

Anexo A: Métodos de Análisis

En esta sección se presenta un resumen de la metodología empleada para las pruebas predictivas realizadas con el propósito de caracterizar el potencial de drenaje ácido de roca (DAR) del material estéril de TG-1. El trabajo ha sido dividido en dos componentes principales: las pruebas estáticas y las pruebas cinéticas. A menos que se indique lo contrario, todas las pruebas y análisis fueron efectuados en los laboratorios ALS Chemex de Vancouver Norte, Columbia Británica, Canadá.

Las pruebas estáticas incluyeron procedimientos especializados para definir los principales minerales con potencial de generación de ácido y de neutralización de las diferentes muestras de roca. El balance ácido base (BAB) comprende una serie de pruebas estáticas que permiten predecir el drenaje ácido y es efectuado típicamente como parte del programa de manejo de residuos mineros. Las pruebas BAB identifican operacionalmente las características globales de las muestras y proporcionan información preliminar sobre a) si una muestra tiene potencial de generación de ácido (PGA) y b) los cambios potenciales en la geoquímica, tanto de la muestra como del agua de contacto. La abundancia de elementos en fase sólida puede determinarse empleando espectrometría de fluorescencia de rayos X (XRF) y espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS) en muestras digeridas con ácido. Como las pruebas BAB y las de elementos en fase sólida son efectuadas sólo en un momento en el tiempo, proporcionan una “vista instantánea” o “fotográfica” del estado de una muestra, lo que en sí tiene un uso limitado en la predicción de la química del drenaje. Se pueden lograr predicciones más confiables a partir de la combinación de los resultados de las pruebas estáticas, las pruebas cinéticas y el monitoreo in situ.

A diferencia de las pruebas estáticas, las pruebas cinéticas comprenden la ejecución de pruebas repetitivas de muestras durante largos períodos de tiempo. Esto implica el monitoreo de las aguas de drenaje procedentes de las celdas y/o columnas de laboratorio y de pilas de pruebas en campo de mayor escala. A partir de las pruebas cinéticas se pueden evaluar las velocidades de reacción de los minerales primarios y los controles de la precipitación de los minerales secundarios en la química del lixiviado. Estos resultados pueden ser utilizados para evaluar el desarrollo futuro de la geoquímica de las muestras. Dichas velocidades pueden ser aplicadas para extrapolar las futuras tendencias geoquímicas, incluyendo los tiempos de agotamiento del mineral. En combinación con la información hidrológica e hidrogeológica, permiten predecir las concentraciones de contaminantes que se podrían esperar en las aguas de contacto.

A.1 Selección de Muestras

Las muestras de las pruebas estáticas fueron seleccionadas de manera tal de garantizar que fueran representativas del material estéril en general que se espera extraer del tajo abierto. Se recolectaron muestras de mineral oxidado y sulfurado de los testigos de perforación disponibles obtenidos in situ y de pulpas de los ensayos, las que fueron seleccionadas de secciones transversales geológicas (1000 a 1805 W) del área interceptada, para garantizar que provinieran de dentro de los límites finales del tajo. Se eligieron muestras que proporcionen una representación espacial de las unidades de material estéril que generalmente reflejaban el volumen relativo de material a ser extraído de cada sección transversal sobre la base de la información disponible. Se recolectaron muestras adicionales de tres calicatas en el terreno, representativas del material cubierta cuaternario.

A.2 Mineralogía

Los exámenes mineralógicos comprendieron el uso de microscopía óptica, difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (MEB).

A.2.1 Petrografía

Se enviaron fragmentos representativos de cada muestra de celda húmeda a Harris Exploration Services Ltd. (Harris; Vancouver Norte, Columbia Británica), las mismas que fueron preparadas como secciones delgadas pulidas, utilizándose un lubricante no acuoso para evitar la disolución de cualquier mineral soluble en agua que pudiera encontrarse en las muestras. Harris efectuó la microscopía utilizando tanto luz transmitida como reflejada. Leslie Research and Consulting llevó a cabo exámenes petrográficos ópticos adicionales en tres muestras de celda húmeda, a fin de evaluar el tipo y la distribución de los minerales carbonatados presentes en dichas muestras.

A.2.2 DRX y MEB

Se envió un fragmento pequeño de cada muestra de celda húmeda, junto con las secciones delgadas preparadas (descritas anteriormente), al Dr. Mati Raudsepp de la Facultad de Geología de la Universidad de Columbia Británica (UBC), para el análisis cuantitativo de fases utilizando la Difracción de Rayos X DRX (Método de Rietveld) y la Microscopía Electrónica de Barrido (MEB). A continuación se presentan los métodos racionales y experimentales empleados.

