

**Evaluación de la reducción de la movilidad de plomo de un relave de plantas
beneficio de oro mediante la adición de enmiendas minerales**



**Investigación presentada por:
Ing. Liseth Irene Franco Rosero**

**Director
PhD. Msc. Esp. Héctor Mario Gutiérrez Zapata
Codirector
PhD. Msc. Angélica María Candela Soto
Asesor
Msc. Jorge Iván Londoño Escobar**

**Universidad del Valle
Facultad de Ingeniería
Escuela de Ingeniería de Recursos Naturales y del Ambiente
Maestría en Ingeniería con énfasis en Ingeniería Sanitaria y Ambiental
Cali, mayo de 2025**

Agradecimientos

A Dios, por ser mi luz y mi fortaleza en los momentos de angustia y mi paz en los momentos de gozo. Cada paso que doy en mi vida ha sido con su venia.

A mis padres Tom y Katia (como les digo de cariño) y a mi negrita, mi hermana Camila, porque son mi tesoro y sin su apoyo no podría ser quien soy ni llegar hasta donde he llegado en mi vida personal y profesional.

A mi amor Sebas, por su compañía en este proceso, por atenderme, animarme y cuidarme.

Al profesor Héctor Mario por su confianza, orientación y apoyo durante mis estudios de maestría y en mi trabajo como profesional.

Al ingeniero Jorge Iván, que es para mí un ejemplo de profesionalismo y ser humano, por su apoyo, sus consejos, enseñanzas y su experiencia.

A la doctora Angélica por sus valiosos aportes, por dedicarme su tiempo y por brindarme la oportunidad de trabajar en lo que me gusta.

A mi amigo Camilo por darme su mano siempre que lo he necesitado.

A mis compañeros del Servicio Geológico Colombiano por todo el apoyo brindado en cada una de las etapas de realización de este proyecto.

A mis compañeras de estudio Saris y Dani, por las risas, las traspachadas, las salidas y la amistad que forjamos en este camino.

Al grupo de Geometalurgia y Geoambiente de la Dirección de Laboratorios del Servicio Geológico Colombiano, por brindarme la posibilidad y herramientas de realizar esta investigación.

A la Universidad del Valle por la oportunidad que me ha dado de formarme, con tan alta calidad de docentes y con sus agradables espacios.

A la empresa FERVAL por facilitar los dos materiales utilizados como enmiendas los cuales comercialmente se denominan Silival y Silival Calcio.

Resumen

Se evaluó la reducción de la movilidad de plomo de relaves procedentes de minería aurífera de la zona de sur de Bolívar, Colombia, los cuales tenían una concentración de plomo de 11.113 mg/kg cuantificado mediante espectrofotometría de absorción atómica, contenidos de minerales como la galena y la plumbojarosita los cuales se cuantificaron mediante difracción de rayos X. Se emplearon dos enmiendas minerales provenientes de rocas volcánicas de composición básica con minerales de alteración hidrotermal como zeolitas y carbonatos, las cuales se agregaron en, experimentos independientes, al relave en proporciones de 1%, 5% y 10% y se sometieron a un ensayo de lixiviación en columnas. El nivel de plomo en el lixiviado fue de 1,84 mg/L y se midieron mediante espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente, igualmente se cuantificó el plomo luego de los tratamientos. Los resultados indican que la enmienda mineral 1 compuesta por calcita () y zeolita () contribuye al objetivo de esta investigación, reduciendo la movilidad de plomo en un 97,8% al aplicar la concentración de 10%. De acuerdo con los diagramas de Pour-baix, esto se hizo a través de mecanismos de precipitación en forma de cerusita, favorecido por la alcalinidad de la enmienda (13,5 unidades de pH) y por valores de Eh positivos, cuantificados con equipos multiparámetros de laboratorio. Por su parte la enmienda mineral 2 demostró eficiencia de 51,6% y se atribuye a mecanismos de adsorción e intercambio iónico asociado a la concentración de zeolitas (18%). El procedimiento de lixiviación característico de toxicidad (TCLP) indicó que el relave sin tratamiento presentaba una lixiviación de plomo de 107 mg/L, después del tratamiento con las enmiendas 1 y 2 se redujo a 61,5 mg/L y a 61,3% mg/L, respectivamente. Finalmente, se evaluó la toxicidad aguda con *Daphnia pulex* de los lixiviados del ensayo de columnas antes y después del tratamiento del relave y los valores de muertes o inmovilizaciones estuvieron por debajo del 50%. A partir de la aplicación de las enmiendas minerales en el relave fue posible la reducción de la movilidad de plomo, siendo la aplicación de la enmienda 1 al 10% la más efectiva.

Tabla de contenido

Resumen	3
1 Introducción.....	8
2 Planteamiento del problema y Justificación.....	10
3 Antecedentes	13
4 Marco teórico	16
4.1 Minería de oro y acciones contaminantes	16
4.2 Relaves.....	17
4.3 Metales pesados.....	18
4.3.1 Plomo y sus efectos tóxicos	18
4.4 Tecnologías para remediación de suelos contaminados por metales pesados	19
4.5 Factores que inciden en la remediación de suelos contaminados por metales pesados	20
4.6 Inmovilización de metales pesados empleando enmiendas minerales.....	21
4.7 Mecanismos de inmovilización de metales pesados	22
4.8 Pruebas de lixiviación en columnas.....	24
4.9 Procedimiento de lixiviación característico de toxicidad	24
4.10 Pruebas de toxicidad aguda con <i>Daphnia pulex</i>	24
5 Objetivos	25
5.1 Objetivo general.....	25
5.2 Objetivos específicos.....	25
6 Metodología	26
6.1 Descripción del relave de estudio	26
6.2 Muestras de ensayo	29
6.3 Procedencia de las enmiendas minerales	30
6.4 Localización de pruebas de estudio a escala de laboratorio	30
6.5 Pruebas de caracterización del relave, de la enmienda y tratamientos.....	30
6.5.1 Prueba de columnas de lixiviación	32
6.5.2 Procedimiento de lixiviación característico de toxicidad TCLP	33
6.5.3 Ensayo de ecotoxicidad aguda con <i>Daphnia pulex</i>	34
6.6 Diseño experimental.....	35
6.6.1 Identificación y definición de factores y sus niveles.....	35
6.6.2 Identificación de las variables respuesta y estrategia de medición	35
6.6.3 Análisis estadístico de datos	35
7 Resultados y discusión.....	37

7.7	Caracterización del relave.....	37
7.7.1	Medición de parámetros fisicoquímicos.....	37
7.7.2	Composición mineralógica y análisis geoquímico del relave	37
7.7.3	Caracterización de la enmienda mineral	39
7.8	Experimento de columnas de lixiviación	41
7.8.1	Cuantificación de plomo en los lixiviados	42
7.9	Evaluación diseño experimental	44
7.10	Determinación de pH, conductividad y Eh.....	45
7.11	Prueba TCLP	49
7.12	Prueba de difracción de rayos X (DRX) y espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).....	51
7.13	Identificación de mecanismos de inmovilización de plomo	53
7.13.1	Isoterma de adsorción de plomo.....	53
7.13.2	Prueba de intercambio iónico	58
7.14	Resultados del ensayo de toxicidad aguda	59
8	Conclusiones	61
9	Recomendaciones	63
10	Referencias bibliográficas.....	64
11	ANEXOS.....	76

Lista de Figuras

Figura 1. Diagrama de flujo de proceso general en planta para el beneficio de oro Fuente: Franco, 2020	17
Figura 2. Estructura de un silicato.....	21
Figura 3. Esquema de intercambio iónico selectivo de cationes metálicos y una zeolita..	22
Figura 4. Localización geográfica de distrito minero de Sur de Bolívar	27
Figura 5. Registros fotográficos de relaves de plantas de distrito minero de Sur de Bolívar	29
Figura 6. Esquema de muestra compuesta de relave	29
Figura 7. Localización geográfica y registros fotográficos de laboratorios A) Laboratorio Geoambiental de la Dirección de Laboratorios del Servicio Geológico Colombiano (Cali) B) Laboratorio de investigación de Química Ambiental de EIDENAR.....	30
Figura 8. Esquema de columna de lixiviación	32
Figura 9. Procedimiento de lixiviación característico de toxicidad Adaptado de: EPA, 1992	33
Figura 10. Medición de pH de muestra de relave y selección de solución extractora.....	34
Figura 11. Difractograma de análisis de composición mineralógica enmienda mineral 1 y 2	41
Figura 12. Montaje de experimento de columnas de lixiviación en laboratorios de la Dirección de Laboratorios del Servicio Geológico Colombiano	42
Figura 13. Concentración de plomo en lixiviado de columnas.....	43
Figura 14. Intervalos de confianza de Tukey HSD para las diferencias de medias entre tratamientos.....	45
Figura 15. Resultados de la determinación de pH en lixiviados de ensayos de columnas	46
Figura 16. Resultados de la determinación de pH en muestras sólidas luego de ensayos de columnas de lixiviación	47
Figura 17. Resultados de la determinación de conductividad en lixiviado y muestras sólidas de ensayos de columnas	48
Figura 18. Resultados de la determinación de Eh en lixiviado y muestras sólidas de ensayos de columnas	48
Figura 19. Diagrama de Pourbaix del sistema Pb^{+2}	49
Figura 20. Resultados de la cuantificación de plomo en lixiviados de TCLP	50
Figura 21. Intervalos de confianza de Games Howell para las diferencias de medias entre tratamientos.....	51
Figura 22. FTIR de resultado de tratamiento con enmienda mineral 1 y 2	53
Figura 23. Isoterma de adsorción de plomo empleando enmienda mineral 1, modelo Langmuir.....	55
Figura 24. Isoterma de adsorción de plomo empleando enmienda mineral 2, modelo Langmuir.....	55
Figura 25. Isoterma de adsorción de plomo empleando enmienda mineral 1, modelo Freundlich.....	56
Figura 26. Isoterma de adsorción de plomo empleando enmienda mineral 2, modelo Freundlich.....	57
Figura 28. Cuantificación de plomo en enmiendas minerales luego de prueba de intercambio iónico.....	58
Figura 29. Gráficos QQ-Plot de las concentraciones de plomo por tratamiento.	78

Lista de Tablas

Tabla 1. Técnicas de recuperación o remediación de suelos contaminados con metales pesados	20
Tabla 2. Pruebas de laboratorio empleadas para la caracterización de las enmiendas minerales y el relave	31
Tabla 3. Definición de factores y niveles	35
Tabla 4. Resultados de medición de parámetros fisicoquímicos en relave.....	37
Tabla 5. Resultados de medición de parámetros fisicoquímicos en enmiendas minerales.....	39
Tabla 6. Minerales identificados por DRX en mezclas de relave con enmiendas 1 y 2	51
Tabla 7. Cantidad de plomo adsorbido (q_e) en enmiendas minerales 1 y 2.	54
Tabla 8. Resumen de parámetros de isoterma de Langmuir	55
Tabla 9. Resumen de parámetros de isoterma de Freundlich	57
Tabla 10. Resultados de bioensayos con muestras de lixiviado de columnas.....	59
Tabla 11. Análisis de DRX de enmienda mineral 1	76
Tabla 12. Análisis de DRX de enmienda mineral 2	76
Tabla 13. Resultados de la prueba ANOVA de una vía.....	78
Tabla 14. Resultados de la prueba Tukey HSD para comparación de medias.....	79
Tabla 15. Resultados de la prueba Shapiro Wilk.....	79
Tabla 16. Resultados de la prueba Levene	80
Tabla 17. Resultados de la prueba WELCH ANOVA.	80

1 Introducción

Colombia, gracias a la riqueza de su subsuelo provee de diversos productos mineros que incluyen carbón, oro, platino, níquel, esmeraldas y caliza y otros minerales producidos a menor escala (O'Neill y Telmer, 2017; Carmona, *et al.*, 2015). Diversos estudios han demostrado que las actividades antropogénicas, entre ellas la minería de oro, son causantes de la contaminación en suelos y aguas por metales pesados, presentes debido a la composición mineralógica propia del yacimiento, y que se encuentran tanto en los residuos minerales generados durante el beneficio de oro, conocidos como relaves, como en los estériles que corresponden a los residuos de minas. (Preteel y Tafur, 2019; Menéndez y Muñoz, 2021; Chen *et al.*, 2022; Du, *et al.*, 2024; Kyowe, *et al.*, 2024).

Uno de los metales tóxicos para la biota es el plomo, y la minería es una de las principales fuentes de contaminación ambiental en suelos, y en agua. Este elemento puede interferir en procesos biológicos ya que es acumulativo y no se metaboliza en los organismos ni se excreta, generando así procesos de bioacumulación que inciden en actividades como el crecimiento y desarrollo de quienes lo incorporan en su sistema, la función neurológica, el sistema cardiovascular, digestivo y renal (OMS, 2024; OPS, 2024).

La explotación y el procesamiento de depósitos auríferos acarrea la contaminación ambiental por metales pesados que se movilizan entre diferentes matrices ambientales. Este hecho se puede estudiar desde la capacidad de generación de lixiviados de relaves ricos en metales que pueden afectar la calidad del agua superficial y los suelos cuesta abajo del distrito minero, y representar un riesgo ecológico significativo para los suelos de las tierras de cultivos (Wang *et al.*, 2019).

Por esta razón se buscan alternativas tendientes a la disminución de la lixiviación de metales mediante el uso de tecnologías de estabilización química teniendo en cuenta factores como las condiciones del suelo, los tipos de experimentos, la geoquímica de los elementos, el tiempo de tratamiento, así como los tipos y tasas de estabilizadores (Xu, *et al.*, 2021; Mai, *et al.*, 2024; Liu, *et al.*, 2025).

En este contexto, el trabajo realizado consistió en evaluar la reducción de la movilidad de plomo en relaves del distrito minero de Sur de Bolívar, los cuales fueron muestreados y estudiados por el Servicio Geológico Colombiano, en el marco del proyecto Guías metodológicas para la sustitución de mercurio FASE II y Caracterización metalúrgica de materiales Geológicos FASE III. En estos estudios se evidenciaron minerales de plomo en la composición inicial del yacimiento aurífero los cuales lixivaban bajo las condiciones de la prueba empleada para comprobar toxicidad de residuos sólidos mineros, el procedimiento de lixiviación característico de toxicidad (TCLP, por sus siglas en inglés *Toxicity Characteristic Leaching Procedure*) (Londoño *et al.*, 2020; Londoño *et al.*, 2019).

Para el propósito mencionado, se evaluó la adición de dos enmiendas minerales al relave, en experimentos independientes, las cuáles son rocas volcánicas en cuya composición se encuentran, minerales secundarios como las zeolitas, carbonatos y yeso formados por procesos de alteración hidrotermal.

Estas enmiendas provienen de una mina de la cordillera occidental, a la altura del municipio de Yumbo (Valle del Cauca) y se han empleado como mejoradores de suelos agrícolas gracias a que promueven la activación del complejo húmico arcilloso del suelo y nivelan su pH. De ahí que se hayan seleccionado con un objetivo diferente al inicial y se evalúe su capacidad para reducir la movilidad de metales pesados como el plomo que puede estar presente en relaves, según la composición mineralógica de un depósito de explotación aurífera.

La movilidad de plomo se determinó a través de la cuantificación de este metal del líquido resultante de un ensayo de columnas de lixiviación. Adicionalmente se midió la capacidad del relave tratado de liberar plomo al ambiente mediante TCLP y se estudió la toxicidad aguda en agua mediante bioensayos con *Daphnia pulex*.

2 Planteamiento del problema y Justificación

El oro es un metal precioso que se extrae de ríos y de montañas. Se presenta en mineralizaciones en las que prevalecen los silicatos y los sulfuros polimetálicos, es decir, se encuentra relacionado (asociado o incluido), principalmente, con minerales de silicio y sulfuros como pirita (FeS_2), esfalerita (ZnS), galena (PbS), calcopirita (CuFeS_2) y arsenopirita (FeAsS), entre otros. Los métodos de extracción de este metal se basan en su liberación de las rocas mineralizadas para su posterior concentración, proceso que depende de la mineralogía de la zona y del tamaño del oro (Yanez Traslaviña *et al.*, 2012).

En el mundo hay más de 10 millones de sitios contaminados en todo el mundo, con más del 50% contaminado por metales pesados peligrosos asociados a actividades mineras y de producción industrial (Kumar *et al.*, 2019). En China, se estima que el 80% de la contaminación de suelos se debe a la presencia de metales pesados arsénico, cadmio, plomo, como consecuencia de la extracción de minerales metálicos del suelo y subsuelo como oro, hierro, cobre entre otros (Chen *et al.*, 2015). El colapso de una presa de relaves mineros en Brasil ocurrido en 2015, alerta sobre la contaminación de fuentes hídricas cercanas en donde se cuantificaron altas concentraciones de plomo, cadmio, mercurio y cobre; esto pone en contexto la magnitud de los riesgos ambientales que representa la presencia de metales pesados y su manejo inadecuado (Dolega, 2016). Según la Agencia de Protección Ambiental Europea, en 2014, la contaminación de suelos por metales pesados representa el 37,3% de la contaminación total de suelos (EEA, 2014).

Otro estudio desarrollado por Darma, *et al.*, (2022) señala la contaminación real por plomo lixiviado hacia suelos agrícolas debido a la realización de actividades mineras de oro, destacando que los niveles de plomo en el suelo superaron los límites reglamentados en un 400%. Similar a este estudio, Kyowe, *et al.*, (2024) investigó el impacto ambiental de la minería artesanal de oro en Nigeria, enfocándose en la contaminación de suelos por cobre, cobalto, plomo y níquel, los hallazgos revelaron concentraciones del 30% en el sitio influenciado por la actividad minera, lo cual sugiere que existe una fuerte influencia antropogénica de contaminación del ambiente.

De acuerdo con la Organización Mundial de la Salud (2022), el plomo es uno de los 10 productos químicos que suscitan una mayor preocupación para la salud pública y que requieren su intervención para proteger la salud de los trabajadores, los niños y las mujeres en edad reproductiva. Su toxicidad radica en su capacidad para bioacumularse y biomagnificarse afectando diversos órganos y sistemas del cuerpo humano, provocando enfermedades como anemia, enfermedad renal, plumbemia, entre otros. En plantas puede limitar el crecimiento normal de hojas y tallo (Alloway, 1994).

La minería de oro en Colombia es una actividad productiva desarrollada, en la mayoría de los casos, de manera artesanal y a pequeña escala, generando el sustento para muchas comunidades del país en las cuáles es la base de la economía (Pantoja y Pantoja, 2016).

Debido a la composición mineralógica propia del yacimiento, en estos residuos se hallan metales pesados con posibilidad de movilizarse, hacia fuentes hídricas y al suelo, entre

ellos el plomo, contenido en minerales como la galena PbS , la cerusita (PbCO_3), anglesita (PbSO_4), piromorfita ($\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$), mimetita ($\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$) y wulferita ($\text{Pb}(\text{MoO}_4)$). (Okrusch, y Frimmel, 2020)

Según los estudios adelantados por el Servicio Geológico Colombiano, en las Guías Metodológicas para el beneficio de oro sin uso de mercurio, aquellos residuos sólidos, denominados relaves, descartados de la aplicación de la metalurgia extractiva de oro, se llevan a sitios de disposición final situados a la intemperie favoreciendo la ocurrencia de reacciones químicas de los minerales presentes, y promoviendo la movilidad de sustancias tóxicas como metales pesados, al agua o al suelo (Londoño *et al.*, 2020; Londoño *et al.*, 2019).

Los elementos metálicos tóxicos que se encuentran en los relaves, como por ejemplo plomo, cadmio, arsénico, zinc entre otros, son de origen geogénico, es decir que hacen parte de la composición mineralógica natural del depósito aurífero. Sin embargo, según las condiciones oxido reductoras del relave, el pH, las características físicas del suelo y la incidencia del oxígeno y el agua de escorrentía, tales metales pueden movilizarse fluyendo a través del relave, siendo una amenaza para la contaminación del suelo y de las fuentes hídricas aledañas (Londoño *et al.*, 2020; Londoño *et al.*, 2019).

De estos mismos estudios, llama la atención las altas concentraciones plomo lixiviable por el procedimiento de lixiviación característico de toxicidad (TCLP) (EPA, 1992), ya que según el Decreto 1076 de 2015 Sección 3, anexo III: Características de peligrosidad de los residuos o desechos peligrosos, bajo las condiciones exigidas por la prueba mencionada, el lixiviado no puede exceder los 5 mg/L. Sin embargo, en zonas mineras como la de Sur de Bolívar, se han cuantificado niveles de plomo que superan este valor, lo cual, les da clasificación de residuos peligrosos (Londoño *et al.*, 2020; Londoño *et al.*, 2019; MinAmbiente, 2015).

Teniendo en cuenta los graves efectos a la salud y al ambiente asociados a la contaminación por plomo se ha planteado la búsqueda de estrategias para reducir la movilidad de este metal, entre ellas se encuentra el uso de materiales que contienen silicatos, que incluyen minerales como zeolitas que tienen una alta capacidad de intercambio iónico permitiendo así la transferencia de cationes metálicos para la adsorción en su estructura química, y otros minerales como los carbonatos que alcalinizan la matriz y promueven la formación de fases minerales estables, reteniendo el plomo en el relave.

Esta investigación se realizó partiendo de la revisión de literatura realizada en bases de datos científicas sobre estrategias de reducción de la movilidad de metales pesados en relaves de minería de oro, en el contexto nacional e internacional. De ello se evidenció la escasez de estudios en Colombia encaminados a evitar la contaminación de la matriz suelo o agua a partir de la reducción de la movilidad desde la fuente de generación (relaves) de metales pesados como el plomo. Los estudios aplicados, principalmente, se basan en la evaluación de tratamientos de remediación y biorremediación de suelos ya contaminados a partir de actividades mineras, pero no en evitar este hecho (Martínez y Marrugo, 2021; Silva y Gutiérrez, 2010, Vidal *et al.*, 2010; Casteblanco, 2018; Martínez y Reinaldo, 2018).

Según Xu (2021), en la última década se han hecho estudios enfocados en la estabilización de metales pesados en suelos contaminados que incluyen el uso de materiales estabilizantes de tipo orgánicos como biocarbones, biosólidos, biopolímeros y residuos orgánicos; y materiales inorgánicos como las arcillas, silicatos, fosfatos, óxidos, materiales de Fe/Al, sulfuros, entre otros, igualmente, se ha estudiado el uso de microorganismos con el mismo fin (Tan, 2023).

Teniendo en cuenta lo anterior surge la pregunta ¿es posible reducir la movilidad de plomo de un relave mediante el uso de enmiendas minerales?

El interés de implementar una estrategia que permita disminuir el riesgo de lixiviación de plomo, está enfocado a la mitigación de uno de los varios impactos ambientales de la minería, estudiando la oportunidad del uso de materiales de origen natural, sin tratamiento previo y aplicable *in situ*, por ello, se estudió la eficiencia de adicionar al relave enmiendas minerales que son en esencia, rocas extraídas de minas naturales, que dentro de su composición mineralógica, presentan zeolitas y carbonatos en proporciones variables, y que por sus características como pH, potencial de oxido reducción y capacidad de intercambio catiónico, pueden reducir la movilidad de plomo de un relave proveniente de actividades de minería de oro, en este caso, de la zona minera de Sur de Bolívar, Colombia.

3 Antecedentes

Los metales pesados pueden quedar inmovilizados en la matriz del relave o movilizarse hacia el agua o el suelo llevando sus efectos tóxicos hacia otro medio. Los estudios mediante los cuales se busca la reducción de la movilidad de metales pesados entre los cuales se halla el plomo, un metal con características tóxicas para el ser humano y para los ecosistemas, incluyen los mecanismos de adsorción, precipitación, intercambio iónico, entre otros.

Los resultados presentados a continuación, describen procesos de inmovilización de metales en suelo que, en su mayoría, ha sido afectado por las actividades antropogénicas como la minería, sin embargo, no se basan en atender el foco principal que es la fuente generadora, para evitar la migración de elementos tóxicos, sino más bien, buscan el tratamiento o la mitigación de efectos en la matriz impactada.

Tales estudios están enfocados en la aplicación de tecnologías de estabilización química y biológica y se basan en factores como las condiciones del suelo, los tipos de experimentos, la geoquímica de los elementos, el tiempo de tratamiento, así como los tipos y tasas de los estabilizadores a emplear, los cuales son importantes ya que tienen influencia en el rendimiento de la estabilización del metal (Xu, *et al.*, 2021). Posteriormente se buscan métodos fisicoquímicos y ecotoxicológicos que permitan evaluar la eficiencia de la estabilización de metales (Mai, *et al.*, 2024)

De acuerdo con la literatura, la disponibilidad y la movilidad del plomo en el suelo puede ser inhibida empleando materiales estabilizadores inorgánicos como los minerales arcillosos, calcáreos, fosfatos, óxidos metálicos, materiales a base de hierro y aluminio, y desechos industriales, que actúan de manera eficiente a través de diversos mecanismos físicos y químicos para lograr inmovilizar metales como el plomo (Xu, *et al.*, 2021).

También se conoce del uso de materiales estabilizadores orgánicos como el biocarbón, lodos de desechos naturales y productos orgánicos de industrias como la papelera, que pueden contribuir a mejorar las propiedades fisicoquímicas y biológicas del suelo, y a reducir la biodisponibilidad y toxicidad de metales (Yao *et al.*, 2019; Alam *et al.*, 2020).

Por ejemplo, se ha evaluado la aplicación de compuestos de fósforo y magnesio que forman complejos minerales (piromorfitas) insolubles en el agua, e incluso de condiciones ácidas. Sin embargo, se ha identificado también que estas formas no son eficientes para inmovilizar el cadmio y el zinc, metales pesados que están correlacionados con el Pb (Hettiarachchi y Pierzynski, 2002).

También se ha estudiado la inmovilización de cadmio, cobre, plomo y zinc mediante la aplicación de hidroxiapatita sintética y natural, obteniéndose una reducción de la solubilidad de estos metales en agua de un 84% a 99%, esto se logra gracias a la formación de complejos superficiales de los iones metálicos en los granos de fosfato con los metales mencionados (Mignardi *et al.*, 2012).

Un estudio realizado por Pardini *et al.*, (2008) se emplearon lodos de proceso de fabricación de papel con contenido de calcio de 65% y 35% de celulosa para inmovilizar metales pesados demostrándose que es posible una inhibición de la movilidad de plomo de hasta el 95%, de cadmio de un 97,8% y de zinc hasta de un 88%. Chen *et al.*, en 2022 propusieron el uso de un carbón vegetal de cáscara de arroz y otro de lodo para investigar las influencias del cloro en la remediación de plomo, de ahí concluyeron que existe una adsorción física y precipitación química en el biocarbón y que la carga aplicada de Cloro es el factor principal para la estabilización del plomo, finalmente, se evidenció la formación de complejos C-Cl-Pb-P y el remanente de plomo activo, podría transformarse en piromorfita, un mineral del grupo de los fosfatos, limitando su biodisponibilidad en el ambiente.

