

Research article

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

Evaluation of the reduction of lead mobility from gold processing plant tailings through the addition of mineral amendments

Liseth Franco-Rosero^{1,4} , Lorena Marín¹ , Julián Vélez-Correa¹ , Camilo Ocampo-Marulanda³ , Jorge Iván Londoño¹ , Angélica María Candela-Soto² , Héctor Mario Gutiérrez-Zapata⁴ .

¹Servicio Geológico Colombiano /Dirección de Laboratorios, Cali, Colombia.

²Servicio Geológico Colombiano /Dirección de Laboratorios, Bogotá, Colombia.

³Universidade Federal Rural de Pernambuco, Departamento de Estatística e Informática, Recife, Brasil.

⁴Universidad del Valle, Escuela de Ingeniería de Recursos Naturales y del Ambiente, Cali, Colombia.

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 11113 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 (27%) y zeolita (2%) 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 Pourbaix, 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 multiparamétricos 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.

Palabras clave: zeolitas, TCLP, lixiviación, inmovilización.

Abstract

The reduction of lead mobility from tailings originating from gold mining in the southern region of Bolívar, Colombia, was evaluated. These tailings had a lead concentration of 11113 mg/kg, quantified by atomic absorption spectrophotometry, and contained minerals such as galena and plumbojarosite, which were identified through X-ray diffraction. Two mineral amendments derived from volcanic rocks of basic composition, containing hydrothermal alteration minerals such as zeolites and carbonates, were used. These were independently added to the tailings in proportions of 1%, 5%, and 10%, and subjected to a column leaching test. The lead concentration in the leachate was 1,84 mg/L, determined using inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS).

Lead content was also quantified after the treatments. The results indicate that mineral amendment 1, composed of 27% calcite and 2% zeolite, contributed to the aim of this research by reducing lead mobility by 97,8% at a 10% amendment concentration. According to Pourbaix diagrams, this occurred through precipitation mechanisms in the form of cerussite, favored by the alkalinity of the amendment (pH 13,5) and positive Eh values, measured using laboratory multiparameter equipment. Meanwhile, mineral amendment 2 showed an efficiency of 51,6%, attributed to adsorption and ion exchange mechanisms associated with a zeolite concentration of 18%. The toxicity characteristic leaching procedure (TCLP) indicated that untreated tailings exhibited a lead leaching level of 107 mg/L, which was reduced to 61,5 mg/L and 61,3 mg/L after treatment with amendments 1 and 2, respectively.

Keywords: zeolites, TCLP, leaching, immobilization.

Citación: Franco, L.I., Marín, L., Vélez, J., Ocampo, C., Londoño, J.I., Candela, A.M., Gutiérrez, H.M. (2025). Evaluación de la reducción de la movilidad de plomo de un relave de plantas de beneficio de oro mediante la adición de enmiendas minerales. Boletín Geológico, 52(2).

<https://doi.org/10.32685/0120-1425/bol.geol.52.2.2025.756>

Manuscrito recibido: Junio 20, 2025

Corrección recibida: Diciembre 29, 2025

Manuscrito aceptado: Diciembre 30, 2025



This work is distributed under the Creative Commons Attribution 4.0 License

Boletín Geológico: ISSS: impreso; 0120-1425, ISSN digital: 2711-1318

1. INTRODUCCIÓN

La minería aurífera ha sido una actividad económica fundamental en Colombia, impulsada por la riqueza minera-lógica de su subsuelo que incluye carbón, oro, platino, níquel, esmeraldas y calizas (O'Neill y Telmer, 2017; Carmona et al., 2015). No obstante, esta actividad extractiva, en especial la desarrollada de manera artesanal y a pequeña escala, ha generado la contaminación de suelos y cuerpos de agua con metales pesados derivados de los minerales presentes naturalmente en los yacimientos (Preteel y Tafur, 2019; Menéndez y Muñoz, 2021; Du et al., 2024).

En los procesos de beneficio de oro, los residuos sólidos generados, conocidos como relaves, retienen una parte significativa de los metales pesados presentes en el mineral original, incluyendo plomo (Pb), cadmio (Cd) y arsénico (As). Específicamente la galena (PbS), la cerusita (PbCO₃) y la anglesita (PbSO₄) son algunos de los minerales portadores de plomo que, bajo condiciones ambientales típicas —influenciadas por el pH, el potencial de óxido-reducción y la presencia de oxígeno y agua— pueden liberar iones metálicos al medio ambiente, afectando la calidad del suelo y del agua (Okrusch y Frimmel, 2020; Londoño et al., 2020).

El plomo, en particular, es reconocido como uno de los contaminantes prioritarios para la salud pública según la Organización Mundial de la Salud presenta alta toxicidad para organismos acuáticos, plantas y seres humanos. Debido a su naturaleza no biodegradable, el plomo puede acumularse a lo largo de las cadenas tróficas, afectando funciones neurológicas, cardiovasculares, digestivas y renales (Alloway, 1994; OMS, 2024).

Estudios recientes han evidenciado que los relaves de minería de oro en la región de Sur de Bolívar, Colombia, presentan niveles de plomo lixiviable que exceden el límite de 5 mg/L establecido por la normativa ambiental colombiana (Minambiente 2015), clasificándolos como residuos peligrosos (Londoño et al., 2019; Londoño et al., 2020). Esta situación incrementa el riesgo de contaminación de suelos agrícolas, acuíferos y fuentes de agua superficial, generando preocupación tanto a nivel ambiental como sanitario (Wang et al., 2019; Kumar et al., 2019).

A nivel internacional, se reconoce que más del 50% de los sitios contaminados en el mundo están afectados por metales pesados asociados a actividades mineras e industriales (Chen et al., 2015). Casos emblemáticos como el colapso de la presa de relaves en Brasil en 2015 evidencian la magnitud del impacto que puede tener la inadecuada gestión de residuos mineros (Dolega, 2016). En países como China y Nigeria, la minería de oro artesanal también ha resultado en una contaminación significativa de suelos agrícolas por plomo y otros metales (Darma et al., 2022; Kyowe et al., 2024).

Frente a este panorama, el control de la movilidad de metales pesados directamente en los relaves se presenta como una estrategia preventiva que puede mitigar el riesgo de dispersión de contaminantes. Entre las tecnologías más estudiadas para este fin se encuentra la estabilización química, mediante el uso de materiales inorgánicos capaces de inmovilizar metales por mecanismos de adsorción, precipitación, intercambio iónico o formación de compuestos estables (Xu et al., 2021; Mai et al., 2024).

En particular, los silicatos naturales, como las zeolitas, así como los carbonatos y el yeso, han mostrado una alta eficiencia en la estabilización de metales pesados gracias a su capacidad de modificar el pH, incrementar la capacidad de intercambio catiónico y favorecer la precipitación de fases minerales estables (Yuan et al., 2018; Yang et al., 2020; Cao et al., 2020; Szerement et al., 2021). Además, la disponibilidad de estos materiales de origen natural y su bajo costo los convierten en alternativas viables para la aplicación in situ, especialmente en zonas mineras de países en desarrollo.

La presente investigación se orientó a evaluar la capacidad de enmiendas minerales —compuestas principalmente por rocas volcánicas de composición básica con contenido natural de zeolitas, carbonatos y yeso— para reducir la movilidad del plomo en relaves auríferos de la región de Sur de Bolívar. El estudio incluyó ensayos de lixiviación en columnas y pruebas de lixiviación característicos de toxicidad (TCLP).

A través de este enfoque se busca aportar evidencia científica sobre la viabilidad del uso de enmiendas minerales naturales como estrategia preventiva para la gestión ambiental de relaves mineros, contribuyendo a la disminución de los riesgos de contaminación de suelos y cuerpos de agua, y ofreciendo alternativas sostenibles para la minería de pequeña y mediana escala en Colombia y otros contextos similares.

2. MARCO DE REFERENCIA

La minería aurífera en Colombia, tanto en depósitos aluviales como de veta, genera diversos impactos sociales y ambientales, entre ellos, la alteración del régimen hidrológico, la deforestación, la contaminación de fuentes de agua y la acumulación de mercurio y metales pesados en los ecosistemas (Guiza, 2013; O'Neill y Telmer, 2017). Durante el beneficio del oro, especialmente en operaciones artesanales y de pequeña escala, se emplean diferentes procesos metalúrgicos que derivan en la generación de relaves ricos en sulfuros polimetálicos como galena (PbS), pirita (FeS₂) y arsenopirita (FeAsS), los cuales se asocian comúnmente con el oro (Volke et al., 2005).

Estos relaves, que son residuos finamente molidos del proceso extractivo, están compuestos mayoritariamente por silicatos

y contienen en menor proporción minerales geogénicos con metales como plomo, cadmio, arsénico y cromo (Servicio Nacional de Minería, 2022). Estos metales se consideran de alto interés ambiental por su toxicidad, persistencia, bioacumulación y potencial para biomagnificarse (Angelova et al., 2004; Sarker, 2022). Su movilidad está condicionada por procesos fisicoquímicos como la oxidación, la acidificación del medio y la interacción con el agua y el oxígeno, lo que favorece su liberación hacia suelos, cuerpos de agua y atmósfera.

El plomo (Pb), metal pesado tóxico sin función biológica, es liberado por actividades industriales y mineras. Su forma más común y reactiva es Pb^{2+} , que en condiciones ambientales puede formar compuestos poco solubles como carbonatos ($PbCO_3$) o sulfuros (PbS) (Lide, 1997; Evanko y Dzombak, 1997). Sus efectos tóxicos incluyen daños al sistema nervioso, reproductivo y renal, así como impactos negativos en flora (Loh et al., 2016; Duan, 2021; Rehman et al., 2018; Niu, 2023). En contextos mineros, se encuentra en formas como galena, cerusita, anglesita, piromorfita y mimetita (Okrusch y Frimmel, 2020), y puede incorporarse a la cadena trófica (Méndez et al., 2009; Cabrera, 2018).

Para mitigar estos efectos, se han desarrollado diversas tecnologías de remediación, que incluyen estrategias físicas, químicas y biológicas que buscan reducir la movilidad, toxicidad o volumen de los contaminantes presentes en los suelos o matrices similares, como los relaves (Bolan et al., 2014; Xu, 2021). Estas tecnologías se clasifican según su aplicación in situ o ex situ. Entre las más utilizadas se encuentran las siguientes:

- Extracción física y química, como lavado de suelos o técnicas electrocinéticas.
- Barreras físicas o hidráulicas, que aíslan el contaminante evitando su migración.
- Oxidación avanzada, que degrada compuestos tóxicos mediante procesos fotoquímicos.
- Contención fisicoquímica, que estabiliza los contaminantes mediante la adición de agentes inmovilizantes (Bernad et al., 2007).

Una estrategia particularmente relevante es la adición de enmiendas minerales, entre ellas los silicatos, que actúan modificando la química del suelo y facilitando la estabilización de metales pesados mediante diversos mecanismos. Estas enmiendas pueden estar compuestas por minerales naturales como arcillas, zeolitas, escorias, fosfatos o materiales sintéticos.

