en que se da está compuesto por metales intercambiables, ligados a carbonatos y solubles en agua o en condiciones ligeramente ácidas. En esta etapa se disuelve metales móviles, que son biodisponibles y que puede causar daños en el medio ambiente (Moreno et al., 2022).

Las etapas 2 y 3 de cierta forma puede ser una amenaza para el medio ambiente, dependiendo de las condiciones redox. La etapa 2 (reducible) está compuesta de elementos unidos a oxihidróxidos de Fe y Mn que pueden disolverse en condiciones ambientales donde varia la concentración de oxígeno. Etapa 3 (oxidable), en esta etapa se extrae elementos unidos a la materia orgánica y sulfuros en condiciones oxidantes. La sumatoria de las tres etapas mencionadas representa el contenido total de los elementos asociados a la fase móvil. En la parte final se tiene la etapa 4 (residual), contiene elementos estrictamente ligados a las estructuras amorfas y cristalinas que solo se pueden extraer en condiciones extremas usando agua regia. De modo que, es poco probable que los elementos de la etapa 4 se disuelvan en condiciones medio ambientales, a menos que entren en contacto a condiciones meteorológicas extremas (Sahuquillo et al., 1999).

Tabla 1.2. La secuencia de extracción secuencial BCR para la especiación de metales.

Etapa	Fracción	Extractante	Tiempo y T° de agitación
1	Soluble en agua/ ácido e intercambiable	40 mL CH_3COOH 0.11M	16 h a temperatura ambiente (TA)
2	Reducible	40 mL de $\text{NH}_2\text{OH HCl}$ 0.5M (pH2)	16 h a TA
3	Oxidable	10 mL de H_2O_2 8.8 M (pH2) + 10 mL de H_2O_2 8.8 M (pH2), y 50 mL de $\text{CH}_3\text{COONH}_4$	1h a TA y 1h a 85°C, 1h a 85°C y 16h a TA
4	Residual	10 mL de agua regia 3:1 (12M HCl: 15.8 M HNO_3)	Calentamiento hasta sequedad en placa caliente

Fuente: (Sahuquillo et al., 1999).

1.6 ESPECTROMETRÍA DE EMISIÓN ATÓMICA DE PLASMA DE

MICROONDAS (MP-AES)

La MP-AES es una técnica analítica basado en la emisión de fotones de átomos o iones, en diferentes estados excitados por acción del plasma de nitrógeno como fuente energía; dando lugar la identificación y cuantificación de los elementos en una muestra líquida mediante la utilización de un espectrómetro (ver la figura 1.5) (Skoog et al., 2008).

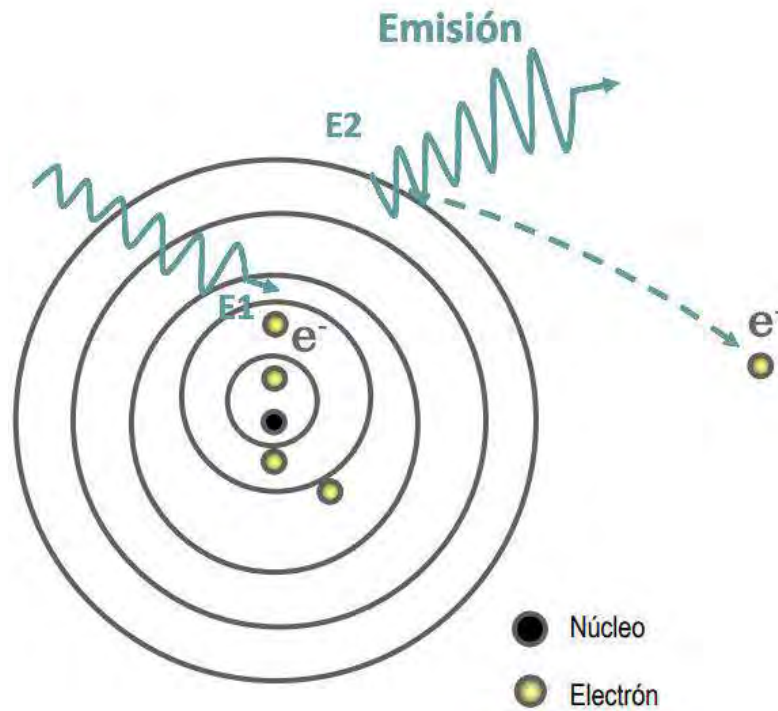


Fig.1. 4. Emisión de luz durante la excitación del electrón en PM-AES

Esta técnica es de fácil manejo con alto rendimiento, rápida, barata y segura ya que no consume muchos suministros peligrosos (gases inflamables y oxidantes) o costosos, lo que hace esta técnica sea viable y ventajosa a diferencia de ICP-MS y ICP-OES (Abellán Martín, 2021). Desde la creación de los sistemas de plasma de microondas se han aplicado al análisis espectrométrico y al desarrollo de instrumentación que ha sido investigado por diferentes grupos de investigación (Agilent, 2011). Esta técnica tiene una secuencia de funcionamiento, primero el nebulizador genera aerosol a partir de una muestra líquida (Agilent, 2011). Después, el aerosol se desolvata en el plasma de nitrógeno, luego se vaporiza y se ioniza, donde se lleva el proceso de excitación de los átomos (Abellán Martín, 2021). Dicho proceso hace que haya emisión de luz con longitud de onda conocida de cada elemento y la concentración se determina con la intensidad de la emisión (Abellán Martín, 2021). Las partes principales del MP-AES se presenta en la siguiente figura 1.7 (Agilent, 2011).

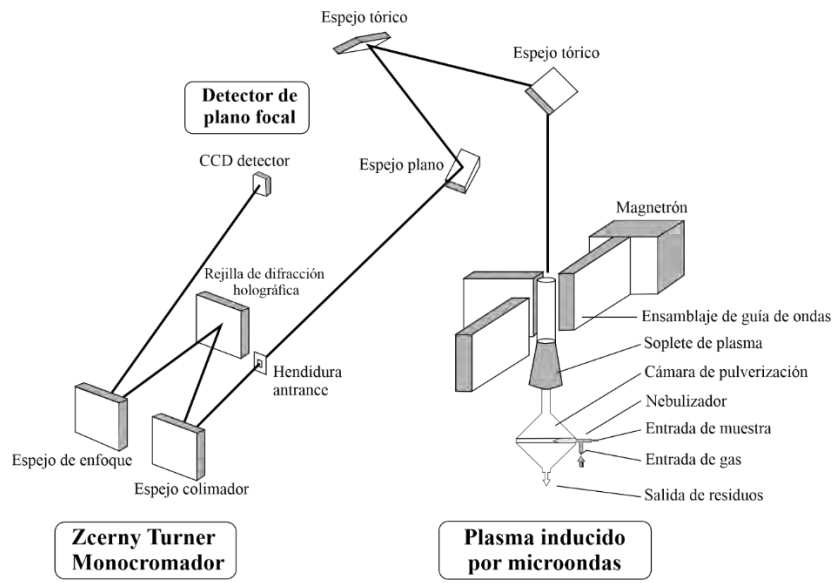


Fig. 1. 5. Partes principales de un espectrómetro de MP-AES convencional (Abellán Martín, 2021).

CAPITULO II

2 METODOLOGÍA

2.1 TIPO DE INVESTIGACIÓN

2.1.1 Experimental

El presente trabajo es de tipo descriptivo y experimental, donde se han preparado los residuos mineros para su tratamiento en un tiempo establecido y luego se han realizado las pruebas preliminares de lixiviación de residuos mineros en columnas, con la finalidad de seleccionar muestras capaces de generar drenajes ácidos de mina con bajos valores de pH.

El proceso de lixiviación se ha hecho en las columnas de lixiviación, de donde se ha recolectado lixiviados con bajos valores de pH. Los lixiviados recolectados se han sometido a la medición de los parámetros fisicoquímicos, y los datos obtenidos de dichos parámetros han sido graficados para la comparación de los datos en los periodos húmedos y secos, el cual nos ha ayudado a predecir elementos presentes en las muestras lixiviadas.

Los análisis de los elementos en los lixiviados se han realizado mediante la técnica espectroscópica de emisión atómica de plasma por microondas, a partir de dicho análisis se han obtenido datos de los elementos con diferentes concentraciones. Otra prueba que se ha hecho es la extracción de BCR, con el objetivo de verificar la movilidad de los elementos en diferentes etapas y usando distintos reactivos; a partir de dichas extracciones se ha obtenido soluciones en donde también se ha realizado el análisis elemental. Asimismo, se ha realizado la digestión de las muestras de residuo minero antes y después del proceso de lixiviación, del cual también se ha obtenido soluciones que se han sometidos al análisis elemental.

Los datos obtenidos a partir de los parámetros fisicoquímicos y del análisis elemental por MP-AES son datos de tipo cuantitativo. Datos que nos han ayudado a interpretar la

oxidación de residuos mineros y minerales en específico. Estos datos han ayudado a identificar en qué periodo se origina la contaminación riesgosa con los elementos potencialmente tóxicos.

2.2 VARIABLES

2.2.1 Dependientes

Oxidación de los residuos mineros mediante lixiviación en columnas.

2.2.2 Independientes

Medición de pH, conductividad, ORP).

Análisis elemental por Espectrometría de emisión atómica de plasma por microondas (MP-AES).

Movilidad de metales por extracción secuencial BCR.

2.3 LOCALIZACIÓN

El área de estudio está localizada en dos puntos distintos, la primera se ubica en la Provincia de Paucartambo, centro poblado de Kallacancha. La segunda, está ubicada en la provincia de Quispicanchi, distrito de Ocongate y Carhuayo, ambos ubicados en la zona sur de la Región del Cusco (Fig. 2.1.). La identificación de las áreas mencionadas se ha hecho según los datos mineros, ya que en los últimos años en la región Cusco se ha dado el incremento de las actividades mineras, tanto formal e informal de extracción de minerales de valor económico. Este tipo de actividades en la mayor parte de la región no está controlado por las leyes medio ambientales, ya que el acceso a estas zonas es complejo; por lo que se ha hecho coordinaciones con las personas relacionadas a las minerías mencionadas y con los pobladores de la zona.



Fig. 2. 1. Ubicación de geográfica de los puntos de muestreo de los residuos mineros.

Paucartambo, es una de las provincias de la Región Cusco, tiene a su capital a la ciudad con el mismo nombre y está a una altura de 3017 m.s.n.m., ubicada al sur este de la cordillera de los Andes peruanos. La provincia está a una distancia de 105.7 km de la ciudad de Cusco, cuenta con una población de 47313 habitantes; en la zona de muestreo existe aproximadamente 15 asentos mineros (con 8 a 10 trabajadores). La zona indicada tiene las siguientes coordenadas UTM:

- Zona 19 L
- Hemisferio sur

Coordenadas

- UTMX (Este): 765041.3

- UTM Y (Norte): 8513288.7

Quispicanchi, también es una de las provincias de la Región Cusco que se encuentra a una altura 3 150 m.s.n.m., con una población de 82 484 habitantes y a una distancia 75.4 km de la ciudad del Cusco. La zona de muestreo está ubicada entre la frontera del distrito de Ocongate y la de comunidad Ccarhuayo, donde existen aproximadamente 10 puntos de extracción de mineral (Au); en cada punto trabajan un promedio de 5 a 7 trabajadores y las coordenadas de la zona es la siguiente:

- Zona 19 L
- Hemisferio Sur

Coordenadas

- UTM X (Este): 244731.6
- UTM Y (Norte): 8501608.4

Las zonas de donde se ha recolectado las muestras de residuos mineros, tienen bastante restricción, ya que los propietarios y los trabajadores se muestran a la defensiva; con personas desconocidas que logran acceder al área donde realizan sus actividades. La razón por lo que el acceso a estas zonas es difícil y también las áreas de los puntos de extracción de minerales son riesgosas para transitar.

2.4 MATERIALES, EQUIPOS Y REACTIVOS

2.4.1 Materiales

- Vasos precipitados.
- Porta muestras.
- Tubos tipo falcón.

- Fiolas.
- Matraces Erlenmeyer.
- Pipetas.
- Micropipetas.

2.4.2 Equipos

- Espectrómetro MP-AES Agilent 4210.
- Multiparámetro de pH/ ORP marca HANNA, modelo HI 9126.
- Conductímetro marca HANNA, modelo HI9835.
- Colorímetro marca HACH, modelo DR900.
- Balanza analítica marca AND, modelo DR-200.
- Agitador Orbital.
- Centrífuga marca Thermo Bio, modelo TD4A.
- Mortero de ágata marca Retsh, modelo RM200.
- Destilador Direct-Q.

2.4.3 Reactivos

- Estándar multi elemental.
- Estándar de hierro.
- Material de referencia GBM914-8.
- Ácido nítrico[®].
- Ácido clorhídrico[®].
- 1,10-fenantrolina.
- Solución patrón de (Fe, Cu, As, pb, Zn, Sb).
- Ácido acético marca Reagents.

- Cloruro de hidroxilamina.
- Peróxido de hidrógeno.
- Acetato de amonio.

2.5 MUESTREO DE RESIDUOS MINEROS

El muestreo se ha realizado de forma aleatoria de los depósitos cercanos a las áreas de extracción de minerales, con difícil acceso a las zonas en donde éstas se encuentran. Se ha colectado aproximadamente 3 kg en bolsas de polietileno cerradas herméticamente, para preservar sus propiedades fisicoquímicas. Las bolsas con muestras se han rotulado con sus datos de procedencia y fecha de recolección.

Una vez finalizado el proceso de muestreo, se ha procedido con el transporte de las muestras al laboratorio de Mineralogía LQ-305 de la Escuela Profesional de Química, posteriormente se ha procedido con el tratamiento y su correspondiente almacenamiento, en un lugar seco sin interferencias para evitar la alteración de las propiedades fisicoquímicas.

El almacenamiento de estas muestras se ha hecho con previo tratamiento, secado a temperatura ambiente durante una semana, se ha retirado pequeñas cantidades de materia orgánica y se ha desintegrado residuos de tamaños grandes, ya que esto nos ha permitido homogenizar las muestras. Estas muestras se han utilizado para las pruebas preliminares y para el proceso de lixiviación.

2.6 MONTAJE DE COLUMNAS DE LIXIVIACIÓN

El montaje de las columnas de lixiviación se ha iniciado con la indagación de antecedentes bibliográficas internacionales y nacionales, el cual nos ha permitido acceder a distintos datos relacionados de columnas de lixiviación con aplicaciones a diferentes

extracciones de minerales. En base de estas informaciones se hizo el boceto de las 6 columnas de lixiviación como se muestra en la figura 2.2.

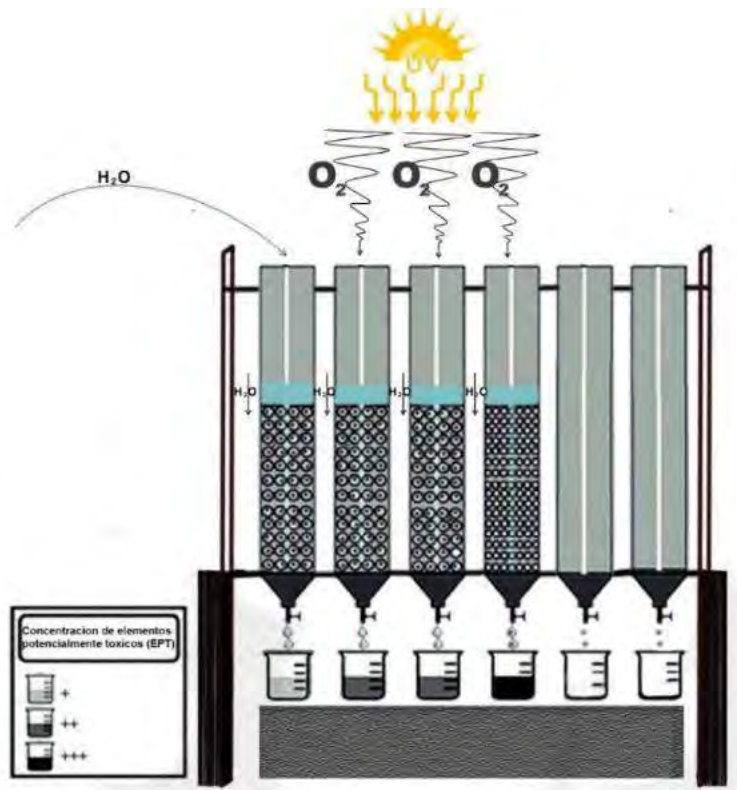


Fig. 2. 2. Boceto de montaje de las columnas de lixiviación.

La construcción de las columnas de lixiviación se ha comenzado analizando el diagrama de la figura 2.2 ya que dicho diagrama ha sido la guía principal para el diseño, como herramienta se han utilizado los softwares: CorelDRAW, Adobe Photoshop y Adobe Illustrator, con la finalidad de aprovechar las funciones que ofrecen dichos programas. La primera de ellas ha sido útil para insertar las medidas en cada parte de las columnas, el segundo programa para las modificar imágenes y la última como herramienta auxiliar, ya que los dos primeros programas podían fallar durante el diseño.

Las 12 columnas construidas han pasado por varias pruebas: flujo de agua, resistencia al peso de las muestras y resistencia a las sustancias corrosivas. La primera prueba de flujo

de agua se ha hecho durante 5 días, la segunda por 15 días, la tercera por 30 días y la última por dos meses. Estas pruebas ayudaron a identificar columnas con fallas en su estructura, y el buen flujo de agua en la parte inferior de donde se recolectó las muestras lixiviadas.

