

Sistema de tratamiento para mejorar la calidad de aguas de drenaje de pasivos ambientales mineros en la cuenca del río Puyango (Ecuador)

Treatment system to improve the drainage water quality of the Puyango River environmental liabilities

Joaquín Delgado Rodríguez¹, Diana Ayala² y Hugo Simón Páez¹

¹ Universidad Pablo de Olavide. Facultad de CCEE. Dpto. de Sistemas Físicos, Químicos y Naturales. Ctra. Utrera, km 1-41013 Sevilla. jmdelrod1@upo.es. hsimpae@hotmail.com.

² Universidad 212 Sackett Building, The Pennsylvania State University, PA, 16802, USA. dka@psu.edu.

ABSTRACT

Artisan and little mining carried out in the Puyango River Basin (El Oro, SE Ecuador) causes high concentrations of toxic elements in waters derived from acid mine drainage of environmental liabilities and due to the oxidation of disseminated sulfides in these wastes. The objectives of this study are the hydrochemical characterization of the sources of pollution in the basin and also to prove an acid water treatment system to mitigate the effects of sulfide oxidation, for a future implementation under tropical climate. The results allow distinguishing two main pollutant sources, acid drainages originated in environmental liabilities and effluents from mining plants that contribute to the fluvial courses with high concentrations of sulphates and potential toxic elements. Two selected drainages were treated at laboratory scale to analyse the efficiency of passive DAS-type treatments in equatorial climates. Significant improvements were obtained in water quality after 7 months of treatment, resulting values below the international quality standards for almost all pollutants, with the exception of sulfates, Zn and Mn. The improvement in the treatment system, favouring the sulphate retention, is necessary to satisfy current regulations.

Key-words: artisan and little mining, passive treatment, hydrochemistry, acid mine drainage, sulfide oxidation.

RESUMEN

La explotación minera de tipo artesanal y pequeña minería realizada en la cuenca del río Puyango (El Oro, SE Ecuador), provoca en sus aguas elevadas concentraciones de elementos contaminantes procedentes del drenaje ácido de mina por la oxidación de sulfuros diseminados en estos residuos. El objetivo del trabajo es caracterizar hidroquímicamente las fuentes de contaminación en la cuenca y probar un tratamiento de aguas ácidas con el fin de mitigar los efectos de la oxidación de sulfuros para su futura implementación en clima tropical. Los resultados permiten distinguir dos fuentes principales de contaminación, drenajes ácidos originados en pasivos ambientales y efluentes de plantas mineras, que aportan altas concentraciones de sulfatos y elementos potencialmente tóxicos a los cursos fluviales. Se trataron dos drenajes de estas fuentes a escala de laboratorio, para probar la eficiencia de los tratamientos pasivos tipo DAS. Se obtuvieron importantes mejoras en la calidad de los drenajes tras 7 meses de tratamiento, con valores por debajo de los estándares de calidad internacionales para la mayoría de contaminantes a excepción de sulfatos, Zn y Mn. La mejora en el sistema de tratamiento, favoreciendo la retirada de sulfatos, se demuestra necesaria para cumplir la normativa vigente.

Palabras clave: Minería pequeña y artesanal, tratamiento pasivo, hidroquímica, drenaje ácido de mina, oxidación de sulfuros.

Geogaceta, 64 (2018), 63-66
ISSN (versión impresa): 0213-683X
ISSN (Internet): 2173-6545

Recepción: 15 de febrero de 2018
Revisión: 18 de abril de 2018
Aceptación: 25 de abril de 2018

Introducción

El presente estudio nace de una demanda interpuesta por Perú a Ecuador debido a que las aguas del río Puyango-Tumbes, de las cuales se abastece la población, se encuentran contaminadas por metales pesados y cianuro. El sector noreste de la cuenca del río Puyango (Fig. 1A) con sus principales ríos tributarios Cailera y Amarillo, drena el distrito minero de Zaruma-Portovelo al sur de Ecuador (PODEMINCA, 1999). En dicha zona el oro aparece asociado con sulfuros-pirita (FeS_2), calcopirita (CuFeS_2), galena (PbS) y blenda pobre y rica en Fe (ZnS) principalmente- en vetas de

cuarzo. La roca encajante está formada por rocas volcánicas dacíticas-andesíticas con frecuentes minerales accesorios carbonatados (INIGEMM, 2013). En el área, la explotación de los yacimientos provoca la acumulación de pasivos ambientales mineros (PAM) debido al abandono de las minas sin las medidas pertinentes de cierre de las operaciones. De hecho, cuando materiales ricos en sulfuros diseminados y relaveras (lodos mineros procesados) quedan expuestos a oxígeno y agua, se forma un lixiviado altamente ácido con altas concentraciones de metales/metaloideos y sulfato denominado drenaje ácido de minas (DAM; Delgado *et al.*, 2009).

