

COMPARACIÓN DE DOS TRATAMIENTOS PASIVOS PARA DISMINUIR LA CONCENTRACIÓN DE METALES PESADOS EN DRENAJE ÁCIDO DE MINAS: CÁLCICO-MAGNÉSICO Y ALOFÁNICO-MAGNÉSICO

Comparison of two passive treatments to reduce the concentration of heavy metals in acid mine drainage: Calcium-magnesium and allophane-magnesium

Luis COLLAHUAZO¹, Paola HERMOSA¹, Diana BUITRÓN¹,
Cynthia ROJAS¹ y Fredy GUZMÁN-MARTÍNEZ^{2*}

¹ Instituto de Investigación Geológico y Energético. De las Malvas E15-142 y de los Perales-Monteserrín, Quito, 170503, Quito, Ecuador.

² Servicio Geológico Mexicano. Boulevard Felipe Ángeles, km 93.50-4, Pachuca, 42083, Hidalgo, México.

*Autor para correspondencia: fredyguzman@sgm.gob.mx

(Recibido: noviembre 2023; aceptado: abril 2024)

Palabras clave: sustrato alcalino disperso, elementos potencialmente tóxicos, efluentes ácidos mineros, agua de mina.

RESUMEN

El drenaje ácido de mina (DAM) es un desafío ambiental de la actividad minera que debe atenderse en el corto plazo. Este estudio compara a escala laboratorio la utilización de dos sistemas de tratamiento pasivo para DAM, con el objetivo de disminuir la concentración de elementos potencialmente tóxicos (EPT). El muestreo del DAM fue realizado en la microcuenca del río Santa Rosa, Ecuador. El tratamiento se llevó a cabo en dos sistemas con lechos combinado: un sistema cálcico-magnésico y un sistema alofánico-magnésico. El DAM fluyó a través de cada sistema durante 50 días. Durante el tratamiento se registró el pH, la conductividad eléctrica y el potencial redox; se cuantificaron los EPT mediante espectrometría de masas de plasma (ICP-MS) y se determinaron los sulfatos mediante espectrofotometría ultravioleta (UV). Inicialmente, el DAM tenía un pH de 2.4 y la concentración de As(0.7), Cu(2.5), Ni(0.4), Zn(10.2) (en mg/L) sobrepasaba los valores de referencia establecidos en la legislación ambiental ecuatoriana. Una vez tratado el DAM, en ambos sistemas se disminuyó la concentración de los EPT hasta abajo de los valores de referencia [As(0.05), Cu(0.02), Ni(0.02), Zn(0.18) (en mg/L)]. Asimismo, los resultados mostraron que no hay diferencias estadísticamente significativas entre ambos sistemas, lo que redituaria en la disminución de costos en el tratamiento del DAM debido a la disponibilidad de alófano en Ecuador. Finalmente, se encontró un incremento en la concentración de sulfatos en ambos tratamientos, lo que representa una desventaja y, al mismo tiempo, una futura línea de investigación de este trabajo.

Key words: dispersed alkaline substrate, potentially toxic elements, acid mine effluents, mine water.

ABSTRACT

Acid mine drainage (AMD) is an environmental challenge of mining activity that must be addressed in the short term. This study compares, at a laboratory scale, the use of

two passive treatment systems for AMD to reduce the concentration of potentially toxic elements (PTE). Sampling of AMD was carried out in the micro-watershed of the Santa Rosa River in Ecuador. The treatment was carried out in two systems with combined beds: a calcium-magnesium system and an allophanic-magnesium system. The AMD flowed through each system for 50 days. During treatment, pH, electrical conductivity, and redox potential were recorded; PTE was quantified by Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS), and sulfates were determined by UV spectrophotometry. Initially, the AMD had a pH of 2.4, and the concentration of As(0.7), Cu(2.5), Ni(0.4), and Zn(10.2) (mg/L) exceeded the reference values established in the Ecuadorian environmental legislation. Once the AMD was treated, in both systems, the concentration of the PTEs decreased below the reference values [As(0.05), Cu(0.02), Ni(0.02), Zn(0.18) (mg/L)]. Also, the results showed no statistically significant differences between these two systems, which would result in lower costs in the treatment of AMD due to the availability of allophane in Ecuador. Finally, an increase in sulfate concentration was found in both treatments, which represents a disadvantage and, at the same time, a future line of research in this work.

INTRODUCCIÓN

La generación de drenaje ácido de mina (DAM), es uno de los mayores problemas ambientales que enfrenta la actividad minera (Rivera et al. 2020) y se produce principalmente por la oxidación de sulfuros metálicos expuestos durante las distintas fases de la actividad minera (Weber et al. 2004). Por un lado, sus principales efectos son la acidificación del medio, la liberación del Fe (II; Jönsson et al. 2006), la solubilización de elementos potencialmente tóxicos (EPT) y la movilización de sulfatos (Bobos et al. 2006) que derivan en la degradación de la calidad de las aguas y suelos circundantes (López et al. 2002, Navarro y Chimenos 2002, Zeng et al. 2018). Por otro lado, la acidez puede reaccionar con minerales que neutralizan ácidos como los silicatos o carbonatos, incrementando el pH del agua, lo que conlleva a la precipitación de oxihidróxidos e hidrosulfatos que contienen metales (Dold 2017).

El origen del DAM puede ser natural o antrópico. El DAM natural se forma por la exposición de cuerpos mineralizados con presencia de sulfuros (por ejemplo, pirita, pirrotina o calcopirita) y la interacción con oxígeno, agua meteórica y microorganismos (Nordstrom 2000, Galván et al. 2018, Martínez-Castrejón et al. 2022). El DAM de origen antrópico es producto de actividades relacionadas con la minería, tales como explotación y beneficio de yacimientos minerales (López et al. 2002, Ayora et al. 2013; **Fig. 1**).

En Ecuador, uno de los sitios donde se evidencia la problemática del DAM es en el Cantón Santa Rosa, ya que en esta zona se ha identificado la afectación a la calidad de las aguas del río Santa Rosa (GADSR

2019), lo que ha generado conflictos socioambientales debido a la inadecuada gestión del DAM.

La problemática ambiental del DAM se puede abordar a través de sistemas de tratamiento activos y pasivos. Los tratamientos activos son métodos que requieren de suministros químicos y de energía artificial para mejorar la calidad de agua (Sgier et al. 2015). Sin embargo, debido a que el DAM puede perdurar por muchos años, el costo de los tratamientos es elevado y en ocasiones resultan inviables en su aplicación (López et al. 2002).