En relaves mineros del sur de Bolívar, Martínez y Marrugo (2020) usaron dos enmiendas: vermicompostaje y biocarbón en diferentes proporciones para inmovilizar mercurio, plomo, cadmio y arsénico encontrando una buena respuesta a la disminución de la movilidad y una reducción de la toxicidad vegetal.

Referente al uso de silicatos para inmovilización de metales pesados en suelos contaminados, Yang *et al.*, en 2020, realizó experimentos con desechos de silicatos como ceniza de paja (SA), ceniza volante de carbón (CFA), escoria de ferróníquel (FNS) y escoria de alto horno (BFS), estudiando su efecto sobre suelo contaminado artificialmente con cadmio. Su estudio demostró que se mejoró el pH y la capacidad de intercambio catiónico, además de que el contenido de cadmio disponible disminuyó de 4,12 mg/kg en suelos no tratados a 1,94, 1,92, 1,45 y 1,53 mg/kg en suelos enmendados al agregar SA, CFA, FNS y BFS.

Por otro lado, se ha estudiado el efecto de la aplicación de silicatos como las sepiolitas, modificados químicamente en donde se han demostrado tasas de estabilización significativas de plomo, cadmio, arsénico del 97,1 %, 85,0 % y 80,1 %, respectivamente (Cao, *et al.*, 2020). En otro estudio se sintetizó silicato de magnesio hidrotermal modificado con carbono y lo agregó al suelo contaminado con plomo y cadmio, en dosis entre el 1, 3 y 5% en peso durante 60 días; observó un incremento de pH y del carbono soluble en el suelo, y una reducción de biodisponibilidad y toxicidad de los metales asociados a la atracción electrostática y al intercambio iónico entre los materiales participantes (Yuan *et al.*, 2018).

Kiventerä *et al.*, en 2018, investigó la activación de relaves mineros con hidróxido de calcio 5 % e hidróxido de sodio/silicato de sodio como una forma de estabilizar el material y limitar la lixiviación de componentes dañinos, además del tratamiento térmico de relaves a 900 °C. De aquí se concluyó que el As reduce su movilidad y se debe principalmente a la formación de sulfato de calcio durante la activación alcalina. En la investigación de Zhao *et al.*, (2022), se logró la síntesis de un nuevo material de silicato a partir de la calcinación de NaOH a baja temperatura, y la formación de zeolita A, estos materiales se agregaron al suelo contaminado con plomo y que tenía fines de producción de arroz. Por difracción de rayos X (DRX) se encontró que hubo cambios considerables en la microestructura y los grupos funcionales de las enmiendas empleadas, propicios para la eliminación del Pb²⁺ esto debido a intercambio iónico, complejación, precipitación y atracción electrostática.

La investigación realizada por Huang, *et al.*, (2024), muestra la eficiencia de sintetizar zeolitas a partir de relaves de tierras raras y emplearlas en la adsorción de cationes de Pb^{+2} en aguas generadas durante la extracción y procesamiento de minerales, este estudio demostró una efectividad del 96,7% en la eliminación de plomo del agua y plantea una estrategia interesante de valorización de residuos mineros para fines de tratamiento.

Las zeolitas se han empleado en otros estudios con el propósito de tratamiento de suelos y aguas contaminados, gracias a que favorecen procesos de intercambio iónico de cationes de metales tóxicos (Tufail, *et al.*, 2025; Senila y Cadar, 2024; Shichalin, *et al.*, 2024). El yeso es un mineral que también tiene características que favorecen la inmovilización de metales pesados (Zhai, *et al.*, 2020; Mai, *et al.*, 2024). Además, juegan un papel fundamental otras variables como el pH que promueven fenómenos de precipitación de minerales en fases más estables limitando su movilidad (Kiventerä, *et al.*, 2018; Shi, *et al.*, 2024).

Hwang y Neculita (2012) exploraron el uso de compost de desechos alimentarios y zeolitas individualmente y combinados, para estabilizar metales pesados en relaves mineros, los resultados de las mezclas de relaves y zeolitas favorecieron la reducción de la movilidad de zinc y cadmio gracias al intercambio iónico. En otros estudios, se ha evaluado la eficiencia de zeolitas como la clinoptilolita mezcladas con nanopartículas de hierro (nZVI) para la recuperación de humedales afectados por relaves de minería de oro debido a la presencia de mercurio y arsénico, obteniéndose reducciones del 88% y 99% respectivamente en los sedimentos contaminados. A su vez, se hicieron ensayos de ecotoxicidad con *Hyalella azteca*, *Daphnia* Magna y *Caridina* multidentata para observar los efectos en la mortalidad y bioacumulación antes y después de los tratamientos, obteniéndose mejoras en el ambiente natural para el desarrollo de estos organismos (Chapman y Campbell, 2024).

Para evaluar la movilidad del plomo, se pueden emplear pruebas de lixiviación en columnas las cuales sirven como un método para replicar el comportamiento de percolación del agua en los relaves (Kalbe, Berger, Eckardt y Simon, 2008; Yasutaka *et al.*, 2017; Xu, *et al.*, 2024). Yao (2023), estudio las características de lixiviación en agua de los metales pesados midiendo la concentración de plomo, zinc, cadmio, arsénico y cobre procedentes de los residuos mineros abandonado en el este de China, a partir de ello identificó que el pH de la solución extractante, fue determinante para la representatividad del estudio.

El procedimiento de lixiviación característico de toxicidad (TCLP por sus siglas en inglés) se ha usado ampliamente para evaluar la toxicidad de los relaves teniendo en cuenta la capacidad de iones metálicos para movilizarse en el medio del que se encuentren. Estudios como los de Abd Aziz, *et al.*, (2019), emplearon la prueba TCLP para comprobar la reducción de movilidad de arsénico, cobre, plomo y zinc de áreas mineras inactivas luego de agregarse enmiendas inorgánicas a los suelos. Bade y Shin (2012) investigaron los cambios en las concentraciones biodisponibles de arsénico, cobre, plomo y zinc en los suelos contaminados antes y después de realizar un tratamiento de aplicación de cal, para evaluar la eficiencia de la inmovilización de estos metales aplicaron TCLP.

En otro estudio, que investigó la distribución y lixiviablez de metales pesados en cenizas variando factores como la composición de minerales y el tamaño de partícula, empleó TCLP

para identificar riesgos al ambiente por lixiviación de elementos como bario, molibdeno, berilio, cadmio, cobre y plomo (Liu, *et al.*, 2024). La investigación incluyó experimentos de migración de escorrentía, lixiviación por lotes y en columna para determinar la lixiviación a corto, mediano y largo plazo de metales pesados de relaves bajo las condiciones de TCLP (Ma, *et al.*, 2024).

Se considera importante la evaluación del riesgo potencial a la biota acuática y la terrestre, por la presencia de los contaminantes inorgánicos. Los metales pesados no sufren degradación biológica, sino que persisten y se transforman en el ambiente quedando biodisponibles para los organismos vivos generando afectación en sus funciones biológicas a mediano y largo plazo (Bolan *et al.*, 2014). Por esta razón muchos estudios realizan pruebas ecotoxicológicas para obtener los indicadores ecológicos para la evaluación de la remediación de suelos utilizando organismos naturales (Zhang *et al.*, 2020).

Las pruebas ecotoxicológicas para evaluar los efectos positivos del estabilizador en la restauración de la función del hábitat del suelo que se usan relacionan principalmente la germinación y elongación de semillas, toxicidad aguda de *Daphnia magna*, inhibición de la luminiscencia de *Vibrio fischeri*, mortalidad de lombrices, respuesta a la reproducción y comportamiento de evitación (Alvarenga *et al.*, 2019).

Si bien, se espera que luego de realizar un tratamiento la toxicidad se reduzca, es importante evaluar los efectos del procedimiento de estabilización ya que puede haber implicaciones negativas en el riesgo de ecotoxicidad como es el caso del estudio adelantado por An y Nam (2019) que encontraron aumento en la toxicidad de As mediante la observación de cambios en raíces y alargamiento de brotes, así como en la tasa de germinación de *Hordeum vulgare*, empleada como bioindicador de fitotoxicidad.

4 Marco teórico

4.1 Minería de oro y acciones contaminantes

La explotación y el procesamiento de depósitos auríferos en Colombia acarrea consigo impactos sociales y ambientales como las alteraciones en el régimen hidrológico, por la desviación del curso natural de los ríos, la contaminación de fuentes de agua y la alteración de la cadena trófica por acumulación de mercurio cambios del paisaje por deforestación, contaminación por metales pesados entre otros (O'Neill y Telmer, 2017).

De acuerdo con Guiza (2013) y O'Neill y Telmer (2017), la extracción de oro puede llevarse a cabo en depósitos de placer o minería de veta y minería aluvial. Una vez obtenido el material de las minas, este se lleva a plantas o entables de procesamiento en los cuáles se logra la extracción del oro a través de operaciones unitarias metalúrgicas. En los casos en que se desarrolla minería artesanal y a pequeña escala, son diversas las estrategias que emplean los mineros para lograr obtener el elemento de valor. En la Figura 1 se presenta un diagrama de flujo del proceso tipo que, dependiendo de la capacidad técnica, operativa, de la composición del mineral y de las prácticas particulares, puede modificarse.

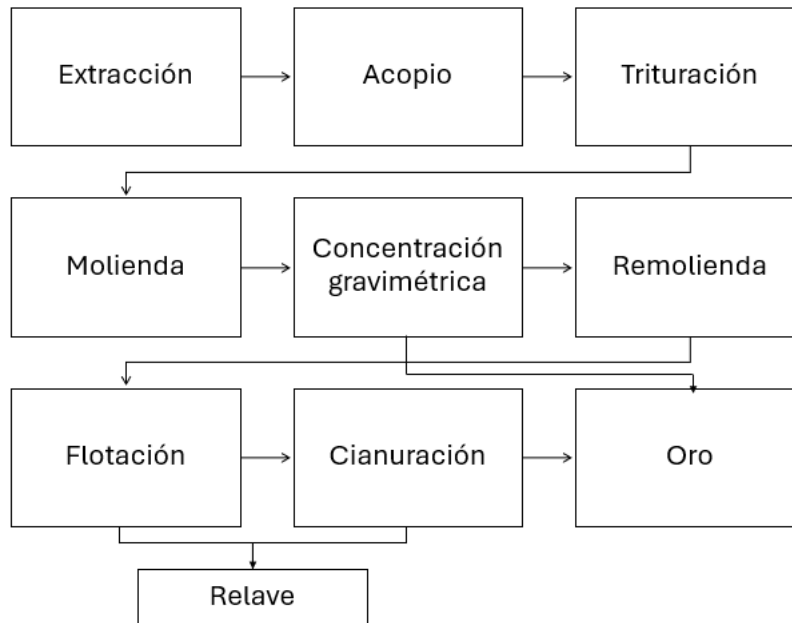


Figura 1. Diagrama de flujo de proceso general en planta para el beneficio de oro
Fuente: Franco, 2020

El material extraído de los yacimientos auríferos se acopia y se lleva a trituración y molienda empleando equipos destinados para reducir su tamaño. Una vez ello, es posible realizar una concentración gravimétrica en la cual se recupera oro de tamaño mayor a 100 μm . Aquel material de rechazo, se muele nuevamente y se lleva a un proceso de flotación que emplea sustancias colectoras que facilitan la suspensión de aquellos minerales que contienen o están asociados al oro, los cuales se conocen como sulfuros polimetálicos y que incluyen galena (PbS), pirita (FeS), calcopirita (CuFeS_2), arsenopirita (AsFeS) entre otros. El producto de este proceso es un concentrado que se lleva a cianuración, para disolver químicamente el oro. Finalmente, se lleva a cabo la precipitación de este y se recupera por medios físicos, químicos o electroquímicos (Volka *et al.*, 2005).

4.2 Relaves

Un relave es entonces, un sólido finamente molido, que se descarta en operaciones mineras, puede incluir los residuos estériles de la explotación y los residuos del procesamiento extractivo del oro (Servicio Nacional de Minería, 2022).

En una mayor proporción, los relaves están compuestos por silicatos, y en menor proporción minerales de origen geogénico que contienen elementos como plomo, cadmio, arsénico, cromo, entre otros. Estos metales se consideran metales pesados de alto interés para estudios ambientales debido a sus características de toxicidad, bioacumulables y biomagnificables cuando se encuentran en elevadas concentraciones (Angelova *et al.*, 2004, Sarker, 2022). Adicional a esto, las interacciones de los minerales, con el agua y el oxígeno podrían facilitar la ocurrencia de reacciones de solubilización de tales elementos y permitiendo que se movilicen hacia otros medios como suelos con vegetación, fuentes

hídricas superficiales y subterráneas o a la atmósfera, lo cual genera una potencial afectación al ambiente y al ser humano (Servicio Nacional de Minería, 2022).

4.3 Metales pesados

Actualmente no existe una definición concreta de lo que es un metal pesado, pero en general, el término se refiere a elementos de la tabla periódica densos y nocivos, aunque se hallen en concentraciones muy bajas. Aquí se incluyen metales y metaloides que tienen densidad superior a 5 g/cm^3 y masa atómica entre 60 a 200 g/mol (Barakat, 2011; Burakov *et al.*, 2018). Su toxicidad y peligrosidad para el ambiente y la salud humana radican en su persistencia, bioacumulación, biotransformación y elevada toxicidad (Zúñiga, 1999; Volke, 2005; Heredia, 2021, Sarker, 2022).

No todos los metales pesados son tóxicos, de hecho, existen metales esenciales para la vida como cromo, molibdeno, manganeso, hierro, cobalto, cobre, zinc, boro y selenio, que tienen funciones biológicas puesto que forman parte de biomoléculas, son cofactores enzimáticos, catalizan la ocurrencia de las reacciones químicas vitales entre otras. Así mismo, el arsénico, cromo y cadmio son algunos ejemplos de metales pesados presentes en diferentes ecosistemas naturalmente en concentraciones por el orden de ng/L a mg/L . El plomo, cadmio y mercurio son tóxicos ya que no poseen funciones biológicas, por el contrario, generan efectos perjudiciales a los organismos vivos (Heredia, 2021, Jadaa y Mohammed, 2023, Samreen, 2017).

En condiciones normales, la mayoría de los compuestos de los metales pesados potencialmente tóxicos se encuentran en cantidades fijadas por consideraciones de orden geológico y en formas químicas insolubles, por lo que no representan un peligro para la biota (Zúñiga, 1999). Sin embargo, las diversas actividades humanas, entre ellas la minería, pueden alterar el equilibrio natural causando contaminación a los sistemas naturales e introduciendo estos elementos a la cadena trófica (Sarker, 2023).

4.3.1 Plomo y sus efectos tóxicos

El plomo es un metal pesado común cuyo símbolo químico es Pb, se encuentra en la naturaleza en cantidades relativamente pequeñas, que se liberan al medio ambiente a través de la producción y eliminación de productos industriales como baterías, pinturas y electrónicos y a partir de actividades como la minería (Loh *et al.*, 2016). La mayor parte del plomo liberado en el ambiente se retiene por el suelo; los principales procesos que dictan su destino en éste incluyen la adsorción, el intercambio iónico, la precipitación y el acomplejamiento con materia orgánica (Volka, 2005).

El plomo tiene valencias +2 y +4, de las cuales el Pb (II) es la forma más común y reactiva. Cuando forma complejos con ligandos orgánicos (ácidos húmicos y fúlvicos) u inorgánicos (Cl^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}), se forman compuestos poco solubles; el carbonato de plomo, formado a pH menor a 6, y el PbS son las formas sólidas más estables del plomo (Lide 1997, Evanko y Dzombak 1997).

Los efectos de la toxicidad por plomo incluyen la deformación de los órganos reproductivos sistemas, disfunción renal, dificultades respiratorias, hipertensión, celular mutación, cáncer de pulmón y daño abdominal, problemas al sistema nervioso central y dificultades cognitivas en niños (Loh *et al.*, 2016; Duan, 2021; Rehman *et al.*, 2018). También en plantas puede causar inhibición de funciones biológicas (Niu, 2023).

En los depósitos auríferos puede encontrarse como galena (PbS) un sulfuro que es posible que se encuentre asociado con el oro y otros minerales como cerusita (PbCO₃), anglesita (PbSO₄), piromorfita (Pb₅(PO₄)₃Cl), mimetita (Pb₅(AsO₄)₃Cl) y wulferita (Pb(MoO₄) y diferentes especies mineralógicas dependientes de las condiciones químicas del medio (Okrusch y Frimmel, 2020). De ahí que, durante el proceso de beneficio, se generen residuos que contengan estos minerales, que si bien pueden quedar inmovilizados en el suelo, también pueden lixiviar hacia fuentes hídricas aledañas o hacia otros perfiles del suelo mediante diferentes mecanismos biológicos, químicos y físicos de transferencia de masa, convirtiéndose en un riesgo potencial para el desarrollo de los organismos vivos del medio e ingresar a la cadena trófica debido a la adsorción de él por parte de plantas (Cabrera, 2018, Méndez *et al.*, 2009).

4.4 Tecnologías para remediación de suelos contaminados por metales pesados

Si bien un relave no es propiamente un suelo, las tecnologías para remediación de suelos pueden aplicarse para la mitigación de impactos ambientales debido a la presencia de elementos tóxicos que pueden migrar hacia otras matrices, de ahí el interés en conocerlas y estudiar su aplicabilidad al caso particular.

La estructura química de un compuesto tiene influencia directa en su solubilidad, movilidad y toxicidad en el suelo; ésta, a su vez, depende de la fuente de contaminación y de la química del suelo en el sitio contaminado. De esta manera, para poder evaluar la utilización de una alternativa de remediación para un sitio en particular, es indispensable llevar a cabo la caracterización mineralógica, en este caso, del relave con el objeto de determinar el tipo y concentración del (los) contaminante(s) presente(s) (Bernad *et al.*, 2007).

Las tecnologías de remediación de suelos contaminados con metales pesados implican el uso de estrategias físicas, químicas o biológicas de manera que reduzcan su toxicidad, movilidad o volumen en la matriz o material contaminado (Xu, 2021).

Según la forma en la que se apliquen las técnicas de remediación de suelos se habla de tratamientos *in situ*, que actúan sobre los contaminantes en el lugar en el que se localizan, y tratamientos *ex situ*.

En la Tabla 1 se presentan las principales técnicas aplicables a la recuperación de suelos según la recopilación realizada por (Bernad *et al.*, 2007) y adaptada por el autor.

Tabla 1. Técnicas de recuperación o remediación de suelos contaminados con metales pesados

Técnicas de recuperación o remediación	Tratamiento	Tecnología
Descontaminación	Fisicoquímico	Extracción Lavado Electrocinética Adición de enmiendas Barreras permeables activas Oxidación ultravioleta
	Biológico	Biotransformación
	Térmico	Incineración Desorción térmica
Contención	Físico	Barreras de contención Sellado Barreras hidráulicas
Confinamiento		Estabilización fisicoquímica Vitrificación Inyección de solidificantes

Fuente: Bernad *et al.* (2007)

Considerando la viabilidad económica y técnica del estudio, se hará la evaluación de un método de contención con un tratamiento fisicoquímico como estrategia aplicable para reducir la movilidad de los contaminantes, fundamentalmente inorgánicos como los metales pesados, mediante reacciones químicas que reducen su solubilidad en el suelo y su lixiviado.

4.5 Factores que inciden en la remediación de suelos contaminados por metales pesados

La remediación de suelos contaminados por metales pesados está influenciada por una serie de factores ambientales y edáficos que interactúan entre sí. La temperatura, por ejemplo, desempeña un papel importante al incidir en la velocidad de las reacciones fisicoquímicas y microbiológicas, lo que puede acelerar o ralentizar los procesos de inmovilización o transformación de los contaminantes. La humedad también es determinante, ya que puede modificar la acción de los agentes inmovilizantes. En condiciones de saturación del suelo, se ha observado una mayor eficiencia en la inmovilización de metales como el plomo y el arsénico (Vankova *et al.*, 2021).

El tipo de suelo es otro factor clave, especialmente en lo que respecta a su capacidad de retención de agua. Suelos compuestos por arenas o gravas finas presentan generalmente una mayor facilidad de tratamiento, dado que su estructura favorece la movilidad y accesibilidad de los contaminantes a los agentes remediadores (Volka, 2005). El pH del

suelo, a su vez, afecta directamente la solubilidad y movilidad de los metales, así como la reactividad de los minerales presentes. En medios ácidos (pH bajos), se incrementa la movilidad de las especies iónicas metálicas, mientras que en condiciones alcalinas se tiende a formar compuestos insolubles como carbonatos o fosfatos (Volka, 2005).

El potencial redox también interviene significativamente, ya que determina la forma química predominante de los metales. En ambientes oxidantes, los metales suelen encontrarse en formas más solubles, lo que aumenta su movilidad, mientras que en condiciones reductoras tienden a estabilizarse en formas menos solubles (De Laune y Reddy, 2005). La interacción entre el pH y el potencial redox condiciona la formación de especies minerales asociadas a los elementos presentes en el suelo. Estas condiciones determinan las constantes de solubilidad de los minerales y, por tanto, su capacidad de lixiviación o estabilidad en el medio, influyendo directamente en la eficacia de los procesos de remediación

4.6 Inmovilización de metales pesados empleando enmiendas minerales

Los silicatos son minerales abundantes en la corteza terrestre (95%), forman parte de la mayoría de las rocas, arenas y arcillas y están compuestos principalmente por oxígeno y silicio que se encuentran en coordinación tetraédrica SiO_4 como se muestra en la Figura 2.

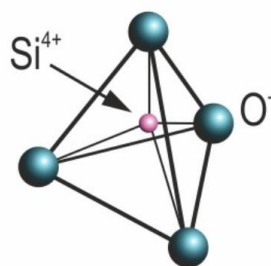


Figura 2. Estructura de un silicato

Modificador de: Cortés (2009)

Existen diferentes clasificaciones de silicatos debido a las diversas formas en los grupos $(\text{SiO}_4)^{-4}$ pueden enlazarse, sus cargas negativas son compensadas con cationes metálicos, como aluminio, hierro, magnesio o calcio para equilibrar las cargas electrostáticas (Douglas y Alexander, 1987; Klein y Cornelius, 2018). De manera que pueden distinguirse 6 subclases de silicatos neosilicatos, sorosilicatos, ciclosilicatos, inosilicatos, filosilicatos y tectosilicatos (Klein y Cornelius, 2018).

La aplicación de silicatos entre ellos de zeolitas que hace parte del grupo de los tectosilicatos, en suelos y aguas contaminadas con metales como plomo puede contribuir a su inmovilización ya que se favorecen los mecanismos intercambio iónico, complejación, precipitación, adsorción y atracción electrostática (Huang, *et al.*, 2024; Zhao *et al.*, 2022; Mu, 2019; Curi, *et al.*, 2006). En la Figura 3 se presenta una representación del proceso de intercambio iónico de un tipo de zeolita con cationes de plomo.

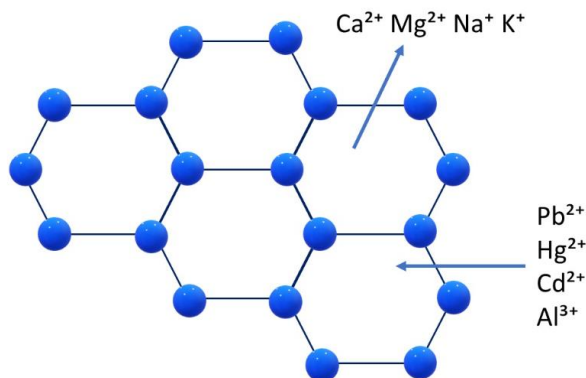


Figura 3. Esquema de intercambio iónico selectivo de cationes metálicos y una zeolita

Modificado de: Zeolita Bentonita (2024)

4.7 Mecanismos de inmovilización de metales pesados

La movilidad natural de los metales pesados en los suelos es consecuencia de la actividad biológica, de las interacciones sólido-líquido y de la acción del agua en el suelo y está condicionada por factores como el pH, el potencial redox, la composición iónica del suelo, la capacidad de intercambio iónico, el contenido de materia orgánica, la textura y composición del suelo y de la disponibilidad del elemento metálico (Sauquillo *et al.*, 2003, Pardini *et al.*, 2008). Entiéndase movilidad la transferencia desde fases sólidas a líquidas (Alloway, B. J., 1995).

Los elementos metálicos presentes en suelos contaminados pueden movilizarse a través de diversos mecanismos fisicoquímicos que alteran su estabilidad y disponibilidad. Según Alloway (1995), uno de los principales procesos responsables de esta movilización es la acidificación del suelo. Esta puede originarse por la oxidación de sulfuros minerales, por el depósito de precipitación atmosférica ácida, por la descomposición de materia orgánica, por el agotamiento de bases debido a la lixiviación, o bien por el vertido directo de contaminantes ácidos. Estas condiciones favorecen la solubilización de metales, aumentando su movilidad y potencial toxicidad.

Otro factor determinante es el estado redox del suelo. En ambientes oxidantes, los sulfuros insolubles pueden oxidarse y disolverse, liberando metales previamente inmovilizados. Por el contrario, en condiciones reductoras, es posible que se disuelvan óxidos metálicos, lo cual también libera elementos traza que estaban coprecipitados en dichas fases. Sin embargo, cuando el medio alcanza condiciones fuertemente reductoras, puede ocurrir la precipitación de sulfuros insolubles de metales traza, lo que tiende a inmovilizarlos nuevamente.

Adicionalmente, los cambios en la composición iónica de la solución del suelo pueden modificar significativamente los procesos de adsorción y desorción de metales. La presencia o variación de ciertos iones influye en la formación de complejos inorgánicos,

tanto solubles como insolubles, afectando así la movilidad y biodisponibilidad de los elementos metálicos. Estos mecanismos actúan de manera conjunta y dinámica, condicionando el comportamiento de los metales pesados en los suelos contaminados.