A.2.2.1 Antecedentes del Método de Rietveld

El conocimiento de la abundancia relativa de los minerales constituyentes de una muestra de roca es una parte importante de la caracterización global del material estéril potencialmente reactivo. Tradicionalmente, se ha efectuado un análisis modal en una de tres formas: (a) conteo puntual en secciones delgadas de roca utilizando un microscopio óptico, un microscopio electrónico de barrido o una microsonda

electrónica (métodos visuales), (b) mediciones convencionales por difracción de rayos X de polvo utilizando intensidades pico integradas y algún esquema de calibración externa o interna, y (c) cálculos de balance de masa que convierten los análisis químicos de roca entera en abundancia mineral.

En la UBC se han desarrollado técnicas para un análisis rápido, económico y preciso de la abundancia de minerales de una amplia variedad de rocas y materiales utilizando los datos de la difracción de rayos X de polvos. En un estudio recientemente publicado, se evaluó el método de Rietveld para medir el contenido de wollastonita en un depósito de skarn (Raudsepp *et al.*, 1999). La delineación de las zonas de wollastonita de alta pureza fue esencial para evaluar el potencial del depósito. El programa de exploración produjo muestras grandes y heterogéneas de skarn (intervalos de dos metros de testigos de perforación diamantina y muestras de trincheras en bruto), que requerían un chancado global y una mezcla minuciosa antes del análisis. Los estimados visuales han demostrado ser confiables para estas muestras desagregadas, debido a la naturaleza acicular de la wollastonita y la sedimentación preferencial de otros granos minerales aparte de la wollastonita durante la preparación de los montajes de muestras de polvo. Por lo tanto, el estudio se centró en las técnicas de difracción de rayos X de polvos y de análisis químico de muestras enteras de roca. Este trabajo resalta el éxito en la determinación de la abundancia de minerales en skarn natural y sintético utilizando el método de Rietveld con los datos de la difracción de rayos X de polvos. Los resultados ofrecen buenas perspectivas para otras aplicaciones petrológicas que requieren de un análisis modal de las muestras de roca y mineral, y para programas de exploración de desarrollo de minas y de remediación de material estéril.

A.2.2.2 Elección de la Técnica de Difracción de Rayos X de Polvos para el Análisis Modal

Las mediciones convencionales y por difracción de rayos X de polvos de las intensidades integradas de picos utilizando las curvas de calibración y los estándares internos, son tediosas debido a la dificultad de obtener y preparar estándares con grados de cristalinidad, composición y microabsorción similares a los de los desconocidos. Además, los patrones de difracción de rayos X de rocas pueden ser extraordinariamente complejos, con cientos y hasta miles de picos que se superponen, lo cual hace difícil, si no imposible, encontrar algún pico adecuado para la medición de las intensidades integradas. Una revisión extensa de los méritos de cada uno de los métodos antes mencionados es proporcionada por Hill *et al.* (1993).

Para superar la mayoría de los problemas con los métodos tradicionales de rayos X, utilizamos el método de Rietveld, un enfoque de perfil completo del análisis cuantitativo de fases. Este método genera un patrón de difracción calculado, que es luego comparado con los datos observados; los parámetros estructurales de cada mineral (coordenadas atómicas, ubicación espacial, parámetros de desplazamiento),

junto con diversos parámetros experimentales que afectan al patrón, son refinados mediante procedimientos de mínimos cuadrados para minimizar la diferencia entre los patrones de difracción completos observados y los calculados. A partir de las ocupaciones refinadas en cada posición atómica de la estructura, en cada una de ellas se pueden derivar parámetros precisos del orden de los elementos y (en principio) la composición global del material. Originalmente desarrollado para el refinamiento de estructuras relativamente simples investigadas con los datos de la difracción neutrónica (Rietveld 1967, 1969), el método fue posteriormente aplicado con los datos de la difracción de rayos X a los refinamientos de estructuras cristalinas de minerales formadores de rocas simples a complejos y equivalentes sintéticos (*e.g.*, Young *et al.*, 1977, Hill 1984, Baerlocher & Schicker 1987, Raudsepp *et al.*, 1990, Bish 1993). Un resumen detallado de las aplicaciones del método de Rietveld a estructuras cristalinas se puede encontrar en Post & Bish (1989).