Para las pruebas con muestras de residuos y agua, se ha colocado de 3 capas de algodón intercalado con 2 capas de papel filtro para después añadir 500 g de muestra de residuo minero y 100 mL de agua destilada. Este proceso se ha llevado a cabo cuidando las formas circulares de los filtros, adición de residuos mineros y agua destilada (por partes); verificando el flujo de agua y el tiempo que transcurre por medio de los residuos.

La prueba de resistencia a sustancias corrosivas se ha hecho con ácido a diferentes concentraciones, añadiendo sobre los tubos de lixiviación y en su plataforma. Después de estas pruebas se ha dejado en reposo durante una semana, posteriormente iniciar con las pruebas de flujo de agua para asegurar la estabilidad de retención de agua.

2.7 PRUEBAS PRELIMINARES DEL PROCESO DE LIXIVIACIÓN

Las pruebas preliminares se han hecho con la finalidad de seleccionar muestras de residuos mineros con propiedades fisicoquímicas, capaces de generar lixiviados con bajos valores de pH. Este proceso se ha iniciado con el acondicionamiento de las columnas de lixiviación en un lugar estable sin movimiento, con circulación del aire libre y con la entrada de rayos del sol directamente hacia las columnas; para que la simulación sea semejante a la climatología de la zona de estudio.

Esta prueba se ha iniciado con el pesaje de las muestras de residuos mineros, con sus correspondientes etiquetas, acondicionamiento de las columnas y la adición de 500 g de muestra a cada columna. Previamente pesadas, para finalmente agregar agua ultrapura proveniente de un sistema destilador Direct-Q. Al momento de añadir el agua ultrapura se ha

empezado a controlar el tiempo del flujo del agua destilada, por medio del residuo desde la parte superior a parte inferior de las columnas, con la finalidad de identificar muestras con mayor flujo de agua y adecuado para el proceso de lixiviación.

Posterior a ello se hizo la medición del pH y conductividad en los lixiviados. Uno de los parámetros importantes ha sido el pH, con estos datos ha permitido seleccionar las muestras con propiedades capaces de generar drenaje ácido de mina (AMD) para la simulación de lixiviación y el estudio de oxidación de residuos mineros. En la tabla 2.1 se observa que las muestras M1 y M2 tienen valores de pH básico, lo cual da indicio de que estas muestras no presentaban propiedades fisicoquímicas capaces de generar AMD. Las muestras M3, M4, M9 y M10 si son capaces de generar lixiviados con bajos valores de pH < a 3.

También se ha hecho la medición de conductividad en cada una de las muestras obtenidas a partir de las pruebas preliminares, estos datos adicionales son para relacionar con los datos obtenidos de pH, lo cual es muy importante en este tipo de estudio; ya que estos dos parámetros están estrictamente ligados en el proceso de lixiviación, los datos son inversamente proporcional, lo cual depende de la composición química del lixiviado.

Tabla 2. 1. Resultados de pH obtenidos del proceso de lixiviación preliminar.

Datos de pH de las pruebas preliminares de lixiviación											
M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	M10	M11	M12
7.3	8.02	2.58	2.01	6.05	6.19	4.23	4.03	2.52	2.38	7.2	7.12
8.19	7.55	2.64	2.15	6.49	7.39	4.54	4.52	2.62	2.55	6.38	7.11
7.6	7.57	2.64	2.29	6.83	7.16	5.34	4.79	3.14	3	6.98	7.47
7.88	6.7	2.81	2.48	6.85	6.8	5.45	5.17	3.12	3.01	6.93	7.28
7.31	6.96	2.83	1.92	6.3	5.74	4.88	4.54	2.65	2.44	7.51	7.25
6.8	7.49	2.86	2.14	6.41	7.12	4.84	4.57	2.75	2.63	7.57	7.79
7.68	7.5	2.77	2.34	6.72	7.58	5.44	5.05	2.9	2.87	7.41	8
7.41	7.73	2.75	2.47	7.08	7.6	5.11	4.6	2.96	2.87	8.34	8.13
7.6	7.77	2.93	2.6	6.66	7.65	6.1	4.9	3.06	3.02	8.54	8.34
6.76	7.42	2.87	2.66	6.73	7.44	5.41	5.06	3.15	3.06	8.46	8.78
7.92	7.86	2.96	2.68	7.64	7.71	5.14	4.98	3.25	3.11	-	8.49
8.63	8.36	2.88	2.7	7.71	7.95	5.39	5.11	3.2	3.14	-	-
8.78	8.53	2.91	2.73	7.74	8.09	5.82	5.71	3.27	3.17	-	-
7.5	7.43	2.91	2.63	7.08	7.15	6.39	5.64	3.43	3.24	6.68	7.79
7.98	7.67	2.94	2.6	7.51	7.53	6.77	5.7	3.53	3.41	7.65	7.68
7.92	7.79	2.94	2.64	7.6	7.63	6.57	6.05	3.61	3.5	7.69	7.64
8.03	7.66	3.03	2.69	7.62	7.84	6.37	6.79	3.67	3.89	7.57	7.92
8.11	7.99	3.22	2.73	7.69	8.02	7.34	6.1	3.79	4.06	7.66	7.96
7.56	8.06	3.31	2.77	7.34	8.05	6.92	7.06	4.54	3.9	7.58	7.98
7.21	7.66	3.28	2.85	6.68	8.09	6.94	6.77	3.92	4.04	6.77	7.06

2.8 SIMULACIÓN DEL PROCESO DE LIXIVIACIÓN

Este proceso se ha ejecutado verificando el ambiente de trabajo, lugar donde se ha hecho la instalación de las columnas de lixiviación, área exacta en donde se hizo la colección de las muestras y la elección de la mesa de trabajo.

2.8.1 Procedimiento

La simulación se ha iniciado con la selección de las columnas, verificación de columnas en buenas condiciones, pesaje de las muestras de 500 g para cada una de las 4 columnas y adición de agua ultra pura 100 mL. Los pasos similares en las pruebas preliminares, controlando y registrando el tiempo de flujo del agua, hasta que llegue a la base de las columnas y luego se recolectó los lixivados en porta muestras de 50 mL.

Los lixivados de las columnas C3 y C4 se ha recolectado 25 mL aproximadamente, y de las columnas C9 y C10 50 mL, cantidad adecuado para las mediciones; una vez recolectadas a las muestras se realizó la medición de los parámetros fisicoquímicos (pH, temperatura,

conductividad y ORP). El proceso de recolección de muestras se ha hecho durante 12 meses, tiempo que se ha simulado el proceso de lixiviación de los periodos secos y lluviosos.

2.8.2 Análisis de parámetros fisicoquímicos

Para este tipo de análisis, se hizo la recolección de las muestras de lixiviados según al orden de los periodos secos y lluviosos; muestras que se han conservado a < 10 °C de temperatura. A los lixiviados se ha sometido a la medición de los parámetros fisicoquímicos con equipos de potenciómetro HANNA HI9126 y conductímetro HANNA HI9835.

Los datos obtenidos a partir de los parámetros fisicoquímicos se han usado para generar gráficas y diferenciar la variación de los valores de pH, conductividad y potencial redox en cada uno de los periodos.

2.8.3 Análisis de elementos en espectrometría de emisión atómica de plasma de microondas (MP-AES)

Los análisis de los elementos potencialmente tóxicos se han hecho con el equipo de MP-AES de la figura 2.3, en el Laboratorio de Mineralogía.



Fig. 2. 3. MP-AES 4210 Agilent Technologies.

Para ejecutar el análisis elemental se ha utilizado reactivos controlados y no controlados, estándares de diferentes concentraciones, materiales y equipos.

2.8.4 Preparación de muestras

La preparación de las muestras se empezó con la filtración de 10 mL de lixiviados en tubos ensayo a partir de las muestras recolectadas, dichas muestras filtradas se han etiquetado según las codificaciones que llevaban anteriormente.

Los lixiviados de los periodos secos han presentado coloración rojo intenso debido a altas concentraciones de Fe, lo cual ha hecho que realicemos las diluciones; ya que estas coloraciones o altas concentraciones de Fe interfería al momento aspirar dichas muestras en el equipo de MP-AES.

Con muestras, estándares y material de referencia preparada, se inició el análisis de los elementos potencialmente tóxicos, obteniéndose datos que se ha exportado del ordenador y algunos datos con errores se descartó, y se ha ordenado según la secuencia de las muestras recolectadas a partir de las columnas de lixiviación. Estos datos han sido procesados en

Grapher para generar gráficas, de cual se ha interpretado la reducción de los elementos en el proceso lixiviación.

2.8.5 Extracción secuencial BCR

Para la extracción secuencial se ha ejecutado 4 etapas:

- Intercambiable (extractante ácido acético).
- Reducible (extractante hidroxilamina).
- Oxidable (oxidante peróxido de hidrógeno, extractante acetato de amonio).
- Extracción de metales ligados a estructuras de fases amorfas (previa digestión se extrae con agua regia)

En cada etapa se ha utilizado diferentes materiales, reactivos y equipos, además se ha diseñado y construido un agitador orbital a partir de materiales reciclados, necesario para ejecutar esta metodología.

2.8.5.1 Parte experimental extracción secuencial BCR

La parte experimental se ha iniciado con los cálculos según la metodología de la extracción secuencial BCR.

- Primera etapa

Se ha pesado 1 gramo de muestra en un tubo falcón de 50 mL, luego se añadió 40 mL de ácido acético 0.11 M; haciendo uso del agitador orbital se agitó a temperatura ambiente a 12 rpm por 16 horas. Posterior a ello se centrifugó a 3.000 rpm por 10 minutos. De las 2 fases obtenidas (líquida y sólida), la fase líquida se ha conservado en tubos falcón para su posterior análisis. Por último, se lavó el residuo sólido con 40 ml de agua ultrapura, se ha vuelto a

agitar a 12 rpm por 15 minutos y centrifugar a 3.000 rpm por 10 minutos, la fase líquida se ha descartado.

- **Segunda etapa**

En esta etapa, al precipitado de la etapa 1 se ha agregado 40 mL de solución de cloruro de hidroxilamina 0,5 M. Posteriormente el pH se ha regulado a pH 2 aproximadamente con ácido nítrico concentrado para estabilizar la solución. Seguido se agitó a 12 rpm por 16 horas en el agitador orbital a temperatura ambiente. Luego se centrifugó a 3.000 rpm por 10 minutos, del cual se ha obtenido 2 fases: líquida y sólida, la fase líquida se conservó en tubos falcón para su posterior análisis con el MP-AES. El residuo sólido se ha lavado con 40 mL de agua ultrapura, agitando a 12 rpm en el agitador orbital durante 15 minutos y se ha centrifugado nuevamente a 3.000 rpm por 10 minutos, luego se ha descartado la fase líquida.

- **Tercera etapa**

Al precipitado de la etapa 2 se añadió gota a gota 10 mL de peróxido de hidrogeno 30% cuidando las reacciones generadas. Seguido se ha digestado hasta el secado en un baño de agua a 89 °C con agitación manual en el tubo falcón; este paso se ha repetido agregando 10 mL de peróxido de hidrógeno, con la digestión en un baño de agua verificando las burbujas de reacción, después se dejó evaporar hasta sequedad. Finalmente, se ha agregado 50 mL de acetato de amonio 1 M, posterior a ello se ha regulado el pH de la solución ácido nítrico concentrado para estabilizar la mezcla a pH 2. Seguido se ha agitado a 12 rpm por 16 horas en el agitador orbital, luego se ha centrifugado a 3.000 rpm por 10 minutos. En la parte final se ha obtenido 2 fases (líquida y sólida), se ha conservado la fase líquida en tubos falcón para su posterior análisis.

- **Cuarta etapa**

Al precipitado final de la etapa 3 se añadió 10 mL agua regia (1 HNO₃ y 3 HCl) con reacción de 10 a 15 minutos, después se ha evaporado a sequedad en un baño de agua a 89°C, seguido se agregó 40 mL de agua ultrapura. Posterior a ello se ha centrifugado a 3.000 rpm por 10 minutos y luego se almacenó la parte líquida para analizar en el equipo de MP-AES.

2.8.5.2 Digestión de residuos mineros antes y después del proceso de lixiviación

Se tomó dos grupos de muestras, la primera, muestras de residuos mineros antes del proceso de lixiviación y la segunda, muestras de residuos mineros después del proceso de lixiviación. La digestión se hizo con la finalidad de corroborar la variación de concentración de elementos presentes en los residuos mineros durante la simulación de lixiviación. Para iniciar con la digestión primero se ha pesado 1 gramo de muestra de residuos mineros en tubos falcón.

Seguido, se agregó 10 mL de agua regia a cada uno de los tubos y se ha dejado durante 20 minutos con el propósito de disolver los elementos, se pudo observar las coloraciones de cada una de las muestras al reaccionar con agua regia. Después se colocó en baño maría a 89°C durante 3 horas con la finalidad de evaporar a sequedad.

Después de evaporar, se dejó enfriar, luego se ha añadido 50 mL de agua ultrapura, posteriormente se centrifugó por 10 minutos a 3000 rpm, se desechó el sobrenadante, la fase líquida se filtró y se conservó. Después, la fase líquida se ha llevado para el análisis en el equipo de MP-AES y la parte sólida se conservó en el mismo tubo falcón como contramuestra.

CAPITULO III

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 PARÁMETROS FISICOQUÍMICOS

Las figuras 3.1, 3.2, 3.3 son representaciones gráficas de la evolución de los parámetros de pH, Conductividad y REDOX, en función del tiempo total (365 días) habiendo iniciado en abril de 2019, en el que se colectaron muestras de lixiviados, simulando las temporadas secas y lluviosas.

De manera general, la gráfica 3.1 muestra la variación del pH en función del tiempo. De esta distribución se puede afirmar que, los valores de pH son más altos en periodos húmedos y, durante periodos el pH ha descendido hasta valores de la unidad. Es decir que, en periodos lluvioso, la cinética de oxidación es menor a la del periodo seco.

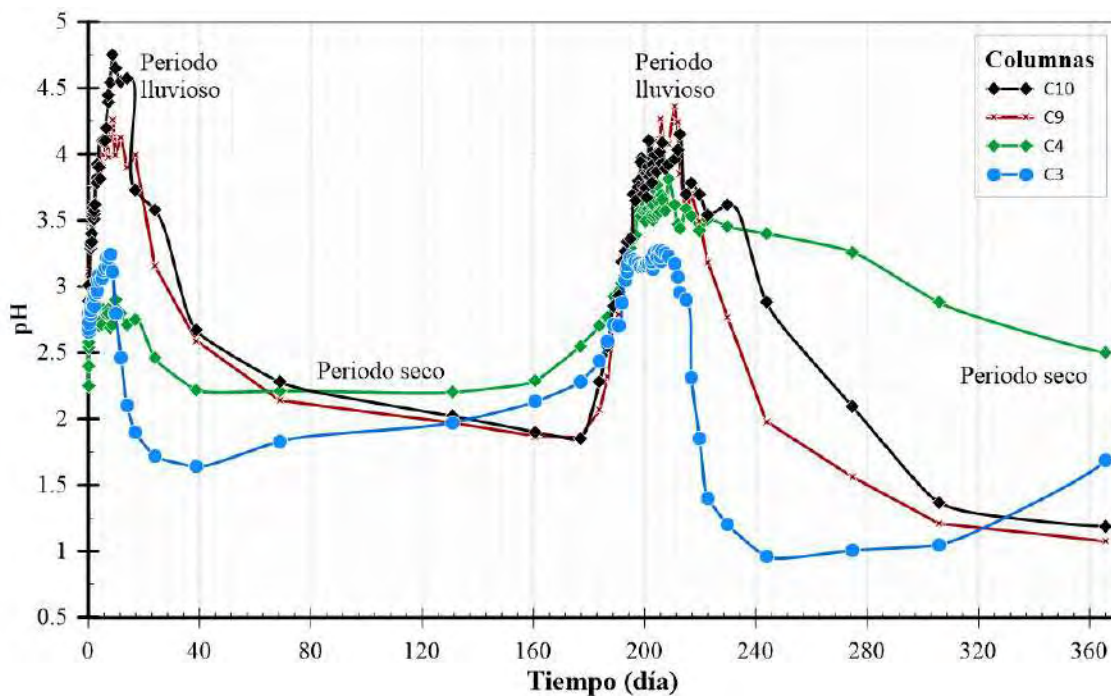


Fig. 3. 1. Evolución de los valores de pH durante los periodos secas y lluviosos.

Aunque las diferentes muestras presentan la misma relación de ascenso o descenso del pH, se puede observar que cada muestra reporta valores de pH diferentes, lo cual nos da

información cualitativa de la composición de las muestras. Es decir, cada muestra presenta diferente composición química que forman distintos minerales. Se puede observar también, que las muestras de las columnas C9 y C10, presentan mayor similitud, esto ha de deberse a la procedencia de las muestras, ya que ambas se colectaron en la provincia de Quispicanchi, además también se puede suponer que se aplicó el mismo tipo de extracción en las zonas de procedencia.

La figura 3.2 representa los datos de conductividad, en esta figura se puede observar que inicialmente la conductividad era prácticamente nula, esto debido a que no ha transcurrido tiempo significativo de exposición a las condiciones oxidantes. En los días posteriores, se observa un crecimiento exponencial de los valores de conductividad especialmente de los lixiviados de las columnas C4 y C3. Este fenómeno también está relacionado con la composición química de las muestras. Brevemente, se puede suponer que las muestras C4 y C3 contienen minerales con mayor cantidad de cationes; también, se puede afirmar que en estas muestras hay mayor proporción de pirita, que este es el responsable de generar los drenajes ácidos. En tanto, a mayor concentración de pirita y condiciones oxidantes; mayor cinética de oxidación, por lo tanto, menor acidez y mayor disolución de elementos tóxicos.

