



UNIVERSIDAD
DE PIURA

REPOSITORIO INSTITUCIONAL
PIRHUA

SIMULACIÓN DEL PROCESO HDS EN MINERA SIPÁN PARA LA OPTIMIZACIÓN DE LA REMOCIÓN DE MANGANESO EN AGUAS DE DRENAJE ÁCIDAS

José Ruiz-Vargas

Piura, julio de 2015

Facultad de Ingeniería

Maestría en Gestión y Auditorías Ambientales

Ruiz, J. (2015). *Simulación del proceso HDS en Minera Sipán para la optimización de la remoción de manganeso en aguas de drenaje ácidas* (Tesis de Maestría en Gestión y Auditorías Ambientales). Universidad de Piura. Facultad de Ingeniería. Piura, Perú.



Esta obra está bajo una [licencia Creative Commons Atribución-NoComercial-SinDerivadas 2.5 Perú](#)

[Repositorio institucional PIRHUA – Universidad de Piura](#)

UNIVERSIDAD DE PIURA

FACULTAD DE INGENIERÍA



Simulación del proceso HDS en Minera Sipán para la optimización de la remoción de manganeso en aguas de drenaje ácidas

Tesis para optar el Grado de Máster en
Gestión y Auditorías Ambientales

José Antonio Ruiz Vargas

Asesor: Msc. Ing. Juan Francisco Cruz Gutierrez

Piura, Julio 2015

A Dios, mis padres,
mi esposa,
y mi hijo.

Prólogo

La generación de drenaje ácido de roca es uno de los principales problemas ambientales a los que se enfrenta la industria minera durante el desarrollo de sus operaciones. Dado que con la promulgación de la última norma referida a los límites máximos permisibles se ha declarado explícitamente la intención de establecer en un futuro un valor límite para el manganeso, es de suma importancia que se pueda sentar las bases para determinar los métodos adecuados de tratamiento para su cumplimiento.

El presente estudio nace como iniciativa de investigar las causantes de la variabilidad en la concentración de manganeso en la descarga del tratamiento instalado en minera Sipán; de forma tal que se pueda identificar los factores que pueden influir en los valores finales.

Como parte del estudio, se ha puesto en práctica una metodología de evaluación geoquímica que permita simular matemáticamente el sistema descrito, variando algunos parámetros de operación y determinando valores óptimos que podrán ser aplicados en la práctica para el aseguramiento de la remoción del compuesto seleccionado.

Agradezco a mi asesor Msc. Ing. Juan Francisco Cruz Gutierrez, catedrático de la Universidad Nacional de Piura, por el apoyo e información proporcionada desde que inicié mi carrera en esta casa de estudios y sobre todo en el desarrollo de esta tesis. Asimismo, un agradecimiento muy especial a los ingenieros responsables en Minera Sipán, por el acceso a la información proporcionada por la empresa, y por el incentivo constante durante el periodo de investigación y elaboración de este proyecto.

Finalmente, también agradezco de manera especial a los desarrolladores y a toda institución que hace posible que el software Geochemist's Workbench pueda estar disponible al público estudiantil y ser de gran apoyo en el desarrollo de proyectos de investigación.

Índice general

Introducción.....	1
Capítulo 1 Química del manganeso.....	3
1.1. Generalidades del manganeso.....	3
1.2. Generalidades de los compuestos de manganeso.....	6
1.2.1. Compuestos de manganeso divalente (II).....	8
1.2.2. Compuestos de manganeso trivalente (III).....	8
1.2.3. Compuestos de manganeso tetravalente (IV).....	8
1.3. Ciclo geoquímico del manganeso.....	9
1.4. Química de los compuestos de manganeso.....	10
1.4.1 Diagramas Eh-pH.....	10
a. Diagrama Eh-pH del manganeso-agua.....	12
b. Diagrama Eh-pH del manganeso-ligantes.....	12
Capítulo 2 Caracterización geoquímica.....	17
2.1. Ubicación del proyecto.....	18
2.2. Historia del proyecto.....	18
2.3. Descripción de componentes principales.....	19
2.3.1. Tajo Minas.....	19
2.3.2. Tajo Ojos.....	20
2.3.3. Pila de lixiviación.....	21
2.3.4. Botaderos de desmonte.....	22
a. Botadero N° 1.....	22
b. Botadero N° 2.....	23
c. Botadero N° 3.....	24
2.4. Métodos de ensayo.....	25
2.4.1. Análisis mineralógico (XRD –técnica Rietveld).....	25
2.4.2. Análisis total de la roca.....	25

2.4.3.	Balance ácido-base (método Sobek).....	25
2.5.	Discusión de resultados.....	26
2.5.1.	Análisis mineralógico (XRD –técnica Rietveld).....	26
a.	Tajo Mina.....	26
b.	Tajo Ojos.....	27
c.	Botadero 1.....	28
d.	Botadero 2.....	28
e.	Botadero 3.....	29
f.	Pila de lixiviación.....	30
2.5.2.	Análisis total de la roca.....	32
2.5.3.	Balance ácido-base (método Sobek).....	34
a.	Tajo Minas.....	34
b.	Tajo Ojos.....	34
c.	Botadero 1.....	35
d.	Botadero 2.....	36
e.	Botadero 3.....	37
f.	Pila de lixiviación.....	38
2.5.4.	Lixiviación a corto plazo.....	38

Capítulo 3 Descripción del sistema de tratamiento..... 41

3.1.	Componentes de la planta de tratamiento N° 1 (Ex - Pad).....	41
3.1.1.	Pozas de almacenamiento de agua ácida.....	42
3.1.2.	Captación, bombeo y conducción de agua ácida de la desmontera 02.....	45
3.1.3.	Preparación y dosificación de pulpa de caliza y cal.....	46
3.1.4.	Alimentación de agua ácida y neutralización.....	46
3.1.5.	Tanque clarificador de agua tratada.....	47
3.1.6.	Poza de clarificación de agua tratada.....	48
3.1.7.	Manejo de lodos.....	49
3.2.	Componentes de la planta de tratamiento N° 2 (Parte Baja).....	51
3.2.1.	Poza de almacenamiento de agua ácida.....	51
3.2.2.	Preparación de cal.....	54
3.2.3.	Alimentación de agua ácida y neutralización.....	54
3.2.4.	Preparación de floculante.....	54
3.2.5.	Sedimentación y manejo de agua tratada.....	55
3.2.6.	Manejo de lodos.....	56

Capítulo 4 Modelamiento termodinámico del sistema..... 59

4.1.	Teoría del modelamiento y simulación de procesos.....	59
4.2.	Características del modelo.....	61

4.3.	Fundamentos termodinámicos.....	63
4.3.1.	Constante de equilibrio.....	63
4.3.2.	Actividades químicas.....	65
4.3.3.	Equilibrio heterogéneo de precipitación-disolución.....	66
4.3.4.	Reacciones heterogéneas vapor-líquido.....	68
4.3.5.	Regla de fases de Gibbs.....	69
4.4.	Metodología de cálculo de la composición en equilibrio.....	70
4.4.1.	Desarrollo de modelo mediante arreglo de las constantes de equilibrio.....	71
4.4.2.	Desarrollo de modelo mediante la minimización de la energía libre de Gibbs.....	76
a.	Descripción matemática del modelo geoquímico.....	79
b.	Estrategia de convergencia.....	83
4.5.	Discusión de resultados.....	88
4.5.1.	Influencia del nivel de pH.....	88
4.5.2.	Influencia del nivel de Eh.....	90
4.5.3.	Influencia de iones mayoritarios SO_4^{-2} y CO_3^{-2}	92
4.5.4.	Interpretación de índices de saturación.....	94
 Capítulo 5 Modelamiento cinético del sistema.....		97
5.1.	Cinética de las reacciones del manganeso.....	97
5.2.	Factores que influyen en la velocidad de oxidación.....	101
5.3.	Simulación de la velocidad de reacción.....	102
5.4.	Discusión de resultados.....	105
5.4.1.	Influencia del nivel de pH.....	105
5.4.2.	Influencia de la concentración inicial de núcleos auto-catalíticos.....	106
5.4.3.	Influencia de iones mayoritarios SO_4^{-2} y CO_3^{-2}	107
5.4.4.	Consideraciones adicionales del proceso instalado.....	109
 Conclusiones.....		111
Recomendaciones.....		113
Bibliografía.....		115
Anexos.....		121

Índice de figuras

Figura 1. Diagrama Frost de manganeso en disolución ácida y básica	4
Figura 2. Representación electrónica de iones de manganeso	5
Figura 3. Ciclo geoquímico del manganeso	9
Figura 4. Diagrama Eh-pH de manganeso	11
Figura 5. Diagrama Eh-pH de manganeso-carbonato- Geochemist's Workbench	13
Figura 6. Diagrama Eh-pH de manganeso-sulfato Geochemist's Workbench	14
Figura 7. Foto satelital de zona de actividades de Minera Sipán y ubicación en mapa	18
Figura 8. Vista de perfil de Tajo Minas y su estructura hidráulica	19
Figura 9. Vista de perfil de Tajo Ojos y su estructura hidráulica	20
Figura 10. Vista de perfil de la Pila de lixiviación y su estructura hidráulica superficial	21
Figura 11. Vista de perfil del Botadero 1 y su estructura hidráulica superficial	22
Figura 12. Vista de perfil del Botadero 2 y su estructura hidráulica superficial	23
Figura 13. Vista de perfil del Botadero 3 y su estructura hidráulica superficial	24
Figura 14. Determinaciones de potencial redox (Eh) del agua ácida tratada en Planta N° 1	44
Figura 15. Representación de las condiciones del agua ácida de la Planta N° 1 en el diagrama Pourbaix- Geochemist's Workbench	45
Figura 16. Vista de la Preparación y dosificación de pulpa de caliza y cal	46

Figura 17. Vista de los tanques de neutralización y el tanque sedimentador	47
Figura 18. Representación de las condiciones del agua tratada de la Planta N° 1 en el diagrama Pourbaix- Geochemist's Workbench	48
Figura 19. Valores de manganeso en la descarga de la Planta N° 1	49
Figura 20. Diagrama de flujo de la planta de tratamiento N° 1	50
Figura 21. Representación de las condiciones del agua ácida de la Planta N° 2 en el diagrama Pourbaix- Geochemist's Workbench.	53
Figura 22.- Vista de la Tolva de almacenamiento de cal	54
Figura 23. Representación de las condiciones del agua tratada de la Planta N° 2 en el diagrama Pourbaix- Geochemist's Workbench.	55
Figura 24. Diagrama de flujo de la Planta de tratamiento N° 2	57
Figura 25. Representación gráfica del ΔG de la evolución de una reacción	71
Figura 26. Relación del TDS y fuerza iónica en el pH óptimo de remoción de manganeso.	75
Figura 27. Diagrama de flujo del programa	84
Figura 28. Distribución de especies de Mn (mmol) en función del pH de la solución, a una concentración de 25 mg/L de manganeso y 25 °C-Hydra-Medusa.	89
Figura 29. Variación de la concentración de especies de Mn (mg/L) versus pH de la solución - Geochemist's Workbench.	89
Figura 30. Variación de la composición de las especies de Mn (mmol) versus el pH de la solución - Hydra-Medusa.	90
Figura 31. Variación de la composición de las especies de Mn versus el Eh de la solución - Geochemist's Workbench.	91
Figura 32. Variación del Mn disuelto versus el Eh de la solución- Geochemist's Workbench.	91
Figura 33. Influencia de la concentración de SO_4^{2-} en la distribución de especies en procesos oxidativo de manganeso: a) 0 mg/L b) 2400 mg/L c) 4800 mg/L d) 9600 mg/L (25 mg/L, 25 °C) - Hydra-Medusa.	92
Figura 34. Influencia de la concentración de CO_3^{2-} en la distribución de especies en procesos oxidativo de manganeso: a) 0 mg/L b) 600 mg/L c) 1200 mg/L d) 2400 mg/L (25 mg/L, 25 °C) - Geochemist's Workbench.	93
Figura 35. Variación de los índices de Saturación de las principales especies presentes en los procesos oxidativos del manganeso - Geochemist's Workbench.	95

Figura 36. Velocidad de oxidación homogénea de manganeso por oxígeno	99
Figura 37. Curvas características de conversión-tiempo y concentración-velocidad para reacciones auto-catalíticas.	101
Figura 38. Efecto del pH sobre la velocidad de reacción.	102
Figura 39. Variación en la concentración de MnII versus el tiempo de reacción	104
Figura 40. Variación en la concentración de MnII versus el tiempo de reacción	105
Figura 41. Variación en la concentración de Mn disuelto versus el tiempo de reacción - Geochemist's Workbench.	106
Figura 42. Variación en la concentración de Mn disuelto versus el tiempo de reacción a diferentes concentraciones de núcleos auto-catalíticos de manganeso - Geochemist's Workbench.	107
Figura 43. Variación en la concentración de Mn disuelto versus el tiempo de reacción, a diferentes concentraciones de CO_3^{2-} - Geochemist's Workbench.	108
Figura 44. Variación en la concentración de Mn disuelto versus el tiempo de reacción, a diferentes concentraciones de SO_4^{2-} - Geochemist's Workbench.	108

Índice de tablas

Tabla 1. Estados de oxidación de las especies de manganeso	3
Tabla 2. Distribución y abundancia del manganeso en la naturaleza	7
Tabla 3. Composición química y valencia de algunos minerales de manganeso	7
Tabla 4. Datos de solubilidades de las diferentes especies de manganeso	15
Tabla 5. Mineralogía por DRX Método de Rietveld – Tajo Minas	26
Tabla 6. Mineralogía por DRX Método de Rietveld – Tajo Ojos	27
Tabla 7. Mineralogía por DRX Método de Rietveld – Botadero 1	28
Tabla 8. Mineralogía por DRX Método de Rietveld – Botadero 2	29
Tabla 9. Mineralogía por DRX Método de Rietveld – Botadero 3	30
Tabla 10. Análisis mineralógico – Pila de Lixiviación	30
Tabla 11. Promedio de valores obtenidos de análisis mineralógicos	31
Tabla 12. Resumen de resultados ensayo ácido-base	33
Tabla 13. Resumen de resultados ensayo ácido-base Tajo Minas	34
Tabla 14. Resumen de resultados ensayo ácido-base Tajo Ojos	35
Tabla 15. Resumen de resultados ensayo ácido-base Botadero 1	36
Tabla 16. Resumen de resultados ensayo ácido-base Botadero 2	37
Tabla 17. Resumen de resultados ensayo ácido-base Botadero 3	37
Tabla 18. Resumen de resultados ensayo ácido-base Pila de Lixiviación	38
Tabla 19. Lixiviación de metales a corto plazo	39
Tabla 20. Caracterización del agua ácida tratada en Planta N° 1	42

Tabla 21. Determinaciones de manganeso en del agua ácida tratada en Planta N° 1	44
Tabla 22. Caracterización del agua ácida tratada en Planta N° 2	51
Tabla 23. Determinaciones de manganeso en del agua ácida tratada en Planta N° 2	53
Tabla 24. Tabla resumen de la interpretación del índice de saturación	67
Tabla 25. Determinación del número total de variables	69
Tabla 26. Determinación del número total de ecuaciones	70
Tabla 27. Concentración de sp_{Mn} en función del pH a 140 mg/L y 35000 mg/L de contenido de sólidos totales disueltos	75
Tabla 28. Conjunto de reacciones que pueden tomar lugar en el sistema Mn^{+2} , SO_4^{-2} y CO_3^{-2}	80
Tabla 29. Tabla estequiométrica de Morel del sistema Mn^{+2} , SO_4^{-2} y CO_3^{-2}	85
Tabla 30. Valores de constantes de velocidad de oxidación y tiempo de residencia de Mn^{+2} en agua de mar	99
Tabla 31. Tiempos de reacción para remover diferentes concentraciones de Mn^{+2} hasta niveles por debajo de 0.20 mg/L, bajo diferentes condiciones de pH y concentraciones iniciales de núcleos auto-catalíticos-- Geochemist's Workbench.	109

Introducción

Desde que se establecieron límites máximos permisibles en efluentes mineros metalúrgicos, a través de la Resolución Ministerial 011-96-EM, el manganeso no era considerado un elemento de preocupación en los sistemas de tratamiento, y esto se mantuvo en cierta parte cuando estos LMPs se actualizaron a través del Decreto Supremo 010-2010-MINAM. Sin embargo, esta última norma que si bien no estableció un límite máximo permisible para el manganeso en descargas de efluentes minero metalúrgico, precisa explícitamente la intención de establecer uno en un futuro cercano. Esto último ha sido motivo de preocupación para muchas empresas mineras, debido a los altos costos de inversión que pueden resultar de modificar un proceso instalado para asegurar la remoción de un elemento que no ha sido considerado durante el diseño.