De particular importancia para efectuar el análisis modal de las rocas, es que el método de refinamiento de Rietveld puede ser usado para caracterizar más de una fase en forma simultánea y más importante aun, que las masas relativas de todas las fases que contribuyen al patrón de difracción pueden ser derivadas del refinamiento utilizando la relación (Hill & Howard 1987):

$$W_r = S_r (ZMV)_r / \sum_t S_t (ZMV)_t$$

Donde W_r es la fracción de peso relativa de la fase r en una mezcla de t fases, S es el factor de escala derivado del refinamiento de Rietveld, Z es el número de unidades de fórmula por celda unitaria, M es la masa de la unidad de fórmula (unidades de masa atómica) y V es el volumen de la celda unitaria (\AA^3). Esta relación se mantiene si todas las fases están bien cristalizadas, están libres de alguna orientación preferencial y tienen grados similares de microabsorción de rayos X. Durante los últimos 10 años se han publicado excelentes revisiones y aplicaciones del método de Rietveld como una técnica para el análisis modal (p. ej., Hill & Howard 1987, Bish & Howard 1988, Hill 1991, Bish & Post 1993, Hill *et al.*, 1993, Mumme *et al.*, 1996a, b).

A.2.2.3 Métodos Experimentales

Recolección de Datos por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Para el trabajo de MEB, las secciones delgadas (originalmente utilizadas para el análisis petrográfico) fueron recubiertas con carbono vaporizado y analizadas en un MEB Philips XL 30 con un sistema Princeton Gamma-Tech EDS. Las muestras fueron examinadas mediante la adquisición de imágenes de electrones retrodispersados (BSE). Las imágenes BSE reflejan la variación del número atómico promedio en la muestra y son, por ende, útiles para mostrar la variación en la composición y la textura de las fases presentes.

Recolección de datos de Difracción de Rayos X de Polvos

Para la DRX, se redujo el tamaño de partícula al rango granulométrico óptimo para el análisis de rayos X (<10 µm) bajo etanol, en un molino de micronización vibratorio McCrone (McCrone Scientific Ltd., Londres, Reino Unido) durante 7 minutos. Una granulometría fina es un factor importante en la reducción del contraste de microabsorción entre fases (Brindley 1945).

Se comprimieron las muestras desde el fondo de un portamuestras de aluminio contra una placa de vidrio pulida; la cavidad del portamuestras mide 43 × 24 × 1.5 mm. La superficie texturizada del vidrio minimiza la orientación preferencial de los granos anisotrópicos de la parte del polvo que está siendo presionada contra el vidrio.

Se recolectaron datos de difracción de rayos X de polvos con barrido por pasos sobre un rango de 3-70°2θ con radiación de CuKα en un difractor estándar Siemens D5000 Bragg-Brentano provisto de un monocromador cristal de grafito con haz difractado, con rejillas de divergencia y antidispersantes de 2 mm (1°), rejilla receptora y rejilla Soller de haz incidente de 0.6 mm. El largo portamuestras utilizado (43 mm) garantizó que el área irradiada por el haz de rayos X bajo estas condiciones estuviera totalmente contenido dentro de la muestra. El tubo de Rayos X de Cu y de foco fino, fue operado a 40 kV y 40 mA, utilizando un ángulo de radiación de 6°.

Refinamiento de Rietveld y Análisis Modal

Los datos de difracción de rayos X de polvos fueron refinados con el programa de Rietveld DBWS-9807 (una actualización del programa DBWS-9411, Young *et al.*, 1995) que funciona en una computadora Pentium III de 500 MHz. En general, se utilizó el procedimiento de refinamiento que se describe a continuación, pero éste fue ligeramente modificado dependiendo de la composición particular de una muestra. Los picos fueron definidos como del tipo pseudo-Voigt con carácter Gausiano-Lorentziano de porcentaje variable. Se varió el ancho pico en altura media (AAM) en función de 2θ utilizando la expresión, $H_k^2 = U \tan^2\theta + V \tan\theta + W$, de Caglioti *et al.*, (1958) para las fases mayores, pero sólo se refinó W para las fases menores. Se calculó la intensidad en escalones del perfil en un intervalo de 8 AAM a cada lado del centroide de cada pico y se corrigió la asimetría de picos utilizando la relación de Rietveld (1969). El ambiente fue seleccionado manualmente. Los valores de inicio para las posiciones atómicas y las dimensiones de las celdas para cada fase fueron obtenidos de los refinamientos publicados de estructuras cristalinas de minerales con composiciones similares a las de las muestras. Los parámetros de desplazamiento isotrópico de átomos individuales fueron fijados en valores extraídos de refinamientos monocristalinos de las estructuras.

Los refinamientos para el análisis cuantitativo de fases fueron efectuados en la siguiente secuencia general: desplazamiento superficial y parámetro de fondo de orden cero, factores de escala para todas las fases mayores, parámetros de fondo de

segundo y tercer orden, parámetros débiles W para las fases mayores, dimensión de celdas de las fases mayores, parámetros de asimetría para las fases mayores, parámetro de mezcla pseudo-Voigt para las fases mayores y parámetros de orientación preferencial para las fases mayores con marcada anisotropía granular. En esta etapa, se refinaron sucesivamente los mismos parámetros para cada fase menor al punto en el que el procedimiento de los mínimos cuadrados alcanzó un mínimo o se volvió inestable. Las fases que no pudieron ser refinadas con éxito (por lo general aquéllas presentes en cantidades menores al 1%) fueron eliminadas del refinamiento, a menos que hubiera picos aislados presentes.