Un sistema pasivo está basado en el uso de recursos naturales como soporte principal para el tratamiento, demanda un manejo mínimo de reactivos químicos u otros subproductos y no es indispensable el uso de energía artificial, además, su costo de inversión es relativamente bajo. Como ejemplos de sistemas de tratamiento pasivo se tiene a los humedales naturales y artificiales, inyección de sustrato orgánico, fitorremediación, camas de infiltración, barreras reactivas permeables, reactores pasivos bioquímicos, aireación en cascada y sustrato alcalino disperso (Gamión y Horna 2021).

Actualmente, el sustrato alcalino disperso ha mostrado gran eficacia en el tratamiento del DAM, este tratamiento usa sustratos reactivos para la remoción y precipitación de metales, con una eficiencia de hasta el 95 %, sin embargo, la cantidad de sulfatos en el sistema suele incrementar (Guayasamín 2016). También, se ha llegado a utilizar la combinación Ca-Mg como una forma de sistema de sustrato reactivo, donde se emplea CaCO_3 en forma de caliza micronizada y con una riqueza superior al 99 %, cuyo objetivo es elevar el pH a valores cercanos a 7, sin embargo, un inconveniente es que mediante este sustrato no

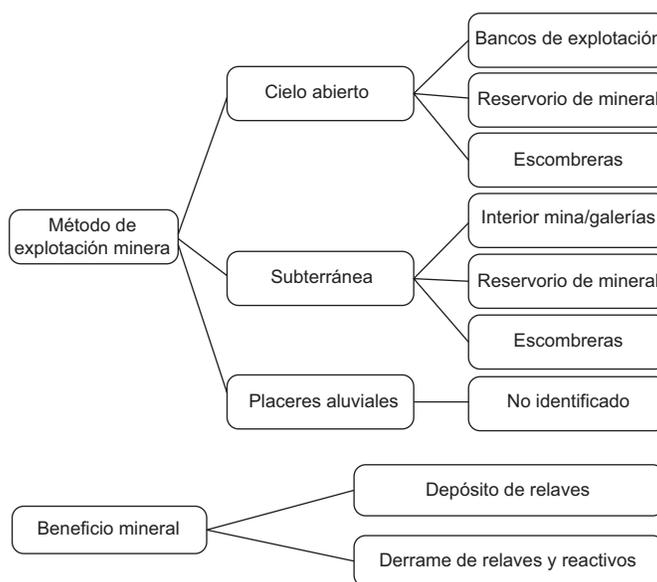


Fig. 1. Principales fuentes del drenaje ácido de minas.
Fuente: Modificado de Morin y Hutt 2001.

es posible la precipitación total de metales. Por esta razón se utiliza el óxido de magnesio, constituido principalmente por dolomita y talco con una pureza del 96 %, como tratamiento complementario por su gran reactividad y capacidad para eliminar concentraciones altas de metales divalentes, tales como Zn, Mn, Ni o Cd (Delgado et al. 2019). Además del sustrato cálcico magnésico, con la finalidad de identificar nuevas materias primas como sustratos reactivos en tratamientos pasivos, en el presente estudio se estableció la posibilidad de sustituir el sustrato cálcico por un material natural, que aumente la eficiencia del sistema, de bajo costo y amigable con el ambiente. En este sentido, se identificó al alófono como una opción viable, debido a que ha sido probado como adsorbente de cationes, aniones, contaminantes orgánicos y metales pesados como Cr, Fe, Cd, Cu, Pb y Mn (Yuan y Wu 2007, Suryanti et al. 2017, Silva-Yumi et al. 2021). El alófono es un grupo de complejos no cristalinos, sus partículas tienen forma de esferas porosas, constituidas externamente por octaedros de aluminio y una capa interna de tetraedros de silicio. Su formación se favorece a partir de la meteorización de cenizas volcánicas con alto contenido de bases, en un ambiente ligeramente ácido (pH entre 5 y 7), bajas cantidades de materia orgánica y ciertos tipos de vegetación. Las propiedades físicas y químicas que caracterizan a los suelos ricos en alófono son acidez, retención de fosfatos y carga iónica variable (Bravo et al. 2016, Gallardo et al. 2020, Silva-Yumi et al. 2021).

Por lo anterior, la presente investigación evalúa comparativamente y a escala de laboratorio la utilización de sustratos cálcico magnésico y alofánico magnésico para el tratamiento de efluentes con drenaje ácido de mina con el objetivo de disminuir la concentración de EPT.

MATERIALES Y MÉTODOS

Muestreo del drenaje ácido de mina

Se muestreó la parte alta de la microcuenca del río Santa Rosa en Ecuador. El sitio muestreado se localiza en la Quebrada El Panteón, en la cuenca del río Santa Rosa, Cantón Santa Rosa, Provincia de El Oro, entre las coordenadas del sistema universal transversal de Mercator (UTM) X: 626592 y Y: 9602890 (Sistema Geodésico WGS 84, Zona 17S).

En el sitio muestreado, el DAM generado es bombeado hacia el exterior a través de un sistema de tuberías y canales. El muestreo fue aguas arriba de la descarga, antes de que el DAM llegara a la piscina de sedimentación, específicamente en la salida del sistema de desagüe. Las muestras de DAM fueron colectadas a una profundidad de 20 a 30 cm del desagüe de la mina, para lo que se empleó un recipiente de polietileno con una capacidad de un litro, tomando alícuotas de 3 litros cada 6 horas durante tres días, de tal forma que se obtuvo una muestra compuesta de 36 litros. Las muestras de DAM fueron

almacenadas en recipientes de plástico, bajo condiciones de temperatura ambiente y trasladadas inmediatamente al laboratorio para su análisis y tratamiento.

Tratamiento del DAM mediante sistemas pasivos

Los sistemas de tratamientos pasivos se desarrollaron a escala laboratorio, para lo cual se configuraron dos sistemas con lechos combinados: a) un sistema

cálcico magnésico (**Fig. 2**) y b) un sistema alofánico magnésico (**Fig. 3**). Para cada sistema se emplearon dos columnas de acrílico que sirvieron como base para la colocación de los sustratos; para el paso del drenaje de una columna a otra se emplearon mangueras de silicona para bomba peristáltica. Para lograr un flujo continuo del drenaje a través de las columnas se empleó una bomba peristáltica, ajustada a 200 rpm.

