UNIVERSIDAD DE CHILE

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA DE MINAS

OPTIMIZACIÓN DEL MÉTODO DE EXTRACCIÓN SECUENCIAL BCR PARA EXTENDER SU APLICACIÓN A RESIDUOS MINEROS

TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE MAGÍSTER EN MINERÍA

ALEXANDER SERNA RUEDA

PROFESOR GUÍA:

MANUEL ANTONIO CARABALLO MONGE

PROFESOR CO-GUÍA:

GONZALO MONTES ATENAS

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:

JACQUES WIERTZ

MERCEDES BECERRA-HERRERA

SANTIAGO DE CHILE

2017

RESUMEN DE LA TESIS PARA OPTAR AL
GRADO DE: Magíster en minería
POR: Alexander Serna Rueda
FECHA:27-04-17
PROFESOR GUÍA: Manuel Antonio Caraballo Monge

OPTIMIZACIÓN DEL METODO DE EXTRACCIÓN SECUENCIAL BCR PARA EXTENDER SU APLICACIÓN A RESIDUOS MINEROS

Los métodos de extracciones secuenciales se utilizan comúnmente para evaluar el riesgo potencial de los residuos, suelos o sedimentos una vez expuestos a la intemperie. Cada una de las estas etapas del protocolo simulan distintos ambientes (ej: reductor, oxidante) y cada elemento es susceptible a estos ambientes dependiendo del mineral que formen. En el presente estudio se puso a prueba el método de extracción secuencial BCR (Community Bureau of Reference), intentando extender su aplicación a residuos mineros. Se eligió este método, ya que es uno de los más aceptado, por certificar algunos materiales (BCR-701), además, de su frecuente utilización en estudios medioambientales en el campo minero. Se tratará de optimizar el método, mediante la evaluación de la condición experimental peso de la muestra vs volumen de reactivo, utilizando las siguientes proporciones de masa: 1.000 mg (proporción original), 500 mg y 200 mg, observando la disolución de los minerales presentes en las distintas muestras. Cabe mencionar, que las muestras se seleccionaron con base al criterio que tuvieran la variedad de minerales suficientes para poder observar la disolución selectiva de los minerales en los pasos (S1, S2, S3) de la BCR, con base a esto, se eligieron las siguientes muestras: 1) Lodo pirítico de Monte Romero, 2) Residuo concentrador de Riotinto (RT1A), 3) Residuo en pilas de lixiviación de Tharsis (HLT1C), además, una muestra estándar (BCR 701), para determinar la calidad del experimento.

De acuerdo a los resultados obtenidos en el análisis de control de calidad, se pudo argumentar que el experimento realizado es confiable, ya que, los valores experimentales obtenidos en la muestra BCR-701 están de acuerdo con los valores certificados de esta muestra, en los elementos Cr, Cu, Ni, Pb y Zn. Con respecto a los resultados de las tres primeras muestras, se concluyó que extender la aplicación de la BCR a residuos mineros, sería imposible, ya que se observó que los minerales contenidos en las distintas muestras no se disolvían selectivamente en cada una de las etapas para la cual fue diseñada. Sin embargo, se puede destacar que ciertos componentes minerales de los residuos (i.e., barita en muestra RT1A o yeso en muestra HLT1C) si mostraron una disolución selectiva y completa en los pasos de la BCR diseñados con tal fin. Por lo cual, parte de la información referente a la liberación de metales puede ser útil e interpretable desde un punto de vista ambiental.

Finalmente, se proponen alternativas al uso de la BCR en pro de mejorar estudios ambientales en el campo minero. Estas posibles mejoras tienen su fundamento en la aplicación de nuevas tecnologías (QEMSCAN-MLA) en las diferentes etapas (i.e., muestreo representativo, caracterización mineral y evaluación mineralógica) que conforman un estudio predictivo de movilidad de contaminantes.

AGRADECIMIENTOS

En primera instancia, agradecer a Dios por su infinita misericordia. Por siempre abrirme puertas donde quiera que valla.

A mi madre hermosa, Sara Rueda Contreras, por ser ese pilar fundamental en mi vida, mi apoyo incondicional.

A mi Padre, Luis Horacio Serna Ramírez, que, aunque no está en vida, me dejo muchas enseñanzas que quedo grabadas en mi corazón. Te llevo en mi corazón.

A mis hermanos, (Elvert Horacio Serna Rueda, Sandra Paola Serna Rueda), porque siempre están ahí en los buenos y malos momentos. Dios no me pudo haber regalo mejores hermanos.

A mi cuñada, Angie Paola Pérez Forero, por acogerme en su hogar todos estos años en Chile, haciéndome parte de su familia. También agradezco a mi cuñado (Jhon Haider Daza Villa), por sus consejos.

A mi profesor guía, Dr. Manuel Antonio Caraballo Monge, por haber depositado su confianza en mí y haberme aceptado en este proyecto. por su acompañamiento a lo largo de este estudio, ayudándome a buscar los mejores resultados. También, por sus consejos, alentándome a siempre dar lo mejor de mí.

A mi profesor coguía, Dr. Gonzalo Montes Atenas y miembros de la comisión (Dr. Jacques Wiertz y Dra. Mercedes Becerra-Herrera), por haber aceptado ser parte de este proyecto, aun con sus múltiples compromisos.

A mis amigos de carrera, en especial mi amigo Mauricio Levet, por su apoyo durante estos años de carrera, por brindarme su amistad. Una gran persona.

Finalmente, esta lista sería interminable, pero era importante para mí, dar un reconocimiento especial a todas estas personas, que de una u otra forma contribuyeron a la culminación de esta etapa en mi vida. A todos ustedes muchísimas gracias.

TABLA DE CONTENIDO

1 ANTECEDENTES 1

2 OBJETIVOS 10

2.1 Objetivo general 10

2.2 Objetivos específicos 10

3 ALCANCE 10

4 METODOLOGÍA 11

4.1 Reactivos y material de laboratorio 11

4.2 Equipamiento 11

4.3 Selección de muestras 14

4.4 Tratamiento de muestras 15

4.5 Descontaminación del material de laboratorio 15

4.6 Extracción secuencial BCR 15

4.7 Análisis químicos y mineralógicos 17

5 RESULTADOS Y DISCUSIONES 19

5.1 Mineralogía de las muestras 19

5.1.1 Lodo Pirítico en Monte Romero 19

5.1.2 Residuo concentrador Riotinto (RT1A) 20

5.1.3 Residuo en pilas de lixiviación-Tharsis (HLT1C) 21

5.2 Control de calidad 22

5.2.1 BCR 701 (valores certificados) vs BCR 701 (Muestra) 22

5.3 Metales principales liberados en cada una de las etapas de BCR 25

5.3.1 Lodo Pirítico en Monte Romero 25

5.3.2 Residuo concentrador Riotinto (RT1A) 27

5.3.3 Residuo en pilas de lixiviación-Tharsis (HLT1C) 29

5.4 Limitaciones para la aplicación del protocolo de extracción BCR Modificado al estudio de la movilidad de contaminantes en residuos mineros 31

5.4.1 Lodo Pirítico en Monte Romero 31

5.4.2 Residuo concentrador Riotinto (RT1A) 33

5.4.3 Residuo en pilas de lixiviación-Tharsis (HLT1C) 34

5.5 Alternativas al uso del protocolo de extracción BCR Modificado para el estudio de la movilidad de contaminantes en residuos mineros 36

5.5.1 Muestreo representativo 36

5.5.2 Caracterización mineral 37

5.5.3 Evaluación mineralógica 39

6 CONCLUSIÓN 43

BIBLIOGRAFÍA 45

ANEXOS 49

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Metodología de extracción secuencial (Tessier et al., 1979). 3

Tabla 2. Metodología de extracción secuencial BCR (Original), (Ure et al.,1993). 4

Tabla 3. Metodología de extracción secuencial original BCR vs BCR modificado. 6

Tabla 4. Valores certificados (BCR 701) 17

Tabla 5. Análisis semicuantitativo del porcentaje mineral de la muestra Lodo Pirítico en Monte Romero..... 19

Tabla 6. Análisis semicuantitativo del porcentaje mineral de la muestra Residuo concentrador Riotinto (RT1A) 20

Tabla 7. Análisis semicuantitativo del porcentaje mineral de la muestra Residuo en pilas de lixiviación-tharsis (HLT1C) 21

Tabla 8. comparación entre la técnica QEMSCAN-MLA y los métodos SOBEK y LAWRENCE 40

Tabla 9. (Cr) liberado en cada etapa de la BCR Vs Valor certificado (Cr) (mg/g) 49

Tabla 10. (Cu) liberado en cada etapa de la BCR Vs Valor certificado (Cu) (mg/g) 49

Tabla 11. (Ni) liberado en cada etapa de la BCR Vs Valor certificado (Ni) (mg/g) 49

Tabla 12. (Pb) liberado en cada etapa de la BCR Vs Valor certificado (Pb) (mg/g) 50

Tabla 13. (Zn) liberado en cada etapa de la BCR Vs Valor certificado (Zn) (mg/g) 50

Tabla 14. Análisis de las muestras por ICP-OES, Etapa 1 (mg/L)..... 51

Tabla 15. Análisis de las muestras por ICP-OES, Etapa 2 (mg/L)..... 52

Tabla 16. Análisis de las muestras por ICP-OES, Etapa 3 (mg/L)..... 53

Tabla 17. Análisis de las muestras por ICP-OES, Etapa 4 (mg/L)..... 54

Tabla 18. Análisis de las muestras por ICP-OES, digestión pseudotal (mg/L) 55

TABLA DE FIGURAS

Figura 1. Balanza de precisión (Boeco Germany, Bas 31) 11

Figura 2. Centrifuga (Universal 320 R) 12

Figura 3. Equipo de purificación de agua (Simplicity) 12

Figura 4. Agitador orbital (Labline, 3527) 13

Figura 5. Difráctometro de rayos X (Bruker D5005) 13

Figura 6. ICP-OES (ICAP 7400) 14

Figura 7. Placa calefactora 14

Figura 8. Cantidad de muestras, en cada una de las etapas de la BCR 17

Figura 9. Interpretación cualitativa del difráctograma de rayos X de la muestra Lodo Pirítico en Monte Romero. 19

Figura 10. Interpretación cualitativa del difráctograma de rayos X de la muestra Residuo concentrador Riotinto (RT1A). 20

Figura 11. Interpretación cualitativa del difráctograma de rayos X de la muestra Residuo en pilas de lixiviación-tharsis (HLT1C). 21

Figura 12. Ecuación error porcentual 22

Figura 13. BCR 701 (Valores certificados) vs BCR 701 (Muestra) 22

Figura 14. Elementos mayoritarios (Fe,S) y algún minoritario (As) (mmol/g), Lodo pirítico en Monte Romero 25

Figura 15. Elementos mayoritarios (mmol/g), Residuo concentrador en Riotinto (RT1A) 27

Figura 16. Elementos mayoritarios (mmol/g), Residuo en pilas de lixiviación-Tharsis (HLT1C) 29

Figura 17. Elementos certificados en la BCR (mg/g), Lodo pirítico en Monte Romero 31

Figura 18. Elementos certificados en la BCR (mg/g), Residuo concentrador en Riotinto (RT1A) 33

Figura 19. Elementos certificados en la BCR (mmol/g), Residuo en pilas de lixiviación-Tharsis (HLT1C)..... 34

Figura 20. Herramienta leapfrog 37

Figura 21. comparación entre la técnica QEMSCAN-MLA y los métodos SOBEK y LAWRENCE, (Dold, 2017)..... 40

Figura 22. Ejemplos de evaluaciones por el método ARDI, (Parbahakar-Fox et al., 2011)..... 41

1 ANTECEDENTES

La minería es una de las actividades más antiguas realizadas por el hombre, los beneficios económicos que genera la industria, permiten aportar de manera sustancial, ingresos fiscales que contribuyen al desarrollo de un país (Meller, 2013). A pesar de los grandes recursos económicos que puede generar la industria, también es cierto que es una de las actividades que genera mayor rechazo en la sociedad, debido al fuerte impacto negativo desde el punto de vista medio ambiental que ésta ocasiona. La deforestación, el alto consumo de agua, la movilización de metales pesados, son algunos de los temas en cuestión, sin mencionar los grandes conflictos sociales que suelen vincularse a la industria minera.

A medida que ha pasado el tiempo las normativas medio ambientales se han puesto cada vez más exigentes, por esta razón hoy en día las empresas mineras centran grandes esfuerzos en mejorar sus procesos para poder mitigar de alguna manera las consecuencias que produce la operación y realizar una mejor gestión teniendo una minería mucho más responsable.

Aunque se han mejorado los procesos en la minería, esto ha sido insuficiente ya que sus operaciones siguen originando, en multitud de casos, importantes perjuicios para el medio ambiente (Lillo, 2009). Además, la contaminación ambiental se puede generar no solamente en el mismo momento en que se opera una mina, sino que también puede producirse años más tarde, después de haber cerrado una faena. A modo de ejemplo se podría mencionar el drenaje ácido de mina, el cual genera fuentes fluviales contaminadas con un gran contenido de metales, resultado la interacción agua-roca y de la oxidación química y biológica de minerales sulfurados que se encuentran concentradas en las proximidades de una mina.

Los residuos ocasionados por la minería se caracterizan por su alto contenido de metales (Aduvire, 2006), los cuales, de ser liberados, pueden ocasionar consecuencias graves al medio ambiente. Es importante conocer la movilidad que tienen los metales y la disponibilidad de estos en determinadas condiciones ambientales, ya que de esta manera se podrán gestionar planes preventivos una vez identificado el potencial de riesgos de estos residuos mineros.

Los métodos de extracción secuencial, son herramientas que se utilizan comúnmente para evaluar el riesgo potencial de liberación de contaminantes metálicos al medio ambiente (Espinosa, 2011). Las extracciones secuenciales se definen como un procedimiento químico en el cual se evalúan las diferentes formas físico-químicas, movilidad y disponibilidad que tienen los metales en un determinado residuo, utilizando para ello diferentes reactivos con diversas capacidades extractantes.

Existe una amplia gama de protocolos de extracción secuencial propuestos por diversos autores (Tessier et al., 1979; Dold, 2003a; Sahuquillo et al., 2003; Ure et al., 1993). Todos ellos fueron creados en función de las necesidades específicas que implica la disolución de minerales concretos o la liberación de metales específicos. Así, los diversos protocolos existentes difieren en: a) el tipo de reactivo que se utiliza para extraer selectivamente los minerales contenidos en la muestra, b) la cantidad de pasos empleados en el protocolo, y c) las condiciones ambientales en las cuales se realiza el estudio, entre otros.

Haciendo referencia de algunos protocolos propuestos, cabe mencionar la extracción secuencial diseñada por (Tessier et al., 1979), la cual consiste en un protocolo de extracción con aplicaciones ambientales en suelos. Éste fue uno de los primeros trabajos realizados en este campo y sirvió como base para que otros investigadores desarrollaran distintos protocolos de extracciones secuenciales, todas en función de los objetivos que perseguía cada estudio.

Tessier definió 5 fracciones representativas de otros tantos procesos de liberación de contaminantes en función de cambios en las condiciones del medio ambiente.

La primera fracción corresponde a los iones intercambiables. En este paso se produce un ataque con una solución (8 ml) de cloruro de magnesio ($MgCl_2$) 1 M, a pH 7, durante una hora, a temperatura ambiente y con agitación continua (Tessier et al., 1979).

En una segunda etapa se ataca la fracción carbonatada mediante el empleo de una solución (8 ml) de acetato sódico (NaOAc) 1 M, a pH 5 ajustado con ácido acético (HOAc). Este paso busca disolver calcita y dolomita y liberar así los metales ligados a estos minerales sin atacar aún a la materia orgánica (Tessier et al., 1979).

Este mismo reactivo se ha empleado también por otros autores para extraer los metales traza asociados a la fracción carbonatada (Kersten y Forstner, 1986; Thomas et al., 1994).

Para liberar la fracción ligada a los óxidos y oxihidróxidos de hierro (Fe) y manganeso (Mn), se utiliza una combinación de reactivos que reducen el Fe y el Mn a sus formas ferrosa y manganosa. Los reactivos consisten en una solución (40 ml) de clorhidrato de hidroxilamina ($NH_2OH.HCl$) 0,04 M y ácido acético (HOAc) al (25% v/v), a una temperatura de 96 ^{o}C (Tessier et al., 1979).

Tessier definió en una cuarta etapa la liberación de los elementos asociados a la materia orgánica. Para liberar estos elementos se utiliza en primera instancia una solución (3 ml) de ácido nítrico (HNO_3) 0.02 M y 5 ml de peróxido de hidrogeno (H_2O_2) al 30 % ajustado a (pH 2). La mezcla se calienta a 85 ± 2 °C durante 2 h con agitación ocasional. Se añade nuevamente, 3 ml de peróxido de hidrogeno (H_2O_2) ajustado a (pH 2). Además, calentando la mezcla a 85 ± 2 °C durante 2 h con agitación intermitente. Por último, Tessier en esta etapa añade 5 ml de acetato de amonio (NH_4OAc) 3,2 M en 20 % de ácido nítrico (HNO_3), y se agita de manera continua durante 30 minutos (Tessier et al., 1979).

Finalmente, en la última etapa (residual), se encuentran los metales que están fuertemente ligados a las estructuras cristalinas de minerales muy resistentes a la

alteración química. Para la liberación de estos elementos, se utilizan ácidos fuertes a elevadas temperaturas, utilizando una mezcla de reactivos de ácido fluorhídrico (HF), y ácido nítrico (HNO_3) (Tessier et al., 1979).

A continuación, se resumirá el procedimiento de extracción secuencial propuesto por Tessier en la siguiente tabla.

Tabla 1. Metodología de extracción secuencial (Tessier et al., 1979).

Etapa	Fracción	Reactivo
1	Soluble e intercambiable	8 ml ($MgCl_2$) 1 M (pH 7)
2	Asociado a carbonato	8 ml (NaOAc/HOAc) 1M (pH 5)
3	Reducible	40 ml **(**$NH_2OH.HCl$) 0,04 M en (HOAc) 25%
4	Oxidable	a) 3 ml (HNO_3) 0,02 M +5 ml (H_2O_2) 30% (pH 2) b) 3 ml (H_2O_2) 30% (pH 2) c) 5 ml (NH_4OAc) 3,2 en HNO_3 20%
5	Residual	HF + HNO_3

Dentro de la minería se han realizado estudios medio ambientales basados en el protocolo de extracción secuencial propuesto por Tessier, uno de estos estudios fue llevado a cabo en Río Tinto (España), donde se evaluó la contaminación por elementos traza en suelos afectados por la minería (López, 2011). Se puede destacar de este estudio que, de todas las muestras analizadas, la mayoría de elementos con excepción del Cu, Co, Cd y Zn, están ligados principalmente a la fracción residual y a los óxidos e hidróxidos de hierro, por lo tanto, estos suelos favorecen la inmovilización de los elementos trazas analizados, Además el pH de estos suelos oscila entre 4,6 y 7,8, lo que quiere decir que la acidez de estos suelos es baja, dando una idea de la poca movilidad que tienen estos metales.