El progreso del refinamiento fue monitoreado de cerca, examinando el aporte de cada fase al patrón del gráfico de diferencias. Las fases en concentraciones mayores a alrededor de 20-50% también fueron adicionalmente refinadas. Por ejemplo, dependiendo de la composición de la muestra, los parámetros restantes de la expresión de Caglioti, los parámetros de asimetría, los parámetros de mezcla pseudo-Voigt, las ocupaciones espaciales y los parámetros de desplazamiento generales fueron refinados si éste permanecía estable y si el ajuste de los patrones calculados a los observados mejoraba considerablemente. Las ocupaciones espaciales fueron refinadas sólo para las fases mayores; las composiciones de las fases menores fueron fijadas en los valores bibliográficos. La calidad del ajuste entre los perfiles de difracción calculados y los observados fue evaluada utilizando los índices estándares de concordancia, el factor R del perfil R_p , el factor R ponderado del perfil R_{wp} , el factor R esperado R_{exp} y el índice de bondad del ajuste S , definidos en Young *et al.*, (1994).

Se ha demostrado en estudios previos que se pueden obtener abundancias exactas y precisas de los minerales presentes en las rocas con el método de Rietveld y los datos de difracción con rayos X de polvos a partir de muestras grandes y heterogéneas que contengan más de una docena de fases. Utilizando este método, podemos medir la abundancia de minerales en el rango de aproximadamente 20-100 % en peso, con un margen de error relativo mejor que aproximadamente 2 %. La abundancia de minerales menores puede determinarse con una precisión que depende de su concentración.

A.3 Balance Ácido Base

El balance ácido base (BAB) es un procedimiento ampliamente aceptado para indicar el potencial que tiene una muestra de roca de producir drenaje ácido. La metodología del BAB utilizada en este estudio fue una versión ampliada del método de Sobek (Sobek *et al.*, 1978) o EPA-600, recomendado por las autoridades reguladoras de los Estados Unidos (U.S.EPA, 1994) y Canadá (p. ej., Price, 1997).

Las muestras fueron analizadas por pH de la pasta, azufre total, azufre en sulfatos solubles en HCl, azufre total en sulfatos, potencial de neutralización (PN) y carbono inorgánico. Los parámetros BAB restantes reportados, incluyendo el potencial de neutralización neto (PNN) y las relaciones PN/PA (RPN), provienen de cálculos basados en los resultados medidos. Las metodologías para la derivación de estos parámetros se resumen más adelante.

A.3.1 pH de la pasta

El pH de la pasta en sí no es un indicador del potencial de generación de ácido de una muestra y no debe ser utilizado directamente para determinar si el material puede ser almacenado en forma segura. Sin embargo, proporciona una indicación preliminar de la generación neta de ácido asociada con una muestra, ya que el pH es un control fundamental, tanto en los índices de reacción primaria como en la solubilidad del mineral. Los valores de pH de pasta menores que 6 indican una disponibilidad limitada de PN, mientras que valores mayores sugieren que la muestra cuenta con un cierto potencial de neutralización (PN).

El pH de pasta fue determinado midiendo el pH de una mezcla de muestra triturada y agua destilada de la siguiente manera: Se saturaron unos 10 gramos de muestra con agua deionizada (~ 5 ml), la cual fue añadida a la muestra sin agitar. Luego se agitó la muestra y se ajustó hasta lograr una consistencia pastosa, agregando más agua deionizada cuando fue necesario (es decir, el agua no debe empozarse en la superficie de la muestra, ni debe aparecer material seco). Luego se midió el pH de pasta insertando un electrodo de pH combinado en la pasta así obtenida.

A.3.2 Especies de Azufre

Los minerales que contienen azufre son la principal fuente de contaminantes ácidos y metálicos en los residuos mineros. Por ello, la medición de las especies de azufre es un componente fundamental en la predicción de la química del drenaje de mina. El contenido total de azufre proporciona un estimado del potencial ácido total (PAT) de una muestra, el cual puede resultar en una sobre-estimación del potencial ácido real. Se efectuó la medición del azufre en forma de sulfatos solubles en HCl, a fin de determinar la fracción de sulfatos que podría ser descargada de algunos minerales relativamente solubles, como el yeso. El análisis de sulfatos totales fue efectuado para determinar el azufre presente en todos los minerales no generadores de ácido que contienen sulfato.