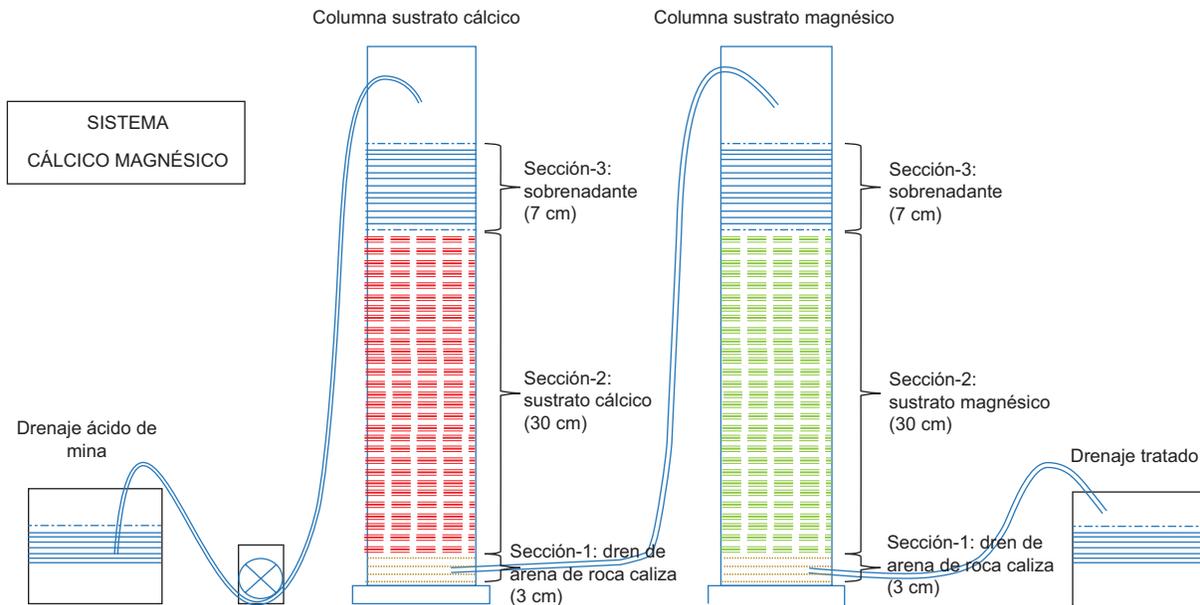


Fig. 2. Esquema general del armado del sistema cálcico magnésico.

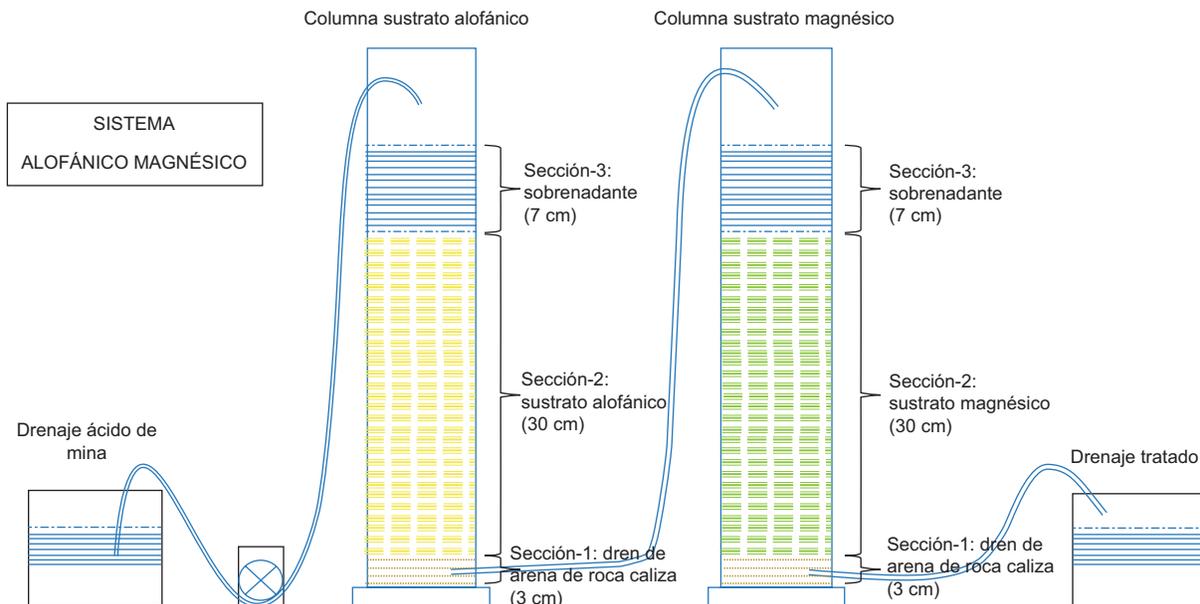


Fig. 3. Esquema general del armado del sistema alofánico magnésico.

Para la conformación de los sustratos se empleó como base adherente viruta de madera, sobre la cual se asienta el lecho cálcico.

La mezcla de viruta con el reactivo sigue la siguiente relación:

- Lecho cálcico: la relación de viruta calcita es 75 %: 25 % en peso (Columna A).
- Lecho alofánico: la relación de viruta alofano es 75 %: 25 % en peso (Columna A).
- Lecho magnésico: la relación de viruta magnésico es 75 %: 25 % en peso (Columna B).

Posterior al armado de las columnas A y B, y comprobado su funcionamiento, se dio paso al drenaje de manera continua durante un periodo de 50 días, teniendo en cuenta que se mantuviera un flujo constante por goteo durante 24 horas sin interrupciones (**Fig. 4**). Para cada sistema se identificaron cinco puntos de monitoreo (**Fig. 5**), siendo estos: 1) Drenaje ácido de mina (DAM); 2) a. Columna sustrato cálcico, b. Columna sustrato alofano; 3) a. Salida columna sustrato cálcico, b. Salida columna sustrato alofano; 4) a. Columna sustrato magnésico (sistema cálcico), b. Columna sustrato magnésico (sistema alofano), y 5) a. Salida columna sustrato magnésico (sistema cálcico), b. Salida columna sustrato magnésico (sistema alofano).



Fig. 4. Montaje a escala de laboratorio de los sistemas cálcico magnésico y alofánico magnésico.

Análisis físicos y químicos

Se inspeccionó diariamente el funcionamiento de las columnas durante la operación del sistema. Además, cada dos días se tomaron muestras en los cinco puntos de monitoreo. Para cada una de estas muestras se realizó la medición por triplicado del pH, la conductividad eléctrica (CE) y el potencial redox (Eh) referenciado al Ag/AgCl, esto con el apoyo de un multímetro portátil de la marca Hach®.