En el caso de los silicatos (principalmente tectosilicatos como las zeolitas), su estructura tridimensional formada por tetraedros de SiO_4^{4-} permite el intercambio iónico con cationes metálicos como el Pb^{2+} , proceso que no altera la estructura cristalina del mineral, pero sí reduce la movilidad del metal al retenerlo en

la fase sólida (Curi, 2006; Klein y Cornelius, 2018). Adicionalmente, las zeolitas ofrecen una alta superficie específica, capacidad de adsorción y selectividad catiónica, que las hace especialmente efectivas (García, 2002; Yuan, 2022).

Los mecanismos de inmovilización más comunes son:

- Intercambio iónico: Es el proceso principal en zeolitas y otras arcillas, en el cual cationes metálicos son reemplazados por cationes presentes en la estructura del mineral, sin modificar su arquitectura (Curi, 2006).
- Adsorción: Proceso de superficie mediante el cual iones metálicos se adhieren físicamente a las paredes internas o externas del mineral. Es favorecida por una gran área superficial y porosidad del material (García, 2002; Yuan, 2022).
- Complejación: Formación de complejos entre los metales pesados y ligandos funcionales presentes en la matriz del silicato o en la materia orgánica del suelo (Mu, 2019; Basolo, 2020).
- Precipitación: Inducida por aumentos en el pH o cambios en la química del entorno, permite formar sales insolubles como $Pb(OH)_2$, $PbCO_3$ o $Pb_3(PO_4)_2$, disminuyendo su biodisponibilidad (Yin, 2016; Wang, 2019).
- Atracción electrostática: Interacción entre cargas opuestas que favorece la fijación de los metales a superficies cargadas negativamente (Hull, 1987).

La eficacia de estas técnicas está condicionada por múltiples factores como el tipo de suelo, el pH, la humedad, la temperatura, la textura y el potencial redox (Volke, 2005). Por ejemplo, en medios ácidos, los metales pesados se encuentran en formas más solubles y móviles; mientras que, en condiciones alcalinas, tienden a precipitar. Así mismo, en ambientes oxidantes, pueden liberarse por oxidación de sulfuros, mientras que en reductores pueden precipitar como compuestos menos móviles. La evaluación del tratamiento se complementa con ensayos como la prueba TCLP (*Toxicity Characteristic Leaching Procedure*), que determina el potencial de lixiviación de los metales presentes en un residuo sólido bajo condiciones simuladas (EPA, 1992).

El uso de enmiendas minerales, en especial las basadas en silicatos como las zeolitas, representa una estrategia técnica viable y ambientalmente sostenible para la inmovilización del plomo en matrices contaminadas como los relaves auríferos. Estas tecnologías permiten reducir la toxicidad, movilidad y riesgo ecológico del metal, favoreciendo su retención en fases sólidas estables y contribuyendo a la recuperación de ambientes degradados.

3. MÉTODO

La muestra de la investigación está compuesta de relaves provenientes de ocho plantas de beneficio de oro ubicadas en el distrito minero del sur de Bolívar, Colombia. La selección de los

sitios de muestreo se fundamentó en estudios previos que reportaron la ocurrencia de oro en galena (PbS) y niveles de plomo lixiviable superiores a 5 mg/L, umbral establecido por la normativa ambiental colombiana para residuos peligrosos (Minambiente, 2015; Londoño et al., 2019; Londoño et al., 2020).

Las muestras individuales de relave fueron homogenizadas mediante cuarteo manual siguiendo prácticas estándar de muestreo en minería ambiental (Londoño et al., 2020). El compuesto global se subdividió en 32 fracciones (~250 g) con rifle splitter. Se asignaron $n=3$ réplicas por combinación (enmienda \times %, 1, 5, 10% p/p) y $n=3$ para control sin enmienda. La asignación y el orden de corrida se aleatorizaron por bloques diarios (semilla registrada). Se documentó cadena de custodia y limpieza entre corridas.

Se utilizaron dos tipos de enmiendas minerales provenientes de rocas de alteración hidrotermal, ricas en zeolitas, carbonatos y yeso. Estos materiales, comercializados como mejoradores de suelos agrícolas, por la empresa Silival, fueron empleados sin tratamientos previos, en línea con metodologías que buscan evaluar el potencial natural de estabilización de minerales secundarios (Yang et al., 2020; Cao et al., 2020).

Los ensayos se desarrollaron en los Laboratorios de Geometalurgia y Geoambiente del Servicio Geológico Colombiano (sede Cali) y en el Laboratorio de Química Ambiental de la Escuela de Ingeniería de Recursos Naturales y del Ambiente (EIDENAR) de la Universidad del Valle.

Para la caracterización de las enmiendas minerales y del relave, se llevaron a cabo diversas pruebas de laboratorio. Para la identificación de fases minerales y su cuantificación, se empleó la técnica de difracción de rayos X, complementada con el refinamiento Rietveld. El análisis se realizó utilizando un difractómetro de rayos X de la marca Rigaku, modelo SmartLab SE, y la base de datos ICDD PDF-4 como referencia cristalográfica. Asimismo, se midió el pH mediante potenciometría siguiendo la norma ASTM D1293, para muestras líquidas y la ASTM D4972 para muestras sólidas, esto con el objetivo de conocer el grado de acidez o alcalinidad del material.

La conductividad eléctrica, determinada por conductimetría (ASTM D1125), permitió identificar las sales presentes en solución. Asimismo, se midió el potencial de óxido reducción (ORP) expresado como Eh con un electrodo de Ag/AgCl. Estos parámetros se midieron empleando equipos multiparámetros de la marca *Thermo Scientific Orion Star* serie A320, y la relación suelo y agua fue de 1:1 (M/M). Todas estas pruebas se realizaron bajo condiciones controladas, manteniendo la temperatura ambiente constante a $(25,0 \pm 0,5) ^\circ\text{C}$.

Para la cuantificación de metales, se aplicaron dos métodos: espectrofotometría de absorción atómica de la marca Thermo

Scientific Ice-3500 (normas ASTM E1479 y D5673) y espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) de marca Analytikjena y modelo Plasmaquant MS EliteS. Ambos métodos se enfocaron en determinar la concentración inicial de plomo, tanto en las enmiendas minerales como en el relave.

Con el propósito de estimar la cantidad de cationes que pueden retener, se evaluó la capacidad de intercambio catiónico de las enmiendas empleando una titulación ácido base, previa al tratamiento de la muestra con acetato de amonio 1 mol L⁻¹ para desplazar las bases intercambiables de las enmiendas, posteriormente los iones amonio se reemplazaron con iones de sodio añadiendo cloruro de sodio al% y formaldehído, lo cual favoreció la formación de HCl que fue valorado con NaOH 0,1 mol L⁻¹. También se aplicó el procedimiento de lixiviación característico de toxicidad (TCLP), según la norma EPA 1311, con el fin de determinar la movilidad del plomo y otros metales pesados en condiciones simuladas de campo en el relave sin tratamiento.

Para evaluar la lixiviable de plomo, se realizaron ensayos de lixiviación en columnas siguiendo una adaptación de la norma ASTM E2242-21 (ASTM, 2021). Las columnas fueron fabricadas en vidrio para evitar reacciones secundarias, y se empleó agua desionizada ajustada a pH 6,0 y conductividad de 0,32 $\mu\text{S}/\text{cm}$, simulando condiciones de agua meteórica (Kalbe et al., 2008; Yasutaka et al., 2017). El lixiviado se recolectó tras 24 horas de percolación, equivalente a una relación líquido/sólido de 1:1, y se analizó mediante ICP-MS para cuantificación de plomo.

Procedimiento de lixiviación característico de toxicidad (TCLP). Posterior al ensayo de lixiviación en columnas, los sólidos fueron sometidos a la prueba de lixiviación TCLP según el método 1311 de la EPA (EPA, 1992). La selección de la solución extractora se basó en la medición del pH inicial de los sólidos, conforme a los lineamientos de la norma.

Con el propósito de identificar los mecanismos que dieron lugar a la inmovilización de plomo en el relave se hicieron pruebas de adsorción e intercambio iónico a partir de las enmiendas minerales. Las isotermas de adsorción de plomo se realizaron a temperatura ambiente, empleando una solución estándar de concentración variable entre 0,5 y 50 mg/L de Pb 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; Vizcaino et al., 2017; Mendoza et al., 2017). 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. Para la evaluación de 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.

En el planteamiento del diseño experimental de 2 factores, el primer factor correspondió a la mezcla de relave + enmienda 1 (Tratamiento 1) y el segundo factor fue relave + enmienda 2 (Tratamiento 2); cada factor tuvo 3 niveles 1%, 5%, 10% de enmienda. Se realizaron 3 réplicas por cada tratamiento para un total de 27 experimentos y se realizaron 3 réplicas para el blanco que consistió en el relave sin adición de ninguna enmienda. La variable de respuesta fue la concentración de plomo en los lixiviados.

Se aplicó un análisis de normalidad mediante la prueba de Shapiro-Wilk ($p < 0,05$), y la homogeneidad de varianzas se evaluó mediante la prueba de Levene empleando el software Python 3.13.5. Posteriormente, se realizó un ANOVA de una vía para comparar las medias de los tratamientos, y en caso de encontrar diferencias significativas, se utilizó la prueba post hoc de Tukey HSD o Games Howell para identificación de diferencias específicas (Sampieri et al., 2014). La magnitud del efecto del tratamiento se cuantificó mediante los tamaños de efecto eta cuadrado (η^2) y omega cuadrado (ω^2), calculados a partir de las sumas de cuadrados del ANOVA de una vía. El estadístico η^2 se obtuvo como la proporción de la variabilidad total explicada por el factor tratamiento, mientras que ω^2 se empleó como una estimación menos sesgada del tamaño de efecto poblacional.

4. RESULTADOS

4.1 Caracterización química, mineralógica y toxicológica del relave

Parámetros fisicoquímicos. Los resultados de la medición de parámetros fisicoquímicos en relave en una relación de dilución 1:1 se muestran en la Tabla 1.

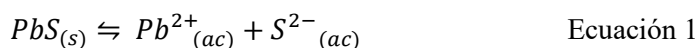
Tabla 1. Parámetros fisicoquímicos en relave

| Parámetro | Resultado |
|-----------------------|---------------|
| pH (unidades) | 5,27 ± 0,05 |
| Conductividad (mS/cm) | 1217 ± 1 |
| ORP (mV) | +358,5 ± 0,5 |
| Eh (V) | 0,559 ± 0,005 |

Estos resultados indican un medio ácido y fuertemente oxidante, condiciones que favorecen la disolución de minerales sulfurosos y la movilización de metales pesados, especialmente plomo (Zhou et al., 2024).

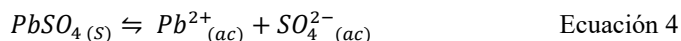
Composición mineralógica. El análisis mineralógico mediante difracción de rayos X (DRX) reveló que el relave está compuesto mayoritariamente por cuarzo (70%) y pirita (16%), mientras que el 14% restante corresponde a minerales como calcopirita, alunita, yeso, rutilo, zircón, y galena (PbS), esta última presente en una proporción de 0,27% en masa. No obstante, cuando se hace la concentración de minerales su aporte en concentración de plomo alcanza aproximadamente el 8% del contenido total de elementos pesados.