Azufre Total

Se determinó el azufre total utilizando un analizador de azufre Leco. Se calentó una muestra representativa a unos 1350 °C en un horno de inducción mientras se pasaba una corriente de oxígeno a través de la muestra. Se midió el dióxido de azufre liberado de la muestra con un sistema de detección IR para determinar el azufre total.

Luego se calculó el potencial ácido total (PAT) multiplicando el porcentaje de azufre total por 31.25 para convertirlo a equivalentes de carbonato de calcio (kg CaCO₃/t). Esto permite una comparación directa con los análisis del PN. La conversión se basa en la cantidad de carbonato de calcio requerida para neutralizar el ácido descargado por el azufre medido, asumiendo que inicialmente éste está en la forma de pirita y que se oxida completamente a sulfato e hidróxido férrico [Fe(OH)₃].

Azufre de Sulfatos Lixiviable en Ácido Débil

Se determinó el contenido de azufre en sulfatos lixiviable en ácido, calentando una muestra de 0.2 a 1.0 g diluidos en HCl (15% en volumen) durante 30 minutos. Se removió la sílice y cualquier otro material insoluble en ácido por filtración y se redujo el hierro férrico a hierro ferroso mediante la adición de clorhidrato de hidroxilamina. El sulfato del filtrado resultante fue precipitado con cloruro de bario en un medio de ácido clorhídrico diluido. El precipitado de sulfato de bario fue filtrado, incinerado, pesado y calculado como % S (del sulfato soluble en HCl) de la muestra original.

Azufre Total en Sulfatos

Se midió el azufre total contenido en sulfatos con el método publicado por CANMET, el cual se describe a continuación. Se hirvió una muestra preparada (1.0 gramo) con carbonato de sodio y agua durante 30 minutos. Luego se removieron por filtración la sílice y los materiales insolubles en carbonato. Se neutralizó el sulfato del filtrado resultante con ácido clorhídrico concentrado y luego se precipitó con cloruro de bario en un medio de ácido clorhídrico diluido. El precipitado de sulfato de bario fue filtrado, incinerado, pesado y calculado como % de S de la muestra original.

Azufre en sulfuros

Se determinó el azufre en sulfuros mediante la sustracción del valor de sulfatos (solución de lixiviación de carbonato) total del valor de azufre total. Aunque el S de sulfuros es frecuentemente calculado como la diferencia entre el azufre soluble en ácido nítrico y el azufre soluble en HCl (líneas arriba), las formas insolubles de sulfatos, como por ejemplo la baritina, se encuentran también típicamente incluidas en los valores de S de los sulfuros resultantes.

Se pueden aplicar correcciones en base a las concentraciones de bario, aunque éstas asumen que existe bario exclusivamente en forma de baritina y que la baritina es el único sulfato insoluble. Dadas las altas concentraciones de bario y de sulfatos aparentes contenidos en una importante cantidad de las muestras enviadas para las pruebas de BAB en 1999, se seleccionó el método de lixiviación de carbonatos como la medida apropiada del sulfato total, proporcionando así la determinación más precisa del azufre contenido en los sulfuros.

A.3.3 Potencial de Neutralización

PN Global

En las rocas sujetas a meteorización en las que se encuentran presentes minerales generadores de ácido tales como la pirita, se producirá DAR sólo si hay una producción insuficiente de alcalinidad neutralizante; es decir, si ocurre un desequilibrio entre las reacciones que producen alcalinidad y ácido. Las mediciones de PN estático se basan en procedimientos de laboratorio, por ello hay una predisposición operacional inherente a estos parámetros de manera que el PN de laboratorio generalmente no refleja el PN en condiciones específicas al sitio (“de campo”). Dichas mediciones proporcionan más bien una estimación preliminar de la verdadera capacidad de neutralización *in situ*, la que sólo puede ser definida con mayor precisión mediante pruebas adicionales (p. ej., cinéticas).

El potencial de neutralización (PN) global de las rocas fue determinado utilizando el método de Sobek *et al.*, (1978). Se trató una muestra de 0.5 g con 1 a 2 gotas de HCl al 25% v/v a fin de determinar el valor de efervescencia, el que a su vez determina el volumen y la normalidad del HCl a ser utilizados en la titulación (Tabla A-1). Luego se trató una muestra de 2.0 g con el volumen y normalidad de HCl apropiados de acuerdo con los resultados de la prueba de efervescencia y se calentó suavemente la muestra hasta que se completó la reacción. Se añadió agua deionizada libre de dióxido de carbono y se hirvió la muestra durante un minuto. Se cubrió herméticamente la muestra para que se enfríe y luego fue titulada con solución de hidróxido de sodio hasta que la lectura de pH quedó en 7 durante por lo menos 30 segundos. Se calculó el PN global de la siguiente manera:

$$\text{Potencial de Neutralización (como t de equivalente de CaCO}_3\text{/1000 t de material)} = \\ (\text{ml de ácido consumido}) \times (25.0) \times (\text{normalidad del ácido})$$