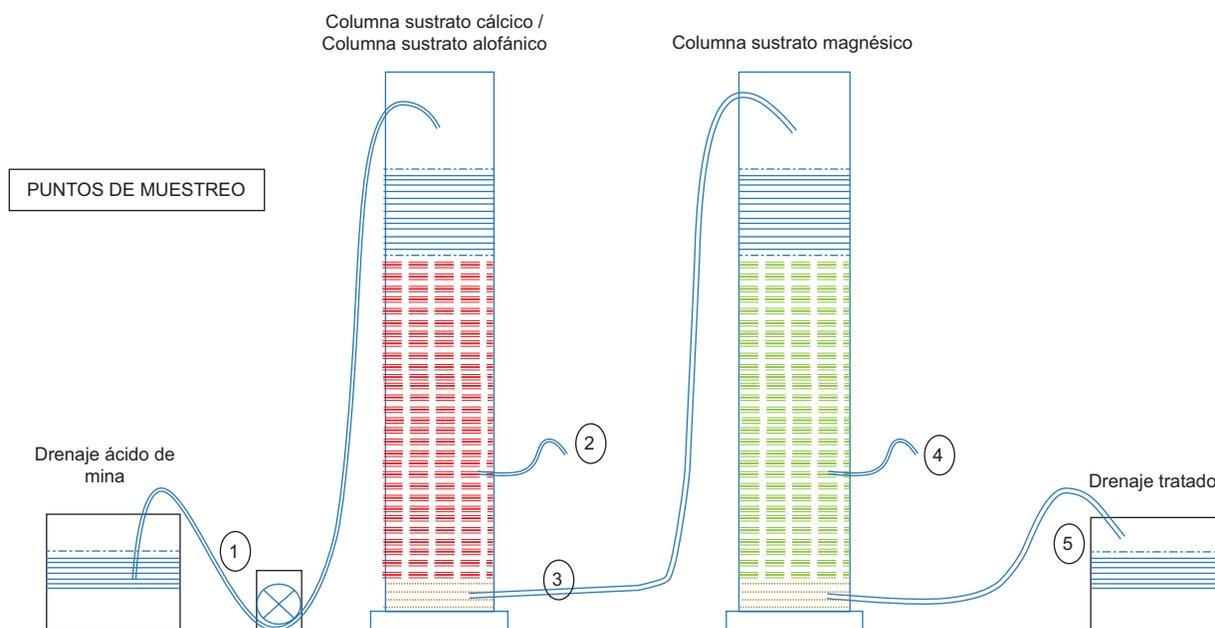


Fig. 5. Esquema general de los puntos de monitoreo en los dos sistemas de tratamiento del drenaje ácido de mina. 1. Drenaje ácido de mina sin tratar; 2. Columna en sustrato cálcico alofánico; 3. Salida columna sustrato cálcico alofánico; 4. Columna sustrato magnésico; y 5. Salida columna sustrato magnésico.

Asimismo, una vez por semana, se tomó una muestra en cada uno de los cinco puntos de monitoreo y a cada muestra se le realizó el análisis de elementos potencialmente tóxicos (EPT) disueltos, esto mediante el uso de un espectrómetro de masas de plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) marca Agilent®, modelo 7700x, las mediciones fueron realizadas con base en el método 6020B (USEPA 2014) de la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA, por sus siglas en inglés), utilizando estándares certificados para muestras de agua y acreditados por la Norma 17034. Para la medición de los contenidos de EPT disueltos, las muestras colectadas fueron de 100 mL y preservadas con ácido nítrico 1 N al 65 %, hasta un pH menor a 2; posteriormente fueron analizadas en el laboratorio químico del Instituto de Investigación Geológico y Energético de Ecuador (IIGE). Los EPT analizados fueron Be, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Sr, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Ba, Tl, Pb, Al, Ca y Fe.

Los sulfatos se determinaron por colorimetría, con base en el método comercial Hach® 8051 (HC 2000), para ello se utilizó un espectrofotómetro UV marca Hach®, modelo DR6000, la muestra fue de 25 mL y la absorbancia fue medida a una longitud de onda de 450 nm.

Análisis estadístico

En primera instancia se realizó un análisis exploratorio de datos (Tukey 1977, Reimann et al. 2008). Se buscaron datos censurados (del inglés *censored data*) en los EPT cuantificados en los análisis físicos y químicos. El término datos censurados se utiliza ampliamente en estadística para datos ambientales tanto de sustancias químicas orgánicas o inorgánicas cuyos valores conocidos están entre cero y los límites de detección del laboratorio (Reimann et al. 2008, Helsel 2012, USGS 2020). Cuando un EPT o un

parámetro físico o químico presentaba más del 25 % de sus datos censurados era descartado del análisis. Los parámetros de CE, Eh, pH, SO_4^{-2} no presentaron datos censurados, mientras que el As, Cu, Ni, Zn presentaron el 18.5, 23.5, 7.5 y 7.1 %, respectivamente, de sus datos como censurados; en estos casos los datos censurados se ajustaron a un valor igual a la mitad del límite de detección mediante el método de sustitución simple (USGS 2020).

Para determinar si los datos se ajustaban a una distribución normal se realizó una prueba de normalidad de Shapiro-Wilk. En caso necesario se utilizó la transformación Box-Cox para normalizar los datos. Sin embargo, si este esfuerzo no resultó productivo, entonces se aplicaron pruebas no paramétricas. Se realizó la prueba de Kruskal-Wallis (prueba no paramétrica) para identificar diferencias significativas entre los datos de los parámetros físicos y químicos derivados de los dos tratamientos. Para realizar una comparación por pares entre los tratamientos utilizados se aplicó la prueba de Wilcoxon. Todos los análisis estadísticos se desarrollaron utilizando el *software* R (RCT 2023) con una interfaz R Studio (Versión 4.3.1). El nivel de significancia estadística se fijó en $p < 0.05$.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las concentraciones de As, Cu, Ni y Zn presentes en el DAM sin tratamiento, así como los parámetros físicos y químicos, se presentan en el **cuadro I**. Cabe señalar que, de acuerdo con las especificaciones de la legislación ambiental ecuatoriana vigente (TULSMA 2017), las características de este DAM sobrepasan los límites de referencia establecidos en los criterios de calidad admisibles para la preservación de la flora y la fauna en aguas dulces, frías o cálidas, y en aguas marinas y de estuario.

CUADRO I. COMPOSICIÓN DEL DRENAJE ÁCIDO DE MINA PREVIO A SU TRATAMIENTO.