La galena (PbS) es uno de los sulfuros metálicos más abundantes, además de ser el único mineral de Pb que tiene un amplio interés económico. La alteración y disolución de este mineral, especialmente en el entorno de las explotaciones mineras, es una de las principales fuentes de aporte de Pb a las aguas y suelos, por lo que el estudio de estos procesos tiene un indudable interés medioambiental. (Salazar, *et al.*, 2008; Guzman *et al.*, 2012)

Para disminuir su movilidad, se emplea como estrategia la estabilización que puede ser química, biológica o física y se basa en la adición de estabilizadores exógenos en los suelos con el objetivo de reducir la toxicidad y la biodisponibilidad de los metales pesados en el medio ambiente del suelo, lo que es beneficioso para la retención de metales pesados en la fase sólida estable, esto se logra a través de mecanismos de estabilización incluyen principalmente intercambio catiónico, fisisorción o adsorción física, precipitación, complejación e interacción electrostática (Nejad *et al.*, 2018; Liang *et al.*, 2016).

- Intercambio iónico: El principio de intercambio iónico consiste en el intercambio de iones entre un sólido y un líquido, en el cuál no se produce ningún cambio sustancial en la estructura del sólido.
- Esta propiedad se ha observado en minerales silicatos cristalinos como arcillas, feldespatos y zeolitas. Es el producto de la sustitución isomórfica de los átomos de silicio de su estructura cristalina por otros átomos. En el caso de las zeolitas esta sustitución ocurre por átomos tetravalentes de aluminio lo que produce una carga neta negativa en la estructura que se compensa por cationes fuera de ella. Estos cationes son intercambiables, de ahí la propiedad intrínseca de intercambio iónico (Curi, 2006).
- Complejación: Las reacciones de complejación consisten en un metal o ion central que se une o compleja con sustancias llamadas ligandos, formando complejos o compuestos de coordinación (Basolo, 2020). Los silicatos pueden acomplejar en su estructura cationes metálicos potencialmente tóxicos como el plomo (Mu, 2019).
- Precipitación: La adición de silicatos puede influir en el aumento del pH del medio disminuyendo la movilidad de los metales pesados, entonces es posible que se den reacciones de precipitación entre el metal y los iones OH⁻ presentes limitando así su movilización (Yin, 2016, Wang, 2019).
- Atracción electrostática: Se trata de un fenómeno de superficies que da lugar a la transferencia de electrones de un átomo a otro. Una superficie lleva carga neta positiva y la otra carga neta negativa (Hull, 1987).

- Adsorción: La adsorción es un fenómeno de superficie en la cual un componente tiende a concentrarse en la interfase, o sea, entre una fase y otra de sustancias diferentes. El potencial de adsorción origina una fuerza atractiva que provoca el acercamiento de la molécula a la superficie. Las zeolitas, poseen una alta eficiencia de adsorción está relacionada a la gran superficie interna que esta posee, de manera que en su superficie porosa puede retener o confinar sustancias de características contaminantes (García, 2002; Yuan, 2022).

4.8 Pruebas de lixiviación en columnas

La lixiviación corresponde a la disolución selectiva de los constituyentes de interés de la mena o concentrado para obtener una solución acuosa conteniendo el metal valioso y un residuo insoluble conteniendo el material sin valor (Bertoni, 2018). Estas pruebas se usan para determinar el potencial de disolución o movilidad de analitos que se encuentran en una matriz mineral considerando las condiciones de pH del medio (ASTM, 2021).

4.9 Procedimiento de lixiviación característico de toxicidad

La prueba TCLP (*Toxicity Characteristic Leaching Procedure*, por sus siglas en inglés) es un método de prueba desarrollado por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA, 1992) para evaluar la toxicidad y la lixiviación de sustancias químicas de residuos sólidos. El propósito de la prueba TCLP es determinar si un residuo sólido se considera peligroso según los criterios establecidos por la EPA.

4.10 Pruebas de toxicidad aguda con *Daphnia pulex*

Estas pruebas permiten identificar si una sustancia puede causar daño a un organismo expuesto a ella. Los estudios toxicológicos buscan determinar la severidad de efectos adversos luego de una exposición al contaminante en un periodo de tiempo, de esta manera, es posible comprender la respuesta del organismo y provee herramientas para la toma de medidas que mitiguen la contaminación y también el riesgo de afectación a las funciones biológicas (Sass, 2000).

También conocida como pulga de agua, la *Daphnia* es un microcrustáceo planctónico de agua dulce, que se ha utilizado ampliamente para la evaluación de la ecotoxicidad debido a su sensibilidad a cambios químicos en el agua. Las pulgas de agua juegan un papel importante en la cadena alimentaria como consumidor primario en el ecosistema acuático (Cui *et al.*, 2018).

Daphnia pulex se utiliza principalmente en ecotoxicología para medir el impacto de contaminantes en ecosistemas acuáticos. Es un modelo estándar para evaluar sustancias químicas según la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico (OCDE) (OECD, 2012).

5 Objetivos

5.1 Objetivo general

Evaluar la reducción de la movilidad de plomo presente en un relave de beneficio de oro mediante la adición de enmiendas minerales.

5.2 Objetivos específicos

1. Evaluar las características mineralógicas, químicas y toxicológicas del relave de la planta de beneficio de oro y de las enmiendas minerales.
2. Comparar la eficiencia de la aplicación de dos tipos de enmiendas minerales para la reducción de movilidad y toxicidad de plomo en un relave.

6 Metodología

6.1 Descripción del relave de estudio

Para la evaluación de la reducción de la movilidad de plomo en relaves de minería de oro mediante el uso de enmiendas minerales, se tomó una muestra compuesta de relaves extraídos de 8 plantas de procesamiento y beneficio de oro de la región minera del sur del departamento de Bolívar.

Este material fue seleccionado bajo el criterio de, que según reportes de estudios de la zona (Londoño *et al.*, 2020; Londoño *et al.*, 2019), hay ocurrencia de oro en galena (PbS) ya que, en el procedimiento de lixiviación característico de toxicidad TCLP, las concentraciones de plomo en el lixiviado variaron entre 23,8 mg/L a 169,4 mg/L, valores superiores con lo establecido en Decreto 1076 de 2015 (5,0 mg/L), sobre residuos peligrosos. En la Figura 4 se presenta un mapa de la localización geográfica de los puntos de muestreo de relaves.

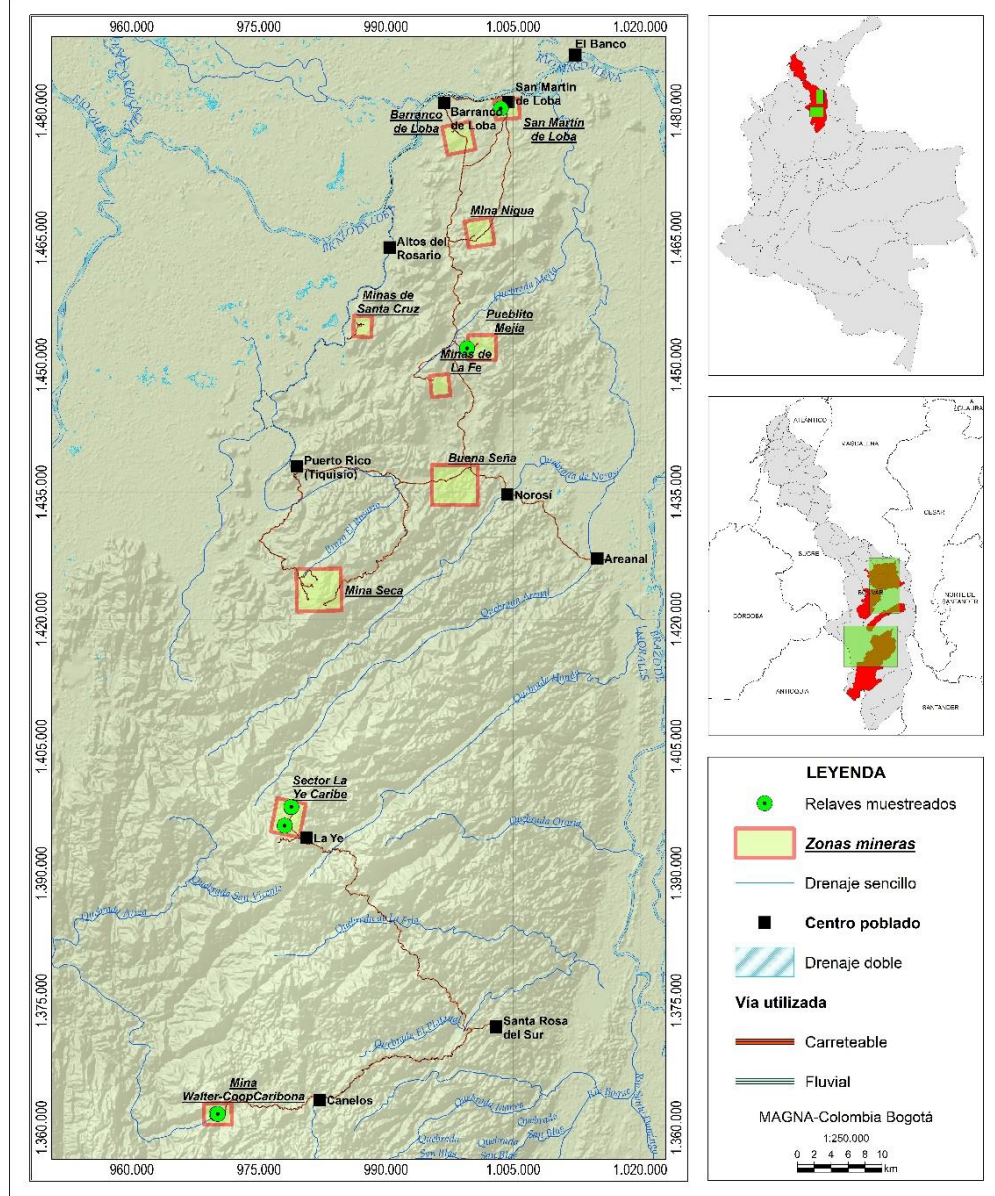


Figura 4. Localización geográfica de distrito minero de Sur de Bolívar

Fuente: Elaboración propia

En la Figura 5 se presentan registros fotográficos de los relaves muestreados en campo por el equipo del Servicio Geológico Colombiano, Cali con su respectiva ubicación geográfica; el origen de las coordenadas es Magna Bogotá.



Relaves Pueblito Mejía, Barranco de Loba
(B) E: 999585, N: 1451996, H: 118



Relave 1 planta El Refugio, sector Viejitos,
Santa Rosa del Sur
E: 978810, N: 1397839, H: 999



Relaves planta Walter, sector Caribona,
Santa Rosa del Sur
E: 970007, N: 1361654, H: 1049



Relaves planta La Chiva, San Martín de
Loba
E: 1003544, N: 1480278, H: 37



Relave 2 planta El Refugio, sector Viejitos
Santa Rosa del Sur
E: 978823, N: 1397881, H: 993



Relaves planta Coopcaribona, Santa Rosa
del Sur
E: 970151, N: 1361636, H: 1053



Relaves sector Caribe, Santa Rosa del Sur
E: 978044, N: 1395650, H: 1237

Relave planta El Cañaveral, Barranco de
Loba
E: 999567, N: 1451979, H: 117

Figura 5. Registros fotográficos de relaves de plantas de distrito minero de Sur de Bolívar

Fuente: Londoño *et al.*, 2019; Londoño *et al.*, 2020

6.2 Muestras de ensayo

Las muestras de relaves tomadas en los 8 entables se cuartearon hasta llegar a 1 kg, luego, las muestras cuarteadas se mezclaron homogéneamente para conformar una muestra compuesta. Posteriormente, la muestra compuesta se dividió en 32 fracciones de aproximadamente 250 g, mediante el proceso de cuarteo manual, esto se esquematiza en la Figura 6.

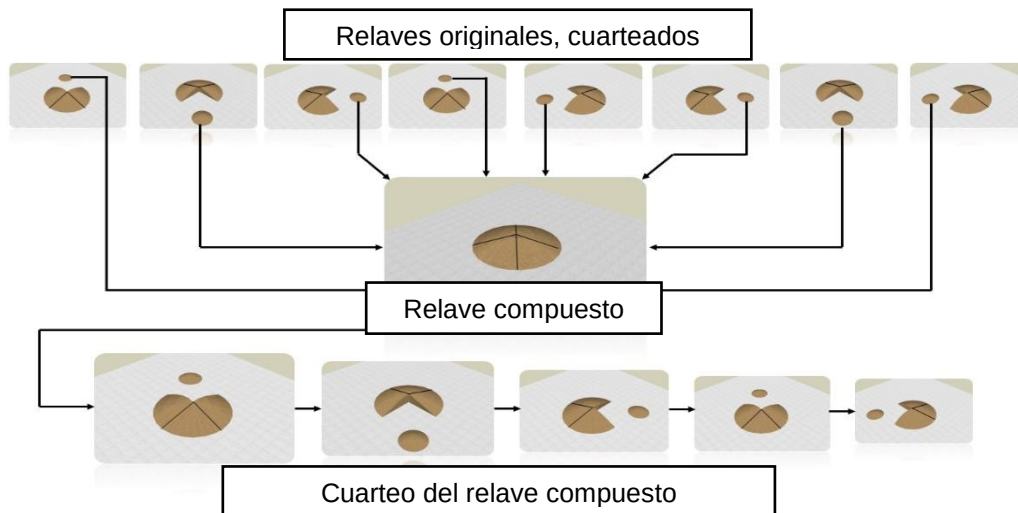


Figura 6. Esquema de muestra compuesta de relave

Fuente: Elaboración propia

6.3 Procedencia de las enmiendas minerales

Las enmiendas empleadas para la inmovilización de plomo del relave, corresponden a rocas de alteración hidrotermal, las cuales tienen composición mineralógica diferente pero se destaca la presencia de minerales secundarios como zeolitas, yeso y carbonatos. Estas enmiendas están disponibles en forma comercial, como mejoradores de suelos agrícolas al elevar el pH, facilitar la conformación del complejo húmico arcilloso y contribuir a la liberación de nutrientes necesarios para las plantas, y se utilizaron sin ningún tratamiento previo. La evaluación de la eficiencia se hizo empleando dos enmiendas (1 y 2), las cuales consisten en minerales de rocas de alteración hidrotermal con una composición mineralógica variada, incluyendo minerales de interés para la inmovilización de plomo como zeolitas y carbonatos y otras propiedades como variable capacidad de intercambio catiónico y pH alcalino.

6.4 Localización de pruebas de estudio a escala de laboratorio

Las pruebas de laboratorio de esta investigación se llevaron a cabo en los laboratorios de investigación en Geometalurgia y Geoambiente del Servicio Geológico Colombiano, sede Cali y en el laboratorio de investigación de química ambiental de la escuela EIDENAR de la Universidad del Valle, como se muestra en la Figura 7.



Figura 7. Localización geográfica y registros fotográficos de laboratorios A) Laboratorio Geoambiental de la Dirección de Laboratorios del Servicio Geológico Colombiano (Cali) B) Laboratorio de investigación de Química Ambiental de EIDENAR

6.5 Pruebas de caracterización del relave, de la enmienda y tratamientos

En la Tabla 2, se presentan las pruebas de laboratorio realizadas en el Laboratorio Geoambiental de la Dirección de Laboratorios del Servicio Geológico Colombiano y en el Laboratorio de investigación de Química Ambiental de EIDENAR, al relave y a las enmiendas minerales 1 y 2, y los tratamientos para lograr su caracterización mineralógica, química y toxicológica como se estableció en el objetivo específico 1. La temperatura bajo la cual se hicieron las pruebas fue de $25^{\circ}\text{C} \pm 0,5^{\circ}\text{C}$.

Tabla 2. Pruebas de laboratorio empleadas para la caracterización de las enmiendas minerales y el relave

Prueba de laboratorio	Unidades	Objeto de análisis	Objetivo del análisis	Método instrumental o prueba
Difracción de rayos X	%	Enmiendas y relave	Estudio cuantitativo de la composición mineralógica	Difracción de rayos X
Potencial de hidrógeno (pH)	Unidades de pH	Enmiendas y relave	Determinación potenciométrica del grado de acidez y alcalinidad del relave	Potenciometría ASTM D1293
Conductividad	μS/cm	Enmiendas y relave	Sales en solución de suelo	Conductimetría ASTM D1125
Cuantificación de metales por absorción atómica	mg/L	Enmiendas y relave	Determinación de la concentración inicial de plomo en el relave y en los materiales de silicatos	Espectrofotometría de absorción atómica ASTM E1479, ASTM D5673
Cuantificación de metales por espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP – MS)	mg/L	Enmiendas y relave	Concentración inicial de plomo para establecer la relación entre éste y la concentración de plomo lixiviable	Método propio de laboratorio
Capacidad de intercambio iónico	meq/100 g suelo	Enmiendas	Estimación de la cantidad de cationes que el material de silicatos puede retener en su estructura	Análisis electroquímico ASTM D2896
Procedimiento de lixiviación característico de toxicidad (TCLP)	mg/L	Relave y mezcla relave + enmiendas	Determinación de la movilidad de plomo y otros metales pesados en condiciones reales simuladas.	Espectrofotometría de absorción atómica ASTM E1479, ASTM D5673

Prueba de laboratorio	Unidades	Objeto de análisis	Objetivo del análisis	Método instrumental o prueba
Ensayo toxicidad aguda con <i>Daphnia pulex</i>	%	Lixiviados de ensayos de columnas	Toxicidad de los lixiviados de relave antes y después de tratamiento	Resolución 0062 de 2007, adaptado de C2 Acute Toxicity for <i>Daphnia</i> de la Comunidad Europea

6.5.1 Prueba de columnas de lixiviación

Para evaluar la lixiviabilidad del plomo del relave tratado se sometieron individualmente y en simultáneo, las mezclas de los tratamientos con sus respectivos niveles y el control, a una prueba de lixiviación en columnas, las cuales se fabricaron en vidrio, siendo este un material inerte. El procedimiento fue adaptado de la norma ASTM E22242-21 *Standard test method for column percolation extraction of mine rock by the meteoric water mobility procedure* (ASTM, 2023). En la Figura 8 se presenta un esquema del montaje de las columnas de lixiviación.

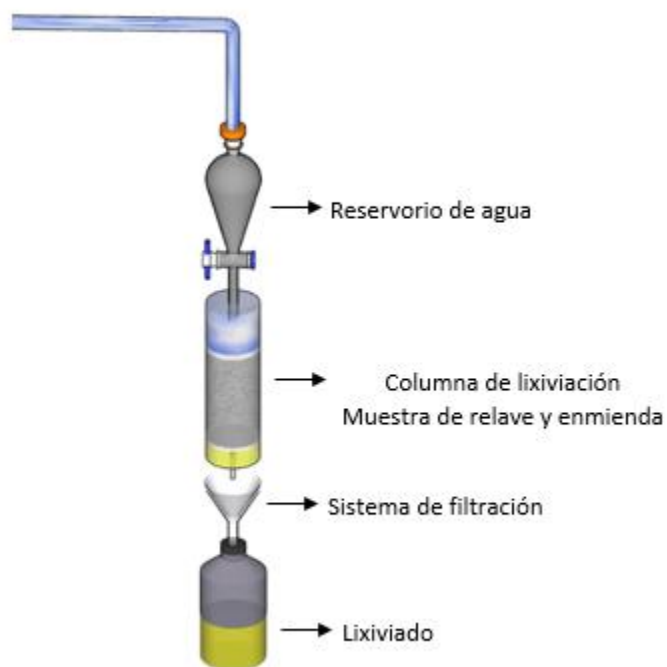


Figura 8. Esquema de columna de lixiviación

Fuente: Elaboración propia

En la parte superior de las cuatro columnas se ubicaron embudos de decantación como reservorio de agua desionizada acondicionada como solución extractante que simulaba

condiciones de agua de lluvia en cuanto a pH (6,0 unidades) y conductividad (0,32 $\mu\text{S}/\text{cm}$). Al interior de la columna se dispusieron las muestras de relave más enmiendas 1 y 2 (6 combinaciones por triplicado), el material en cada columna fue previamente pesado; además, se estableció el flujo de agua que garantizó que al término de 24 horas se obtuviera un volumen de lixiviado equivalente a la masa del sólido (ASTM, 2023).

En la parte inferior se colocó un falso fondo con una tapa plástica y una capa de algodón para la retención de los sólidos. Posterior a ello se ubicó un embudo sobre el cual se dispuso un filtro de tamaño de poro de 11 μm . Finalmente, en un frasco ámbar se recogió el lixiviado de las columnas.

El lixiviado recogido se llevó a cuantificación de metales por espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente ICP-MS. Tanto al sólido como al lixiviado se les midieron otros parámetros como pH, conductividad y potencial eléctrico expresado como Eh u ORP.

6.5.2 Procedimiento de lixiviación característico de toxicidad TCLP

Una vez finalizadas las 24 horas de la prueba de columnas de lixiviación, se hizo el desmonte del sistema y el sólido se llevó a secado en estufa a 105 °C. Posteriormente se realizó la prueba TCLP siguiendo el método 1311 de la EPA (EPA, 1992) como se presenta en la Figura 9. El objetivo de esta prueba fue establecer si el relave con y sin tratamiento libera contaminantes en concentraciones que lo clasifiquen como un residuo peligroso.

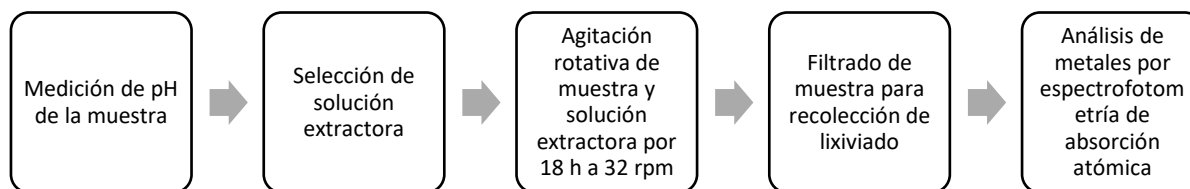


Figura 9. Procedimiento de lixiviación característico de toxicidad
Adaptado de: EPA, 1992

La selección de la solución extractora se realizó con base en el pH de la muestra, según como se indica en la Figura 10. La solución extractora 1 tiene un pH de $4,93 \pm 0,05$ unidades y la 2 tiene un pH de $2,88 \pm 0,05$ unidades (EPA, 1992). Lo que se busca con ellas, es generar condiciones extremas en el ambiente que promuevan la lixiviación de compuestos orgánicos e inorgánicos; para efectos de esta investigación, se definió por objetivo principal, la evaluación de la toxicidad por plomo.

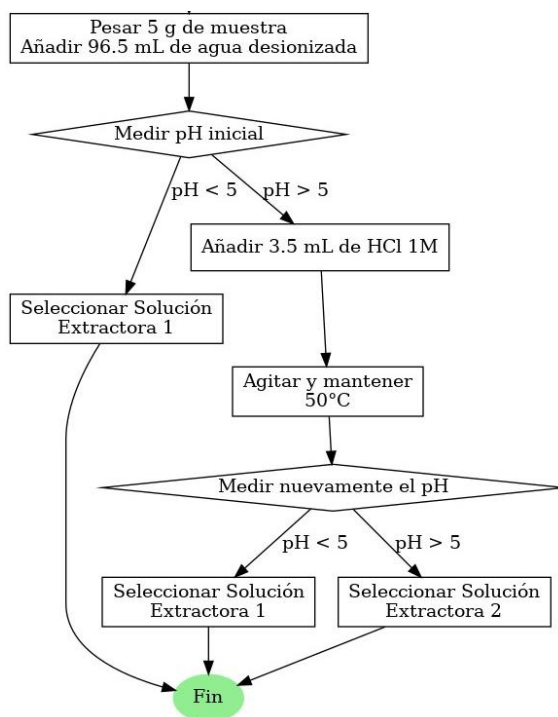


Figura 10. Medición de pH de muestra de relave y selección de solución extractora

Adaptado de: EPA, 1992

6.5.3 Ensayo de ecotoxicidad aguda con *Daphnia pulex*

Una vez obtenidos los resultados de la cuantificación de plomo en los lixiviados de la prueba de columnas de lixiviación, se seleccionaron 3 muestras para la realización una prueba de ecotoxicidad con *Daphnia pulex*, las cuales correspondieron al lixiviado del blanco (A0), y al lixiviado del mejor tratamiento de mezcla de relave más las enmiendas minerales, es decir, aquel que la proporción de mezcla (1%, 5% o 10%) cuantificó la menor concentración de plomo. El propósito de este ensayo fue evaluar, antes y después de los tratamientos de inmovilización, la ocurrencia de efectos tóxicos a organismos vivos acuáticos que eventualmente pudieran entrar en contacto con los lixiviados de los sitios de disposición de relaves en situaciones reales.

La prueba se basó en la resolución 0062 del IDEAM (2007), y consistió en determinar el porcentaje de inmovilización de *Daphnia*, que ha sido expuesta a un contaminante, con 100% de la fracción adaptada de agua del desecho (100 mg del residuo mezclado en un litro de solución mineral por 7 días). Se evaluaron los lixiviados del ensayo de columnas, contra un control. De acuerdo con los criterios del método, un porcentaje de inmovilización es mayo o igual 50% indica que el desecho debe clasificarse como ecotóxico.

6.6 Diseño experimental

6.6.1 Identificación y definición de factores y sus niveles

En este estudio se utilizó un diseño experimental factorial con dos factores, con el objetivo de evaluar cómo diferentes combinaciones de tratamientos afectan la concentración de plomo lixiviado. El primer factor consistió en la mezcla de relave con una primera enmienda (Tratamiento 1) y el segundo factor en la mezcla de relave con una segunda enmienda (Tratamiento 2). Cada uno de estos factores se evaluó en tres niveles de concentración de la enmienda: 1%, 5% y 10%.

Para cada combinación posible entre los niveles de ambos tratamientos se realizaron tres réplicas, lo que resultó en un total de 24 experimentos. Además, se incluyó un tratamiento control o blanco, que consistió en el relave sin ningún tipo de enmienda, también con tres réplicas.

Este tipo de diseño factorial es ampliamente utilizado cuando se desea estudiar no solo el efecto individual de cada factor, sino también su efecto combinado sobre una variable de respuesta. En este caso, la variable evaluada fue la cantidad de plomo que se lixivia, es decir, que se moviliza a través del suelo (Montgomery, 2002). En la Tabla 3 se resume lo descrito.

Tabla 3. Definición de factores y niveles

Factores	1. Tratamiento 1: Mezcla relave + enmienda 1	Niveles	1% 5% 10%
	2. Tratamiento 2: Mezcla relave + enmienda 2		1% 5% 10%

6.6.2 Identificación de las variables respuesta y estrategia de medición

Las variables de respuesta corresponden a la concentración de plomo tanto antes de la mezcla de relave + enmiendas 1 y 2 como después del ensayo de lixiviación en columnas. En el primer caso se realizó una cuantificación de plomo presente y plomo lixiviable (obtenido por el procedimiento de lixiviación característico de toxicidad, Método 1311 – EPA) y posteriormente, la cuantificación de plomo en el lixiviado de las columnas.