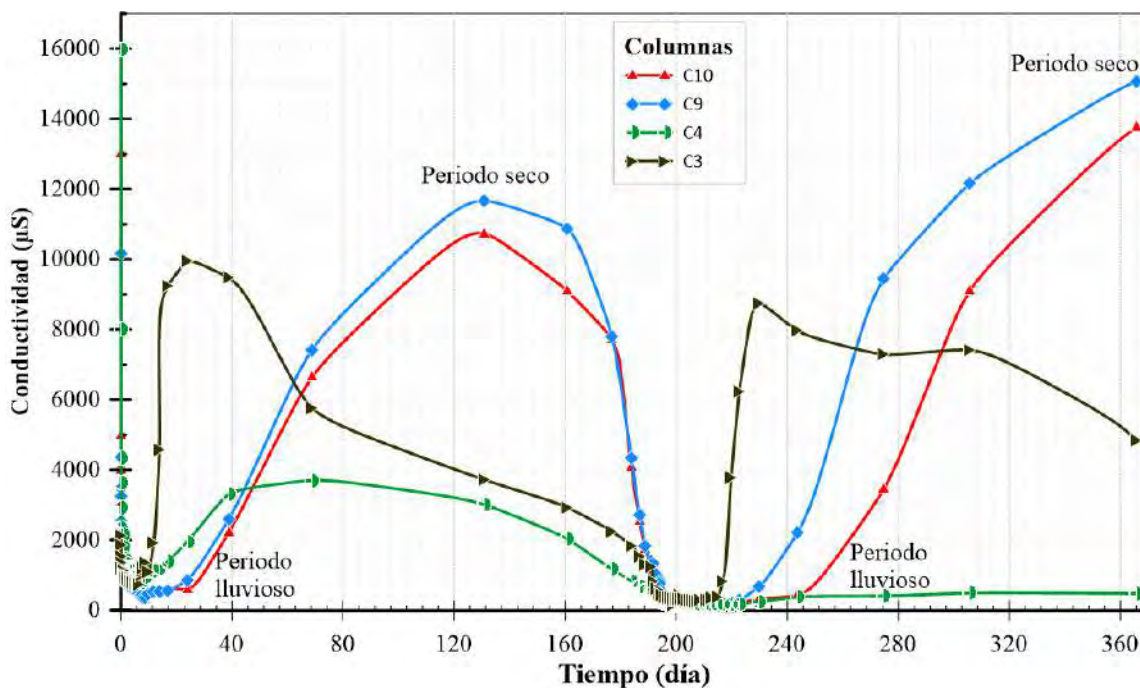


Fig. 3. 2. Evolución de los valores de conductividad (μS) durante los periodos húmedos y secos.

Los datos de potencial redox están representados en la figura 3.3, Valores altos de ORP dan cuenta de reacciones exotérmicas con desprendimiento de energías. Una vez más, se atribuye este comportamiento a la pirita, mineral que principia la oxidación como se indica en la Ec. 1 y Ec. 2. Los valores de ORP disminuyen en periodos húmedos, debido a la poca disposición de agua, oxidante fundamental (junto al oxígeno del aire).

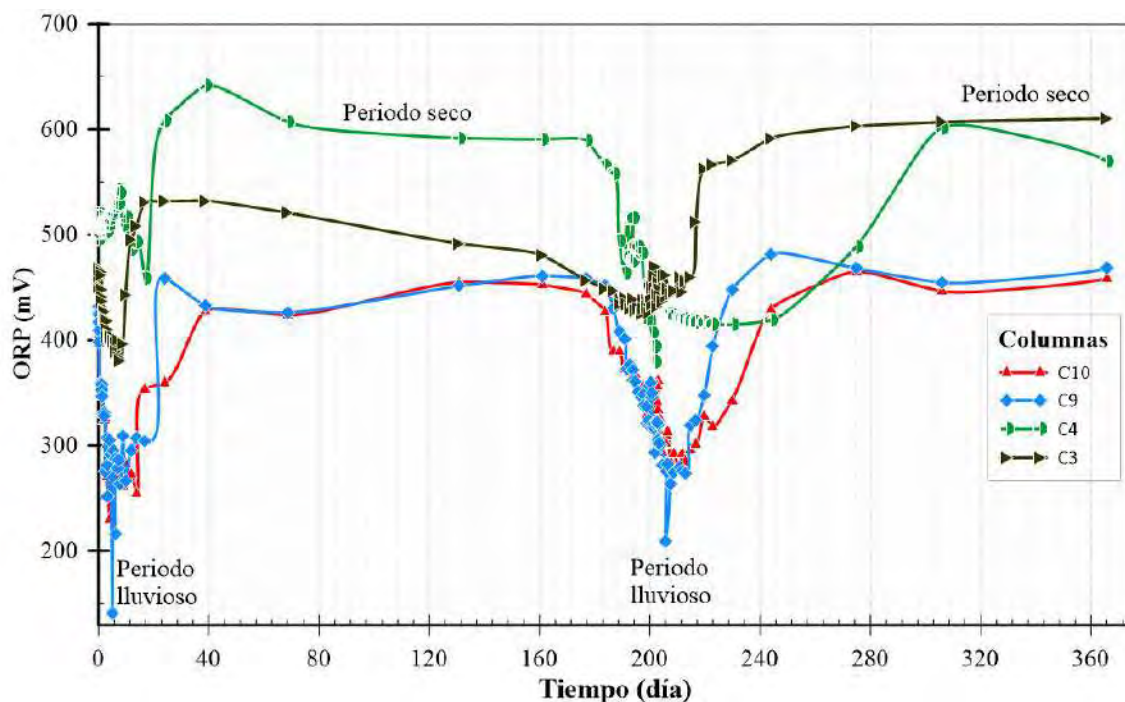


Fig. 3. 3. Evolución de los valores de potencial redox (mV) durante los periodos húmedos y secos.

3.2 ANÁLISIS ELEMENTAL

El análisis multi elemental se ha realizado en las muestras de lixiviados colectados, en las soluciones producto de la extracción secuencial BCR y, en las muestras sólidas (previamente digeridas) antes y después del proceso de lixiviación.

3.3 LIXIVIADOS

La figura 3.4 representa las concentraciones de los metales presentes en los lixiviados. Un total de 8 elementos: Al, Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, Na y Zn, en esta figura se muestra las concentraciones de los metales presentes en los lixiviados a excepción de Fe, ya que este elemento se encuentra presente en concentraciones muy altas, los datos obtenidos de este elemento se han graficado por separado (ver figura 3.5).

Uno de los elementos responsables de generar los lixiviados, por lo que se ha hecho el análisis por separado, para evitar la interferencia en la lectura de análisis de los demás

elementos. Se puede observar la presencia de este elemento en mayor concentración en la muestra M10, que pertenece a la columna C10 proveniente de la provincia de Quispicanchi.

En la figura 3.5 las altas contracciones del Fe se pueden observar en los periodos secos, en cambio en los periodos lluviosos se han encontrado concentraciones muy bajas de 5 a 10 mg/L. Las concentraciones altas de Fe son capaces de generar volúmenes grandes de lixiviados con bajos valores de pH y que a la vez disolver elementos potencialmente tóxicos.

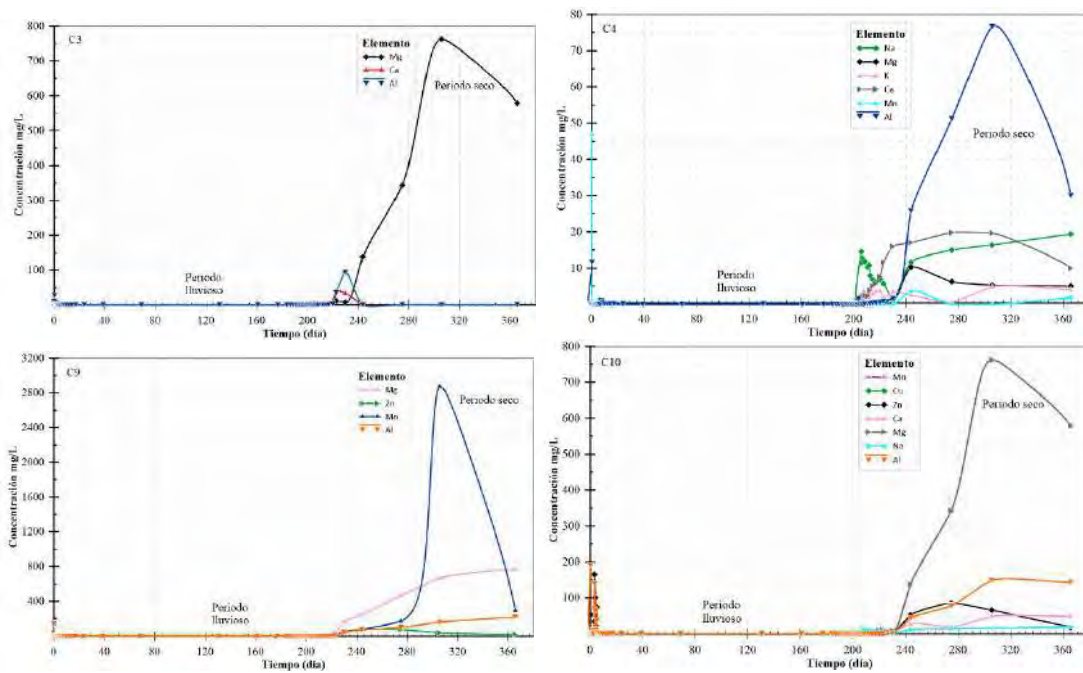


Fig. 3. 4. Elementos en los lixiviados provenientes de la columna C3, C4, C9 y C10.

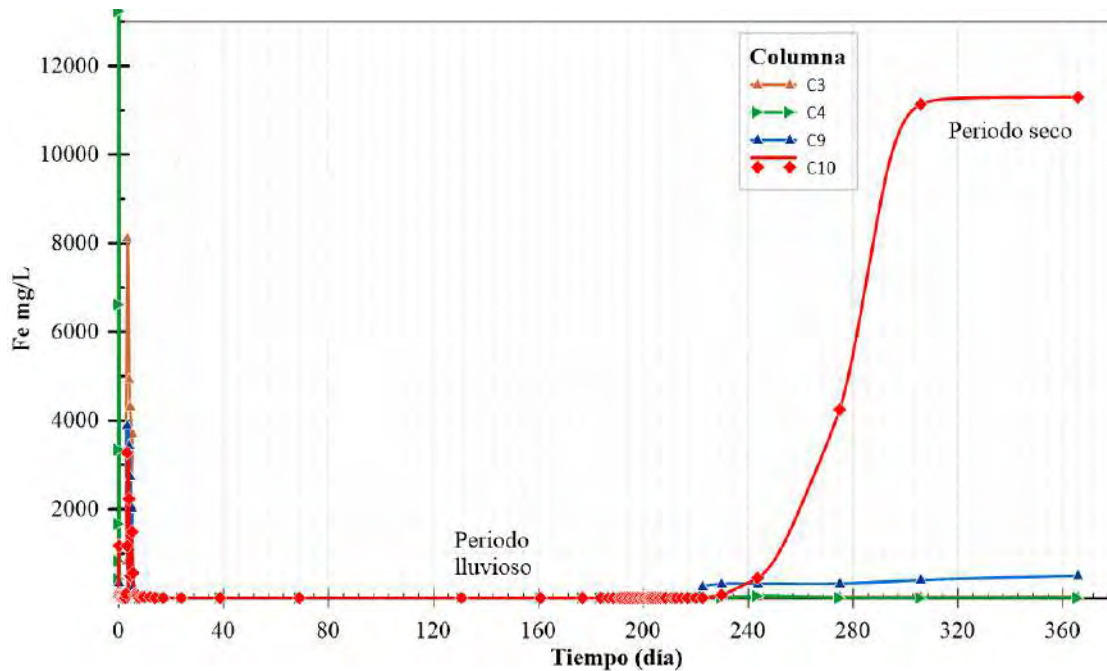


Fig. 3. 5. Grafica de análisis del elemento hierro.

3.4 RESULTADOS DE LA CINÉTICA DE OXIDACIÓN

Para realizar los cálculos de velocidad de la reacción de hierro durante su oxidación, se ha tomado los datos de concentraciones de hierro obtenidas en el análisis por MP-AES en las muestras que pertenecen a las columnas C3, C4, C9 y C10. El intervalo de tiempo ha sido considerado, tiempo que ha durado el periodo lluvioso y sequía; los siguientes cálculos son:

$$\text{C3 en periodo lluvioso } V_R = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[Fe^{2+}]}{\Delta t} = -\frac{[C_2 - C_1]}{t_2 - t_1} = -\frac{12.95 - 1.35}{229.7 - 68.8194} = -0.072103 \text{ ppm/h}$$

$$\text{C3 en periodo seco } V_R = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[Fe^{2+}]}{\Delta t} = \frac{[C_2 - C_1]}{t_2 - t_1} = \frac{20 - 5.95}{365.7 - 229.7} = -0.1033 \text{ ppm/h}$$

$$\text{C4 en periodo lluvioso } V_R = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[Fe^{2+}]}{\Delta t} = \frac{[C_2 - C_1]}{t_2 - t_1} = \frac{6.83 - 1.81}{243.7 - 7.8194} = -0.02128 \text{ ppm/h}$$

$$\text{C4 en periodo seco } V_R = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[Fe^{2+}]}{\Delta t} = \frac{[C_2 - C_1]}{t_2 - t_1} = \frac{38.11 - 6.83}{365.7 - 243.7} = -0.2563 \text{ ppm/h}$$

$$\text{C9 en periodo lluvioso } V_R = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[Fe^{2+}]}{\Delta t} = \frac{[C_2 - C_1]}{t_2 - t_1} = \frac{7.97 - 3.16}{219.7 - 23.8194} = -0.02455 \text{ ppm/h}$$

$$\text{C9 en periodo seco } V_R = -\frac{1 \Delta[Fe^{2+}]}{a \Delta t} = \frac{[C_2 - C_1]}{t_2 - t_1} = \frac{500 - 7.97}{365.7 - 219.7} = -3.37007 \text{ ppm/h}$$

$$\text{C10 en periodo lluvioso } V_R = -\frac{1 \Delta[Fe^{2+}]}{a \Delta t} = \frac{[C_2 - C_1]}{t_2 - t_1} = \frac{69.8 - 8.22}{229.7 - 11.8194} = -0.2826 \text{ ppm/h}$$

$$\text{C10 en periodo seco } V_R = -\frac{1 \Delta[Fe^{2+}]}{a \Delta t} = \frac{[C_2 - C_1]}{t_2 - t_1} = \frac{11295 - 69.8}{365.7 - 229.7} = -82.5382 \text{ ppm/h}$$

La cinética de oxidación determina la velocidad con que se reduce el hierro en cada una de las columnas de lixiviación en los periodos secos y lluviosos. En la columna C9 se ha dado la máxima velocidad de reacción (-3.37007 ppm/h) de reducción de hierro en el periodo seco y en el periodo lluvioso menor velocidad (-0.02455 ppm/h); asimismo en la columna C10 la máxima velocidad de reacción es -82.5382 ppm/h y en el periodo lluvioso es -0.2826 ppm/h .

El signo menos de los datos de la cinética de oxidación se interpreta como la reducción de hierro durante los periodos mencionados, en cada columna las velocidades de reacción son diferentes, debido a la naturaleza mineralógica de cada muestra y la composición química.

3.5 EXTRACCIÓN SECUENCIAL BCR

A partir del proceso de extracción secuencial BCR se obtuvo datos del análisis elemental, usando muestras de residuos mineros antes y después de la lixiviación.

3.5.1 Muestras antes del proceso de lixiviación

Los datos del análisis elemental en las muestras obtenidas a partir de la extracción secuencial BCR se presenta en las siguientes figuras 3.6 y 3.7, donde se puede observar las concentraciones de cada elemento, asimismo las 4 etapas del BCR.

Observando la figura 3.6 (M3) se puede observar la presencia de As, Ca y Al con concentraciones de 1 a 10 mg/L. Elementos que fácilmente se han disuelto en la primera etapa en medio de ácido acético, medio que simula el proceso natural de desplazamiento del agua en contacto con los residuos mineros. En las etapas 2 y 3, en condiciones redox y oxidante se han disuelto los mismos elementos de la primera etapa con concentraciones similares; en la etapa 4 en condiciones extremas, los elementos con mayor concentración (Al con 50 mg/L y As con 53 mg/L).

La muestra M4 presenta la mayor cantidad de elementos (Pb, Mn, Mg, Ca, As y Al), de los cuales en la primera etapa se observa la presencia de Al, As, Ca y Mg con concentraciones de 1 a 7 mg/L. Los elementos en las siguientes etapas, 2 (Ca, As y Pb), 3 (Al y Pb) y 4 (Mg 48 mg/L, As, Al 98 mg/L, Mn y pb). En la siguiente muestra (M9) se tiene Pb, Mn, Mg, Co, Cd, Ca, As y Al. De los cuales algunos elementos están en pequeñas concentraciones en las cuatro etapas, en la última etapa están en mayor concentración As 48 mg/L y Al 35 mg/L figura 3.7. En la M10 se ha encontrado Pb, Mn, Mg, Co, Cd, Ca, As y Al, la mayoría de dichos elementos en las tres etapas están pequeñas concentraciones, a excepción de arsénico 45 mg/L en la etapa 3 y en la última etapa 50 mg/L de As; 27 mg/L de Al.