PN de los Carbonatos

Además de la medición del PN de “Sobek”, se efectuó una medición del PN de los carbonatos. El PN de “Sobek” es una prueba agresiva que se realiza a temperaturas de ebullición (~100°C). Esta medición incluye frecuentemente una parte del PN derivado de minerales de aluminio-silicatos relativamente estables, que son insolubles y pueden no ser capaces de neutralizar ácidos en condiciones de campo o manteniendo el pH a niveles ambientalmente aceptables. En consecuencia, es posible que una parte del PN medido mediante este método no esté disponible para la reacción a altas velocidades de oxidación de los sulfuros.

**Tabla A-1:
Volumen y Normalidad del HCl Asociados con el Valor de Efervescencia**

Valor de Efervescencia	Volumen (ml) del HCl	Normalidad del HCl
Ninguno (#1)	20	0.1 N
Ligero (#2)	40	0.1 N
Moderado (#3)	40	0.5 N
Fuerte (#4)	80	0.5 N

Se puede usar el contenido de carbono inorgánico para calcular el potencial de neutralización de los carbonatos (PNCa) derivado de los minerales carbonatados presentes en la muestra. Se midió el carbono inorgánico mediante la lixiviación de una muestra de 0.2 g con ácido clorhídrico diluido. El dióxido de carbono (CO₂) descargado fue llevado a una probeta graduada mediante una corriente de oxígeno. Se midieron los volúmenes de los dos gases y luego éstos fueron pasados a través de una solución de hidróxido de potasio, que remueve el CO₂. Se regresó el oxígeno a la probeta y se midió nuevamente el volumen. La diferencia volumétrica, corregida para la temperatura y la presión atmosférica, es proporcional al porcentaje de carbono inorgánico de la muestra.

Se convirtieron los valores de carbono inorgánico a equivalentes de carbonato de calcio utilizando la siguiente fórmula:

$$PNCa \text{ (como kg de CaCO}_3\text{/t)} = \%CO_2 / 44.01 * 100.09 * 10$$

Este cálculo asume que todo el carbono desarrollado como CO₂ estaba originalmente presente como carbonato de calcio. El carbonato de calcio es un mineral muy reactivo que típicamente amortigua el agua por encima de un pH 6.5. En consecuencia, el valor del PNCa, expresado en kg de equivalente de CaCO₃ / t de muestra, constituye la máxima capacidad de neutralización que podría lograrse si todos los carbonatos de la muestra reaccionaran como la calcita. Los minerales carbonatados (específicamente los carbonatos de calcio y magnesio) pueden ser una fuente efectiva y fácilmente disponible de PN; de allí que el PNCa proporciona información potencialmente valiosa sobre el PN disponible. Sin embargo, se requiere información sobre la mineralogía de la muestra para evaluar el potencial de generación de alcalinidad de un tipo dado de muestra, debido a los minerales de carbonato de hierro que pueden sobreestimar el PN disponible real.

A.4 Análisis de Metales en Fase Sólida

Se determinó el contenido de metales de las muestras mediante la digestión de la muestra con triple ácido y el análisis de la solución resultante por una combinación de

tres métodos analíticos: Espectroscopía de Emisión Atómica con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-AES), Espectrometría de Masas con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-MS) y técnicas de Espectroscopía de Absorción Atómica (AAS).

Se digirió una muestra preparada (0.500 gramos) con los ácidos perclórico, nítrico y fluorhídrico hasta la sequedad. Después de la digestión con triple ácido, las muestras fueron pre-escaneadas en una unidad de ICP-AES para garantizar bajas concentraciones de metales base antes del análisis por ICP-MS. Los dos elementos restantes, arsénico y mercurio, fueron determinados individualmente por los métodos de AAS. En la Tabla A-2 se resumen las técnicas de análisis y los límites para cada elemento. Además, los elementos más importantes (p. ej. aluminio, calcio y hierro) fueron determinados por el análisis de espectrometría de fluorescencia de rayos X en roca entera luego de una fusión de metaboratos. Los límites analíticos para cada uno de estos elementos es de 0.01 a 100%.