Otra investigación realizada en el campo de la minería, aplicando extracciones secuenciales, fue el estudio de la alteración química secuencial de metales pesados de relaves de mina en Ticapampa (Huaraz, Perú). En dicho caso se utilizó el protocolo modificado en seis pasos propuesto por (Fanfani et al., 1997), el cual toma como referencia el protocolo de extracción secuencial propuesto por Tessier.

La extracción secuencial de Fanfani aplicada en este estudio agrega un paso inicial con respecto al protocolo de Tessier. Este paso inicial consiste en un lavado con agua desionizada con el propósito de diferenciar entre el yeso ($CaSO_4*5H_2O$, soluble en agua) y la posible presencia de calcita ($CaCO_3$, cinética de disolución en agua más lenta).

Los resultados del estudio anterior arrojaron que los elementos más móviles son el plomo (Pb) y el cadmio (Cd), una movilidad intermedia presenta el cobre (Cu), el zinc (Zn) y el arsénico (As) y los elementos menos móviles, la plata (Ag), el cromo (Cr) y el cobalto (Co). La alta movilidad del plomo y el cadmio supone una alta peligrosidad considerando la naturaleza tóxica de estos elementos. Cabe mencionar que a pesar que el arsénico es uno de los elementos menos móviles, el río Santa Ana ubicado en el norte del Perú se está viendo afectado por el As, debido a la alta concentración de éste en el relave.

Los diferentes reactivos y condiciones que se utilizan en distintos protocolos para extraer selectivamente los metales contenidos en una muestra, implicaba que estos procedimientos no podían ser sistemáticamente validados y comparados entre sí.

Observando la necesidad que existía de estandarizar todos estos procedimientos de extracciones secuenciales propuestos, la Community Bureau of Reference (BCR) actualmente denominado (Standards Measurement and Testing Programme SM&T) de la Unión Europea realizó en 1993 un estudio que permitiría unificar criterios y así determinar la movilidad de metales traza en distintas muestras sólidas. Se estableció un nuevo protocolo de extracción secuencial armonizado, basado en 3 etapas (Ure et al., 1993; F. Mossop et al., 2003), con el cual se logró la certificación de un material de referencia (CRM 601) para el contenido de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn en sedimentos (Sahuquillo, 1999).

A continuación, se presenta el resumen del procedimiento de extracción secuencial (BCR) propuesto en 1993.

Tabla 2. Metodología de extracción secuencial BCR (Original), (Ure et al.,1993).

Etapas	Fracción	Reactivos	Fase principal disuelta
1	Intercambiable, soluble en agua y ácido	CH_3 COOH 0,11 M	Cationes solubles en agua, intercambiables y carbonatos
2	Reducible	NH_2 OH.HCL 0,1 M (pH 2 HNO_3)	Óxidos y oxihidróxidos de Fe/Mn
3	Oxidable	H_2O_2 8,8 M+ CH_3COO NH_4 1 M (pH 2 HNO_3)	Materia orgánica y sulfuros

Como se indicó anteriormente, la BCR se restringió a 3 pasos. Metales en forma de iones intercambiables y carbonatos (F1), metales asociados a los óxidos de hierro y manganeso (F2) y metales ligados a la materia orgánica (F3).

En cada una de las distintas fases, se utilizan reactivos específicos y condiciones específicas, para liberar selectivamente los metales contenidos en la muestra.

Para la fracción 1 (soluble en agua/ iones intercambiables), se utiliza una solución de ácido acético (HOAc) 0,11 M y se agita a temperatura ambiente durante 16 horas.

Minerales tales como carbonatos (i.e., calcita y dolomita), sulfatos (e.g., yeso) o haluros (e.g., halita) son los que se disuelven en esta etapa.

La segunda etapa (fracción reducible), aplica una solución de 40 ml de clorhidrato de hidroxilamina 0,1 M, acidificado con ácido nítrico hasta pH 2, la cual se mezcla con la muestra y se agita durante 16 horas a temperatura ambiente. Los minerales asociados a los óxidos de hierro y de manganeso se disuelven en esta etapa.

En una tercera etapa (fracción oxidable), se utiliza una solución de 10 ml de peróxido de hidrogeno 8,8 M y se agita manualmente a temperatura ambiente durante una hora. Continuando con la digestión, se calienta la mezcla en un baño agitador a 85 ºC, para reducir la mezcla a unos cuantos mililitros, se aumenta la temperatura gradualmente hasta lograr la sequedad total de la muestra. Nuevamente se aplica el procedimiento de la parte inicial de esta misma etapa y finalmente se le agrega al residuo 50 ml de acetato de amonio 1 M y se agita la mezcla durante 16 horas. Los minerales que se disuelven preferencialmente en esta etapa son los sulfuros además de la materia orgánica. Cabe mencionar que frecuentemente se utiliza una última etapa (residual) para liberar los elementos que están fuertemente ligados a la estructura cristalina de los silicatos. En estos casos, son utilizados reactivos fuertes como el ácido fluorhídrico y/o ácido clorhídrico entre otros (Tessier et al., 1979; Pérez López et al., 2008). Alternativamente, también es frecuente el uso de agua regia en esta misma etapa final (Ure et al., 1993; F. Mossop et al., 2003). La adición de un paso residual es útil para el control de calidad, ya que la suma de cada una de las etapas secuenciales debe ser muy cercano al resultado obtenido en una digestión usando agua regia por separado (F. Mossop et al., 2003).

Aunque se logró la certificación de un material de referencia (sedimento CRM 601) por medio del protocolo BCR, las concentraciones extraíbles de Cd, Cr, Ni, Pb y Zn se certificaron sólo en el paso 1; mientras que para el paso 2 y 3 se certificaron tan sólo Cd, Ni y Zn y Cd, Ni y Pb, respectivamente. Esto se debe a la alta variabilidad de resultados presentes en los distintos laboratorios, especialmente en la etapa 2 (Sahuquillo et al., 1999).

Las inconsistencias encontradas en el protocolo de extracción original BCR crearon la necesidad de reevaluar la BCR y establecer un nuevo protocolo modificado. Este nuevo protocolo implicó un aumento en la concentración del reactivo en la etapa 2, además de una disminución en el pH.

A continuación, se presenta el procedimiento de extracción secuencial original BCR vs BCR modificado.

Tabla 3. Metodología de extracción secuencial original BCR vs BCR modificado.

Etapas	Fracción	Reactivos (Original)	Reactivos (modificado)
1	Intercambiable, soluble en agua y ácido	CH_3 COOH 0,11 M	CH_3 COOH 0,11 M
2	Reducible	NH_2 OH.HCL 0,1 M (pH 2 HNO_3)	NH_2 OH.HCL 0,5 M (pH 1,5 HNO_3)
3	Oxidable	H_2O_2 8.8 M+ CH_3COO NH_4 1 M (pH 2 HNO_3)	H_2O_2 8,8 M+ CH_3COO NH_4 1 M (pH 2 HNO_3)

Como se puede apreciar en la tabla 3 el nuevo protocolo de extracción BCR modificado mantuvo la fase 1 (intercambiable, soluble en agua y ácido) y la fase 3 (reducible) intacta con respecto al protocolo original. Sin embargo, en la fase 2 (reducible) la concentración del reactivo aumento de 0,1 M a 1,5 M, además de la disminución del pH de la solución de 2 a 1,5, logrando así un ataque mucho más agresivo y efectivo para disolver los minerales presentes en la fase 2.

En otros estudios realizados tanto en suelos como en sedimentos, donde se han aplicado estas dos versiones de BCR, se ha encontrado que la BCR modificada tiene una mayor capacidad para extraer hierro, ya que la liberación es mucho mayor en el modificado que en el original (> 50%). Sin embargo, para el caso del manganeso se encontró que no hubo diferencia significativa en la liberación de este elemento aplicando los dos protocolos (F. Mossop et al., 2003).

Por otra parte, en este mismo estudio se aplicó un tercer procedimiento modificado, donde se mantuvo la concentración del reactivo modificado (0,5 M), pero se modificó el pH (2), encontrando que existe una pequeña influencia en la concentración del extractante, siendo más importante el pH del extractante.

Comparando el protocolo de extracción secuencial propuesto por (Tessier et al., 1979) y el protocolo de extracción BCR modificado (Sahuquillo et al., 1999), se pueden apreciar algunas similitudes. Las semejanzas en estos dos protocolos se ven reflejadas en los reactivos utilizados, especialmente en las etapas reducible y oxidable. Por otro lado, también se aprecian diferencias muy notables referidas principalmente a las condiciones en las cuales se aplica el procedimiento y el número de etapas que ocupa cada protocolo de extracción. De este modo, el protocolo de Tessier consta de 5 etapas mientras que el protocolo BCR modificado dispone de 4 etapas (incluyendo etapa residual).

Una de las principales diferencias que presentan estos dos protocolos de extracción, es la selectividad para disolver minerales específicos en la fracción más móvil. De este modo se aprecia como la extracción secuencial propuesta por Tessier es más selectiva en la primera etapa, dividiendo la fracción más móvil en dos etapas: 1) fase soluble e intercambiable, y 2) fracción carbonatada (Tabla 1). En cambio, la BCR resume la fracción más móvil en una sola fase, correspondiente a los elementos solubles en agua/ ácido e intercambiable, perdiendo un poco de selectividad. Sin embargo, es importante destacar que la BCR puede ser un poco más práctica, ya que se puede ejecutar el procedimiento

con mayor rapidez al tener una etapa menos. Considerando además que la aplicación del protocolo original de Tessier puede durar hasta 5 días (Rodríguez et al., 2006).

Además, es importante destacar que en la medida que aumentan las fases de una extracción secuencial, menor será la precisión de la misma, debido a que el lavado y la manipulación de las muestras sólidas de una etapa a otra, puede provocar la pérdida de material sólido (López, 2002). En este sentido los resultados proporcionados por el método BCR pueden ser más precisos, que los resultados determinados por el protocolo de extracción de Tessier. Entendiendo por precisión en el ámbito de las extracciones secuenciales, como el grado de ajustes que se puede calcular entre replicados.

El método generalmente utilizado para evaluar la precisión de los resultados obtenidos consiste en comparar la suma de los contenidos de metales en las distintas fracciones con la concentración total en la muestra inicial.

Por otra parte, en el ataque a la fracción reducible (equivalente para ambos protocolos y donde el objetivo es liberar los metales asociados a los óxidos de hierro y de manganeso) se utiliza el mismo tipo de reactivo (cloruro de hidroxilamina). La concentración de este reactivo en la BCR es de 0,5 M, mayor que en protocolo propuesto por Tessier (0,04 M). Además, en la extracción secuencial BCR la solución está acidificada a pH 1,5 con ácido nítrico, en cambio la extracción de Tessier la solución está acidificada con ácido acético al 25%, lo que puede hacer pensar que los minerales asociados a esta fracción sean mejor recuperados en el procedimiento BCR debido a que la solución extractante es más fuerte. Sin embargo, no es el único criterio que se debe valorar ya que es importante evaluar las condiciones en las cuales se realiza el experimento: temperatura, tiempo de exposición de la muestra con el reactivo en cada una de las fases, tiempo de agitación, volumen de la muestra vs volumen de la solución extractante, entre otros.

En un estudio realizado (Bashar et al., 2013), se pusieron a prueba estos dos protocolos de extracción, aplicándose estos procedimientos a dos suelos contaminados por la actividad minera. Los elementos potencialmente tóxicos estudiados fueron los siguientes: Zn, Pb, Cd, As, y Sb. Se encontró que los porcentajes de los metales estudiados en la etapa reducible, siempre fueron superiores en el protocolo de Tessier que los extraídos por el esquema BCR modificado. Esto podría atribuirse a que las condiciones propuestas en el protocolo de Tessier son más fuertes para extraer esta fracción, específicamente el factor temperatura. En el protocolo BCR modificado el ataque en la fase residual se hace a temperatura ambiente, mientras que en el protocolo de Tessier el ataque en esta fracción se realiza a elevadas temperaturas (96 ºC). En contraste con la fase residual, la fracción oxidable en el protocolo BCR modificado resultó más efectiva para disolver los metales estudiados (Zn, Pb, Cd, As, y Sb) de acuerdo al estudio realizado por Bashar Qasim.

La investigación citada anteriormente es un poco limitada para poder medir la efectividad de ambos protocolos (Tessier vs BCR modificado) en residuos mineros, ya que hubiese sido interesante incluir elementos como el Fe, Mn y Cu. Esto permitiría determinar si se ha conseguido alcanzar la disolución selectiva (en el paso correspondiente) de ciertos minerales frecuentes en los residuos mineros (e.g., goethita o pirita)

Como se ha venido mencionando, la BCR ha sido utilizada con frecuencia en distintos estudios medioambientales, aplicados principalmente a suelos y sedimentos. En el campo de la minería este protocolo ha sido fundamental para conocer el riesgo potencial de los metales pesados en residuos ocasionados por la operación. En esta oportunidad se mencionarán algunos de estos estudios, resaltando lo importante y lo eficaz que ha sido el protocolo en distintas áreas, pero también mostrando las dificultades que ha presentado la BCR en distintos estudios.

En lo referente a suelos contaminados por metales debido a la actividad minera, se han ejecutado algunos estudios que aplican de forma exitosa el protocolo BCR modificado (Nemati et al., 2011; Zemberyová et al., 2010). A modo de ejemplo se comentará el estudio llevado a cabo por Pueyo y colaboradores en 2006. Dicho estudio mostró cómo los elementos liberados en cada fase correspondían a la distribución que teóricamente deberían de presentar en cada fracción específica. Además, los valores obtenidos en este trabajo, concuerdan con los valores certificados para Cd, Cu, Pb y Zn, ya que obtuvieron resultados comparables en todos los casos en relación con los materiales de referencia (materiales BCR-701, BCR-601 y BCR-483). Sin embargo, se encontró que cuando el protocolo se aplicó a una matriz compleja (lodos pirítico), fue difícil asociar los elementos extraídos a cada una de las fracciones, lo cual se podría atribuir a que la BCR principalmente fue diseñada para sedimentos y suelos (Pueyo et al., 2006). El problema detectado revela la existencia de un problema metodológico en cuanto a las condiciones en las cuales se debe ejecutar la extracción secuencial BCR.

Uno de los problemas que está presentando el procedimiento de extracción secuencial BCR para residuos mineros, y que se está viendo con cierta frecuencia en otros trabajos (Pérez et al., 2008; Copaja et al., 2014; Jabłońska et al., 2016), es que el protocolo se está aplicando de manera mecánica; es decir, su ejecución se está realizando bajo las mismas condiciones siendo indiferente el tipo de muestra a tratar. Así, no se está contemplando la necesidad de optimizar ciertos factores (i.e., peso de muestra vs volumen de reactivo, tiempo de ataque de los extractantes en cada una de las etapas, etc.) para asegurar la aplicabilidad de la BCR en residuos diferentes a suelos o sedimentos levemente contaminados por metales.

En el estudio de Pérez López (2008), se encontró que ciertos residuos mineros, como el caso del óxido de hierro que debieran ser lixiviados completamente en la segunda etapa, no están siendo disueltos por completo. Así mismo, la pirita molida y pirita masiva tampoco estaban siendo lixiviados completamente en la fracción 3.

En un estudio realizado por Caraballo et al. en 2009, se evidenció la importancia de optimizar la razón peso de la muestra vs volumen del reactivo y tiempo de exposición de la muestra al ataque del reactivo para la correcta aplicación de una extracción secuencial en residuos mineros. Éste estudio buscaba caracterizar mineralógicamente residuos generados tras el tratamiento pasivo de un drenaje ácido de mina. Específicamente, elementos como el Fe y el Al fueron estudiados, ya que la hidroquímica y la mineralogía de las aguas afectadas por el drenaje ácido de minas es controlada principalmente por estos elementos. Dentro de esa investigación se determinó que la reducción del tiempo de reacción conllevaba a una disminución importante de hierro disuelto para el paso 2 de

la extracción secuencial, además la relación peso de la muestra vs volumen del reactivo (50:1) era demasiado alta para lograr la disolución completa del mineral de interés (schwertmannita) en el paso 3. Cabe mencionar que el protocolo aplicado en este estudio no fue una BCR, sin embargo, los resultados de esta investigación, dan una idea de los problemas metodológicos que enfrenta toda extracción secuencial cuando se estudian residuos mineros con elevadas concentraciones metálicas.

Por todo lo anterior se hace palpable la necesidad de conocer los límites de aplicación del protocolo BCR para residuos mineros, así como evaluar la posibilidad de una optimización de dicho protocolo para su correcta aplicación en residuos mineros con elevadas concentraciones de metales. De no ser así, los resultados vertidos por el protocolo BCR para residuos mineros carecerán de cualquier posible interpretación ambiental, ya que serán errados y no confiables.

En el presente estudio se buscará optimizar la relación del peso del residuo vs volumen de reactivo a emplear en cada una de las fases de la BCR, ya que estudios previos han demostrado que este factor es el que tiene un mayor control sobre la efectividad de la extracción selectiva. Para ello, se realizarán una serie de experimentos de laboratorio usando 3 muestras que presentan una amplia variabilidad de fases minerales y que cubren una amplia gama de residuos mineros. Se determinarán los metales que se liberarán en cada una de las fases de la BCR y se evaluará la utilidad de estos datos para la realización tanto de interpretaciones mineralógicas y ambientales en la disolución selectiva de los minerales en los residuos mineros, como la consiguiente liberación de contaminantes metálicos. En el caso de que los resultados de la investigación sugieran no utilizar la BCR para residuos mineros, se plantearán vías alternativas para el estudio del potencial de contaminación de residuos mineros.

Por otra parte, para complementar este estudio se trabajará con un material de referencia “BCR 701”. Cuando se habla de material de referencia se está abordando la calidad de los resultados, ya que la incertidumbre mayor o menor de los resultados se puede originar por distintos motivos: error humano, instrumentos utilizados o complejidad de las muestras a analizar. Por ello, es importante utilizar esta muestra “BCR 701”, por que provee un punto de comparación en cuanto a los elementos extraíbles en cada fracción del protocolo, en concreto los elementos: Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn, que fueron los elementos certificados en los tres pasos definidos operacionalmente por la BCR 701: S1 = ácido extraíble, S2 = reducible, y S3 = oxidable.

Finalmente, se espera que por medio de la optimización del método BCR haya una mejor aproximación de la realidad, para describir el comportamiento de los residuos mineros cuando se encuentran sometidos a distintos ambientes inhóspitos.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo general

Determinar una metodología analítica para la extracción secuencial (BCR) aplicado a residuos mineros, que permita mejorar los resultados, en relación a la disolución completa y selectiva de los minerales en cada fase de la BCR. Para ello se hará énfasis en la optimización de la relación del peso del residuo vs volumen de reactivo a emplear en cada una de las fases de la BCR.