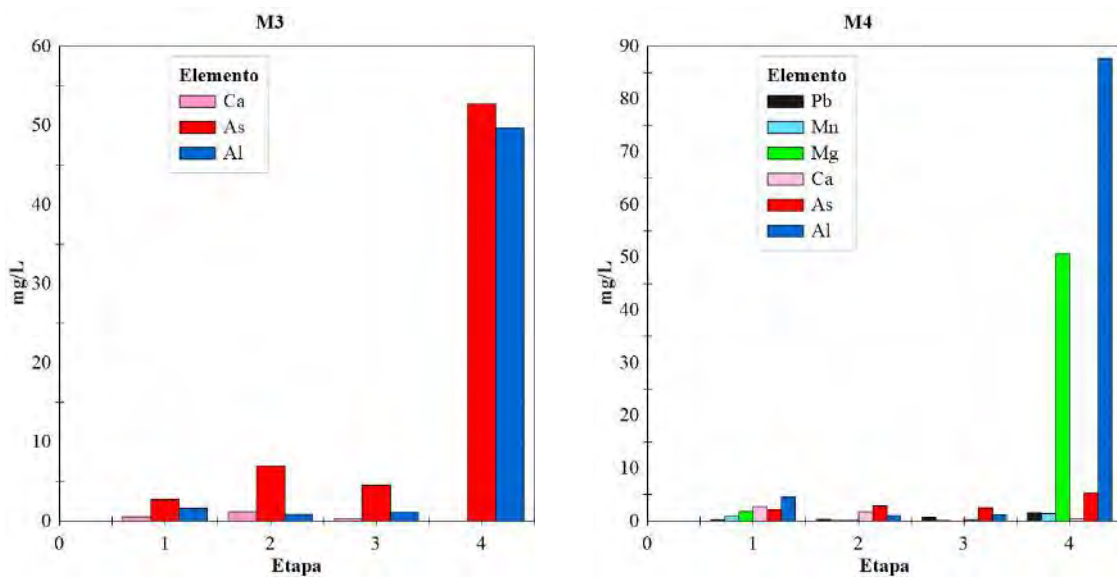


Fig. 3. 6. Elementos en las muestras M3 y M4.

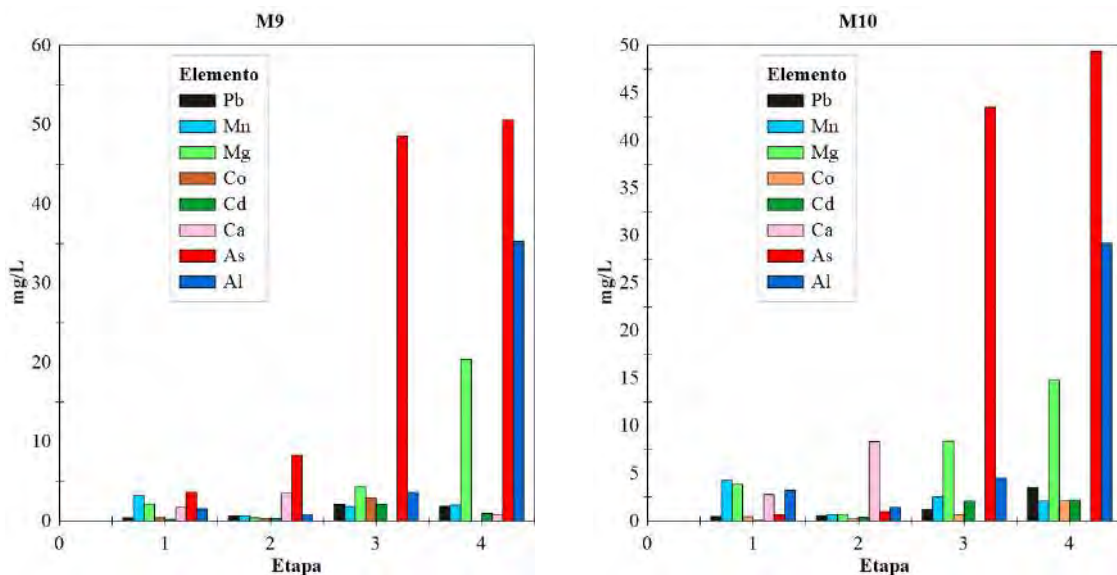


Fig. 3. 7. Elementos en las muestras de M9 y M10.

3.5.2 Muestras después del proceso de lixiviación

Después del proceso de lixiviación, se extrajo 5 gramos de muestras de las columnas de lixiviación con codificación C3, C4, C9 y C10; los cuales pasó por el proceso de extracción secuencial BCR. A partir de la extracción mencionada se ha obtenido muestras líquidas que han sido llevados para el análisis multi elemental al equipo de MP-AES.

Con los datos obtenidos se ha generado gráficos de barras como se muestra en las figuras 3.8 y 3.9 con la finalidad de comparar con los datos anteriores de las muestras M3, M4, M9 y M10. En dichas gráficas se presentan mayor concentración de los elementos mientras que en las muestras de C3, C4, C9 y C10 hubo reducción de concentraciones de dichos elementos.

En la muestra C3 se tiene al Mg, As y Al, de los cuales en menor concentración se obtuvo en las etapas 1, 2, 3 y la última etapa estos elementos están entre 10 a 35 mg/L. La muestra C4 tiene Mg, Ca, As y Al, en pequeñas concentraciones se puede observar al Ca, As y Al, y en la última etapa se observa Mg 40 mg/L y Al 77 mg/L aproximadamente.

En las últimas muestras de la figura 3.9 se observa mayor cantidad de elementos en la C9 y C10 (Pb, Mn, Mg, Cd, Ca, As y Al), la concentración de cada elemento en la primera etapa es la de interés, ya que es la etapa que simula el proceso natural de lixiviación en los botaderos de la minería expuestos a la intemperie. Uno de los elementos presentes en la etapa 1 de la muestra C9 y C10 de la figura 3.9 es el arsénico con concentración de 25 mg/L que es peligro para el medio ambiente.

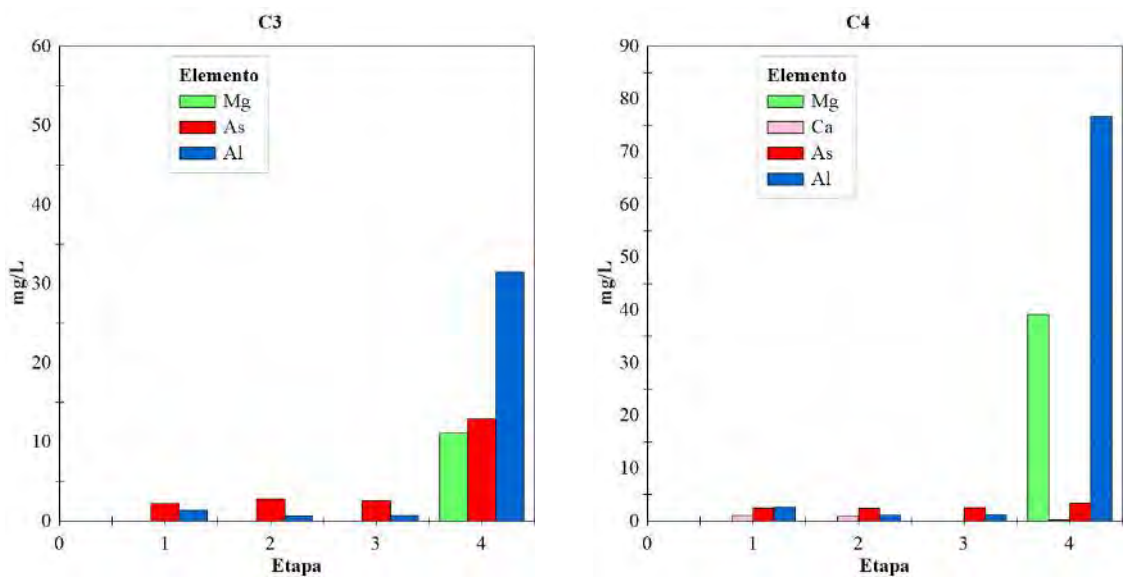


Fig. 3. 8. Elementos en las muestras C3 y C4.

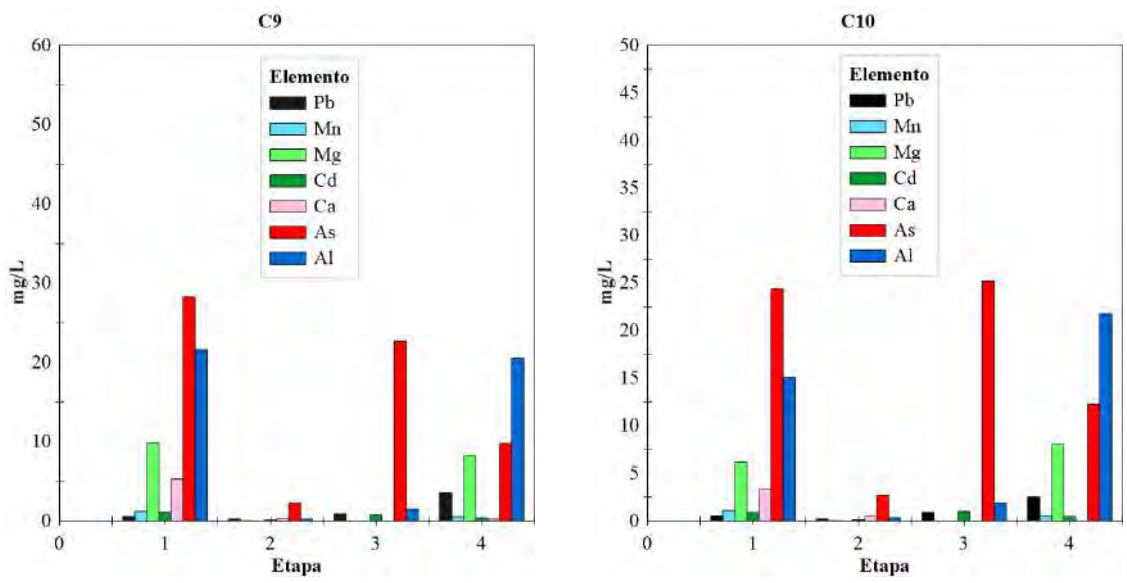


Fig. 3. 9. Elementos en la muestra C9 y C10.

Asimismo, se puede observar en las demás etapas la presencia de los elementos mencionados, los elementos con mayor concentración es el arsénico y el aluminio de 25 a 30 mg/L.

3.5.3 Análisis de hierro

Los datos del análisis de Fe obtenidas del proceso de extracción secuencial BCR se presentan en las figuras 3.10, de los cuales, una de las gráficas pertenece a las muestras (C3, C4, C9, C10) después del proceso de lixiviación.

En las muestras antes del proceso de lixiviación se presenta las concentraciones del Fe frente a las atapas del BCR, donde en las primeras etapas las concentraciones de Fe^{2+} se observa en pequeñas cantidades, mientras que en las atapa 3 y 4 se observa mayor concentración de hierro; en la etapa 4 asciende hasta 19000 mg/L de Fe que pertenece a la muestra M9, y en la muestra M10 con 3000 mg/L de hierro. Seguido, en las muestras después del proceso de lixiviación se observa la presencia de Fe en las etapas 1,3 y 4, en la etapa 4 se tiene mayor concentración de Fe 1100 mg/L de la muestra C10.

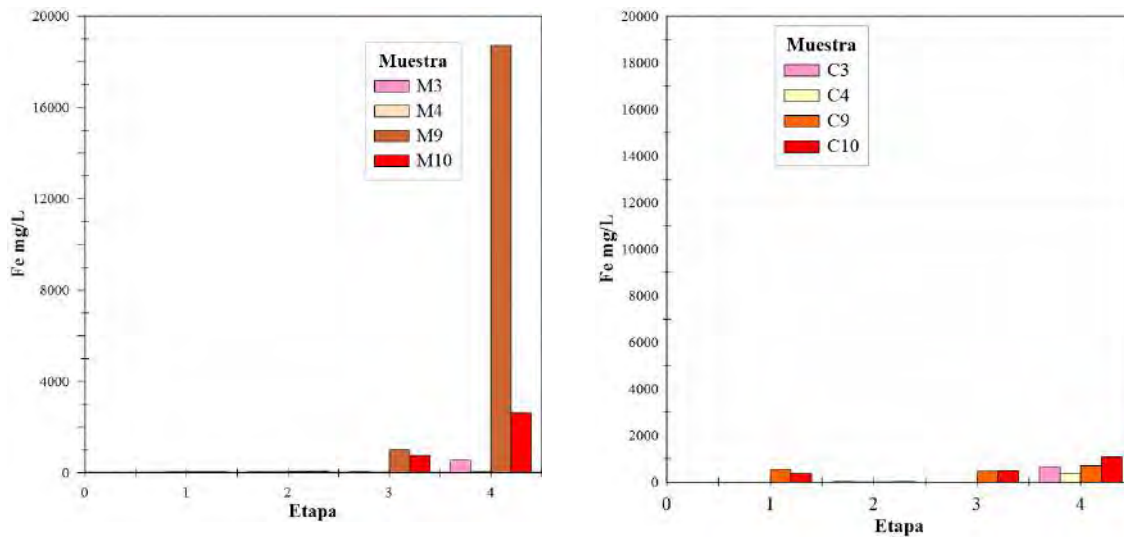


Fig. 3. 10. Hierro en las muestras antes y después del proceso de lixiviación.

Por lo tanto, observando las concentraciones, se puede demostrar que las concentraciones de Fe en las muestras principales han sufrido reducción de hierro en el proceso de lixiviación.

3.6 MUESTRAS DIGESTADAS

3.6.1 Antes y después del proceso de lixiviación

El análisis elemental en las muestras digeridas se ha realizado para corroborar la reducción de hierro y de los elementos potencialmente tóxicos, ya que con los datos de la extracción secuencial se ha demostrado la movilidad y reducción del hierro; y de los elementos mencionados anteriormente.

En las figuras 3.11 y 3.12 se observa la reducción de concentraciones de los elementos presentes en la muestra M3 (Al 96 mg/L y As 64 mg/L) y C3 (Al 75 mg/L y As 45 mg/L), asimismo la muestra M4 (Al 183 mg/L y As 33 mg/L) y C4 (AL 166 mg/L y As 26 mg/L); de la misma forma se ha dado la reducción de los demás elementos.

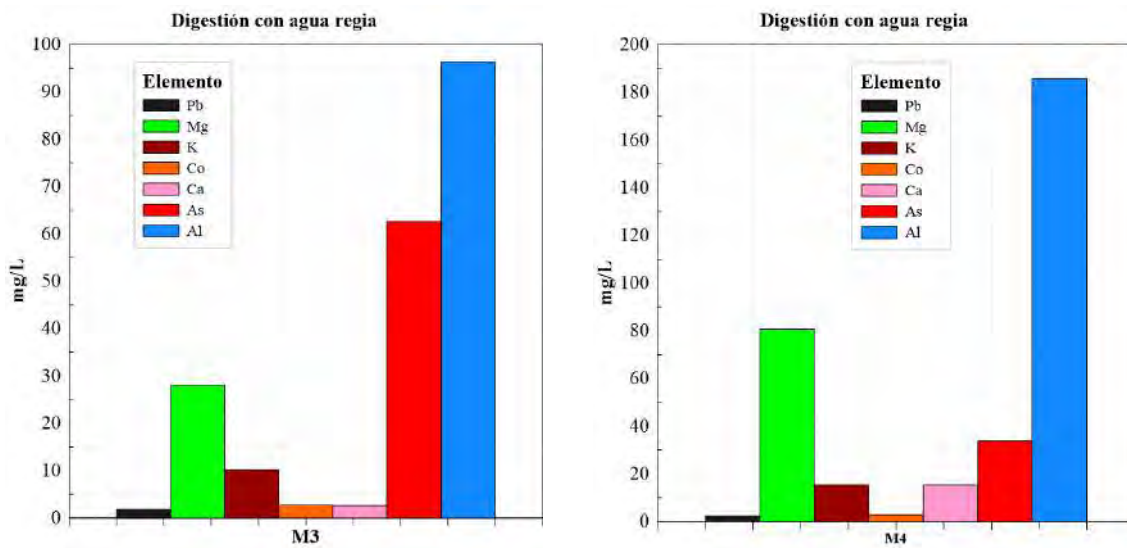


Fig. 3. 11. Análisis elemental en las muestras M3 y M4.

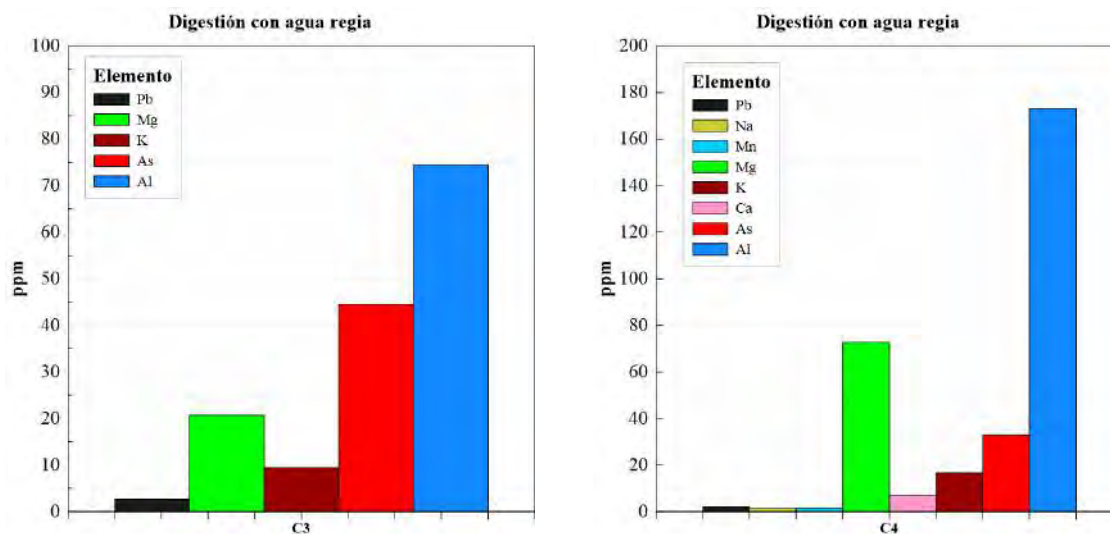


Fig. 3. 12. Análisis elemental en las muestras C3 y C4.