*EPT	Concentración (mg/L)	**Nivel de referencia	Parámetro fisicoquímico	Medida	**Nivel de referencia
Ni	0.4	0.025	pH (Unidades estándar)	2.4	6.5-9.0
Cu	2.5	0.020	Conductividad eléctrica (mhos/cm)	2.8	***N.E.
Zn	10.2	0.180	Potencial redox (mV)	514	***N.E.
As	0.7	0.050	Concentración de sulfatos (mg/L)	1780	***N.E.

*EPT, elemento potencialmente tóxico.

Nivel de referencia de acuerdo con la Tabla 3 de los criterios de calidad admisibles para la preservación de la flora y fauna en aguas dulces, frías o cálidas, y en aguas marinas y de estuario. *N.E., no existe nivel de referencia aplicable en la Norma (TULSMA 2017).

CUADRO II. COMPARACIÓN DE LOS PARÁMETROS FÍSICOS Y QUÍMICOS Y DE LA CONCENTRACIÓN DE LOS ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS AL INICIO Y AL FINAL DEL TRATAMIENTO.

*EPT/Parámetros físicos y químicos	Concentración/ Medición inicial	Concentración/ Medición final en el tratamiento **Af-Mg	Concentración/ Medición final en el tratamiento ***Ca-Mg	Porcentaje de eficiencia de remoción del EPT (tratamiento **Af-Mg)	Porcentaje de eficiencia de remoción del EPT (tratamiento ***Ca-Mg)
Ni (mg/L)	0.4	0.01	0.01	97.1	97.1
Cu (mg/L)	2.5	0.04	0.01	98.4	99.6
Zn (mg/L)	10.2	0.08	0.03	99.2	99.7
As (mg/L)	0.7	0.01	0.01	98.6	98.6
pH (Unidades estándar)	2.4	9.6	9.9	N.A.	N.A.
Conductividad eléctrica (mhos/cm)	2.8	3.8	3.5	N.A.	N.A.
Potencial redox (mV)	514	33	34	N.A.	N.A.
Concentración de sulfatos (mg/L)	1780	2717	2496	N.A.	N.A.

*EPT, elemento potencialmente tóxico, **Af_Mg, alofánico magnésico, ***Ca_Mg, cálcico magnésico. N.A. No aplica.

Nota: La concentración/medición inicial se refiere al DAM sin tratar (punto de monitoreo 1), mientras que la concentración/medición final se refiere al punto de monitoreo 5, es decir, la salida del DAM tratado en la columna sustrato para cada sistema.

En cuanto al tratamiento del DAM mediante los sistemas alofánico magnésico y cálcico magnésico (**Cuadro II**) los resultados son relevantes, ya que ambos tratamientos disminuyen la concentración de As, Cu, Ni y Zn hasta llegar por debajo de los niveles de referencia especificados por el TULSMA (2017). Además, en ambos tratamientos se logra un porcentaje de eficiencia en la remoción de As, Cu, Ni y Zn superior al 97 %, sugiriendo así que estos EPT están siendo removidos del sistema. Estos hallazgos son semejantes a los de otros estudios en la materia, por ejemplo, Delgado et al. (2019), encontraron que la magnesia cáustica (MgO) podría utilizarse para eliminar altas concentraciones de metales divalentes en solución o hallaron que el sistema pasivo cálcico magnésico aplicado a tratamiento de DAM es altamente eficiente con respecto a la remoción de metales disueltos. Asimismo, se han obtenido resultados similares con respecto a la remoción de metales disueltos aplicando tratamientos activos, la dosificación constante de reactivos neutralizantes, como la cal, cal apagada, carbonato de calcio, carbonato de sodio, hidróxido de sodio, entre otros, que permite una alta eficiencia en la remoción de metales. Sin embargo, la eficiencia varía en función del tipo de reactivo, su consumo y su costo (Johnson y Hallberg 2005).

De acuerdo con el monitoreo de las concentraciones de los EPT y de los parámetros físicos y químicos en los cinco puntos de monitoreo (**Fig. 5**) y con base en las pruebas estadísticas de Kruskal-Wallis y de Wilcoxon (**Cuadro III**), se encontró que no existen diferencias estadísticamente significativas entre ambos tratamientos, tanto en los EPT como en

CUADRO III. P-VALORES DE LOS ANÁLISIS ESTADÍSTICOS UTILIZADOS PARA LA EVALUACIÓN DE LOS SISTEMAS DE TRATAMIENTO.

EPT*/Parámetro	Kruskal-Wallis	Wilcoxon
Ni	0.59	0.66
Cu	0.46	0.53
Zn	0.29	0.35
As	0.91	1.00
pH	0.35	0.42
CE**	0.60	0.68
Eh***	0.75	0.84
SO ₄ ⁻²	0.53	0.60

*EPT, Elemento potencialmente tóxico, **CE, Conductividad eléctrica, ***Eh, Potencial redox.

los parámetros físicos y químicos. Estos hallazgos son importantes ya que el alofano es un hidroaluminosilicato que se encuentra de manera natural en el ambiente (Bravo et al. 2016), lo que aunado a la presencia de un yacimiento importante de alofano en Ecuador (Kaufhold et al. 2009) reeditaría en una disminución de los costos en el tratamiento del DAM.

Por otro lado, como se observa en la **figura 6**, existe una mayor amplitud en el rango de valores de pH, CE, Eh y la concentración de sulfatos en el tratamiento alofánico magnésico (Af-Mg) con respecto al cálcico magnésico (Ca-Mg), lo que indicaría que durante el tratamiento del DAM mediante el sistema Af-Mg encontraríamos mayores variaciones en la medición de los parámetros físicos y químicos respecto al sistema Ca-Mg, lo cual puede llegar a