El presente trabajo busca precisamente determinar las condiciones o instalaciones que son necesarias modificar, en las plantas ya existentes de Minera Sipán, para asegurar que ante el establecimiento de un LMP de manganeso se pueda cumplir con las exigencias legales correspondientes. El presente trabajo se ha seccionado en cinco capítulos, que se describen a continuación:

En el primer capítulo se describe ampliamente la química del manganeso y sus principales especies que están presentes en aguas de procesos de tratamiento HDS. Asimismo, se desarrolla una evaluación preliminar de la predominancia de estas especies mediante el uso de los diagramas de predominancia de Pourbaix. El segundo, presenta una breve descripción de las estructuras generadoras de drenajes ácidos además de la caracterización geoquímica de cada una de ellas.

En el tercer capítulo se desarrolla el modelamiento termodinámico del sistema de tratamiento, determinando la influencia de la variación de las condiciones de operación en la eficiencia de remoción de manganeso y la predominancia de las especies formadas. En el cuarto, se desarrolla el modelamiento cinético, evaluando la influencia de la variación de las condiciones de operación en la velocidad en la que se desarrolla el proceso, además de determinar si las condiciones de la infraestructura cumple con los tiempos para un tratamiento eficiente.

Por último, se formulan las conclusiones y recomendaciones de las condiciones que se deben administrar para asegurar la remoción de manganeso sin modificar la infraestructura existente. Como anexos se presenta el conjunto de información recopilada para la elaboración del presente trabajo.

Capítulo 1

Química del manganeso

1.1. Generalidades del manganeso

El manganeso es un elemento químico bastante común. Es el décimo elemento y el quinto metal más abundante en la corteza terrestre y el segundo metal de transición común, después del hierro.

El manganeso tiene la configuración electrónica de $[\text{Ar}] 3d^5 4s^2$, y está ubicado en el grupo VIIB de la Tabla Periódica, localizado en el cuarto periodo. Ar quiere decir que estos elementos tienen la configuración electrónica del gas noble argón. Las letras “d” y “s” refieren a los orbitales “d” y “s”; los índices superiores indican el número de electrones que los orbitales contienen. Así, el orbital “d” del manganeso contiene 5 electrones y el orbital “s” contiene 2 electrones. Esto implica que en su estado reducido más positivo, adquiere un estado de oxidación de +2. También, por el orbital “d”, pueden formar varios estados de oxidación. La multiplicidad de los estados de oxidación confiere al manganeso la propiedad de impartir colores parduscos sobre los bienes donde se han generado deposiciones (Sincero, Arcadio 2003).

El manganeso presenta los siguientes estados de oxidación así:

Tabla 1. Estados de oxidación de las especies de manganeso

Especie	Estado de oxidación
Mn	0
Mn^{+2}	II
$\text{Mn}_3\text{O}_{4(s)}$ ($\text{Mn}^{+2} \text{Mn}_2^{+3}\text{O}_4$)	II y III
$\text{MnO}_{3(s)}$	III
MnO_2	IV

Tabla 1. Estados de oxidación de las especies de manganeso (continuación)

Especie	Estado de oxidación
MnO_4^{-3}	V
MnO_4^{-2}	VI
MnO_4^{-}	VII

Fuente: Montoya, Juliana (2009).

No todos los estados de oxidación del manganeso son relevantes en el tratamiento del agua. En la naturaleza, sin embargo, el manganeso se encuentra, sobre todo, en los estados de oxidación (II), (III), (IV).

El catión Mn^{2+} (manganeso), como se puede visualizar en el diagrama de Frost, es la forma soluble más importante de manganeso en la naturaleza, ocupando una gran porción del régimen pE-pH asociado con las aguas naturales.

En solución acuosa, neutra y ácida, existe como el ion hexa-acuoso $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$, de color rosa muy pálido, que es bastante resistente a la oxidación.

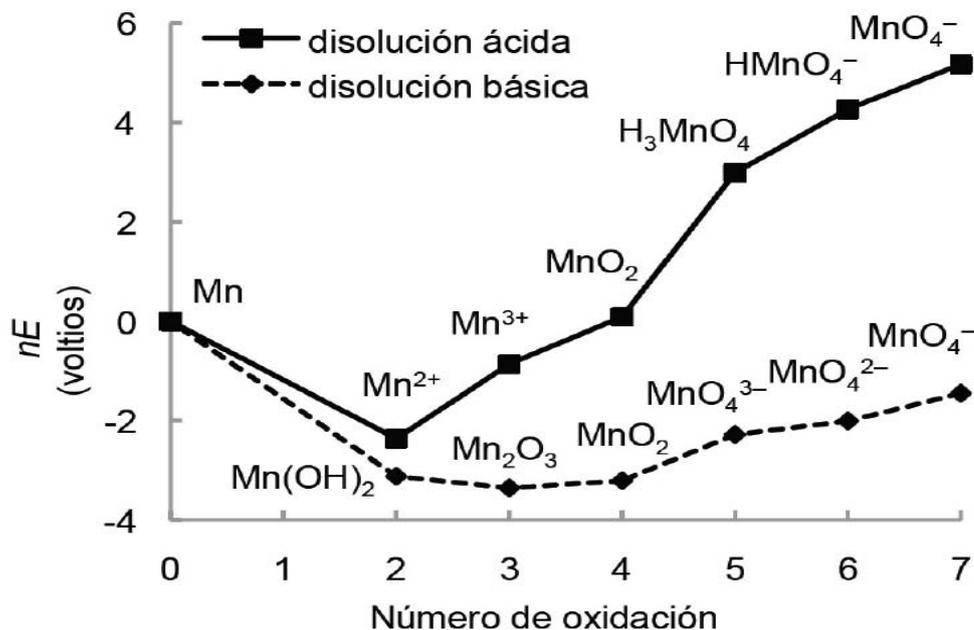


Figura 1. Diagrama Frost de manganeso en disolución ácida y básica

Fuente: Seminario Universidad de Cadiz.

Estudios conducidos por la Agencia de Protección Ambiental [EPA] y la American Water Works Association Research Foundation [AWWARF] han mostrado que en condiciones anaeróbicas, ausencia de oxígeno; condiciones existentes en entornos subterráneos, existe

una alta probabilidad de encontrar el ion Mn^{+2} . Además se ha demostrado que a niveles por debajo de 3 ppm de oxígeno se ha evidenciado presencia de iones de Mn^{+2} .

La razón que justifica la mayor estabilidad del Mn^{+2} , con respecto al Mn^{+4} , en un amplio rango de pH, ácido a neutro, se debe al débil efecto de apantallamiento que tienen los electrones en el subnivel semilleno $3d^5$, generando una mayor atracción por parte del núcleo y otorgándole una mayor estabilidad. De este modo el Mn^{+2} no será afectado por iones tales como hidróxidos e hidruros.

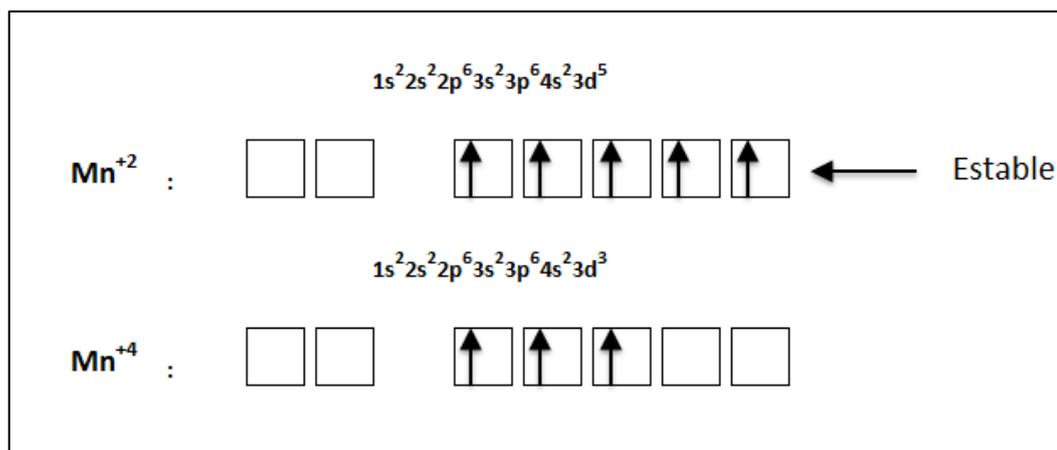
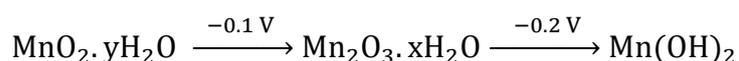
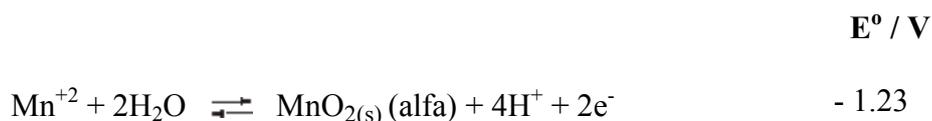


Figura 2. Representación electrónica de iones de manganeso
Fuente: Coelho, Jessica (2008)

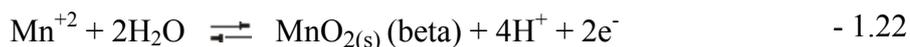
Sin embargo en medio básico se forma el hidróxido $\text{Mn}(\text{OH})_2$ y éste se oxida con mucha facilidad aún en el aire¹. A valores de pH por encima de 9.0 no se evidencia la presencia del ion Mn^{+2} .



La oxidación del manganeso (II) puede conducir a una variedad de óxidos, dependiendo de las condiciones exactas de la oxidación; algunas posibilidades son alfa, beta y gamma- MnO_2 ; alfa, beta y gamma- MnOOH , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , y el $\text{Mn}(\text{OH})_3$. Cualquier oxidación no controlada rígidamente, probablemente, dará lugar a una mezcla no estequiométrica de estos óxidos.



¹ Cotton, Albert; Wilkinson, Geoffrey. Advanced Inorganic Chemistry, 2nd ed, Texas, John Wiley & Sons, pp 845 (1972)



De la interpretación del diagrama de Frost, el ión Mn^{+3} (mangánico) es termodinámicamente inestable en solución ácida, a menos que sea fuertemente acomplejado, y es rápidamente convertido a Mn^{+2} y a MnO_2 . En solución básica forma espontáneamente el Mn_2O_3 (bixbyite). La forma estable de Mn^{+3} en agua es manganita ($\gamma\text{-MnOOH}_{(s)}$).



El manganeso (III) y el manganeso (IV) se encuentran generalmente como óxidos insolubles u óxidos acuosos, el manganeso (IV) es más probable de ser encontrado como MnO_2 .

Los estados más oxidados del manganeso: manganato Mn(VI), y permanganato Mn(VII), son reactivos químicos importantes y son utilizados como oxidantes en aplicaciones comerciales. No ocurren naturalmente, para sintetizarlos generalmente se requieren temperaturas cercanas a 180 °C y medios muy alcalinos (60 – 70 % KOH)³, por lo que el presente trabajo no tratará de ellos.

La basicidad de los óxidos de manganeso decrece (y la acidez aumenta) incrementando su valencia. Así, el MnO se comporta como un anhídrido básico, MnO_2 es anfótero, y Mn_2O_7 es un anhídrido ácido².

La carga superficial del MnO_2 se determina, en gran parte, por el pH de la solución, siendo más negativo, cuanto más se aumenta el pH, como resultado del incremento en la relación de los iones OH^- , con respecto a los iones H^+ . A pH muy bajo, los iones H^+ predominan en la superficie y la carga superficial neta del MnO_2 coloidal es positiva. Estudios concluyeron que está claro que el dióxido de manganeso exhibe una carga superficial negativa neta dentro del rango de pH (5 a 11), lo que explicaría su capacidad para adsorber cationes a condiciones alcalinas.

1.2. Generalidades de los compuestos de manganeso

En la naturaleza el manganeso está presente en el 0.1% de la corteza terrestre. En general las aguas de los lagos y las aguas subterráneas son los lugares donde lo podemos encontrar en menor proporción. En aguas de mares y algunas aguas de ríos lo podemos encontrar a concentraciones superiores a 100 ppm. Una idea de la distribución y de la abundancia de manganeso en la naturaleza se muestra en la Tabla 2. Las concentraciones se dan en partes por millón.

² Cfr. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Manganese compounds

Tabla 2. Distribución y abundancia del manganeso en la naturaleza

Distribución y abundancia del manganeso ppm	
Tierra	0.8 - 130
Tierra y rocas	200 - 300
Agua de lagos	0.004 - 0.2
Sedimentos de lagos	103 - 105
Aguas superficiales de océano	104 - 103
Aguas de ríos	102 - 103
Aguas subterráneas	1 - 10
Plantas terrestres	20 - 500

Fuente: Montoya, Juliana (2009).