A.5 Pruebas de Solubilidad

Se puede producir una descarga considerable de metales desde la roca de desmonte a través de la disolución de minerales solubles en contacto con el agua de drenaje. Esto es de particularmente importante con respecto a los materiales oxidados (p. ej., se pueden quitar los controles de la solubilidad mineral con velocidades de lixiviación variables). El procedimiento a utilizarse en este estudio para determinar la presencia de componentes minerales fácilmente solubles es una modificación del Procedimiento de Extracción de Residuos Especiales, descrito en la Ley de Manejo de Residuos de Columbia Británica (*Waste Management Act*), recomendada en los lineamientos reglamentarios (p. ej., Price, 1997). Se realizó este procedimiento, o la prueba del frasco agitado, en las muestras de testigos oxidados enviadas a ALS Chemex. El método del frasco agitado se explica a continuación.

Se coloca una muestra representativa de roca estéril en un recipiente al que se le añade agua destilada. Se combina la muestra con agua en una relación de 3:1 de agua/sólidos en peso (w/w) para garantizar que no haya limitaciones de solubilidad y que se puedan disolver todos los productos solubles. Luego se coloca el recipiente en un extractor rotativo durante 24 horas y se agita suavemente para garantizar una exposición continua de todas las superficies. Tras la agitación, se deja reposar la muestra por un mínimo de 3 horas para garantizar que los sedimentos en suspensión puedan asentarse. Luego se recolecta la solución sobrenadante, la que es analizada por pH, conductividad, alcalinidad, acidez y sulfatos, además de por una serie de metales disueltos (Anexo B).

**Tabla A-2:
Límites y Técnicas de Análisis de Metales en Fase Sólida**

Elemento	Símbolo	Límite de Detección	Límite Superior	Técnica de Análisis
Aluminio	Al	0.01%	100%	AES, XRF
Arsénico	As	1 ppm	1%	AAS
Bario	Ba	10 ppm	5%	AES, XRF
Berilo	Be	0.05 ppm	1000 ppm	AES+MS
Bismuto	Bi	0.01 ppm	1%	AES+MS
Cadmio	Cd	0.02 ppm	500 ppm	AES+MS
Calcio	Ca	0.01%	100%	AES, XRF
Cromo	Cr	1 ppm	100%	AES, XRF
Cobalto	Co	0.2 ppm	1%	AES+MS
Cobre	Cu	1 ppm	1%	AES
Hierro	Fe	0.01%	100%	AES, XRF
Plomo	Pb	0.5 ppm	1%	AES+MS
Magnesio	Mg	0.01%	100%	AES, XRF
Manganeso	Mn	5 ppm	100%	AES, XRF
Mercurio	Hg	10 ppb	100 ppm	AAS
Molibdeno	Mo	0.2 ppm	1%	AES+MS
Níquel	Ni	0.2 ppm	1%	AES+MS
Fósforo	P	10 ppm	100%	AES, XRF
Potasio	K	0.01%	100%	AES, XRF
Selenio	Se	0.2 ppm	100 ppm	AAS
Silicio	Si	0.01%	100%	XRF
Plata	Ag	0.05 ppm	100 ppm	AES+MS
Sodio	Na	0.01%	100%	AES, XRF
Estroncio	Sr	0.2 ppm	1%	AES+MS
Titanio	Ti	0.01%	100%	AES, XRF
Tungsteno	W	0.1 ppm	1%	AES+MS
Vanadio	V	1 ppm	1%	AES
Zinc	Zn	2 ppm	1%	AES

MS Los resultados son del barrido ICP-MS
 AES Los resultados son del barrido ICP-AES
 AES+MS Los resultados son una combinación de los barridos de ICP-AES y ICP-MS
 AAS Resultados de las técnicas de AAS

A.6 Pruebas Cinéticas

Las pruebas cinéticas buscan determinar el comportamiento a largo plazo de generación de ácido y lixiviación de metales de las unidades geológicas. Esto se logra mediante la medición de las velocidades de reacción, las tasas de agotamiento de metales y las concentraciones en un período de tiempo prolongado. Específicamente, las pruebas cinéticas brindan un estimado de las tasas de generación de ácido, neutralización de ácido y lixiviación de metales.

Celdas Húmedas

Se efectuaron pruebas en celdas húmedas tal como se describe en las Guías para la Predicción de Lixiviación de Metales y DAR de Columbia Británica (Price, 1997). Se colocó aproximadamente 1 kg de muestra en la celda húmeda. La celda húmeda es un cilindro de Plexiglas equipado con una placa de base que contiene un orificio de drenaje y un niple de tubería (Figura A1). La muestra estaba apoyada en una pantalla perforada con filtro de fibra, ubicada aproximadamente 2.5 cm por encima de la placa base del cilindro. Luego de la colocación de las muestras, cada una de ellas fue inmediatamente lixiviada con 750 ml de agua destilada/deionizada y la solución de lixiviación fue recolectada, filtrada y analizada por pH, conductividad, acidez, alcalinidad, sulfatos y una serie de 30 metales trazas utilizando ICP-MS. Este análisis es reportado como el Ciclo 0.