2.2 Objetivos específicos

- Determinar la mineralogía de las muestras.
- Determinar la calidad de los resultados.
- Determinar los metales que se liberaran en cada una de las etapas de la BCR.
- Evaluar la validez de las interpretaciones ambientalmente que surgieran del protocolo BCR optimizado en este estudio.

3 ALCANCE

Cubrir un variado rango de residuos mineros que permita evaluar la selectividad e idoneidad del protocolo BCR, para lograr la disolución selectiva de minerales en cada paso específico, y así asegurar una correcta interpretación ambiental de la liberación de contaminantes metálicos.

4 METODOLOGÍA

4.1 Reactivos y material de laboratorio

- Ácido acético (HOAc)
- Cloruro de hidroxilamina ($NH_2OH.HCl$)
- Peróxido de hidrogeno (H_2O_2)
- Acetato de amonio (NH_4OAc)
- Ácido nítrico (HNO_3)
- Ácido clorhídrico (HCl)
- Agua purificada tipo 1
- Recipientes de polietileno: Tubos de polietileno de 45 ml, para almacenar las muestras.

4.2 Equipamiento

Figura 1. Balanza de precisión (Boeco Germany, Bas 31)

- **Balanza de precisión:** Se utilizó una balanza de precisión, marca Boeco Germany, modelo Bas 31, que tiene una capacidad máxima de 220 g y una capacidad mínima 0,01 g de carga. Lógicamente se utilizó este equipo para garantizar las tres proporciones masas en estudio (1.000 mg, 500 mg y 200 mg).

Figura 2. Centrifuga (Universal 320 R)

- **Centrifuga:** se utilizó una centrifuga, marca universal 320 R, con una capacidad máxima de 4x100 ml, densidad permitida 1,2 kg/dm^3, velocidad máxima de 15.000 (rpm) y aceleración máxima 21.382 (rcf). En el experimento se centrifugo la muestra en cada una de las etapas del protocolo durante 20 minutos, a 3.000 (rpm), Para separar el extracto del residuo y para el lavado de las muestras.

Figura 3. Equipo de purificación de agua (Simplicity)

- **Equipo de purificación de agua (Agua milli-Q)**: Se utilizó un equipo marca Simplicity, que produce agua con una resistividad 18,2 MΩ•cm (25 ºC) a 0,5 l/min. Se lavaron todos los botes de polietileno e instrumentos de laboratorio, previo a la ejecución del experimento, para eliminar posibles contaminantes.

Figura 4. Agitador orbital (Labline, 3527)

- **Agitador Orbital:** Se utilizó un agitador orbital, marca labline, modelo 3527, éste tiene una velocidad de agitación entre 40-400 (rpm) y movimiento circular de 3/4". Las muestras se agitaron a 300 (rpm) durante 16 h (para la digestión), en la etapa 1, 2 y 3 del protocolo. También se agitó a 300 (rpm) durante 15 min, en el proceso (lavado de muestras), en la etapa 1 y 2.

Figura 5. Difráctometro de rayos X (Bruker D5005)

- **Difráctometro de Rayos X (XRD):** Se utilizó un difráctometro Bruker D5005 con radiación CuKα, rango de medida de 3° y 63° (2θ) y una relación entre incrementos de medida y tiempo de medida de 0,05º/3s.

Figura 6. ICP-OES (ICAP 7400)

- **ICP-OES:** Se utilizó un ICP-OES, marca ICAP, modelo 7400, éste tiene un intervalo de longitud de onda de 166 a 847 nm, distancia focal efectiva 9,5 UV. Por medio de este equipo se determinó la concentración de metales liberados en cada una de las etapas de la BCR.

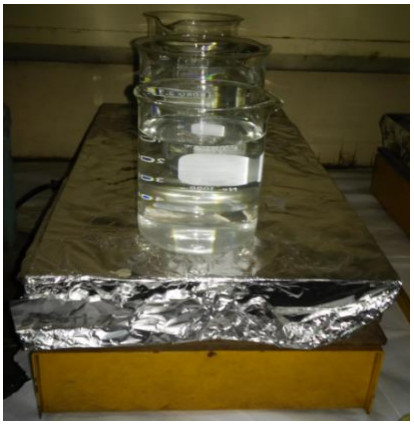

Figura 7. Placa calefactora

- **Placa calefactora:** Se utilizó una placa calefactora (etapa 3), se graduó la temperatura hasta llegar a los 85 ºC, tal como lo estipula la teoría.

4.3 Selección de muestras

El criterio principal de selección de muestras fue la obtención de una variedad mineral tal que permitiera poner a prueba la disolución selectiva de minerales en cada etapa de la BCR. Además, también se buscó caracterizar residuos provenientes de distintos tipos de yacimiento mineral y distintas tecnologías de procesamiento mineral. Adicionalmente, es importante aclarar que, debido al alto número de análisis necesario para alcanzar una buena reproducibilidad analítica, y al elevado costo de los análisis por ICP-MS, se tuvo

que limitar el alcance de la investigación a cuatro muestras, incluyendo la muestra del estándar BCR (BCR 701).

Para realizar este estudio se seleccionaron tres distintos residuos mineros:

- 1 Lodo pirítico en Monte Romero: relave resultante del procesamiento de un yacimiento de sulfuros metálicos masivo para la obtención de Zn y Cu. La mineralogía esperada para este residuo sería eminentemente pirita. El residuo proviene de Monte Romero, Huelva, España.

- 2) Residuo concentrador Riotinto: resultado de la molienda de un yacimiento tipo Gossan y ataque químico posterior con cianuro en reactores cerrados para recuperar Au y Cu. La mineralogía esperada debería ser óxidos de Fe y algunos sulfatos metálicos. La muestra proviene de Río Tinto, Huelva, España.

-3) Residuo en pilas de lixiviación-Tharsis: proveniente de la lixiviación con cianuro en botaderos de bloques de Gossan para la recuperación de Au. La mineralogía del residuo debería ser óxidos de Fe poco cristalinos y silicatos. La muestra proviene de Tharsis, Huelva, España.

Todas las muestras fueron donadas por la Universidad de Huelva (España).

4.4 Tratamiento de muestras

Las muestras fueron secadas a 40 ºC±2 ºC, molidas con un mortero de ágata y tamizadas a 1 mm.

4.5 Descontaminación del material de laboratorio

Para eliminar posibles contaminantes en los botes de polietileno e instrumentos de laboratorio, se utilizó una solución de HNO_3 al 10 %. Previo a aplicar esta solución se procedió a lavar todo los botes y materiales de vidrio con agua del grifo y jabón, seguido por agua miliQ y finalmente se aplicó la solución mencionada anteriormente (HNO_3 al 10%).

4.6 Extracción secuencial BCR

Antes de aplicar cualquier protocolo de extracción secuencial, las muestras se secaron completamente en hornos, aproximadamente a 40 ºC, para evitar cambios mineralógicos en las muestras (Pérez López et al., 2008).

El volumen del reactivo a utilizar es el mismo que describe el protocolo en cada una de sus etapas (Sahuquillo et al., 1999). Sin embargo, se utilizarán tres distintas masas de residuo a tratar, concretamente 1.000 mg (masa que sugiere el protocolo), 500 mg y 200 mg.

Cabe mencionar que se incluyó una cuarta etapa de digestión pseudototal del residuo final tras los 3 pasos de extracción secuencial (agua regia). Aunque ésta no es parte del protocolo BCR modificado, se sugiere realizarla para efectos de poder disolver todo el

mineral que no se ha podido disolver en las 3 etapas anteriores y comprobar el contenido total de metales en la muestra. Así, el sumatorio de estas 4 etapas puede ser comparado con una digestión única de la muestra mediante agua regia y usarse a modo de control de calidad.

A continuación, se describirá el procedimiento de extracción secuencial BCR.

Etapa 1: Se agregaron 40 mL de solución de ácido acético (Merck EMSURE®) 0,11 $mol \cdot L^{-1}$ a la muestra sólida y se agitó durante 16 horas a 300 rpm. Se centrífugo la muestra por 20 min a 3.000 rpm para separar el extracto del residuo sólido. Se extrajeron 25 mL del extracto para analizar, y se almacenó en tubos de polietileno. Para lavar el residuo sólido se le agregó 20 mL de agua destilada, se agitó por 15 min a 300 rpm y se centrifugó por 20 min a 3.000 rpm para luego descartar el líquido.

Etapa 2: Se agregaron 40 mL de solución de cloruro de hidroxilamina (Merck ACS, ISO, REAG. PH EUR) 0,5 $mol \cdot L^{-1}$ al sólido atacado en la etapa 1 y se agitó durante 16 horas a 300 rpm. Se centrifugó la muestra por 20 min a 3.000 rpm para separar el extracto del residuo sólido. Se extrajeron 25 mL del extracto para analizar, se guardó en tubos de polietileno y el residuo sólido se lavó con 20 mL de agua destilada, se agitó por 15 min a 300 rpm y se centrifugó por 20 min a 3.000 rpm.

Etapa 3: Se agregaron pequeñas alícuotas de peróxido de hidrogeno 8,8 $mol \cdot L^{-1}$ (Merck EMSURE®) hasta llegar a los 10 mL, se tapó para realizar la digestión. En primer lugar, se realizó la digestión por 1 hora a temperatura ambiente con agitación ocasional, luego se continuó a 85 ºC en un baño de agua con agitación manual durante la primera hora, luego se destapó y se redujo el volumen a aproximadamente 3 mL. Se agregaron nuevamente 10 mL de peróxido de hidrogeno 8,8 $mol \cdot L^{-1}$ para continuar con la digestión a 85 ºC en un baño de agua con agitación manual durante la primera hora, se destapó y dejó evaporar hasta un volumen de 1 mL. Finalmente, se agregaron 50 mL de acetato de amonio (Merck EMSURE®) 1,0 $mol \cdot L^{-1}$ y se agitó a temperatura ambiente durante 16 horas. Se centrifugó la muestra por 20 min a 3.000 rpm para separar el extracto del residuo sólido. Se extrajeron 25 mL del sobrenadante para analizar y se guardó en tubos de polietileno.

Etapa residual: La fracción residual se obtuvo mediante la digestión del sólido residual de la etapa 3 con 20 mL agua regia (15 ml HCL y 5 ml HNO3) durante 16 horas. Se centrifugó durante 20 min a 3.000 rpm y se extrajeron 15 mL del sobrenadante y se diluyó con 35 mL de agua, la muestra se guardó en tubos de polietileno.

Digestión pseudo total: a 0,2 g de muestra se le agregaron 20mL agua regia y se dejó reaccionar durante 16 horas. Se centrifugó a 3.000 rpm durante 20 min y se extrajeron 15 mL de sobrenadante para analizar. La muestra se diluyó con 50 mL de agua y se guardó en tubos de polietileno.

Además de las 3 muestras seleccionadas, se utilizó un material de referencia certificado (BCR-701) para establecer un control interno, el cual se trató como una muestra más.

En la siguiente tabla (tabla 4), se mostrarán los valores certificados para los elementos Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, en cada una de las etapas de la BCR

Tabla 4. Valores certificados (BCR 701)

ETAPA	ELEMENTOS (mg/kg)					
	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
1	7.34	2.26	49.3	15.4	3.18	205
2	3.77	45.7	124	26.6	126	114
3	0.27	143	55.2	15.3	9.3	45.7

En la figura 8, se puede observar la cantidad de muestras tratadas en cada una de las etapas de la extracción secuencial BCR. Por cada etapa se analizaron 24 muestras, sumando un total de 96 muestras. Para efectos de control de calidad, se realizó una digestión total por cada muestra y a su vez por duplicado (8 muestras), con el fin de comparar la suma de las concentraciones de los distintos elementos en S1, S2, S3 y S4 con dicha digestión total. Además de considerar 6 blancos de reactivos y 16 blancos de procedimientos. Lo que genera un global de 126 alícuotas.

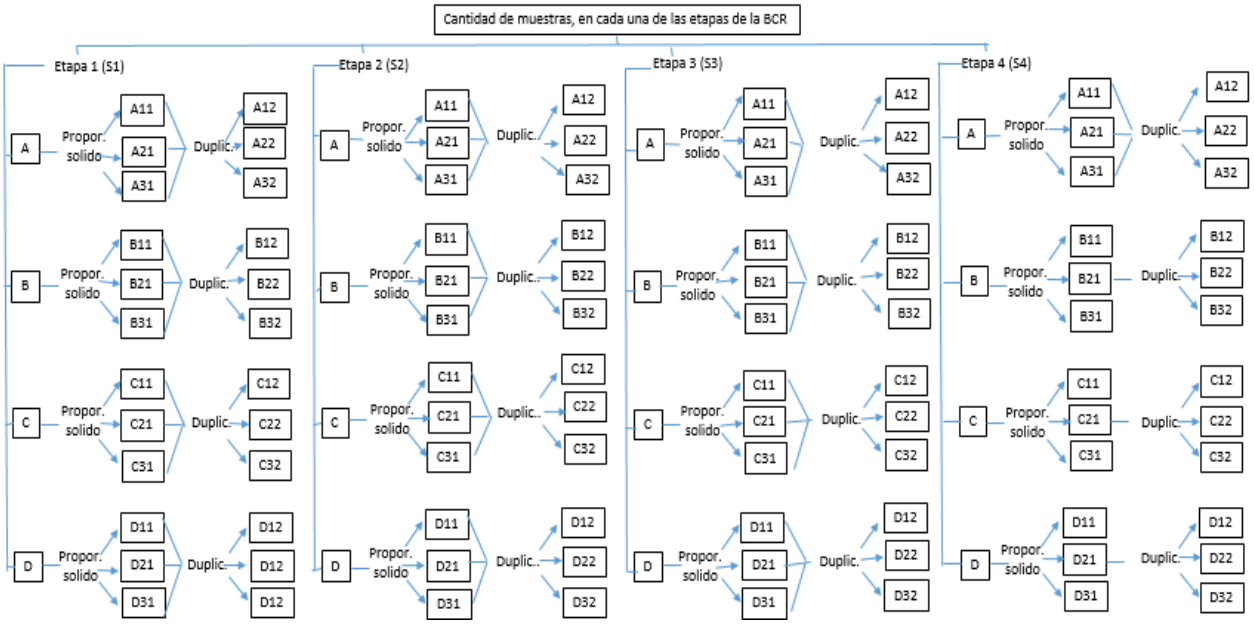

Figura 8. Cantidad de muestras, en cada una de las etapas de la BCR

Cabe mencionar que en la nomenclatura del graficó 8, el primer número hace referencia a la proporción del solido (1=1.000 mg, 2=500 mg, 3=200 mg), y el segundo numero hace referencia al duplicado.

Las letras son las distintas muestras analizadas, por ejemplo, A= Lodo pirítico en Monte Romero, B= Residuo concentrador en Riotinto (RT1A), C= Residuo en pilas de lixiviación-Tharsis (HTL1C), D= Muestra estándar (BCR 701).

4.7 Análisis químicos y mineralógicos

Las alícuotas líquidas obtenidas a lo largo del experimento fueron analizadas mediante espectrometría de emisión atómica por plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES) en el Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua, Barcelona, España. Los

elementos que se analizaron fueron Al, As, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, S, Si y Zn. Los límites de cuantificación de cada elemento fueron: 0,1 (mg/L) para As, Ca, Mn, Si y Zn; 0,2 (mg/L) Al, Co, Fe, Mg, Ni y S; 0,5 (mg/L) para Cd, K, Na y Pb. La calibración con estándares se realizó al inicio y final de cada bach de 10 muestras, la calibración se realizó con un material de referencia certificado SRM-1640NIST y un estándar interno de laboratorio IRMM-N3.

El análisis mineralógico se realizó por medio de difracción de rayos X (XRD) por el método de polvo policristalino, empleando el difráctometro de rayos X “Bruker D5005” (Departamento de Física, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile). Se utilizará radiación CuKα a una velocidad de 0,05º cada 3 segundos y efectuando un barrido entre 3° y 63° (2θ).

5 RESULTADOS Y DISCUSIONES

5.1 Mineralogía de las muestras

A continuación, se mostrará el porcentaje de minerales en cada una de las muestras.

5.1.1 Lodo Pirítico en Monte Romero

El difráctograma obtenido para la muestra lodo pirítico, registra la presencia de pirita, barita, cuarzo, albita y clorita. Además, el análisis semicuantitativo realizado mediante el software Xpowder, arrojó los resultados presentados en la tabla 5.

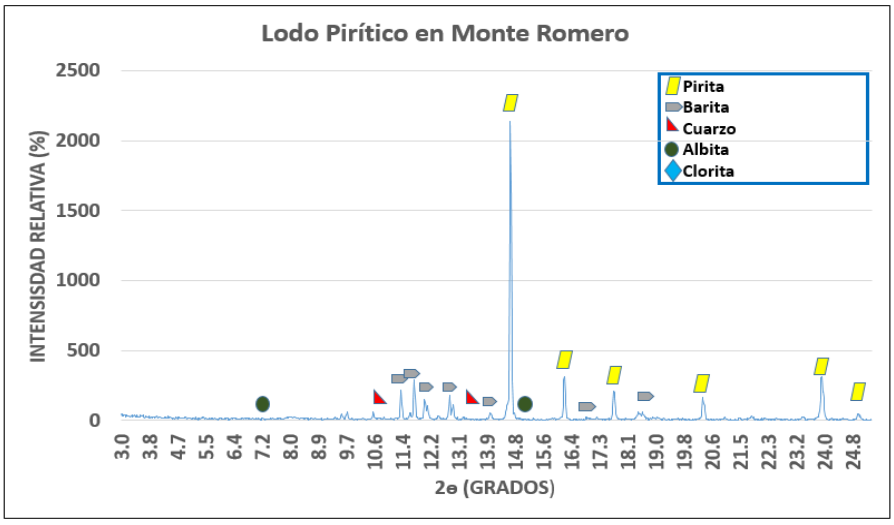

Figura 9. Interpretación cualitativa del difráctograma de rayos X de la muestra Lodo Pirítico en Monte Romero.

Tabla 5. Análisis semicuantitativo del porcentaje mineral de la muestra Lodo Pirítico en Monte Romero

%	Mineral	Formula	Paso disolución
73.1	Pirita	FeS_2	3
9,9	Barita	$BaSO_4$	1
7	Cuarzo	SiO_2	4
5,8	Albita	$NaAlSi_3O_8$	4
4,3	Clorita	$(Mg,Fe)_3(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2(Mg,Fe)_3(OH)_6$	4

5.1.2 Residuo concentrador Riotinto (RT1A)

El difráctograma obtenido para la muestra Residuo concentrador Riotinto (RT1A), registra la presencia de goethita, cuarzo, szomolnokita, jarosita, hematita, parabutlerita, barita. Además, el análisis semicuantitativo realizado mediante el software Xpowder, arrojó los resultados presentados en la tabla 6.