6.6.3 Análisis estadístico de datos

Los datos obtenidos se analizaron con un análisis de varianza unidireccional o de un factor (ANOVA one-way), el cual es una prueba estadística utilizada para determinar si tres o más grupos difieren significativamente entre sí en términos de sus medias y varianzas. A diferencia de la prueba t, que se aplica para comparar dos grupos, el ANOVA se utiliza cuando se tienen tres o más grupos, aunque también es posible emplearlo con solo dos. Este análisis se enfoca en una hipótesis de diferencia, donde la hipótesis de investigación

propone que existen diferencias significativas entre los grupos, mientras que la hipótesis nula plantea que no hay diferencias entre ellos. En el ANOVA unidireccional, se analiza una variable independiente categórica y una variable dependiente medida en niveles de intervalo o razón.

El ANOVA produce un valor estadístico denominado F o razón F, el cual se basa en la distribución F, una distribución muestral que compara las variaciones entre los grupos y dentro de los grupos. Si el valor F resultante es significativo, se concluye que existen diferencias significativas entre los grupos, lo que lleva a aceptar la hipótesis de investigación y rechazar la hipótesis nula. Esto indica que los grupos difieren en sus medias, permitiendo obtener conclusiones válidas sobre las diferencias en las variables dependientes debido a las categorías de la variable independiente (Sampieri *et al.*, 2014).

6.6.3.1 Metodología de la prueba de Normalidad de Shapiro-Wilk

La prueba de Shapiro-Wilk evalúa si los datos provienen de una distribución normal. Las hipótesis son:

- H_0 : Los datos provienen de una distribución normal.
- H_1 : Los datos no provienen de una distribución normal.

Si el p-valor obtenido es menor a $\alpha = 0,05$, se rechaza H_0 , indicando que los datos no son normales.

6.6.3.2 Metodología de la prueba de Levene para homogeneidad de varianzas

La prueba de Levene evalúa si las varianzas de los grupos son homogéneas. Las hipótesis son:

- H_0 : Las varianzas son iguales.
- H_1 : Al menos una varianza es diferente.

6.6.3.3 Metodología del ANOVA de una vía

La prueba ANOVA de una vía determina si existen diferencias entre las medias de varios grupos. Las hipótesis son:

- $H_0: \mu_1 = \mu_2 = \dots = \mu_k$ (las medias son iguales).
- H_1 : Al menos una media es diferente.

Un p-valor menor a 0,05 indica diferencias significativas entre al menos dos grupos.

6.6.3.4 Metodología de la prueba de Tukey HSD

La prueba Tukey HSD (*Honestly Significant Difference*) permite identificar qué pares de grupos presentan diferencias significativas. La hipótesis es:

- H_0 : No hay diferencias entre las medias de los grupos.
- H_1 : Existen diferencias significativas entre las medias.

Si la diferencia entre dos medias excede el valor HSD, se concluye que la diferencia es significativa.

7 Resultados y discusión

7.7 Caracterización del relave

7.7.1 Medición de parámetros fisicoquímicos

En la Tabla 4 se presentan los resultados de medición a $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ de parámetros fisicoquímicos en el relave como lo son pH, conductividad, ORP y Eh. Estos resultados permiten hacer una aproximación a las condiciones de acidez que se asocian con la movilidad de metales, la presencia de iones y el potencial de óxido reducción que se asocia con las fases minerales presentes bajo condiciones oxidantes.

Tabla 4. Resultados de medición de parámetros fisicoquímicos en relave

Parámetro	Resultado
pH (unidades de pH)	$5,35 \pm 0,05$
Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)	$1217,0 \pm 1,0$
ORP (mV)	$+358,5 \pm 0,5$
Eh (V)	$0,559 \pm 0,005$

7.7.2 Composición mineralógica y análisis geoquímico del relave

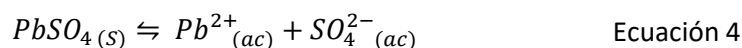
La composición mineralógica del relave se obtuvo mediante la aplicación de la técnica de DRX, los resultados indican que la muestra de relave contiene mayoritariamente cuarzo (SiO_2) 70% y pirita (FeS_2) 16%. El 14% restante corresponde a otros minerales como, calcopirita, alunita, yeso, rutilo, zircón y minerales de plomo como la galena presente en un 0,27%, esta fracción es significativa, ya que, al hacer la concentración de elementos pesados, su nivel asciende al 8%.

Si bien la galena es un mineral de sulfuro que es relativamente insoluble en agua pura, pues su constante de solubilidad (K_{ps}) en condiciones estándar es aproximadamente de 3×10^{-28} sí puede haber disolución de este si se dan condiciones geoquímicas como acidez en el medio y oxidación de minerales. En las ecuaciones 1 y 2 se observa la reacción de equilibrio de solubilidad del sulfuro de plomo y la expresión para la constante del producto de solubilidad (Clever y Johnston, 1980; Generalic, 2024).



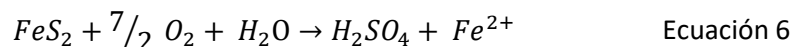
$$Kps = [Pb^{2+}] * [S^{2-}] \approx 3 \times 10^{-28} \quad \text{Ecuación 2}$$

En presencia de oxígeno (O₂) y agua (H₂O), el sulfuro de plomo puede oxidarse y formar sulfato de plomo como se muestra en la ecuación 3, cuya Kps es de 2,53x10⁻⁸ (Generalic, 2024). Si se comparan estos valores, se establece que la solubilidad del sulfato de plomo es mayor a la del sulfuro de plomo, y esto es lo que favorece la lixiviación de cationes de plomo al ambiente. En la ecuación 4 se presenta la reacción de equilibrio de solubilidad y en la ecuación 5 la expresión para la constante del producto de solubilidad del sulfato de plomo (Klein, y Dutrow, 2007).



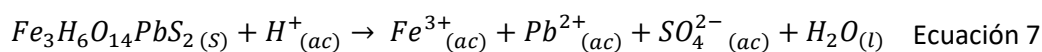
$$Kps = [Pb^{2+}] * [SO_4^{2-}] \approx 2,53 \times 10^{-8} \quad \text{Ecuación 5}$$

La cuantificación de pirita (FeS) por la técnica de DRX tiene una importante influencia en el análisis de lixiviación de plomo ya que este mineral, asociado a depósitos auríferos subterráneos, puede sufrir procesos de oxidación en presencia de agua y oxígeno pasando por la formación de sulfato de hierro hasta la generación de ácido sulfúrico, como se indica en la ecuación 6 (Lin, 1997).



Un ambiente ácido, en donde hay presencia de sulfatos e iones H⁺ se favorece la reacción y formación de minerales como la plumbojarosita (Fe₃H₆O₁₄PbS₂), (Aguilar *et al.*, 2018), un sulfato de plomo detectado por la misma técnica analítica.

La reacción de la plumbojarosita en medio ácido contribuye a la liberación de iones de plomo en solución, ya que el ataque del ácido disuelve los productos de la oxidación, movilizándolo el plomo en forma de iones Pb²⁺, los cuáles, encuentran un medio ideal para su transporte, y de esta manera, mantenerse de forma disuelta, como se observa en la ecuación 7 (Sowers *et al.*, 2021). Dado que el pH del relave es de 5,35 unidades, por las condiciones de acidez favorecen la lixiviación del plomo.



El plomo liberado de la plumbojarosita puede ser reactivo con los sulfatos y cloruros formando compuestos solubles como el sulfato de plomo o el cloruro de plomo. La movilidad de estos compuestos es mayor que la de la plumbojarosita sólida, lo que hace que el plomo sea más bioaccesible (Moreno *et al.*, 2012; Sowers *et al.*, 2021).

Otra variable importante es el potencial de óxido reducción ya que las condiciones oxidantes vuelven más eficiente el proceso de disolución de minerales de plomo. Esto se debe a que el oxígeno ayuda en la conversión del sulfuro de plomo en formas más solubles. El potencial de óxido reducción del relave de +358,5 mV, lo cual indica que el medio tiene un potencial

redox positivo, corroborando condiciones oxidantes, en donde hay una tendencia a aceptar electrones de otras sustancias (Li, *et al.*, 2024).

Las condiciones de pH ácido y condiciones oxidantes en el medio, intensifica la disolución de minerales que contienen plomo y facilita su movilidad hacia el ambiente acuoso (Li, *et al.*, 2024).

7.7.2.1 Concentración de Pb y Toxicidad del relave por prueba TCLP

Una muestra de relave se llevó a análisis por espectrofotometría de absorción atómica para medir la concentración de plomo presente, siendo este igual a 11113 mg/kg.

El procedimiento de lixiviación característico de toxicidad permitió definir la toxicidad del relave según los criterios normativos (Decreto 1076 de 2015). Siguiendo el procedimiento explicado en la metodología, se empleó la solución extractante 1 ya que al poner la muestra en contacto con HCl 1 M y 90°C de temperatura, el pH pasó de 5,35 unidades a 4,31 unidades.

El lixiviado de TCLP se llevó a análisis por espectrofotometría de absorción atómica, obteniéndose como resultado una concentración promediada de plomo de 107 mg/L, excediendo el límite permisible según el decreto 1076 de 2005 de 5,0 mg/L en un 2200%, siendo, por lo tanto, un riesgo ambiental, ya que el plomo puede tener impactos negativos en los suelos y en los organismos acuáticos (Kastury *et al.*, 2021, Musiige *et al.*, 2024).

7.7.3 Caracterización de la enmienda mineral

7.7.3.1 Medición de parámetros fisicoquímicos

En la Tabla 5 se presentan los resultados de las mediciones hechas en las enmiendas minerales 1 y 2 según los métodos presentados en la Tabla 2.

Tabla 5. Resultados de medición de parámetros fisicoquímicos en enmiendas minerales

Parámetro	Resultado Enmienda 1	Resultado Enmienda 2
pH (unidades)	13,5 ± 0,05	9,49 ± 0,05
Conductividad (µS/cm)	1882 ± 1,0	564,6 ± 0,1
Capacidad de intercambio catiónico (meq/100g)	14,41 ± 0,05	21,99 ± 0,05

El pH de la enmienda mineral 1 y de la 2 es altamente alcalino, siendo el de la enmienda 1 superior, lo cual favorece la formación de compuestos más estables de plomo, contribuyendo a su inmovilización en el suelo y reduciendo su biodisponibilidad para organismos vivos (Li *et al.*, 2024; Darma, 2022).

La conductividad que es un indicativo de la presencia de sales disueltas es superior en la enmienda mineral 1 con respecto a la de la 2, lo que sugiere que hay mayor contenido de sales y eventualmente estas podrían competir con los cationes de plomo por los sitios de intercambio en la matriz mineral (Belashchenko, 2023). Debido a esto, es posible que haya mayor favorecimiento en la enmienda mineral 2 por retención de plomo. Sin embargo, es importante tener en cuenta otras variables como el pH ya que cuando el pH es alto, se da lugar a otros mecanismos mediante los cuales se puede reducir la movilidad de plomo (Shu *et al.*, 2024).

Con respecto a la capacidad de intercambio catiónico (CIC), la enmienda mineral 2 tiene mayor capacidad de retención de cationes si se compara con la enmienda mineral 1, esto se asocia a la presencia de minerales como las zeolitas que favorecen los procesos de intercambio iónico evitando la movilidad de metales pesados como plomo (Curi, 2006; Zijun *et al.*, 2021; Huanca *et al.*, 2019; Darma, 2022). La CIC de la enmienda mineral 1 es moderada y también podría retener cierta cantidad de plomo, pero su efecto principal se debe a la combinación de este factor con su pH tan alcalino.

La combinación de los factores evaluados en las enmiendas minerales les da el potencial de emplearse con el objetivo de inmovilizar plomo en relaves. La enmienda mineral 1 tiene pH alto, alta conductividad y CIC moderada, lo cual puede favorecer la formación de fases mineralógicas estables logrando la retención de cationes de plomo en forma de carbonatos como la cerucita. Por su parte, enmienda mineral 2 tiene alto pH, moderada conductividad y alta CIC, lo cual puede favorecer la reducción de la movilidad de plomo mediante el mecanismo de intercambio iónico (Kravchenko *et al.*, 2024; Belashchenko, 2023; Zhou *et al.*, 2024).

7.7.3.2 Composición mineralógica

El objetivo de definir la composición mineralógica de los materiales empleados para el tratamiento fue identificar aquellos con capacidad de inmovilización de metales gracias a sus características geoquímicas. Entre ellos se encuentran las zeolitas que son un grupo de minerales tectosilicatos caracterizados por tener estructuras porosas, lo que les permite intercambiar iones y absorber moléculas (Curi *et al.*, 2006; Zijun *et al.*, 2021). Son comunes en ambientes geológicos hidrotermales y se utilizan en una amplia variedad de aplicaciones gracias a su estructura cristalina única y sus propiedades fisicoquímicas, que les permiten capturar y retener iones metálicos de manera efectiva (Klein y Cornelius, 2018).

La composición mineralógica de las enmiendas minerales se obtuvo mediante la aplicación de la técnica de DRX. Los resultados indican que se trata de rocas volcánicas de composición básicas, las cuales están enriquecidas con plagioclasa y piroxeno. A su vez, han sido influenciadas por alteraciones hidrotermales que han dado paso a minerales secundarios como las zeolitas, clorita y arcillas. La cuantificación de los minerales en términos porcentuales se llevó a cabo mediante el método Rietveld. Los detalles del resultado del análisis de DRX de las enmiendas minerales se pueden observar en el Anexo 1.

La enmienda mineral 1 tiene dentro de su composición mineralógica zeolitas como la laumontita en un 2%, minerales como el yeso en un 14%, carbonatos en un 27% e hidróxidos 6%. Los minerales como carbonatos que aportan alcalinidad a la matriz de las enmiendas juegan un papel muy importante ya que promueven la formación de fases mineralógicas que limitan la movilidad de cationes de plomo en solución, evitando su lixiviación con el efecto del agua del ambiente. Por su parte, la enmienda mineral 2 está compuesta en un 18% por zeolitas como la laumontita, e hidróxidos como la alunita (3%) los cuales estaría involucrados en la inmovilización de plomo del relave (Hwang y Neculita, 2012); Kiventerä *et al.*, en 2018; Yuan *et al.*, 2018). (Ver Figura 11).

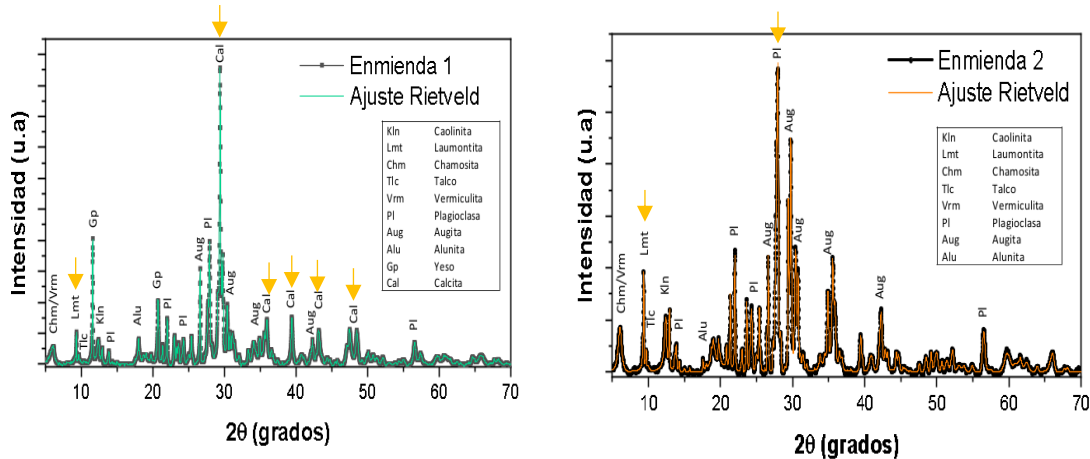


Figura 11. Difractograma de análisis de composición mineralógica enmienda mineral 1 y 2

Las zeolitas son una opción eficaz y sostenible para el tratamiento de suelos y aguas contaminados con metales pesados debido a su capacidad para capturar, intercambiar e inmovilizar estos iones metálicos, reduciendo la toxicidad y evitando la dispersión de contaminantes. Además, su estabilidad, bajo costo y no toxicidad las hacen ideales para proyectos de remediación ambiental (Huang, *et al.*, 2024; Cao, *et al.*, 2020).

7.8 Experimento de columnas de lixiviación

Los ensayos de columnas de lixiviación permiten simular a escala de laboratorio la forma en que se da la lixiviación de elementos minerales a través de un relave. El montaje se presenta en la Figura 12.

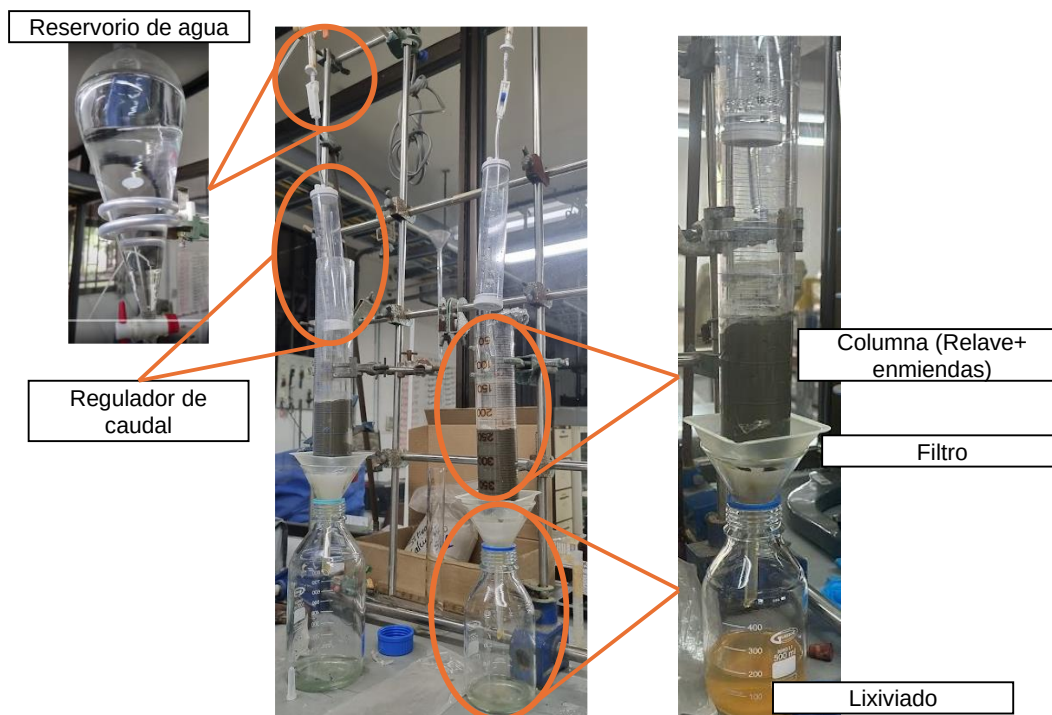


Figura 12. Montaje de experimento de columnas de lixiviación en laboratorios de la Dirección de Laboratorios del Servicio Geológico Colombiano

El experimento se llevó a cabo en lotes, el caudal de agua fue de 0,18 mL/min, la masa de relave y enmienda fue de aproximadamente 250 g y la duración del ensayo fue de 24 horas. Como se indica en el método estandarizado, al finalizar este tiempo, el volumen de lixiviado que se recolectó fue proporcional a la masa que se encontraba en la columna, por lo que el análisis de plomo en el lixiviado se hizo sobre 250 mL.

7.8.1 Cuantificación de plomo en los lixiviados

La Figura 13 muestra la distribución de los resultados de plomo obtenidos de las columnas de lixiviación. El boxplot permite identificar la dispersión, la mediana y valores atípicos en cada uno de los tratamientos definidos en el diseño experimental, para evaluar la respuesta de las dos enmiendas minerales en la inmovilización de plomo en el relave.

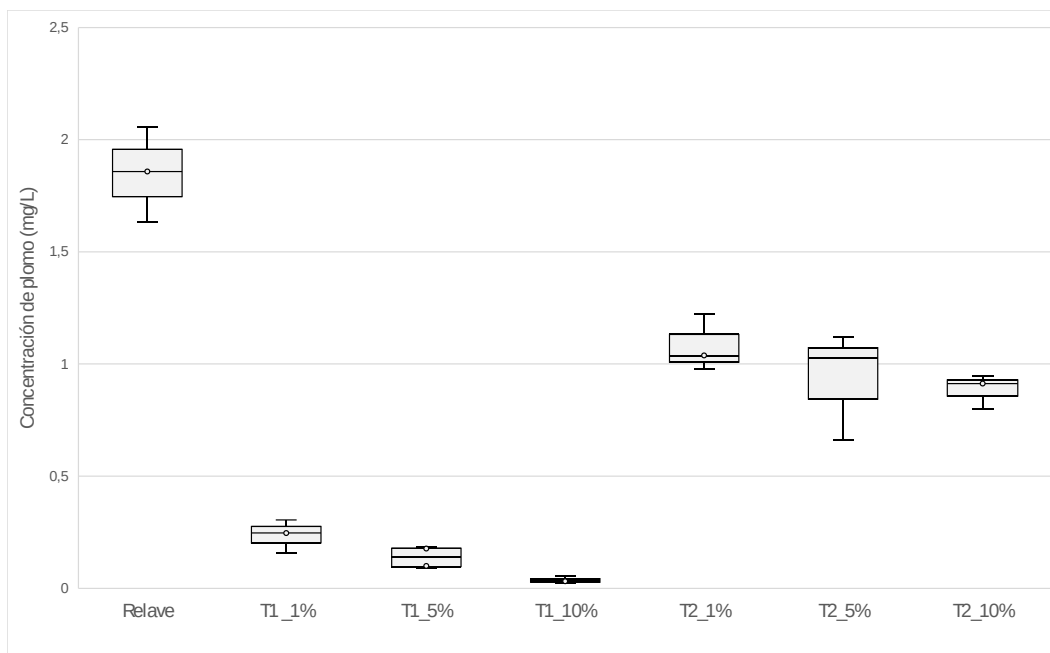


Figura 13. Concentración de plomo en lixiviado de columnas

Los niveles del tratamiento 1 (T1), que corresponde a la mezcla de relave y enmienda mineral 1 muestran una reducción progresiva de plomo a medida que aumenta el porcentaje del tratamiento. En la proporción de 1% la concentración de plomo en el lixiviado disminuye a 0,24 mg/L, con 5% la concentración de plomo en el lixiviado disminuye aún más, alcanzando 0,14 mg/L. El T1 10% presenta las concentraciones más bajas (0,04 mg/L) y menor dispersión, lo que sugiere mayor efectividad y menor variabilidad (respecto al menor %CV).

Esto puede atribuirse a su pH altamente alcalino de la enmienda, 13,5 unidades (ver Tabla 5), asociado a los carbonatos e hidróxidos que se encuentran en una concentración del 33%. En consecuencia, en el tratamiento se favorece la formación de compuestos menos solubles de plomo, como carbonatos representados con la cerusita (Li *et al.*, 2024; Darma, 2022).

Por su parte, el tratamiento con la enmienda mineral 2 (ver Figura 13) sigue la siguiente tendencia: con la proporción de 1% la concentración de plomo en el lixiviado se reduce a 1,08 mg/L. Con 5% el nivel de plomo baja a 0,94 mg/L. Ahora, cuando se tiene la proporción de 10% la concentración de plomo en el lixiviado disminuye a 0,89 mg/L, que es menor que la concentración inicial, pero considerablemente más alta que con el 10% de enmienda 1.

Estos resultados indican que existe un efecto positivo en la reducción de la movilidad de plomo, aunque de manera menos efectiva con respecto al tratamiento 1. La dispersión es más alta en el nivel T2 5%.

Esto puede atribuirse a la capacidad de intercambio catiónico de la enmienda mineral 2, y a que presenta una concentración de zeolitas de 18% (Zijun *et al.*, 2021). Sin embargo, la

capacidad alcalinizante es menor que la enmienda 1, y en consecuencia su la inmovilización por alcalinización es menor que los T1.

A partir de estos resultados se puede establecer que los tratamientos con la enmienda mineral 1 son más efectivos en todas las proporciones (1%, 5%, y 10%) para reducir la concentración de plomo en el lixiviado, comparados con los tratamientos con la enmienda mineral 2.

A su vez, a medida que aumenta la proporción de la enmienda mineral 1, la concentración de plomo en el lixiviado disminuye de forma progresiva siendo el tratamiento con 10% de la enmienda 1 el más efectivo.

En el estudio de Martínez y Marrugo (2021) se emplearon mezclas en proporciones similares a las de este estudio, de relave con enmiendas como biochar, vermicompost y cal (biochar: D1=0,5%, D2=2%, D3=4%; vermicompost: D1=5%, D2=10%, D3=15%, y cal: D1=0,5%, D2=1%, D3=2%), con el objetivo de inmovilización de metales pesados (mercurio, plomo, cadmio y arsénico). Sus resultados se asemejan a los presentados en cuanto a que las mayores dosis de enmienda mostraron mayor capacidad de reducir la biodisponibilidad de Pb, Cd y Hg, y la más alta eficiencia (50-84%) se evidenció cuando se empleó biochar. Sin embargo, los mecanismos de inmovilización son diferentes al presente estudio porque las enmiendas empleadas se basan en compuestos orgánicos.

7.9 Evaluación diseño experimental

El análisis estadístico se realizó con los resultados de la cuantificación de plomo en los lixiviados de las columnas de lixiviación y de TCLP, en los tratamientos con la enmienda mineral 1 y 2 (T1, T2) con sus niveles 1%, 5% y 10% por triplicado. Para evaluar la existencia de diferencias significativas entre las concentraciones medias de plomo del ensayo de columnas de lixiviación se utilizó un análisis de varianza (Anova en una vía), previo a la evaluación de normalidad con Shapiro Wilk y homogeneidad de varianzas con la prueba de Levene. Cuando el Anova arrojó diferencias estadísticamente significativas (valor p), se empleó la prueba de Tukey HSD.

La diferencia significativa ($p < 0,05$) entre los valores de la concentración de plomo en los tratamientos con la enmienda mineral 1 y 2 y sus niveles, se calculó mediante el Software Python. El detalle del análisis estadístico de los datos se encuentra en el Anexo 2.

Al hacer el estudio de los datos obtenidos del experimento de lixiviación en columnas, se identificó que se cumple el supuesto de normalidad ($p > 0,05$) y de homogeneidad de varianzas, por lo tanto, se procede con la prueba de Tukey HSD.