Si bien la galena es un mineral de sulfuro que es relativamente insoluble en agua pura, pues su constante de solubilidad (Kps) 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).



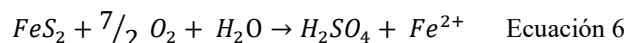
$$Kps = [Pb^{2+}] \times [S^{2-}] \approx 3 \times 10^{-28} \quad \text{Ecuación 2}$$

En presencia de oxígeno (O_2) y agua (H_2O), el sulfuro de plomo puede oxidarse y formar sulfato de plomo como se muestra en la ecuación 3, cuya Kps es de $2,53 \times 10^{-8}$ (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).



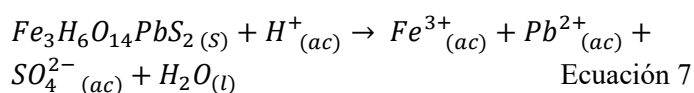
$$Kps = [Pb^{2+}] \times [SO_4^{2-}] \approx 2,53 \times 10^{-8} \quad \text{Ecuación 5}$$

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 ($Fe_3H_6O_{14}PbS_2$), (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 Pb^{2+} , los cuales, 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 5,27 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 eficientes 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).

Concentración de plomo y evaluación de toxicidad (TCLP).

La concentración total de plomo en el relave fue de 11113 mg/kg, determinada mediante espectrofotometría de absorción atómica. El análisis del lixiviado de TCLP arrojó una concentración de plomo de 107 mg/L, superando 21,4 veces el límite máximo permitido de 5 mg/L establecido por el Decreto 1076 de 2015. Este resultado clasifica al relave como residuo peligroso y confirma su alto riesgo de contaminación para suelos y aguas (Kastury et al., 2021; Musiige et al., 2024). Además, los resultados coinciden con antecedentes de otros sitios contaminados donde la lixiviación de metales pesados desde residuos mineros supera ampliamente los

estándares ambientales, como ha sido reportado por Kumar et al. (2019) y Chen et al. (2015) a nivel mundial.

Estos hallazgos son coherentes con lo reportado en la literatura, donde se señala que la oxidación de sulfuros, en particular de galena y pirita, bajo condiciones de acidez y en presencia de oxígeno y agua, facilita la liberación de cationes metálicos como Pb^{2+} hacia el ambiente (Zhou et al., 2024; Sowers et al., 2021). La formación de compuestos más solubles, como el sulfato de plomo, amplifica este proceso (Klein y Dutrow, 2007), aumentando la biodisponibilidad y el riesgo ambiental asociado al plomo.

Comparativamente, estudios desarrollados en zonas de minería artesanal en Nigeria y en actividades de minería de oro en Colombia han reportado patrones similares de contaminación, con liberación significativa de metales pesados como plomo, cobre y cadmio a partir de residuos mal dispuestos (Darma et al., 2022; Kyowe et al., 2024; Londoño et al., 2020). Estos patrones refuerzan la importancia de actuar en la fuente de generación de contaminantes, es decir, en el mismo relave, antes de que los metales alcancen los suelos agrícolas o cuerpos de agua.

4.2 Caracterización química y mineralógica de las enmiendas minerales

Parámetros fisicoquímicos. Los parámetros fisicoquímicos de las enmiendas minerales fueron evaluados a través de mediciones estandarizadas, cuyos resultados se presentan en la Tabla 2.

La enmienda mineral 1 presentó un pH alcalino (13,50), significativamente mayor que el de la enmienda mineral 2 (9,49). Esta elevada alcalinidad es un factor crucial para favorecer la inmovilización de plomo en relaves, ya que bajo condiciones alcalinas se promueve la formación de compuestos minerales estables como carbonatos y óxidos que reducen la biodisponibilidad de metales pesados (Zhou et al., 2024; Nguyen et al., 2020; Nguyen et al., 2020; Vuong et al., 2025).

La conductividad eléctrica fue mayor en la enmienda 1 (1.882 $\mu S/cm$) en comparación con la enmienda 2 (565 $\mu S/cm$), lo que sugiere una mayor cantidad de sales disueltas en el primer caso. Si bien una alta conductividad podría implicar una mayor competencia iónica en los sitios de intercambio, también puede favorecer fenómenos de precipitación mineral cuando se combina con un pH elevado (Belashchenko, 2023; Shu et al., 2024).

Respecto a la capacidad de intercambio catiónico (CIC), la enmienda 2 presentó un valor notablemente superior (21,99 meq/100g), en comparación con la enmienda 1 (14,41 meq/100g). La alta CIC de la enmienda 2 indica una mayor

Tabla 2. Parámetros fisicoquímicos en enmiendas minerales

| Parámetro | Resultado Enmienda 1 | Resultado Enmienda 2 |
|---|----------------------|----------------------|
| pH (unidades) | 13,50 ± 0,05 | 9,49 ± 0,05 |
| Conductividad (mS/cm) | 1882 ± 19 | 565 ± 6 |
| Capacidad de intercambio catiónico (meq/100g) | 14,41 ± 0,05 | 21,99 ± 0,05 |

capacidad de retención de cationes metálicos, fundamental para inmovilizar plomo mediante mecanismos de adsorción e intercambio iónico (Curi, 2006; Zijun et al., 2021; Huanca et al., 2019).

Respecto a la capacidad de intercambio catiónico (CIC), la enmienda 2 presentó un valor notablemente superior (21,99 meq/100g), en comparación con la enmienda 1 (14,41 meq/100g). La alta CIC de la enmienda 2 indica una mayor capacidad de retención de cationes metálicos, fundamental para inmovilizar plomo mediante mecanismos de adsorción e intercambio iónico (Curi, 2006; Zijun et al., 2021; Huanca et al., 2019).

Composición mineralógica. El análisis mineralógico, realizado mediante difracción de rayos X (DRX), indicó que ambas enmiendas son rocas volcánicas de composición básica alteradas hidrotermalmente, enriquecidas con minerales secundarios de interés ambiental como zeolitas, carbonatos, yeso y arcillas.

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% (Figura 1). 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 (Figura 2) está compuesta en un 18% por zeolitas como la laumontita los cuales estaría involucrados en la inmovilización de plomo del relave (Hettiarachchi y Pierzynski, 2004; Kiventerä et al., en 2018; Yuan et al., 2018). La indexación de los picos de difracción se realizó utilizando las abreviaturas de acuerdo con Warr (2021). Los resultados del análisis Rietveld para la cuantificación de las fases presentes en las enmiendas se resumen en la Tabla 3.

Las zeolitas, por su estructura cristalina porosa y su elevada superficie específica, son ampliamente reconocidas por su capacidad de inmovilizar metales pesados en suelos y aguas contaminados (Klein y Cornelius, 2018; Huang et al., 2024; Cao et al., 2020). Los resultados de la caracterización de las enmiendas minerales evidencian su alto potencial para ser utilizadas en la estabilización de plomo en relaves mineros.

El pH extremadamente alcalino de la enmienda 1 es ideal para promover reacciones de precipitación de plomo como carbonatos (cerusita) y óxidos insolubles, procesos que disminuyen drásticamente la movilidad y biodisponibilidad de este metal en medios ácidos (Zhou et al., 2024; Nguyen et al., 2020). La combinación de pH elevado con la presencia significativa de carbonatos y yeso refuerza este efecto, dado que el incremento de la alcalinidad favorece la formación de fases secundarias estables.

Por otra parte, la enmienda 2, aunque presenta un pH más moderadamente alcalino, destaca por su alta capacidad de intercambio catiónico, atribuida a su contenido de zeolitas como la laumontita. Estos minerales son conocidos por capturar eficazmente iones Pb^{2+} mediante mecanismos de intercambio iónico, atrapándolos en su estructura cristalina (Curi, 2006; Huanca et al., 2019; Zijun et al., 2021). Esta propiedad es especialmente relevante en matrices donde persisten condiciones de humedad y movilidad de cationes, como es típico en relaves mineros.

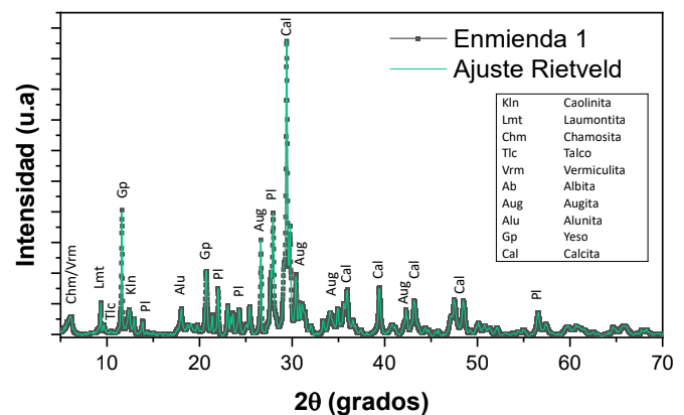


Figura 1. Difractograma de análisis de composición mineralógica enmienda mineral 1.

Investigaciones previas han demostrado la efectividad de las zeolitas naturales en la inmovilización de metales pesados, con tasas de reducción de movilidad de plomo superiores al 90% en algunos casos (Shichalin et al., 2024; Kiventerä et al., 2018; Yuan et al., 2018).

Por tanto, ambas enmiendas presentan ventajas complementarias:

- Enmienda 1 favorecerá procesos geoquímicos de precipitación y estabilización química.
- Enmienda 2 actuará principalmente a través de mecanismos físicos de adsorción e intercambio iónico.