Tomando como referencia las concentraciones de Al y As, la M9 tiene (Al 132 mg/L y As 162 mg/L) y la C9 (Al 114 mg/L y As 62 mg/L); de igual modo la M10 (Al 145 mg/L y As 140 mg/L) y la C10 (Al 100 mg/L y As 69 mg/L), con lo que se demuestra la reducción de los elementos presentes en las muestras digeridas.

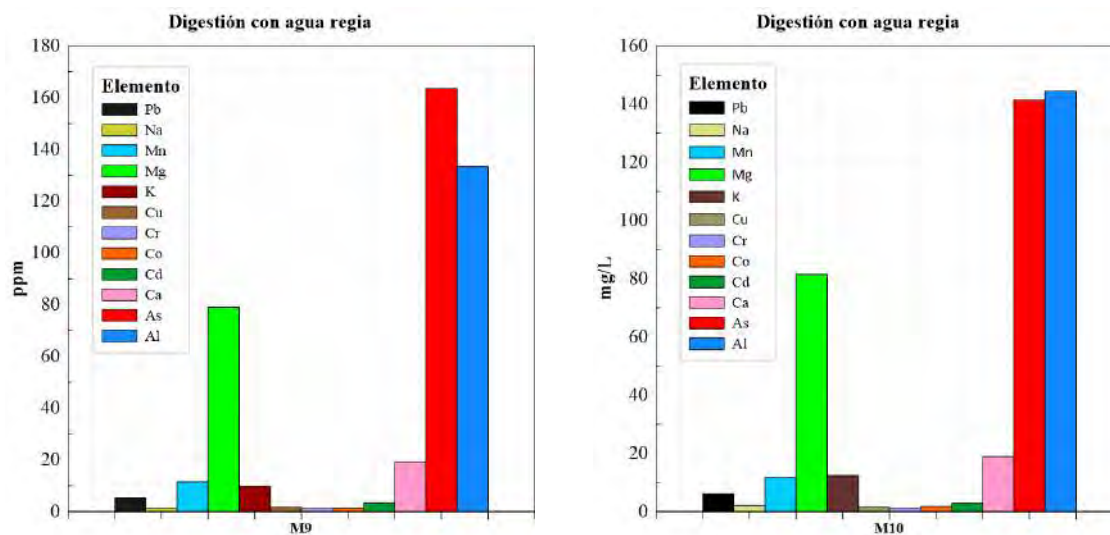


Fig. 3. 13. Análisis elemental en las muestras M9 y M10.

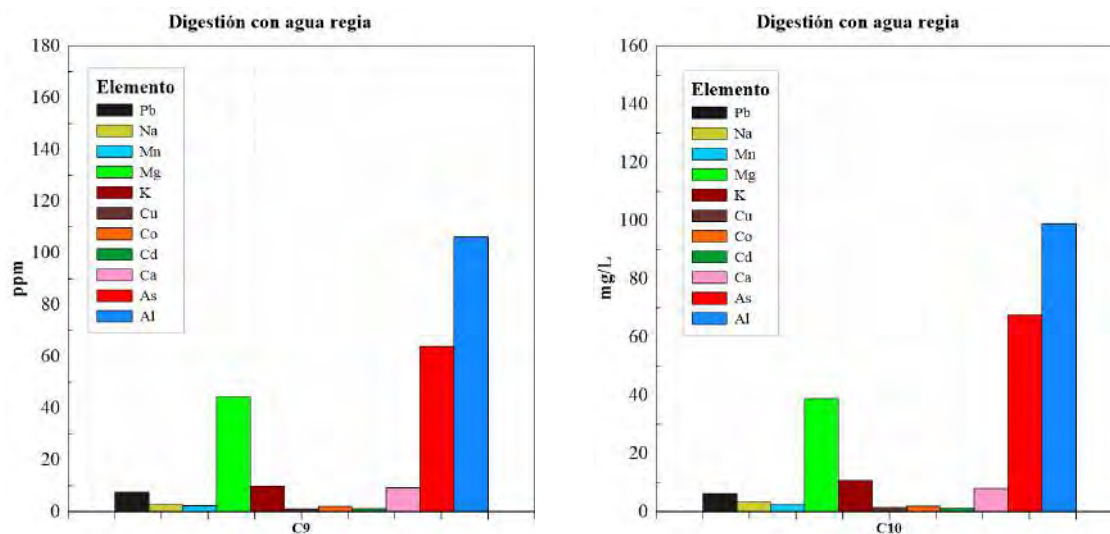


Fig. 3. 14. Análisis elemental en las muestras C9 y C10.

Después del proceso de lixiviación, cada elemento sufre la reducción, en las anteriores figuras se detalla la variación de concentraciones de cada elemento a excepción de elementos en pequeñas concentraciones que no aparecen las gráficas.

3.6.2 Análisis de hierro

En las figuras 3.15 y 3.16 se presenta los datos de Fe de las muestras antes y después del proceso de lixiviación. Los cuales han sido previamente digeridas con agua regia y luego analizadas en el equipo de MP-AES. En cada una de las figuras se presenta la diferencia de concentraciones de hierro, en las muestras C3, C4, C9 y C10 se presenta la reducción de hierro.

La muestra M3 tiene 330 mg/L de Fe y en la C3 se reduce a 260 mg/L, la M4 con 250 mg/L de Fe y en la C4 se redujo a 175 mg/L. Las dos últimas muestras de la misma forma presentan la reducción de hierro, la M9 con 4590 mg/L de Fe y en la C9 se redujo a 1100 mg/L; la muestra M10 con tiene 1900 mg/L de hierro y en la C10 se redujo a 1200 mg/L.

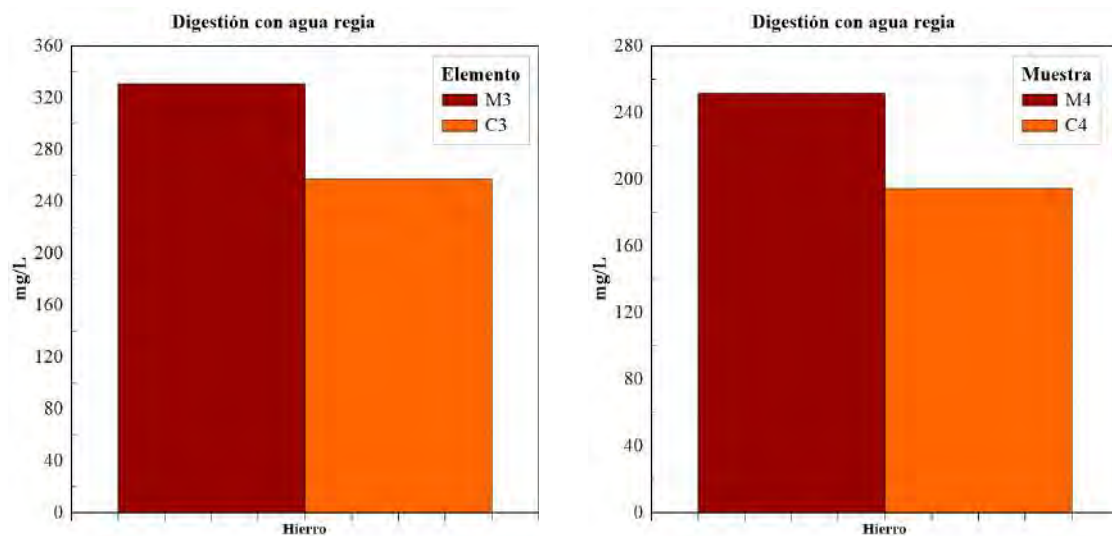


Fig. 3. 15. Fe en las muestras M3, C3, M4 y C4.

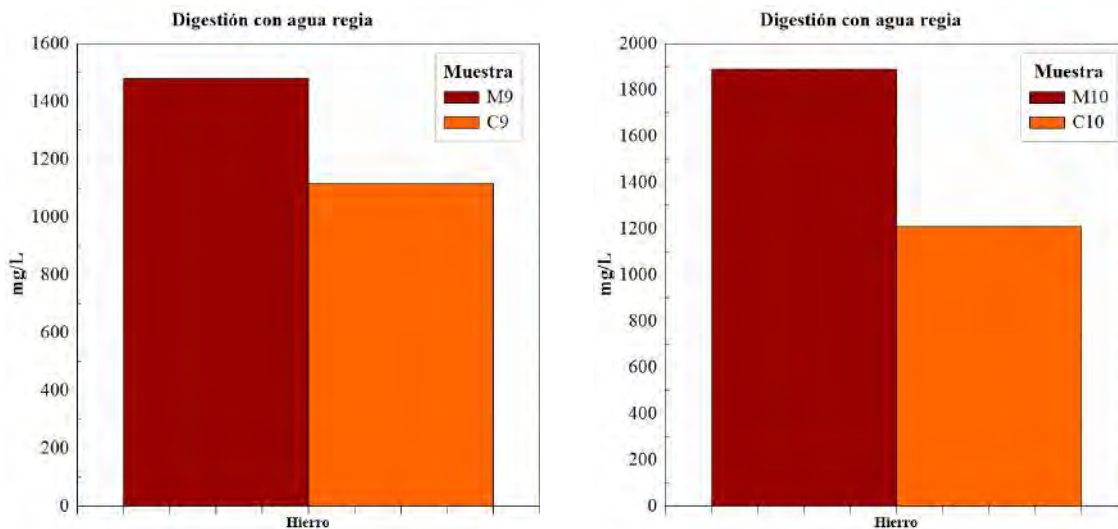


Fig. 3. 16. Fe en las muestras M10, C10, M9 y C9.

Por medio de este análisis se corrobora la cantidad de hierro disuelta en el proceso de lixiviación de los residuos mineros, ya que es el principal elemento que genera los lixiviados partiendo del mineral (pirita).

Por lo general este tipo de proceso de lixiviación se da en los botaderos mineros, por medio del cual otros elementos entran en solución contaminando el medio por donde fluye,

generando daños, en muchas ocasiones no son reversibles por falta de intervención de las leyes del medio ambiente.

CONCLUSIONES

- El diseño y la construcción de columnas de lixiviación en el laboratorio de Mineralogía, ha permitido realizar la simulación del proceso de lixiviación usando las muestras de residuos mineros, provenientes de la minería informal o artesanal de la Región Cusco, provincias de Paucartambo y Quispicanchi, cuyos resultados han sido la generación de los drenajes ácido de mina.
- El control de los parámetros fisicoquímicos (pH, ORP y conductividad) durante el proceso de lixiviación en columnas, nos ha permitido identificar en qué periodo la oxidación de la pirita es mayor la velocidad de reacción (cinética). Asimismo, ha permitido interpretar la relación entre los datos de pH y conductividad. También con los datos ORP se ha explicado el desprendimiento de la energía química durante la oxidación de la pirita y Fe.
- La extracción de secuencial de BCR nos ha permitido identificar la movilidad de los elementos en las cuatro etapas, usando diferentes reactivos, con los datos obtenidos se ha podido corroborar la cantidad de elementos en movimiento en la lixiviación de los residuos mineros, también el desgaste que tuvo dichos elementos en el proceso de lixiviación, asimismo se ha visto al principal mineral que es el Fe que ha tenido desgaste relevante. Este proceso ha sido útil para comprobar la erosión de los elementos potencialmente tóxicos y la corrosión del Fe en el proceso de lixiviación.
- El análisis elemental por espectrometría de emisión atómica de plasma por microondas ha permitido determinar concentraciones de elementos potencialmente tóxicos en las muestras lixiviados obtenidas a partir de las columnas de lixiviación, en las muestras líquidas obtenidas a partir del BCR, en las muestras de residuos mineros y en las muestras de residuo minero después del proceso de lixiviación.

- Los datos obtenidos a partir de MP-AES, nos ha permitido generar gráficas para después interpretar y relacionar con los parámetros fisicoquímicos, asimismo entender el fenómeno de generación de drenajes ácidos de mina durante el proceso de lixiviación que se lleva a cabo en los botaderos de la minería informal de la provincia de la Paucartambo y Quispicanchi.

RECOMENDACIONES

1. Al término de este trabajo se recomienda realizar estudio de la cinética de oxidación de residuos mineros generadas por las mineras artesanales en las provincias alto andinas del Perú.
2. Desarrollar el montaje de las columnas de lixiviación para simular el proceso de lixiviación durante los periodos lluviosos y sequías, a los lixiviados obtenidos realizar la medición de parámetros fisicoquímicos.
3. Se recomienda realizar el análisis elemental a los lixiviados, a las muestras líquidas obtenidas del BCR y las muestras de la digestión por espectrometría de emisión atómica por plasma de microondas, análisis de muestras de BCR.

BIBLIOGRAFÍA

- Abellán Martín, S. J. (2021). Investigaciones sobre la aplicabilidad de la estrategia de análisis por dilución de estándar mediante un nuevo nebulizador múltiple para uso en técnicas analíticas basadas en plasma de microondas (MP-AES).
- Acevedo, F. (2005). *Fundamentos y perspectivas de las Tecnologías Biomeras* (J. C. Gentina, Ed.)
- Agilent, T. (2011). Espectroscopía de emisión atómica por plasma de microondas <https://www.agilent.com/en/product/atomic-spectroscopy/microwave-plasma-atomic-emission-spectroscopy-mp-aes/mp-aes-instruments/4210-mp-aes>
- Arela, E. V. (2017). *El impacto de la minería en la economía del departamento de Arequipa para el periodo del 2000-2015* Pontificia Universidad Católica del Perú].
- Argentina, P. d. S. J., Huella Minera. (2017). La historia de la minería en imágenes. <http://huellaminera.com/2017/02/la-historia-la-mineria-imagenes/>
- Ariosa Iznaga, J. D. (1977). Curso de yacimientos minerales metálicos: tipos genéticos.
- Azama, A., & Ponce, J. I. (2014). Extractivismo y desarrollo: los recursos minerales en México. *Problemas del Desarrollo*, 45(179), 137-158. [https://doi.org/10.1016/s0301-7036\(14\)70144-0](https://doi.org/10.1016/s0301-7036(14)70144-0)
- Banks, D. (1997). Mine water chemistry: the good, the bad and the ugly. 18. <https://link.springer.com/article/10.1007/s002540050204>
- Beita S, W., & Barahona-Palomo, M. (2011). Fisico-química de las aguas superficiales de la Cuenca del río Rincón, Península de Osa, Costa Rica. *UNED Research Journal/Cuadernos de Investigación UNED*, 2(2), 157-179. <https://www.redalyc.org/pdf/5156/515651982004.pdf>

- Benavente, E. E. B. (2020). *Identificación y valoración de impactos ambientales generados por las actividades de la minería informal* Universidad Tecnológica del Perú].
- Bidari, E., & Aghazadeh, V. (2018). Pyrite oxidation in the presence of calcite and dolomite: Alkaline leaching, chemical modeling and surface characterization. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 28(7), 1433-1443. [https://doi.org/10.1016/s1003-6326\(18\)64782-x](https://doi.org/10.1016/s1003-6326(18)64782-x)
- Bureau of mining regulation & reclamation, N. D. o. E. P., Cristian Borie. (1990). Columnas de Lixiviación, una excelente herramienta para evaluar la movilidad de los contaminantes provenientes de botaderos y suelos afectados por la actividad minera
- Caballero Arbizú, Y. S. (2021). Fluctuaciones del pH, alcalinidad, oxígeno disuelto y nutriente en Cayos Miskitos, municipio de Puerto Cabezas, Región Autónoma del Atlántico Norte (RAAN) Fluctuations of pH, alkalinity, dissolved oxygen and nutrient in Cayos Miskitos, municipality of Puerto Cabezas.
- Canales, A. R., & Martínez, J. M. M. (2020). *Automatización y telecontrol de sistemas de riego*. Marcombo.
- Cano, M. E. M., & Carrera, F. A. D. A. (2020). Calidad bacteriológica del agua y su relación con el potencial de óxido reducción (ORP). *Agua, Saneamiento & Ambiente*, 15(1), 41-47.
- Cano, S. E. (2012). Contaminación con mercurio por la actividad minera. *Biomédica*, 32(3).
- Cardenas, H. A. L. (2020). *Influencia de residuos mineros (relave) en el comportamiento físico y mecánico de los suelos limo – inorgánicos para la cimentación de edificaciones en el Distrito de San Martín de Porres – Tesis de licenciatura - Lima* Universidad San Martin de Porres].
- Cardozo, M. (2021). "Minería en el Perú." <https://iimp.org.pe/mineria-en-el-peru/historia>.