Los resultados de la prueba muestran que el grupo Blanco presenta diferencias significativas con todos los tratamientos aplicados (T1 y T2) con p-valores menores a 0,05 ($p < 0,05$), lo que indica que los tratamientos lograron reducir significativamente las concentraciones de plomo respecto al grupo control. La diferencia de medias más pronunciada se observa entre Blanco y T1 10% con un valor de -1,81.

Dentro de los tratamientos T1 y T2, no se encontraron diferencias significativas entre los niveles 1%, 5% y 10%, como se aprecia en las comparaciones entre T1 1%, T1 5%, y T1

10% (p-valores > 0,05). Esto sugiere que, aunque la concentración de plomo disminuye progresivamente dentro de un mismo tratamiento, las diferencias no son estadísticamente significativas.

Sin embargo, al comparar los tratamientos T1 y T2, se encontraron diferencias significativas entre T1 10% y los niveles de T2, particularmente T2 1% y T2 10%. Esto indica que T1 10% es significativamente más efectivo en la reducción de plomo en comparación con los niveles aplicados de T2.

En la Figura 14, se presentan los intervalos de confianza de las diferencias de medias obtenidas. Los intervalos que no cruzan la línea cero indican diferencias significativas entre los pares de grupos.

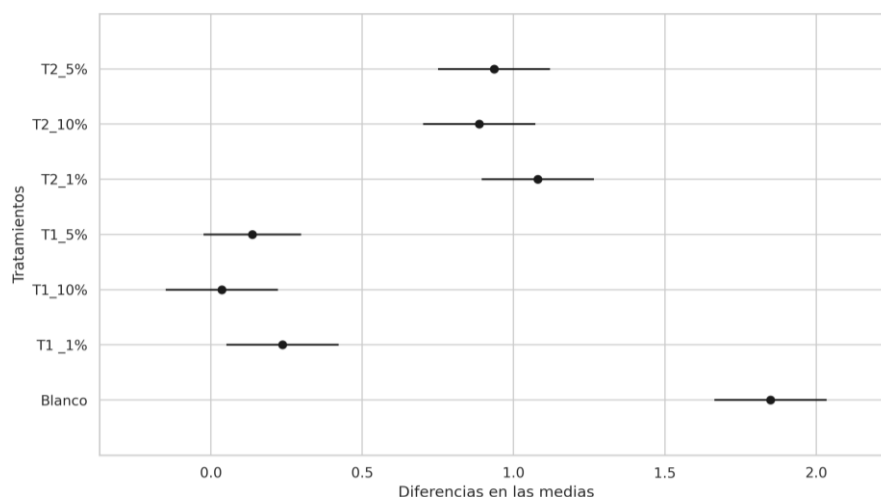


Figura 14. Intervalos de confianza de Tukey HSD para las diferencias de medias entre tratamientos.

Esto confirma que los tratamientos aplicados reducen significativamente las concentraciones de plomo en comparación con el grupo control. Aunque no existen diferencias significativas dentro de un mismo tratamiento, el nivel T1 10% se destaca como el más efectivo al mostrar diferencias con los niveles de T2.

7.10 Determinación de pH, conductividad y Eh

En la Figura 15 se muestran los resultados de pH en los lixiviados obtenidos de los ensayos de columnas de lixiviación.

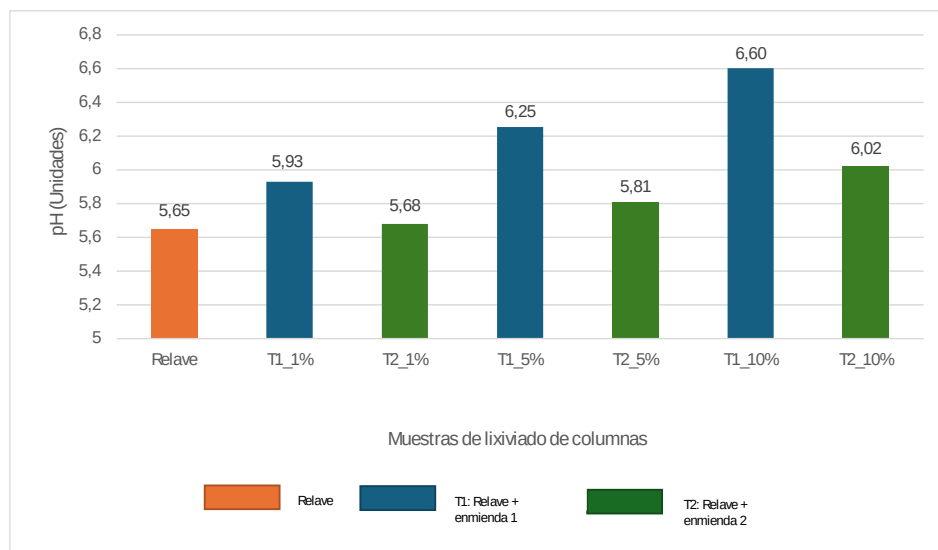


Figura 15. Resultados de la determinación de pH en lixiviados de ensayos de columnas

Se observa que el lixiviado del relave sin tratamiento presenta un pH ácido de 5,65 unidades. Los resultados muestran que al mezclarlo con las enmiendas minerales 1 y 2, el pH aumenta en proporción directa a la cantidad de material añadido: a mayor cantidad de mezcla, mayor es el incremento en el pH.

Al comparar ambas enmiendas, se observa que el tratamiento con la enmienda mineral 1 eleva el pH más que el tratamiento con la enmienda 2, especialmente en mayores proporciones. Por ejemplo, en la mezcla al 1%, el pH de relave más enmienda 1 es de 5,93 unidades, mientras que el de relave más enmienda 2 es de 5,68 unidades. Al incrementar la proporción al 5%, el pH de relave más enmienda 1 alcanza 6,25 unidades, superando el pH de 5,81 unidades obtenido con relave más enmienda 2. Esta tendencia continúa al 10%, donde el pH de relave más enmienda 1 llega a 6,6 unidades, mayor que el pH de 6,02 unidades observado en relave más enmienda 2. Estos resultados se deben a la alta capacidad de promover un ambiente alcalino gracias a la composición mineralógica de las enmiendas.

Adicionalmente, el pH del sólido se midió después del ensayo de lixiviación en columnas para evaluar los cambios al mezclar el relave con las enmiendas en condiciones de humedad como se observa en la Figura 16.

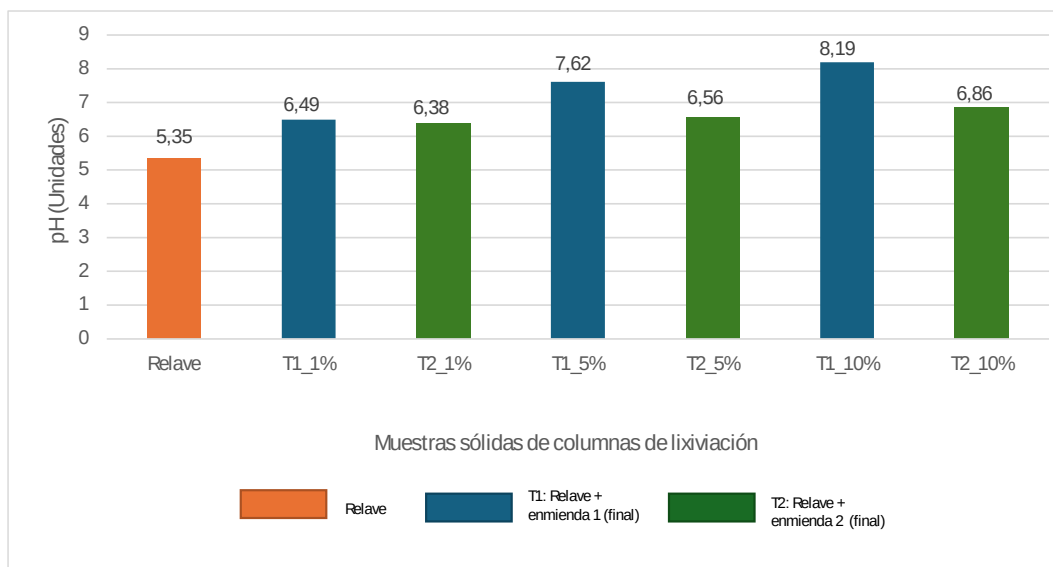


Figura 16. Resultados de la determinación de pH en muestras sólidas luego de ensayos de columnas de lixiviación

Los resultados muestran que, independientemente del tratamiento, siempre hay un aumento en el pH, y este incremento es proporcional a la cantidad de enmienda añadida al relave. Esta tendencia se observa tanto al momento de mezclar los minerales como después de 24 horas, una vez finalizada la lixiviación. La enmienda mineral 1 tiene un efecto más fuerte en la alcalinización del sólido, alcanzando un pH de hasta 8,19 cuando se usa en una proporción del 10%. Por su parte, la mezcla relave y enmienda mineral 2, al 5% también muestra un aumento considerable, alcanzando un pH de 6,86. Esto es producto del pH inicial de las enmiendas que es de 13,5 y 9,49 unidades según la caracterización fisicoquímica realizada.

Con respecto a la conductividad, tras el ensayo de lixiviación en columnas, se observa una disminución en este parámetro en el lixiviado, con la enmienda mineral 2 (Figura 17), cuando se agrega 5% la conductividad aumenta hasta los 4533 mS/cm y con el 10% asciende a 5020 mS/cm, quedando por encima de valor inicial del relave cuando no ha recibido ningún tratamiento (4390 mS/cm). Algo similar ocurre con la mezcla de relave con la enmienda 1 que se mantiene por debajo del valor inicial, pero aumenta proporcionalmente a la cantidad añadida al relave. Es posible relacionar estos resultados con el hecho de que, al añadirse una enmienda mineral a un relave compuesto también por minerales, las concentraciones de iones aumenten cuanta mayor cantidad de enmienda se aplique ya que existe un aporte adicional de iones en el medio.

La menor conductividad en el lixiviado tratado con la enmienda mineral 1 sugiere que su pH extremo facilita la precipitación de Pb como compuestos insolubles, en lugar de mantenerlo en solución (Belashchenko, 2023).

Sin embargo, en el sólido, la conductividad varía en relación directa con la proporción de enmienda utilizada y tiende al aumento con cualquier enmienda empleada. Con la enmienda mineral 2, en particular, incrementa la conductividad del lixiviado en las mezclas

al 1%, 5% y 10%. En contraste, en el sólido, la conductividad disminuye más con la enmienda 2 en comparación con la 1. Cabe destacar que el relave sin tratamiento tiene una conductividad menor que cualquier mezcla de relave con enmienda, debido al aporte de iones de las enmiendas minerales.

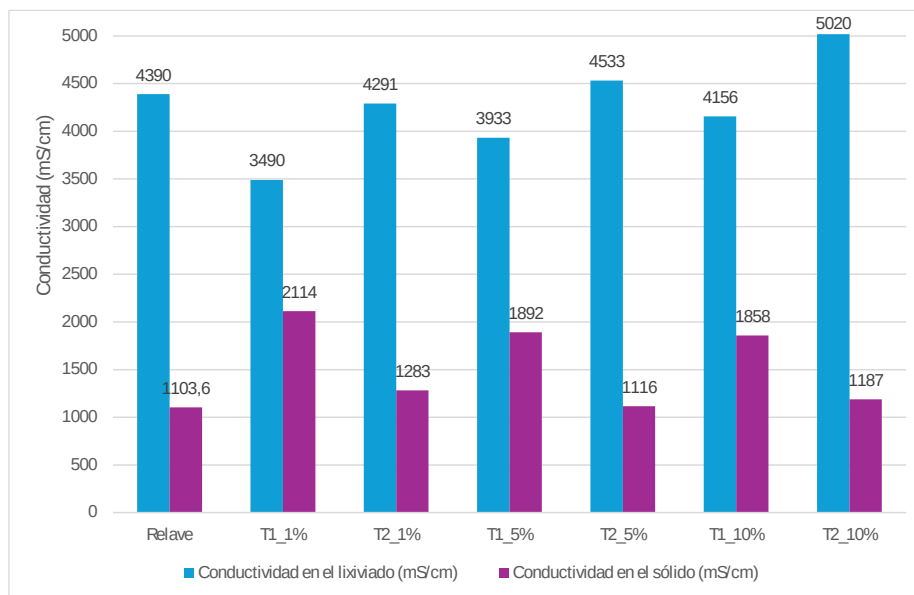


Figura 17. Resultados de la determinación de conductividad en lixiviado y muestras sólidas de ensayos de columnas

Los valores de Eh que se presentan en la Figura 18 reflejan el comportamiento redox de las mezclas entre el relave y las enmiendas minerales 1 y 2 en diferentes proporciones. En todos los casos, el valor positivo indica que se favorecen condiciones oxidantes en el medio.

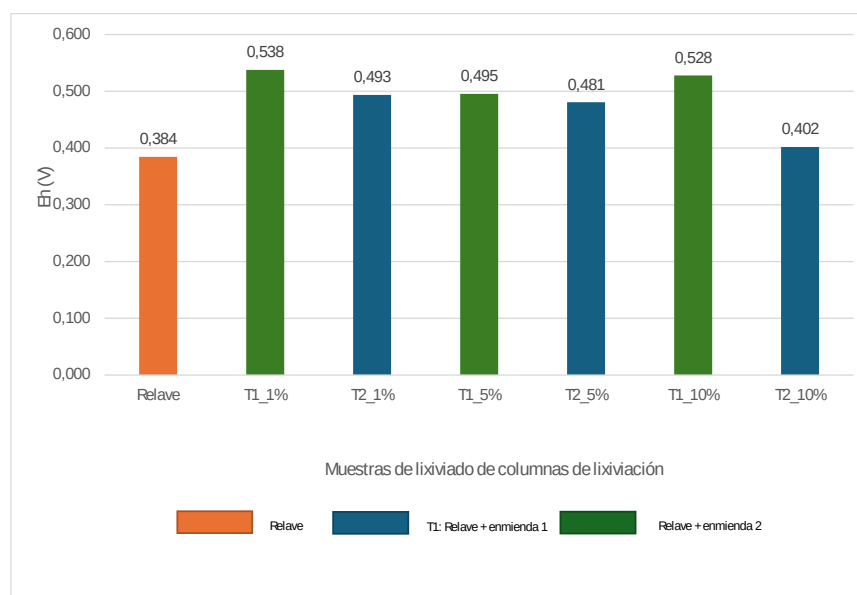


Figura 18. Resultados de la determinación de Eh en lixiviado y muestras sólidas de ensayos de columnas

Rojas et al. (2018), presenta en su investigación la relación entre el pH y Eh, encontrando que a pH alcalino mayor a 8,5 y altos valores de Eh, no es posible disolver el plomo, pues este precipitaría como hidróxido de plomo impidiendo su lixiviación. En el diagrama de Pourbaix de minerales de plomo del estudio adelantado por Schock *et al.*, (2005) (Figura 19) se observa que cuando el pH es alcalino y el Eh positivo se promueve la precipitación de especies más estables y menos solubles como hidróxidos o carbonatos.

Con ello se corrobora la capacidad de las enmiendas para alcalinizar el medio disminuyendo la movilidad de plomo gracias a la formación de compuestos más estables como los hidróxidos y carbonatos, resultados que se relacionan con la formación de cerusita en los estudios de difracción de rayos X luego del tratamiento con la enmienda mineral 1 (Li *et al.*, 2024).

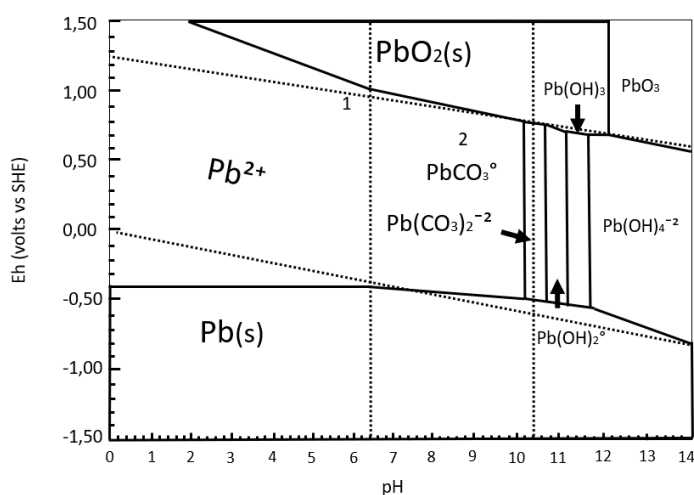


Figura 19. Diagrama de Pourbaix del sistema Pb^{+2}

Modificado de Schock *et al.*, (2005)

7.11 Prueba TCLP

Con el relave tratado con las enmiendas minerales de la columna de lixiviación, se realizó la prueba TCLP que permite evaluar si el relave sin tratamiento y con los tratamientos puede liberar sustancias tóxicas en el ambiente, especialmente en el suelo y en el agua. De acuerdo con la gráfica, el lixiviado de TCLP del relave sin tratamiento presentó una concentración de 107 mg/L de plomo, un valor que excede los límites máximos permisibles (5,0 mg/L) según el Decreto 1076 de 2015. En la Figura 20 se observa que al añadir al relave la enmienda 1 y 2 en las diferentes proporciones, existe una reducción importante en la concentración de plomo en el lixiviado, sin embargo, sigue siendo superior a la norma.

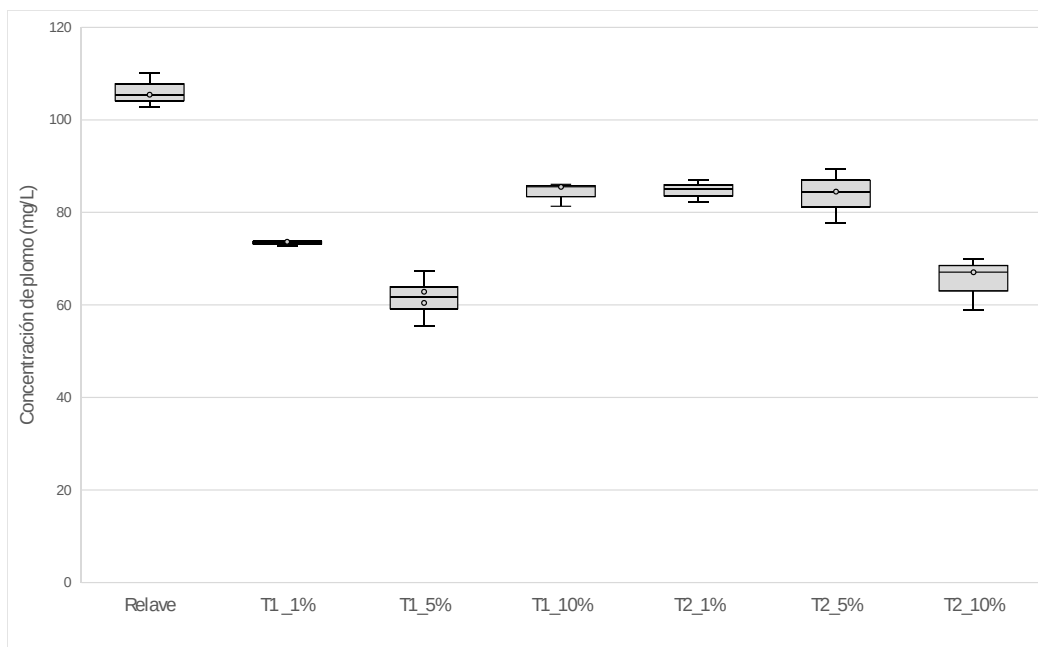


Figura 20. Resultados de la cuantificación de plomo en lixiviados de TCLP

En la mayoría de las concentraciones (1%, 5% y 10%), el tratamiento con la enmienda 1 mostró una mayor reducción en los niveles de lixiviación de plomo en comparación con la 2.

La mayor reducción se observa con la enmienda 1 al 5%, que logró disminuir la lixiviación de plomo en un 42,2% respecto al blanco. Sin embargo, al aumentar la concentración a 10%, la reducción fue menor (21,1%), lo que podría indicar un límite en la efectividad del tratamiento. Para la enmienda 2, el aumento en la concentración también tuvo un efecto positivo hasta cierto punto, con una reducción de lixiviación de plomo del 38,6% al 10%.

Esto significa que los tratamientos empleados reducen la lixiviación de plomo bajo condiciones extremas, sin embargo, no lo suficiente como para concluir que su peligrosidad se elimina. La razón fundamental se basa en el hecho de que en estas condiciones es posible que el equilibrio retorne a la formación de fases minerales de plomo con mayor capacidad de solubilizarse (Klein y Dutrow, 2007).

Para el análisis estadístico de la concentración de plomo en el lixiviado de TCLP se hizo uso de la Welch Anova ya que sí se cumplió con el supuesto de normalidad realizada con la prueba Shapiro Wilk pero no con el criterio de homogeneidad de varianzas realizada con la prueba de Levene. Finalmente, se aplicó la prueba Games-Howell para identificar las diferencias entre los grupos de tratamientos empleados (valor p), como se muestra en la Figura 21. Los detalles del análisis estadístico se encuentran en el anexo 3.

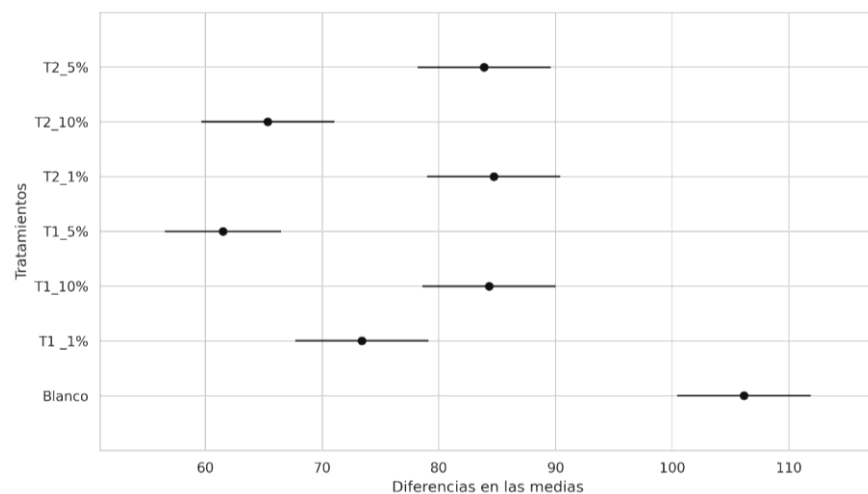


Figura 21. Intervalos de confianza de Games Howell para las diferencias de medias entre tratamientos

En términos generales, estos resultados indican que estadísticamente no hay diferencias en la reducción de la toxicidad por la prueba TCLP si se aplica la enmienda mineral 1 o la 2 en cualquier proporción evaluada. Sin embargo, sí hay diferencias significativas en cuanto a los datos de análisis del blanco, lo cual sugiere que sí hay reducción de la toxicidad de plomo en el relave cuando se trata con las enmiendas minerales.

7.12 Prueba de difracción de rayos X (DRX) y espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Para identificar cambios en la composición mineralógica del relave después del tratamiento, se aplicó nuevamente la prueba de DRX en una muestra por cada tratamiento aplicado. En todos los casos se observó una composición variada de minerales que reúnen características tanto de las rocas hidrotermalmente alteradas empleadas para los tratamientos, como del relave problema.

En la mezcla de relave con las enmiendas se destaca la presencia de los minerales de la Tabla 6.

Tabla 6. Minerales identificados por DRX en mezclas de relave con enmiendas 1 y 2

Clase mineral	Fase mineral	T1: Relave más Enmienda mineral 1	T2: Relave más Enmienda mineral 2
		Porcentaje (%)	
Silicatos	Cuarzo (SiO_2)	74,4	74,8
	Muscovita ($\text{K Al}_{2.87} \text{Fe}_{13} \text{Si}_3 \text{H}_2 \text{O}_{12}$)	1,3	2,2
Sulfuros	(Fe S2)	12,7	11
	Galena (Pb S)	0,74	0,29
	Esfalerita ($\text{Zn}_9 \text{Fe}_{11} \text{S}_{99}$)	1,4	4,1

Sulfatos	Yeso ($\text{Ca S O}_6 \text{ H}_4$)	1,3	-
	Jarosita ($\text{K}_{52} \text{ Na}_{46} \text{ Fe}_3 \text{ S}_2 \text{ O}_{14} \text{ H}_6$)	2,8	1,2
	Alunita ($\text{S}_2 \text{ Al}_{2.967} \text{ O}_{14.063} \text{ K}_{.805} \text{ Na}_{.132} \text{ H}_6$)	1,0	6
	Plumbojarosita ($\text{Fe}_3 \text{ H}_6 \text{ O}_{14} \text{ Pb S}_2$)	1,4	0,2
Carbonatos	Cerusita (Pb C O_2)	1,0	0,2

Los resultados de DRX sugieren interacción entre los minerales del relave y de las enmiendas evidenciando la presencia de cerusita asociada a mecanismos precipitación de plomo derivados del alto pH en el caso de la enmienda mineral 1 (Zhu *et al.*, 2023; Godelitsas *et al.*, 2003). A su vez, los datos muestran una reducción de minerales de plomo que podrían reaccionar en el medio ácido del relave, esto puede deberse a mecanismos de intercambio iónico dados entre las zeolitas presentes inicialmente en las enmiendas y los cationes de plomo liberados del relave (Wang *et al.*, 2010; Shi *et al.*, 2024)

También se realizó el análisis FTIR a las mismas muestras con el objetivo de identificar grupos funcionales asociados a las posibles transformaciones mineralógicas en el relave después de su tratamiento. De los resultados de la mezcla de relave y enmienda mineral 1 se destaca la identificación de grupos funcionales Si-O-Si/ Si-O-Al en las bandas de la región de 1000 a 1100 cm^{-1} las cuales son características de los minerales de cuarzo (

Figura 22). Se puede inferir que las bandas de 500 a 700 cm^{-1} corresponden a vibraciones de flexión o deformación del esqueleto cristalino de las zeolitas que indican posible interacción de cationes de plomo con los cationes intercambiables de las zeolitas. A su vez, la presencia de carbonatos como la calcita, se reflejan en las vibraciones de estiramiento asimétrico de los carbonatos en la región de 1400 a 1500 cm^{-1} .

Estando presentes las zeolitas, los carbonatos y el yeso en la enmienda mineral 1, ocurre un efecto sinérgico para la inmovilización de plomo, ya que zeolitas contribuyen a procesos de adsorción e intercambio iónico y los demás minerales promueven la precipitación del plomo en forma de carbonatos y posibles sales de sulfatos los cuales son más estables químicamente (Omoregie *et al.*, 2024; Wan *et al.*, 2018).