Tabla 1. Composición mineralógica de enmiendas minerales

| Fase mineral | Fórmula química | Enmienda mineral 1 Enmienda mineral 2 | |
|--------------|--|--|-----|
| | | Porcentaje (%Wt) | |
| Caolinita | $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ | 7 | 8 |
| Laumontita | $\text{Ca}_2\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24}(\text{H}_2\text{O})_4$ | 2 | 18 |
| Chamosita | $\text{Mg}_{1,78}\text{Mn}_{0,08}\text{Fe}_{2,72}\text{Al}_{2,44}\text{Si}_{2,88}\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ | 7 | 17 |
| Talco | $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{12}\text{H}_2$ | 0 | 1 |
| Vermiculita | $\text{Na}_{0,930}\text{Mg}_{2,810}\text{Fe}_{0,065}\text{Al}_{1,185}\text{Si}_{2,895}\text{O}_{10}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_3$ | 0 | 0,5 |
| Albita | $\text{Na}_{0,98}\text{Ca}_{0,02}\text{Al}_{1,02}\text{Si}_{2,98}\text{O}_8$ | 20 | 30 |
| Augita | $\text{Na}_{0,05}\text{Ca}_{0,84}\text{Mg}_{0,70}\text{Ti}_{0,07}\text{Mn}_{0,01}\text{Fe}_{0,26}\text{Al}_{0,31}\text{Si}_{1,77}\text{O}_6$ | 17 | 23 |
| Alunita | $(\text{K}_{0,805}\text{Na}_{0,132}(\text{H}_2\text{O})_{0,063})\text{Al}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ | 6 | 3 |
| Yeso | $\text{CaSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ | 14 | -- |
| Calcita | $\text{Ca}(\text{CO}_3)$ | 27 | -- |

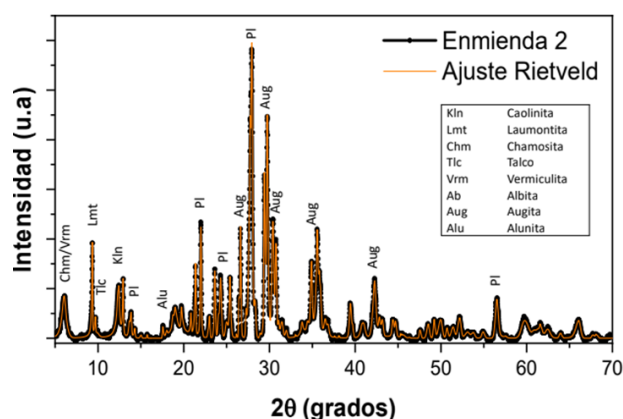


Figura 2. Difractograma de análisis de composición mineralógica enmienda mineral 2

Esta combinación de mecanismos distintos podría ofrecer una estrategia robusta de tratamiento de relaves mineros, permitiendo abordar distintos escenarios geoquímicos y optimizar la reducción de la movilidad de plomo.

4.3 Resultados de los ensayos de lixiviación en columnas

Reducción de la concentración de plomo en los lixiviados. El ensayo de lixiviación en columnas permitió simular en condiciones controladas el comportamiento de la movilidad de plomo en relaves tratados con diferentes proporciones de enmiendas minerales. Los resultados de la concentración de plomo en los lixiviados obtenidos se representan en la Figura 3.

La aplicación de la enmienda mineral 1 (Tratamiento 1, T1) evidenció una reducción progresiva en la concentración de

plomo a medida que aumentó el porcentaje de enmienda, con respecto al relave sin tratamiento que presenta una lixiviación de 1,84 mg/L de plomo: a 1% de adición, el plomo en lixiviado disminuyó a 0,24 mg/L; a 5% de adición, la concentración se redujo a 0,14 mg/L y a 10% de adición, el nivel de plomo descendió a 0,04 mg/L, con la menor dispersión observada.

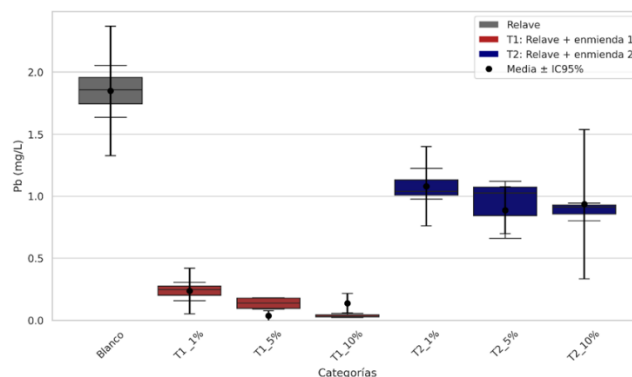


Figura 3. Diagramas de caja de la concentración de Pb por tratamiento, mostrando la media y el intervalo de confianza del 95 %.

La efectividad del tratamiento T1 se atribuye al pH altamente alcalino de la enmienda 1 (13,5 unidades), así como a su contenido de carbonatos e hidróxidos (30,05%), lo cual favorece la formación de compuestos estables como la cerusita (PbCO_3) que reducen significativamente la solubilidad del plomo (Sowers et al., 2021; Nguyen et al., 2020; Vuong et al., 2025).

En contraste, el tratamiento con enmienda mineral 2 (Tratamiento 2, T2) mostró una tendencia también decreciente pero menos pronunciada: A 1% de adición, el plomo se redujo a 1,08 mg/L; a 5%, bajó a 0,94 mg/L, y a 10%, disminuyó a 0,89 mg/L.

Aunque T2 logró reducir parcialmente la concentración de plomo respecto al blanco, sus niveles fueron sustancialmente mayores que los alcanzados con T1. Esto se explica porque, aunque la enmienda 2 posee una elevada capacidad de intercambio catiónico (21,99 meq/100g) favorecida por su contenido de zeolitas (18%) (Zijun et al., 2021), su capacidad alcalinizante es inferior comparada con la enmienda 1.

Estos resultados son consistentes con lo reportado por Cadar et al. (2021) y Martínez y Marrugo (2021), quienes observaron que mayores dosis de enmiendas (en su caso, biochar, vermicompost y cal) incrementaron la eficiencia en la inmovilización de metales pesados como Pb, Cd y Hg. Sin embargo, a diferencia de su estudio basado en compuestos orgánicos, en el presente trabajo las enmiendas son de origen mineral, aprovechando mecanismos de precipitación mineral y estabilización geoquímica.

Análisis estadístico del diseño experimental. Se evaluaron los supuestos estadísticos de normalidad (Shapiro-Wilk) y homogeneidad de varianzas (Levene). Los resultados indican ausencia de desviaciones significativas de la normalidad para todos los tratamientos ($p > 0,05$) y confirman la homogeneidad de varianzas entre grupos (Levene: $p = 0,4645$). Una vez comprobados los supuestos, se realizó un análisis de varianza ANOVA de una vía para comparar las concentraciones de plomo entre los tratamientos.

El ANOVA reveló diferencias significativas ($p < 0,05$) entre el grupo control (relave sin tratamiento) y los tratamientos con enmiendas. se realizaron 3 repeticiones para el grupo de control y para cada tratamiento. La prueba de comparaciones múltiples de Tukey HSD indicó:

- El grupo control que corresponde al relave sin tratamiento (blanco) presentó diferencias estadísticamente significativas con todos los tratamientos (T1 y T2), confirmando que las enmiendas lograron reducir eficazmente la movilidad del plomo.
- Dentro de los tratamientos de un mismo tipo (T1 o T2), no se detectaron diferencias significativas entre los niveles de adición (1%, 5%, 10%).

En la figura 4 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.

Esto indica que los tratamientos aplicados reducen significativamente las concentraciones de plomo en comparación con el grupo control. No obstante, el análisis señaló que, aunque no existen diferencias significativas dentro de un mismo tratamiento, la aplicación de T1 o T2 sí afecta la efectividad de inmovilización de plomo.

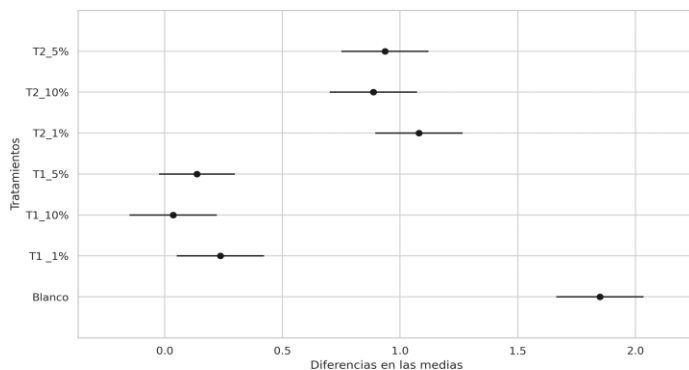


Figura 4. Intervalos de confianza de Tukey HSD para las diferencias de medias entre tratamientos.

4.4 Comportamiento del pH, la conductividad eléctrica y el potencial redox (Eh)

Variación del pH en los lixiviados y en el sólido. Los ensayos de lixiviación en columnas evidenciaron un efecto significativo de las enmiendas minerales sobre el pH del sistema. El lixiviado del relave sin tratamiento presentó un pH ácido de 5,27. La adición de enmiendas generó un aumento progresivo del pH, directamente proporcional a la cantidad de material aplicado (Figura 5). A 1% de enmienda, el pH del lixiviado fue de 5,68 para la enmienda 1 y de 5,74 para la enmienda 2; a 10%, los valores se incrementaron a 6,60 y 6,08 respectivamente.

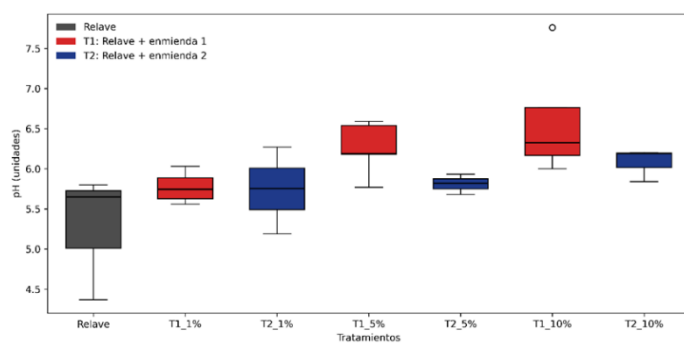


Figura 5. Resultados de la determinación de pH en lixiviados de ensayos de columnas

Este comportamiento se atribuye a la capacidad alcalinizante de las enmiendas, cuya caracterización fisicoquímica indicó pH inicial de 13,5 para la enmienda 1 y 9,49 para la enmienda 2, junto con la presencia significativa de carbonatos. En el sólido, esta tendencia se mantuvo, alcanzando un pH de hasta 8,19 con enmienda 1 al 10% y 6,84 con enmienda 2 al 10% (Figura 6).

La alcalinización del sistema es crítica en la estabilización del plomo, ya que promueve la formación de compuestos poco solubles como carbonatos e hidróxidos, lo cual reduce significativamente su movilidad (Zhou et al., 2024; Nguyen et al., 2020; Vuong et al., 2025).

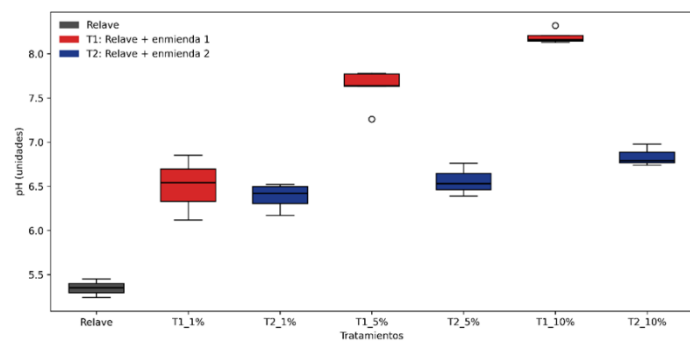


Figura 6. Resultados de la determinación de pH en muestras sólidas luego de ensayos de columnas de lixiviación

Conductividad eléctrica. La conductividad en el lixiviado también fue afectada por la adición de enmiendas. En el caso de la enmienda 2, se observaron aumentos hasta 5019 mS/cm con 10% de adición, superando los 4152 mS/cm del relave sin tratamiento. La enmienda 1 presentó aumentos más moderados, manteniéndose por debajo del valor inicial (Figura 7).