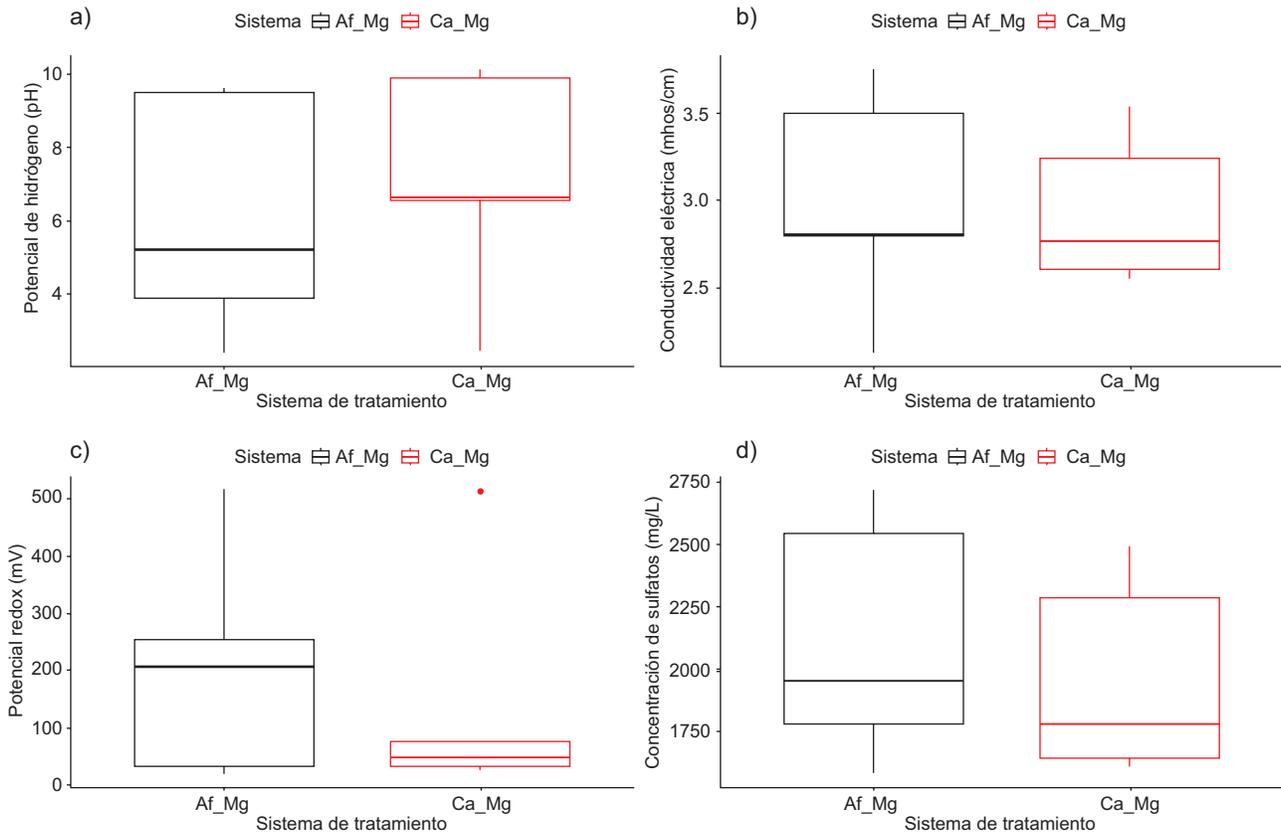


Fig. 6. Parámetros físicos y químicos a) pH; b) conductividad eléctrica; c) potencial redox; y d) concentración de sulfatos, evaluados por los sistemas de tratamiento alofánico magnésico (Af-Mg) y cálcico magnésico (Ca-Mg). Los resultados se presentan en forma de gráficos de cajas y bigotes. Los límites de la caja indican el primer (Q1) y el tercer cuartil (Q3); una línea dentro de la caja marca el valor de la mediana. El bigote inferior se extiende hasta el dato más bajo de la muestra que no esté a más de 1.5 veces el rango intercuartilico (IQR) por debajo del Q1. El bigote superior se extiende hasta el dato más grande de la muestra que no esté a más de $1.5 \times \text{IQR}$ por encima de Q3. Los valores atípicos se presentan como puntos.

ser despreciable si se considera que en ambos tratamientos el pH final del efluente fue de 9.6 (Af Mg) y 9.9 (Ca-Mg), la CE de 3.8 mhos/cm (Af-Mg) y 3.5 mhos/cm (Ca-Mg), el Eh de 33 mV (Af-Mg) y 34 mV (Ca-Mg) y la concentración de sulfatos de 2717 mg/L (Af-Mg) y 2496 mg/L (Ca_Mg).

Respecto al Ni (**Fig. 7a**) en ambos sistemas de tratamiento la concentración aumenta entre el punto de monitoreo 1 y el 2 para posteriormente reducirse paulatinamente hasta llegar por debajo del límite de referencia. En lo que refiere al Cu y al Zn (**Fig. 7b y c**, respectivamente) en el sistema de tratamiento Af-Mg la concentración aumenta ligeramente entre los puntos 1 y 3 y posteriormente disminuye hasta por debajo de los niveles de referencia; sin embargo, en el sistema de tratamiento Ca-Mg ambos elementos disminuyen en concentración desde el inicio del experimento hasta su finalización, hasta llegar por

debajo de los límites de referencia. Por último, acerca del As (**Fig. 7d**), ambos sistemas de tratamiento reducen la concentración en la misma proporción en los cinco puntos de monitoreo.

Con respecto al sulfato, en ambos sistemas, la concentración aumentó significativamente (**Fig. 8**). Este incremento, puede deberse a los procesos de neutralización, ya que las reacciones de neutralización entre el DAM y el carbonato de calcio dan como resultado la precipitación de yeso y altas concentraciones de sulfatos (Lottermoser 2010). En estudios posteriores los sulfatos podrían ser controlados mediante un tratamiento pasivo con humedales anaerobios o biorreactores con bacterias sulfato reductoras (Loreto et al. 2019). En cualquier caso, el hecho de que las concentraciones de sulfato aumenten en ambos tratamientos puede considerarse una desventaja respecto a otros tipos de tratamientos.