El manganeso existe en la naturaleza con mucha frecuencia formando óxidos, rara vez en forma de fosfatos, y rara vez en forma de sulfuro³. Debido a los numerosos estados de oxidación en la naturaleza se encuentra formando gran cantidad de minerales, entre los cuales se puede destacar lo siguiente:

Tabla 3. Composición química y valencia de algunos minerales de manganeso

Mineral	Fórmula química	Mn Valencia
Mangansite	MnO	+II
Ramsdellite	MnO ₂	+IV
Vernadite	MnO ₂ .nH ₂ O	+IV
Pyrolusite	β-MnO ₂	+IV
Nsutite	[Mn _{1-x} ⁴⁺ Mn _{2+x} O _{2-2x} (OH) _{2x}]	+II, +III, +IV
Cryptomelane	K _{2-x} Mn ₈ O ₁₆ ó α-MnO ₂	
Birnessite	(Na, K, Ca) ₄ Mn ₇ O ₁₄ x 2.8H ₂ O ó δ-MnO ₂	+II, +III, +IV
Groutite	α-MnOOH	+III
Feitknechite	β-MnOOH	+III
Manganite	γ-MnOOH	+III
Bixbyite	Mn ₂ O ₃	+III
Hausmannite	Mn ²⁺ Mn ₂ ³⁺ O ₄ ó Mn ₃ O ₄	+II, +III
Pyrochroite	Mn(OH) ₂	+II

³ Cfr. Montoya, Juliana. Modelamiento del proceso de eliminación de manganeso soluble del agua, a través de lechos filtrantes recubiertos naturalmente con óxidos.

Tabla 3. Composición química y valencia de algunos minerales de manganeso (continuación)

Mineral	Fórmula química	Mn Valencia
Rhodocrosite	$MnCO_3$	+II
Romanechite	$Ba_{66}(Mn^{4+}, Mn^{3+})_5O_{10} \cdot 1.34 H_2O$	+III, +IV
Todorokite	or $(Ca,Na,K)_x(Mn^{4+}, Mn^{3+})_6O_{12} \cdot 3.5H_2O$	+III, +IV
Hollandite	$Ba_{2-x}Mn_8O_{16}$	+III, +IV
Coronadite	$Pb_{2-x}Mn_8O_{16}$	+III, +IV
Manjiroite	$Na_{2-x}Mn_8O_{16}$	+III, +IV
Lithiophorite	$LiAl_2(Mn_2^{4+} Mn^{3+})_6 O_{12} \cdot 3.5 H_2O$	+III, +IV
Chalcophanite	$ZnMn_3O_7 \cdot 3H_2O$	+II, +IV

Fuente: Buamah, Richard (2009).

Estos compuestos presentan características similares dependiendo del estado de oxidación del compuesto principal:

1.2.1. Compuestos de manganeso divalente (II)

Los compuestos del manganeso divalente son muy estables en condiciones ácidas, pero se oxidan con facilidad en condiciones alcalinas. La forma más soluble del manganeso que se observa en la naturaleza es el estado divalente. La dependencia del grado de oxidación del Mn^{+2} con el grado de alcalinidad es un factor importante en muchos procesos para la remoción de manganeso de aguas residuales. Los compuestos de Mn^{+2} son moderadamente estables, aunque los precipitados de hidróxidos y carbonatos tienden a oxidarse a $MnO(OH)$ bajo condiciones alcalinas.

En condiciones neutras, las sales de manganeso de los ácidos más comunes, muestran muy poca hidrólisis. Las sales sulfatadas, son las sales más estables del manganeso divalente. Los cloruros, nitratos y sulfatos de manganeso II son muy solubles en agua, sin embargo los hidróxidos, carbonatos (producto de solubilidad a 25°C es 8.8×10^{-11}) y óxidos son ligeramente solubles.

El carbonato de manganeso II se encuentra en la naturaleza como rhodocrosite y el hidróxido de manganeso II como pyrochroite

1.2.2. Compuestos de manganeso trivalente (III)

Como ya se comentó, en condiciones ácidas los iones de manganeso III son inestables y reaccionan entre sí para dar Mn^{+2} y Mn^{+4} . Sin embargo en condiciones básicas producen $MnO(OH)$ (groutite, manganite el más estable, feitknechite). En fase sólida sus formas más estables son Mn_2O_3 (bixbyite) y Mn_3O_4 (hausmannite). Todas las formas de Mn^{+3} son insolubles en agua.

1.2.3. Compuestos de manganeso tetravalente (IV)

Por mucho, el más estable compuesto del manganeso (IV) es el MnO_2 . Encontrado en la naturaleza como pyrolusite, un mineral de color negro. Hay también una forma hidratada, $\text{MnO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, formada de la precipitación de la solución. El MnO_2 es insoluble en agua. Compuestos de mayor estado de oxidación no son tratados en el presente trabajo ya que no se producen de forma natural; todos son sintéticos.

1.3. Ciclo geoquímico del manganeso

En el ciclo geoquímico el Mn^{+2} disuelto es producido principalmente de la meteorización de rocas metamórficas e ígneas. Estos iones son transportados al agua, donde forman complejos con diferentes ligantes, adsorbidos sobre diferentes superficies, o llegan a ser oxidados a diferentes óxidos o hidróxidos de manganeso.

El proceso de oxidación puede ser auto-catalítico, pero con mayor frecuencia la oxidación es mediada por diferentes microbios. Cuando las partículas crecen en el agua, eventualmente precipitan al fondo del lago y llega a ser parte de los sedimentos. Sin embargo, si las condiciones redox son alteradas en la presencia de un redoxcline (frontera entre las condiciones oxidantes y reductoras), las partículas de manganeso son reducidos en iones Mn^{2+} .

Estos iones se difundirán a lo largo del gradiente redox hasta encontrar condiciones oxidantes donde serán re-oxidados. Este ciclaje alrededor del límite redox conduce a un enriquecimiento de Mn a profundidades específicas, que puede ser detectado en lagos naturales. El límite redox es usualmente encontrado cerca o dentro de los sedimentos en lagos poco profundos.

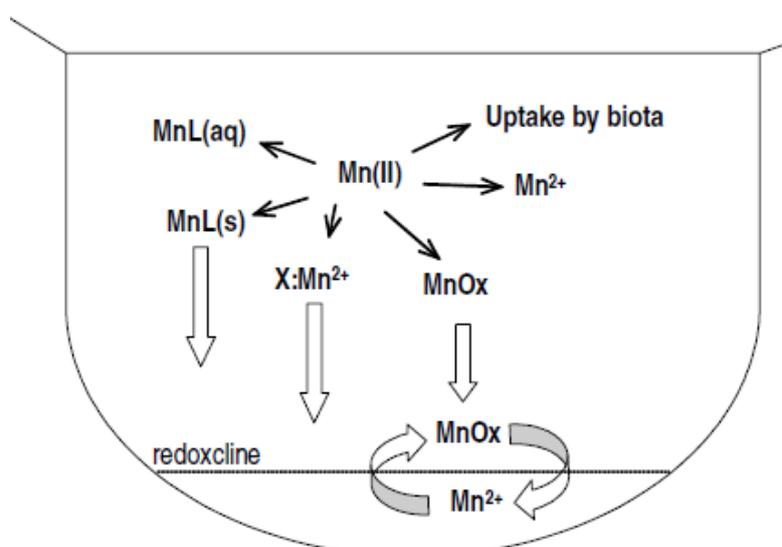


Figura 3. Ciclo geoquímico del manganeso
Fuente: Ramstedt Madeleine (2004).

Mientras en lagos de estratificación más profunda o lagos con alta concentración de matriz orgánica está presente dentro de la columna de agua. En ríos, donde el agua es bio-oxigenada, moviéndose constantemente, estos límites redox son raros y el manganeso está principalmente presente en la forma de partículas coloidal, aunque, Mn^{+2} disuelto puede también estar presente dependiendo de la época.

1.4. Química de los compuestos de manganeso

1.4.1. Diagramas Eh-pH

En la Figura 4 se muestra el diagrama de estabilidad Eh-pH, más conocido como diagrama Pourbaix en honor al científico autor del libro Pourbaix Handbook (Roine, Antti 2006).

Este diagrama muestra las áreas de estabilidad en coordenadas de potencial redox-pH. La forma más simple es el sistema de un elemento en solución acuosa, aunque esto no significa que solo estará presente un compuesto de dicho elemento, sino que el sistema abarca una mezcla de varios compuestos del mismo elemento. Sin embargo el sistema de Pourbaix simplifica esta condición graficando en un área de estabilidad el compuesto de mayor predominancia en dichas condiciones. En este trabajo se analizarán diagramas cuyo eje vertical de potencial redox, está basado en valores de electrodo estándar de hidrógeno, designado Eh.

El potencial redox Eh muestra la capacidad del sistema de intercambiar electrones.

Valores de $Eh > 0$, indica que el sistema tiende a remover electrones de las especies. Estas condiciones se pueden presentar cerca del ánodo, en una celda electroquímica o pueden ser generados con algunos agentes oxidantes.

Valores de $Eh < 0$, indica que el sistema puede ser aceptor de electrones. Estas condiciones se pueden presentar cerca del cátodo ó pueden ser generados con algunos agentes reductores.

Las líneas en el diagrama también pueden ser representadas por reacciones químicas. Estas reacciones se pueden dividir en tres grandes grupos:

- Líneas horizontales. Involucra reacciones redox donde no hay participación de iones H^+ o iones OH^- .
- Líneas verticales. Involucra reacciones donde hay participación H^+ o iones OH^- , pero no hay intercambio de electrones. Por lo tanto solo depende del pH.
- Líneas diagonales. Independiente de la pendiente, involucra reacciones donde hay participación de iones H^+ , iones OH^- y procesos de oxido-reducción

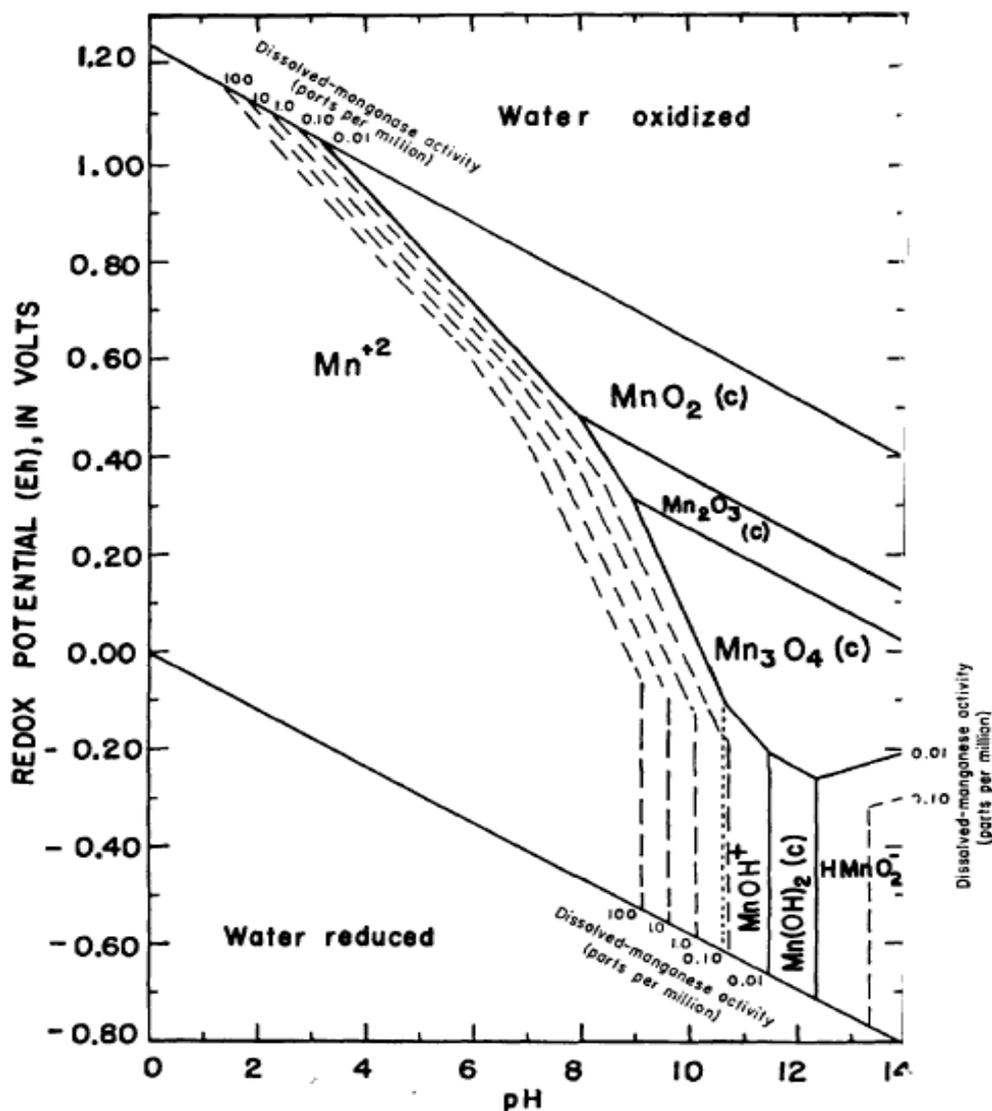


Figura 4. Diagrama Eh-pH de manganeso
Fuente: Hem, John (1985).

Una variación exponencial del manganeso en factores de 10, causa que el equilibrio entre el Mn^{+2} y las demás especies se desplace hacia la izquierda, hacia menores valores de pH. Indicando que a mayores concentraciones de Mn es más fácil iniciar la remoción de manganeso, aunque esto no tenga relación con la eficiencia de remoción.

El decaimiento de los límites superiores de las regiones de estabilidad indica que los procesos de formación de las especies por encima de las líneas se vuelven más estables, tienden hacia la mayor formación de productos, conforme se observa un aumento de pH.

a. Diagrama Eh-pH del manganeso-agua

La figura 4 muestra el diagrama de Pourbaix construido para las especies de manganeso en diferentes condiciones de pH.

Como se puede observar de entre todas las regiones, sólo en las regiones pertenecientes a las especies Mn^{+2} y $MnOH^+$ se puede encontrar al manganeso en su forma disuelta en la solución. Dependiendo del potencial redox, estas formas disueltas pueden predominar hasta valores de pH de 10.5.

Las especies $MnO_{2(c)}$, $Mn_2O_{3(c)}$, $Mn_3O_{4(c)}$, $Mn(OH)_{2(c)}$ son formas cristalinas que pueden precipitar de la solución.