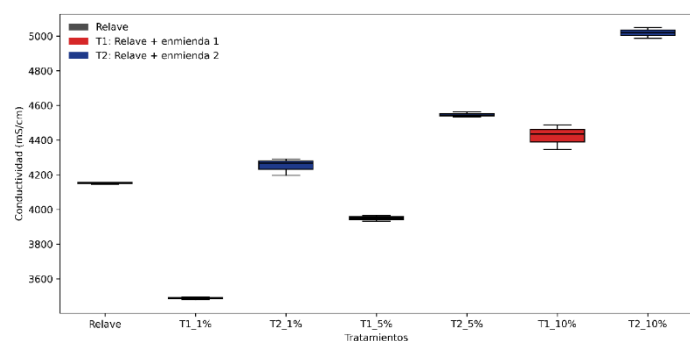


Figura 7. Resultados de la determinación de conductividad en lixiviado de ensayos de columnas

Este incremento en la conductividad está relacionado con el aporte iónico de las enmiendas. Sin embargo, la menor conductividad observada en los lixiviados tratados con la enmienda 1 sugiere que su alto pH favorece la precipitación de iones Pb^{2+} como compuestos insolubles, en lugar de mantenerlos en solución, reduciendo así la carga iónica del lixiviado (Belashchenko, 2023).

Potencial redox (Eh) y condiciones geoquímicas del sistema.

Los valores de Eh medidos fueron positivos en todos los tratamientos, lo cual indica condiciones oxidantes (Figura 8).

Estos resultados corroboran los efectos de inmovilización observados en los tratamientos con enmienda 1, en los que se identificó la formación de cerusita como producto de estabilización y refuerzan la utilidad de estas enmiendas para modificar el

medio geoquímico del relave hacia condiciones que restrinjan la movilidad del plomo (Zhou et al., 2024).

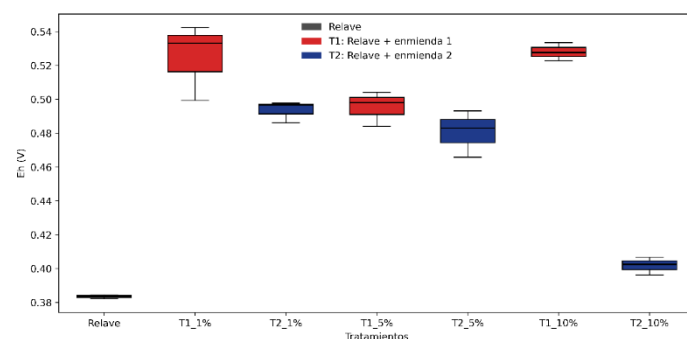


Figura 8. Resultados de la determinación de Eh en lixiviado de ensayos de columnas

Estas condiciones, junto con pH elevados, favorecen la precipitación de especies estables y poco solubles de plomo. Según Rojas et al. (2018), en medios con pH superior a 8,50 y Eh positivo, la disolución del plomo se ve fuertemente inhibida, favoreciendo la precipitación de especies como $Pb(OH)_2$. Este comportamiento está respaldado por el diagrama de Pourbaix del sistema Pb^{2+} desarrollado por Schock et al. (2005), que muestra cómo estas condiciones favorecen la formación de hidróxidos o carbonatos de plomo en lugar de su forma iónica disuelta (Figura 9).

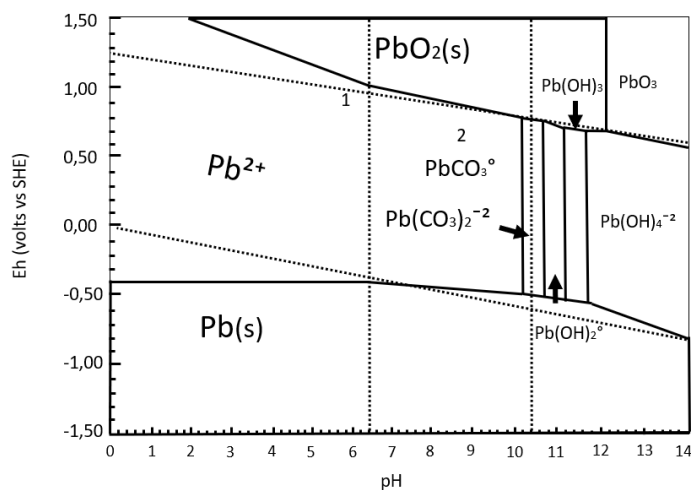


Figura 9. Diagrama de Pourbaix del sistema $Pb+2$. Modificado de Schock et al., (2005)

4.5 Evaluación de la lixiviación de plomo con la prueba TCLP en tratamientos

Reducción de lixivabilidad de plomo tras el tratamiento. Con el fin de evaluar la peligrosidad del relave tratado, se aplicó el procedimiento de lixiviación característico de toxicidad (TCLP), tal como establece la normativa EPA 1311. Esta prueba permite

estimar el comportamiento de los residuos bajo condiciones de acidez extrema, simulando su interacción con el ambiente, en especial con suelos y aguas.

El relave sin tratamiento presentó una concentración de 107 mg/L de plomo en el lixiviado de TCLP, superando en más de 20 veces el límite máximo permisible de 5,0 mg/L establecido por el Decreto 1076 de 2015. Esta concentración clasifica al residuo como peligroso por su alta capacidad de liberación de metales pesados (Figura 10).

Tras el tratamiento con enmiendas minerales, se evidenció una reducción significativa en la concentración de plomo lixiviable. En particular, el tratamiento con enmienda 1 al 5% logró la mayor reducción, con un valor de 42,2% respecto al control. En contraste, al incrementar la dosificación al 10%, la eficacia disminuyó a una reducción del 21,1%. Este comportamiento podría estar relacionado con un efecto de saturación o cambio en el equilibrio geoquímico del sistema, lo cual podría favorecer la formación de nuevas fases solubles de plomo (Klein y Dutrow, 2007).

La enmienda 2 también mostró efectos positivos: su mayor eficiencia se observó al 10%, con una reducción del 38,6% en la concentración de plomo respecto al relave. No obstante, en ningún caso se logró disminuir la concentración por debajo del umbral normativo, lo que indica que, si bien hay una disminución en la movilidad del plomo, no se elimina completamente el riesgo toxicológico.

Análisis estadístico de la eficacia del tratamiento. Se confirmó la normalidad de los datos mediante la prueba de Shapiro-Wilk ($p > 0,05$), pero no se cumplió con el supuesto de homogeneidad de varianzas según la prueba de Levene ($p < 0,05$) en el tratamiento 1 a una concentración del 1%. En consecuencia, se utilizó el test de Welch ANOVA, seguido de la prueba post hoc de Games-Howell para comparaciones múltiples.

Los resultados, representados en la Figura 11, indican que sí existen diferencias estadísticamente significativas entre los tratamientos y el relave sin enmienda ($p < 0,05$), lo que valida la capacidad de las enmiendas minerales para reducir la toxicidad del plomo en el residuo tratado.

No obstante, no se encontraron diferencias estadísticamente significativas entre los diferentes niveles de tratamiento con enmienda 1 y enmienda 2. Esto sugiere que, si bien hay una mejora respecto al control, las magnitudes del efecto entre los tratamientos evaluados son similares, y las diferencias observadas

no alcanzan significancia estadística bajo las condiciones del ensayo.

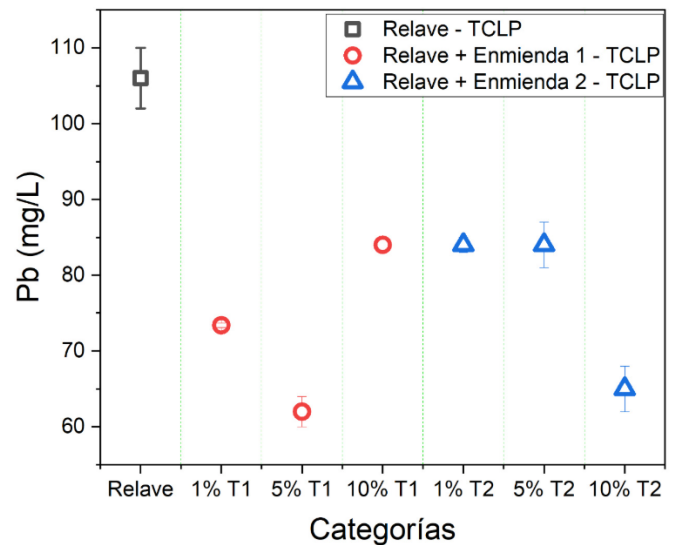


Figura 10. Resultados de la cuantificación de plomo en lixiviados de TCLP

4.6 Análisis mineralógico postratamiento

Identificación mineralógica mediante difracción de rayos X (DRX). Con el objetivo de identificar los cambios mineralógicos inducidos por las enmiendas minerales tras el tratamiento del relave, se realizó un análisis por difracción de rayos X (DRX) sobre muestras representativas de cada combinación relave-enmienda. Los resultados revelan una composición híbrida, que refleja tanto los minerales originales del relave como los aportados por las enmiendas (Tabla 4).

En el tratamiento con enmienda mineral 1 (T1), se detectó una mayor proporción de cerusita (PbCO_3), lo que indica la formación de nuevas fases estables de plomo como resultado del incremento en el pH del medio. Este fenómeno está bien documentado y se asocia a procesos de precipitación inducidos por ambientes alcalinos (Zhu et al., 2023; Godelitsas et al., 2003).

Asimismo, se observó una reducción en las fases más móviles de plomo como la galena y la plumbojarosita, lo que sugiere mecanismos complementarios de inmovilización, como el intercambio iónico entre los cationes de Pb^{2+} del relave y los cationes intercambiables de las zeolitas presentes en las enmiendas (Wang et al., 2010; Shi et al., 2024).

Tabla 4. 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 (%Wt) | |
| Silicatos | Cuarzo (SiO ₂) | 74,4 | 74,8 |
| | Muscovita (K Al _{2,87} Fe ₁₃ Si ₃ H ₂ O ₁₂) | 1,3 | 2,2 |
| Sulfuros | (Fe S ₂) | 12,7 | 11 |
| | Galena (Pb S) | 0,74 | 0,29 |
| | Esfalerita (Zn ₉ Fe ₁₁ S ₉₉) | 1,4 | 4,1 |
| Sulfatos | Yeso (Ca S O ₆ H ₄) | 1,3 | - |
| | Jarosita (K ₅₂ Na ₄₆ Fe ₃ S ₂ O ₁₄ H ₆) | 2,8 | 1,2 |
| | Alunita (S ₂ Al _{2,967} O _{14,063} K _{.805} Na _{.132} H ₆) | 1,0 | 6 |
| | Plumbojarosita (Fe ₃ H ₆ O ₁₄ Pb S ₂) | 1,4 | 0,2 |
| Carbonatos | Cerusita (PbCO ₃) | 1,0 | 0,2 |

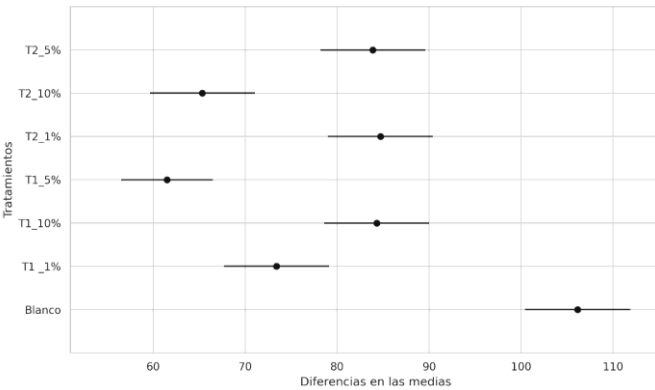


Figura 11. Intervalos de confianza de Games Howell para las diferencias de medias entre tratamientos

Identificación de grupos funcionales mediante espectroscopía FTIR. Para complementar el análisis mineralógico, se aplicó espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), enfocada en detectar grupos funcionales vinculados a las fases minerales de interés. En la muestra tratada con enmienda 1, se identificaron bandas características entre 500–1100 cm⁻¹ asociadas a enlaces Si–O–Si, típicos de minerales silicatos como el cuarzo (Figura 12, Tabla 5).