El proceso de generación de DAM puede producirse de manera natural, pero con la práctica minera se ve intensificado, más aún en el caso de la pequeña minería y minería artesanal (extracciones poco efectivas), llegando a persistir en el ambiente durante décadas incluso tras el cierre de las labores mineras (Demchak *et al.*, 2004). Con estos antecedentes, este proyecto surge con el fin de caracterizar hidroquímicamente los focos de contaminación en la cuenca, e intentar mitigar la generación de DAM.

Según la literatura, los sistemas de tratamiento pasivo clásicos no tienen aplicabilidad a la hora de tratar aguas con altas concentra-

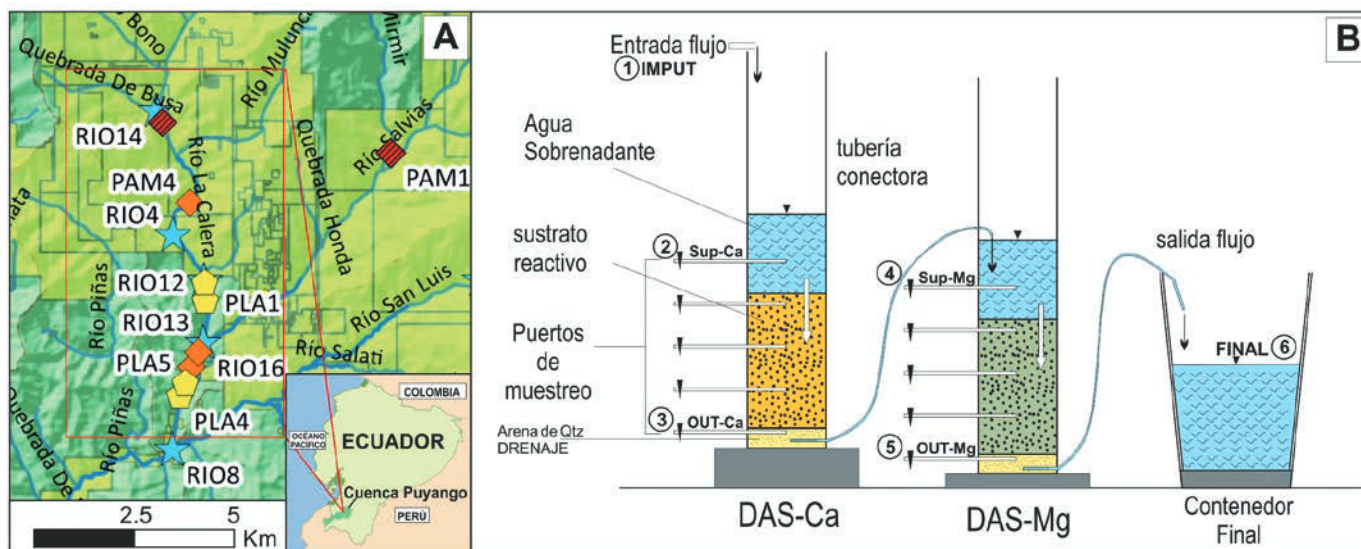


Fig. 1.- A) Localización de la cuenca del río Puyango mostrando la principal zona de afección por AMD y los pasivos ambientales localizados (en rombos rayados DAM tratados en el estudio). B) Esquema del sistema de tratamiento pasivo de AMD tipo DAS. Ver figura en color en la web.

Fig. 1. - A) Location of the Puyango River basin showing the main areas affected by AMD and environmental liabilities located (Red-colour diamonds show AMD treated in this study). B) Schematic design of the passive DAS treatment system. See color figure in the web.

ciones metálicas, típicas de ambientes mineros, presentando serios problemas de colmatación y pérdida de reactividad (Macías *et al.*, 2010). En este sentido, el método conocido como DAS (Dispersed Alkaline Substrate) descrito por Rötting *et al.* (2008) para tratar efluentes ácidos ha desvelado buenos resultados en climas templados tanto a escala de laboratorio como de campo (*e.g.*, Caraballo *et al.*, 2011).