Para promover la remoción del manganeso mediante el uso de elementos que proporcionan iones hidróxido, es necesario, sin adicionar procesos oxidativos, alcanzar un pH por encima de 11.5, en condiciones reductoras. Este valor va disminuyendo a medida que se aumenta los valores de Eh por encima de cero. Esto último se logra adicionando a la solución compuestos oxidantes como: aire, cloro, peróxido, permanganato, ozono etc.

b. Diagrama Eh-pH del manganeso-ligantes

Cuando se somete un sistema conformado por manganeso-agua a procesos de oxidación-reducción a diferentes valores de pH, se generan zonas de estabilidad definidas, como se vio en la figura 1.4. Sin embargo estudios han demostrado que la presencia de iones en la solución puede alterar el comportamiento del manganeso en varias formas, por lo tanto producir cambios en estas áreas de estabilidad.

Al comparar la figura 4 y la figura 5, se puede observar que la presencia de carbonato desplaza los equilibrios hacia la derecha. Esto nos indica que se necesitarán mayores cantidades de reactivo alcalino para producir la formación de las formas sedimentables del manganeso.

También se puede observar que se forma una nueva zona de estabilidad conformada por el carbonato de manganeso (rhodochrosite), esta nueva zona abarca una gran parte de lo que era la zona de estabilidad del Mn^{+2} .

Estudios demuestran que a pH en el rango de 7-9 la presencia de carbonato (siempre en equilibrio con bicarbonato y ácido carbónico) afecta significativamente la cantidad de manganeso que se puede mantener en disolución⁴. Esta es la razón por la cual en aguas naturales, donde se detectan concentraciones de carbonatos, la concentraciones de manganeso no sobrepasan valores de 1.0 ppm. Por debajo de pH 6 las concentraciones de manganeso que pueden disolverse aumentan significativamente.

⁴ Cfr. Hem, John. Study and interpretation of Chemical Characteristics of natural Water. Tercera Edición. Geological Survey Water-Supply . pp 88 (1985).

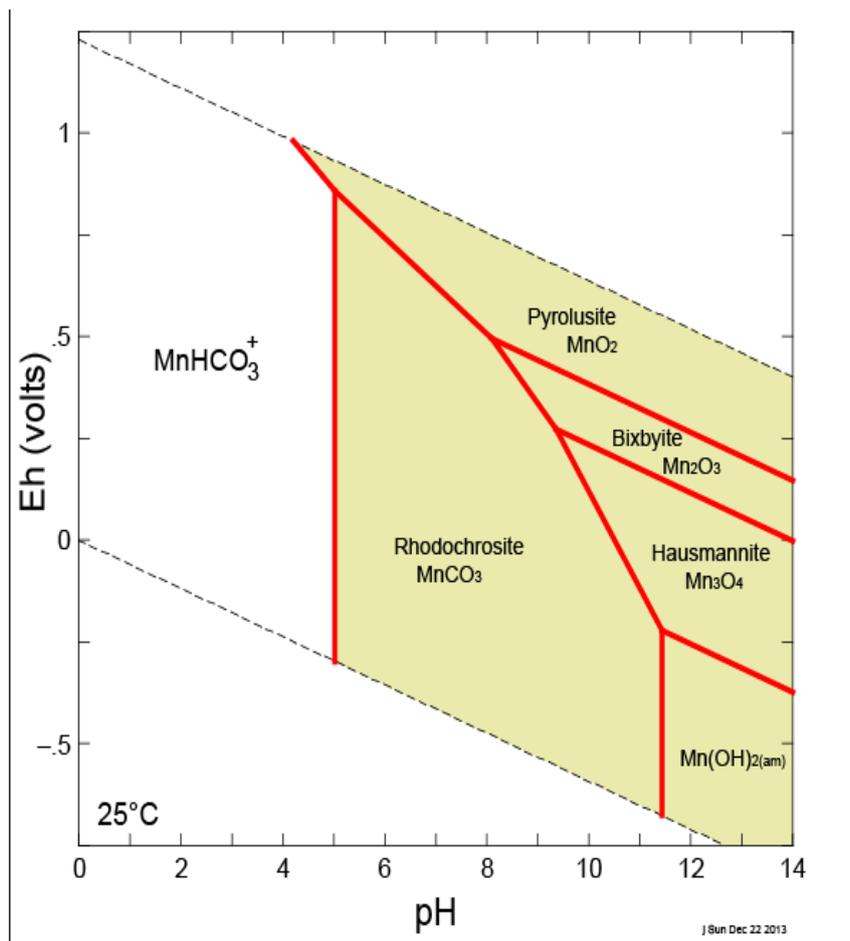
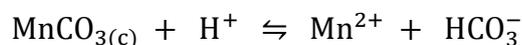


Figura 5. Diagrama Eh-pH de manganeso-carbonato- Geochemist's Workbench®.
Fuente: Elaboración propia.

Al comparar las solubilidades de las diferentes especies del manganeso, se observa que el carbonato es una de las especies con un nivel de solubilidad media 0.94×10^{-5} mol/L, en comparación con las demás especies, además debe tenerse en cuenta que este compuesto es inestable ante pequeñas variaciones de pH, es especial en medios ácidos.



Al comparar la figura 4 y la figura 6, se puede observar que la presencia de sulfato no tiene mucha significancia sobre especies como $\text{MnO}_{2(c)}$, $\text{Mn}_2\text{O}_{3(c)}$, $\text{Mn}_3\text{O}_{4(c)}$. Sin embargo se muestra una zona de estabilidad para el MnS a condiciones fuertemente reducidas, que altera especies como Mn^{+2} y $\text{Mn(OH)}_{2(c)}$. Para que esto se presente es esencial que la actividad de las especies de sulfuro sea mucho mayor a las especies de carbonato. Cuando las actividades de ambas especies es igual el campo desaparece (Hem, Jhon 1963).

La reducción de sulfato parece ser de común ocurrencia en aguas subterráneas, aunque no parece llevarse a cabo a menos que bacterias anaeróbicas de un tipo apropiado y esté disponible un suministro de materia orgánica para la bacteria.

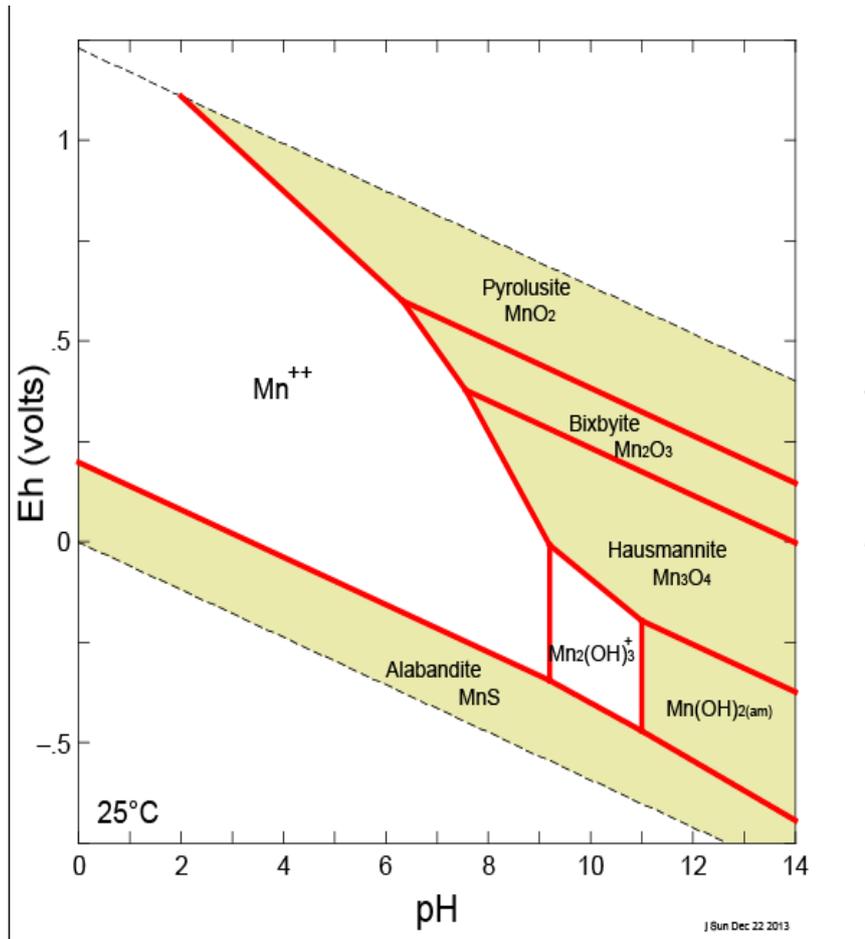


Figura 6. Diagrama Eh-pH de manganeso-sulfato Geochemist's Workbench®.
Fuente: Elaboración propia.

Al comparar las solubilidades de las diferentes especies del manganeso, se observa que el sulfato de manganeso es una de las especies con un alto nivel de solubilidad, 0.04 mol/L, en comparación con las demás especies, lo que representaría que todo el sulfato de manganeso se encuentre disuelto. Además debe tenerse en cuenta que este compuesto es inestable ante pequeñas variaciones de pH, es especial en medios ácidos, formando nuevamente Mn⁺² disuelto.

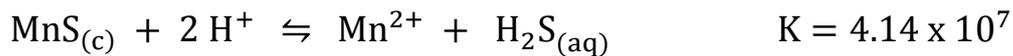
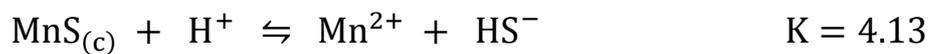


Tabla 4. Datos de solubilidades de las diferentes especies de manganeso

Producto de precipitación	Solubilidad moles / litro	Fuente
Mn ₂ O ₃	Insoluble	Dictionary of Chemical Solubilities, p. 482
Mn ₃ O ₄	Insoluble	Dictionary of Chemical Solubilities, p. 482
MnS	2.07 x 10 ⁻¹¹	Tabla 13.1 Physical-Chemical Treatment of water and wastewater, Arcadio Sincero,
Mn(OH) ₂	3.56 x 10 ⁻⁰⁵	Tabla 13.1 Physical-Chemical Treatment of water and wastewater, Arcadio Sincero,
MnOOH	2.15 x 10 ⁻⁰⁵	Dictionary of Chemical Solubilities, p. 482
MnCO ₃	0.94 x 10 ⁻⁰⁵	Tabla 13.1 Physical-Chemical Treatment of wáter and wastewater, Arcadio Sincero,
MnSO ₄	4.00 x 10 ⁻⁰²	Calculado a partir de Dictionary of Chemical Solubilities, p. 482

Capítulo 2

Caracterización geoquímica

En la presente sección se realizará una caracterización y evaluación del comportamiento geoquímico del material constituyente de cada una de las estructuras principales. La finalidad será determinar cómo interaccionan todas las variables involucradas: mineralogía, química, precipitación y contenido metálico, en la generación de aguas ácidas y en especial la generación de contenidos de manganeso y sulfatos, razón del presente estudio.

Los datos usados para el presente trabajo se han tomado del estudio de caracterización geoquímica desarrollado para el cierre de minas elaborado por la empresa Klohn Crippen Berger en el año 2009. Considerando que estos resultados tienen vigencia en la actualidad, los cuales supondremos no han sufrido alteraciones significativas en su composición, ya sea por efectos antrópicos o climáticos.

La metodología empleada toma como referencia los procedimientos descritos en la guía ambiental para el manejo de drenajes ácidos de mina (Ministerio de Energía y Minas 1997), que a su vez toma como referencia estándares internacionales reconocidos para la caracterización y el manejo de aguas ácidas (Price, W.A 1997).

Es necesario indicar que el presente estudio contiene únicamente el análisis geoquímico en base a los resultados del desarrollo de pruebas estáticas realizadas al material presente en los principales componentes mineros contemplados para el cierre.

El balance ácido-base (ABA) involucra un conjunto de pruebas estáticas, las cuales permiten predecir el potencial del drenaje ácido de las muestras. Las pruebas ABA identifican operacionalmente las características globales de las muestras y proporcionan información preliminar sobre si una muestra tiene potencial de generación de ácido, así como los cambios potenciales en la geoquímica, tanto de la muestra como del agua de contacto.

2.1. Ubicación del proyecto

El proyecto se ubica cerca a los poblados Pampa Cuyoc y San Antonio de Ojos dentro de la jurisdicción del distrito de Llapa, provincia de San Miguel, departamento de Cajamarca. La mina abarca los cerros Chicche, Mina y Ojos, ubicados en el drenaje del río Yanahuanga, el cual pertenece a la cuenca del río Jequetepeque, en la vertiente del océano pacífico.

Las quebradas Minas y Ojos forman parte del sistema hídrico de la cuenca del río Llapa-Yanahuanga. El río Llapa tiene una longitud de 33 km, y un área total de 204 km². Las aguas del río Yanahuanga-Llapa se vierten en el río Puclush (o San Miguel) para finalmente con el río Chilete formar el Jequetepeque.

En la Figura 7 se muestra las instalaciones de la mina y su ubicación geográfica. El área de mina se encuentra ubicada aproximadamente entre las coordenadas UTM N 9237000, E 744000 y N 9235000, E 747000; el sistema de coordenada UTM empleado para la ubicación del proyecto se apoya en el sistema DATUM PSAD56 (Klon Krippen 2009).

2.2. Historia del proyecto

Los trabajos de exploración de la zona Sipán se inicia en 1993, mediante reconocimientos superficiales y muestreo geoquímico de los cerros Chicche Minas y Ojos. En 1994 se inició una campaña de exploración mediante aproximadamente 13000 m de perforaciones diamantinas y un túnel de exploración de 200 m, desde donde se obtuvieron muestras para las pruebas metalúrgicas.

El sistema de explotación desarrollado fue a tajo abierto, con taludes finales en el rango de 34° y 46°, una altura de 6 metros y un ancho de rampa de 24 metros y pendiente de 10% , dependiendo de la calidad de roca. Inicialmente el proyecto involucró un ritmo de minado de 8000 TMD explotando dos tajos abiertos: Minas y Ojos, con reservas calculadas de 11.8 millones de TM. Posteriormente se amplió la capacidad de tratamiento de planta de beneficio hasta alcanzar una producción de 16000 TMD, reduciendo así a 3 años el tiempo de vida de la Mina.