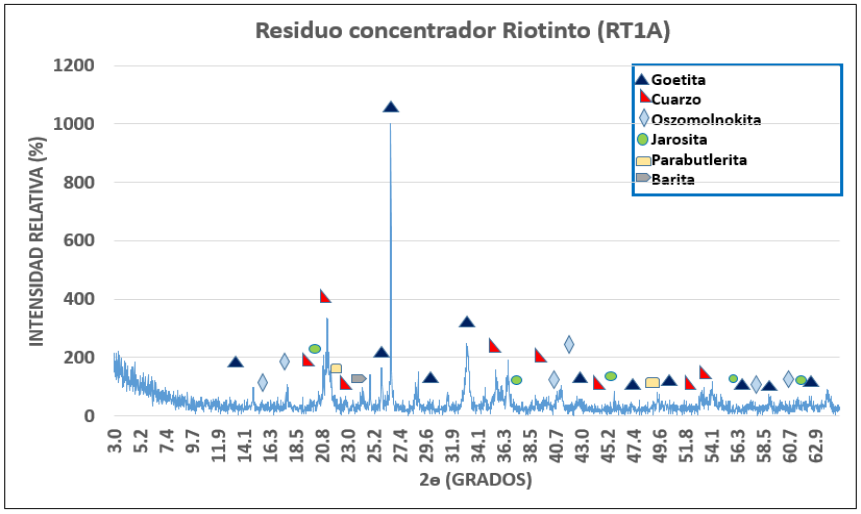

Figura 10. Interpretación cualitativa del difráctograma de rayos X de la muestra Residuo concentrador Riotinto (RT1A).

Tabla 6. Análisis semicuantitativo del porcentaje mineral de la muestra Residuo concentrador Riotinto (RT1A)

%	Mineral	Formula	Paso disolución
29,5	Goethita	$FeO(OH)$	2
23,5	Cuarzo	SiO_2	4
14,8	Szomolnokita	$FeSO_4$	1
12,2	Jarosita	$KFe_3^{3+}(SO_4)_2(OH)_6$	1
8,7	Hematita	Fe_2O_3	2
7,7	Parabutlerita	$Fe^{3+}SO_4(OH)\ 2H_2O$	1
3,6	Barita	$BaSO_4$	1

5.1.3 Residuo en pilas de lixiviación-Tharsis (HLT1C)

El difráctograma obtenido para la muestra Residuo en pilas de lixiviación-tharsis (HLT1C), registra la presencia de cuarzo, hematita, jarosita, yeso, goethita. Además, el análisis semicuantitativo realizado mediante el software Xpowder, arrojó los resultados presentados en la tabla 7.

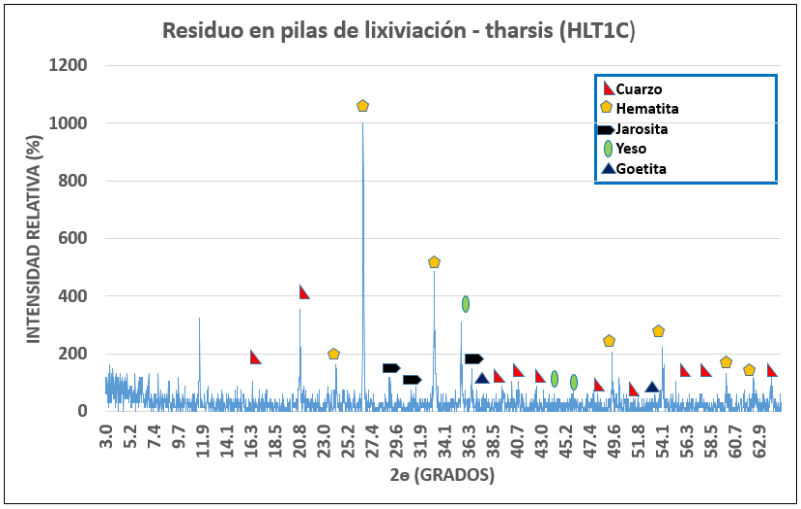

Figura 11. Interpretación cualitativa del difráctograma de rayos X de la muestra Residuo en pilas de lixiviación-tharsis (HLT1C).

Tabla 7. Análisis semicuantitativo del porcentaje mineral de la muestra Residuo en pilas de lixiviación-tharsis (HLT1C)

%	Mineral	Formula	Paso disolución
36.5	Cuarzo	SiO_2	4
27,4	Hematita	Fe_2O_3	2
13,2	Jarosita	$KFe_3^{3+}(SO_4)_2(OH)_6$	1
13,7	Yeso	$CaSO_4\ 2H_2O$	1
9,2	Goethita	FeO(OH)	2

5.2 Control de calidad

5.2.1 BCR 701 (valores certificados) vs BCR 701 (Muestra)

A continuación, se mostrarán los resultados obtenidos de la muestra BCR 701. Comparando los resultados obtenidos en el experimento realizado, con los valores certificados.

Se determinará el error porcentual por medio de la siguiente ecuación:

$$Error\ porcentual = \frac{|\text{Valor experimetal} - \text{Valor teórico}\ |}{\text{Valor teórico}} * 100$$

Figura 12. Ecuación error porcentual

Este cálculo permitirá determinar cuál es la exactitud del experimento, en otras palabras, que tan confiable es el experimento.

En el siguiente grafico se ilustran los resultados del control de calidad, empleando los elementos certificados para el estándar BCR-701. No se incluyen los valores del Cd debido a que estos se encontraron por debajo del límite de detección de la técnica analítica empleada (ICP-OES).

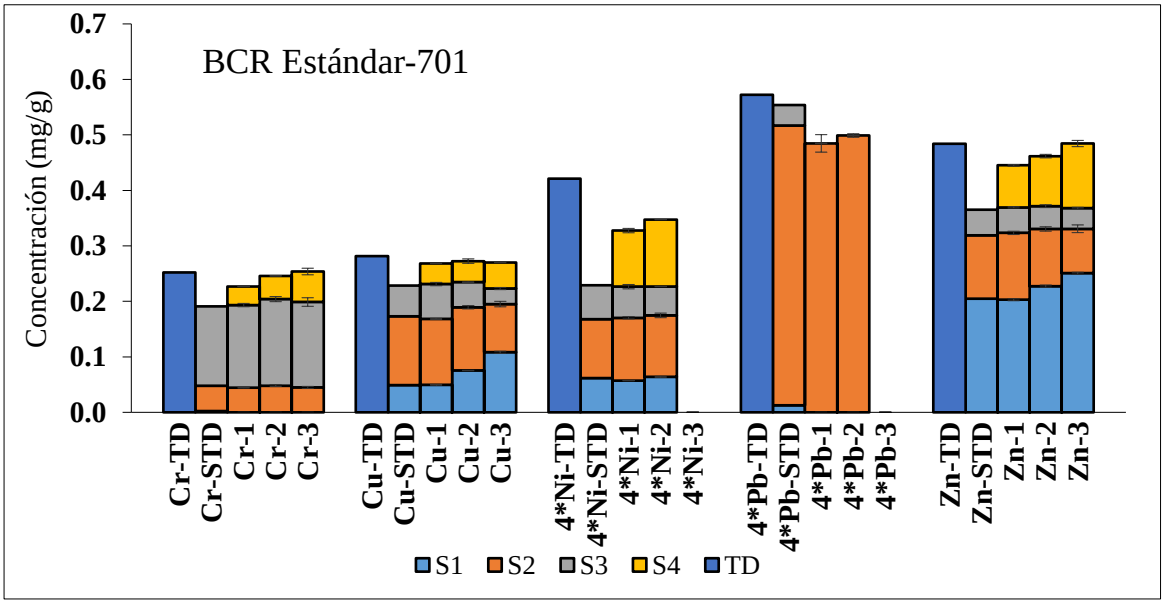

Figura 13. BCR 701 (Valores certificados) vs BCR 701 (Muestra)

En el grafico 13, se puede apreciar los resultados de la muestra BCR 701, liberados en cada una de las etapas del protocolo (etapa S1, etapa S2, etapa S3, etapa S4), además de los valores certificados de la BCR 701, para los elementos, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn. La nomenclatura utilizada en el eje x corresponde a:

- *X*-TD: digestión total (total digestión) del elemento *x*.

- *X*-STD: concentración certificada para el elemento *x*.

- *X*-1: concentración del elemento *x,* sometiendo 1 g de estándar BCR-701 al protocolo de extracción secuencial.

- *X*-2: concentración del elemento *x,* sometiendo 0,5 g de estándar BCR-701 al protocolo de extracción secuencial.

- *X*-3: concentración del elemento *x,* sometiendo 0,2 g de estándar BCR-701 al protocolo de extracción secuencial.

El elemento *x* hace referencia a las distintas combinaciones para Cr, Cu, Ni, Pb y Zn.

Para efectos de que se pudiera visualizar con claridad la distribución de Ni y Pb en cada una de las etapas de la BCR, se multiplicó por 4 cada uno de los valores originales.

Observando la figura 13, se puede notar que, para el elemento del Cr, los resultados experimentales en las tres distintas proporciones (Cr-1, Cr-2, Cr-3) estuvieron de acuerdo con los valores certificados para este elemento (Cr) ya que el error no sobrepasó el 9% (Ver anexo A, tabla 9).

El Cu presentó un comportamiento un poco más irregular en las proporciones 0,5 g y 0,2 g, ya que, al comparar los valores experimentales con los valores certificados para este elemento, el error sobrepasa el 18 % (Ver anexo A, tabla 10), salvo la etapa 2 de Cu-2, donde el nivel de Cu extraído coindice con el valor certificado. Por otra parte, se destaca que, para la proporción de 1 g (Cu-1), la cantidad de Cu extraído en cada una de las etapas (S1, S2, S3) está de acuerdo con los valores certificados.

Los resultados del Ni fueron consistentes con los valores certificados en las proporciones 1 g (Ni-1) y 0,5 g (Ni-2). La ausencia de valores para la proporción 0,2 g (Ni-3), se debe a que las concentraciones liberadas en cada paso estaban por debajo del límite de detección de la técnica analítica empleada (ICP-OES).

Los resultados del Pb, también estuvieron de acuerdo con los valores certificados en las proporciones 1 g (Pb-1) y 0,5g (Pb-2), sin embargo, se puede observar en la figura 13, que en las etapas 1 y 3 no se registró presencia de este elemento, ya que los niveles de Pb se encuentran bajo el límite de cuantificación del equipo. La ausencia de Pb en la proporción 0,2 g (Pb-3) se debe nuevamente a que los valores estaban por debajo del límite de detección del equipo.

Los resultados del Zn, estuvieron de acuerdo con los valores certificados en las proporciones 1 g (Zn-1) y 0,5 g (Zn-2). Los resultados de la proporción 0,2 g (Zn-3), se encuentran desviados al compararlos con los valores certificados en cada una de las etapas (S1, S2, S3), (Ver anexo A, tabla 13).

En términos generales se puede observar que los resultados que mejor se ajustan a los valores certificados son los obtenidos cuando se trabajó con 1 g de muestra, lo cual es lógico, ya que estos valores certificados fueron determinados utilizando la misma cantidad de muestra (y mismas condiciones experimentales). También se puede observar que, al reducir la muestra a la mitad, los resultados se encuentran en concordancia con los valores certificados, salvo en el caso del Cu (etapa 1-3), donde los resultados

muestran algunas discrepancias con respecto a los valores certificados. Sin embargo, podrían considerarse insignificantes.

Cuando se redujo la muestra a una cuarta parte (0.2 g), los resultados más problemáticos se encuentran en los elementos Ni y Pb, donde no se registró la presencia de estos elementos debido a que los valores liberados se encontraron por debajo del límite de detección de la técnica analítica empleada. Además, se puede observar en la figura 13 como conforme decrece la masa de muestra atacada aumenta la eficacia de extracción para Cu y Zn en la etapa 1. Por consiguiente, se provoca una disminución de estos dos elementos en las siguientes dos etapas (manteniendo fija la cantidad de Cu y Zn liberada si se suman las 3 etapas de la extracción BCR). De acuerdo a estos resultados, se podría decir que una reducción a la mitad de la proporción de masa en la BCR no disminuiría significativamente la eficiencia y reproducibilidad de la BCR en los elementos Cr, Cu, Ni, Pb y Zn. Sin embargo, una reducción de la muestra BCR a una cuarta parte seria al menos problemático para los elementos Cu y Zn.

Con base a los resultados obtenidos, se puede garantizar la fiabilidad del experimento, descartando error humano o factores externos que pudiesen haber alterado los resultados.

5.3 Metales principales liberados en cada una de las etapas de BCR

A continuación, se ofrecen los resultados de las distintas muestras estudiadas, desglosando la información de acuerdo a sus elementos mayoritarios y a algún elemento minoritario que muestran un comportamiento en consonancia con los mayoritarios. Debido al elevado número de muestras que se van generando como resultado de: a) las pruebas de la razón sólido/solvente, b) los diversos pasos de la extracción secuencial, c) los duplicados y d) los blancos de procedimiento; se aconseja tener siempre presente el esquema de la figura 8, para poder seguir apropiadamente las discusiones en ésta y próximas secciones.

5.3.1 Lodo Pirítico en Monte Romero

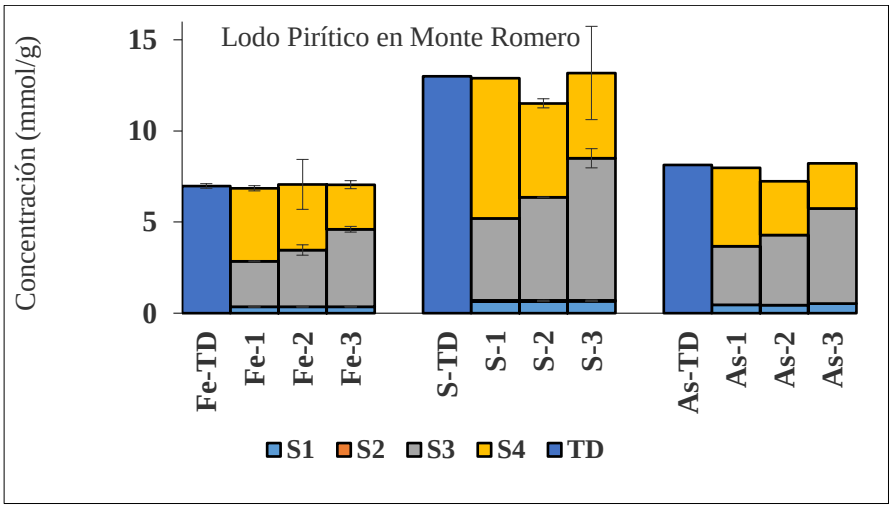

Figura 14. Elementos mayoritarios (Fe,S) y algún minoritario (As) (mmol/g), Lodo pirítico en Monte Romero

En el grafico 14, se puede apreciar la liberación por etapas de Fe y S, los 2 elementos mayoritarios de la muestra (Lodo Pirítico en Monte Romero), además del elemento As (elemento minoritario). En el eje x se encuentran los elementos con las distintas proporciones solido vs líquido (Ver sección 5.2). A modo de ejemplo, el S-1 corresponde al azufre para el cual se experimentó con un 1 g de muestra, el S-2 corresponde al azufre para el cual se experimentó con 0,5 g de muestra, el S-3 corresponde al azufre para la proporción de 0,2 g de muestra y S-TD, hace referencia a la digestión total del azufre con agua regia. Los volúmenes de reactivos aplicados en las distintas proporciones, son los mismos que define para cada etapa el protocolo de extracción de la BCR Modificada (Sección 4.6).

Cabe mencionar que el As se incluyó en el grafico 14, siendo uno de los elementos minoritarios que componen la muestra, para ilustrar el mismo comportamiento de los dos elementos mayoritarios (Fe, S), es por esto que, para poder visualizar la concentración del As en las distintas etapas, se aumentó la escala a 200 veces del valor original.

Como se mostró con anterioridad, la muestra Lodo pirítico Monte Romero está compuesta principalmente por pirita (FeS_2, Tabla 5) que se disuelve fácilmente en condiciones oxidantes. Por lo tanto, una disolución completa de este mineral debería ocurrir en el tercer paso de la extracción secuencial BCR. La barita ($BaSO_4$) contenida en la muestra podría disolverse en agua, aunque con cierta dificultad. Sin embargo, por el diseño de la etapa 1 de la BCR cabría esperar que la liberación del S contenido se limitara al primer paso de la BCR. La cantidad de clorita $(Mg, Fe)_3(Si, Al)_4O_{10}(OH)_8(Mg, Fe)_3$ en la muestra puede considerarse insignificante y por lo tanto su disolución tendrá un efecto despreciable en la cantidad de Fe liberado durante la extracción secuencial. Teniendo en cuenta todas estas apreciaciones, la liberación de Fe y S debería ocurrir, en teoría, restringida al tercer paso de BCR®. A pesar de que este comportamiento previsto se observa en la figura 14, también se observa una clara tendencia al aumento de concentración del Fe y S liberado conforme decrece la masa de muestra atacada. Además, también se observa de manera asociada, como la proporción de Fe y S remanente que se libera en la digestión final (etapa 4) decrece conforme es más efectiva la liberación de estos elementos en el paso 3. A estas observaciones hay que sumar el hecho de que las concentraciones medidas en la digestión con agua regia de la muestra (e.g., Fe-TD) son prácticamente las mismas que los valores obtenidos tras sumar las 4 etapas de la extracción secuencial BCR para las 3 masas distintas estudiadas. Por otra parte, se puede observar en el grafico 14, que el As tiene el mismo comportamiento del Fe y S, lo que es lógico pensar que este elemento este asociado a la piríta, por lo tanto, se esperaría que este se liberara en el paso 3.

También puede extraerse de la información presentada en el grafico 14, que una pequeña proporción de S y Fe liberados en la etapa 3, debería corresponder a la disolución de Barita y Clorita, ya que, si todo el Fe y el S liberado procediera de la disolución de pirita, estos dos elementos deberían tener una razón molar S/Fe igual a 2 (Tabla 5).

Por los resultados obtenidos en esta sección, queda en evidencia la poca efectividad de la BCR para tratar una muestra enriquecida en piríta. La falta de efectividad se ve reflejada en la imposibilidad de liberar selectivamente los metales Fe, S y As en la etapa 3, como también en la alta concentración de estos metales que sigue quedando en el residuo. Finalmente, estas dificultades se traducen en interpretaciones ambientales incorrectas, si es que se aplicase el protocolo a una muestra con este tipo de características.