- Castilla, J. (2008). Los recursos mineros de Castilla y León, de la naturaleza a la sociedad. Edición 2008-2009
- Cornelis, K., & Cornelius, H. (1960). Manual de mineralogía de Dana. *Seg. edición Ed. Reverte, España.*
- Coronado Peña, J. J. (2020). Importancia del pH en el suelo y su influencia en el crecimiento porcentual de hongos. https://figshare.com/articles/online_resource/Importancia_del_pH_en_el_suelo_y_su_influencia_en_el_crecimiento_porcentual_de_hongos/11653158/1
- Cuzcano, V. T. (2006). *Minería artesanal y a gran escala en el Perú: El caso de oro.*
- Dana, D., Hurlbut, C. S., & Amorós, J. L. (1960). Manual de mineralogía: tratado moderno para la enseñanza en universidades y escuelas especiales y para guía de ingenieros de minas y geólogos.
- Dana, J., & Hurlbut, C. (1960). Manual de Mineralogía de Dana .-600 págs. *Ed. Reverté, Barcelona.*
- Dana, J. D., & Franco, R. R. (1969). *Manual de mineralogía* (Vol. 1). Universidade de São Paulo.
- Dana, J. D., & Hurlbut, C. S. (1981). *Manual de mineralogía de Dana. Ed. Reverte, España.*
- Delgado Morales, D. (2018). Análisis crítico de los métodos de extracción secuencial para muestras de suelos y sedimentos.
- Escobar, J. M. M., & García, M. N. V. (2012). Minería, subsuelo y ordenamiento territorial. *Reutilización Sostenible del Espacio Minero, 201.*
- Fernández, B. A. (2008). *Desarrollo de nebulizadores neumáticos basados en las tecnologías Flow Focusing y Flow Blurring para su uso en técnicas analíticas basadas en plasma*

- de acoplamiento inductivo (ICP-OES e ICP-MS) Universitat d'Alacant-Universidad de Alicante*].
- Fischer, R. B., & Peters, D. G. (1969). *A brief introduction to quantitative chemical analysis*. WB Saunders Company.
- Gabriel, A. O. J. (2019). *Lixiviación de minerales sulfurados de cobre en medio cloruro-ferroso de los pórfidos del Proyecto Lara-Ica-Perú* Universidad Nacional del Centro del Perú].
- Garay Tinoco, J. A., Pinilla González, C. A., & Díaz Merlano, J. M. (2003). Manual de técnicas analíticas para la determinación de parámetros fisicoquímicos y contaminantes marinos (aguas, sedimentos y organismos).
- González, J. A., & Rivero, V. C. (2011). Evaluación de la movilidad de metales pesados en residuos mineros de flotación de minería metálica en la provincia de Huelva. *Bol. Geol. Min*, 122(2), 203-220.
- Haro, J. A. V. (2018). *Estudio comparativo de tres técnicas de extracción química secuencial en la fitorremediación de jales mineros* (Universidad Autónoma de Puebla).
- Harris, D. C. (2007). *Análisis químico cuantitativo*. Reverté.
- Heras Romero, M. A. (2018). *Influencia del potencial de hidrógeno (pH), la concentración del lixivante "sandioss", y el tiempo de lixiviación sobre el porcentaje de extracción de oro mediante agitación para un mineral tipo óxido*
- Herrera Herbert, J., & Pla Ortiz de Urbina, F. (2006). Métodos de minería a cielo abierto.
- Herrmann, C. J., & Zappettini, E. O. (2014). Recursos minerales, minería y medio ambiente.
- Hinojosa Carrasco, O. (2016). Concentración gravimétrica de menas auríferas. *Revista metalúrgica UTO*, 38.

- Hu, G., Dam-Johansen, K., Wedel, S., & Hansen, J. P. (2006). Decomposition and oxidation of pyrite. *Progress in Energy and Combustion Science*, 32(3), 295-314. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.pecs.2005.11.004>
- Huareccallo Mamani, J. F. (2019). Influencia de la caracterización geometalúrgica en el proceso de cianuración en pilas de lixiviación de mineral aurífero epitermal de alta sulfuración del yacimiento ayahuanca (Universidad Nacional de Huancavelica). <https://repositorio.unh.edu.pe/items/9c685e88-a52d-4a5b-8b39-2f3d0c1ed773>
- Hurlbut, C., & Klein, C. (1987). *Manual de Mineralogía de Dana: Barcelona. España, Reverté.*
- Hurlbut, C. S. (1974). *Manual de mineralogía de Dana.*
- Hurlbut, K., & Klein, C. (2011). *Manual de mineralogía, basado en la obra de JD Dana.* In: 4ta, Edición.
- Jaramillo, S. R. A., Enrique Ramos López, Iván Santillán Cano. (2012). *Química Analítica Básica, Manual de Laboratorio para Bioquímica Diagnóstica.*
- Johnson, A. C., Romaniello, S. J., Reinhard, C. T., Gregory, D. D., Garcia-Robledo, E., Revsbech, N. P., Canfield, D. E., Lyons, T. W., & Anbar, A. D. (2019). Experimental determination of pyrite and molybdenite oxidation kinetics at nanomolar oxygen concentrations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 249, 160-172. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2019.01.022>
- Khoeurn, K., Sakaguchi, A., Tomiyama, S., & Igarashi, T. (2019). Long-term acid generation and heavy metal leaching from the tailings of Shimokawa mine, Hokkaido, Japan: Column study under natural condition. *Journal of Geochemical Exploration*, 201, 1-12. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2019.03.003>
- Klein, C., & Cornelius Jr, S. (2018). *Manual de mineralogía: Vol. 2 (Vol. 2).* Reverté.

- Konhauser, K. O., Lalonde, S. V., Planavsky, N. J., Pecoits, E., Lyons, T. W., Mojzsis, S. J., Rouxel, O. J., Barley, M. E., Rosière, C., Fralick, P. W., Kump, L. R., & Bekker, A. (2011). Aerobic bacterial pyrite oxidation and acid rock drainage during the Great Oxidation Event. *Nature*, *478*(7369), 369-373. <https://doi.org/10.1038/nature10511>
- Kovachev, N. (2014). Desarrollo y evaluación de nuevas estrategias y técnicas para mejorar la eficacia en la preparación de muestra para el análisis químico.
- Li, X., Gao, M., Hiroyoshi, N., Tabelin, C. B., Taketsugu, T., & Ito, M. (2019). Suppression of pyrite oxidation by ferric-catecholate complexes: An electrochemical study. *Minerals Engineering*, *138*, 226-237. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.05.005>
- Lira, A. D. (2007). Panorama de la Minería en el Perú. *Osinergmin*.
- López, M. (1999). La mineralogía de procesos y su aplicación en la cianuración de los minerales auroargentíferos. *Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ciencias Físico-químicas. I*, 999.
- López, R. P. (2010). *Estudio experimental de la atenuación de la oxidación de un lodo pirítico mediante la adición de cenizas volantes* Universidad Huelva].
- Lucena, M. N. (2022). PRINCÍPIOS DE ESPECTROSCOPIA. *Bioquímica Experimental: Um guia práctico para jovens pesquisadores*, 21.
- Lucumí Golu, H. J., & Colorado Aponza, P. C. (2020). *Minería de Oro: tecnologías de extracción, ventajas y efectos* Universidad Santiago de Cali].
- Lúñez Fernández, C. (2016). Construcción y caracterización de un nuevo nebulizador múltiple para técnicas analíticas basadas en plasma (ICP-OES, ICP-MS y MP-AES).
- Ma, Y., & Lin, C. (2013). Microbial Oxidation of Fe²⁺ and Pyrite Exposed to Flux of Micromolar H₂O₂ in Acidic Media. *Scientific Reports*, *3*(1), 1979. <https://doi.org/10.1038/srep01979>

- Macavilca Ticlayauri, E. A. (2019). Relación de la capacidad antioxidante total y color de la quinua (*Chenopodium quinoa willd.*) medido por colorimetría y espectrofotometría de reflectancia difusa.
- Magno Solorzano, C. O. (2022). Evaluación de colectores RC 415 Y MX 945 en la recuperación de cobre-Minera Chinalco Perú SA–Morococha-2021.
- Mahoney, C., März, C., Buckman, J., Wagner, T., & Blanco-Velandia, V.-O. (2019). Pyrite oxidation in shales: Implications for palaeo-redox proxies based on geochemical and SEM-EDX evidence. *Sedimentary Geology*, 389, 186-199. <https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2019.06.006>
- Maldonado García, M. (1996). *Optimización del proyecto de inyección de agua del campo Sacha*
- Santos M., (2008). *Geología de Huelva* (Segunda Edición ed.). Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Huelva.
- Sahuquillo, A., López-Sánchez, J. F., Rubio, R., Rauret, G., Thomas, R. P., Davidson, C. M., & Ure, A. M. (1999). Use of a certified reference material for extractable trace metals to assess sources of uncertainty in the BCR three-stage sequential extraction procedure. *Analytica Chimica Acta*, 382(3), 317-327. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(98\)00754-5](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0003-2670(98)00754-5)
- McGrath, S. P., & Cunliffe, C. H. (1985). A simplified method for the extraction of the metals Fe, Zn, Cu, Ni, Cd, Pb, Cr, Co and Mn from soils and sewage sludges. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 36(9), 794-798.
- Mejía, E., Ospina, J., Osorno, B., Márquez, M., & Morales, A. (2011). Adaptación de una cepa compatible con *Acidithiobacillus ferrooxidans* sobre concentrados de calcopirita

- (CuFeS₂), esfalerita (ZnS) y galena (PbS). *Revista Colombiana de Biotecnología*, 13(1), 132-143.
- Mendoza, A. (2014). La Minería en el Sur Andino Cusco. *Biblioteca Nacional del Perú N° 2014-15054*.
- Milesi, A. (2012). De recursos naturales a bienes comunes: la minería a cielo abierto. *Avá*(20), 00-00.
- Rodríguez J., (2017). Principales Regiones mineras del Perú. <https://www.gob.pe/minem>
- Montaser, A., & Golightly, D. W. (1987). Inductively coupled plasmas in analytical atomic spectrometry.
- Mossop, K. F., & Davidson, C. M. (2003). Comparison of original and modified BCR sequential extraction procedures for the fractionation of copper, iron, lead, manganese and zinc in soils and sediments. *Analytica Chimica Acta*, 478(1), 111-118.
- Moreno, A., Rodríguez, J. D., Barba-Brioso, C., & Nieto-Liñán, J. M. (2022). Capacidad amortiguadora de la contaminación minera en los sedimentos holocenos del estuario del Guadiana (SW España). *Geogaceta*, 71, 71-74.
- Nordstrom D. K., (2009). Acid rock drainage and climate change. *Journal of Geochemical Exploration*, 100(2-3), 97-104.
- Nyembwe, K. J., Fosso-Kankeu, E., Waanders, F., & Mkandawire, M. (2021). pH-dependent leaching mechanism of carbonatitic chalcopyrite in ferric sulfate solution. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 31(7), 2139-2152. [https://doi.org/10.1016/s1003-6326\(21\)65644-3](https://doi.org/10.1016/s1003-6326(21)65644-3)
- Pedraza, J. Á. (2021). ¿Cuánto oro se ha extraído en el mundo y cuánto queda por extraer del subsuelo? *Oroinformacion, Actualidad contrastada del mercado de metales*

- preciosos*. <https://oroinformacion.com/cuanto-oro-se-ha-extraido-en-el-mundo-y-cuanto-queda-por-extraer-del-subsuelo/>Pérez, I. M. R. (2020). *Estériles piríticos de mina: Evaluación de distintas técnicas de restauración y estudio comparativo del potencial de adsorción de contaminantes* Universidad de Santiago de Compostela].
- Perú, C. (2018). Conflictos sociales relacionados con la actividad minera generan un grave perjuicio a la economía nacional. <https://www.comexperu.org.pe/articulo/conflictos-sociales-relacionados-con-la-actividad-minera-generan-un-grave-perjuicio-a-la-economia-nacional>
- Perú, I. d. I. d. M. d. (2021). Minería en el Perú. <https://iimp.org.pe/mineria-en-el-peru/historia>
- Quíñones, D. R. S. (2018). *Estudio y caracterización de los procesos químicos superficiales durante la lixiviación de la plata de minerales por ESCA (XPS) y microscopía de polarización*
- Quiroga, D. A. H. (2012). *Diseño de un Simulador de Procesamiento de Minerales con Oro* Universidad de Chile].
- Rodríguez-Miranda, J. P., Gómez, E., Garavito, L., & López, F. (2010). Estudio de comparación del tratamiento de aguas residuales domésticas utilizando lentejas y buchón de agua en humedales artificiales. *Tecnología y ciencias del agua*, 1(1), 59-68.
- Rodríguez, T. V. (2008). *Los Recursos Mineros de Castilla y León*, Sociedad de Investigación y Explotación Minera de Castilla y León (SIEMCALSA), EDICIÓN: Domènech e-learning multimedia, S.A., <https://docplayer.es/69205525-Los-recursos-mineros-de-castilla-y-leon.html>.

- Rojas-Higuera, P. J., & Pabón-Caicedo, J. D. (2015). Sobre el calentamiento y la acidificación del océano mundial y su posible expresión en el medio marino costero colombiano. *Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*, 39(151), 201-217.
- Rubio, A. G., Maroto, J. R., Herruzo, F. G., Alonso, C. V., & Lahoz, C. G. (2008). *Aplicación de la técnica de electrodescontaminación a un suelo contaminado por mercurio de la zona de Almadén*. Universidad de Córdoba, Hidrología e Hidráulica Agrícola.
- Saavedra, A. (2014). Biotecnología microbiana aplicada a la minería. *Química Viva*, 17.
- Sahuquillo, A., Lopez-Sanchez, J., Rubio, R., Rauret, G., Thomas, R., Davidson, C., & Ure, A. (1999). Use of a certified reference material for extractable trace metals to assess sources of uncertainty in the BCR three-stage sequential extraction procedure. *Analytica Chimica Acta*, 382(3), 317-327.
- Salas Carreño, G., & Diez Hurtado, A. (2018). Estado, concesiones mineras y comuneros. Los múltiples conflictos alrededor de la minería en las inmediaciones del Santuario de Qoyllurit'i (Cusco, Perú). *Colombia Internacional*(93), 65-91. <https://doi.org/10.7440/colombiaint93.2018.03>
- Sanz, T. (2015). Caracterización de las condiciones de trabajo forzoso en la minería de oro en Madre de Dios y una aproximación a los factores de riesgo. *Ministerio de Trabajo y Promoción del Empleo*, 46.
- Serna Rueda, A. (2017). Optimización del método de extracción secuencial BCR para extender su aplicación a residuos mineros.
- Seva F., (2017). "La historia de la minería en imágenes." <http://huellaminera.com/2017/02/la-historia-la-mineria-imagenes/>.

- Shi, H. (2019). Estudio experimental sobre el mecanismo de oxidación de la pirita en condiciones ácidas. *Earth and Environmental Science*, 3 y 4. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/349/1/012049>
- Sigler, A., & Bauder, J. (2017). Alcalinidad, pH, y sólidos disueltos totales. *Obtenido de Well Educated Educación en el Agua de Pozo: http://region8water.colostate.edu/PDFs/we_espanol/Alkalinity_pH_TDS, 20, 2012-2011.*
- Silva, A. B. S., Higuera, J. M., Braz, C. E. M., Machado, R. C., & Nogueira, A. R. A. (2020). Evaluation of different nebulizers performance on microwave-induced plasma optical emission spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 168, 105867. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.sab.2020.105867>
- Skoog, D. A., Holler, F. J., & Nieman, T. A. (2008). Principios de análisis instrumental. Editorial: Ariel Ciencia
- Skoog, D. A., West, D. M., Crouch, S. R., & Holler, F. J. (2014). *Fundamentos de Química Analítica*. Cengage Learning Editores S.A. de C.V., una compañía de Cengage Learning, Inc. Corporativo Santa Fe. <https://books.google.com.pe/books?id=YmdergEACAAJ>
- Stavelot, M. A. M. (2009). *Biolixiviación de piritas por Acidithiobacillus ferrooxidans y Cepas Nativas* Universidad de Chile].
- Suárez Guevara, M. J. (2012). *Validación de métodos analíticos para la determinación de hierro, sulfatos, turbiedad, dureza total y cálcica en muestras de aguas claras y residuales QUITO/EPN/2012*].
- Tabelin, C. B., Corpuz, R. D., Igarashi, T., Villacorte-Tabelin, M., Alorro, R. D., Yoo, K., Raval, S., Ito, M., & Hiroyoshi, N. (2020). Acid mine drainage formation and arsenic mobility under strongly acidic conditions: Importance of soluble phases, iron

- oxyhydroxides/oxides and nature of oxidation layer on pyrite. *J Hazard Mater*, 399, 122844. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122844>
- Tessier, A., Campbell, P. G., & Bisson, M. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical chemistry*, 51(7), 844-851.
- Tomás Serrano, A. (2020). *Pruebas Fisicoquímicas* (Vol. 112(2)).
- Torres, S. (2021). Producción mundial de oro incrementaría 5,5% en 2021. *Tiempo Minero*. <https://camiper.com/tiempominero-noticias-en-mineria-para-el-peru-y-el-mundo/produccion-mundial-de-oro-incrementaria-55-en-2021/>
- Tortajada, I., Peris-Fajarnés, G., Aguilar, M., & Latorre, P. (2006). Análisis del proceso de clasificación cerámico. *Boletín de la sociedad Española de cerámica y vidrio*, 45(1), 22-27.
- Tovar, R. M., Barbanson, L., & Alonso, O. C. (2009). Neoformación mineralógica en residuos mineros (jales) del distrito minero Zimapán, estado de Hidalgo, México. *Minería y Geología*, 25(2), 1-31.
- Ure, A., Quevauviller, P., Muntau, H., & Griepink, B. (1993). Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of the European Communities. *International journal of environmental analytical chemistry*, 51(1-4), 135-151.
- Vite, J., Vite, M., & Carreño, C. (1998). Lixiviación de metales pesados de residuos industriales peligrosos por medio de Columnas Termostatizadas y diseño de una Planta Piloto. *Revista internacional de contaminación ambiental*, 14(2), 101-110.
- Williams, C. B., Amais, R. S., Fontoura, B. M., Jones, B. T., Nóbrega, J. A., & Donati, G. L. (2019). Recent developments in microwave-induced plasma optical emission

- spectrometry and applications of a commercial Hammer-cavity instrument. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 116, 151-157.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.05.007>
- Yang, Y., Liu, J., Liu, F., Wang, Z., & Zhang, Z. (2019). Comprehensive evolution mechanism of SO_x formation during pyrite oxidation. *Proceedings of the Combustion Institute*, 37(3), 2809-2819. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2018.06.064>
- Zamaniah, F., & Kashanaki, R. (2018). Microwave Plasma Atomic emission Spectroscopy (MP-AES).
- Zhu, J., Xian, H., Lin, X., Tang, H., Du, R., Yang, Y., Zhu, R., Liang, X., Wei, J., Teng, H. H., & He, H. (2018). Surface structure-dependent pyrite oxidation in relatively dry and moist air: Implications for the reaction mechanism and sulfur evolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 228, 259-274.
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.02.050>

ANEXOS



Anexo 1. Primera zona de muestreo en la Provincia de Paucartambo.