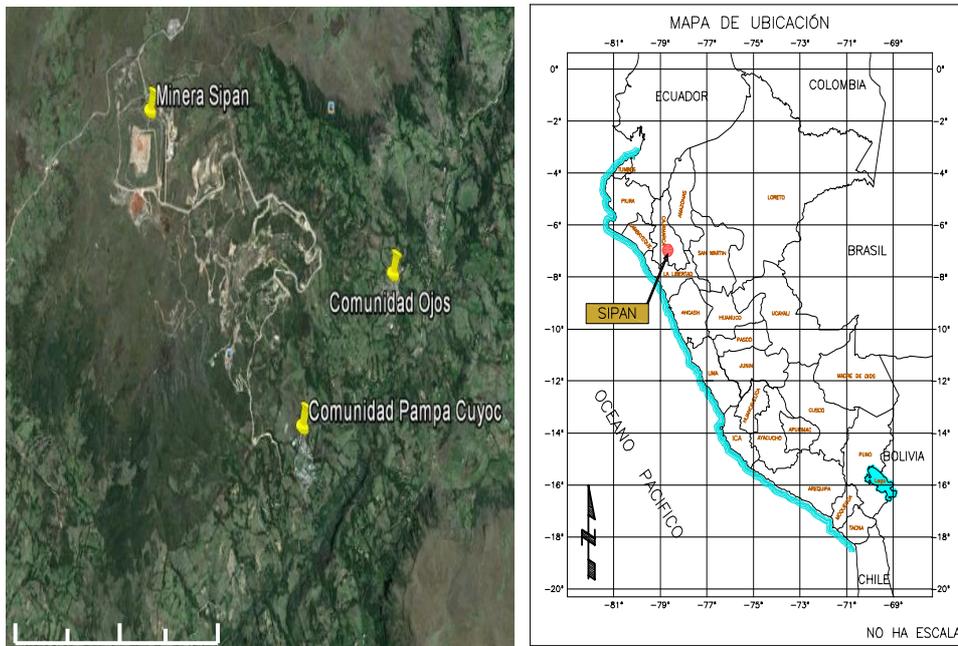


Figura 7. Foto satelital de zona de actividades de Minera Sipán y ubicación en mapa
Fuente: Elaboración Propia

En el año 2000 se agotaron las reservas de mineral, por lo cual Minera Sipán optó por finalizar sus actividades de explotación y procedió con el cierre de la mina. Posterior al cese de sus operaciones y con el fin de recuperar el entorno natural y social, Minera Sipán ejecutó en forma voluntaria algunas actividades de cierre en los diferentes componentes mineros.

2.3. Descripción de componentes principales

A continuación se hace un resumen de los componentes principales, la ubicación se presenta el ANEXO A - Plano N° 1, además se presenta una descripción breve de los controles implementados para minimizar la generación de aguas ácidas:

2.3.1. Tajo Minas

El tajo Minas inició su explotación minera el cuarto trimestre de 1997, y dejó de operar en diciembre del 2000. Se ubica al sureste de las instalaciones de la mina, sobre una elevación promedio entre 3419 y 3176 msnm, en un área localizada entre las coordenadas 9234950 N – 9235600 N y 745700 E – 746300 E y cubriendo una superficie aproximada de 16.3 ha.

Durante las actividades de cierre en el Tajo Minas se han realizado trabajos de revegetación parcial de parte del área con especies de la zona. Se observan remanentes por cubrir, ya que están ubicadas en lugares donde el ángulo del talud es bastante pronunciado y dificulta la adherencia del material de cobertura.

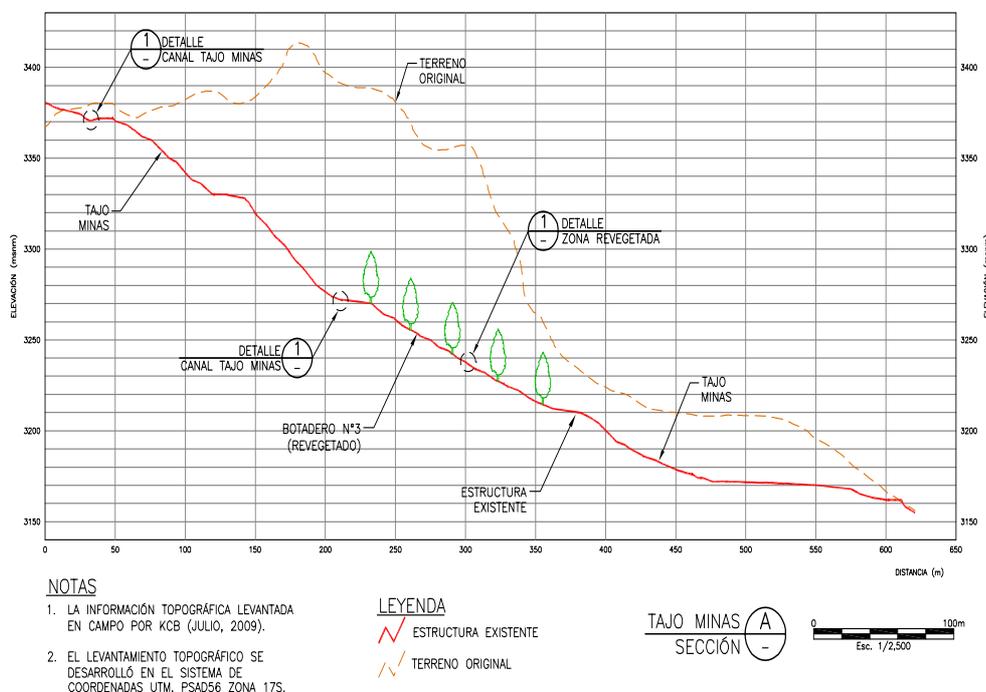


Figura 8. Vista de perfil de Tajo Minas y su estructura hidráulica

Fuente: Estudio de Plan de Cierre de Minas

El Tajo Minas tiene un canal de coronación en la parte alta, que capta y deriva las aguas de escorrentía superficial. A su vez, el tajo Minas también posee un canal de recolección de aguas ácidas en la parte intermedia, ubicado en la parte superior del botadero N° 3, este detalle se muestra en la Figura 8. Además se muestra una línea que indica los niveles originales antes de cualquier operación.

2.3.2. Tajo Ojos

El tajo Ojos inicio su explotación de mina a cielo abierto en mayo de 1998 finalizando su operación el 2000. El Tajo Ojos se ubica al noreste del tajo Minas, en una elevación promedio que varía entre 3384 y 3252 msnm, sobre un área de 11.4 ha. Aproximadamente, entre las coordenadas 9235450 N – 9235750 N y 746200 E – 746750 E.

Durante las actividades de cierre en el Tajo Ojos se han realizado trabajo de revegetación parcial de parte del área con especies de la zona. Se observan remanentes por cubrir, ya que están ubicadas en lugares donde el ángulo del talud es bastante pronunciado y dificulta la adherencia del material de cobertura.

El Tajo Ojos tiene un canal de coronación en la parte alta, que capta y deriva las aguas de escorrentía superficial hacia la cuneta de acceso principal. A su vez, el tajo Minas también posee un canal de recolección de aguas ácidas en la parte intermedia, tal como se muestra en la Figura 9, conduciéndolos hacia los canales principales de drenaje que se encuentran en la parte baja del tajo.

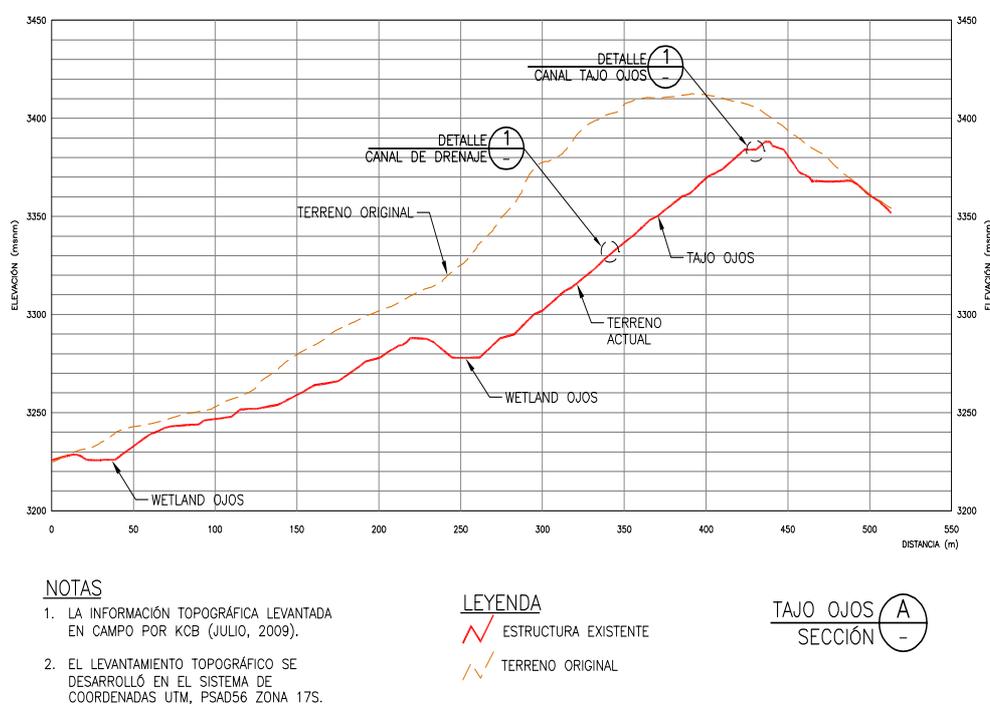


Figura 9. Vista de perfil de Tajo Ojos y su estructura hidráulica

Fuente: Estudio de Plan de Cierre de Minas

2.3.3. Pila de Lixiviación

La pila de lixiviación (PAD) que se ubica cerca de las instalaciones del campamento, sobre una elevación promedio entre 3512 y 3570 msnm, en una área localizada entre las coordenadas 9235900 N – 9236500 N y 744300 E – 744950 E y cubriendo una superficie aproximada de 25.7 ha.

Las obras ejecutadas durante la construcción de la pila de lixiviación fueron conformadas por un sistema de subdrenes en la base de la pila compuesto por un conjunto de tuberías cuya finalidad es facilitar el drenaje de las aguas subterráneas fuera de los límites de la estructura. Por encima de los subdrenes se colocó un sistema de revestimiento compuesto por una geomembrana de polietileno de baja densidad (LLDPE) de 60 mil (1.5 mm de espesor) y una capa de 150 mm de suelo impermeable, cuyo fin es prevenir las pérdidas por filtración y la contaminación del agua subterránea. La solución lixiviada que drenó por la pila fue colectada por tuberías, las cuales fueron conducidas a las zonas más bajas de la pila y transportadas hacia las pozas de procesos, mediante tuberías instaladas en el canal de conducción de solución que fue revestido en toda su longitud con geomembrana de polietileno de alta densidad (HDPE) de 60 mil (1.5 mm de espesor).

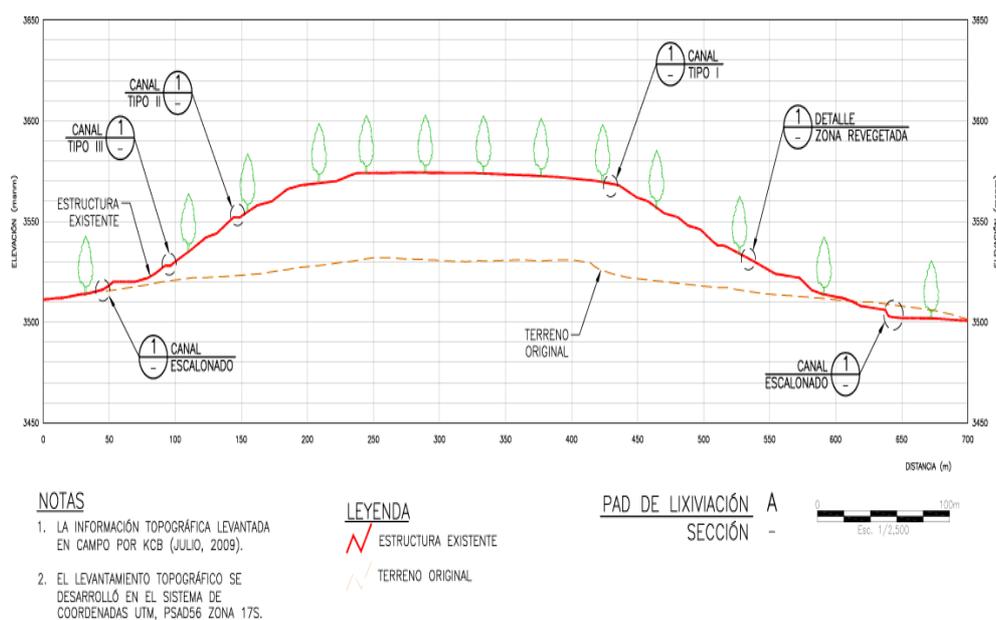


Figura 10. Vista de perfil de la pila de lixiviación y su estructura hidráulica superficial
Fuente: Estudio de Plan de Cierre de Minas

Una capa de 500 mm de grava uniforme se conformó en la parte superior del revestimiento y de las tuberías perforadas de colección, esta capa de grava sirvió para proteger el revestimiento de geomembrana así como para proporcionar un buen drenaje de la solución lixiviada en la base. La pila está constituida por un mineral lixiviado con presencia de materiales compuestos de limo, arcilla, arena, clastos de tamaño y forma variados, y es potencialmente generador de drenaje ácido.

Debido a que las cunetas ubicadas en los bancos de la pila no se encuentran revestidas con material impermeable, ocurren infiltraciones de aguas de lluvia al interior de la pila. La pila tiene un sistema de canales de recolección al contorno, como se muestra en la figura 10, que conducen los efluentes hacia una planta de tratamiento de agua ácida con cal (ex-planta de procesos).

Los niveles de metales y acidez en el análisis de estas aguas corroboran la agresividad de los procesos de lixiviación de este mineral. Los monitoreos de control de los diferentes cuerpos y cauces de aguas y de los piezómetros de control de esta estructura, muestran que el sistema impermeabilizante viene encausando las aguas ácidas sin filtraciones.

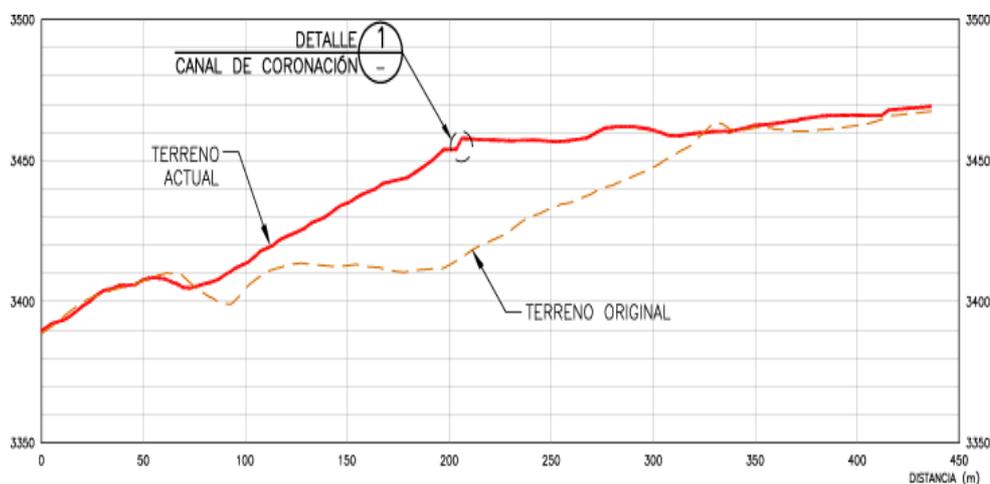
En líneas generales se observa que la calidad de las aguas ácidas procedentes de la pila es similar a los que se tiene en los botaderos. Los metales muestran un comportamiento irregular con reducción y/o incremento en su concentración.