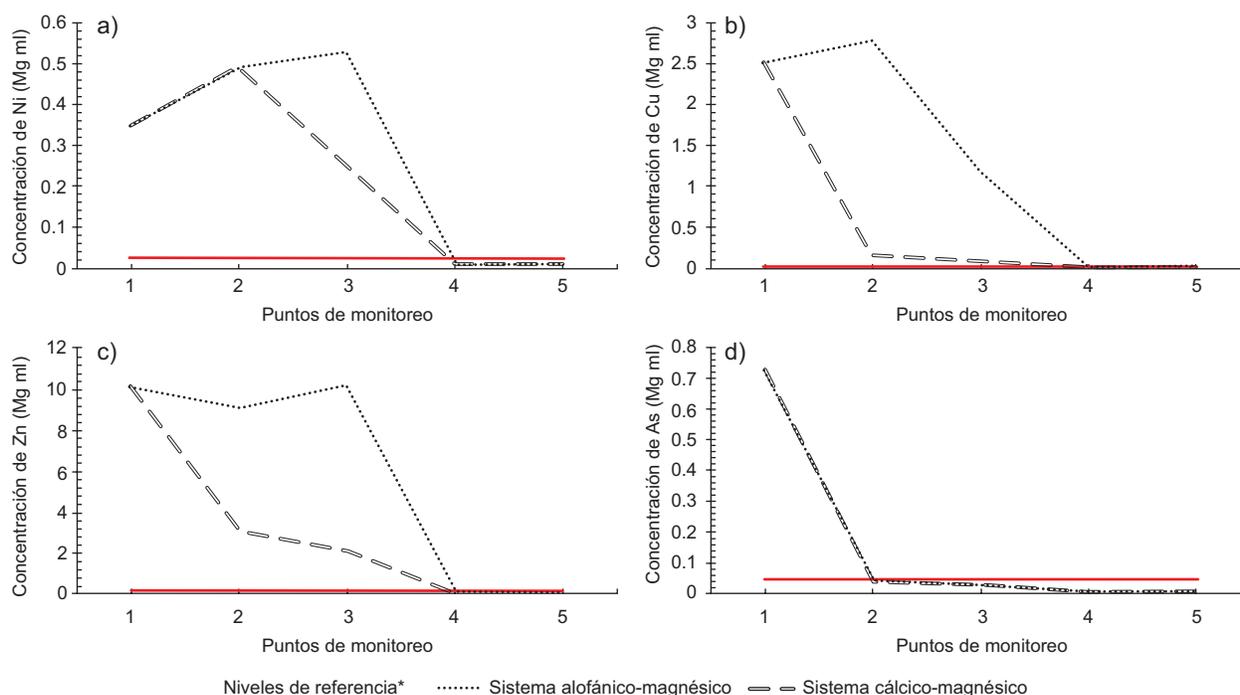


Fig. 7. Evolución de la concentración de los elementos potencialmente tóxicos en los tratamientos alofánico magnésico (Af-Mg) y cálcico magnésico (Ca-Mg): a) Ni; b) Cu; c) Zn y d) As. Por cada sistema se identificaron cinco puntos de monitoreo, siendo estos: 1) Drenaje ácido de mina; 2) Columna sustrato cálcico alofánico; 3) Salida columna sustrato cálcico alofánico; 4) Columna sustrato magnésico y 5) Salida columna sustrato magnésico.

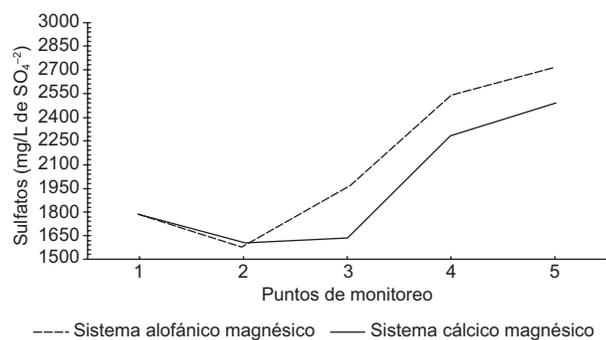


Fig. 8. Evolución de la concentración de sulfato a lo largo de los tratamientos alofánico magnésico y cálcico magnésico. Por cada sistema se identificaron cinco puntos de monitoreo, siendo estos: 1) Drenaje ácido de mina; 2) Columna sustrato cálcico alofánico; 3) Salida columna sustrato cálcico alofánico; 4) Columna sustrato magnésico y 5) Salida columna.

CONCLUSIONES

Inicialmente el DAM tratado no cumplía con los criterios de calidad de la norma ecuatoriana,

sin embargo, al finalizar el experimento, ambos sistemas de tratamiento disminuyeron las concentraciones de As, Cu, Ni y Zn hasta llegar por debajo de los límites de referencia de la norma antes citada. De hecho, el porcentaje de eficiencia en la remoción para los cuatro elementos antes mencionados fue superior al 97 % en ambos tratamientos, lo que indica que estos EPT están siendo removidos del sistema. Asimismo, ambos tratamientos aumentaron el pH desde 2.4 hasta 9.9. Además, las pruebas estadísticas no paramétricas de Kruskal-Wallis y de Wilcoxon evidencian que no existen diferencias estadísticamente significativas entre ambos tratamientos, lo cual sugiere que el sistema alofánico magnésico al utilizar alófono como materia prima y al encontrarse de manera natural, podría disminuir los costos en el tratamiento del DAM. Finalmente, es muy importante considerar que ambos sistemas de tratamiento hubo un aumento en la concentración de sulfatos, lo cual implica una desventaja. Sin embargo se sugiere seguir esta línea de investigación ya que ambos sistemas disminuyen considerablemente las concentraciones de As, Cu, Ni y Zn.

AGRADECIMIENTOS

Al Instituto de Investigación Geológico y Energético del Ecuador por el apoyo en la investigación realizada, y a los revisores anónimos que permitieron mejorar la calidad final del artículo.