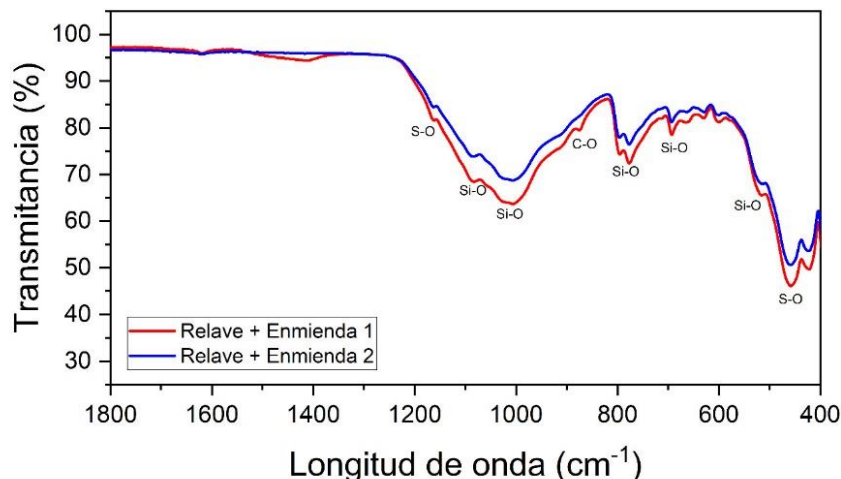


Figura 22. FTIR de resultado de tratamiento con enmienda mineral 1 y 2

Con respecto a la enmienda mineral 2 se observa intensidad alrededor de 1000 cm^{-1} y la más alta en la región de $500\text{ a }700\text{ cm}^{-1}$ que corresponde a las vibraciones de estiramiento Si-O-Si y Si-O-Al que corresponde a minerales de silicatos. Este hecho se puede asociar a que esta enmienda presenta mayor cantidad de zeolitas que la 1, por ende, aquí se puede ver más favorecido el proceso de intercambio iónico (Wan *et al.*, 2018).

7.13 Identificación de mecanismos de inmovilización de plomo

7.13.1 Isoterma de adsorción de plomo

Las isotermas de adsorción de plomo se realizaron a temperatura ambiente, empleando una solución estándar de concentración variable (0,5; 1,0; 5,0; 10,0; 25,0; 50 mg/L), a pH de 5,5 unidades, con una masa aproximada de 0,5 g de enmienda mineral 1 y 2 como adsorbentes y en sistemas agitados durante 24 horas (Etchegoyen *et al.*, 2020; Rodríguez, 2022). Pasado este tiempo, se cuantificó por espectrofotometría de absorción atómica la concentración de plomo remanente, que se relaciona con la cantidad de plomo adsorbido por las enmiendas minerales (Ecuación 8) (Etchegoyen *et al.*, 2020).

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) * V_L}{W_s} \quad \text{Ecuación 8}$$

Donde

q_e : Cantidad de adsorbato adsorbido por unidad de masa de adsorbente en el equilibrio (mg/g)

C_0 : Concentración inicial de plomo en la solución (mg/L).

C_e : Concentración de equilibrio (mg/L).

V_L : Volumen de la solución (L).

W_s : Masa del material adsorbente (g).

Los datos necesarios para el cálculo de q_e para cada enmienda se presentan en la Tabla 7.

Tabla 7. Cantidad de plomo adsorbido (q_e) en enmiendas minerales 1 y 2.

Enmienda 1				
C_0 (mg/L)	C_e (mg/L)	W_s (g)	V_L (mL)	q_e
0,5	0,03	0,50	0,05	0,05
1,0	0,17	0,52	0,05	0,08
5,0	0,33	0,53	0,05	0,44
10,0	3,23	0,50	0,05	0,67
25,0	12,52	0,50	0,05	1,24
50,0	34,91	0,50	0,05	1,50
Enmienda 2				
C_0 (mg/L)	C_e (mg/L)	W_s (g)	V_L (mL)	q_e
0,5	0,050	0,52	0,05	0,04
1,0	0,083	0,52	0,05	0,09
5,0	0,92	0,50	0,05	0,41
10,0	2,47	0,50	0,05	0,75
25,0	7,99	0,52	0,05	1,64
50,0	32,4	0,50	0,05	1,77

Con esta información de construyeron las isotermas del modelo de Langmuir y de Freundlich y evaluar el mecanismo de adsorción de plomo en las enmiendas minerales.

7.13.1.1 Isoterma de Langmuir

Es un modelo teórico que se utiliza para estimar la capacidad máxima de adsorción a través de los datos experimentales producidos en el equilibrio en las superficies homogéneas. Este modelo parte del supuesto de que la superficie del adsorbente presenta sitios energéticos homogéneos, que solamente una molécula puede ser adsorbida en un sitio, y que la adsorción sucede en una monocapa y que no existen interacciones entre las moléculas adsorbidas (Herrejón *et al.*, 2008).

La ecuación linealizada de Langmuir se presenta en la Ecuación 9:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{m\acute{a}x} * K_L * C_e} + \frac{1}{q_{m\acute{a}x}} \quad \text{Ecuación 9}$$

Donde:

q_e : Equilibrio alcanzado del adsorbato en el adsorbente (mg/g)

$q_{m\acute{a}x}$: Capacidad máxima de adsorción (mg/g)

K_L : Constante de Langmuir relacionada con la afinidad del adsorbato por el adsorbente (L/mg).

En la Figura 23 y Figura 24 se presenta la gráfica q_e vs C_e del modelo de Langmuir para la enmienda mineral 1 y la enmienda mineral 2 respectivamente.

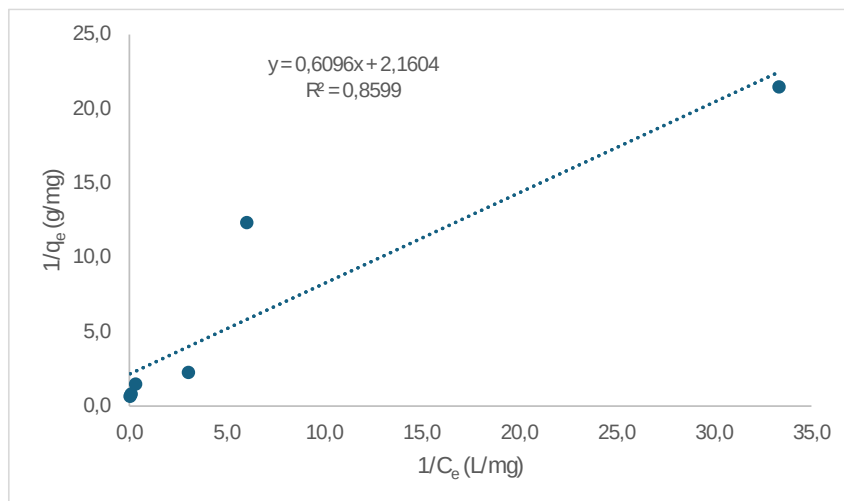


Figura 23. Isotherma de adsorción de plomo empleando enmienda mineral 1, modelo Langmuir

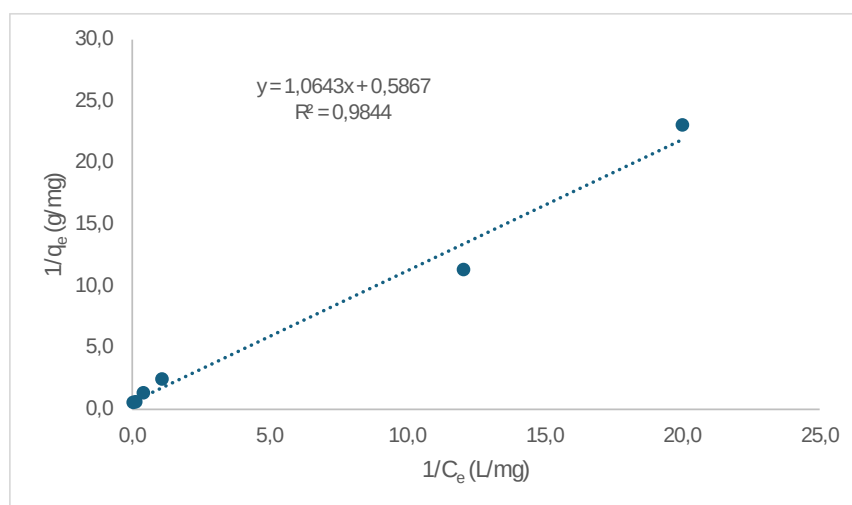


Figura 24. Isotherma de adsorción de plomo empleando enmienda mineral 2, modelo Langmuir

A partir de estas gráficas se obtuvieron los valores de la pendiente, m ($\frac{1}{q_{m\acute{a}x} * K_L}$), del intercepto, b ($\frac{1}{q_{m\acute{a}x}}$) y los parámetros $q_{m\acute{a}x}$ y K_L presentados en la Tabla 8.

Tabla 8. Resumen de parámetros de isoterma de Langmuir

Enmienda mineral	Ecuación de la recta	$m (1/q_{m\acute{a}x} * K_L)$	$b (1/q_{m\acute{a}x})$	$q_{m\acute{a}x} (1/b)$	$K_L (m/b)$	R^2
1	$y = 0,6096x + 2,1604$	0,61	2,16	0,46	0,28	0,86
2	$y = 1,0643x + 0,5867$	1,06	0,59	1,70	1,81	0,98

7.13.1.2 Isoterma de Freundlich

Este modelo representa el proceso de adsorción no ideal de formación de multicapas en superficies heterogéneas. En este caso se considera que los sitios de adsorción son ocupados por enlaces fuertes y que la fuerza del enlace decrece al incrementar la ocupación de sitios de adsorción (Herrejón *et al.*, 2008; Elzinga *et al.*, 1999; Padmesh *et al.*, 2006).

La ecuación linealizada de Langmuir se presenta en la Ecuación 10:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad \text{Ecuación 10}$$

Donde:

q_e : Equilibrio alcanzado del adsorbato en el adsorbente (mg/g)

K_F : Constante de capacidad (mg/g)

n : Intensidad de la adsorción

C_e : concentración de adsorción en equilibrio del adsorbato en solución (mg/L)

En la Figura 25 y Figura 26 se presenta la gráfica q_e vs C_e del modelo de Freundlich para la enmienda mineral 1 y la enmienda mineral 2 respectivamente.

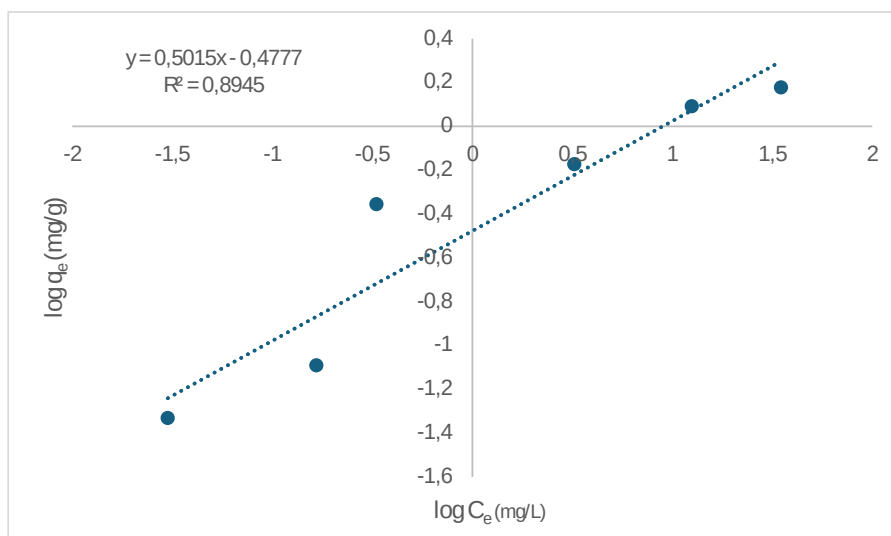


Figura 25. Isoterma de adsorción de plomo empleando enmienda mineral 1, modelo Freundlich

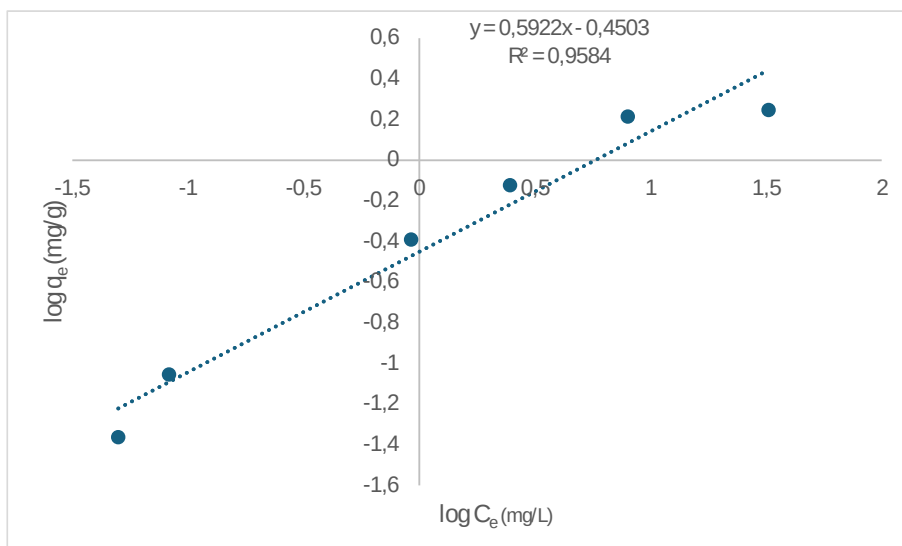


Figura 26. Isotherma de adsorción de plomo empleando enmienda mineral 2, modelo Freundlich

A partir de estas gráficas se obtuvieron los valores de la pendiente, m ($1/n$), del intercepto, b ($\log K_F$) y los parámetros K_F y n presentados en la Tabla 9.

Tabla 9. Resumen de parámetros de isoterma de Freundlich

Enmienda mineral	Ecuación de la recta	m ($1/n$)	b ($\log K_F$)	K_F ($1/b$)	n ($1/m$)	R^2
1	$y = 0,5015x - 0,4777$	0,50	0,48	3,00	1,99	0,90
2	$y = 0,5922x - 0,4503$	0,59	0,45	2,82	1,69	0,96

Analizando el coeficiente de correlación (R^2), se tiene que el de la enmienda mineral 2 hay un buen ajuste a la isoterma de Langmuir (0,98), lo cual indica que hay tendencia a la adsorción en monocapas en sitios homogéneos. Mientras, la enmienda mineral 1 tiene mejor ajuste con el modelo de Freundlich con un R^2 de 0,90 apunta a que el material presenta una superficie más heterogénea, por lo que hay predominancia de la adsorción en multicapas (Arguello, 2023).

La enmienda mineral 2 muestra un $q_{m\acute{a}x}$ mayor que el de la enmienda mineral 1, lo cual sugiere que la primera tiene mayor capacidad para inmovilizar el plomo presente en la solución y esto se asocia a la mayor cantidad de zeolitas identificadas en el análisis de DRX (Herrejón *et al.*, 2008). Por su parte, la constante de Langmuir relacionada con la afinidad del adsorbato por el adsorbente (K_L) indica que hay mayor afinidad por los cationes de plomo en la enmienda mineral 2 con respecto a la 1.

Estos resultados son característicos de mecanismos de adsorción física o fisisorción en el caso de la enmienda mineral 1 y de intercambio iónico en el caso de la enmienda mineral

2, en donde hay mayor contenido de zeolitas (Belviso, 2020). Este mecanismo implica una interacción más fuerte entre el plomo y los sitios de adsorción, favoreciendo su inmovilización (Rodríguez, 2022).

Con respecto a la intensidad de la adsorción expresado con el n , debido a que en ambas enmiendas este es superior a 1, se confirma que la adsorción es favorable, es decir, que es un mecanismo de inmovilización de plomo que presentan ambos materiales (Arguello, 2023). La sutil diferencia entre el valor de n de la enmienda mineral 2 con respecto a la 1, sugiere una menor heterogeneidad en los sitios de adsorción, lo que podría estar relacionado con una estructura más uniforme, como la presencia de zeolitas (Belviso, 2020; Rodríguez, 2022). A su vez, los valores de K_F dan indicios de que tanto la enmienda mineral 1 como la 2, tienen capacidad de adsorber cationes de plomo (Rodríguez, 2022).

7.13.2 Prueba de intercambio iónico

El intercambio iónico es un intercambio de iones entre dos electrolitos o entre una disolución de electrolitos y un complejo (Wang *et al.*, 2010), las zeolitas identificadas en las enmiendas 1 y 2 tienen en su estructura química calcio, magnesio y potasio que pueden ser desplazados por cationes de plomo quedando estos retenidos en su estructura y reduciendo su liberación al medio.

Para identificar si el mecanismo de inmovilización de plomo era el intercambio iónico se sometieron 0,5 gramos de enmienda a agitación en una solución de 50 mg/L de plomo, luego se cuantificó por absorción atómica la concentración de plomo remanente. El sólido, se sometió a agitación en solución de NaCl al 10% con el fin de regenerar las enmiendas dejando en solución los cationes de plomo intercambiándolos por los iones de cloro (Rodríguez, 2022). En la Figura 27 se presentan los resultados de la cuantificación de plomo en el sobrenadante que quedó de la solución de plomo luego del proceso de intercambio iónico y regeneración con NaCl 10%.

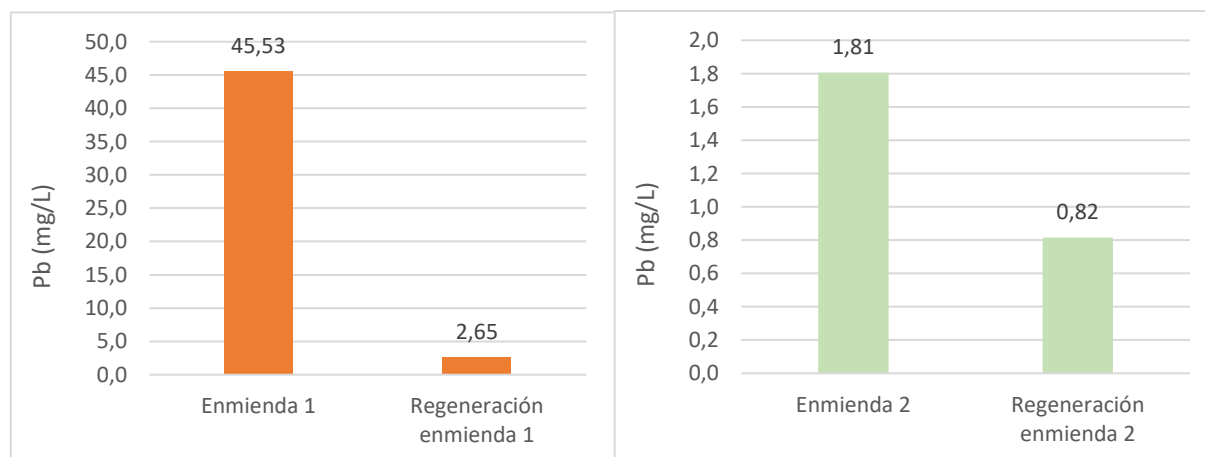


Figura 27. Cuantificación de plomo en enmiendas minerales luego de prueba de intercambio iónico

De acuerdo con los resultados obtenidos, cuando se somete la enmienda 1 a la solución de Pb, la concentración baja de 50 mg/L a 45 mg/L, es decir, hay una reducción del 10% lo

que significa que este material tiene poca capacidad para intercambiar iones de Pb de la solución con los iones intercambiables de la enmienda. En contraste, bajo las mismas condiciones, la enmienda 2 retiene en su estructura los cationes de plomo evidenciados en que la concentración final fue de 1,8 mg/L, es decir, hubo una retención de 96,4% lo cual permite confirmar que las zeolitas de esta enmienda funcionan para la reducción de la movilidad del plomo y no así la enmienda 1 que solo tiene 2,83% de estos minerales.

Ahora, en el proceso de regeneración de las enmiendas, se observa que la concentración de plomo en el caso de la 1 es a penas de 2,7 mg/L lo cual es debido a que no hubo suficiente retención de cationes de plomo, por lo tanto, al agregarse la solución de NaCl había pocos iones intercambiables. En el caso de la regeneración de la enmienda 2, se observa que la concentración de plomo es ligeramente menor a la inicial, lo cual puede deberse a que los cationes plomo han sufrido adsorción quedando atrapado en la estructura porosa de las zeolitas, en consecuencia, se limita su liberación al medio salino (Hong *et al.*, 2019; Belviso, 2020).

En términos ambientales, este hecho puede ser indicador de que si bien el tratamiento con la enmienda mineral 2 es menos efectivo para la inmovilización de plomo en el relave que la enmienda mineral 1 (51,6% vs 97,8%), existe una interacción más fuerte entre los cationes de plomo y la estructura de la enmienda 2, lo que permite que este elemento no se libere nuevamente al ambiente si existe algún cambio en las condiciones del medio.

7.14 Resultados del ensayo de toxicidad aguda

En el laboratorio de bioensayos de la escuela EIDENAR de la Universidad del Valle, se llevó a cabo la prueba de toxicidad con *Daphnia pulex* en el lixiviado proveniente del ensayo de columnas del relave sin tratamiento y cuando se emplearon las mezclas con las enmiendas minerales 1 y 2. La Tabla 10 resume los resultados de la toxicidad de plomo en medio acuoso.

Tabla 10. Resultados de bioensayos con muestras de lixiviado de columnas

Muestra	% Muertes o inmovilización (24 horas)	% Muertes o inmovilización (48 horas)
Lixiviado de Relave	20	35
Lixiviado de T1: relave + enmienda mineral 1	11,7	18,3
Lixiviado de T2: relave + enmienda mineral 2	18,3	26,7

De acuerdo con el criterio de ecotoxicidad expresado en la resolución 0062 de 2007 de IDEAM, ninguno de los lixiviados se puede considerar ecotóxico para especies acuáticas. Sin embargo, las condiciones del lixiviado del relave sin tratamiento presentan mayor

mortandad de especies de *Daphnia*, lo cual denota que existe riesgo de contaminación por la liberación de plomo al ambiente.

La razón por la cual a pesar de que el lixiviado del relave tiene una concentración de plomo de 1,8 mg/L y no hay ecotoxicidad acuática, obedece a factores como la biodisponibilidad de este elemento ya que se ha identificado que en suelos donde se han practicado actividades mineras el mayor porcentaje de los metales se encuentran no biodisponibles (60-90%), debido a la asociación de los metales con la fracción mineralógica del suelo (Smith *et al.*, 2012). De manera que, en el lixiviado, la probabilidad de que haya movilidad e interacción de plomo con organismos vivos es reducida (Martinez y Marrugo, 2021).

Sin embargo, no se descarta la posibilidad de que exista un efecto a largo plazo ya que el plomo tiene efectos de bioacumulación los cuáles pueden reflejarse en trastornos en el desarrollo de los organismos vivos que han estado expuestos a él en periodos de tiempo prolongados (Peluso y Carriquiribord, 2021).

Para ello se podría implementar pruebas de toxicidad crónica entre las cuales están las pruebas con algas como la *Pseudokirchneriella subcapitata* para medir efectos en el crecimiento debido a la acumulación de metales, o *Daphnia Magna* para medir variables como la reproducción, crecimiento y mortalidad cuando hay exposición prolongada a metales tóxicos (OCDE, 2012).

8 Conclusiones

Los resultados obtenidos de esta investigación enfocada en la reducción de la movilidad de plomo de un relave, destacan que el tratamiento con la enmienda mineral 1 al 10% fue el más efectivo, logrando reducir la concentración de plomo en los lixiviados hasta 0,04 mg/L, equivalente a 97,8%. Aunque la enmienda mineral 2, también presentó resultados positivos al incrementar su proporción, mostró mayor variabilidad en sus efectos, indicando menor efectividad (51,6%). Al comparar estadísticamente los resultados de la aplicación de la enmienda 1 y la 2 en sus diferentes proporciones, se encontró que no hay diferencias significativas entre los niveles de tratamiento, pero sí entre tratamientos.

La caracterización del relave reveló información muy importante sobre su composición mineralógica y asociación de sus efectos con sus propiedades. Los relaves analizados contenían principalmente cuarzo (70%) y pirita (16%), además de minerales traza como galena (PbS) en un 0,27%, y fases mineralógicas de plomo con posibilidad de lixiviar. Adicionalmente, la caracterización por difracción de rayos X (DRX) confirmó la presencia de compuestos como la plumbojarosita, cuya disolución contribuye a la movilidad del plomo en condiciones ácidas y oxidantes.

Por otro lado, la enmienda mineral 1 se distinguió por su composición que incluye 27% de carbonatos, 12% de yeso y 2% de zeolitas, mientras que la enmienda mineral 2 contiene un 18% de zeolitas, que significa una proporción mayor de minerales que favorecen el intercambio iónico. Además, se destaca el pH altamente alcalino de la enmienda 1. Estas características confieren a ambas enmiendas propiedades específicas para inmovilizar plomo mediante diferentes mecanismos.

Los resultados de la prueba de lixiviación característica de toxicidad (TCLP) también evidenciaron cambios significativos tras los tratamientos. Antes del tratamiento, el relave presentó una concentración de plomo en el lixiviado de 107 mg/L, superando en un 2200% el límite permitido de 5 mg/L según el Decreto 1076 de 2015. Después de aplicar las enmiendas, se observó una disminución sustancial en la lixiviación de plomo, llegando a alrededor de 61 mg/L.

Los parámetros fisicoquímicos evaluados durante el estudio reflejaron el impacto positivo de las enmiendas. El pH inicial del relave (5,35), que favorecía la movilidad de plomo, aumentó significativamente con la adición de las enmiendas, especialmente con la enmienda mineral 1, alcanzando valores de hasta 8,19 unidades en las muestras sólidas. Este incremento promovió la formación de compuestos menos solubles de plomo, como la cerusita. En cuanto a la conductividad, se observó un aumento inicial con las enmiendas debido al aporte de iones. Además, el potencial de óxido-reducción (ORP), evidenció las condiciones oxidantes que confirman junto al pH la formación de especies de plomo con menos movilidad como los carbonatos.

En términos de los mecanismos de inmovilización, se identificaron varias contribuciones importantes. El intercambio iónico fue predominante en la enmienda mineral 2, que retuvo hasta el 96,4% de los cationes de plomo en su estructura. Por otro lado, la enmienda mineral

1 favoreció la formación de compuestos insolubles como carbonatos de plomo (cerusita) gracias a su alta alcalinidad. Ambos tratamientos demostraron capacidades de adsorción, aunque la enmienda 2 mostró un mejor ajuste al modelo de Langmuir, sugiriendo que predominó la adsorción en monocapas homogéneas. Mientras que la enmienda 1 se ajustó mejor al modelo de Freundlich, indicando adsorción en multicapas debido a la heterogeneidad de su superficie.