5.3.2 Residuo concentrador Riotinto (RT1A)

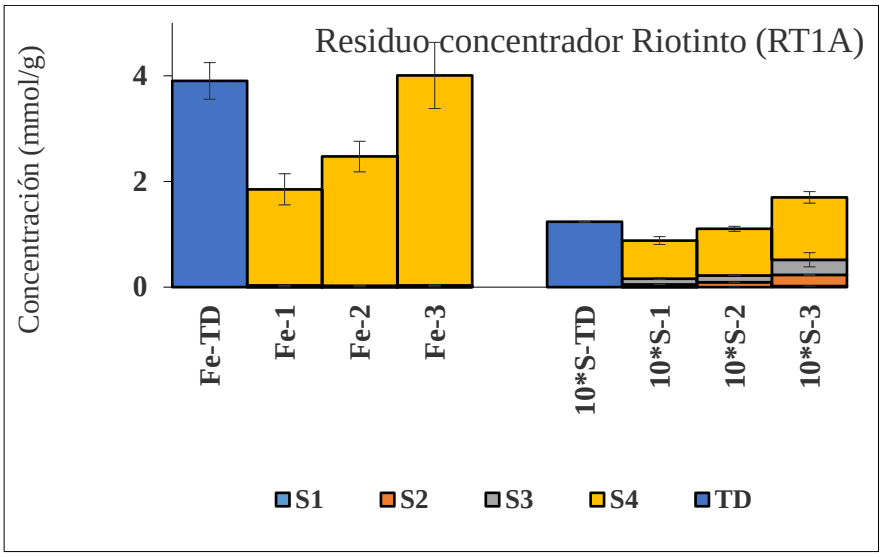

Figura 15. Elementos mayoritarios (mmol/g), Residuo concentrador en Riotinto (RT1A)

En el grafico 15, se puede apreciar la liberación por etapas de Fe y S, los dos elementos mayoritarios de la muestra. Para efectos de que se pudiera visualizar con claridad la distribución del S en cada una de las etapas de la BCR, se multiplicó por 10 cada uno de los valores originales.

La muestra Residuo concentrador Riotinto (RT1A), está formada principalmente por óxidos de hierro (i.e., goethita y hematita), en menor medida sulfatos de hierro (i.e, szomolnokite, jarosita y parabutlerita) y algo de cuarzo y barita (Tabla 6). Teóricamente, se esperaría observar la disolución selectiva y completa de la mayoría de dichos minerales en la primera (disolución de sulfatos) y segunda etapa (disolución de óxidos) de la extracción secuencial BCR. Sin embargo, como se puede observar en la figura 15, casi todo el Fe y S se liberan en la cuarta etapa (digestión de residuos por agua regia). Hay que considerar que la solubilidad de los óxidos de Fe depende en gran medida del grado de cristalinidad que presenten (Cornell et al., 2003), por lo cual, se podría justificar que los óxidos contenidos en la muestra (debido a su alto grado de cristalinidad) permanecen casi inalterados en los tres primeros pasos de la extracción secuencial.

Por otra parte, se observan diferencias significativas entre la cantidad de elementos liberados (Fe, S) en las distintas proporciones empleadas en el experimento (1.000 mg, 500 mg, 200 mg). La tendencia indica que conforme disminuye la masa, aumenta la concentración de los elementos en la cuarta etapa. Además, se puede ver para el caso del Fe una diferencia menor en las proporciones 1 y 2 (1.000 mg, 500 mg) al compararlas con la concentración de Fe en la digestión total (Fe-DT). Esto se puede explicar por qué aún queda muestra por disolver, aun después de pasar la cuarta etapa.

En términos generales, se podría decir que la BCR tiene dificultades para tratar este tipo de muestra, ya que no logró liberar selectivamente los elementos Fe y S en los dos primeros pasos de la extracción secuencial, lo cual implica que no se puedan generar interpretaciones ambientales correctas en este tipo de residuos mediante la BCR. También se puede destacar, que trabajar con una proporción (1.000 mg, 500 mg), en este tipo de residuo no es recomendable, ya que no se logran disolver por completo los minerales presentes en la muestra, llegando sólo a valores cercanos al 50-60 % del total.

5.3.3 Residuo en pilas de lixiviación-Tharsis (HLT1C)

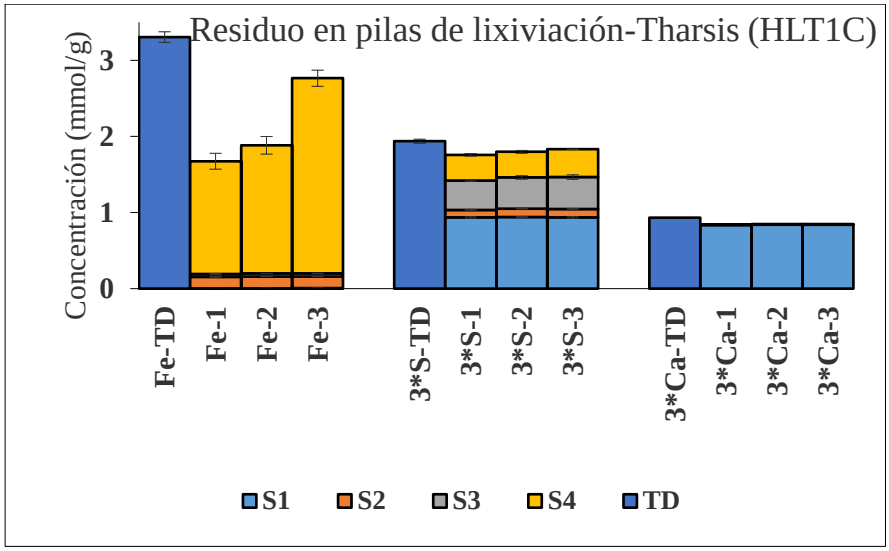

Figura 16. Elementos mayoritarios (mmol/g), Residuo en pilas de lixiviación-Tharsis (HLT1C)

En el grafico 16, se puede apreciar la liberación por etapas de los elementos Fe, S y Ca, los cuales son los tres elementos mayoritarios de la muestra. Cabe mencionar, que para visualizar con mejor claridad la distribución de los elementos en cada una de las etapas, se aumentó la escala a 3 veces del valor real en los elementos S y Ca.

La muestra Residuo en pilas de lixiviación-Tharsis (HLT1C) está compuesta principalmente por óxidos de Fe (hematita y goethita) y sulfatos (yeso y jarosita). Por lo tanto, los elementos constituyentes deberían ser liberados selectivamente en la segunda y primera etapa de la BCR, respectivamente. Como se esperaba, la digestión de yeso (marcada por una liberación de 1 a 1 molar de S y Ca, Figura 16) se logra completamente en el primer paso de SE; mientras que la disolución de jarosita (que aloja el S restante en la muestra que aparece en S2, S3 y S4) no se consigue liberar selectivamente ni en la primera ni en la segunda etapa de la extracción. Con respecto, a la liberación del hierro, se puede decir que los resultados no están de acuerdo con la teoría ya que solo una mínima cantidad de este elemento fue liberada en la etapa 2. Además, en la etapa 1 no se observa presencia de Fe, a pesar de que este elemento también se encuentra en la jarosita (sulfato). La dificultad de liberarse este elemento (Fe) en la etapa 1 y principalmente en la etapa 2, puede explicarse por la alta cristalinidad de la hematita, goethita y jarosita.

Por otra parte, se puede destacar que, las barras de error más altas en esta muestra (con respecto a la muestra Lodo Pirítico en Monte Romero que es de grano fino, homogéneo y casi monominerálica) se deben a la mayor heterogeneidad de la muestra residuo en pilas de lixiviación.

En términos generales, la BCR en este tipo de muestra, mostró un rendimiento medianamente aceptable para los minerales sulfatados. En el caso del Ca, los resultados fueron los esperados, ya que este se liberó en la etapa que corresponde, etapa 1. Se comprobó que una reducción del peso de la muestra en (500 mg, 200 mg), no tiene incidencia alguna en la concentración de Ca en las distintas etapas (misma concentración de Ca en las tres proporciones), además, al comparar la sumatoria de las distintas etapas con la digestión total (Ca-DT), se puede notar un buen ajuste. En el caso del S, tuvo dificultad la BCR para liberar selectivamente este elemento en las dos primeras etapas, además de comprobar que reducir la masa inicial de 1.000 mg a la mitad (500 mg) o a una cuarta parte (200 mg), no tiene incidencia alguna en los resultados.

Con respecto a los óxidos de Fe se comprobó la poca efectividad de la BCR, para tratar estos minerales en este tipo de muestra (mínima concentración de Fe en la etapa 2). En las etapas 2 y 3 se puede ver niveles parecidos de hierro en las tres distintas proporciones de masas empleadas en el experimento, sin embargo, se puede notar una influencia importante en los niveles de concentraciones totales de Fe, al reducir el peso de la muestra a 200 mg (mayor concentración total de Fe).

5.4 Limitaciones para la aplicación del protocolo de extracción BCR Modificado al estudio de la movilidad de contaminantes en residuos mineros

Este apartado se centrará en el estudio del patrón de liberación de los elementos certificados por el estándar BCR-701 (Cr, Cu, Ni, Pb y Zn) para cada uno de los 3 residuos analizados. En base al comportamiento que muestren estos elementos y a su asociación con los minerales estudiados en el apartado 5.3, se evaluará la posibilidad o imposibilidad de poder realizar una interpretación ambiental fiable de la liberación secuencial de los mismos.

5.4.1 Lodo Pirítico en Monte Romero

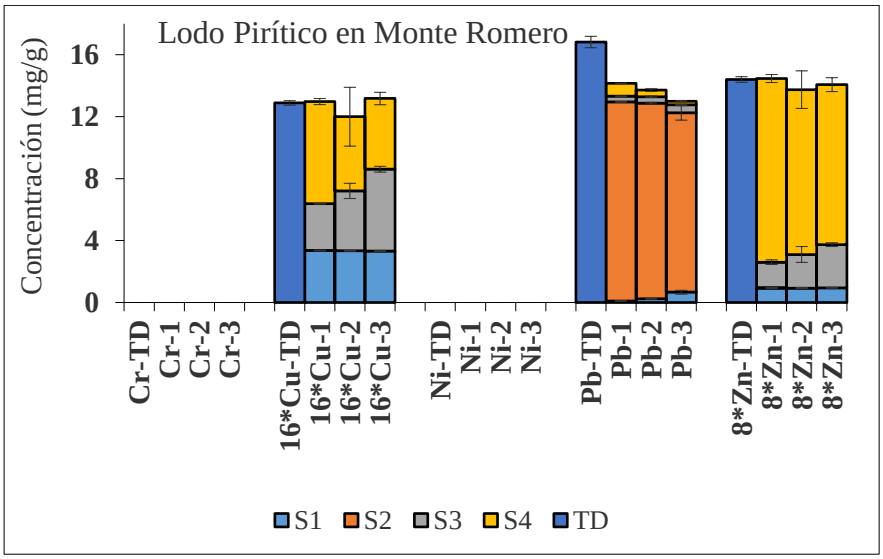

Figura 17. Elementos certificados en la BCR (mg/g), Lodo pirítico en Monte Romero

En el grafico 17, se muestra la distribución de los elementos (Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) en las distintas etapas del protocolo para la muestra (Lodo Pirítico en Monte Romero). Se puede observar la ausencia de los elementos Cr y Ni. Esto es debido a las características propias del residuo, en concreto a la ausencia de dichos elementos en las rocas del yacimiento original y por ende ausente también en el residuo producido a partir de este. Esta misma ausencia se observará en los otros dos residuos estudiados debido a que los 3 residuos provienen del mismo tipo de yacimiento mineral con ausencia de Cr y Ni.

En cuanto al comportamiento de los elementos presentes, se puede notar como Cu y Zn se distribuyen de manera similar en los 4 pasos de la BCR para las tres distintas proporciones de masa experimentadas (1.000 mg, 500 mg, 200 mg). El patrón de liberación mostrado por Cu y el Zn es el mismo que presentó el Fe y el S (apartado 5.3.1), el cual fue interpretado como debido a la disolución incompleta y no selectiva de la pirita en la muestra. A esto hay que sumar, que Cu y Zn son elementos que, por su radio catiónico y estado de oxidación, entran frecuentemente en sustitución del Fe en la pirita.

Por lo tanto, se podría deducir que estos dos elementos (Cu y Zn) están contenidos en la piríta.

Con respecto al Pb, se observa que este elemento está concentrado casi en su totalidad en la etapa 2 del protocolo, resultado poco esperado, teniendo en cuenta que ninguno de los minerales que conforman la muestra, expondrían, a priori, la tendencia de disolverse selectivamente en la etapa 2. Sin embargo, es cierto que la barita ($BaSO_4$) es de los sulfatos menos solubles en la naturaleza y podría resistir bien el ataque del paso 1 de la BCR, pero no así el del paso 2. Además, debido a su parecido radio catiónico y misma carga, el Pb^{2+} puede sustituir al Ba^{2+} en la barita. Finalmente, es importante añadir que la relación molar Pb/S en el paso 2 de la BCR mostró un valor de 1. Todas estas observaciones, podrían deberse a la presencia de Pb en sustitución de Ba en barita o a la presencia de pequeñas cantidades de anglesita ($PbSO_4$) que no fue detectada por difracción de rayos X (o ambas interpretaciones a la vez).

En base a los resultados anteriores, se podría decir que una interpretación ambiental del Cu y el Zn no sería posible, ya que estos dos elementos están alojados en el mineral piríta, y como se evidenció en el apartado 5.3.1, la pirita tuvo problemas para disolverse selectivamente (etapa 3), por lo cual generar interpretaciones ambientales a partir de estos dos elementos sería poco realista. Con respecto al Pb, sí se podrían generar interpretaciones ambientales para este elemento en este residuo concreto, ya que su comportamiento podría estar asociado a la disolución de sulfatos poco solubles que se disolverían completa y selectivamente en el paso 2 de la extracción secuencial.

5.4.2 Residuo concentrador Riotinto (RT1A)

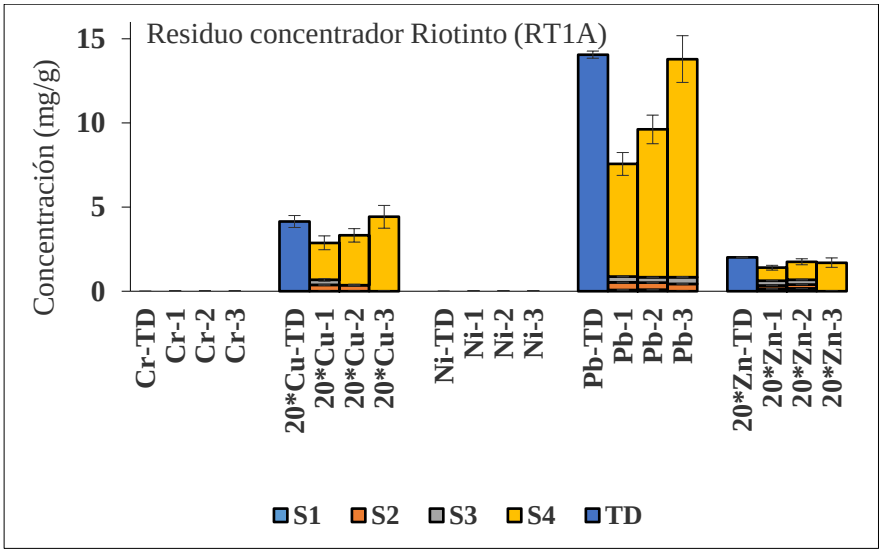

Figura 18. Elementos certificados en la BCR (mg/g), Residuo concentrador en Riotinto (RT1A)

En el grafico 18, se pueden observar las mismas dos tendencias acopladas para los elementos Cu, Pb y Zn. Por un lado, se observa como la liberación de casi la totalidad de estos tres elementos está restringida en el paso 4 de la extracción secuencial (digestión residual). Por otro lado, se puede apreciar como conforme disminuye la masa de la muestra atacada aumenta la concentración total de los elementos liberados (sumando las cuatro etapas). Por lo tanto, los valores que se ajustan de mejor manera a la digestión total (Cu-TD, Pb-TD) es la proporción de sólido de 200 mg.

A partir de los resultados anteriores, se podría decir que los elementos Cu, Pb, Zn podrían estar asociado a la goethita cristalina existente de manera mayoritaria en la muestra, ya que se observa la misma tendencia que se mostró para el Fe con anterioridad (apartado 5.3.2). Además, desde el punto de vista cristaloquímico, la sustitución de Cu y Zn por Fe en goethita es factible y frecuente. En cuanto al Pb, es común la presencia de este elemento en goethita como herencia del Pb adsorbido a minerales previos (como schwertamnita o ferihidrita) que se transformaron en goethita producto del envejecimiento mineral. Con base a esto, se podría decir que una interpretación ambiental de la liberación de Cu, Pb y Zn para este residuo no sería posible, ya que se evidenció la incapacidad que tiene la BCR para disolver los óxidos altamente cristalinos de manera selectiva y acotada a un solo paso.

5.4.3 Residuo en pilas de lixiviación-Tharsis (HLT1C)

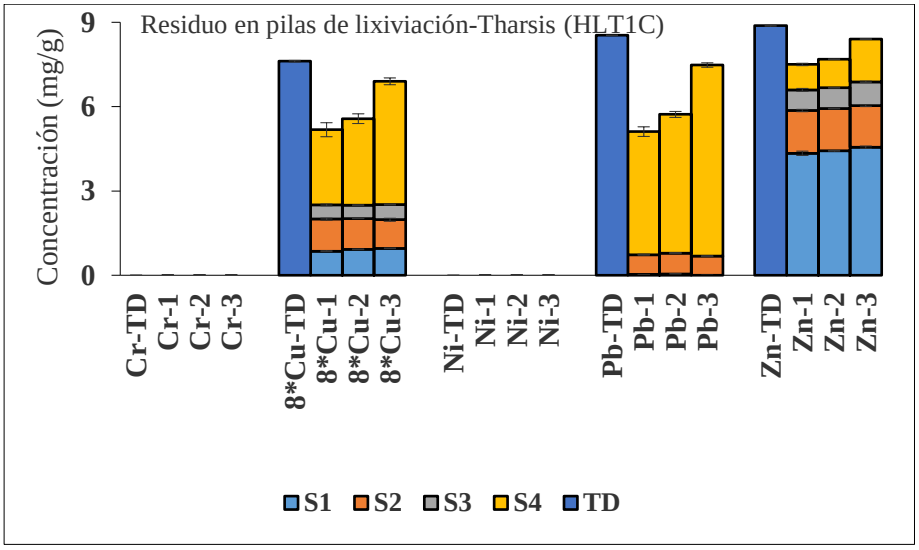

Figura 19. Elementos certificados en la BCR (mmol/g), Residuo en pilas de lixiviación-Tharsis (HLT1C)

En el grafico 19 se puede observar como la variación de masa de residuo inicialmente atacada (1.000 mg, 500 mg, 200 mg) no afecta la liberación de Cu, Pb o Zn durante las primeras tres etapas de la extracción secuencial. Sin embargo, en la cuarta etapa se puede notar una disminución considerable en la concentración de cada uno de estos elementos al aumentar la proporción del solido (200 mg, 500 mg, 1.000 mg). De esta manera, la proporción que se ajusta de mejor manera al contenido total (Cu-TD, Pb-TD, Zn-TD) de estos elementos sería la proporción (200 mg). A pesar de ello, aún queda una pequeña porción de estos elementos por liberarse incluso para el mejor ajuste conseguido. Esta dificultad, se puede atribuir a la incapacidad que tiene la BCR para disolver todo el contenido mineral en la muestra.