REFERENCIAS

- Ayora C., Caraballo M., Macías F., Rötting T., Carrera J. y Nieto J. (2013). Acid mine drainage in the Iberian Pyrite belt: 2. Lessons learned from recent passive remediation experiences. *Environmental Science and Pollution Research* 20 (11), 7837-53. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-1479-2>
- Bobos I., Durães N. y Noronha F. (2006). Mineralogy and geochemistry of mill tailings impoundments from Algares (Aljustrel), Portugal: Implications for acid sulfate mine waters formation. *Journal of Geochemical Exploration* 88 (1-3), 1-5. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2005.08.004>
- Bravo I., Campo E. y Arboleda C. (2016). Alófanos causa de disponibilidad de aniones en suelos del Departamento del Cauca-Colombia. *Suelos Ecuatoriales* 46 (1), 13-30.
- Delgado, J., Barba-Brioso C., Ayala D., Boski T., Torres S., Calderón E. y López F. (2019). Remediation experiment of Ecuadorian acid mine drainage: Geochemical models of dissolved species and secondary minerals saturation. *Environmental Science and Pollution Research* 26 (34), 34854-72. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-06539-3>
- Dold B. (2017). Acid rock drainage prediction: A critical review. *Journal of Geochemical Exploration* 172, 120-32. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2016.09.014>
- GADSR (2019). Acta de la sesión extraordinaria de concejo, efectuada el sábado nueve de marzo del año dos mil diecinueve. Gobierno Autónomo Descentralizado Municipal del Cantón Santa Rosa. El Vado, Santa Rosa, Ecuador, 55 pp.
- Gallardo E., Abril C., Robles A., Albán A. y Toainga S. (2020). Potencial geológico del alófono en la provincia de Santo Domingo de Los Tsáchilas. *Investigación y Desarrollo* 1 (1), 79-92.
- Galván F., Murray J., Chiodi A., Pereyra R. y Kirschbaum A. (2018). Drenaje ácido natural en La Caldera Negra Muerta y su influencia en las nacientes del Río Calchaquí, Provincia de Salta, Argentina. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 75 (1), 80-94.
- Gamió A. y Horna O. (2021). Revisión sistemática de los métodos activos y pasivos en el tratamiento de drenajes ácidos de mina. Tesis de Licenciatura. Facultad de Ingeniería y Arquitectura, Universidad César Vallejo. Lima, Perú, 44 pp.
- Guayasamín J. (2016). Implementación a nivel laboratorio de un sistema de tratamiento pasivo tipo sustrato alcalino disperso para la remediación de metales pesados de drenaje ácido de mina. Tesis de Licenciatura. Facultad de Ingeniería Química y Agroindustria, Escuela Politécnica Nacional del Ecuador. Quito, Ecuador, 156 pp.
- HC (2000). Sulfato: Método 8051 para aguas, aguas residuales y agua de mar. Manual de análisis de agua. Hach Company. Loveland, Colorado, EUA, 220 pp.
- Helsel D. (2012). Statistics for censored environmental data using Minitab® and R. 2da ed. John Wiley and Sons, Denver, Colorado, EUA, 324 pp.
- Johnson D. y Hallberg K. (2005). Acid mine drainage remediation options: A review. *Science of the Total Environment* 338 (1-2), 3-4. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.09.002>
- Jönsson J., Jönsson J. y Lövgren L. (2006). Precipitation of secondary Fe (III) minerals from acid mine drainage. *Applied Geochemistry* 21 (3), 437-45. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2005.12.008>
- Kaufhold S., Kaufhold A., Jahn R., Brito S., Dohrmann R., Hoffman R., Gliemann, Weidler P. y Frechen M. (2009). A new massive deposit of allophane raw material in Ecuador. *Clays and Clay Minerals* 57 (1), 72-81. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2009.0570107>
- López P., Aduvire O. y Baretino D. (2002). Tratamientos pasivos de drenajes ácidos de mina: estado actual y perspectivas de futuro. *Boletín Geológico y Minero* 113 (1), 3-21.
- Loreto M., Denisse C., Certucha B., Almendariz F., Ochoa-Herrera V. y Monge O. (2019). Copper effect in sulfate removal using a fixed bed reactor. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental* 35 (3), 37-44. <https://doi.org/10.20937/RICA.2019.35.esp03.05>
- Lottermoser B. (2010). Mine wastes: Characterization, treatment and environmental impacts. 3a ed, Springer, Queensland, Australia, 400 pp. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-12419-8>
- Martínez-Castrejón M., Ramírez-Nava J., López-Díaz J., Talavera-Mendoza O., García-Mesino R., Salgado-Souto S., Ramírez-Guzmán A., Sarmiento-Villagrana A. y Hernández-Flores G. (2022). Acid mine drainage treatment using chicken eggshell waste. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental* 38, 431-77. <https://doi.org/10.20937/RICA.54409>
- Morin K. y Hutt N. (2001). Environmental geochemistry of minesite drainage: Practical theory and case studies. MDAG Publishing, Vancouver, British Columbia, Canadá, 333 pp.

- Navarro A. y Chimenos J. (2002). Descontaminación de aguas subterráneas mediante barreras reactivas permeables. *Tecnología del Agua* 22 (230), 38-45.
- Nordstrom K. D. (2000). Advances in the hydrogeochemistry and microbiology of acid mine waters. *International Geology Review* 42 (6), 499-515. <https://doi.org/10.1080/00206810009465095>
- RCT (2023). R Core Team. R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing [en línea] <https://www.R-project.org/10/04/2023>
- Reimann C., Filzmoser P., Garrett R. y Dutter R. (2008). *Statistical data analysis explained: Applied Environmental Statistics with R*. Wiley, Chichester, Inglaterra, 343 pp.
- Rivera U., Romero F., Sedov S. y Solleiro R. (2020). Carbonatos pedogénicos para el tratamiento del drenaje ácido de mina (DAM). Experimentos de Laboratorio. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana* 72 (1), 1-16. <https://doi.org/10.18268/bsgm2020v-72n1a250919>
- Sgier H., Macias F., Nieto J. y Rotting T. (2015). Diseño de una planta piloto para el tratamiento pasivo de drenaje ácido de mina. *Tecnología del Agua* 1 (11), 70-75.
- Silva-Yumi J., Cazorla R., Medina C. y Chango G. (2021). Alofán, una nanopartícula natural presente en andisoles de Ecuador, propiedades y aplicaciones. *La Granja: Revista de Ciencias de La Vida* 33 (1), 53-66. <https://doi.org/10.17163/lgr.n33.2021.05>
- Suryanti V., Widjonarko D., Windrawati. y Widyaningsih V. (2017). Fabrication and characterization of immobilized biosurfactant produced by *Pseudomonas aeruginosa* grown on cassava industrial wastewater into activated allophane as an adsorbent. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 176 (1), 1-6. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/176/1/012005>
- Tukey J. (1977). *Exploratory data analysis*. Addison-Wesley, Massachusetts, EUA, 711 pp.
- TULSMA (2017). *Texto Unificado de Legislación Secundaria del Ministerio del Ambiente*. Ministerio del Ambiente del Ecuador. Registro Oficial, Edición Especial, Quito, Ecuador. 29 de marzo de 2017.
- USEPA (2014). EPA Method 6020B (SW-846): Inductively coupled plasma-mass spectrometry. Revision 2. *Environmental Sampling and Analytical Methods (ESAM) Program*. United States Environmental Protection Agency. Washington, D.C., EUA, 33 pp.
- USGS (2020). *U.S. Geological Survey Techniques and Methods 4-A3: Statistical methods in water resources*. U.S. Geological Survey. U.S. Department of the Interior. Reston, Virginia, EUA, 458 pp. <https://doi.org/10.3133/tm4a3>
- Weber W., Stewart A., Skinner W., Weisener C., Thomas J. y Smart R. (2004). Geochemical effects of oxidation products and framboidal pyrite oxidation in acid mine drainage: Prediction Techniques. *Applied Geochemistry* 19 (12), 1953-74. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2004.05.002>
- Yuan G. y Wu L. (2007). Allophane nanoclay for the removal of phosphorus in water and wastewater. *Science and Technology of Advanced Materials* 8 (1-2), 60-62. <https://doi.org/10.1016/j.stam.2006.09.002>
- Zeng B., Zhang Z. y Yang M. (2018). Risk assessment of groundwater with multi-source pollution by a long-term monitoring programme for a large mining area. *International Biodeterioration and Biodegradation* 128 (1), 100-108. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2017.01.002>