Materials y Métodos

Un muestreo fue llevado a cabo en la cuenca en ambas estaciones (marzo-noviembre de 2014). Además, para analizar la respuesta del sistema DAS, se implementó a escala de laboratorio un sistema de tratamiento. Dos columnas (por duplicado), una compuesta con reactivo cálcico (DAS-Ca; 25% de arena caliza tamaño <2mm con pureza del 94% y 75% v/v de virutas de madera) y otra con reactivo magnesio (DAS-Mg; MgO de tamaño de partícula 0,15 mm y virutas de madera al 87,5% v/v, se configuraron con una capa de 2,5 cm de grava de cuarzo "Arenas del Pindo" (3-5 mm de diámetro) como dren, una capa de 15 cm de material reactivo y 10 cm de agua sobrenadante (Fig. 1B). La medición de parámetros físicos-químicos *in situ* se realizó utilizando una sonda multiparamétrica Hanna HI 9829. Las muestras de agua tomadas fueron filtradas inmediatamente utilizando filtros *Millipore* (0,2µm). Las alícuotas para cationes fueron acidificadas con HNO₃ *Suprapur* hasta un pH inferior a 1 y refrigeradas a 4 °C hasta su análisis (Ca, Mg, Zn, Fe,

Mn, Al, As, Ni, Cd, Co, Cr, Pb, Cu) mediante ICP-OES (modelo Optima 8300). Los sulfatos (SO_4^{2-}) se midieron por espectrometría UV-Vis utilizando un equipo HACH DR6000, a partir de alícuotas sin acidificar.

Siguiendo el mismo protocolo, para el sistema DAS se recogieron muestras de agua del recipiente de *entrada (INPUT)*, del *sobrenadante (SUP-)*, del *tubo de drenaje (OUT-)* y del *contenedor final (FINAL)* cada 15 días (Fig. 1B). Adicionalmente, los datos de alcalinidad fueron obtenidos mediante un kit de valoración de campo (CHEMetrics "Titrets").

Resultados y discusión

Las características hidroquímicas de las aguas de la cuenca describen varios grupos claramente diferenciados: aguas de cabecera (sin afección por DAM-*background*), aguas fluviales de cuenca (afectadas por las actividades antrópicas-*baseline*), DAM y efluentes de plantas mineras, relaveras y/o escombreras incontroladas.

El diagrama de Piper muestra cierta similitud en las facies hidroquímicas tanto en el *background* (bicarbonatadas mixtas) como en PAMs y vertidos incontrolados (sulfatadas cálcicas) en ambas estaciones. Sin embargo, las aguas fluviales de cuenca, bicarbonatadas cálcicas en la estación húmeda (Fig. 2) presentan un aumento notable del contenido en sulfatos pasando a sulfatadas cálcicas en la estación seca.

En este sentido, la geología local (composición alcalina de la roca encajante y la ganga) juega un papel fundamental ya que el pH de los principales ríos de la cuenca de Puyango está

entre 7,3 y 7,8, lo que indica la existencia de condiciones neutrales para la formación de drenajes ácidos (PRODEMINCA, 1999). Todo ello, además, condicionado por las soluciones altamente alcalinas (efluentes de plantas mineras) que son vertidas de manera incontrolada a los cursos fluviales. No obstante, en la estación seca, debido al descenso de caudal, los procesos de dilución natural, que han sido contrastados en otras cuencas mineras (Sarmiento *et al.*, 2009), no son tan efectivos y la calidad del agua empeora considerablemente.

Dos puntos (Punto Buza y Torata) de máxima afección de la cuenca fueron seleccionados (Fig. 1A) para comprobar la efectividad del tratamiento pasivo tipo DAS en aguas afectadas por la minería ecuatoriana. Los primeros

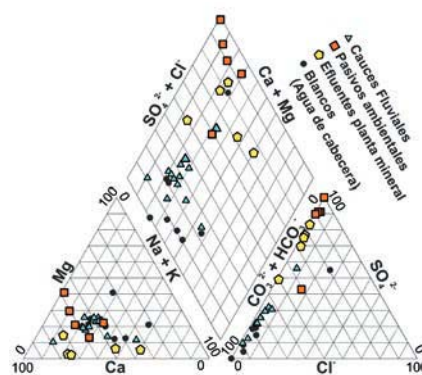


Fig. 2.- Diagrama de Piper mostrando las facies hidroquímicas de las aguas de la cuenca del Puyango en la estación húmeda. Ver figura en color en la web.