Anexo 2. Segunda zona de muestreo en la Provincia de Paucartambo.



Anexo 3: Tercera zona de muestreo en la Provincia de Paucartambo.



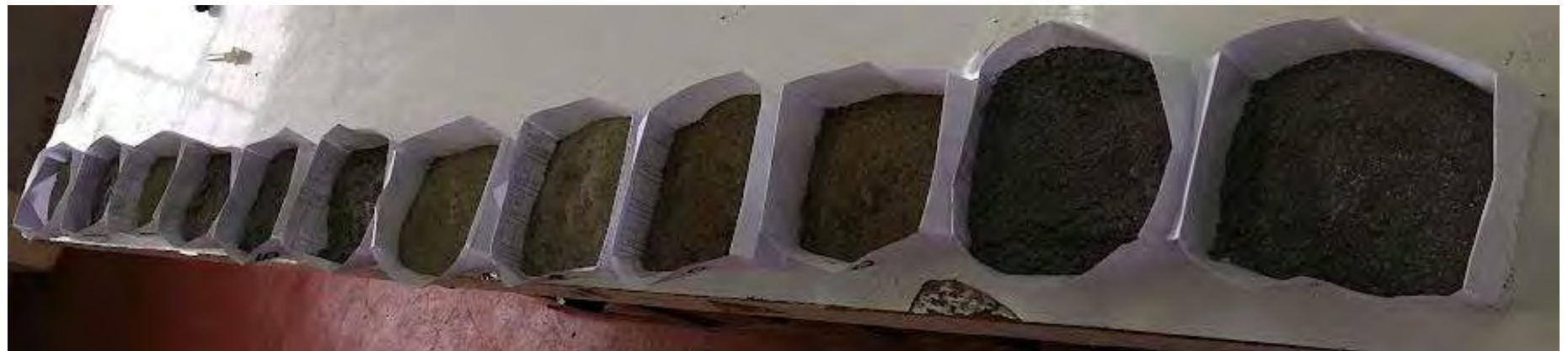
Anexo 4: Zonas con depósitos de residuos mineros.



Anexo 5: Socavones de la minería artesanal.



Anexo 6: Drenaje ácido de mina en la minería artesanal.



Anexo 7: Tratamiento de residuos mineros.



Anexo 8: Construcción de las columnas de lixiviación.



Anexo 9: Simulación del proceso de lixiviación.



Anexo 10: Los lixiviados obtenidos a partir de las columnas de lixiviación.

C-10				
CUADRO DE PARÁMETROS FÍSICOQUÍMICOS				
Fecha y hora	Tiempo (h)	pH	ORP (mV)	Conductividad (µS)
23/04/2019 12:20	0	2.65	427.1	13020
23/04/2019 13:46	0.059722222	2.72	431.1	5000
23/04/2019 15:00	0.111111111	2.81	422.2	4090
23/04/2019 16:13	0.161805556	2.79	419.5	3970
23/04/2019 17:31	0.215972222	2.89	405.1	3370
23/04/2019 18:48	0.269444444	3.01	397	3070
24/04/2019 09:54	0.898611111	3.29	359.2	1453
24/04/2019 12:17	0.997916667	3.31	360	1323
24/04/2019 14:40	1.097222222	3.32	353.3	1165
24/04/2019 17:00	1.194444444	3.4	347.5	1013
24/04/2019 19:43	1.307638889	3.34	346.3	1001
25/04/2019 10:43	1.932638889	3.51	332.1	1158
25/04/2019 14:01	2.070138889	3.55	329.6	1031
25/04/2019 17:17	2.20625	3.57	323.9	956
25/04/2019 20:45	2.350694444	3.62	326.4	926
26/04/2019 11:37	2.970138889	3.82	309.4	695
26/04/2019 15:52	3.147222222	3.78	301.5	682
26/04/2019 20:18	3.331944444	3.92	270.3	697
27/04/2019 13:19	4.040972222	3.9	229.8	767
27/04/2019 18:38	4.2625	3.81	288.4	771
28/04/2019 12:40	5.013888889	4.1	287.25	704
28/04/2019 19:00	5.277777778	4.1	286.1	681
29/04/2019 13:28	6.047222222	4.1	271.2	525
29/04/2019 19:45	6.309027778	4.2	292.1	544
30/04/2019 14:55	7.107638889	4.39	289.1	458
30/04/2019 22:13	7.411805556	4.45	271.5	432
1/05/2019 08:00	7.819444444	4.54	263.6	344
2/05/2019 08:00	8.819444444	4.75	262	327
3/05/2019 08:00	9.819444444	4.65	282.6	451
5/05/2019 08:00	11.81944444	4.55	272.6	535
7/05/2019 08:00	13.81944444	4.57	254.6	525
10/05/2019 08:00	16.81944444	3.73	354.1	608
17/05/2019 08:00	23.81944444	3.58	359.3	597
1/06/2019 08:00	38.81944444	2.67	427.6	2214
1/07/2019 08:00	68.81944444	2.28	423.9	6640
1/09/2019 08:00	130.8194444	2.02	454.9	10730
1/10/2019 08:00	160.8194444	1.9	452.5	9090
17/10/2019 08:00	176.8194444	1.85	444	7720
24/10/2019 08:00	183.8194444	2.28	427.2	4060
27/10/2019 08:00	186.8194444	2.55	389.8	2531
29/10/2019 08:00	188.8194444	2.85	389.5	1743
31/10/2019 08:00	190.8194444	2.93	372.7	1304
1/11/2019 08:00	191.8194444	3.19	376.5	1129
2/11/2019 08:00	192.8194444	3.27	371.5	838
3/11/2019 08:00	193.8194444	3.34	366.5	708
3/11/2019 08:00	193.8194444	3.34	368	966
4/11/2019 08:00	194.8194444	3.36	367.3	412
5/11/2019 08:00	195.8194444	3.7	356.8	310
6/11/2019 08:00	196.8194444	3.65	349.4	249.7
7/11/2019 08:00	197.8194444	3.8	356.4	220.7
7/11/2019 08:00	197.8194444	3.75	351.1	191.7
8/11/2019 12:00	198.9861111	3.97	348.1	165.4
8/11/2019 05:00	198.6944444	3.94	329	154.4
9/11/2019 11:00	199.9444444	3.7	357.6	144.2
9/11/2019 03:00	199.6111111	3.75	356.6	156.5
9/11/2019 07:00	199.7777778	3.7	348.9	144.1
10/11/2019 10:00	200.9027778	3.86	345.6	130.4
10/11/2019 01:00	200.5277778	3.74	359.9	129.7
10/11/2019 04:00	200.6527778	3.67	350.1	151.3
11/11/2019 09:00	201.8611111	3.88	317.3	169.3
11/11/2019 11:00	201.9444444	3.83	339.3	160.3
11/11/2019 01:00	201.5277778	3.91	334.2	139.1
11/11/2019 03:00	201.6111111	4.1	349.7	127.1
12/11/2019 08:15	202.8298611	3.97	329.2	145.1
12/11/2019 09:15	202.8715278	3.88	361.7	147.8
12/11/2019 11:15	202.9548611	3.92	333.4	147.5
12/11/2019 01:15	202.5381944	3.86	356.2	163.2
12/11/2019 03:15	202.6215278	3.78	342.2	184
13/11/2019 11:00	203.9444444	4	324.6	192.7
13/11/2019 02:00	203.5694444	3.99	314	197
14/11/2019 12:00	204.9861111	3.88	300.7	190.3
14/11/2019 04:00	204.6527778	3.87	292.8	190
15/11/2019 12:00	205.9861111	3.93	308.9	201.6
15/11/2019 05:00	205.6944444	4.02	301.7	188.4
16/11/2019 01:00	206.5277778	4.09	313.4	176.7
17/11/2019 02:00	207.5694444	3.89	284.8	184
18/11/2019 03:00	208.6111111	3.92	292.1	143.2
20/11/2019 07:00	210.7777778	3.96	277	156.8
21/11/2019 07:00	211.7777777	4.03	292.7	157.6
22/11/2019 07:00	212.7777777	4.15	284.6	151.4
24/11/2019 07:00	214.7777778	3.7	296.4	178.4
26/11/2019 07:00	216.7777778	3.78	301	173.1
29/11/2019 07:00	219.7777778	3.7	328.1	181.2
2/12/2019 07:00	222.7777778	3.54	317.9	210.3
9/12/2019 07:00	229.7777778	3.62	343.1	318
23/12/2019 07:00	243.7777778	2.88	429.2	427
23/01/2020 07:00	274.7777778	2.09	465	3460
23/02/2020 07:00	305.7777778	1.37	446.6	9100
23/04/2020 07:00	365.7777778	1.19	458.5	13760

Anexo 11: Datos de los parámetros fisicoquímicos de la columna C10.

Estudio de la cinética de oxidación de residuos mineros generadores de lixiviados con elevada carga de elementos contaminantes en la Región Cusco

C-9				
23/04/2019 12:20				
CUADRO DE PARÁMETROS FÍSICOQUÍMICOS				
Fecha	Tiempo (h)	PH	ORP (mV)	Conductividad (µS)
23/04/2019 12:20	0	2.69	426.2	10170
23/04/2019 13:46	0.059722222	2.77	431.8	4380
23/04/2019 15:00	0.111111111	2.87	423.8	3470
23/04/2019 16:13	0.161805556	2.9	417.4	3250
23/04/2019 17:26	0.2125	3.03	409	2527
23/04/2019 18:41	0.264583333	3.11	398.2	1933
24/04/2019 09:24	0.877777778	3.36	359.7	1078
24/04/2019 12:00	0.986111111	3.36	359.1	998
24/04/2019 14:15	1.079861111	3.39	357.3	941
24/04/2019 16:29	1.172916667	3.42	352.7	818
24/04/2019 18:45	1.267361111	3.45	347.1	834
25/04/2019 10:36	1.927777778	3.52	329.4	993
25/04/2019 13:58	2.068055556	3.58	330.8	968
25/04/2019 17:04	2.197222222	3.61	327.8	717
25/04/2019 20:20	2.333333333	3.76	275	739
26/04/2019 11:35	2.96875	3.83	307	762
26/04/2019 15:50	3.145833333	3.82	251.9	663
26/04/2019 20:25	3.336805556	3.78	281.5	651
27/04/2019 13:15	4.038194444	3.86	304.8	685
27/04/2019 18:29	4.25625	3.85	291.4	736
28/04/2019 12:34	5.009722222	3.94	140.6	639
28/04/2019 18:46	5.268055556	3.99	295.1	614
29/04/2019 13:24	6.044444444	4.09	216.5	476
29/04/2019 19:35	6.302083333	4.1	287.6	460
30/04/2019 14:45	7.100694444	3.98	278.2	450
30/04/2019 21:58	7.401388889	4.2	286.7	444
1/05/2019 08:00	7.819444444	4.13	263.9	344
2/05/2019 08:00	8.819444444	4.26	308.8	363
3/05/2019 08:00	9.819444444	3.99	266.8	461
5/05/2019 08:00	11.81944444	4.13	295.1	538
7/05/2019 08:00	13.81944444	3.9	307.2	532
10/05/2019 08:00	16.81944444	3.99	304.2	544
17/05/2019 08:00	23.81944444	3.16	459.1	866
1/06/2019 08:00	38.81944444	2.59	432.5	2594
1/07/2019 08:00	68.81944444	2.14	426.2	7420
1/09/2019 08:00	130.8194444	1.97	451.4	11670
1/10/2019 08:00	160.8194444	1.87	461.1	10860
17/10/2019 08:00	176.8194444	1.86	458.3	7810
24/10/2019 08:00	183.8194444	2.07	451.9	4350
27/10/2019 08:00	186.8194444	2.32	430.1	2711
29/10/2019 08:00	188.8194444	2.67	408.4	1842
31/10/2019 08:00	190.8194444	2.79	401	1390
1/11/2019 08:00	191.8194444	3.21	372.3	1337
2/11/2019 08:00	192.8194444	3.31	376	1015
3/11/2019 08:00	193.8194444	3.25	371.4	837
3/11/2019 04:00	193.6527778	3.19	361.7	772
4/11/2019 04:00	194.6527778	3.3	361	527
5/11/2019 03:00	195.6111111	3.56	351.1	388
6/11/2019 02:00	196.5694444	3.65	345.6	315
7/11/2019 01:00	197.5277778	3.61	348.6	271.1
7/11/2019 19:00	198.2777778	3.74	338.1	232.1
8/11/2019 12:00	198.9861111	3.84	336.4	194.6
8/11/2019 05:00	198.6944444	3.78	320.9	186
9/11/2019 11:00	199.9444444	3.8	321.4	164.5
9/11/2019 03:00	199.6111111	3.75	356.6	156.5
9/11/2019 07:00	199.7777778	3.81	323.9	151.3
10/11/2019 10:00	200.9027778	3.86	345.6	130.4
10/11/2019 01:00	200.5277778	3.74	359.9	129.7
10/11/2019 04:00	200.6527778	3.67	350.1	151.3
11/11/2019 09:00	201.8611111	3.95	293.7	164.1
11/11/2019 11:00	201.9444444	3.97	314.5	156.6
11/11/2019 01:00	201.5277778	4.12	316.7	143.3
11/11/2019 03:00	201.6111111	4.1	321.4	128.9
12/11/2019 08:15	202.8298611	4.09	302.2	152.8
12/11/2019 09:15	202.8715278	3.96	320.1	137.8
12/11/2019 11:15	202.9548611	4.04	305.1	137.1
12/11/2019 01:15	202.5381944	3.96	323.1	154
12/11/2019 03:15	202.6215278	3.92	321.8	187.7
13/11/2019 11:00	203.9444444	4.11	299.7	216.8
13/11/2019 02:00	203.5694444	4.11	302.5	214.7
14/11/2019 12:00	204.9861111	4.01	281.7	206.8
14/11/2019 04:00	204.6527778	4.01	280.9	199.1
15/11/2019 12:00	205.9861111	4.05	275.4	204.5
15/11/2019 05:00	205.6944444	4.27	209	183.7
16/11/2019 01:00	206.5277778	4.12	282.2	178.5
17/11/2019 02:00	207.5694444	4.08	263.8	182.9
18/11/2019 03:00	208.6111111	4.08	274.7	150.2
20/11/2019 07:00	210.7777778	4.36	279	177
21/11/2019 07:00	211.7777778	4.24	275	175.7
22/11/2019 07:00	212.7777778	3.85	273.8	164.2
24/11/2019 07:00	214.7777778	3.56	318.7	211.6
26/11/2019 07:00	216.7777778	3.7	324	193.1
29/11/2019 07:00	219.7777778	3.49	348.1	207.4
2/12/2019 07:00	222.7777778	3.18	393.9	293.7
9/12/2019 07:00	229.7777778	2.77	448	664
23/12/2019 07:00	243.7777778	1.98	481.4	2224
23/01/2020 07:00	274.7777778	1.56	468.2	9440
23/02/2020 07:00	305.7777778	1.21	454.6	12160
23/04/2020 07:00	365.7777778	1.075	468.2	15070

Anexo 12: Datos de los parámetros fisicoquímicos de la columna C9.