Por otra parte, se puede observar en el Zn, como una cantidad importante de este elemento, es liberado en la etapa 1. Este hecho podría deberse a que este elemento estuviera alojado en el yeso (apartado 5.3.3). En el caso del Pb se puede notar la misma tendencia del elemento Fe (apartado 5.3.3), por lo cual se puede asociar este elemento a los óxidos de hierro (goethita, hematita) presentes en la muestra. El Cu mostraría un comportamiento intermedio entre lo observado en el Pb y el Zn, debido a que este elemento se encontraría distribuido en varias de las fases minerales que conforman la muestra.

A partir de los resultados anteriores se puede concluir que se podría realizar una interpretación ambiental confiable de la liberación del Zn contenido en el yeso. Sin embargo, es probable que parte de este elemento también esté contenido en otros minerales (goethita, hematita, jarosita) que no respondieron bien a la disolución selectiva, por lo tanto, no se puede realizar una interpretación ambiental correcta de todo el Zn liberado. Además, los elementos Cu y Pb se asociaron a los minerales goethita, hematita

y jarosita, los cuales no se disolvieron ni selectivamente ni completamente en las tres primeras etapas del protocolo BCR. Por lo cual, una interpretación ambiental a partir de estos elementos sería incorrecto y equivocada.

5.5 Alternativas al uso del protocolo de extracción BCR Modificado para el estudio de la movilidad de contaminantes en residuos mineros

En la sección 5.3 y 5.4 se pudieron ver las dificultades que presenta la BCR para disolver selectivamente los minerales contenidos en las distintas muestras estudiadas. Por lo tanto, una interpretación ambiental mediante esta técnica sería muy apresurada y poco realista.

En este apartado se plantearán algunas herramientas y técnicas que pueden ser de gran utilidad a la hora de predecir el potencial de riesgo ambiental que puede presentar un residuo minero.

Para abordar esta sección, se planteará un orden cronológico de análisis, para estudios predictivos de drenaje acido de minas u otros estudios ambientales de este tipo en residuos mineros (Brough et al., 2013). Los puntos esenciales que todo estudio ha de cubrir son:

1. Muestreo representativo: Las muestras seleccionadas han de representar apropiadamente a la población que se desea estudiar.
2. Caracterización del mineral: para ello es aconsejable la utilización de pruebas geoquímicas estáticas, evaluaciones mineralógicas cualitativas y análisis textural.
3. Evaluación mineralógica, mediante el uso de pruebas geoquímicas cinéticas a más largo plazo y evaluaciones mineralógicas cuantitativas.

5.5.1 Muestreo representativo

En cualquier proyecto, las primeras etapas son las que definen la calidad del estudio, es por esto la importancia que cobra en este tipo de estudio, realizar un muestreo representativo; ya que, de no ser así, se pueden omitir materiales potencialmente importantes en términos de generación de acidez e inducir interpretaciones ambientales poco realistas.

Para la selección de muestras es recomendable que éstas se extraigan de zonas profundas de la acumulación de residuos, por métodos de perforación. Esto se debe a que las muestras superficiales están muy alteradas y con frecuencia no representan correctamente ni el potencial de acidificación (AP) ni el potencial de neutralización (NP) del global del residuo (Dold, 2017).

Dentro de las modernas aplicaciones de la mineralogía de procesos, una herramienta muy utilizada es el Leapfrog, esta herramienta visualiza en 3D las distintas litologías de cualquier área en estudio. En concreto, el aporte de este software en esta etapa, es que permite identificar una vez realizado el muestreo e identificado las unidades litológicas, si las muestras recogidas son espacialmente representativas, mediante la herramienta intervalos combinados. Además de identificar las distintas litologías, también identifica tipos de alteración y oxidación (Brough et al., 2013).

A continuación, una imagen del software.

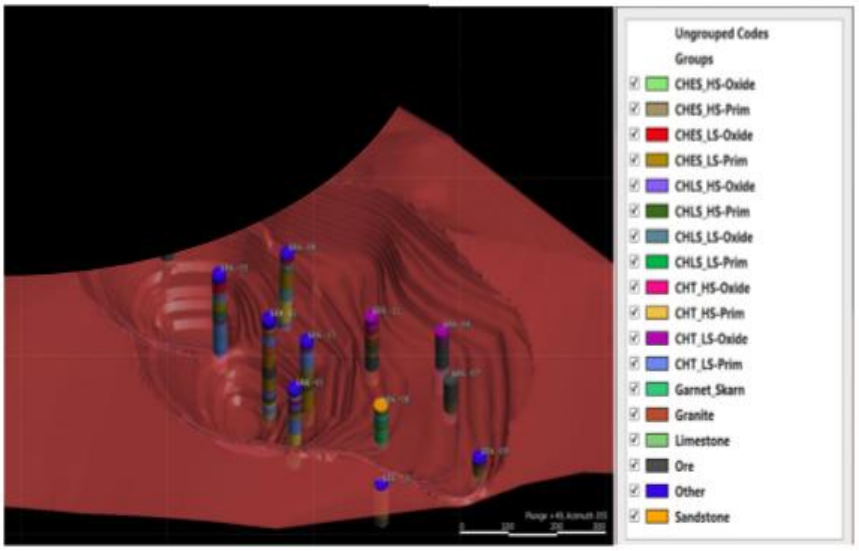

Figura 20. Herramienta leapfrog

En la figura 20, se puede ilustrar un deposito mineral en 3D, distinguiendo las distintas litologías por colores. Figura visualizada, por medio de la herramienta leapfrog.

5.5.2 Caracterización mineral

Para determinar la movilidad de contaminantes en un residuo minero, es necesario conocer con bastante exactitud el contenido mineral y su composición mineral. Normalmente se realiza la caracterización mineral por medio de difracción de rayos X; sin embargo, se han detectado algunos problemas con esta técnica. En concreto, muestra una limitación en cuanto al límite de detección, ya que con frecuencia no observa con confianza minerales que se encuentre por debajo del 2-5 % en peso del total de la muestra. Por ello, no es una técnica óptima para la cuantificación de minerales accesorios (Dold, 2017).

En esta etapa de caracterización mineral cabe mencionar la espectroscopía RAMAN, la cual es una técnica que, aunque no es usualmente aplicada para estudios medioambientales, tiene algunas ventajas con respecto a otras técnicas de identificación de minerales (Bugliani et al, 2012). De manera simple, esta técnica se basa en incidir un haz de luz monocromática de frecuencia V_o sobre una muestra, luego esa luz dispersada por la muestra se examina, identificando los minerales presentes en ella. Lo importante a destacar de esta técnica es que para su aplicación no se requiere preparación del material a analizar, es decir, el análisis se aplica sobre la muestra insitu. esto es sin duda una ventaja con respecto a otras técnicas ya que la etapa de preparación de muestra tiene un alto grado de error asociado. Además, esta técnica permite analizar materiales en cualquier estado: sólido, líquido y gaseoso; analizando la composición química de compuestos orgánicos e inorgánicos sin destruir la muestra. La XRD, solo permite

determinar la composición a nivel atómico de cristales y aleaciones inorgánicas muy ordenadas.

Algunos métodos geoquímicos se han usado también para la caracterización mineral. Estos métodos geoquímicos logran determinar el contenido mineral a partir de la concentración de elementos en la muestra y la asociación mineral. Algunos ejemplos de frecuente utilización son la prueba SOBEK (Sobek et al.,1978) y la prueba LAWRENCE (Lawrence et al., 1989).

El método SOBEK, supone que todo el S que contiene una muestra proviene de la pirita, deducción aceptable si se trata de un ambiente próximo a una mina de carbón. En cambio, el método LAWRENCE (modificación SOBEK) abre la posibilidad de que el S pueda estar asociado a otros tipos de sulfuros (e.g., esfalerita o galena) y sulfatos (anhidrita o yeso).

Ambas pruebas tienen la limitante de suponer que solo los sulfuros son los responsables de liberar ácido.

Se hace mención de estos métodos (SOBEK, LAWRENCE), aunque sean poco efectivos para este tipo de estudio, ya que las mineras hoy en día usan este tipo de técnicas en sus estudios predictivos (ARD) sin considerar las limitaciones que tienen y sobre todo los costos asociados. Por ejemplo, la prueba de LAWRENCE (extracción secuencial de 2 pasos), cuesta la mitad de lo que cuesta una extracción secuencial de 7 pasos, con análisis de 31 elementos en cada etapa (Dold, 2017).

Otro test que se usa con frecuencia para caracterizar el potencial de liberación de ácido de un residuo sería el ABA (Acid-Base Acouting).

El ABA, como su nombre lo indica contabilidad ácido-base, tiene su fundamento en el establecer el potencial de generación de ácido (AP) y el potencial de neutralización (NP) de un determinado residuo minero, para luego, en función de ambos, determinar el potencial neto de neutralización (NNP). Esta prueba de lixiviación permite inferir si un residuo tiene suficiente capacidad tampón para neutralizar todos los protones que podrían producirse, en otras palabras, si el residuo podría ocasionar condiciones ácidas (Dold, 2017). Dentro de sus limitaciones se puede destacar que los resultados dependen del criterio y experiencia de quien la aplique, por lo cual resulta ser una prueba cualitativa.

Es válido destacar en este punto, los test TCLP y EN-12457-2, pruebas de lixiviación ampliamente utilizadas en estudios ambientales, para determinar el potencial de riesgo que supone un residuo. El primero norma EE. UU, el segundo norma europea.

El procedimiento lixiviación característica de toxicidad (TCLP), determina la movilidad de los contaminantes inorgánicos de un residuo y compara con las concentraciones de metales reguladas. A partir de esto, determina si un residuo es peligroso o no para el medio ambiente (Macías et al., 2012). Además, de clasificar los residuos en peligrosos y no peligrosos, también ayuda a determinar si un tratamiento de los residuos es necesario, antes de colocarlos en un vertedero (Macías et al., 2012). En cambio, el ensayo EN-12457-2, se enfoca en la gestión de los residuos, es decir, determina el tipo de vertedero que mejor alberga a los residuos estudiados (Macías et al., 2012). Esta prueba de

lixiviación, compara las concentraciones experimentales obtenidas, con los valores límites permitidos de concentración, establecidos por el consejo europeo. De esta manera se clasifican los residuos en tres tipos: residuos peligrosos, residuos no peligrosos y residuos inertes, además de designar al tipo de vertedero al que se debe transportar (Macías et al., 2012).

Cabe mencionar, que ambas pruebas tienen algunas limitaciones, en concreto, el hecho de que no considera algunos metales como, Fe y Al. Problema que se evidenció en el estudio de Macías y colaboradores (2012), donde se concluye a partir de este, que ambas pruebas son insuficientes para intentar caracterizar residuos generados por tecnología de sustrato alcalino (DAS), por ende, inadecuada para tratar residuos ricos en metales.

5.5.3 Evaluación mineralógica

Debido al auge que está experimentando el uso de la mineralogía cuantitativa automatizada, cabe mencionar la microscopía electrónica automatizada (e.g. QEMSCAN), la cual hoy en día se está aplicando principalmente para mejorar los procesos de extracción mineral (Dold, 2017). Esta técnica tiene la capacidad de inferir, a través de la composición química, la composición mineralógica de las muestras (caracterización mineral), lo cual le permite en multitud de casos realizar una cuantificación mineralógica con gran precisión. Esta herramienta realiza los siguientes análisis:

- ANÁLISIS MODAL (análisis rápido de toda la muestra): este análisis entrega información respecto a la masa mineral, masa elemental y distribución elemental (Fierro, 2015).

- ANÁLISIS DE LIBERACIÓN (análisis en detalle de toda la muestra): este análisis entrega información respecto a la masa mineral, masa elemental, distribución elemental, grado de liberación, oclusión, tamaño de grano, tamaño de partícula, asociaciones minerales, mapas de partículas, etc (Fierro, 2015).

- ANÁLISIS DE FASES BRILLANTES: entregaría un análisis en detalle de partículas con características de fases brillantes, tales como el oro, plata, platino, etc (Fierro, 2015).

En lo referente al estudio de predicción de generación de acidez, (Dold, 2017), realizó una comparación entre la técnica QEMSCAN y los métodos de SOBEK y LAWRENCE, la cual se sintetiza en la tabla 8 y la figura 21.

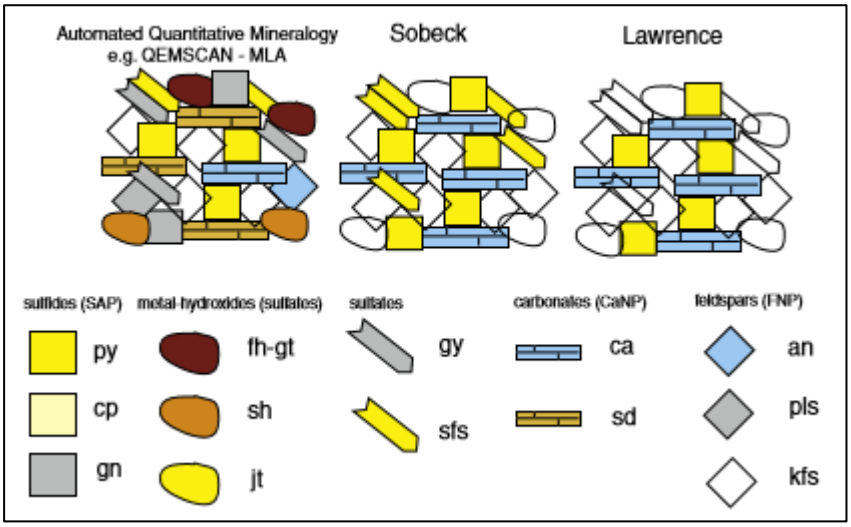

Figura 21. comparación entre la técnica QEMSCAN-MLA y los métodos SOBEK y LAWRENCE, (Dold, 2017)

En el grafico 21, la cromatografía amarilla indica el potencial ácido, el azul es el potencial de neutralización, el gris y el blanco, ninguno de los dos anteriores. Abreviaturas: py = pirita; cp = calcopirita; gn = galena; fh = ferrihidrita; gt = goethita; sh = schwertmannita; jt = jarosita; gy = yeso; sfs = sulfosato; ca = calcita; sd = siderita; An = anorthite; Pls = plagioclasa; Kfs = K-feldespato. SAP = potencial ácido sulfhídrico; CaNP = potencial de neutralización del carbonato, FNP = potencial de neutralización del feldespato.

Tabla 8. comparación entre la técnica QEMSCAN-MLA y los métodos SOBEK y LAWRENCE

QEMSCAN-MLA	SOBEK	LAWRENCE
Distingue los distintos minerales del grupo sulfuros, identificando el potencial de acidificación (AP) de cada uno de ellos.	No distingue los distintos minerales del grupo sulfuro, asociando cualquier S como S de sulfuro en forma de pirita. Asume que todos los sulfuros producen ácido.	(SOBEK modificado), identifica el Yeso y la anhidrita como carbonato, a pesar de tener en su estructura mineral, el S. Asume que todos los sulfuros producen ácido.
Cuantifica el AP de hidróxidos y sulfatos de Fe (III)	No cuantifica el AP de hidróxidos y sulfatos de Fe (III)	No cuantifica el AP de hidróxidos y sulfatos de Fe (III)
Cuantifica el potencial de neutralización (NP), diferenciando entre calcita y siderita. También considera los distintos feldespatos.	No aplica	No aplica

Se puede observar en la tabla 8 las limitaciones de los métodos químicos de cuantificación del potencial de acidificación/neutralización tales como SOBEK y LAWRENCE). El hecho que estos métodos no logren distinguir entre los distintos minerales carbonatados induce que se subestime el AP de un carbonato como la siderita. En cambio, la técnica QEMSCAN-MLA muestra gran efectividad para identificar y cuantificar de manera más precisa las distintas fases minerales (Sulfuros, Carbonatos) de la muestra en cuestión. Además, se puede resaltar que esta técnica, está por encima de otras técnicas tradicionales (XRD), en términos de caracterización mineral, ya que presenta límites de detección inferiores (Menzies et al., 2015), que permiten identificar los minerales traza de una muestra.

Por otra parte, el desarrollo de un índice textural (ARDI) para la predicción ARD, ha sido una propuesta alternativa y muy robusta para intentar realizar interpretaciones ambientales en muestras con alto contenido de sulfuros (Parbahakar-Fox et al., 2011). Esta técnica evalúa cinco parámetros texturales (A-E), tanto en meso como micro escalas, los cuales tienen un control directo sobre la formación de ácido.

En el grafico 22, se mostrará con ejemplos cada uno de los parámetros evaluados, seguido de lo que interpreta cada parámetro.

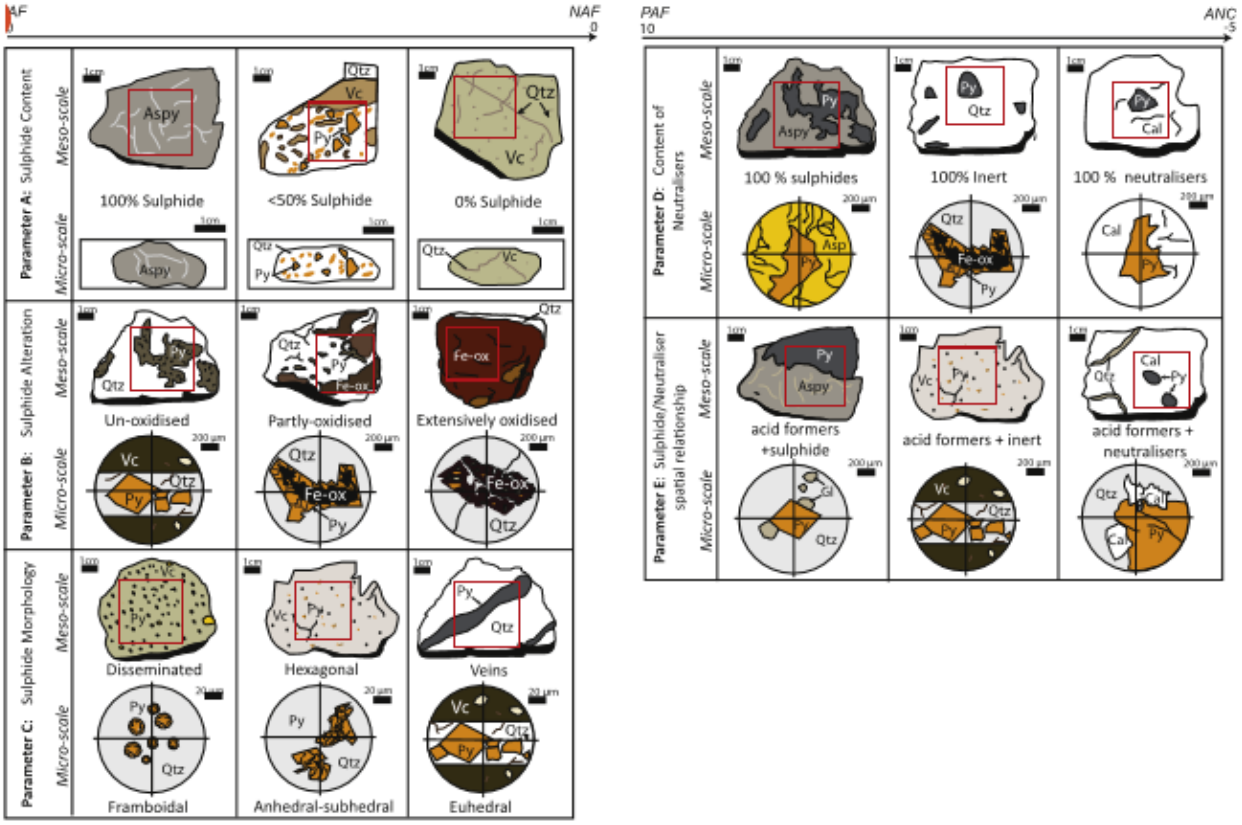

Figura 22. Ejemplos de evaluaciones por el método ARDI, (Parbahakar-Fox et al., 2011).