Figura A1: Celdas húmedas

El procedimiento de celdas húmedas comprendió ciclos semanales de inyección de aire seco y húmedo en forma alternativa sobre la superficie de la muestra. La inyección de aire se inició con tres días de inyección de aire seco a través de la celda para reducir el contenido de humedad inicial. Esto estuvo seguido por tres días de aire húmedo inyectado a través de la muestra para garantizar que hubiera suficiente humedad para la reacción. Al séptimo día, se detuvo el flujo de aire, se removió la parte superior de la celda y se taponaron las líneas de fondo para ingreso de aire y drenaje. Luego, se añadió 500 mL de agua destilada/deionizada, se sacudió suavemente y se dejó reposar por dos horas el contenido de las celdas. El enjuague semanal tiene como fin lavar los productos de oxidación, que se han acumulado en la celda durante los segmentos húmedo y seco del ciclo. Posteriormente se drenó el agua de enjuague y se recolectó, filtró y analizó la solución de lixiviación, tal como se ha descrito anteriormente. Una vez enjuagada la muestra, se inició el siguiente ciclo con la introducción de aire seco.

Tras la conclusión de las pruebas en celda húmeda, se hace una lixiviación final del contenido de las celdas para remover cualquier producto de oxidación soluble residual que pudiera haber quedado. Se aplican luego cargas de metal y sulfatos a partir de la lixiviación final como una corrección de la predicción de los tiempos de agotamiento, de ser estos considerables.

Pruebas de Campo en Depósito de Lixiviación

Las pruebas de campo en pilas de lixiviación es una prueba cinética de lixiviación efectuada utilizando testigos de roca que no han sido triturados (lo que sí se hace en las pruebas de laboratorio), e incorpora condiciones específicas del lugar tales como temperatura variable y la precipitación. Se construyeron cajas de madera para apilar material estéril, las cuales fueron revestidos con material de HDPE y fueron abiertos en la parte superior para que el material estuviera expuesto al aire y a la precipitación (Figura A2). Las dimensiones internas de las cajas fueron 70 cm x 70 cm por 60 cm de altura. Las cajas fueron acomodadas sobre el terreno sobre una ligera pendiente, para garantizar que la infiltración de la precipitación drenara libremente a través de un orificio ubicado en la base de cada caja. Se enjuagó minuciosamente el revestimiento para retirar cualquier contaminante soluble y material particulado antes de colocar la roca de desmonte en las cajas. Finalmente, se sujetó una botella de muestra de 1 L al extremo de cada tubo de drenaje a fin de recolectar la solución de lixiviación de la infiltración (Figura A3). La construcción de estas cajas se concluyó en enero de 2000 y cada una de ellas fue llenada con testigos de perforación sin triturar (Figura A4).



Figura A2: Pilas de lixiviación en campo



Figura A3: Sistema de recolección de solución de lixiviación de la pila de lixiviación en campo



Figura A4: Testigos de perforación sin triturar en la pila de lixiviación en campo

Luego de cada evento importante de precipitación, el agua de infiltración recolectada en las botellas de colección de solución de lixiviación de 1 L, fue removida para su análisis. Debido a la incertidumbre con respecto a la determinación del tiempo de los eventos de precipitación significativos, el personal de Lorax no pudo recolectar las muestras de solución de lixiviación directamente. El personal de campo de Manhattan fue instruido en el procedimiento de muestreo, el mismo que fue realizado por dicho personal. Unos 50 mL de solución de lixiviación de cada muestra fueron filtrados a través de un filtro de celulosa-acetato de $0.45 \mu\text{m}$, acidificados con 1:1 ácido nítrico ultra puro y analizados por una serie de metales disueltos utilizando una combinación de ICP-AES y ICP-MS. Además, se conservaron aproximadamente 500 mL de solución de lixiviación de cada muestra para su posterior análisis de parámetros físicos incluyendo el pH, conductividad, acidez y sulfatos.

Una sub-muestra filtrada de 50 mL fue enviada a ASL Analytical Laboratories de Vancouver para el análisis por metales con ICP de las muestras de solución de lixiviación recolectadas durante la época de lluvias del año 2000. Los análisis físicos y de aniones se ejecutaron en el laboratorio de la Universidad de Piura y un subconjunto de análisis de metales fueron realizados en las muestras del año 2001 en ese mismo laboratorio. Parecería que las muestras del 2001 no fueron filtradas, por lo que los resultados del análisis de metales reportado representarían concentraciones metálicas totales y no reflejan por tanto en forma precisa, las concentraciones de metales disueltos.