En la región de 500–700 cm⁻¹ se observaron bandas atribuibles a vibraciones de flexión del esqueleto cristalino de zeolitas, lo que indica la posible incorporación de plomo en la estructura por mecanismos de intercambio iónico. En 876 cm⁻¹ se detectaron vibraciones de estiramiento de grupos carbonato, lo cual sugiere la presencia de calcita y cerusita.

La presencia conjunta de zeolitas, yeso y carbonatos en la enmienda 1 sugiere un efecto sinérgico para la inmovilización de plomo: las zeolitas actúan principalmente por intercambio iónico y adsorción superficial, mientras que los carbonatos y sulfatos

promueven la precipitación de Pb²⁺ en fases químicamente estables (Omoregie et al., 2024; Wan et al., 2018).

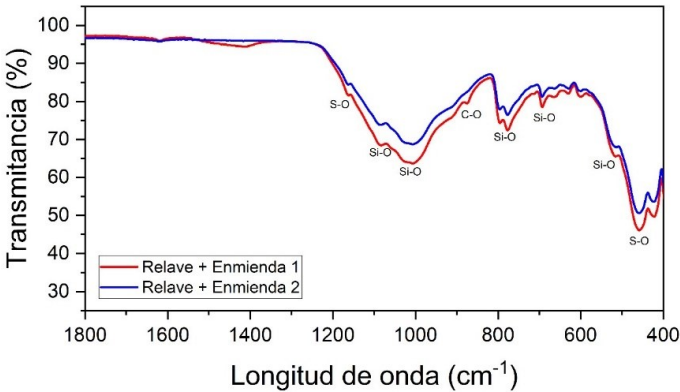


Figura 12. FTIR de resultado de tratamiento con enmienda mineral 1 y 2

Tabla 5. Resumen de resultados de FTIR

| Longitud de onda | | |
|-----------------------|----------------------|-----------------------|
| Banda de estiramiento | Banda de deformación | Grupo |
| 1163 | | Si-O ₂ S-O |
| 1024 | | Si-O |
| 1009 | | Si-O |
| | 876 | C-O |
| 796 | | Si-O |
| | 693 | Si-O |
| | 519 | Si-O |
| | 427 | S-O |

En el tratamiento con enmienda 2, se identificaron intensas bandas en las regiones 1000 cm⁻¹ y 500–700 cm⁻¹, también asociadas a enlaces Si–O–Si y S–O, lo que se corresponde a zeolitas detectadas en la caracterización mineralógica de esta enmienda. Esto refuerza la hipótesis de que la inmovilización del plomo en

este caso está dominada por procesos de intercambio iónico facilitados por la estructura de las zeolitas (Wan et al., 2018).

Los resultados obtenidos por DRX y FTIR evidencian transformaciones mineralógicas que confirman los mecanismos de inmovilización del plomo propuestos en este estudio. En particular, la formación de cerusita en el tratamiento con enmienda 1 y la fuerte señal de vibraciones asociadas a zeolitas en el tratamiento con enmienda 2 reflejan rutas complementarias de estabilización: precipitación de carbonatos y captura por estructuras porosas respectivamente.

Estos mecanismos son coherentes con lo reportado en estudios internacionales donde se ha demostrado que la interacción entre Pb^{2+} y matrices minerales ricas en zeolitas y carbonatos produce fases secundarias estables y de baja movilidad ambiental (Zhu et al., 2023; Wang et al., 2010; Omoregie et al., 2024).

4.7 Evaluación de mecanismos de inmovilización: adsorción e intercambio iónico

Isotermas de adsorción. Se realizaron ensayos de adsorción utilizando soluciones estándar de plomo en concentraciones crecientes (0,5 a 50 mg/L), con una masa de 0,5 g de enmienda y pH de 5,5, bajo agitación durante 24 horas a temperatura ambiente. Posteriormente, se cuantificó el plomo remanente en solución mediante espectrofotometría de absorción atómica, y se calculó la cantidad adsorbida utilizando la Ecuación 8 (Etchegoyen et al., 2020; Herrejón et al., 2008):

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V_L}{W_s} \quad \text{Ecuación 6}$$

Donde q_e : es la cantidad adsorbida (mg/g), C_0 , C_e : son las concentraciones iniciales y de equilibrio (mg/L), V_L es el volumen (L) y W_s la masa del adsorbente (g).

Los datos experimentales fueron ajustados a los modelos de isoterma de Langmuir y Freundlich. El modelo de Langmuir asume adsorción monomolecular en superficies homogéneas sin interacción entre las moléculas adsorbidas (Herrejón et al., 2008), mientras que el modelo de Freundlich contempla superficies heterogéneas y formación de multicapas (Padmesh et al., 2006; Elzinga et al., 1999).

a) Isoterma de Langmuir e isoterma de Freundlich. Los coeficientes de regresión (R^2) obtenidos indican un ajuste del modelo

de Langmuir para la enmienda mineral 2 ($R^2 = 0,98$), lo que sugiere una alta afinidad por el plomo y una tendencia a adsorción en monocapa sobre sitios homogéneos. En la Figura 13 se presenta la gráfica $1/q_e$ vs $1/C_e$ del modelo de Langmuir para la enmienda mineral 1 y la enmienda mineral 2, respectivamente.

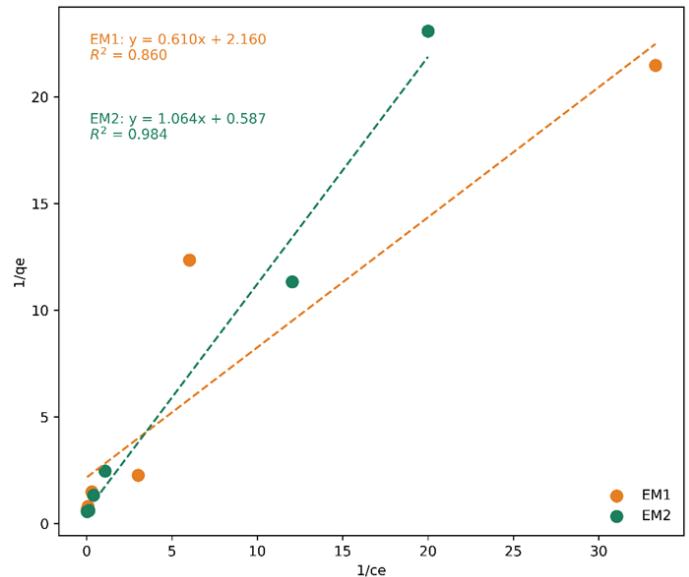


Figura 13. Isoterma de adsorción de plomo empleando enmienda mineral 1 y 2, modelo Langmuir

A partir de estas gráficas se obtuvieron los valores de la pendiente, m ($1/(q_{\text{máx}} \times K_L)$), del intercepto, b ($1/q_{\text{máx}}$) y los parámetros $q_{\text{máx}}$ y K_L presentados en la Tabla 6.

La capacidad máxima de adsorción calculada (q_m) fue de 1,81 mg/g para la enmienda 2 y de 0,28 mg/g para la enmienda 1, lo que evidencia una mayor capacidad adsorbente de la enmienda 2.

La enmienda mineral 1 presentó mejor ajuste al modelo de Freundlich ($R^2 = 0,90$), lo cual indica una adsorción en superficies más heterogéneas con formación de multicapas. En la Figura 14 se presenta la gráfica $[\log q_e]$ vs $\log C_e$ del modelo de Freundlich para la enmienda mineral 1 y la enmienda mineral 2.

A partir de las gráficas de las figuras 13 y 14 se obtuvieron los valores de la pendiente, m ($1/n$), del intercepto, b ($\log \{1/q_{\text{máx}}\} [K_F]$) y los parámetros K_F y n presentados en la Tabla 7.

Tabla 6. Resumen de parámetros de isoterma de Langmuir

| Enmienda mineral | Ecuación de la recta | m (1/ $q_{m\acute{a}x} \times K_L$) | b (1/ $q_{m\acute{a}x}$) | $q_{m\acute{a}x}$ (1/b) | K_L (m/b) | R ² |
|------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|---------------------------|-------------------------|-------------|----------------|
| 1 | $1/q_e = 0,6096 \ 1/c_e + 2,1604$ | 0,61 | 2,16 | 0,46 | 0,28 | 0,86 |
| 2 | $1/q_e = 1,06431/c_e + 0,5867$ | 1,06 | 0,59 | 1,70 | 1,81 | 0,98 |

Tabla 7. 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 | $\log q_e = 0,5015 \log C_e - 0,4777$ | 0,50 | 0,48 | 3,00 | 1,99 | 0,90 |
| 2 | $\log q_e = 0,5922 \log C_e - 0,4503$ | 0,59 | 0,45 | 2,82 | 1,69 | 0,96 |

El valor del parámetro n, que expresa la intensidad de la adsorción, fue mayor que 1 para ambas enmiendas, confirmando que el proceso es favorable (Arguello, 2023). El mejor desempeño de la enmienda 2 se asocia a su mayor contenido de zeolitas, las cuales poseen elevada capacidad de intercambio catiónico y estructuras cristalinas con sitios específicos para atrapar iones metálicos (Herrejón et al., 2008; Belviso, 2020).

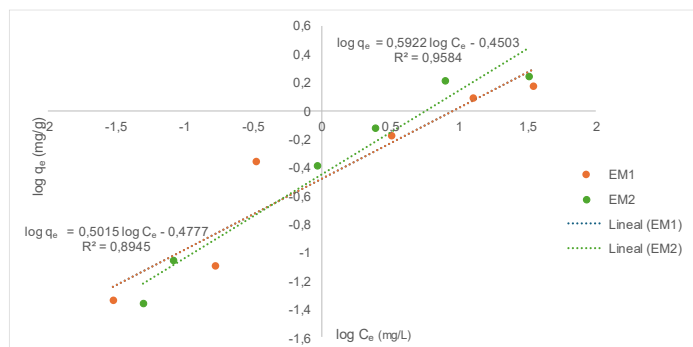


Figura 14. Isotherma de adsorción de plomo empleando enmienda mineral 1 y 2, modelo Freundlich

4.8 Prueba de intercambio iónico

Se evaluó el potencial de intercambio iónico como mecanismo de inmovilización, al exponer 0,5 g de cada enmienda a una solución de Pb²⁺ (50 mg/L) y posteriormente a una solución regeneradora de NaCl al 10%, según el procedimiento descrito por Rodríguez (2022).