9 Recomendaciones

Con estos resultados, se sugiere la implementación de estudios a mayor escala, como proyectos piloto, que permitan validar la efectividad de los tratamientos en condiciones reales de campo. Además, es relevante realizar pruebas de toxicidad crónica y bioacumulación en organismos acuáticos y en flora, para evaluar posibles impactos a largo plazo. Otra línea prometedora sería la evaluación de combinaciones entre las enmiendas actuales y otras alternativas como biocarbones, residuos industriales, vermicompost y otras enmiendas minerales, con el objetivo de potenciar los mecanismos de inmovilización y mejorar la eficiencia del tratamiento.

Se recomienda realizar estudios de cinética de inmovilización del plomo para comprobar el tiempo requerido para alcanzar la estabilidad en los tratamientos cuando se emplean las enmiendas minerales. Por otro lado, debido a que se logró reducir la movilidad de plomo, pero no llegar a reducir la toxicidad a niveles por debajo de lo establecido normativamente en el Decreto 1076 de 2015, se recomienda estudiar alternativas que permitan lograr este propósito, lo cual puede incluir la evaluación de otro tipo de enmiendas o de otras dosis. Finalmente, sería interesante evaluar el efecto del uso de enmiendas minerales como las presentadas, en la inmovilización de otros elementos metálicos tóxicos, que provienen de relaves mineros, como lo es el mercurio, el cadmio, el arsénico, entre otros.

10 Referencias bibliográficas

- Abd Aziz, A., Lee, B. T., Han, H. J., & Kim, K. W. (2018). Assessment of the stabilization of heavy metal contaminants in soils using chemical leaching and an earthworm bioassay. *Environmental geochemistry and health*, 41, 447-460.
- Acemoglu, D., García-Jimeno, C., y Robinson, J. A. (2012). Finding Eldorado: Slavery and long-run development in Colombia. *Journal of Comparative Economics*, 40(4), 534-564.
- Agencia de Protección Ambiental (EPA) (1992). Method 1311 Toxicity characteristics leaching procedure. USA Norm
- Aguilar-Carrillo, J., Villalobos, M., Pi-Puig, T., Escobar-Quiroz, I. N., & Romero, F. M. (2018). Synergistic arsenic (V) and lead (II) retention on synthetic jarosite. I. Simultaneous structural incorporation behaviour and mechanism. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 20(2), 354-369.
- Alam, M., Hussain, Z., Khan, A., Khan, M.A., Rab, A., Asif, M., Shah, M.A., Muhammad, A., (2020). The effects of organic amendments on heavy metals bioavailability in mine impacted soil and associated human health risk. *Sci. Hortic.* 262, 109067. <https://doi.org/10.1016/j.scienta.2019.109067>.
- Alloway, B.J. (1995) Heavy Metals in Soils. Blackie Academic and Professional, Chapman and Hall, London, 368 p. <https://doi.org/10.1007/978-94-011-1344-1>
- Alvarenga, P., Rodrigues, D., Mourinha, C., Palma, P., De Varennes, A., Cruz, N., ... & Rodrigues, S. (2019). Use of wastes from the pulp and paper industry for the remediation of soils degraded by mining activities: Chemical, biochemical and ecotoxicological effects. *Science of the total environment*, 686, 1152-1163.
- An, J., Jeong, B., & Nam, K. (2019). Evaluation of the effectiveness of in situ stabilization in the field aged arsenic-contaminated soil: Chemical extractability and biological response. *Journal of hazardous materials*, 367, 137-143.
- Angelova, V., Ivanova, R., Delibaltova, V., y Ivanov, K. (2004). Bio-accumulation and distribution of heavy metals in fibre crops (flax, cotton and hemp). *Industrial crops and products*, 19(3), 197-205.
- Arguello Rodríguez, D. D. (2023). *Determinación de las isothermas y cinéticas de adsorción de metales pesados (Zn, Cr, Pb, Ni, Cu) sobre adsorbentes de zeolita y piroclasto volcánico para el tratamiento de aguas residuales de lavadoras automotrices del cantón Ambato* (Bachelor's thesis, Universidad Técnica de Ambato. Facultad de Ciencia e Ingeniería en Alimentos y Biotecnología. Carrera de Ingeniería Bioquímica).
- ASTM. (2021). Standard Test Method for Column Percolation Extraction of Mine Rock by the Meteoric Water Mobility Procedure. *ASTM Int.*

Bade, R., Oh, S., & Shin, W. S. (2012). Assessment of metal bioavailability in smelter-contaminated soil before and after lime amendment. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 80, 299-307.

Bagur- González MG, Estepa-Molina C, Martín Peinado F, MoralesRuano S (2011) Toxicity assessment using *Lactuca sativa* L. bioassay of the metal(loid)s As, Cu, Mn, Pb and Zn in solublein-water saturated soil extracts from an abandoned mining site. *J Soil Sediments* 11:281–289

Barakat, M.A. (2011). New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian Journal of Chemistry*, 4(4), 361–377.

Basolo, F., Johnson, R., y Busch, R. H. (1980). *Química compuestos de coordinación*. Reverté.

Belashchenko, D. K. (2023). The relationship between electrical conductivity and electromigration in liquid metals. *Dynamics*, 3(3), 405-424.

Belviso, C. (2020). Zeolite for potential toxic metal uptake from contaminated soil: A brief review. *Processes*, 8(7), 820.

Bertoni Jara, J. A. (2018). Pruebas de lixiviación en columnas de mineral oxidado Doña Elba, Compañía Minera las Cenizas, Taltal.

Bolan, N., Kunhikrishnan, A., Thangarajan, R., Kumpiene, J., Park, J., Makino, T., ... & Scheckel, K. (2014). Remediation of heavy metal (loid) s contaminated soils—to mobilize or to immobilize?. *Journal of hazardous materials*, 266, 141-166.

Burakov, A.E., Galunin, E.V., Burakova, I.V., Kucherovala, A.E., Agarwal, S., Tkachev, A.G., Gupta, V.K. (2018). Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: A review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 148, 702–712.

Cabrera, M. F. (2018). Lixiviación de plomo, cadmio y vanadio para la determinación del coeficiente de transferencia de masa con fines de conservación en la Laguna de Limoncocha, Sucumbíos.

Cao, P.L., Qiu, K.Y., Zou, X.Y., Lian, M.M., Liu, P.S., Niu, L.Y., Yu, L.G., Li, X.H., Zhang, Z. J. (2020). Mercapto propyltrimethoxysilane- and ferrous sulfate-modified nano-silica for immobilization of lead and cadmium as well as arsenic in heavy metal contaminated soil. *Environ. Pollut.* 266 (Part 3), 115152. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115152>.

Carmona, L. G., Whiting, K., Valero, A., & Valero, A. (2015). Colombian mineral resources: An analysis from a Thermodynamic Second Law perspective. *Resources Policy*, 45, 23-28.

Castebianco, J. A. 2018. Técnicas de remediación de metales pesados con potencial aplicación en el cultivo de cacao. *La Granja: Revista de Ciencias de la Vida*. Vol. 27(1):21-35. <http://doi.org/10.17163/lgr.n27.2018.02>.

Chapman, E. E. V., & Campbell, L. M. (2024). Evaluation of a customized reactive nanoscale-zero-valent iron and zeolite thin capping blend for enhancing natural recovery of wetlands impacted by contaminated legacy gold mine tailings.

Chen, H., Tang, L., Hu, Y., Geng, Y., Meng, L., Li, W., y Huo, Z. (2022). Investigating the pathways of enhanced Pb immobilization by chlorine-loaded biochar. *Journal of Cleaner Production*, 344, 131097.

Chen, H., Teng, Y., Lu, S., Wang, Y., y Wang, J. (2015). Contamination features and health risk of soil heavy metals in China. *Science of the total environment*, 512, 143-153.

Chen, R., Han, L., Liu, Z., Zhao, Y., Li, R., Xia, L., y Fan, Y. (2022). Assessment of Soil-Heavy Metal Pollution and the Health Risks in a Mining Area from Southern Shaanxi Province, China. *Toxics*, 10(7), 385.

Chen, T., Wen, X. C., Zhang, L. J., Tu, S. C., Zhang, J. H., Sun, R. N., & Yan, B. (2022). The geochemical and mineralogical controls on the release characteristics of potentially toxic elements from lead/zinc (Pb/Zn) mine tailings. *Environmental Pollution*, 315, 120328.

Chen, X.X., Liu, Y.M., Zhao, Q.Y., Cao, W.Q., Chen, X.P., Zou, C.Q. (2020). Health risk assessment associated with heavy metal accumulation in wheat after long-term phosphorus fertilizer application. *Environ. Pollut.* 262, 114348. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114348>.

Clever, H. L., & Johnston, F. J. (1980). The solubility of some sparingly soluble lead salts: an evaluation of the solubility in water and aqueous electrolyte solution. NIST. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 9(3), 751-784.

Cobb GP, Sands K, Waters M, Wixson BG, Dorward-King E (2000) Accumulation of heavy metal by vegetables grown in mine wastes. *Environ Toxicol Chem* 19:600–607

Congreso de la Republica de Colombia (2013). Ley 1658 de 2013. “Por medio de la cual se establecen disposiciones para la comercialización y el uso de mercurio en las diferentes actividades industriales del país, se fijan requisitos e incentivos para su reducción y eliminación y se dictan otras disposiciones”. Bogotá. Organización mundial de la salud (2022). Intoxicación por plomo y salud.

Cortés, A. C. (2009). La importancia de las zeolitas. *Cuadernos del Tomás*, (1), 211-227.

Cui, R., Kwak, J. I., & An, Y. J. (2018). Comparative study of the sensitivity of *Daphnia galeata* and *Daphnia magna* to heavy metals. *Ecotoxicology and environmental safety*, 162, 63-70.

Curi, A., Granda, W. J., Lima, H. M., & Sousa, W. T. (2006). Las zeolitas y su aplicación en la descontaminación de efluentes mineros. *Información tecnológica*, 17(6), 111-118.

Darma, A., Ibrahim, S., Sani, A., Zandi, P., & Yang, J. (2022). Appraisal of lead (Pb) contamination and potential exposure risk associated with agricultural soils and some cultivated plants in gold mines. *Environmental Systems Research*, 11(1), 14.

- De Laune, R.D. y Reddy, K.R. (2005) REDOX POTENTIAL. Editor(s): Daniel Hillel. Encyclopedia of Soils in the Environment. Elsevier. Pages 366-371. ISBN 9780123485304
- Derakhshan Nejad, Z., Jung, M. C., y Kim, K. H. (2018). Remediation of soils contaminated with heavy metals with an emphasis on immobilization technology. *Environmental geochemistry and health*, 40(3), 927-953.
- Dolega, P., Degreif, S., Buchert, M., y Schöler, D. (2016). Outlining environmental challenges in the non-fuel mining sector. *Strateg. Dialogue Sustain. Raw Mater. Eur.*, 1-11.
- Douglas, B. E., y Alexander, J. J. (1987). *Conceptos de química inorgánica*. Editorial Reverté.
- Du, Y., Tian, Z., Zhao, Y., Wang, X., Ma, Z., & Yu, C. (2024). Exploring the accumulation capacity of dominant plants based on soil heavy metals forms and assessing heavy metals contamination characteristics near gold tailings ponds. *Journal of Environmental Management*, 351, 119838.
- Elzinga, E. J., Grinsven, J. M. y Swarties, F. A. (1999). General purpose Freundlich isotherms for cadmium, cooper and zinc in soils. *European Journal of Soil Science* 50:139-149.
- Environmental European Agency (EEA) (2014). Overview of contaminants affecting soil and groundwater in Europe. <http://www.eea.europa.eu/data-andmaps/figures/overview-of-contaminants-affecting-soil-andgroundwater-in-europe>.
- Escoto M, Fernández J, Martín F (2007) Determination of phytotoxicity of soluble elements in soils, based on a bioassay with lettuce (*Lactuca sativa* L.). *Sci Total Environ* 378:63–66
- Etchegoyen, M. A., Marino, D. J. G., & Capparelli, A. L. (2020). Tópicos de química y fisicoquímica ambiental: Agua, atmósfera y suelo, transferencia entre compartimientos y transformaciones.
- Franco, R.L.I (2020). Propuesta de aplicación de la ecoeficiencia en el proceso metalúrgico para el beneficio de oro en Colombia. Universidad Santiago de Cali.
- Garcia, M.J. (2002). Materiales zeolíticos: síntesis, propiedades y aplicaciones, Informe Interno, Dep. de Química Inorgánica, Universidad de Alicante, España.
- Generalic, Eni. "Constantes del producto de solubilidad." *EniG. Tabla periódica de los elementos*. KTF-Split, 18 Jan. 2024. Web. 16 Nov. 2024. <https://www.periodni.com/es/constantes_del_producto_de_solubilidad.html>.
- Godelitsas, A., Astilleros, J. M., Hallam, K., Harissopoulos, S., & Putnis, A. (2003). Interaction of calcium carbonates with lead in aqueous solutions. *Environmental science & technology*, 37(15), 3351-3360.
- González, V., Simón, M., García, I., Sánchez, J. A., & Del Moral, F. (2013). Effectiveness of amendments to restore metal-arsenic-polluted soil functions using *Lactuca sativa* L. bioassays. *Journal of Soils and Sediments*, 13, 1213-1222.

Güiza, L. (2013). La pequeña minería en Colombia: una actividad no tan pequeña. *Dyna*, 80(181), 109-117.

Guzmán, M. R., y Prieto, G. A. (2012). Estudio ambiental sobre el riesgo ecológico que representa el plomo presente en el suelo. *Revista Escuela de Administración de Negocios*, (72), 66-75.

Herrejón Figueroa, M. L., Limón Rodríguez, B., & Martínez Miranda, V. (2008). Cinética e isotermas de adsorción de Pb (II) en el suelo de Monterrey. *Ingenierías*, 11(41), 24-31.

Hettiarachchi, G. M., y Pierzynski, G. M. (2002). In situ stabilization of soil lead using phosphorus and manganese oxide: influence of plant growth. *Journal of Environmental Quality*, 31(2), 564-572.

Hong, M., Yu, L., Wang, Y., Zhang, J., Chen, Z., Dong, L., ... & Li, R. (2019). Heavy metal adsorption with zeolites: The role of hierarchical pore architecture. *Chemical Engineering Journal*, 359, 363-372.

Huanca, P. K., Corrales, L. T., Paredes, B., Almirón, J. J., & Gonzales, D. P. (2019). Estudio de la modificación hidrotermal de un mineral Ignimbrítico para obtener zeolita sintética de alta capacidad de intercambio catiónico. *Revista Boliviana de Química*, 36(4), 173-180.

Huang, Q., Wang, W., Lai, W., Liang, B., Xiao, B., Gu, J., ... & Yuan, W. (2024). Preparation of Zeolite A from Ion-Adsorbing Rare Earth Tailings for Selective Adsorption of Pb²⁺: An Innovative Approach to Waste Valorization. *Molecules*, 29(21), 5065.

Hull, D. (1987). Materiales compuestos. Colombia: Editorial Reverte.

Jadaa, W., y Mohammed, H. (2023). Heavy Metals--Definition, Natural and Anthropogenic Sources of Releasing into Ecosystems, Toxicity, and Removal Methods--An Overview Study. *Journal of Ecological Engineering*, 24(6).

Jiang, H.H., Cai, L.M., Wen, H.H., Hu, G.C., Chen, L.G., Luo, J. (2020). An integrated approach to quantifying ecological and human health risks from different sources of soil heavy metals. *Sci. Total Environ.* 701, 134466. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.134466>.

Kalbe, U., Berger, W., Eckardt, J., & Simon, F. G. (2008). Evaluation of leaching and extraction procedures for soil and waste. *Waste Management*, 28(6), 1027-1038.

Kamyab, H., Khan, SA, Yadav, S., Malav, LC (2019). Contaminación por metales pesados peligrosos de las verduras y la cadena alimentaria: papel de los enfoques de remediación sostenible: una revisión. *Reinar. Res.* 179 (Parte A), 108792.<https://doi.org/10.1016/j.envres.2019.108792>

Kastury, F., Tang, W., Herde, C., Noerpel, M. R., Scheckel, K. G., & Juhasz, A. L. (2021). Plumbojarosite formation in contaminated soil to mitigate childhood exposure to lead, arsenic and antimony. *Journal of hazardous materials*, 418, 126312.

- Kiventerä, J., Sreenivasan, H., Cheeseman, C., Kinnunen, P., & Illikainen, M. (2018). Immobilization of sulfates and heavy metals in gold mine tailings by sodium silicate and hydrated lime. *Journal of environmental chemical engineering*, 6(5), 6530-6536.
- Klein, C., & Dutrow, B. (2007). *Manual of mineral science*. John Wiley & Sons.
- Klein, C., y Cornelius Jr, S. (2018). *Manual de mineralogía. Volumen 2*. Editorial Reverté.
- Kravchenko, E., Yan, W. H., Privizentseva, D., Minkina, T., Sushkova, S., Kazeev, K., ... & Wong, M. H. (2024). Hydrochar as an adsorbent for heavy metals in soil: A meta-analysis. *Sustainable Materials and Technologies*, e01057.
- Kumar, S., Prasad, S., Yadav, KK, Shrivastava, M., Gupta, N., Nagar, S., Bach, QV, Kyowe, H. A., Awotoye, O. O., Oyekunle, J. A. O., & Olusola, J. A. (2024). Index of Heavy Metal Pollution and Health Risk Assessment with Respect to Artisanal Gold Mining Operations in Ibodi-Ijesa, Southwest Nigeria. *Journal of Trace Elements and Minerals*, 100160.
- Liang, X., Xu, Y., Xu, Y., Wang, P., Wang, L., Sun, Y., ... y Huang, R. (2016). Two-year stability of immobilization effect of sepiolite on Cd contaminants in paddy soil. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(13), 12922-12931.
- Lin, Z., 1997, Mobilization and retention of heavy metals in mill-tailings from Garpenberg sulfide mines, Sweden: *Science of the Total Environment*, 198, 13-31.
- Liu, J., Zhao, J., Wang, Y., Zhao, Y., & Wu, K. (2024). Speciation distribution and leaching behavior of heavy metals in coal gasification fine ash: Influence of particle size, carbon content and mineral composition. *Science of The Total Environment*, 947, 174498.
- Liu, S., Sun, Q., Xu, N., Wang, Y., Li, Y., Li, J., ... & Duan, X. (2025). Recent advances in the treatment of heavy/precious metal pollution, resource recovery and reutilization: Progress and perspective. *Coordination Chemistry Reviews*, 523, 216268.
- Loh, N., Loh, HP., Wang, L.K., Wang, MH.S. (2016). Health Effects and Control of Toxic Lead in the Environment. In: Wang, L., Wang, MH., Hung, YT., Shammas, N. (eds) *Natural Resources and Control Processes. Handbook of Environmental Engineering*, vol 17. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-319-26800-2_5
- Londoño, J., Mojica, J., Duarte, P., Abueta, F., Ramírez, F., Pantoja, G., Ruíz, V., Pérez, V., González, O., Franco, L. y Marentes, Y. (2019). Guía metodológica para el mejoramiento productivo del beneficio de oro sin el uso de mercurio. Santa Rosa (Sur de Bolívar). Servicio Geológico Colombiano. <https://doi.org/10.32685/9789585231795>.
- Londoño, J., Mojica, J., Duarte, P., Abueta, F., Ramírez, F., Pantoja, G., Ruíz, V., Pérez, V., González, O., Franco, L. y Marentes, Y. (2020). Guía metodológica para el mejoramiento productivo del beneficio de oro sin el uso de mercurio. Sur de Bolívar. Servicio Geológico Colombiano. <https://doi.org/10.32685/9789585313125>.

Ma, T., Luo, H., Sun, J., Dang, Z., & Lu, G. (2024). The effect of heavy precipitation on the leaching of heavy metals from tropical coastal legacy tailings. *Waste Management*, 186, 1-10.

Mai, X., Tang, J., Tang, J., Zhu, X., Yang, Z., Liu, X., ... & Tang, L. (2024). Research progress on the environmental risk assessment and remediation technologies of heavy metal pollution in agricultural soil. *Journal of Environmental Sciences*.

Martínez, D. E. M., y Marrugo, J. (2021). Efecto de la adición de enmiendas en la inmovilización de metales pesados en suelos mineros del sur de Bolívar, Colombia. *Ciencia y Tecnología Agropecuaria*, 22(2).

Martínez. J., Reinaldo. M. (2018) Contaminación y remediación de suelos en Colombia: aplicación a la minería de oro. Descripción: 1a edición / Bogotá: Universidad EAN, 2018. 112 páginas

Méndez, J. P., Ramírez, C. A. G., Gutiérrez, A. D. R., y García, F. P. (2009). Contaminación y fitotoxicidad en plantas por metales pesados provenientes de suelos y agua. *Tropical and subtropical Agroecosystems*, 10(1), 29-44

Menéndez, J., y Muñoz, S. (2021). Contaminación del agua y suelo por los relaves mineros. *Paideia XXI*, 11(1), 141-154.

Mignardi, S., Corami, A., y Ferrini, V. (2012). Evaluation of the effectiveness of phosphate treatment for the remediation of mine waste soils contaminated with Cd, Cu, Pb, and Zn. *Chemosphere*, 86(4), 354-360.

Minambiente (2005). Decreto 4741 de 2005. Concentraciones máximas de contaminantes para la prueba TCLP. Tabla 3 del Anexo III

Moreno Tovar, R., Téllez Hernández, J., & Monroy Fernández, M. G. (2012). Influencia de los minerales de los jales en la bioaccesibilidad de arsénico, plomo, zinc y cadmio en el distrito minero Zimapán, México. *Revista internacional de contaminación ambiental*, 28(3), 203-218.

Mu, J., Hu, Z.Y., Huang, L.J., Xie, Z.J., Holm, P.E. (2019). Preparation of a silicon-iron amendment from acid-extracted copper tailings for remediating multi-metalcontaminated soils. *Environ. Pollut.* 257, 113565. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.11356502>

Musiige, D., Mundike, J., & Makondo, C. (2024). Evaluation of potentially toxic metals in tailings from Busia gold mine fields of eastern Uganda. *Journal of Cleaner Production*, 469, 143222.

Niu, C., Dong, M., y Niu, Y. (2023). Lead toxicity and potential therapeutic effect of plant-derived polyphenols. *Phytomedicine*, 154789.

O'Neill, J. D. y Telmer, K. (2017). Métodos y herramientas: determinación del uso de mercurio en el sector de la minería de oro artesanal y en pequeña escala (MAPE). Ginebra, Suiza: PNUMA. ISBN 978-1-7752254-0-9.

OECD (2012). *Guidelines for the Testing of Chemicals, Section 211: Daphnia magna Reproduction Test*. Organisation for Economic Co-operation and Development, Paris.

Okrusch, M., & Frimmel, H. E. (2020). *Mineralogy: An introduction to minerals, rocks, and mineral deposits*. Springer Nature.

Omoriege, A. I., Ouahbi, T., Basri, H. F., Ong, D. E. L., Muda, K., Ojuri, O. O., ... & Ammami, M. T. (2024). Heavy metal immobilisation with microbial-induced carbonate precipitation: a review. *Geotechnical Research*, 11(4), 188-212.

Organización Mundial de la Salud (OMS) (2024). Intoxicación por plomo. En línea.
<https://www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/lead-poisoning-and-health>

Organización Panamericana de la Salud (OPS)(2024). Plomo. En línea.
<https://www.paho.org/es/temas/plomo#:~:text=El%20plomo%20es%20un%20metal,%2C%20del%20aparato%20digestivo%2C%20renales.>

Padmesh T., Vijayaraghavan, K., Sekaran, G., Velan, M. (2006). Application of two and three parameter isotherm models: Biosorption of acid red 88 onto *Azolla microphylla*. *Bioremediation Journal* 10 (1-2):37-44.

Pantoja, F. & Pantoja, S. (2016). Problemas y desafíos de la minería de oro artesanal y en pequeña escala en Colombia. En: *Revista de la Facultad de Ciencias Económica: Investigación y Reflexión*. rev.fac.cienc.econ, XXIV (2),
<http://dx.doi.org/10.18359/rfce.2217>

Pardini, G., Vil, A., Gisperte, M., Pelach, M. A., y Mutjé, P. (2008). Uso experimental de un lodo de la industria papelera para atenuar la movilidad de metales pesados en suelos. In *Congreso Iberoamericano sobre Ingeniería de residuos*.

Peluso, M. L., & Carriquiriborde, P. (2021). Bioensayos de toxicidad. *Libros de Cátedra*.

Perdomo, J., & Furlong, K. (2022). Producing mining territories: The centrality of artisanal and small-scale gold mining in Colombia from colonization to the present. *Geoforum*, 137, 22-31.

PNUMA (2006) Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente. Acuerdos Ambientales y Producción más Limpia. Preguntas y respuestas. Francia. ISBN: 978-92-807-2780-7

Pretell Avalos de Huamanquispe, R. E., y Tafur Izquierdo, V. I. (2019). Revisión sistemática de la literatura: minería y contaminación de aguas por metales pesados.

Rehman, K., Fatima, F., Waheed, I., Akash, M.S.H., (2018). Prevalence of exposure of heavy metals and their impact on health consequences. *J. Cell. Biochem*. 119, 157–184.
<https://doi.org/10.1002/jcb.26234>.

Rodriguez, V. M. (2022). Kinetics and Adsorption Mechanisms of Lead (II) Using Gis-NaP Zeolite Obtained from Brick Waste. *Revista Politécnica*, 50(2), 63-70.

Rojas Reyes, N. R., Echeverry Vargas, L., & Sierra Pérez, S. (2018). Termo-cinética de la lixiviación de plomo a partir de baterías recicladas. *Ingeniería y desarrollo*, 36(1), 155-171.

Rubiano, M. J., Vélez, M. A., y Rueda, X. (2020). *Minería de oro artesanal y de pequeña escala* (Doctoral dissertation, Facultad de Administración, Universidad de los Andes).

Sahuquillo, A., Rigol, A., y Rauret, G. (2003). Overview of the use of leaching/extraction tests for risk assessment of trace metals in contaminated soils and sediments. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 22(3), 152-159.

Salazar, P. A., Robert, J. C., y Ibáñez, C. A. (2008). Pasivación de Galena (PbS) en medio ácido en presencia de Fe (III). *Macla: revista de la Sociedad Española de Mineralogía*, (9), 23-23.

Samreen, T., Humaira, Shah H.U., Ullah, S., Javid, M., (2017). Zinc effect on growth rate, chlorophyll, protein and mineral contents of hydroponically grown mungbeans plant (*Vigna radiata*). *Arab. J. Chem.* 10, S1802–S1807. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.07.005>.