Fig. 2.-Piper diagram showing the hidrochemical facies of the Puyango River waters during the wet season. See color figure in the web.

	Buza/Primer muestreo (15/07/2014)						1° Muestreo Torata (16/09/2014)						Torata/Último muestreo (20/02/2015)						Límites Legales		
Código	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	FAO	WHO	TULSMA
pH	2,7	4,1	5,9	6,7	8,8	8,1	2,5	2,5	5,8	6,0	9,3	8,5	2,4	2,3	6,2	6,7	7,1	8,0	6,5-8,4	6,5-8,5	
CE	4,7	4,1	3,9	4,1	4,4	4,6	3,0	2,9	2,2	1,9	3,1	3,3	2,6	1,9	1,5	2,1	1,7	1,6			
Alc	<20	<20	183	190	76		20	20	190			190	<20	<20	263		255	343	No especificado en blanco		
Acidez	4361	2200	973	283	-70		426	429	34,5			-116	1307	1089	-173		-188	-285			
Ag	0,02	0,03	0,05	0,02	0,00	0,05	0,010	0,1185	0,01	0,01	0,01	0,01	0,21	0,12	0,11	0,04	0,07	0,09			0,1
Al	531	194	1,26	0,16	0,08	0,09	83,5	95,6	0,97	0,26	0,01	0,01	57,6	53,6	0,01	0,01	0,01	0,01	5	0,9	5
As	0,07	0,05	0,05	0,04	0,04	0,03	2,06	2,33	0,10	0,04	0,03	0,04	12,4	4,64	0,04	0,04	0,04	0,04	0,1	0,01	0,1
Ca	416	999	1128	788	389	246	95,1	122	729	695	206	220	129	101	824	835	602	494			
Cd	7,03	6,41	6,36	2,66	0,01	0,01	0,62	0,84	1,26	1,55	0,04	0,01	0,38	0,28	0,30	0,23	0,04	0,06	0,01	0,003	0,02
Co	2,12	2,21	2,39	0,99	0,01	0,01	1,00	1,02	1,06	1,09	0,03	0,08	1,23	1,10	1,10	0,91	0,76	0,39	0,05		0,5
Cr	0,13	0,06	0,05	0,03	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,04	0,04	0,02	0,02	0,02	0,02	0,1	0,05	0,5
Cu	335	203	61,2	16,9	0,20	0,19	29,8	37,1	56,5	33,3	0,73	0,12	13,6	10,7	8,56	6,69	1,07	0,57	0,2	2	1
Fe	121	4,98	0,42	0,13	0,17	0,14	474	456	8,59	0,60	0,16	0,14	488	391	0,01	0,01	0,01	0,01	5	2,0	10
Mg	202	218	212	699	1114	1089	109	123	120	138	431	413	134	107	117	133	288	334			
Mn	66,8	63,2	68,8	35,8	1,71	1,73	21,3	22,7	24,0	25,4	0,83	1,86	25,7	21,3	21,7	21,4	15,9	9,83	0,2	0,4	2,0
Ni	0,24	0,22	0,28	0,02	0,01	0,01	0,92	0,92	0,97	0,95	0,02	0,03	1,39	1,21	1,16	0,99	0,48	0,28	0,2	0,07	2
Pb	0,19	0,12	0,08	0,03	0,02	0,02	0,19	0,20	0,08	0,04	0,02	0,01	0,17	0,34	0,01	0,01	0,01	0,01	5	0,01	0,2
Zn	698	654	668	296	1,05	0,91	71,7	91,7	109	132	2,85	3,88	43,9	34,2	31,9	26,5	24,5	25,1	2	3	5
SO ₄ ²⁻	4707	3757	3212	3176	3254	3633	2934	2108	2001	1904	1730	1733	3075	2500	2150	1950	1825	1850			1000

Tabla I.- Valores medios de parámetros físico-químicos y concentración de metales y sulfatos (en mg/L) de los puntos de control del sistema DAS para los DAM de Puente Buza y Torata. Se presentan valores límite de agua según diversas normativas. CE: Conductividad eléctrica (ms/cm); Alc: Alcalinidad total (mg/L de CaCO₃). Códigos del 1 al 6 representados en la Fig. 1B.