La enmienda mineral 2 redujo la concentración de plomo en solución de 50 mg/L a 1,8 mg/L, lo que representa una retención del 96,4%, mientras que la enmienda 1 solo logró una reducción del 10% (Figura 15).

Estos resultados confirman la mayor capacidad de intercambio iónico de la enmienda 2, atribuible a su mayor contenido de zeolitas (Hong et al., 2019; Wang et al., 2010).

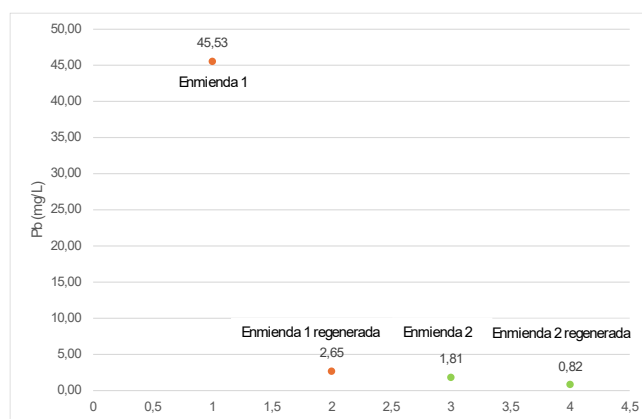


Figura 15. Cuantificación de plomo en enmiendas minerales luego de prueba de intercambio iónico

En la etapa de regeneración, se observó una baja liberación de plomo en la enmienda 2, lo cual sugiere que parte del plomo fue retenido por adsorción irreversible en las estructuras microporosas de las zeolitas, impidiendo su remoción mediante cloruro de sodio. Este fenómeno indica una interacción fuerte y estable entre el plomo y la matriz mineral, lo que representa una ventaja ambiental, ya que disminuye el riesgo de liberación del metal ante posibles cambios en el entorno (Belviso, 2020).

5. DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos permiten comprender con mayor profundidad los mecanismos geoquímicos y fisicoquímicos que gobiernan la movilidad del plomo en relaves auríferos, así como la efectividad relativa de las enmiendas minerales evaluadas. La caracterización inicial del relave evidenció un entorno ácido y oxidante (pH 5,27; Eh 0,559 V), condiciones que han sido ampliamente documentadas como promotoras de la disolución de minerales sulfurosos, particularmente la galena y la pirita (Zhou et al., 2024). Esta combinación de variables genera un ambiente

propicio para la liberación de cationes Pb^{2+} , acentuada por la presencia de fases secundarias como plumbojarosita, que en medios ácidos y en presencia de sulfatos tiende a disolverse (Sowers et al., 2021).

La alta concentración de plomo total (11 113 mg/kg) y su elevada lixiviabilidad bajo condiciones simuladas (107 mg/L en TCLP) sitúan este residuo en la categoría de peligroso, no solo por exceder los límites regulatorios (Decreto 1076 de 2015), sino por su potencial real de contaminación en escenarios ambientales típicos, tal como ha sido descrito por Kastury et al. (2021) y Musiige et al. (2024).

La comparación de las enmiendas minerales muestra rutas diferenciadas pero complementarias de inmovilización. La enmienda 1, de naturaleza fuertemente alcalina (pH 13,5), favoreció la precipitación geoquímica del plomo, como lo demuestra la formación de cerusita y la reducción efectiva de la concentración de Pb en los lixiviados a valores tan bajos como 0,04 mg/L con solo un 10% de adición. Este comportamiento es coherente con lo reportado por Nguyen et al. (2020) y Vuong et al., 2025, quienes destacan que la precipitación de carbonatos es un mecanismo dominante en matrices alcalinas. A pesar de su menor capacidad de intercambio catiónico, la enmienda 1 mostró una capacidad significativa para modificar el entorno geoquímico, logrando desplazar el pH del sistema hasta valores neutros o ligeramente alcalinos, lo cual inhibe la solubilidad de fases como el $Pb(OH)_2$ y $PbCO_3$ (Cao et al., 2020).

Por el contrario, la enmienda 2 mostró un desempeño moderado en cuanto a reducción de la lixiviabilidad en columna, pero sobresalió en las pruebas de adsorción e intercambio iónico. Este comportamiento se atribuye a su elevado contenido de zeolitas y a su mayor capacidad de intercambio catiónico (21,99 meq/100g), que le permite retener eficientemente el plomo mediante fijación estructural. El excelente ajuste al modelo de Langmuir ($R^2 = 0,98$) y la alta eficiencia de retención (96,4%) observada en las pruebas de intercambio iónico sugieren que esta enmienda tiene una afinidad significativa por el Pb^{2+} , lo que coincide con lo observado en estudios similares con minerales zeolíticos (Shichalin, et al., 2024; Belviso, 2020).

El comportamiento observado en el tratamiento con enmienda 1 reafirma el papel crucial del pH en la estabilización de plomo en matrices ambientales. Un ambiente altamente alcalino no solo favorece la precipitación de compuestos de baja solubilidad como la cerusita, sino que también reduce la disponibilidad de protones que facilitarían la disolución de fases minerales (Cao et al., 2020; Kravchenko et al., 2024). Por su parte, la moderada eficiencia de la enmienda 2 sugiere que, si bien el intercambio iónico proporcionado por zeolitas es un mecanismo efectivo, la

alcalinización del medio es un factor dominante cuando se busca inmovilizar metales en relaves altamente ácidos y oxidantes (Hettiarachchi y Pierzynski, 2004; Huang et al., 2024). Estos resultados son consistentes con otros estudios que destacan que las estrategias combinadas (aumento del pH + alta CIC) son las más efectivas para la estabilización de plomo en suelos y residuos mineros (Yang et al., 2020; Yuan et al., 2018).

La prueba TCLP es una herramienta crítica para evaluar la peligrosidad ambiental de residuos sólidos. Los resultados obtenidos en este estudio demuestran que las enmiendas minerales aplicadas son capaces de reducir parcialmente la movilidad del plomo bajo condiciones extremas de lixiviación. No obstante, la persistencia de concentraciones superiores a los límites normativos evidencia que, aunque se atenúa el riesgo, no se elimina completamente. Este comportamiento puede explicarse por la dinámica geoquímica del plomo, que en condiciones de acidez elevada y con ciertos potenciales redox puede formar especies más solubles, como se ha descrito en estudios previos (Klein y Dytrow, 2007). Por tanto, para lograr una estabilización más completa del plomo, podrían ser necesarias estrategias complementarias o combinadas que integren mecanismos de inmovilización fisicoquímica y biogeoquímica.

La mayor dificultad observada en los tratamientos con enmienda 2 para reducir la concentración de Pb por debajo de límites normativos en el TCLP, puede explicarse por su menor capacidad para modificar el pH del sistema. Aunque posee un pH alcalino (9,49), este no es suficiente para generar precipitaciones masivas de compuestos de plomo, por lo que su eficacia depende de la disponibilidad de sitios de intercambio y del equilibrio entre fases adsorbidas y solubles (Huanca et al., 2019; Zijun et al., 2021).

Los análisis estadísticos refuerzan la efectividad de ambas enmiendas, aunque evidencian que la magnitud del efecto no se incrementa linealmente con la dosis. Este hallazgo sugiere que existen umbrales geoquímicos o saturación de mecanismos de inmovilización, como ha sido descrito en otros trabajos que evalúan la eficiencia de biochar y enmiendas minerales (Martínez y Marrugo, 2021; Cadar et al., 2021). Además, la menor eficacia de la enmienda 1 al 10% en la prueba TCLP podría estar vinculada a la formación de fases intermedias o a la redisolución de compuestos en condiciones extremas de acidez.

La evidencia obtenida mediante DRX y FTIR aporta claridad sobre las transformaciones mineralógicas inducidas por los tratamientos. La detección de cerusita y la disminución de galena en el tratamiento con enmienda 1 confirman la vía geoquímica de inmovilización, mientras que las señales espectroscópicas

asociadas a zeolitas en la enmienda 2 respaldan la inmovilización por adsorción e intercambio iónico (Wang et al., 2010; Wan et al., 2018). Este comportamiento diferencial no solo refleja la naturaleza mineralógica de cada enmienda, sino que también sugiere que una estrategia combinada podría potenciar la eficiencia del tratamiento.

Los resultados indican que la inmovilización del plomo en relaves mineros depende de un delicado balance entre las condiciones geoquímicas del medio (pH, Eh, composición iónica) y las propiedades fisicoquímicas de la enmienda utilizada. Enmiendas con pH muy alto favorecen procesos de precipitación química, mientras que aquellas con elevada capacidad de intercambio catiónico promueven mecanismos de adsorción más estables. Ambas rutas, lejos de ser excluyentes, pueden operar de manera sinérgica para ofrecer soluciones robustas en la gestión de residuos peligrosos como los relaves auríferos contaminados con plomo.

6. CONCLUSIONES

Este estudio evaluó la eficacia de dos enmiendas minerales naturales para reducir la movilidad del plomo presente en relaves provenientes de minería aurífera. Las enmiendas, compuestas por mezclas de silicatos, zeolitas, carbonatos y yeso, demostraron potencial como agentes estabilizantes, modificando las condiciones fisicoquímicas del sistema y favoreciendo mecanismos de inmovilización química.

Los resultados del ensayo de lixiviación en columnas mostraron que la enmienda mineral 1, aplicada al 10% en masa, fue la más efectiva, reduciendo las concentraciones de Pb en el lixiviado hasta 0,04 mg/L, equivalente al 97,8% de eficiencia. Por su parte la enmienda mineral 2 también redujo la movilidad del metal hasta un 51,6% en la proporción de enmienda más alta. El análisis estadístico evidenció diferencias significativas entre tratamientos, aunque no entre los niveles de aplicación dentro de cada enmienda, es decir, aplicar la enmienda 1 o la 2 representa tratamientos en los cuales las diferencias fueron significativas pero las proporciones 1%, 5% y 10% son estadísticamente iguales.

La caracterización mineralógica de los relaves reveló la presencia dominante de cuarzo (70%) y pirita (16%), así como una fracción menor de galena (PbS, 0,27%) y plumbojarosita, que podrían contribuir a la liberación de Pb bajo condiciones ácidas y oxidantes. La enmienda mineral 1 destacó por su alto contenido de carbonatos (27,0%), yeso (14%), y 2% de zeolitas, con un pH marcadamente alcalino, mientras que enmienda mineral 2

presentó mayor proporción de zeolitas (18%), lo que sugiere diferencias fundamentales en los mecanismos de inmovilización predominantes.