2.3.4. Botaderos de desmonte

La mina cuenta con tres botaderos de desmonte; denominados Botadero N°1, Botadero N°2 y Botadero N°3.

a. Botadero N° 1

El Botadero N°1 se ubica en la parte alta del tajo Minas, al sureste de la pila de lixiviación y al noreste del cerro Chicche, sobre una elevación promedio entre 3370 y 3475 msnm, en una área localizada entre las coordenadas 9235400 N – 9236150 N y 745450 E – 746050 E y cubriendo una superficie aproximada de 22.7 ha.



NOTAS

1. LA INFORMACIÓN TOPOGRÁFICA LEVANTADA EN CAMPO POR KCB (JULIO, 2009).
2. EL LEVANTAMIENTO TOPOGRÁFICO SE DESARROLLÓ EN EL SISTEMA DE COORDENADAS UTM, PSAD56 ZONA 17S.

LEYENDA

-  ESTRUCTURA EXISTENTE
-  TERRENO ORIGINAL

Figura 11. Vista de perfil del Botadero 1 y su estructura hidráulica superficial

Fuente: Estudio de Plan de Cierre de Minas

Luego de ejecutado el plan de cierre se puede observar que la mayor parte de la superficie del Botadero 1 se encuentra revegetada, pero tiene partes descubiertas por donde se generan la infiltración de las aguas de lluvia.

Según el Informe del manejo de aguas para la mina Sipán, Anexo 2.12 elaborado por Golder en el 2005, el Botadero 1 posee una tubería de HDPE de 6" de diámetro para el drenaje inferior el cual sirve para captar las posibles infiltraciones de aguas ácidas para conducir las hacia un canal auxiliar del tajo Minas y posteriormente ser derivadas a la planta de tratamiento.

La parte alta del Botadero N°1 tiene un canal de coronación hacia el este, que descarga sus aguas hacia la quebrada Ojos, como se muestra en la Figura 11.

Asimismo, en la parte baja existe un canal de recolección de aguas ácidas, que las conduce a la planta de tratamiento, reuniéndolas con el drenaje del Botadero N°2.

b. Botadero N° 2

El Botadero N°2 está ubicado al noroeste del Botadero N°1, en el cerro denominado Domo Pampa Cuyoc, sobre una elevación promedio entre 3428 y 3514 msnm, en una área localizada entre las coordenadas 9235800 N – 9236450 N y 745250 E – 745850 E y cubriendo una superficie aproximada de 16.4 ha. En el Botadero N°2 se han depositado rocas procedentes de los tajos, rocas que no contienen valores económicos de oro y materiales de naturaleza desconocida.

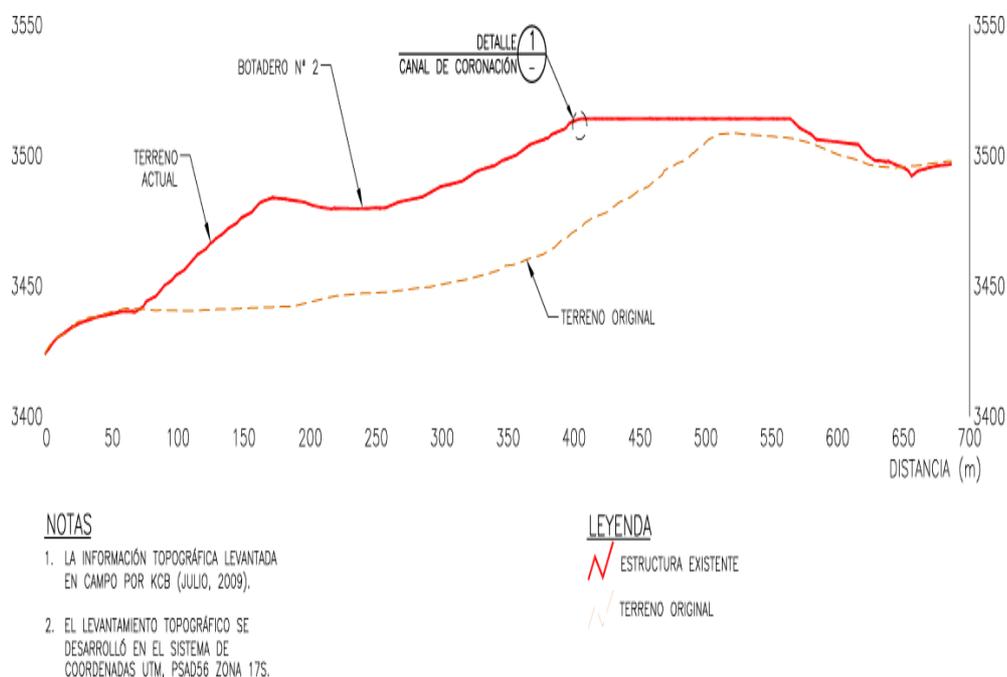


Figura 12. Vista de perfil del Botadero 2 y su estructura hidráulica superficial

Fuente: Estudio de Plan de Cierre de Minas

El Botadero N°2 posee un sistema de subdrenaje compuesto de una tubería corrugada perforada de HDPE de 6" de diámetro, tipo dren francés; el cual sirve para captar las posibles infiltraciones de aguas ácidas para conducir las hacia la parte baja de la estructura. Encima de este dren se ha instalado una capa de 60 cm de espesor con material impermeabilizante.

En las partes bajas del botadero, y por encima de la capa impermeabilizante, se tiene canales colectores de drenaje ácido, que conducen las aguas mediante una tubería a una planta de tratamiento con cal. También se tiene instalado un canal perimetral para la derivación de aguas de escorrentía que recorre el lado oeste, sur y este de la estructura, descargando el agua de escorrentía sobre la quebrada ojos, como se puede ver en la Figura 12.

En la visita de campo se observó que la mayor parte de la superficie del Botadero N°2 se encuentra revegetada, pero tiene partes descubiertas por donde se generan la infiltración de las aguas de lluvia.

c. Botadero N° 3

El Botadero N°3 está ubicado sobre el Tajo Minas, al sureste de los Botaderos 2 y 3, sobre una extensión aproximada de 4.3 ha., sobre una elevación promedio entre 3226 y 3270 msnm y en una área localizada entre las coordenadas 9235200 N – 9235450 N y 745950 E – 746350 E.

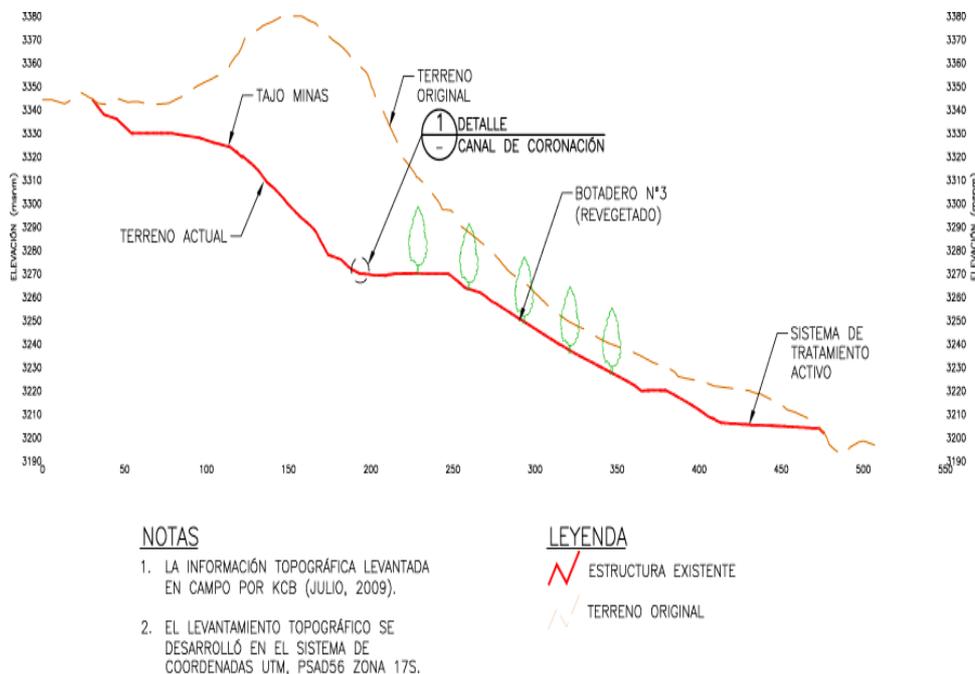


Figura 13. Vista de perfil del Botadero 3 y su estructura hidráulica superficial

Fuente: Estudio de Plan de Cierre de Minas

En la inspección de campo se observó que la superficie del Botadero N°3 está recubierta en su totalidad con vegetación y árboles de pinos.

El Botadero N°3 posee una tubería de HDPE de 6" de diámetro para el drenaje inferior el cual sirve para captar las posibles infiltraciones de aguas ácidas para conducir las hacia un canal auxiliar del tajo Minas y posteriormente ser derivadas a la planta de tratamiento.

En la parte superior posee canales de recolección de aguas ácidas y drenajes por tubería, que son conducidos hacia el sistema de tratamiento activo. En la parte intermedia, las filtraciones de aguas ácidas son recolectadas mediante tuberías, que conducen el agua hacia el sistema de tratamiento activo, como se muestra en la Figura 13. Y, además, existen canales de recolección de la parte baja del botadero.

2.4. Métodos de ensayo

A continuación se hace una breve descripción de las pruebas contempladas para la presente evaluación geoquímica.

2.4.1. Análisis mineralógico (XRD –técnica Rietveld)

El examen mineralógico fue desarrollado por difracción por rayos X (XRD). La técnica Rietveld para análisis XRD representa un nuevo y significativo mejoramiento en la técnica de XRD que permite al análisis estimar cuantitativamente la abundancia de mineral además de la identificación del mineral presente.

En la medida en que los componentes de una muestra geológica determinen su potencial total de generación/neutralización de acidez, una medida precisa de la abundancia de mineral será esencial para la predicción del potencial de lixiviación de metales de la muestra o para la interpretación de sus características ABA.

2.4.2. Análisis total de la roca

La caracterización química de los elementos metálicos presentes en las muestras en análisis fue determinada mediante un barrido multielemental por ICP-OES, espectrometría de emisión atómica con plasma inductivo.

El objetivo del análisis de la química de la roca es el de proporcionar una medida de la concentración de los metales de la fase sólida que podrían ser de preocupación ambiental. Combinados estos resultados con los de lixiviación del metal permitirían detectar los componentes que se encuentran en concentraciones anómalas y que podrían, bajo condiciones geoquímicas desfavorables, producir drenaje químico de preocupación. El análisis total de la roca provee la composición en porcentaje de peso elemental total y como óxidos de los mayores elementos que forman la roca.

2.4.3. Balance ácido-base (método Sobek)

El test estático para medir el potencial de generación ácido, denominado Acid-Base Account (ABA), se basa en un balance entre los componentes de la muestra potencialmente generadores de ácido (Potencial de Acidificación, PA) y los componentes neutralizantes de ácidos (Potencial de Neutralización, PN).

La determinación del PA se realizó principalmente mediante el análisis químico de la muestra por azufre total y azufre como sulfato. De esta manera se calcula por diferencia el azufre como sulfuro, que sirve de base para el cálculo del PA.

2.5. Discusión de resultados

A continuación se muestran y analizan los resultados obtenidos en laboratorio de las muestras que representan el material presente en la Pila de Lixiviación, Botadero 1, Botadero 2, Botadero 3, Tajo Minas, Tajo Ojos.

2.5.1. Análisis mineralógico (XRD –técnica Rietveld)

a. Tajo Mina

En la Tabla 5 se muestra la evaluación mineralógica cuantitativa realizada en 6 muestras provenientes del Tajo Minas. Todas las muestras en análisis presentan cuarzo en su composición.

Tabla 5. Mineralogía por DRX método de Rietveld – Tajo Minas

Mineral	Fórmula	TM-1 (%)	TM-2 (%)	TM-3 (%)	TM-4 (%)	TM-5 (%)	TM-6 (%)
Cuarzo	SiO ₂	57.05	39.42	74.84	43.67	38.52	75.16
Pirofilita	Al ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	4.84	24.30	-	-	-	-
Muscovita	KAl ₂ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH,F) ₂	-	-	-	19.28	17.91	-
Alunita	KAl ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	3.19	-	15.33	-	-	10.24
Goethita	FeO(OH)	14.49	4.12	8.63	-	-	6.05
Bitownita	(Ca,Na)(Si,Al) ₄ O ₈	-	-	-	5.53	-	-
Kaolinita	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	-	12.47	-	10.36	8.17	5.84
Microclina	KAlSi ₃ O ₈	1.66	3.60	-	6.27	2.49	2.71
Clinocloro	(Mg,Fe) ₅ Al(Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₈	-	-	-	13.53	13.99	-
Esmeclita	-	-	-	-	-	11.44	-
Anortita	CaAl ₂ Si ₂ O ₈	-	-	-	-	4.05	-
Hematita	Fe ₂ O ₃	14.01	-	-	-	-	-
Anatasa	TiO ₂	-	0.84	-	-	-	-
Albita	NaAlSi ₃ O ₈	-	3.41	-	-	-	-
Pirita	FeS ₂	-	3.04	-	-	-	-
Lepidocrocita	FeO(OH)	3.00	-	-	-	-	-
Diaspora	AlO(OH)	-	8.80	-	-	-	-
Rutilo	TiO ₂	-	-	1.20	-	-	-
Yeso	CaSO ₄ ·2(H ₂ O)	1.76	-	-	1.36	3.43	-

Fuente: Klohn Crippen Berger

Las muestras se encuentran constituidas en mayor porcentaje por silicatos inertes (38.52 a 75.16 %).

Por otro lado, se registra presencia de pirita en una muestra, que conjuntamente con minerales aportadores de iones sulfatos serían los desencadenantes generadores de aguas ácidas.

b. Tajo Ojos

En la Tabla 6 se muestra la evaluación mineralógica cuantitativa realizada en 6 muestras provenientes del Tajo Ojos.