Sarker, A., Al Masud, M. A., Deepo, D. M., Das, K., Nandi, R., Ansary, M. W. R., Islam, T. (2023). Biological and green remediation of heavy metal contaminated water and soils: A state-of-the-art review. *Chemosphere*, 138861.

Sarker, A., Kim, J.E., Islam, A.R.M.T., Bilal, M., Rakib, M.R.J., Nandi, R., Rahman, M.M., Islam, T., (2022). Heavy metals contamination and associated health risks in food webs—a review focuses on food safety and environmental sustainability in Bangladesh. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 29, 3230–3245. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-17153-7>.

Sass, N. (2000). Humane endpoints and acute toxicity testing. *ILAR journal*, 41(2), 114-123.

Schock, M. R., Scheckel, K. G., DeSantis, M., & Gerke, T. L. (2005). Mode of occurrence, treatment, and monitoring significance of tetravalent lead. *Proc. 2005 AWWA WQTC, Quebec City, Quebec*, 1-15.

Senila, M., & Cadar, O. (2024). Modification of natural zeolites and their applications for heavy metal removal from polluted environments: Challenges, recent advances, and perspectives. *Heliyon*.

Servicio Nacional de Minería de Chile, (2022). Depósitos de relaves. Preguntas frecuentes. En línea: <https://www.sernageomin.cl/preguntas-frecuentes-sobre-relaves/#:~:text=El%20relave%20es%20un%20s%C3%B3lido,algo%20menos%20de%201%25>).

Shi, Y., Li, Z., Liang, M., Hu, H., Chen, S., Duan, L., ... & Cai, J. (2024). Experimental study on the stabilization and anti-seepage treatment of lead and zinc elements in heavy metal tailings pond using cement slurry containing heavy metal stabilizing agent. *Construction and Building Materials*, 425, 135964.

Shi, Y., Li, Z., Liang, M., Hu, H., Chen, S., Duan, L., ... & Cai, J. (2024). Experimental study on the stabilization and anti-seepage treatment of lead and zinc elements in heavy metal tailings pond using cement slurry containing heavy metal stabilizing agent. *Construction and Building Materials*, 425, 135964.

Shichalin, O. O., Papynov, E. K., Ivanov, N. P., Balanov, M. I., Dran'kov, A. N., Shkuratov, A. L., ... & Ivanets, A. I. (2024). Study of adsorption and immobilization of Cs⁺, Sr²⁺, Co²⁺, Pb²⁺, La³⁺ ions on Na-Faujasite zeolite transformed in solid state matrices. *Separation and Purification Technology*, 332, 125662.

Shu, X., Zhang, D., Zhang, Q., Ai, T., Zhang, X., & Liu, J. (2024). Impact of Acid Rain on Release Characteristics of Heavy Metals in Low-Sulfur Tailings with Strong Acid Neutralization Capacity: A Case Study from Northern Guangxi, China. *Processes*, 12(11), 2492.

Silva, R. L., y Gutiérrez, H. B. (2010). Remediación de un suelo de la cuenca alta del río Bogotá contaminado con los metales pesados cadmio y cromo. *Revista UDCA Actualidad y Divulgación Científica*, 13(2), 61-70.

Sowers, T. D., Bone, S. E., Noerpel, M. R., Blackmon, M. D., Karna, R. R., Scheckel, K. G., ... & Bradham, K. D. (2021). Plumbojarosite remediation of soil affects lead speciation and elemental interactions in soil and in mice tissues. *Environmental science & technology*, 55(23), 15950-15960.

Tan, J., Wang, X., Zhang, M., Meng, D., Hu, Y., Li, Y., ... y Xia, L. (2023). Chlorella sorokiniana FK-montmorillonite interaction enhanced remediation of heavy metals in tailings. *Science of The Total Environment*, 876, 163208.

Tufail, M. K., Ifrahim, M., Rashid, M., Haq, I. U., Asghar, R., Uthappa, U. T., ... & Kurkuri, M. (2024). Chemistry of zeolites and zeolite based composite membranes as a cutting-edge candidate for removal of organic dyes & heavy metal ions: Progress and future directions. *Separation and Purification Technology*, 128739.

US EPA (United States Environmental Protection Agency) (1996) Ecological effects test 16 guidelines, OPPTS 850.4200. Seed germination/root elongation toxicity test

Vaňková, Z., Vítková, M., Trakal, L., Seyedsadr, S., Miller, O. A., Addo, K. V. N., y Komárek, M. (2021). Soil moisture influences performance of selected stabilizing amendments in soil remediation. *Geoderma*, 402, 115307.

Vidal Durango, J. V., Marrugo Negrete, J. L., Jaramillo Colorado, B., y Perez Castro, L. M. (2010). Remediación de suelos contaminados con mercurio utilizando guarumo (Cecropia peltata). *Ingeniería y desarrollo*, (27), 113-129.

Volke, S. T., Velasco T. J., y De la Rosa, P. D. (2005). Suelos contaminados por metales y metaloides, muestreo y alternativas para su remediación. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. Instituto Nacional de Ecología. México D.F

- Wan, Q., Rao, F., Song, S., Morales-Estrella, R., Xie, X., & Tong, X. (2018). Chemical forms of lead immobilization in alkali-activated binders based on mine tailings. *Cement and concrete composites*, 92, 198-204.
- Wang, P., Sun, Z., Hu, Y., y Cheng, H. (2019). Leaching of heavy metals from abandoned mine tailings brought by precipitation and the associated environmental impact. *Science of the Total Environment*, 695, 133893.
- Wang, S., & Peng, Y. (2010). Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chemical engineering journal*, 156(1), 11-24.
- Xu, D. M., Fu, R. B., Wang, J. X., Shi, Y. X., y Guo, X. P. (2021). Chemical stabilization remediation for heavy metals in contaminated soils on the latest decade: Available stabilizing materials and associated evaluation methods-A critical review. *Journal of Cleaner Production*, 321, 128730.
- Xu, L., Tang, L., Shi, Z., Yang, J., Shi, K., Zhang, H., & Yuan, Y. (2024). Ions release stages of Cu-Pb-Zn mine tailings waste: A column leaching simulation. *Ore and Energy Resource Geology*, 100056.
- Xu, Q., Ye, B., Mou, X., Ye, J., Liu, W., Luo, Y., & Shi, J. (2019). Lead was mobilized in acid silty clay loam paddy soil with potassium dihydrogen phosphate (KDP) amendment. *Environmental Pollution*, 255, 113179.
- Yang, H., Zhang, G., Fu, P., Li, Z., y Ma, W. (2020). The evaluation of in-site remediation feasibility of Cd-contaminated soils with the addition of typical silicate wastes. *Environmental Pollution*, 265, 114865.
- Yao, A., Ju, L., Ling, X., Liu, C., Wei, X., Qiu, H., ... y Wang, S. (2019). Simultaneous attenuation of phytoaccumulation of Cd and As in soil treated with inorganic and organic amendments. *Environmental Pollution*, 250, 464-474.
- Yao, Y., Tong, L., Zhao, R., Wang, Q., Qiu, J., Wang, F., ... y Li, S. (2023). Leaching of heavy metal (loid) s from historical Pb–Zn mining tailing in abandoned tailing deposit: Up-flow column and batch tests. *Journal of Environmental Management*, 325, 116572.
- Yasutaka, T., Naka, A., Sakanakura, H., Kurosawa, A., Inui, T., Takeo, M., ... & Ogawa, S. (2017). Reproducibility of up-flow column percolation tests for contaminated soils. *PLoS One*, 12(6), e0178979.
- Yin, D.X., Wang, X., Chen, C., Peng, B., Tan, C.Y., Li, H.L. (2016). Varying effect of biochar on Cd, Pb and as mobility in a multi-metal contaminated paddy soil. *Chemosphere* 152, 196–206. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.01.044>.
- Yuan, S., Zhang, J., y Tan, Z. (2022). Adsorption effect and the removal mechanism of silicate composite biochar particles on cadmium in soil. *Chemosphere*, 303, 134970.
- Yuan, X., Xiong, T., Wang, H., Wu, Z., Jiang, L., Zeng, G., y Li, Y. (2018). Immobilization of heavy metals in two contaminated soils using a modified magnesium silicate stabilizer. *Environmental Science and Pollution Research*, 25, 32562-32571.

Zeolita Bentonita (2024). Zeolita natural como sanitario médico. ZeoBent Handels GmbH. En línea. <https://www.zeolita-bentonita.es/es/zeolita.html>

Zhai, W., Dai, Y., Zhao, W., Yuan, H., Qiu, D., Chen, J., ... & Xu, J. (2020). Simultaneous immobilization of the cadmium, lead and arsenic in paddy soils amended with titanium gypsum. *Environmental Pollution*, 258, 113790.

Zhang, H.Y., Yuan, X.Z., Xiong, T., Wang, H., Jiang, L.B., (2020). Bioremediation of cocontaminated soil with heavy metals and pesticides: influence factors, mechanisms and evaluation methods. *Chem. Eng. J.* 398, 125657. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125657>

Zhao, H., Zhang, J., Wu, F., Huang, X., Liu, F., Wang, L., ... y Ji, P. (2022). A 3-year field study on lead immobilisation in paddy soil by a novel active silicate amendment. *Environmental Pollution*, 292, 118325.

Zhou, J., Liu, Z., Li, Z., Xie, R., Jiang, X., Cheng, J., Chen, T., Yang, X. (2024). Heavy metals release in lead-zinc tailings: Effects of weathering and acid rain. *Journal of Hazardous Materials*, 136645, 0304-3894.

Zhu, Y., Nong, P., Zhu, Z., Pan, S., Liu, H., Deng, H., ... & Zhang, L. (2023). Dissolution and solubility of Pb-substituted calcite, Ca-substituted cerussite and their mixtures at 25° C. *Chemical Geology*, 635, 121614.

Zijun, Z., Effeney, G., Millar, G. J., & Stephen, M. (2021). Synthesis and cation exchange capacity of zeolite W from ultra-fine natural zeolite waste. *Environmental Technology & Innovation*, 23, 101595.

Zúñiga, F. B. (1999). *Introducción al estudio de la contaminación del suelo por metales pesados* (Vol. 1). Uady.

11 ANEXOS

ANEXO 1: Resultados de cuantificación de minerales por Difracción de Rayos X en enmiendas minerales 1 y 2

Tabla 11. Análisis de DRX de enmienda mineral 1

Nombre de fase	Fórmula química	Cuantificación (%)
Caolinita	Al ₂ Si ₂ O ₅ (O H) ₄	7
Laumontita	Ca ₂ Al ₄ Si ₈ O ₂₄ (H ₂ O) ₄	2
Chamosite	Mg _{1.78} Mn _{0.08} Fe _{2.72} Al _{2.44} Si _{2.88} O ₁₀ (O H) ₈	7
Yeso	Ca S O ₄ · 2 H ₂ O	14
Calcita	Ca (C O ₃)	27
Albita	Na _{0.98} Ca _{0.02} Al _{1.02} Si _{2.98} O ₈	20
Augita	Na _{0.05} Ca _{0.84} Mg _{0.70} Ti _{0.07} Mn _{0.01} Fe _{0.26} Al _{0.31} Si _{1.77} O ₆	17
Alunita	(K _{0.805} Na _{0.132} (H ₂ O) _{0.063}) Al ₃ (S O ₄) ₂ (O H) ₆	6

Límite de Detección del método: 1%

Tabla 12. Análisis de DRX de enmienda mineral 2

Nombre de fase	Fórmula química	Cuantificación (%)
Caolinita	Al ₂ Si ₂ O ₅ (O H) ₄	8
Laumontita	Ca ₂ Al ₄ Si ₈ O ₂₄ (H ₂ O) ₄	18
Chamosite	Mg _{1.78} Mn _{0.08} Fe _{2.72} Al _{2.44} Si _{2.88} O ₁₀ (O H) ₈	17
Talco	Mg ₃ Si ₄ O ₁₂ H ₂	1
Vermiculita	Na _{0.930} Mg _{2.810} Fe _{0.065} Al _{1.185} Si _{2.895} O ₁₀ (O H) ₂ (H ₂ O) ₃	0,5
Albita	Na _{0.98} Ca _{0.02} Al _{1.02} Si _{2.98} O ₈	30
Augita	Na _{0.05} Ca _{0.84} Mg _{0.70} Ti _{0.07} Mn _{0.01} Fe _{0.26} Al _{0.31} Si _{1.77} O ₆	23
Alunita	(K _{0.805} Na _{0.132} (H ₂ O) _{0.063}) Al ₃ (S O ₄) ₂ (O H) ₆	3

Límite de Detección del método: 1%

ANEXO 2: Análisis estadístico de resultados de cuantificación de plomo en lixiviados de columnas de lixiviación

Análisis de Normalidad

La evaluación de la normalidad de los datos se realizó mediante la prueba de Shapiro- Wilk y un análisis visual a través de gráficos QQ-Plot (Figura 28). La prueba de Shapiro-Wilk arrojó valores de p-valor superiores al nivel de significancia $\alpha = 0,05$ para todos los grupos, por lo tanto:

- No se rechaza la hipótesis nula (H_0): los datos provienen de una distribución normal.
- Los valores del estadístico W y sus respectivos p-valores respaldan la ausencia de desviaciones significativas respecto a la normalidad.

Adicionalmente, los gráficos QQ-Plot confirman los resultados estadísticos obtenidos. Al comparar los cuantiles muestrales con los cuantiles teóricos de una distribución normal, se observa que los puntos en los gráficos QQ-Plot se alinean de forma adecuada sobre la línea de referencia diagonal. Además, las ligeras desviaciones en los extremos para algunos grupos, no representan un patrón sistemático que indique problemas importantes de normalidad.

El análisis combinado de los resultados de Shapiro-Wilk y los gráficos QQ-Plot permite concluir que los datos de todos los grupos evaluados (Blanco, T1 en sus niveles 1%, 5%, y 10%, y T2 en sus niveles 1%, 5%, y 10%) siguen una distribución normal.

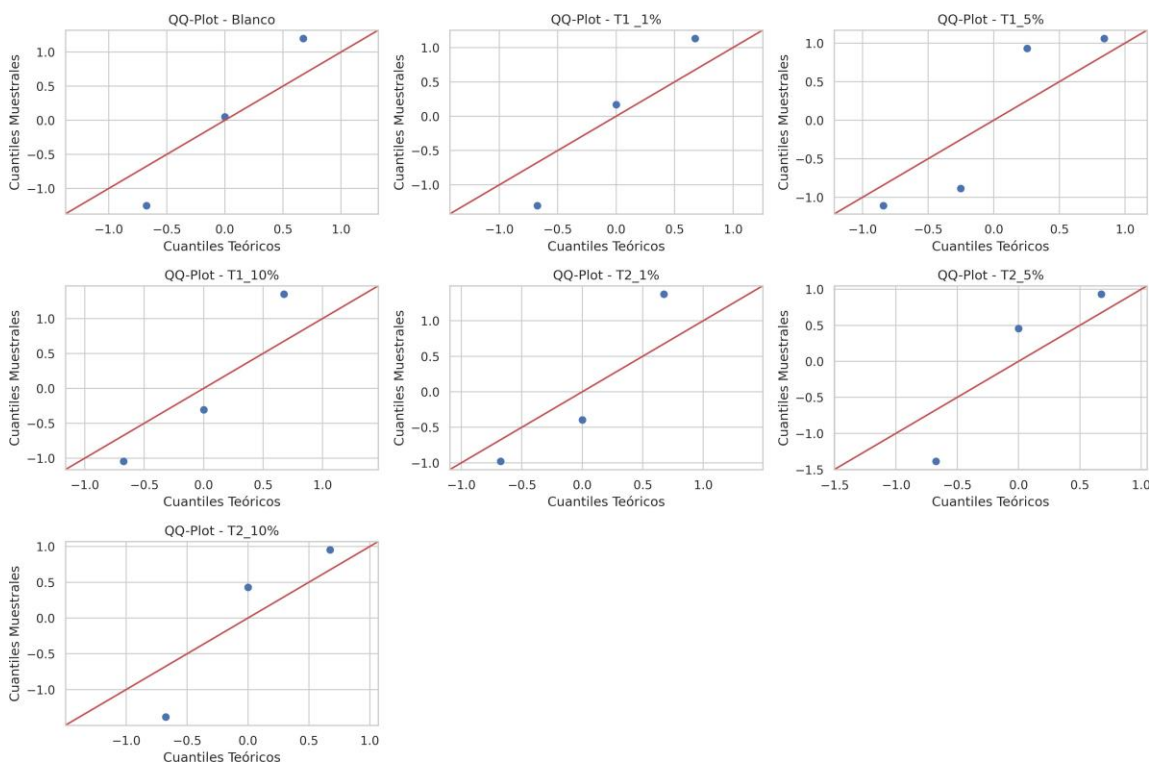


Figura 28. Gráficos QQ-Plot de las concentraciones de plomo por tratamiento.

Análisis de homogeneidad de varianzas

Para comprobar la homogeneidad de varianzas se realizó la prueba de Levene. Los resultados obtenidos señalan que el valor estadístico de Levene es de 0,993 y el p-valor es de 0,465, por lo tanto, no se rechaza la hipótesis nula y, en consecuencia, las varianzas son homogéneas.

Por lo tanto, se cumple el supuesto de normalidad, y de homogeneidad de varianzas, lo cual valida la aplicación de pruebas estadísticas paramétricas como la ANOVA de una vía y comparaciones múltiples mediante la prueba de Tukey HSD para evaluar diferencias entre los grupos.

Resultado de ANOVA de una vía

La prueba ANOVA de una vía se realizó con el objetivo de evaluar si existen diferencias significativas entre las medias de concentración de plomo en los distintos grupos de tratamiento. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 13.

Tabla 13. Resultados de la prueba ANOVA de una vía.

Fuente de variación	Suma de Cuadrados	Grados de Libertad	Estadístico F	p-valor
C (Descripción)	7,896	6	73,1474	$2,98 \times 10^{-10}$
Residual	0,269	15	-	-

Los resultados muestran que la suma de cuadrados entre grupos es 7,89 con 6 grados de libertad, mientras que la suma de cuadrados del residuo es 0,269 con 15 grados de libertad. El valor del estadístico F es 73,15, lo cual refleja una relación fuerte entre los grupos evaluados y la variabilidad observada en las concentraciones de plomo.

El p-valor obtenido ($2,98 \times 10^{-10}$) es pequeño y se encuentra muy por debajo del nivel de significancia convencional ($\alpha = 0,05$). Esto proporciona evidencia estadística suficiente para rechazar la hipótesis nula (H_0), la cual establece que las medias de concentración de plomo en los diferentes grupos son iguales.

Por ende, se tiene que al menos una de las medias de concentración de plomo difiere significativamente de las demás. Esto indica que los tratamientos aplicados tienen efectos diferenciados sobre las concentraciones de plomo.

Dado que la prueba ANOVA únicamente señala la existencia de diferencias significativas entre los grupos, es necesario realizar un análisis posterior utilizando la prueba de Tukey HSD, para identificar que pares de grupos presentan diferencias significativas entre sí.

De este análisis se obtiene que la prueba ANOVA valida que los tratamientos no tienen el mismo efecto, destacando la necesidad de un análisis adicional para determinar específicamente las comparaciones entre grupos que son estadísticamente significativas.⁸

Resultado de la prueba de Tukey

La prueba de Tukey HSD se realizó con el fin de identificar qué pares de grupos presentan diferencias significativas en las medias de concentración de plomo. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 14 y se visualizan en los intervalos de confianza presentados en la Figura 14.

Tabla 14. Resultados de la prueba Tukey HSD para comparación de medias.

Grupo 1	Grupo 2	Diferencia de Medias	p-valor	Límite Inferior	Límite Superior	Rechazo H_0
Blanco	T1 1%	-1,61	0,00	-1,98	-1,24	Sí
Blanco	T1 10%	-1,81	0,00	-2,18	-1,44	Sí
Blanco	T1 5%	-1,71	0,00	-2,06	-1,37	Sí
Blanco	T2 1%	-0,77	0,00	-1,14	-0,40	Sí
Blanco	T2 10%	-0,96	0,00	-1,33	-0,59	Sí
Blanco	T2 5%	-0,91	0,00	-1,28	-0,54	Sí
T1 1%	T1 10%	-0,20	0,55	-0,57	0,17	No
T1 1%	T1 5%	-0,10	0,95	-0,45	0,25	No
T1 1%	T2 1%	0,84	0,00	0,47	1,21	Sí
T1 10%	T2 1%	1,04	0,00	0,67	1,41	Sí
T1 10%	T2 10%	0,85	0,00	0,48	1,22	Sí

ANEXO 3: Análisis estadístico de resultados de cuantificación de plomo en lixiviados de TCLP

Análisis de Normalidad

La prueba de normalidad se realizó con la metodología de Shapiro Wilk la cual arrojó valores de p-valor superiores al nivel de significancia $\alpha = 0,05$ para todos los grupos, por lo tanto:

- No se rechaza la hipótesis nula (H_0): los datos provienen de una distribución normal.
- Los valores del estadístico W y sus respectivos p-valores respaldan la ausencia de desviaciones significativas respecto a la normalidad (Tabla 15).

Tabla 15. Resultados de la prueba Shapiro Wilk

DESCRIPTION	p-valor	Es normal
-------------	---------	-----------

Blanco	0,675	Sí
T1_1%	0,303	Sí
T1_10%	0,196	Sí
T1_5%	0,991	Sí
T2_1%	0,792	Sí
T2_10%	0,489	Sí
T2_5%	0,827	Sí

Análisis de homogeneidad de varianzas

El análisis de varianza indicó que uno de los grupos de datos analizados no tiene homogeneidad de varianzas (Tabla 16).

Tabla 16. Resultados de la prueba Levene

Categoría	Estadístico	p-valor	Varianzas	Homogéneas
0	Blanco	4,19	0,05	Sí
1	T1_1%	4,45	0,05	No
2	T1_5%	2,07	0,17	Sí
3	T1_10%	3,12	0,09	Sí
4	T2_1%	3,06	0,10	Sí
5	T2_5%	2,03	0,17	Sí
6	T2_10%	1,79	0,20	Sí

Por ende, fue necesario aplicar WELCH ANOVA. Los resultados se presentan en la Tabla 17

Tabla 17. Resultados de la prueba WELCH ANOVA.

Fuente de variación	Suma de Cuadrados	Grados de Libertad	Estadístico F	p-valor
C (Descripción)	4271,52	6	41,536	$1,65 \times 10^{-8}$
Residual	257,09	15	-	-

El valor p indica que hay diferencias estadísticamente significativas entre las medias de al menos dos grupos.

Luego, se aplica la prueba de Games Howell para identificar en dónde se encuentran esas diferencias. Las hipótesis que se tienen en este caso son: H_0 : Las medias de los dos grupos son iguales, H_1 : Las medias de dos grupos son diferentes.

A	B	mean (A)	mean (B)	diff	se	T	df	p v al	hedg es		Hipótesis
Bla nco	T1 _1%	1.061. 538,0	7.340. 582,0	3.274. 802,0	2.156. 226,0	1.518. 765,0	208.9 15,0	0, 0	9.920. 535,0	Rech azada	Medias diferente s
Bla nco	T1_ 10%	1.061. 538,0	8.429. 673,0	218.5 71,0	2.605. 111,0	8.390. 082,0	3.584. 952,0	0, 0	5.480. 379,0	Rech azada	Medias diferente s
Bla nco	T1_ 5%	1.061. 538,0	6.149. 701,0	4.465. 682,0	3.253. 854,0	1.372. 428,0	4.981. 873,0	0, 0	8.418. 865,0	Rech azada	Medias diferente s
Bla nco	T2_ 1%	1.061. 538,0	8.471. 103,0	214.4 28,0	2.555. 608,0	8.390. 488,0	3.465. 604,0	0, 0	5.480. 644,0	Rech azada	Medias diferente s
Bla nco	T2_ 10%	1.061. 538,0	6.534. 317,0	4.081. 067,0	3.910. 397,0	1.043. 645,0	3.435. 967,0	0, 0	6.817. 062,0	Rech azada	Medias diferente s
Bla nco	T2_ 5%	1.061. 538,0	8.388. 648,0	2.226. 735,0	3.962. 732,0	5.619. 192,0	3.398. 335,0	0, 0	3.670. 441,0	Rech azada	Medias diferente s
T1 _1%	T1_ 10%	7.340. 582,0	8.429. 673,0	- 108.9 09,0	1.529. 744,0	- 711.9 44,0	2.180. 825,0	0, 1	- 46.50 4,0	Acept ada	Medias iguales
T1 _1%	T1_ 5%	7.340. 582,0	6.149. 701,0	119.0 88,0	247.8 12,0	480.5 58,0	310.0 28,0	0, 1	2.623. 052,0	Acept ada	Medias iguales
T1 _1%	T2_ 1%	7.340. 582,0	8.471. 103,0	- 113.0 52,0	144.3 83,0	- 783.0 02,0	2.204. 004,0	0, 1	- 511.4 55,0	Acept ada	Medias iguales
T1 _1%	T2_ 10%	7.340. 582,0	6.534. 317,0	806.2 65,0	3.293. 131,0	2.448. 323,0	2.037. 755,0	0, 4	1.599. 238,0	Acept ada	Medias iguales
T1 _1%	T2_ 5%	7.340. 582,0	8.388. 648,0	- 104.8 07,0	3.355. 109,0	- 312.3 79,0	203.6 36,0	0, 3	- 204.0 45,0	Acept ada	Medias iguales
T1_ 10%	T1_ 5%	8.429. 673,0	6.149. 701,0	2.279. 972,0	2.877. 216,0	7.924. 229,0	46.73 1,0	0, 0	4.631. 946,0	Rech azada	Medias diferente s
T1_ 10%	T2_ 1%	8.429. 673,0	8.471. 103,0	-0,4	2.054. 736,0	-0,2	3.985. 407,0	1, 0	-0,1	Acept ada	Medias iguales
T1_ 10%	T2_ 10%	8.429. 673,0	6.534. 317,0	1.895. 357,0	3.603. 056,0	5.260. 415,0	2.798. 838,0	0, 1	3.436. 089,0	Acept ada	Medias iguales
T1_ 10%	T2_ 5%	8.429. 673,0	8.388. 648,0	0,4	3.659. 788,0	0,1	277.1 66,0	1, 0	0,1	Acept ada	Medias iguales

T1_	T2_	6.149.	8.471.	-	2.832.	-	4.556.	0,	-	Rech	Medias
5%	1%	701,0	103,0	23.21	473,0	819.5	693,0	0	475.8	azada	diferente
				4,0		67,0			76,0		s