En el grafico 22, las abreviaturas hacen referencia a, Aspy= arsenopirita, Qtz= cuarzo, Vc= roca volcánica, Py= pirita, Fe – ox=óxido de hierro, Cal= calcita, Gl= galena, PAF= potencialmente ácido formando; NAF= No formando ácido, ANC= Capacidad de neutralización de ácido).

1. **Parámetro A (Contenido de sulfuro):** cuanto mayor sea el contenido de sulfuro, mayor será el potencial de formación de ácido, una puntuación 0 indicaría que no hay sulfuros presentes, la muestra se considera NAF.
2. **Parámetro B (Alteración de los sulfuros):** se asigna una puntuación según el tipo de alteración, los sulfuros que en gran parte fueron reemplazados por minerales secundarios, se les asigna una puntuación baja.
3. **Parámetro C (Morfología del sulfuro):** Es complicada este tipo de evaluación, ya que se basa únicamente en la observación (poco análisis detallado).
4. **Parámetro D (Contenido del neutralizador):** Se evalúan La cantidad de minerales neutralizantes que acompañan los sulfuros evaluadas por los parámetros B y C.
5. **Parámetro E (Relación espacial exceso de ácido / neutralizador):** se evalúa la asociación mineral de todas las fases estudiadas.

Cabe destacar que el análisis textural es complementario a los análisis mineralógicos y geoquímicos, por lo tanto, no sustituye a ninguna de estas técnicas.

Una de las dificultades que presenta el ARDI es que es una técnica insuficiente para interpretar las muestras con alto contenido de carbonatos.

En termino general, se puede decir, que considerar distintos análisis en estudios predictivos permiten ampliar el conocimiento de un residuo, desde la identificación mineral, cuantificación y el potencial de peligro que éste pueda representar al medio ambiente

En este apartado se puso en evidencia algunas limitaciones de métodos de estudio y determinación de movilidad de contaminantes en residuos mineros. Falencias vistas más que todo por la dificultad de interpretar muestras con alto contenido de carbonatos (técnicas ABA, ARDI). Sin embargo, se prevé que el avance de la tecnología permitirá mejorar los resultados significativamente en estudios predictivos de ARD. En este sentido, la versatilidad mostrada por la técnica analítica (QEMSCAN), la sitúa en una posición ventajosa para convertirse en un equipo de rutina en el análisis del potencial de acidificación/neutralización de residuos mineros.

.

6 CONCLUSIÓN

En el intento por determinar una metodología analítica para la extracción secuencial BCR, aplicado a residuos mineros, se pudo comprobar que la BCR es una herramienta insuficiente para determinar el potencial de riego ambiental de matrices complejas (alto contenido de metales) como las analizadas en este estudio. Ya que, no se logró una disolución selectiva de los minerales en las etapas específicamente diseñadas para ello. Sin embargo, es relevante comentar que ciertos componentes minerales de los residuos (i.e., barita en muestra RT1A o yeso en muestra HLT1C) sí mostraron una disolución selectiva y completa en los pasos de la BCR diseñados con tal fin. Por lo cual, parte de la información referente a la liberación de metales puede ser útil e interpretable desde un punto de vista ambiental. Estos resultados se obtuvieron en las tres proporciones de masa distintas empleadas. Por otra parte, la influencia que tiene trabajar bajo distintas proporciones de masa (1.000 mg, 500 mg, 200 mg) se pudo notar, a la hora de disolver el contenido mineral. La tendencia que se repitió casi en todos los elementos de las muestras es que en la medida que se reduce la masa aumenta la concentración total de los elementos (sumando las cuatro etapas). De esta manera, la proporción de 200 mg se ajusta de mejor manera a la digestión total. Estos resultados ponen de manifiesto la dificultad que tiene la BCR para disolver toda la muestra, al trabajar bajo las condiciones exactas que propone el protocolo (1.000 mg).

A partir de lo anterior, se puede concluir que variar las proporciones de masa no tiene influencia alguna en la disolución selectiva de minerales, pero si tiene relevancia a la hora de determinar la concentración total de metales en el residuo, que, aunque no es un indicador apropiado para valorar el potencial de impacto que supone estos tipos de residuos al medio ambiente, si da una primera aproximación del peligro que puede representar un residuo en específico.

Los resultados obtenidos estuvieron avalados, por un análisis de control de calidad, donde se puso a prueba una muestra patrón (BCR-701). Los resultados obtenidos de los experimentos se compararon con los valores certificados de esta muestra. A partir de esto se concluyó que el experimento realizado es confiable, ya que los resultados obtenidos en el experimento, estuvieron de acuerdo con los valores certificados para los elementos Cr, Cu, Ni, Pb y Zn.

A partir de este estudio se proponen distintas alternativas para mejorar los estudios predictivos de movilidad de contaminantes en residuos mineros. Para ello, se hace hincapié en mejorar los procesos desde las distintas etapas que conforman un estudio de esta naturaleza (i.e., muestreo representativo, caracterización mineral y evaluación mineralógica). También se destaca el gran aporte de la tecnología para mejorar cada una de las etapas que conforman los análisis de potencial de riesgo ambiental para residuos mineros. En este aspecto surge la tecnología QEMSCAN-MLA, técnica con alto grado de precisión en la identificación y cuantificación de minerales en residuos mineros. Cabe destacar que esta herramienta se utiliza en minería, en la actualidad, más que todo en los procesos de recuperación mineral; por lo cual fomentar la colaboración y el compartir información entre las distintas áreas podrían contribuir al desarrollo general de la compañía, mejorando los estudios medioambientales sin costos adicionales.

Finalmente, las dificultades expuestas en este estudio en la extracción secuencial BCR, pone en manifiesto la necesidad de ampliar la aplicación de este tipo de técnicas a residuos mineros. Proponiendo nuevos protocolos de extracción, con la suficiente capacidad de extraer selectivamente los metales en cada fracción. Las condiciones a evaluar a futuro, serían los reactivos a utilizar, tiempo de exposición del residuo al ataque del reactivo, condiciones ambientales (temperatura ambiente, °C), entre otros.

BIBLIOGRAFÍA

- Aduvire, Osvaldo., 2006. Drenaje acido de mina, generación y tratamiento.
- Bashar, Q., Motelica, H., (2013). Potentially toxic element fractionation in technosoils using two sequential extraction schemes.
- Belzile, N., Lecomte, P., Tessier, A., (1989). Testing readsorption of trace elements during partial chemical extraction of bottom sediments. Enviran. Sci. Technol., 23,1015-1020
- Brough, C.P., warrender, R., Bowell, R.J., A., Barnes, A., Parbhakar-Fox., (2013). The process mineralogy of mine wastes.
- Bugliani, M. F. & L. Pereyra Domingorena., (2012). Una aproximación estilístico-tecnológica a la cerámica polícroma Vaquerías del Noroeste Argentino. Estudios Atacameños 43: 121-138.
- Caraballo, M. A., Rotting, T.S., Nieto, J. M., Ayora, C., (2009). Sequential extraction and DXRD aplicability to poorly cristallyne Fe-and Al-phase characterization from an acid mine water passive remediation system.
- Carrero, S., Cruz-Hernández, P., Pérez-López, R., Sarmiento, A.M., Cánovas, C. R., Nieto, J. M., (2012). ¿Por qué mis ríos son rojos? Mineralogía de un medio único.
- Clases minerales. Disponible en: http://greco.fmc.cie.uva.es/mineralogia/contenido/clases_miner8_12_7.html.
- Copaja, S. V., Molina, Ximena., Tessada, Roxana., (2014). Determination of heavy metals in choapa river sediments using BCR sequential extraction procedure.
- Cornell, RM., Schwertmann, U., (2003). The Iron oxides. Wiley-VCH; weinheim, Germany.
- Dold, B., (2003a). Speciation of the most soluble phases in a sequential extraction procedure adapted for geochemical studies of copper sulfide mine waste. Journal of Geochemical Exploration 80:55-68.
- Dold B., (2017). Acid rock drainage prediction: A critical review.
- Especiación de metales pesados en sedimentos. Disponible en: http://www.tesisenred.net/bitstream/handle/10803/6978/06MetalesEnSedimientos01.pdf?sequence=40.
- Espinosa, L. F., Parra, J. C., Villamil, C., (2011). Determinación del contenido de metales pesados en las fracciones geoquímicas del sedimento superficial asociado a los manglares de la ciénaga grande de santa marta, Colombia.

- F. Mossop, Katherine., M. Davidson, Christine., (2003). Comparison of original and modified BCR sequential extraction procedures for the fractionation of copper, iron, lead, manganese and zinc in soils and sediments.
- Fierro, Paola. Análisis mineralógico de alta definición TESCAN-TIMA., (2015). Disponible en: http://www.labsax.cl/gallery/mineralog%C3%ADa%20de%20alta%20definici%C3%B3n_sax.pdf.
- Fanfani, L., Zuddas, P., Chessa, A., (1997). Heavy metals speciation analysis as a tool for studying mine tailings weathering. J. Geochem. Explor., 58, 241-248.
- Hall, G. E. M.; Vaive, 1. E., Beer, R., Hoashi, M., (1996). Selective leaches revisited, with emphasis on the amorphous Fe oxyhydroxide phase extraction. 1. Geochem. Explor., 56, 59-78.
- Jabłońska-Czapla, Magdalena., Nocoń, Katarzyna., Szopa, Sebastian., Łyko, Aleksandra., (2016). Impact of the Pb and Zn ore mining industry on the pollution of the Biała Przemsza River, Poland.
- Jara Facundo, M.A., (2011). extracción química secuencial de metales pesados en el estudio de alteración química de relaves de mina en ticapampa (Huaraz, Peru).
- Kersten, M. and Förstner, U., 1986, Chemical fractionation of heavy metals in anoxic estuarine and coastal sediments, *Water Science and Technology* 18, 121–130.
- Lawrence, R.W., Poling, G.W., Ritcey, G.M., Marchan, P.B., (1989). Assessment of predictive methods for the determination of AMD potential in mine tailings and waste rock, tailings and effluent management. Pergamon press, New York, Halifax, pp. 317-331.
- LILLO, Javier. Impactos de la minería en el medio natural. Disponible en: http://reformaminera.wordpress.com/2008/06/02/34-impactos-de-la-mineria-en-el-medionatural - febrero de 2009.
- López Julián, P.L., Mandado collado J. M., (2002). Extracciones químicas secuenciales de metales pesados. Aplicación en ciencias geológicas.
- López Pérez, María., (2011). Evaluación de la contaminación por elementos traza en suelos afectado por actividades mineras en RioTinto (España).
- Macías, F., Caraballo, M.A., Nieto, J.M., (2012). Enviromental assessment and management of metal-rich wastes generated in acid mine drainage passive remediation systems.
- Meller, P., (2013). El rol del cobre para que Chile alcance el pleno desarrollo. Una nueva mirada sobre el desarrollo de Chile. Chile: Centro de Estudios del Cobre y la Minería (CESCO), Universidad de Chile.

- Menzies, A., Álvarez, E., Belmar, M., Belma, A., Marquardt, M., Albornoz, A., Vargas, M., Dold, B., (2015). Quantification of trace REE-minerals using automated mineralogy. Chilean Geological Congress, La Serena. Chile.
- Nemati, K., Bakar, K., Radzi, M.A., Sobhanzadeh, E., (2011). Speciation of heavy metals by modified BCR sequential extraction procedure in different depths of sediments from Sungai Buloh, Selangor, Malaysia.
- Parbhakar-Fox, K., Edraki, Mansour., Walters, Steve., Dradshaw, Dee., (2011). Development of a textural index for the prediction of acid rock drainage.
- Pérez-López, R., Álvarez, A. M., Nieto, J. M., Sáez, R., Mato, J. X., (2008). Applied geochemistry. Use of sequential extraction procedure for assessing the environmental impact at regional scale of the Sao Domingos Mine (Iberian Pyrite Belt).
- Pueyo, M., Mateu, J., Rigol A., Vidal, M., López-Sánchez, J.F., Rauret, G., (2008). Use of the modified BCR three-step for the study of trace element dynamics in contaminated soils.
- Qasim, Bashar., Motelica-Heino, M., (2013). Potentially toxic element fractionation in technosoils using two sequential extraction schemes.
- Quevauviller, Ph., Rauret, G., López-Sánchez, J.-F., Rubio, R., Ure, A., Muntau, H., (1997). Certification of trace metal extractable contents in a sediment reference material (CRM 601) following a three-step sequential extraction procedure.
- Rodríguez, R., García, C. A., (2006). Los residuos minero – metalúrgicos en el medio ambiente.
- Sahuquillo, A., Lopez-Sanchez, 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.
- Sahuquillo, A., Rigol, A., Rauret G., (2003). Overiew of the use of leaching/extraction tests for risk assessment of trace metals in contaminated soils and sediments.
- Salomons, W. y Forstner, U., (1980). Trace metal analysis on polluted sediments. II. Evaluation of environmental impact. Enviran. Technol. Lett., 1, 506-517.
- Sobek, A.A., Schuller, W.A., Freeman, J.R., Smith, R.M., (1978). Field and laboratory methods applicable to overburden and mine soils. EPA 600/2-78-054, p. 203.
- Tessier, A., Campbell, P., Bosson, M., (1979). Sequential extraction procedure for speciation of particulate trace elements. Analyt Chemist 51:844– 851

- Thomas, R. P., Ure, A M., Davidson, C. M., Litt1ejohn, D., Rauret, G., Rubio, R. y López-Sánchez, J. F., (1994). Three-stage sequentia1 extraction procedure for the determination of meta1s in river sediments. Analyt. Chim. Acta, 286, 423-429.
- Ure, A.M., Quevauviller P.H., 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.
- Zemberyová, M., Hagarová, I., Zimová, J., Barteková, J., Kuss, H-M., (2010). Determination of molybdenum in extracts of soils an sewage sludge CRMs after fractionation by means of BCR modified sequential extraction procedure.

ANEXOS

ANEXO A: BCR 701 (valores certificados) vs BCR 701 (muestras).

Tabla 9. (**Cr) liberado en cada etapa de la BCR Vs Valor certificado (Cr) (mg/g)**

Etapas	Cr-TD	Cr-STD	Cr-1	% Error	Cr-2	% Error	Cr-3	% Error
1	0.252	0.002	0.000	100	0.000	100	0.000	100
2		0.046	0.044	3	0.048	5	0.045	2
3		0.143	0.149	4	0.156	9	0.154	8
4		-	0.033	-	0.042	-	0.055	-
Total		-	0.227	-	0.246	-	0.254	-

Tabla 10. (**Cu) liberado en cada etapa de la BCR Vs Valor certificado (Cu) (mg/g)**

Etapas	Cu-TD	Cu-STD	Cu-1	% Error	Cu-2	% Error	Cu-3	% Error
1	0.281	0.049	0.050	0	0.075	53	0.108	120
2		0.124	0.119	4	0.114	8	0.087	30
3		0.055	0.063	14	0.045	18	0.028	49
4		-	0.037	-	0.038	-	0.047	-
Total		-	0.268	-	0.272	-	0.270	-

Tabla 11. (**Ni) liberado en cada etapa de la BCR Vs Valor certificado (Ni) (mg/g)**

Etapas	4*Ni-TD	4*Ni-STD	4*Ni-1	% Error	4*Ni-2	% Error	4*Ni-3	% Error
1	0.421	0.062	0.057	7	0.064	4	0.000	100
2		0.106	0.113	6	0.111	4	0.000	100
3		0.061	0.056	8	0.052	15	0.000	100
4		-	0.101	-	0.121	-	0.000	-
Total		-	0.328	-	0.347	-	0.000	-

Tabla 12. (**Pb) liberado en cada etapa de la BCR Vs Valor certificado (Pb) (mg/g)**

Etapas	4*Pb-TD	4*Pb-STD	4*Pb-1	% Error	4*Pb-2	% Error	4*Pb-3	% Error
1	0.572	0.013	0.000	100	0.000	100	0.000	100
2		0.504	0.485	4	0.499	1	0.000	100
3		0.037	0.000	100	0.000	100	0.000	100
4		-	0.000	-	0.000	-	0.000	-
Total		-	0.485	-	0.499	-	0.000	-

Tabla 13. (**Zn) liberado en cada etapa de la BCR Vs Valor certificado (Zn) (mg/g)**

Etapas	Zn-TD	Zn-STD	Zn-1	% Error	Zn-2	% Error	Zn-3	% Error
1	0.484	0.205	0.203	1	0.228	11	0.251	22
2		0.114	0.121	6	0.103	10	0.080	30
3		0.046	0.046	0	0.041	11	0.037	19
4			0.076	-	0.090	-	0.116	-
Total			0.445	-	0.462	-	0.484	-

Anexo B: Resultado de las muestras por análisis de ICP-OES, en cada una de las etapas de La BCR.