Table I.- Mean values of physical-chemical parameters, metals and sulphates(mg/L) measured at the control points in the DAS system for Puente Buza and Torata AMD. Different limit values have been presented according to the literature. CE: Electrical conductivity; Alc: Total alkalinity as mg/L of CaCO₃. Coding 1 to 6 are presented in the Fig 1A.

3 meses se trató el DAM de Puente Buza y el resto, hasta completar 7 meses el de Torata. Mediante el ensayo, se pretende comprobar la efectividad de los sistemas DAS ante el cambio en la carga contaminante de las aguas, hecho contrastado por la gran variabilidad de mineral que se trata en las plantas de procesamiento. Los resultados medios del primer y último mes, así como un mes después de cambiar la fuente de AMD, se muestran en la Tabla I. En el primer análisis las muestras OUT-Ca (Puente Buza) mostraron un aumento notable del pH (de 2,7 a 5,9), de alcalinidad (<20 a 183) y de la concentración de Ca (de 416 a 1128 mg/L), debido a la disolución del sustrato calizo. Estos cambios indujeron una alta remoción de metales trivalentes, mostrada por la precipitación de casi el 100% de Fe y Al (Figs. 3 A, C). Es destacable un aumento en las concentraciones metálicas y de sulfatos junto a un descenso del pH en los AMD desde el campo hasta el laboratorio (Figs. 3 y 4), proceso que otros autores atribuyen al estancamiento del agua y la hidrólisis del Fe, que, aunque parece contraproducente será beneficioso para la disolución de la calcita en el DAS-Ca (Macías *et al.*, 2012). El comportamiento de As, Cr, Cu y Pb, incluso cuando estaban presentes en bajas concentraciones (Fig. 4), parece estar controlado por los procesos de adsorción y/o co-precipitación junto con los precipitados de Fe y Al (Caraballo *et al.*, 2009; 2011). De hecho, la disolución de la calcita en el DAS-Ca promovió la eliminación

de los protones en solución y el aumento progresivo de los valores de pH que favorecen inicialmente la formación de un horizonte "ocre" en los primeros centímetros de la columna seguido de un horizonte blanco, que podrían corresponder a los precipitados de Fe y Al, respectivamente, como ya han descrito otros autores (Rötting *et al.*, 2008).

Sin embargo, las concentraciones de entrada y salida de Zn durante el DAS-Ca se mantuvieron virtualmente constantes. Según Cortina *et al.* (2003), las condiciones de pH neutras observadas no son suficientes para formar hidró-

xidos de metales divalentes. De hecho, según Baes y Mesmer (1976), la retención más efectiva de los metales divalentes por los hidróxidos debe alcanzarse cuando el pH sea superior a 7, especialmente entre 8 y 10. Se observa un aumento del pH en el punto SUP-Mg (6,7), relacionado con la disolución de la magnesita reactiva. Asociado a este, un aumento en las concentraciones de Mg (de 212 a 699 mg/L) en el sobrenadante, favorecido por el largo tiempo de retención en las columnas, continúa mejorando la retención de Fe y Al a expensas del consumo de acidez. En el contacto con la magnesita reactiva, las de-