Tabla 6. Mineralogía por DRX método de Rietveld – Tajo Ojos

Mineral	Fórmula	TO-1 (%)	TO-2 (%)	TO-3 (%)	TO-4 (%)	TO-5 (%)	TO-6 (%)
Cuarzo	SiO ₂	44.94	36.86	41.09	41.05	62.78	40.41
Muscovita	KAl ₂ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH,F) ₂	28.39	15.78	19.89	20.87	-	-
Alunita	KAl ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	-	-	-	-	1.86	-
Goethita	FeO(OH)	10.84	-	10.87	-	-	-
Bitownita	(Ca,Na)(Si,Al) ₄ O ₈	-	-	-	3.29	-	-
Kaolinita	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	10.06	8.78	11.34	9.14	32.51	18.49
Microclina	KAlSi ₃ O ₈	4.22	2.21	7.91	2.82	-	5.37
Clinocloro	(Mg,Fe) ₅ Al(Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₈	-	3.40	-	4.36	-	6.65
Esmectita	-	-	20.47	-	6.89	-	-
Anortita	CaAl ₂ Si ₂ O ₈	-	-	8.90	-	-	-
Hematita	Fe ₂ O ₃	-	-	-	-	1.17	-
Anatasa	TiO ₂	-	-	-	1.46	1.68	1.74
Albita	NaAlSi ₃ O ₈	-	-	-	-	-	11.00
Pirita	FeS ₂	-	2.65	-	-	-	2.90
Lepidocrocita	FeO(OH)	1.55	-	-	-	-	-
Rutilo	TiO ₂	-	1.72	-	-	-	-
Calcita	CaCO ₃	-	4.39	-	-	-	2.11
Ankerita	Ca(Fe,Mg,Mn)(CO ₃) ₂	-	3.74	-	-	-	-
Yeso	CaSO ₄ ·2(H ₂ O)	-	-	-	10.12	-	11.33

Fuente: Klohn Crippen Berger

Todas las muestras en análisis presentan cuarzo y kaolinita en su composición. Asimismo se apreció un porcentaje elevado de cuarzo (41.32 a 84.24 %) en todas las muestras, es decir, las muestras se encuentran constituidas en mayor porcentaje por silicatos inertes.

Por otro lado, se registra presencia de pirita en algunas muestras, que conjuntamente con minerales aportadores de iones sulfatos serían los desencadenantes generadores de Aguas ácidas.

c. Botadero 1

En la Tabla 7 se muestra la evaluación mineralógica cuantitativa realizada en las 6 muestras provenientes del Botadero 1.

Tabla 7. Mineralogía por DRX método de Rietveld – Botadero 1

Mineral	Fórmula	B1-1 (%)	B1-2 (%)	B1-3 (%)	B1-4 (%)	B1-5 (%)	B1-6 (%)
Cuarzo	SiO ₂	33.55	49.75	49.96	41.8	51.39	31.46
Pirofilita	Al ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	-	-	-	22.43	-	-
Muscovita	KAl ₂ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH,F) ₂	18.17	-	-	12.01	13.96	-
Alunita	KAl ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	-	0.41	4.01	2.62	-	-
Goethita	FeO(OH)	-	-	8.68	-	10.80	-
Kaolinita	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	16.81	37.59	-	7.88	18.54	18.58
Microclina	KAlSi ₃ O ₈	6.52	7.18	-	-	5.31	-
Ortoclasa	KAlSi ₃ O ₈	3.57	-	-	-	-	4.05
Clinocloro	(Mg,Fe) ₅ Al(Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₈	13.70	-	16.87	4.99	-	9.84
Esmectita	-	3.08	-	-	-	-	29.60
Anortita	CaAl ₂ Si ₂ O ₈	-	-	12.60	5.93	-	3.66
Hematita	Fe ₂ O ₃	2.33	2.19	2.51	-	-	-
Actinolita	Ca ₂ (Mg,Fe) ₅ Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂	2.27	-	-	-	-	-
Anatasa	TiO ₂	-	2.88	-	-	-	1.60
Albita	NaAlSi ₃ O ₈	-	-	5.37	-	-	-
Pirita	FeS ₂	-	-	-	2.34	-	-
Lepidocrocita	FeO(OH)	-	-	-	-	-	1.21

Fuente: Klohn Crippen Berger

Se puede observar que las 6 muestras presentan en su composición cuarzo en mayor porcentaje (31.46 a 51.39 %), es decir, las muestras se encuentran constituidas en mayor porcentaje por silicatos inertes. Por otro lado, se registra presencia de pirita en una muestra, que conjuntamente con minerales aportadores de iones sulfatos serían los desencadenantes generadores de aguas ácidas.

d. Botadero 2

En la Tabla 8 se muestra los resultados de la evaluación mineralógica cuantitativa realizada en las 6 muestras provenientes del Botadero 2.

Tabla 8. Mineralogía por DRX método de Rietveld – Botadero 2

Mineral	Fórmula	B2-1 (%)	B2-2 (%)	B2-3 (%)	B2-4 (%)	B2-5 (%)	B2-6 (%)
Cuarzo	SiO ₂	46.51	29.45	42.45	51.27	38.92	32.79
Pirofilita	Al ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	-	-	-	-	-	-
Muscovita	KAl ₂ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH,F) ₂	22.50	-	16.92	18.72	20.34	15.23
Alunita	KAl ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	1.55	-	2.42	1.37	-	-
Goethita	FeO(OH)	-	-	8.04	9.55	5.70	-
Bitownita	(Ca,Na)(Si,Al) ₄ O ₈	-	-	10.25	-	-	10.56
Kaolinita	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	14.30	17.07	10.75	12.06	12.76	7.65
Microclina	KAlSi ₃ O ₈	6.52	8.73	4.02	5.44	6.63	-
Clinocloro	(Mg,Fe) ₃ Al(Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₈	5.32	10.19	4.56	-	7.09	4.02
Esmectita	-	-	19.99	-	-	-	25.93
Anortita	CaAl ₂ Si ₂ O ₈	-	-	-	-	8.56	-
Anatasa	TiO ₂	1.73	-	-	1.59	-	-
Albita	NaAlSi ₃ O ₈	-	6.49	-	-	-	-
Pirita	FeS ₂	1.57	1.09	0.59	-	-	-
Cristobalita	SiO ₂	-	3.54	-	-	-	-
Yeso	CaSO ₄ ·2(H ₂ O)	-	3.45	-	-	-	3.82

Fuente: Klohn Crippen Berger

Así, se observa que todas las muestras presentan cuarzo y kaolinita en su composición. Siendo el cuarzo el mineral con mayor porcentaje de abundancia en todas las muestras (29.45 a 51.27 %).

Por otro lado, se registra presencia de pirita en algunas muestras, que conjuntamente con minerales aportadores de iones sulfatos serían los desencadenantes generadores de aguas ácidas.

e. Botadero 3

En la Tabla 9 se muestra los resultados de la evaluación mineralógica cuantitativa realizada en las 4 muestras provenientes del Botadero 3.

Se puede apreciar que todas las muestras presentan cuarzo y kaolinita en su composición. Asimismo en todas las muestras se aprecia un abundante contenido de cuarzo (37.32 a 81.26 %), es decir, las muestras se encuentran constituidas en mayor porcentaje por silicatos inertes.

Tabla 9. Mineralogía por DRX método de Rietveld – Botadero 3

Mineral	Fórmula	B3-1 (%)	B3-2 (%)	B3-3 (%)	B3-4 (%)
Cuarzo	SiO ₂	46.38	60.81	37.32	81.26
Muscovita	KAl ₂ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH,F) ₂	16.49	15.73	22.65	-
Alunita	KAl ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	-	-	-	4.96
Kaolinita	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	10.78	9.49	8.19	10.40
Microclina	KAlSi ₃ O ₈	4.83	3.71	-	3.38
Clinocloro	(Mg,Fe) ₃ Al(Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₈	7.64	7.04	10.88	-
Oligoclasa	(Na,Ca)(Si,Al) ₄ O ₈	-	-	10.60	-
Anortita	CaAl ₂ Si ₂ O ₈	6.37	3.22	9.13	-
Anatasa	TiO ₂	1.29	-	1.23	-
Albita	NaAlSi ₃ O ₈	6.22	-	-	-

Fuente: Klohn Crippen Berger

f. Pila de Lixiviación

En la Tabla 10 se muestra el resultado de la evaluación mineralógica cuantitativa realizada en las 7 muestras provenientes de la Pila de Lixiviación.

Tabla 10. Análisis mineralógico – Pila de Lixiviación

Mineral	Fórmula	P-1 (%)	P-3 (%)	P-4 (%)	P-5 (%)	P-6 (%)	P-7 (%)
Cuarzo	SiO ₂	84.24	65.02	68.1	41.32	82.71	72.73
Pirofilita	Al ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	-	7.77	8.13	-	-	-
Muscovita	KAl ₂ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH,F) ₂	-	6.75	-	22.54	-	-
Alunita	KAl ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	5.21	3.31	5.64	3.38	5.51	8.51
Goethita	FeO(OH)	4.46	6.38	6.05	7.93	5.41	5.87
Bitownita	(Ca,Na)(Si,Al) ₄ O ₈	-	-	-	7.56	-	-
Kaolinita	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	2.79	3.42	5.49	10.37	-	8.47
Microclina	KAlSi ₃ O ₈	2.45	5.92	4.77	5.19	4.11	3.05
Hematita	Fe ₂ O ₃	0.85	1.43	1.82	-	1.31	1.37
Anatasa	TiO ₂	-	-	-	1.71	-	-
Rutilo	TiO ₂	-	-	-	-	0.95	-
Yeso	CaSO ₄ ·2(H ₂ O)	-	-	-	-	-	-

Fuente: Klohn Crippen Berger

En la pila de lixiviación se puede concluir que todas las muestras en análisis presentan cuarzo, alunita, goethita y microclina en su composición. Siendo el mineral predominante en todas las muestras el cuarzo y el menos abundante la hematita, mineral que no se encuentra presente en la muestra P-5.

En la tabla 11 se obtiene de promediar los resultados, por mineral, de los análisis mineralógicos descritos en las tablas 5, 6 y 10. Al evaluar los promedios se puede resaltar la remoción de determinados minerales de la pila de lixiviación: clonocloro, esmectita, anortita, albita, pirita, lepidocrocita, diaspora, ankerita, calcita. Esto puede ser causado por disolución preferente de estos minerales debido a las condiciones fuertemente ácidas de las aguas que infiltran por la pila. Lo que justificaría, también, las concentraciones elevadas de elementos tales como: Mg, Fe, Al, Ca, Na y sobre todo Mn.

Tabla 11. Promedio de valores obtenidos de análisis mineralógicos

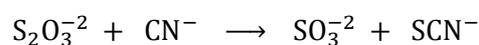
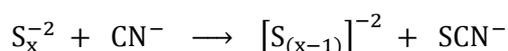
Mineral	Fórmula	Tajo Minas % Prom	Tajo Ojos % Prom	Pila Lixiviación % Prom
Clinocloro	(Mg,Fe) ₅ Al(Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₈	13.76	4.80	0.00
Esmectita	-	11.44	13.68	0.00
Anortita	CaAl ₂ Si ₂ O ₈	4.05	8.90	0.00
Albita	NaAlSi ₃ O ₈	3.41	9.99	0.00
Pirita	FeS ₂	3.04	2.11	0.00
Lepidocrocita	FeO(OH)	3.00	1.55	0.00
Diaspora	AlO(OH)	8.80	-	0.00
Ankerita	Ca(Fe,Mg,Mn)(CO ₃) ₂	-	3.74	0.00
Calcita	CaCO ₃	-	3.25	0.00

Fuente: Elaboración Propia

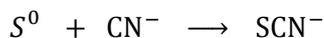
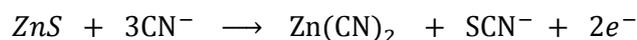
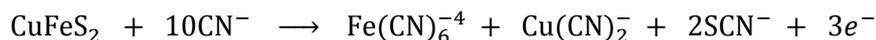
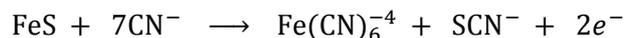
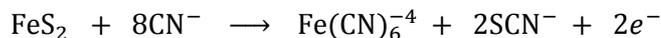
La remoción de los niveles de pirita puede ser debido a los procesos de lixiviación con elementos cianurados a los que ha sido sometido el material.

Hendrix y Nelson (1984) han demostrado que el cianuro y las diversas formas de azufre reaccionan en condiciones ambientales, de temperatura y presión, y de un pH neutro a básico para formar tiocianato. Las dos formas de azufre que tienen más probabilidad de reaccionar con el cianuro son los polisulfuros (S_x^{-2}) y el tiosulfato ($S_2O_3^{-2}$).

A continuación se describe las reacciones de formación de tiocianato:



En disoluciones neutras a básicas, tanto los polisulfuros como el tiocianato son productos de oxidación de los sulfuros, siendo estos últimos abundantes en los minerales. Algunas especies sulfuradas formadoras de tiocianato se muestran a continuación:



2.5.2. Análisis total de la roca

Como se ha mencionado anteriormente, el objetivo de la caracterización metálica del mineral es el proporcionar una idea de la abundancia de los metales presentes en la muestra, y que estos, podrían finalmente tener una mayor probabilidad de estar presentes en concentraciones elevadas en las aguas ácidas por efecto de procesos de lixiviación. Sin embargo al no ser este un criterio excluyente, se debe considerar que incluso los metales en concentraciones normales sufren los mismos procesos de lixiviación y pueden representar un problema en las aguas ácidas.

El análisis para la determinación de los elementos menores que se encuentran en concentraciones altas se realizó mediante la comparación los resultados reportados por laboratorio versus los valores normales de abundancia del elemento en la corteza terrestre (Price, W. A. 1997). Es así que aquellos elementos que reporten valores por encima de 10 veces este valor son considerados como elementos de atención.

En la tabla 12 se muestra los promedios por estructura de los resultados del análisis de roca total de las muestras, así como la abundancia por elemento en la corteza terrestre. Los resaltados en gris son aquellos que se encuentran a concentraciones anormales y pueden representar un problema de alta concentración metálica en el agua ácida, que son: As, Bi, Hg, Pb, Sb y S, sin embargo no se puede excluir elementos como Cd, Cu, Al, Mn, Zn y Fe.

En la ex-pila de lixiviación se reportan los valores más bajos de manganeso y otros metales, esto se puede entender debido al arrastre de metales que genera el proceso de lixiviación con cianuro.