Tabla 14. Análisis de las muestras por ICP-OES, Etapa 1 (mg/L)

	Al	As	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	Pb	S	Si	Zn
LQ <	0.2	0.1	0.1	0.5	0.2	0.2	0.2	0.2	0.5	0.2	0.1	0.5	0.2	0.5	0.2	0.1	0.1
A11	7.188	2.180	11.480	0.000	0.000	0.000	5.276	487.540	3.011	0.201	0.000	0.000	0.000	2.559	509.320	0.867	2.922
A21	7.273	2.106	11.436	0.000	0.000	0.000	5.215	483.260	2.858	0.209	0.000	0.000	0.000	2.572	507.320	0.468	2.891
A31	3.550	1.023	5.650	0.000	0.000	0.000	2.611	242.960	1.139	0.000	0.000	0.000	0.000	2.968	255.320	0.513	1.461
A12	3.579	1.038	5.841	0.000	0.000	0.000	2.609	243.540	1.608	0.000	0.000	0.000	0.000	2.916	257.260	0.373	1.458
A22	1.475	0.487	2.284	0.000	0.000	0.000	1.067	102.770	0.589	0.000	0.000	0.000	0.000	3.932	106.930	0.000	0.610
A32	1.774	0.665	2.879	0.000	0.000	0.000	1.310	124.026	0.842	0.000	0.000	0.000	0.000	3.631	130.230	0.430	0.756
B11	0.560	0.000	3.758	0.000	0.000	0.000	0.000	3.206	0.000	0.474	0.699	0.000	0.000	1.953	0.200	2.354	0.189
B21	0.576	0.134	3.069	0.000	0.000	0.000	0.000	2.972	0.000	0.446	0.643	0.000	0.000	1.891	0.204	2.339	0.171
B31	0.266	0.000	1.556	0.000	0.000	0.000	0.000	1.048	0.000	0.221	0.351	0.000	0.000	1.051	0.000	1.122	0.101
B12	0.243	0.000	1.699	0.000	0.000	0.000	0.000	1.042	0.000	0.231	0.321	0.000	0.000	1.057	0.000	1.097	0.100
B22	0.000	0.000	0.725	0.000	0.000	0.000	0.000	0.344	0.000	0.000	0.136	0.000	0.000	0.000	0.282	0.465	0.000
B32	0.000	0.000	0.823	0.000	0.000	0.000	0.000	0.404	0.000	0.000	0.133	0.000	0.000	0.000	0.296	0.353	0.000
C11	17.832	0.000	280.280	0.000	0.497	0.000	2.678	3.535	0.946	21.860	2.792	6.631	0.000	0.713	251.700	8.145	6.768
C21	17.537	0.119	280.120	0.000	0.489	0.000	2.719	3.495	0.960	21.786	2.767	6.728	0.000	0.750	251.000	8.075	6.862
C31	9.964	0.000	144.002	0.000	0.230	0.000	1.463	3.014	0.000	11.222	1.426	3.293	0.000	0.696	128.934	4.343	3.534
C12	10.085	0.000	142.024	0.000	0.000	0.000	1.481	3.429	0.000	11.051	1.409	3.175	0.000	0.596	127.938	4.771	3.520
C22	4.495	0.000	59.692	0.000	0.000	0.000	0.638	1.807	0.505	4.679	0.577	1.285	0.000	0.502	53.270	1.883	1.514
C32	4.364	0.000	59.804	0.000	0.000	0.000	0.636	1.899	0.000	4.625	0.582	1.015	0.000	0.000	52.870	1.831	1.507
BCR11	5.107	0.000	180.472	0.000	0.000	0.000	1.255	2.014	2.629	19.569	4.532	1.118	0.363	0.000	19.098	7.510	5.101
BCR21	4.980	0.123	182.286	0.000	0.000	0.000	1.246	1.738	2.808	19.634	4.580	0.927	0.358	0.000	19.350	7.317	5.142
BCR31	4.577	0.000	97.562	0.000	0.000	0.000	0.964	2.004	1.699	10.503	2.514	0.000	0.215	0.000	9.913	4.451	2.938
BCR12	4.727	0.000	93.628	0.000	0.000	0.000	0.944	2.107	1.740	10.073	2.389	0.000	0.000	0.000	9.528	4.241	2.823
BCR22	3.854	0.000	39.444	0.000	0.000	0.000	0.532	1.715	0.762	4.150	1.031	0.000	0.000	0.000	3.837	2.576	1.253
BCR32	3.999	0.000	40.782	0.000	0.000	0.000	0.564	1.699	1.092	4.316	1.069	0.000	0.000	0.000	3.934	2.479	1.284
PB1	0.000	0.000	0.352	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
PB2	0.000	0.000	0.203	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
BP3	0.000	0.000	0.171	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
BP4	0.000	0.000	0.172	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
SolA	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
SolA2	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

Tabla 15. Análisis de las muestras por ICP-OES, Etapa 2 (mg/L)

	Al	As	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	Pb	S	Si	Zn
LQ <	0.2	0.1	0.1	0.5	0.2	0.2	0.2	0.2	0.5	0.2	0.1	0.5	0.2	0.5	0.2	0.1	0.1
A11	0.000	0.471	0.576	0.000	0.000	0.000	0.000	2.096	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	320.820	51.822	0.884	0.105
A21	0.000	0.457	0.579	0.000	0.000	0.000	0.000	2.317	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	321.740	52.088	0.924	0.107
A31	0.000	0.249	0.461	0.000	0.000	0.000	0.000	1.249	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	157.462	26.458	0.533	0.000
A12	0.000	0.221	0.445	0.000	0.000	0.000	0.000	0.901	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	158.684	26.482	0.475	0.000
A22	0.000	0.141	0.393	0.000	0.000	0.000	0.000	0.411	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	58.644	11.025	0.218	0.000
A32	0.000	0.140	0.495	0.000	0.000	0.000	0.000	0.949	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	74.492	13.445	0.415	0.000
B11	1.289	0.119	1.101	0.000	0.000	0.000	0.445	30.984	0.000	0.000	0.897	0.000	0.000	10.698	4.066	4.810	0.251
B21	1.320	0.000	1.119	0.000	0.000	0.000	0.497	32.666	0.000	0.000	0.970	0.000	0.000	11.517	4.025	4.847	0.251
B31	0.557	0.144	0.697	0.000	0.000	0.000	0.203	14.011	0.000	0.000	0.427	0.000	0.000	5.098	3.642	2.333	0.136
B12	0.575	0.163	0.746	0.000	0.000	0.000	0.251	14.593	0.000	0.000	0.465	0.000	0.000	5.461	3.683	2.344	0.151
B22	0.320	0.120	0.636	0.000	0.000	0.000	0.000	6.125	0.000	0.000	0.182	0.000	0.000	2.158	3.442	0.933	0.000
B32	0.256	0.130	0.517	0.000	0.000	0.000	0.000	6.251	0.000	0.000	0.170	0.000	0.000	2.196	3.412	0.900	0.000
C11	29.742	0.374	2.433	0.000	0.000	0.201	3.680	218.960	2.105	1.680	0.805	2.165	0.000	18.391	27.046	29.340	2.452
C21	29.366	0.312	1.744	0.000	0.000	0.000	3.488	207.200	1.752	1.593	0.665	1.884	0.000	16.978	24.780	28.406	2.330
C31	14.768	0.316	1.267	0.000	0.000	0.000	1.751	110.014	1.216	0.842	0.330	1.072	0.000	9.443	14.420	15.014	1.204
C12	14.673	0.242	0.875	0.000	0.000	0.000	1.735	111.050	1.086	0.823	0.332	1.135	0.000	9.412	14.709	14.735	1.187
C22	5.851	0.190	0.353	0.000	0.000	0.000	0.654	44.488	0.000	0.310	0.129	0.000	0.000	3.568	5.940	6.227	0.501
C32	5.863	0.173	0.419	0.000	0.000	0.000	0.692	44.934	0.504	0.308	0.126	0.000	0.000	3.631	6.291	6.138	0.477
BCR11	93.942	0.453	46.078	0.000	0.000	1.136	2.993	214.200	3.777	16.905	3.608	0.000	0.726	3.137	3.073	53.246	3.106
BCR21	92.020	0.441	45.558	0.000	0.000	1.107	3.008	208.580	3.374	15.838	3.574	0.000	0.705	2.985	3.180	50.942	2.987
BCR31	47.216	0.333	19.377	0.000	0.000	0.603	1.441	109.078	1.832	8.290	1.703	0.000	0.346	1.594	1.545	27.090	1.288
BCR12	48.090	0.312	18.940	0.000	0.000	0.613	1.445	110.970	1.956	8.900	1.678	0.000	0.355	1.564	1.489	27.830	1.319
BCR22	14.691	0.170	4.781	0.000	0.000	0.216	0.414	36.514	0.681	2.665	0.470	0.000	0.000	0.000	0.589	8.301	0.373
BCR32	16.401	0.171	6.291	0.000	0.000	0.238	0.465	41.264	0.520	3.128	0.587	0.000	0.000	0.564	0.548	9.849	0.436
PB1	0.000	0.000	0.452	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
PB2	0.000	0.000	0.176	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
BP3	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
BP4	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
SolB	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
SolB2	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

Tabla 16. Análisis de las muestras por ICP-OES, Etapa 3 (mg/L)

	Al	As	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	Pb	S	Si	Zn
LQ <	0.2	0.1	0.1	0.5	0.2	0.2	0.2	0.2	0.5	0.2	0.1	0.5	0.2	0.5	0.2	0.1	0.1
A11	0.000	12.029	0.277	0.000	0.669	0.000	3.785	2813.000	0.000	0.000	0.304	0.000	0.000	7.287	2898.800	1.795	3.843
A21	0.000	12.103	0.405	0.000	0.614	0.000	3.763	2772.800	0.000	0.000	0.305	0.000	0.000	7.598	2885.600	1.557	4.362
A31	0.000	7.677	0.175	0.000	0.331	0.000	2.634	1851.940	0.000	0.000	0.192	0.000	0.000	4.409	1932.580	1.077	3.164
A12	0.000	6.758	0.349	0.000	0.338	0.000	2.201	1631.860	0.000	0.000	0.166	0.000	0.000	3.797	1695.940	0.971	2.264
A22	0.000	4.187	0.384	0.000	0.279	0.000	1.415	1015.840	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	2.228	1067.980	0.424	1.406
A32	0.000	4.746	0.198	0.000	0.000	0.000	1.616	1158.120	0.000	0.000	0.112	0.000	0.000	2.473	1218.140	0.529	1.795
B11	0.502	0.000	2.726	0.000	0.000	0.000	0.246	8.310	0.688	0.348	0.600	0.000	0.000	6.709	7.722	2.532	0.276
B21	0.721	0.117	2.887	0.000	0.000	0.000	0.349	7.848	0.637	0.347	0.643	0.000	0.000	7.461	6.374	2.736	0.292
B31	0.000	0.000	1.189	0.000	0.000	0.000	0.000	3.156	0.744	0.000	0.247	0.000	0.000	3.155	4.202	0.364	0.141
B12	0.000	0.000	1.267	0.000	0.000	0.000	0.000	3.114	0.000	0.000	0.295	0.000	0.000	3.299	4.208	1.017	0.158
B22	0.000	0.000	0.780	0.000	0.000	0.000	0.000	3.831	0.000	0.000	0.122	0.000	0.000	1.707	4.993	0.385	0.000
B32	0.000	0.000	0.835	0.000	0.000	0.000	0.000	1.273	0.000	0.000	0.115	0.000	0.000	1.607	2.474	0.143	0.000
C11	10.689	0.000	0.678	0.000	0.000	0.000	1.211	37.850	0.000	1.152	0.159	0.000	0.000	0.000	83.062	8.410	0.887
C21	11.493	0.000	0.918	0.000	0.000	0.000	1.314	46.204	0.683	1.172	0.170	0.548	0.000	0.513	83.766	7.478	0.965
C31	4.639	0.000	0.613	0.000	0.000	0.000	0.612	22.238	0.000	0.543	0.000	0.000	0.000	0.000	44.030	4.778	0.472
C12	5.201	0.000	0.654	0.000	0.000	0.000	0.608	22.422	0.000	0.600	0.000	0.000	0.000	0.000	45.870	4.128	0.472
C22	1.667	0.101	0.405	0.000	0.000	0.000	0.282	9.179	0.000	0.261	0.000	0.000	0.000	0.000	18.701	1.938	0.232
C32	1.636	0.000	0.585	0.000	0.000	0.000	0.290	10.468	0.773	0.254	0.000	0.000	0.000	0.000	19.513	1.726	0.219
BCR11	20.984	0.111	4.557	0.000	0.000	3.058	1.316	23.534	3.078	11.636	0.505	0.000	0.293	0.000	19.124	8.451	0.915
BCR21	20.864	0.000	4.466	0.000	0.000	2.960	1.224	23.764	2.744	11.028	0.498	0.000	0.274	0.000	18.457	9.830	0.946
BCR31	9.797	0.000	2.672	0.000	0.000	1.635	0.469	13.245	1.373	5.538	0.263	0.000	0.000	0.000	10.739	6.510	0.439
BCR12	8.635	0.000	2.711	0.000	0.000	1.525	0.448	11.795	1.494	5.315	0.244	0.000	0.000	0.000	9.938	3.699	0.391
BCR22	2.549	0.000	1.436	0.000	0.000	0.591	0.000	4.891	0.827	1.676	0.000	0.000	0.000	0.000	3.735	1.647	0.144
BCR32	3.132	0.000	1.506	0.000	0.000	0.656	0.000	5.199	0.754	2.070	0.000	0.000	0.000	0.000	4.277	2.939	0.158
PB1	0.000	0.000	0.218	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
PB2	0.000	0.000	0.247	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
BP3	0.000	0.000	0.120	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
BP4	0.000	0.000	0.138	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
SolD	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
SolD2	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

Tabla 17. Análisis de las muestras por ICP-OES, Etapa 4 (mg/L)

	Al	As	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	Pb	S	Si	Zn
LQ <	0.2	0.1	0.1	0.5	0.2	0.2	0.2	0.2	0.5	0.2	0.1	0.5	0.2	0.5	0.2	0.1	0.1
A11	0.000	12.280	0.000	0.000	1.065	0.000	6.319	3440.800	0.000	0.000	0.279	0.000	0.000	12.567	3786.600	0.967	22.578
A21	0.000	11.924	0.000	0.000	1.061	0.000	6.059	3269.800	0.000	0.000	0.271	0.000	0.000	12.279	3616.800	0.973	21.896
A31	0.000	2.798	0.161	0.000	0.000	0.000	1.616	707.600	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	2.688	803.300	0.384	9.167
A12	0.000	5.462	0.000	0.000	0.298	0.000	2.878	1521.100	0.000	0.000	0.123	0.000	0.000	3.626	1676.200	0.000	10.788
A22	0.000	1.309	0.113	0.000	0.000	0.000	0.836	399.400	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.658	440.540	0.000	3.915
A32	0.000	1.910	0.181	0.000	0.000	0.000	1.136	544.640	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	1.009	598.200	0.000	4.996
B11	4.989	37.990	0.511	0.000	0.000	0.000	1.436	1350.200	2.446	0.000	0.196	0.000	0.000	93.250	32.088	1.395	0.505
B21	5.943	45.438	0.633	0.000	0.000	0.000	1.881	1708.320	2.870	0.000	0.215	0.000	0.000	108.222	37.338	2.051	0.658
B31	2.916	25.104	0.377	0.000	0.000	0.000	1.005	938.520	1.436	0.000	0.139	0.000	0.000	61.450	20.384	1.110	0.351
B12	3.467	27.996	0.399	0.000	0.000	0.000	1.215	1110.380	1.451	0.000	0.132	0.000	0.000	70.000	22.016	1.696	0.445
B22	1.838	16.478	0.478	0.000	0.000	0.000	0.747	752.040	0.625	0.000	0.000	0.000	0.000	42.500	12.310	0.782	0.289
B32	1.251	13.812	0.326	0.000	0.000	0.000	0.593	593.160	0.707	0.000	0.000	0.000	0.000	36.028	10.664	0.628	0.226
C11	11.517	27.730	0.366	0.000	0.230	0.000	5.404	1318.260	7.410	0.976	0.235	3.754	0.000	70.000	55.924	0.000	0.884
C21	9.827	24.700	0.324	0.000	0.000	0.000	4.682	1179.960	6.881	0.822	0.207	3.606	0.000	62.028	53.060	0.159	0.816
C31	5.066	14.294	0.344	0.000	0.000	0.000	2.830	686.780	3.639	0.450	0.120	1.481	0.000	36.672	26.878	0.000	0.486
C12	5.347	15.483	0.216	0.000	0.000	0.000	3.048	752.560	4.216	0.490	0.124	1.420	0.000	38.788	28.038	0.128	0.490
C22	2.825	8.491	0.202	0.000	0.000	0.000	1.791	473.320	1.084	0.265	0.000	0.000	0.000	22.166	12.517	0.127	0.305
C32	2.555	8.187	0.503	0.000	0.000	0.000	1.694	438.840	1.589	0.370	0.000	0.000	0.000	21.116	12.321	0.000	0.300
BCR11	132.766	0.204	2.194	0.000	0.000	0.512	0.569	256.720	34.314	66.780	2.311	0.000	0.390	0.000	1.049	0.383	1.164
BCR21	124.690	0.143	2.189	0.000	0.000	0.499	0.559	241.800	32.434	62.954	2.174	0.000	0.376	0.000	0.919	0.535	1.132
BCR31	68.814	0.000	1.239	0.000	0.000	0.322	0.270	134.502	18.012	35.230	1.217	0.000	0.230	0.000	0.442	0.311	0.678
BCR12	75.298	0.133	1.675	0.000	0.000	0.314	0.304	140.424	19.312	37.580	1.283	0.000	0.228	0.000	0.478	10.262	0.693
BCR22	31.286	0.000	0.700	0.000	0.000	0.000	0.000	60.662	7.746	16.283	0.556	0.000	0.000	0.000	0.000	0.191	0.335
BCR32	33.666	0.000	0.701	0.000	0.000	0.000	0.000	64.866	8.212	17.312	0.593	0.000	0.000	0.000	0.000	0.382	0.372
PB1	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
PB2	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
BP3	0.000	0.000	1.646	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
BP4	0.000	0.000	0.144	0.000	0.000	0.000	0.000	0.269	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

Tabla 18. Análisis de las muestras por ICP-OES, digestión pseudotal (mg/L)

	Al	As	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	Pb	S	Si	Zn
LQ <	0.2	0.1	0.1	0.5	0.2	0.2	0.2	0.2	0.5	0.2	0.1	0.5	0.2	0.5	0.2	0.1	0.1
A1	0.324	4.563	1.638	0.000	0.243	0.000	2.415	1163.420	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	50.020	1241.680	0.000	5.389
A2	0.475	4.631	2.028	0.000	0.448	0.000	2.446	1189.960	0.558	0.000	0.000	0.000	0.000	51.472	1272.320	0.000	5.472
B1	1.776	15.326	0.854	0.000	0.000	0.000	0.590	619.540	1.073	0.000	0.300	0.000	0.000	42.174	11.966	0.927	0.301
B2	1.938	16.180	0.836	0.000	0.000	0.000	0.672	708.640	0.651	0.000	0.324	0.000	0.000	43.472	12.181	1.228	0.310
C1	11.381	9.934	39.758	0.000	0.253	0.000	3.094	607.240	2.493	3.720	0.595	2.099	0.000	27.716	66.730	1.739	1.796
C2	10.260	9.270	38.242	0.000	0.200	0.000	2.877	551.020	2.326	3.454	0.563	2.046	0.000	25.826	63.096	1.630	1.684
BCR D1	7.516	0.000	20.860	0.000	0.258	0.000	10.638	737.120	2.306	9.108	3.849	0.000	0.000	3.751	26.598	13.884	65.652
BCR D2	45.582	0.000	29.884	0.000	0.000	0.754	0.842	89.902	9.266	22.718	1.638	0.000	0.315	0.000	5.895	1.685	1.449