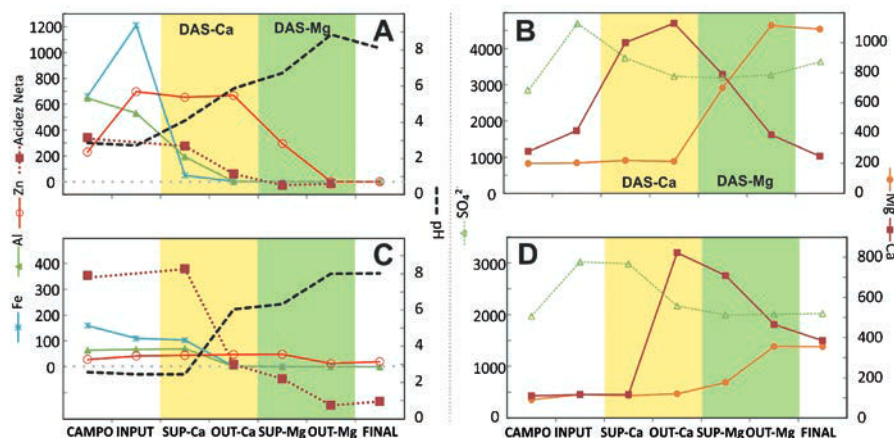


Fig. 3.- Valores medios de la evolución del pH, acidez, sulfatos y concentración en elementos mayores (mg/L) a través del sistema DAS para Puente Buza (A y B) y para Torata (C y D) durante los 7 meses de operación. Fe = Fe*10 en Puente Buza y Fe=Fe/5 en Torata. Ver figura en color en la web.

*Fig. 3.- Mean values of pH, total acidity, sulphates and main elements concentration (mg/L) evolution through the DAS system of Puente Buza (A, B) and Torata (C, D) during all-time operation system. Fe=Fe*10 from Puente Buza and Fe=Fe/5 from Torata. See color figure in the web.*

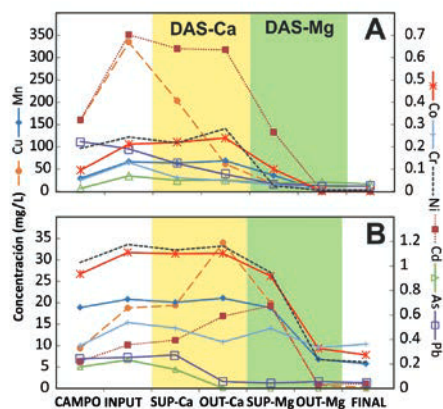


Fig. 4.- Evolución media de elementos traza (mg/L) en el sistema DAS para los AMD de A) Puente Buza y B) Torata. Ver figura en color en la web.

Fig. 4.- Trace elements (mg/L) evolution trend during de DAS treatment for A) Puente Buza and B) Torata AMD. See color figure in the web.

muestras de agua presentan contenidos de Al por debajo de 0,16mg/L y contenido de Fe por debajo de 0,13mg/L, siendo este el mejor escenario para garantizar un rendimiento óptimo del MgO en la etapa posterior del tratamiento (Caraballo *et al.*, 2009).

Tras la percolación a través de la columna de Mg (OUT-Mg) y la consecución de condiciones netamente alcalinas ($\text{pH} > 8$) probablemente se produce la precipitación de oxihidróxidos de metales divalentes reduciendo la concentración de Cd y Co a 0,01, de Mn a 1,71, Ni a 0,01 y Zn a 1,05 mg/L. Finalmente, el tiempo de residencia del flujo de salida en el recipiente (FINAL) permitió la estabilidad de las aguas, favoreciendo el equilibrio con el CO_2 atmosférico, que reducen el pH de la solución final obtenida.

Implicaciones ambientales

Desde el punto de vista de la eficiencia, se consiguieron eliminaciones relativas medias de elementos alrededor del 100% para Fe, Al y Cu, y más del 70% para el resto de elementos excepto Cr (50%) y SO_4^{2-} (25%), presentando mejores porcentajes que en otros estudios (*e.g.*, Macías *et al.*, 2012). No obstante, los datos comparativos entre el inicio del tratamiento de Torata y el último muestreo (Tabla I) indican una pasivación del DAS-Mg a partir del segundo mes, que influyó especialmente en la retención efectiva de Zn (que a 16/04/2014 era del 95% y disminuyó al 43% al final del tratamiento). El resto de metales divalentes no sufrieron grandes cambios superando retenciones efectivas del 80%.

Los resultados han sido comparados con valores de referencia para las aguas de riego (FAO, 1985) y de consumo (WHO,

2011) (Tabla I), y con los valores máximos de descargas de elementos en masas de agua naturales adoptadas por el Gobierno Ecuatoriano (TULSMA, 2003). La calidad de las aguas cumple estas recomendaciones para la mayoría de los elementos. No obstante, Mn y Zn son notablemente superiores a los límites marcados por las directrices internacionales e incluso superan las recomendaciones de TULSMA (2003).