Las pruebas TCLP mostraron que, previo al tratamiento, el relave presentaba concentraciones de Pb de 107 mg/L, superando ampliamente el límite regulatorio de 5 mg/L establecido por el decreto 1076 de 2015. Tras la aplicación de las enmiendas, se observó una reducción significativa en la lixiviación, alcanzando valores promedio cercanos a 61 mg/L. Aunque posterior al tratamiento el sistema no está libre de Pb, esta reducción representa una mejora sustancial en la movilidad del metal.

Los cambios en los parámetros fisicoquímicos (pH, ORP y conductividad eléctrica) confirman que las enmiendas modificaron el entorno geoquímico del sistema, favoreciendo la formación de fases minerales estables de Pb como la cerusita (PbCO_3) y disminuyendo la biodisponibilidad del metal. En particular, la enmienda mineral 1 aumentó el pH del relave desde valores ácidos (5,27) hasta condiciones alcalinas ($\text{pH} > 8,0$), promoviendo la precipitación de especies poco solubles.

Respecto a los mecanismos de inmovilización, se evidenciaron tres procesos dominantes: precipitación química, intercambio iónico y adsorción superficial. La enmienda mineral 2 mostró una alta capacidad de intercambio iónico, lo cual favoreció la retención de hasta el 96,4% del Pb^{2+} en su estructura cristalina, mientras que enmienda mineral 1 promovió principalmente la precipitación de fases estables. Los modelos de adsorción confirmaron la relevancia de estas interacciones: enmienda mineral 2 se ajustó mejor al modelo de Langmuir, indicando adsorción en monocapas homogéneas, mientras que enmienda mineral 1 presentó un ajuste superior al modelo de Freundlich, sugiriendo una adsorción heterogénea en multicapas.

En conjunto, los resultados permiten concluir que el uso de enmiendas minerales representa una estrategia efectiva, de bajo costo y ambientalmente sostenible para la estabilización in situ de metales pesados en pasivos mineros.

MATERIAL SUPLEMENTARIO

Anexo 1. Evaluación estadística de resultados

Anexo 2. Reporte de difracción de rayos X de enmiendas minerales

Anexo 3. Análisis estadístico de resultados de cuantificación de plomo en lixiviados de TCLP

FINANCIAMIENTO

Esta investigación fue desarrollada en el marco del proyecto 1001405 Caracterización geocientífica de minerales de in-

terés geológico del Servicio Geológico Colombiano. Las muestras de relaves fueron facilitadas por el proyecto Guías metodológicas para el mejoramiento productivo de beneficio de oro sin uso de mercurio del grupo de Geometalurgia y Geoambiente de la Dirección de Laboratorios y el proyecto 1001072 Convenio Interadministrativo GGC n° 319 de 2018, celebrado entre el Ministerio de Minas y Energía y el Servicio Geológico Colombiano del Servicio Geológico Colombiano.

DECLARACIÓN DE CONFLICTO DE INTERÉS

Los autores declaramos que el artículo no presenta conflicto de intereses.

RECONOCIMIENTOS

Los autores agraden a la empresa SILIVAL por el aporte de las enmiendas minerales. Adicionalmente, los autores agradecen a los profesionales que apoyaron en los análisis de laboratorio: Fredy Alonso Rodríguez, Fabián Ramírez, Annie Arango, Jaime Mojica, Gina Almeida, Jhon Mauro Castaño.

7. REFERENCIAS

- Agencia de Protección Ambiental (EPA) (1992). Method 1311 Toxicity characteristics leaching procedure. USA Norm
- 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>
- 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.
- 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 re-view. *Processes*, 8(7), 820.
- Bolan, N., Kunhikrishnan, A., Thangarajan, R., Kumpiene, J., Park, J., Makino, T., y Scheckel, K. (2014). Remediation of heavy metal (loid) contaminated soils—to mobilize or to immobilize. *Journal of hazardous materials*, 266, 141-166.
- Cadar, O., Dincă, Z., Senilă, M., Torok, A. I., Todor, F., y Levei, E. A. (2021). Immobilization of potentially toxic elements in contaminated soils using thermally treated natural zeolite. *Materials*, 14(14), 3777. <https://doi.org/10.3390/ma14143777>
- 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). Mercap-to 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., y Valero, A. (2015). Colombian mineral resources: An analysis from a Thermodynamic Second Law perspective. *Resources Policy*, 45, 23-28.
- 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.
- Clever, H. L., y 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.
- Organización mundial de la salud (2022). Intoxicación por plomo y salud.
- Curi, A., Granda, W. J., Lima, H. M., y 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., y 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.
- Dolega, P., Degreif, S., Buchert, M., y Schüller, D. (2016). Outlining environmental challenges in the non-fuel mining sector. *Strateg. Dialogue Sustain. Raw Mater. Eur.*, 1-11.
- Du, Y., Tian, Z., Zhao, Y., Wang, X., Ma, Z., y 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, copper and zinc in soils. *European Journal of Soil Science* 50:139-149.
- Etchegoyen, M. A., Marino, D. J. G., y Capparelli, A. L. (2020). Tópicos de química y fisicoquímica ambiental: Agua, atmósfera y suelo, transferencia entre compartimientos y transformaciones.
- 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., Harissopoulou, S., y Putnis, A. (2003). Interaction of calcium carbonates with lead in aqueous solutions. *Environmental science y technology*, 37(15), 3351-3360.
- Herrejón, M. L., Limón, B., y Martínez, V. (2008). Cinética e isothermas de adsorción de Pb (II) en el suelo de Monterrey. *Ingenierías*, 11(41), 24-31.
- Hettiarachchi, G. M., y Pierzynski, G. M. (2004). Soil lead bioavailability and in situ remediation of lead-contaminated soils: A review. *Environmental Progress*, 23(1), 78-93. doi: 10.1002/ep.10004
- Hong, M., Yu, L., Wang, Y., Zhang, J., Chen, Z., Dong, L., y 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., y 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., y 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.
- Kalbe, U., Berger, W., Eckardt, J., y Simon, F. G. (2008). Evaluation of leaching and extraction procedures for soil and waste. *Waste Management*, 28(6), 1027-1038.
- Kastury, F., Tang, W., Herde, C., Noerpel, M. R., Scheckel, K. G., y 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., y 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., y Dutrow, B. (2007). *Manual of mineral science*. John Wiley y 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., Ka-zeev, K., y 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, Kamyab H, Khan SA, Yadav S, Malav LC. (2019) Hazardous heavy metals contamination of vegetables and food chain: Role of sustainable remediation approaches - A review. *Environ Res.* 2019 Dec;179(Pt A):108792. doi: 10.1016/j.envres.2019.108792.
- Kyowe, H. A., Awotoye, O. O., Oyekunle, J. A. O., y 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.
- 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>.
- Mai, X., Tang, J., Tang, J., Zhu, X., Yang, Z., Liu, X., ... y 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).
- Menéndez, J., y Muñoz, S. (2021). Contaminación del agua y suelo por los relaves mineros. *Paideia XXI*, 11(1), 141-154.
- Minambiente (2015). Decreto 1076 de 2015. Decreto Único Nacional del sector Ambiente y Desarrollo. Ministerio de ambiente y Desarrollo Sostenible. Colombia.
- Moreno Tovar, R., Téllez Hernández, J., y 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.
- Musiige, D., Mundike, J., y Makondo, C. (2024). Evaluation of potentially toxic metals in tailings from Busia gold mine fields of eastern Uganda. *Journal of Cleaner Production*, 469, 143222.
- Nguyen, T. T. N., Tateyama, H., Okumura, M., Tabelin, C. B., Park, I., y Ito, M. (2020). Immobilization of lead and zinc leached from mining residual materials in Kabwe, Zambia: Possibility of chemical immobilization by dolomite, calcined dolomite, and magnesium oxide. *Minerals*, 10(9), 763. <https://doi.org/10.3390/min10090763>
- Okrusch, M., y 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., ... y 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. El línea. <https://www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/lead-poisoning-and-health>
- 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.
- Rojas Reyes, N. R., Echeverry Vargas, L., y Sierra Pérez, S. (2018). Termo-cinética de la lixiviación de plomo a partir de baterías recicladas. *Ingeniería y desarrollo*, 36(1), 155-171.
- Szerement, J., Szatanik-Kloc, A., Jarosz, R., Bajda, T., y Mierzwa-Hersztek, M. (2021). Aplicaciones contemporáneas de zeolitas naturales y sintéticas a partir de cenizas volantes en la agricultura y la protección ambiental. *Journal of Cleaner Production*, 311, 127461. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127461>
- Schock, M. R., Scheckel, K. G., DeSantis, M., y Gerke, T. L. (2005). Mode of occurrence, treatment, and monitoring significance of tetravalent lead. *Proc. 2005 AWWA WQTC, Quebec City, Quebec*, 1-15.
- Shi, Y., Li, Z., Liang, M., Hu, H., Chen, S., Duan, L., y 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., Zarubina, N. V., Fedorets, A. N., Mayorov, V. Yu., Lembikov, A. O., Shi, Y., Tananaev, I. G., y Ivanets, A. I. (2023). 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, Article 125662. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.125662>
- Shu, X., Zhang, D., Zhang, Q., Ai, T., Zhang, X., y 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.
- Sowers, T. D., Bone, S. E., Noerpel, M. R., Blackmon, M. D., Karna, R. R., Scheckel, K. G., y Bradham, K. D. (2021). Plumbojarosite remediation of soil affects lead speciation and elemental interactions in soil and in mice tissues. *Environmental science y technology*, 55(23), 15950-15960.
- Vizcaino Mendoza, L., Fuentes Molina, N., y González Fragozo, H. (2017). Adsorción de plomo (II) en solución acuosa con tallos y hojas de *Eichhornia crassipes*. *Revista U.D.C.A.: Actualidad y Divulgación Científica*, 20(2), 435-444. <https://doi.org/10.31910/rudca.v20.n2.2017.400>
- 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
- Vuong, T. X., Nguyen, D. P., Nguyen, V. H. N., Pham, T. T. H., y Nguyen, T. T. T. (2025). Immobilization of lead and zinc in contaminated soil using taro stem-derived biochar and apatite amendments: A comparative study of application ratios and pyrolysis temperatures. *RSC Advances*, 15, 11975-12000. <https://doi.org/10.1039/D5RA00912J>
- Wan, Q., Rao, F., Song, S., Morales-Estrella, R., Xie, X., y 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., y Peng, Y. (2010). Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chemical engineering journal*, 156(1), 11-24.
- Warr, L. N. (2021). IMA–CNMNC approved mineral symbols. *Mineralogical Magazine*, 85(3), 291–320. <https://doi.org/10.1180/mgm.2021.43>
- 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.
- 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.
- Yasutaka, T., Naka, A., Sakanakura, H., Kurosawa, A., Inui, T., Takeo, M., ... y Ogawa, S. (2017). Reproducibility of up-flow column percolation tests for contaminated soils. *PLoS One*, 12(6), e0178979.
- 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.
- 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.
- Zijun, Z., Effeney, G., Millar, G. J., y Stephen, M. (2021). Synthesis and cation exchange capacity of zeolite W from ultra-fine natural zeolite waste. *Environmental Technology y Innovation*, 23, 101595.