C-4				
23/04/2019 12:28 CUADRO DE PARÁMETROS FÍSICOQUÍMICOS				
Fecha	Tiempo (h)	pH	ORP (mV)	Conductividad (µS)
23/04/2019 12:28	0	2.25	496.6	15990
23/04/2019 13:46	0.054166667	2.4	502.6	7990
23/04/2019 15:00	0.105555556	2.54	517.4	4340
23/04/2019 16:13	0.156400463	2.58	520.4	3640
23/04/2019 17:26	0.206944444	2.64	517.4	2912
23/04/2019 18:00	0.230555556	2.71	516.7	2321
24/04/2019 09:32	0.877777778	2.7	509.9	2149
24/04/2019 01:49	0.55625	2.69	510.5	1790
24/04/2019 14:14	1.073611111	2.75	508.5	1460
24/04/2019 16:38	1.173611111	2.77	506.2	1323
24/04/2019 18:10	1.2375	2.74	508.3	1262
25/04/2019 11:08	1.944444444	2.68	509.2	1428
25/04/2019 14:41	2.092361111	2.71	508.8	1328
25/04/2019 18:22	2.245833333	2.73	507.9	1196
26/04/2019 11:50	2.973611111	2.75	502.7	1201
26/04/2019 16:09	3.153472222	2.71	503.1	1185
26/04/2019 20:35	3.338194444	2.76	509.2	1176
27/04/2019 13:21	4.036805556	2.73	515.2	1157
27/04/2019 18:45	4.261805556	2.7	510.6	1213
28/04/2019 12:42	5.009722222	2.75	515.45	1191
28/04/2019 19:04	5.275	2.71	520.3	1144
29/04/2019 13:38	6.048611111	2.83	522.6	991
29/04/2019 20:01	6.314583333	2.79	526.9	998
30/04/2019 15:00	7.105555556	2.79	533.5	893
30/04/2019 22:22	7.4125	2.83	542.4	923
1/05/2019 08:00	7.813888889	2.8	529.8	808
2/05/2019 08:00	8.813888889	2.69	540.1	842
3/05/2019 08:00	9.813888889	2.71	509.1	941
5/05/2019 08:00	11.813888889	2.9	517.5	1130
7/05/2019 08:00	13.813888889	2.8	486.6	1112
10/05/2019 08:00	16.813888889	2.71	493.4	1216
17/05/2019 08:00	23.813888889	2.75	458.4	1388
1/06/2019 08:00	38.813888889	2.46	607.9	1949
1/07/2019 08:00	68.813888889	2.22	641.5	3300
1/09/2019 08:00	130.813888889	2.21	607.05	3700
1/10/2019 08:00	160.813888889	2.2	591.725	3010
17/10/2019 08:00	176.813888889	2.29	590.6625	2028
24/10/2019 08:00	183.813888889	2.55	589.6	1170
27/10/2019 08:00	186.813888889	2.7	565.8	828
29/10/2019 08:00	188.813888889	2.77	557.3	665
31/10/2019 08:00	190.813888889	2.92	494.6	566
1/11/2019 08:00	191.813888889	2.96	463.3	549
2/11/2019 08:00	192.813888889	3.025	516	517
3/11/2019 08:00	193.813888889	3.09	479.1	474
3/11/2019 08:00	193.813888889	3.14	515.8	410
4/11/2019 08:00	194.813888889	3.19	475.1	302
5/11/2019 08:00	195.813888889	3.29	489.8	239.4
6/11/2019 08:00	196.813888889	3.36	488.8	216.4
7/11/2019 08:00	197.813888889	3.39	482	182.5
7/11/2019 08:00	197.813888889	3.56	431.9	165
8/11/2019 12:00	198.9805556	3.56	422	147.5
8/11/2019 05:00	198.6888889	3.55	435.9	139.1
9/11/2019 11:00	199.9388889	3.53	420.4	134
9/11/2019 03:00	199.6055556	3.56	446.5	130.1
9/11/2019 07:00	199.7722222	3.57	452.7	123.6
10/11/2019 10:00	200.8972222	3.64	434	122
11/11/2019 01:00	201.5222222	3.57	438.6	125.8
12/11/2019 04:00	202.6472222	3.49	449	148.9
11/11/2019 09:00	201.8555556	3.71	407.4	131.6
11/11/2019 11:00	201.9388889	3.6	393.9	139.6
11/11/2019 01:00	201.5222222	3.71	379.2	166.6
11/11/2019 03:00	201.6055556	3.59	452.6	162.4
12/11/2019 08:15	202.8243056	3.59	460.3	165.6
12/11/2019 09:15	202.8659722	3.58	451.2	178.8
12/11/2019 11:15	202.9493056	3.6	431.6	152.2
12/11/2019 01:15	202.5326389	3.5	438.7	173.3
12/11/2019 03:15	202.6159722	3.54	437.5	179.2
13/11/2019 11:00	203.9388889	3.63	441.2	199.3
13/11/2019 02:00	203.5638889	3.66	451.2	183.3
14/11/2019 12:00	204.9805556	3.54	430.3	173.1
14/11/2019 04:00	204.6472222	3.55	429.7	170.8
15/11/2019 12:00	205.9805556	3.77	428.8	170.4
15/11/2019 05:00	205.6888889	3.69	427.3	158
16/11/2019 01:00	206.5222222	3.56	426	173.7
17/11/2019 02:00	207.5638889	3.66	425	160.5
18/11/2019 03:00	208.6055556	3.57	424.5	147.4
20/11/2019 07:00	210.7722222	3.81	423.25	149.4
21/11/2019 07:00	211.7722222	3.62	422	133.7
22/11/2019 07:00	212.7722222	3.47	421.2	135.7
24/11/2019 07:00	214.7722222	3.44	420.45	151.8
26/11/2019 07:00	216.7722222	3.59	418	157.2
29/11/2019 07:00	219.7722222	3.53	417.4	159.5
2/12/2019 07:00	222.7722222	3.42	416.8	181.1
9/12/2019 07:00	229.7722222	3.51	415.2	183.4
23/12/2019 07:00	243.7722222	3.455	414.6	246.8
23/01/2020 07:00	274.7722222	3.4	418.8	377
23/02/2020 07:00	305.7722222	3.26	488.7	409
23/04/2020 07:00	365.7722222	2.88	601.4	487

Anexo 13: Datos de los parámetros fisicoquímicos de la columna C4.

C-3				
CUADRO DE PARÁMETROS FISICOQUÍMICOS				
Fecha	Tiempo (h)	pH	ORP (mV)	Conductividad (µS)
23/04/2019 14:08	0	2.8	450.6	2132
23/04/2019 15:53	0.072916667	2.66	458.8	1853
23/04/2019 17:36	0.144444444	2.68	460.5	1526
23/04/2019 19:40	0.230555556	2.8	460.6	1357
24/04/2019 10:13	0.836805556	2.8	467.2	1221
24/04/2019 13:00	0.952777778	2.73	467.8	1213
24/04/2019 15:55	1.074305556	2.83	464.6	1149
24/04/2019 18:42	1.190277778	2.79	461.7	1113
25/04/2019 11:12	1.877777778	2.82	448	1002
25/04/2019 14:50	2.029166667	2.87	441.3	959
25/04/2019 18:34	2.184722222	2.87	436.8	948
26/04/2019 12:02	2.9125	2.91	428.3	948
26/04/2019 16:30	3.098611111	2.85	426.6	941
26/04/2019 19:14	3.2125	2.95	421.1	955
27/04/2019 13:49	3.986805556	2.94	419.8	900
27/04/2019 19:21	4.217361111	2.95	417.7	941
28/04/2019 13:27	4.971527778	2.97	410.4	922
28/04/2019 20:14	5.254166667	3.05	403.1	863
29/04/2019 14:10	6.001388889	3.09	404.5	810
29/04/2019 20:40	6.272222222	3.05	403.4	798
30/04/2019 15:15	7.046527778	3.06	403	769
30/04/2019 22:48	7.361111111	3.12	398.9	776
1/05/2019 08:00	7.744444444	3.14	396.8	721
2/05/2019 08:00	8.744444444	3.22	389.1	738
3/05/2019 08:00	9.744444444	3.15	400.1	996.1
5/05/2019 08:00	11.744444444	3.22	383.6	1119
7/05/2019 08:00	13.744444444	3.24	380.8	1204
10/05/2019 08:00	16.744444444	3.11	396.3	1353
17/05/2019 08:00	23.744444444	2.8	443.1	1089
1/06/2019 08:00	38.744444444	2.46	494.9	1924
1/07/2019 08:00	68.744444444	2.1	508.6	4580
1/09/2019 08:00	130.744444444	1.9	531	9230
1/10/2019 08:00	160.744444444	1.72	531.805	9940
17/10/2019 08:00	176.744444444	1.64	532.3	9470
24/10/2019 08:00	183.744444444	1.83	520.7	5770
27/10/2019 08:00	186.744444444	1.97	491.7	3720
29/10/2019 08:00	188.744444444	2.13	480.6	2925
31/10/2019 08:00	190.744444444	2.28	457.1	2248
1/11/2019 08:00	191.744444444	2.435	449	1839
2/11/2019 08:00	192.744444444	2.59	446.5	1531
3/11/2019 08:00	193.744444444	2.71	434.2	1294
3/11/2019 04:00	193.5777778	2.7	440	1245
4/11/2019 08:00	194.744444444	2.875	434.2	820
5/11/2019 08:00	195.744444444	3.05	430	610
6/11/2019 08:00	196.744444444	3.11	438.3	549
7/11/2019 08:00	197.744444444	3.165	438.9	470
7/11/2019 08:00	197.744444444	3.22	427.9	431
8/11/2019 12:00	198.911111111	3.205	430	371
8/11/2019 05:00	198.619444444	3.19	424.9	346
9/11/2019 11:00	199.869444444	3.18	437.4	332
9/11/2019 03:00	199.536111111	3.17	430.3	348
9/11/2019 07:00	199.7027778	3.16	437.5	144.5
10/11/2019 10:00	200.8277778	3.15	431.9	316
10/11/2019 01:00	200.4527778	3.153	448.5	321
10/11/2019 04:00	200.5777778	3.152	435.7	327
11/11/2019 09:00	201.786111111	3.151	425.7	322
11/11/2019 11:00	201.869444444	3.15	433.9	438
11/11/2019 01:00	201.4527778	3.16	441.7	325
11/11/2019 03:00	201.536111111	3.17	450	308
12/11/2019 08:15	202.754861111	3.18	451.1	294.7
12/11/2019 09:15	202.7965278	3.19	469.1	283.3
12/11/2019 11:15	202.879861111	3.19	452.8	290.9
12/11/2019 01:15	202.4631944	3.17	461.1	326
12/11/2019 03:15	202.5465278	3.13	449.6	335
13/11/2019 11:00	203.869444444	3.1825	452.9	316
13/11/2019 02:00	203.494444444	3.235	454.9	318
14/11/2019 12:00	204.911111111	3.19	443	324
14/11/2019 04:00	204.5777778	3.22	432.2	318
15/11/2019 12:00	205.911111111	3.25	447.7	303
15/11/2019 05:00	205.619444444	3.26	442.1	298.3
16/11/2019 01:00	206.4527778	3.27	460.9	296.3
17/11/2019 02:00	207.494444444	3.22	436.7	298.3
18/11/2019 03:00	208.536111111	3.19	441.6	303
20/11/2019 07:00	210.7027778	3.23	461.5	278
21/11/2019 07:00	211.7027778	3.27	448.7	274.4
22/11/2019 07:00	212.7027778	3.25	443.4	264.2
24/11/2019 07:00	214.7027778	3.23	446.5	301
26/11/2019 07:00	216.7027778	3.17	459.5	282
29/11/2019 07:00	219.7027778	3.07	445.9	306
2/12/2019 07:00	222.7027778	2.95	455.3	360
9/12/2019 07:00	229.7027778	2.9	459.4	386
23/12/2019 07:00	243.7027778	2.31	512.3	817
23/01/2020 07:00	274.7027778	1.85	562.2	3790
23/02/2020 07:00	305.7027778	1.4	566.475	6240
23/04/2020 07:00	365.7027778	1.2	570.75	8750

Anexo 14: Datos de los parámetros fisicoquímicos de la columna C3.

Datos de analisis de Fe en los lixiviados							
C10	Fe mg/L	C9	Fe mg/L	C4	Fe mg/L	C3	Fe mg/L
M1	1175.5	M1	343.38	M1	13226	M1	20.16
M2	76.56	M2	28.61	M2	6623.76	M2	10.38
M3	41.96	M3	36.62	M3	3330.195	M3	8.76
M4	13.91	M4	14.82	M4	1669.9125	M4	7.99
M5	28.53	M5	19.81	M5	839.2	M5	9.4
M6	27.92	M6	0.17	M6	433.7	M6	13.36
M7	5.03	M7	22.23	M7	28.11	M7	14.58
M8	10	M8	3.16	M8	18.44	M8	9.45
M9	4.61	M9	3.77	M9	14.99	M9	5.65
M10	5.36	M10	4.36	M10	15.72	M10	10.8
M11	8	M11	9.06	M11	15.1	M11	22.63
M12	9.61	M12	6.55	M12	14.9	M12	37.78
M13	4	M13	4.08	M13	12.57	M13	46.71
M14	5.48	M14	5.83	M14	10.24	M14	54.41
M15	5.05	M15	11.87	M15	20.13	M15	15.1
M16	77.09	M16	127	M16	31.18	M16	78.44
M17	1163.9	M17	1259.7	M17	141.61	M17	827.3
M18	3276	M18	3881	M18	84.84	M18	8098
M19	2231	M19	3440	M19	41.71	M19	4912
M20	494.8	M20	2724.5	M20	4.94	M20	4308.5
M21	1485	M21	2009	M21	18.45	M21	3705
M22	553.4	M22	238.5	M22	1.68	M22	260.2
M23	97.02	M23	89.47	M23	1.27	M23	144.61
M24	61.69	M24	61.48	M24	0.42	M24	72.32
M25	62.82	M25	90.85	M25	2.24	M25	66.43
M26	31.22	M26	35.84	M26	0.91	M26	32.79
M27	0.06	M27	29.03	M27	1.81	M27	32.42
M28	20.44	M28	0.1	M28	0.31	M28	17.95
M29	10.18	M29	15.08	M29	0.63	M29	12.31
M30	8.22	M30	9.66	M30	0.37	M30	8.66
M31	3.89	M31	8.2	M31	0.52	M31	4.61
M32	2.38	M32	4.92	M32	0.08	M32	1.92
M33	1.88	M33	3.16	M33	0.3	M33	1.74
M34	1.41	M34	2.09	M34	0.05	M34	1.48
M35	1.94	M35	1.18	M35	0.17	M35	1.35
M36	1.3	M36	0.89	M36	0.04	M36	0.88
M37	0.05	M37	1.05	M37	0.04	M37	0.79
M38	0.97	M38	1.02	M38	0.03	M38	0.6
M39	0.35	M39	0.52	M39	0.02	M39	0.41
M40	0.25	M40	0.33	M40	0.08	M40	0.82
M41	0.34	M41	0.39	M41	0.01	M41	0.54
M42	0.18	M42	0.26	M42	0.07	M42	1.31
M43	0.41	M43	0.39	M43	0.06	M43	2.54
M44	0.15	M44	0.44	M44	0.05	M44	0.5
M45	0.09	M45	0.18	M45	0.05	M45	2.08
M46	0.1	M46	0.12	M46	0.07	M46	1.55
M47	0.11	M47	0.1	M47	0.07	M47	0.69
M48	0.33	M48	0.54	M48	0.08	M48	0.76
M49	0.28	M49	0.39	M49	0.13	M49	2.03
M50	0.41	M50	0.19	M50	0.17	M50	1.63
M51	0.16	M51	0.23	M51	0.04	M51	1.19
M52	0.12	M52	0.01	M52	0.05	M52	0.45
M53	0.13	M53	0	M53	0.04	M53	0.23
M54	0.24	M54	0.07	M54	0	M54	0.28
M55	3.91	M55	0.07	M55	0.01	M55	0.21
M56	0.04	M56	0	M56	0.05	M56	0.12
M57	0.04	M57	0.01	M57	0.06	M57	0.26
M58	0.04	M58	0.06	M58	0.06	M58	0.1
M59	0.32	M59	0.15	M59	0.05	M59	0.2
M60	0.23	M60	0.37	M60	0.07	M60	0.36
M61	0.15	M61	0.28	M61	0.05	M61	0.28
M62	0.14	M62	0.24	M62	0.15	M62	0.27
M63	0.12	M63	0.36	M63	0.01	M63	0.52
M64	0.16	M64	0.3	M64	0.08	M64	0.35
M65	0.15	M65	0.16	M65	0.09	M65	0.38
M66	0.13	M66	0.36	M66	0.02	M66	0.75
M67	0.18	M67	0.28	M67	0.17	M67	0.54
M68	4.71	M68	0.02	M68	0.5	M68	0.03
M69	0.1	M69	0.02	M69	0.14	M69	0.65
M70	0.09	M70	0.15	M70	0.22	M70	0.51
M71	0.25	M71	0.32	M71	0.03	M71	0.88
M72	0.13	M72	0.04	M72	0.04	M72	0.69
M73	0.18	M73	0.1	M73	0.29	M73	0.28
M74	0.17	M74	0.14	M74	0.23	M74	0.29
M75	0.14	M75	0.01	M75	0.28	M75	0.29
M76	0.05	M76	0.01	M76	0.22	M76	0.3
M77	0.09	M77	0.03	M77	0.24	M77	0.3
M78	0.07	M78	0.04	M78	0.25	M78	0.26
M79	0.13	M79	0.08	M79	0.27	M79	0.29
M80	0.04	M80	0.16	M80	0.27	M80	0.3
M81	0.1	M81	0.27	M81	0.25	M81	0.3
M82	0.18	M82	0.69	M82	0.23	M82	0.3
M83	1.05	M83	7.97	M83	0.19	M83	0.3
M84	1.36	M84	248.84	M84	0.13	M84	0.32
M85	69.8	M85	0.16	M85	0.01	M85	12.95
M86	458.9	M86	0.11	M86	38.11	M86	16.31
M87	4246	M87	5.56	M87	0.53	M87	19.72
M88	11135	M88	0.14	M88	0.51	M88	15.6
M89	11295	M89	0.22	M89	6.83	M89	0.36

Anexo 19: Datos del análisis de Fe en los lixiviados de la columna C10, C9, C4 y C3.