Aunque los valores de pH/acidez están en el rango propuesto por la FAO y la OMS (6,5 a 8,5), las concentraciones de SO_4^{2-} obtenidas (1850 mg/L) sobrepasan ampliamente el límite establecido de 1000 mg/L. Según Cabrera *et al.* (2006) estos sistemas son poco efectivos eliminando grandes cantidades de sulfato debido a la alta carga metálica, porque estos metales son tóxicos para el establecimiento de comunidades bacterianas que reducen el sulfato.

Conclusiones

La generación incipiente de DAM en la cuenca del Puyango ha podido ser contrastada a través de este estudio. El poder neutralizador natural de la cuenca del Puyango no puede ser argumento para no tratar efluentes mineros altamente contaminantes.

En este sentido, el sistema de tratamiento pasivo respondió positivamente durante los 7 meses de experimentación en laboratorio, retirando cantidades de metales incluso por encima de lo conseguido con anterioridad por otros sistemas. Estos valores justifican la implementación del DAS a escala de campo para el tratamiento de caudales reales. Dado que la concentración de sulfatos después del tratamiento contraviene la legislación vigente, se hace necesaria una mejora del sistema que promueva la retirada de sulfato por procesos de sulfato-reducción u otros medios como la adsorción o el intercambio iónico, haciendo posible el vertido de los drenajes tratados a otras masas de agua continental dentro del margen legal.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido desarrollado en el marco del proyecto "Prometeo" financiado por el Ministerio de Educación, Ciencia y Tecnología Ecuatoriano y el INIGEMM. Los autores agradecen expresamente a los revisores y editores sus comentarios, los cuales han mejorado sustancialmente el manuscrito.

Referencias

- Baes, C.F. y Mesmer, R.E. (1976). *The hydrolysis of cations*. John Wiley and Sons, New York, 489 p.
- Cabrera, G., Pérez, R., Gómez, J.M., Abalos, A. y Cantero, D. (2006). *Journal of Hazardous Materials* 135, 40-46.
- Caraballo, M.A., Rötting, T.S., Macías, F., Nieto, J.M. y Ayora, C. (2009). *Applied Geochemistry* 24, 2301-11.
- Caraballo, M.A., Macías, F., Castillo, J., Quispe, D., Nieto, J.M. y Ayora, C. (2011). *American Mineralogy* 96, 1270-1277.
- Cortina, J.L., Lagreca, I., De Pablo, J., Cama, J. y Ayora, C. (2003). *Environmental Science and Technology* 37(9), 1971-1977.
- Delgado, J., Sarmiento, A., Condesso De Melo, M. y Nieto, J.M. (2009). *Water Air Soil Pollution* 199(1), 323-41.
- Demchak, J., Skousen, J. y McDonald, L.M. (2004). *Journal of Environmental Quality* 33, 656-668.
- FAO (1985). *Irrigation and drainage paper 29, rev. 1. Water quality for agriculture*. Food and Agriculture Organization of the United Nations 1994 (reprint). Ayers, R.S. y Westcot, D.W., Rome. ISBN: 9251022631.
- INIGEMM (2013). En: *Evaluación de la susceptibilidad a la contaminación del recurso hídrico subterráneo del distrito minero Zaruma-Portovelo*. INIGEMM, Quito.
- Macías, F.M., Caraballo, J.M., Nieto, J.M. y Ayora, C. (2010). *Macla* 13, 143-144.
- Macías, F.M., Caraballo, J.M., Nieto, J.M., Rötting, T.S. y Ayora, C. (2012). *Journal of Environmental Management* 104, 93-100.
- PRODEMINCA (1999). *Monitoreo ambiental de las áreas mineras en el sur del Ecuador 1996-1998*. Proyecto de Desarrollo Minero y Control Ambiental, Swedisch Environmental Systems, Quito, 154 p.
- Rötting, T.S., Ayora, C. y Carrera, J. (2008). *Environmental Science and Technology* 42, 9370-7.
- Sarmiento, A.M., Olías, M., Nieto, J.M., Cánovas, C. y Delgado, J. (2009). *Science of the Total Environment* 407, 2057-2062.
- TULSMA (2003). *Ministerio de Ambiente Ecuatoriano. Texto unificado de la legislación ambiental secundaria (TULSMA, Libro VI). Reglamento a la Ley de Gestión ambiental para la prevención y control de la contaminación ambiental*. MAE, Quito, 319p.
- WHO (2011). *Guidelines for drinking water quality* Vol.1, 4th edition. World Health organization, Genove. ISBN: 9789241548151.