Tabla 12. Resumen de resultados ensayo ácido-base

		Tajo Minas	Tajo Ojos	Pila de Lixiviación	Botadero 1	Botadero 2	Botadero 3	Abundancia
								(ppm)
Ag	mg/L	0.75	0.23	0.80	0.14	0.13	1.20	0.08
Al*	%	0.76	0.74	0.83	2.09	1.89	1.39	8.36
As	mg/L	289.67	64.86	781.25	86.30	84.00	375.50	1.80
Ba	mg/L	88.67	155.71	38.50	113.40	121.86	72.00	390.00
Be	mg/L	0.25	0.36	0.25	0.48	0.36	0.00	2.00
Bi	mg/L	6.33	2.50	17.31	5.85	2.86	5.25	0.0082
Ca*	%	0.18	1.75	0.37	0.04	0.24	0.16	4.66
Cd	mg/L	0.50	1.29	0.50	0.50	0.50	1.00	0.16
Co	mg/L	9.67	11.14	11.75	14.70	12.14	11.75	29.00
Cr	mg/L	90.00	33.86	117.88	28.70	27.00	59.25	122.00
Cu	mg/L	166.00	31.14	225.25	48.50	60.71	161.00	68.00
Fe*	%	4.87	3.29	5.19	4.24	3.84	4.28	6.20
Ga	mg/L	10.33	5.00	7.00	6.10	5.71	5.00	19.00
Hg	mg/L	3.92	1.82	8.54	2.03	1.13	4.29	0.086
K*	%	0.11	0.19	0.08	0.14	0.14	0.16	1.84
Mg*	%	0.22	0.26	0.06	0.14	0.28	0.34	2.764
Mn	mg/L	196.00	410.86	160.25	467.50	350.43	317.50	1060.00
Mo	mg/L	6.50	1.43	4.13	2.10	2.00	2.75	1.20
Na*	mg/L	0.02	0.02	0.01	0.01	0.02	0.02	2.27
Ni	mg/L	6.33	6.57	8.50	5.40	5.00	5.25	99.00
P	%	0.02	0.07	0.03	0.06	0.06	0.07	1.12
Pb	mg/L	58.67	91.43	139.63	56.80	27.71	51.00	13.00
S*	%	0.69	1.62	0.28	0.27	0.94	0.20	0.034
Sb	mg/L	12.17	5.57	42.75	6.90	6.86	17.25	0.20
Sc	mg/L	1.50	2.14	1.80	3.70	3.00	2.00	25.00
Sn	mg/L	6.33	5.00	5.88	5.00	5.00	5.00	2.10
Sr	mg/L	41.17	42.57	27.33	25.70	24.29	22.00	384.00
Ti*	%	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.632
Tl	mg/L	1.00	1.00	1.63	1.00	1.00	1.00	0.72
V	mg/L	22.50	20.00	28.00	45.00	42.43	32.75	136.00
Zn	mg/L	19.50	112.71	116.63	49.90	46.29	31.50	76.00

Fuente: Klohn Crippen Berger

2.5.3. Balance ácido-base (método Sobek)

a. Tajo Minas

En la Tabla 13 se muestran los resultados obtenidos de las pruebas ABA.

Tabla 13. Resumen de resultados ensayo ácido-base Tajo Minas

Muestra	pH Pasta	Azufre Total (%)	Azufre Sulfuro (%)	PA (kg CaCO ₃ /T)	PN (kg CaCO ₃ /T)	PNN (kg CaCO ₃ /T)	NPR
TM-1	4.29	0.63	0.15	4.69	4.7	0.01	1.00
TM-2	3.47	2.71	2.26	70.63	1.94	-68.69	0.03
TM-3	4.14	2.66	0.83	25.94	14.61	-11.33	0.56
TM-4	2.70	0.53	0.18	5.63	1.82	-3.81	0.32
TM-5	3.01	0.88	0.05	1.56	0.69	-0.87	0.44
TM-6	3.82	1.83	0.76	23.75	6.83	-16.92	0.29

Fuente: Klohn Crippen Berger

De los resultados obtenidos en laboratorio, el pH de las muestras nos indica que estas deben clasificarse como material actualmente ácido, ya que todas presentan pH por debajo de 5 (de 2.7 a 4.29).

Se observa valores elevados de azufre total en la muestra TM-2, TM-3 y TM-6; asimismo, se observa que estas muestras presentan un alto valor de PA, por lo que es de esperar que esta muestra presente un alto potencial para la generación de pH ácidos.

Las muestras TM-4 y TM-5 tienen los menores valores de pH de esta corrida, sin embargo el contenido de azufre como sulfuro no justifica estos valores. Esto haría suponer y tal como se verá más adelante esto puede ser debido a procesos de oxidación de Fe (II) o precipitaciones de elementos como la schwertmannita o jarosita.

El potencial de generación de acidez estuvo presente en 5 muestras, mientras que solo una de estas presentó un potencial de generación de acidez incierto. Es así que el NPR promedio de las 6 muestras que representan a todo el material presente en el Tajo Minas es de 0.44, el cual hace considerar al material presente en el Tajo Minas como potencial generador de acidez.

b. Tajo Ojos

En la Tabla 14 se muestran los resultados obtenidos de las pruebas ABA:

Tabla 14. Resumen de resultados ensayo ácido-base Tajo Ojos

Muestra	pH Pasta	Azufre Total (%)	Azufre Sulfuro (%)	PA (kg CaCO ₃ /T)	PN (kg CaCO ₃ /T)	PNN (kg CaCO ₃ /T)	NPR
TO-1	2.72	0.15	0.03	0.94	1.44	0.50	1.53
TO-2	7.94	3.09	2.61	81.56	120.51	38.95	1.48
TO-3	4.36	0.15	0.04	1.25	1.94	0.69	1.55
TO-4	2.62	1.81	0.28	8.75	-8.19	-16.94	-0.94
TO-5	3.78	0.6	0.34	10.63	9.19	-1.44	0.86
TO-6	7.07	3.55	1.47	45.94	73.57	27.63	1.60
TO-7	5.63	3.08	0.82	25.63	26.61	0.98	1.04

Fuente: Klohn Crippen Berger

Por el reporte de pH las muestras TO-1, TO-3, TO-4, TO-5 y TO-7 del Tajo Ojos pueden clasificarse como actualmente ácidas, con valores en el rango 2.62 a 5.63. Las muestras TO-2 y TO-6 pueden clasificarse como material actualmente neutro, con valores de 7.94 y 7.07 respectivamente.

Si bien las muestras TO-2, TO-6 y TO-7 presentan los mayores valores de % de azufre total y por lo tanto los mayores valores de PA, se puede observar que estas muestras presentan un PN mucho mayor por lo que el papel del efecto buffer se verá marcado con intensidad en estas muestras. Sus valores de PNN y NPR lo califican como muestras de potencial incierto, por lo que el comportamiento buffer mostrado en las presentes pruebas no asegura que en un futuro puedan convertirse en generadoras de acidez.

Por otro lado, la muestra TO-4 es la que presenta el menor valor de pH, con valores de azufre total y azufre como sulfato de interés. Asimismo, los valores de PN son bajos por lo que se espera que no presente solución buffer de concentraciones adecuadas como para contrarrestar el efecto de acidez presente.

Los reportes muestran que las muestras TO-4 y TO-5 presentan potencial para la generación de acidez, mientras que las muestras TO-1, TO-2, TO-3, TO-6 presentan un potencial incierto de generación de acidez.

c. Botadero 1

En la Tabla 15 se muestran los resultados obtenidos de las pruebas ABA;

Tabla 15. Resumen de resultados ensayo ácido-base Botadero 1

Muestra	pH Pasta	Azufre Total (%)	Azufre Sulfuro (%)	PA (kg CaCO ₃ /T)	PN (kg CaCO ₃ /T)	PNN (kg CaCO ₃ /T)	NPR
B1-1	4.55	0.06	0.01	0.31	1.31	1.00	4.23
B1-2	4.06	0.16	0.01	0.31	1.69	1.38	5.45
B1-3	4.02	0.45	0.01	0.31	-0.43	-0.74	-1.39
B1-4	3.19	2.39	1.81	56.56	0.94	-55.62	0.02
B1-5	3.78	0.18	0.03	0.94	6.58	5.64	7.00
B1-6	4.06	0.09	0.02	0.63	-2.94	-3.57	-4.67
B1-7	4.40	0.16	0.04	1.25	-1.44	-2.69	-1.15
B1-8	4.29	0.07	0.005	0.005	1.82	1.815	364.00

Fuente: Klohn Crippen Berger

Los valores de pH de las muestras arrojan que todas pueden ser clasificadas como actualmente ácidas, con un rango de pH de 3.19 a 4.55.

Todas las muestras evidencian una relación inversa entre el pH y el porcentaje de azufre total, es así que la muestra con menor de pH presenta un % de azufre total del 2.39 % mientras que la muestra con mayor pH (B1-1) se reportó un valor de 0.06 % de azufre total.

Los reportes indican que las muestras B1-3, B1-4, B1-6 y B1-7 presentan potencial para la generación de acidez. Asimismo, las muestras B1-1, B1-2, B1-5 y B1-8 se pueden considerar como no generadoras de acidez (NPR > 3).

d. Botadero 2

En la Tabla 16 se muestran los resultados obtenidos de las pruebas ABA:

Tabla 16. Resumen de resultados ensayo ácido-base Botadero 2

Muestra	pH Pasta	Azufre Total (%)	Azufre Sulfuro (%)	PA (kg CaCO ₃ /T)	PN (kg CaCO ₃ /T)	PNN (kg CaCO ₃ /T)	NPR
B2-1	3.84	0.94	0.28	8.75	1.57	-7.18	0.18
B2-2	4.24	0.61	0.12	3.75	2.94	-0.81	0.78
B2-3	4.39	0.45	0.03	0.94	3.32	2.38	3.53
B2-4	3.73	0.31	0.03	0.94	1.69	0.75	1.80
B2-5	4.23	0.29	0.06	1.88	4.57	2.69	2.43
B2-6	2.75	0.76	0.01	0.31	-2.18	-2.49	-7.03
B2-7	3.41	3.88	3.15	98.44	1.81	-96.63	0.02

Fuente: Klohn Crippen Berger

De los resultados de la determinación de pH en las muestras del material presente en el botadero 2, éstas se pueden clasificar como material actualmente ácido, con valores de pH entre 2.75 y 4.39.

Los reportes indican que las muestras B2-1, B2-2, B2-6 y B2-7 analizadas presentan potencial para la generación de acidez. Asimismo, las muestras B2-4 y B2-5 presentan un potencial incierto de generación de acidez mientras la muestra B2-3 se pueden considerar como no generadora de acidez (NPR > 3), aun manteniendo un cierto grado de incertidumbre en su calificación.

En general se puede clasificar al material depositado en el botadero 2, como material potencialmente generador de acidez.

e. Botadero 3

En la Tabla 17 se muestran los resultados obtenidos de las pruebas ABA; asimismo:

Tabla 17. Resumen de resultados ensayo ácido-base Botadero 3

Muestra	pH Pasta	Azufre Total (%)	Azufre Sulfuro (%)	PA (kg CaCO ₃ /T)	PN (kg CaCO ₃ /T)	PNN (kg CaCO ₃ /T)	NPR
B3-1	4.30	0.21	0.005	0.005	-0.18	-0.185	-36.00
B3-2	3.93	0.19	0.02	0.63	3.2	2.57	5.08
B3-3	4.57	0.25	0.01	0.31	6.2	5.89	20.00
B3-4	3.39	1.16	0.51	15.94	-2.31	-18.25	-0.14

Fuente: Klohn Crippen Berger

Los valores de pH de las muestras arrojan que todas pueden ser clasificadas como actualmente ácidas, con un rango de pH de 3.39 y 4.57.

La muestra B3-4 es la que presenta mayores valores de azufre total y azufre como sulfuro por lo que es de esperar que esta muestra también presente el mayor valor de potencial de acidez. Se puede ver que esta muestra es la que actualmente muestra el menor valor de pH (muestra más ácida). La muestra B3-3 tiene un valor alto de PN, sin embargo, al tener el pH ácido de muestra se puede pensar en que estos elementos neutralizantes tienen menor solubilidad con respecto a los elementos ácidos.

Los reportes indican las muestras analizadas B3-1 y B3-4 presentan potencial para la generación de acidez. Asimismo, las muestras B3-2 y B3-3 se pueden considerar como no generadoras de acidez (NPR > 3).

f. Pila de lixiviación

En la Tabla 18 se muestran los resultados obtenidos de las pruebas ABA:

Tabla 18. Resumen de resultados ensayo ácido-base Pila de Lixiviación

Muestra	pH Pasta	Azufre Total (%)	Azufre Sulfuro (%)	PA (kg CaCO ₃ /T)	PN (kg CaCO ₃ /T)	PNN (kg CaCO ₃ /T)	NPR
P-1	7.67	1.17	0.19	5.94	16.48	10.54	2.77
P-3	6.73	0.58	0.08	2.50	13.77	11.27	5.51
P-4	7.81	1.19	0.21	6.56	20.35	13.79	3.10
P-5	4.29	0.44	0.07	2.19	2.32	0.13	1.06
P-6	6.83	0.89	0.31	9.69	7.19	-2.5	0.74
P-7	4.41	1.28	0.42	13.13	3.56	-9.57	0.27
P-8	7.99	1.42	0.11	3.44	40.13	36.69	11.67
P-9	4.66	1.48	0.63	19.69	8.85	-10.84	0.45

Fuente: Klohn Crippen Berger

Por los valores de pH reportados, las muestras P-1, P-2, P-3, P-6 y P-8 pueden clasificarse actualmente neutro, clasificando P-5, P-7 y P-9 como material actualmente ácido, con rangos variando entre los 4.29 y 4.66.

Considerando que las caracterizaciones ABA de las muestras de los tajos resultaron todas con calificaciones potencialmente ácidas, esta variación, siendo el mismo mineral, puede ser debida a elementos alcalinos agregados en la etapa de construcción, para estabilizar los compuestos cianurados lixiviantes. Por lo que estos resultados no deben tomarse estrictamente como caracterizadores de la estructura.

2.5.4. Lixiviación a corto plazo

“Se pueden usar los resultados de pruebas de lixiviación a corto plazo para calcular las concentraciones de los constituyentes de interés luego de un evento breve (por ejemplo una tormenta)” o procesos de meteorización normal.

En la Tabla 19 se presentan los resultados máximos por metal de las pruebas de lixiviación a corto plazo realizadas a muestras de las estructuras principales de Minera Sipán. Los valores cero indican que todos los resultados de las muestras analizadas de dicha estructura se encuentran por debajo del límite de detección.

Los metales detallados como metales de interés, son aquellos que son regulados a través de un LMP establecido en mediante Decreto Supremo 010-2010-MINAM, y son: arsénico, plomo, cadmio, mercurio, hierro, zinc y cromo en su estado hexavalente. Los metales que han tenido niveles por encima de los detectables por los métodos de análisis, como: aluminio, cobre, hierro, litio, magnesio, estroncio y zinc son los que en primera instancia presentarían problemas de lixiviación en una etapa inicial o un proceso de meteorización normal. También, puede ser visto que el manganeso da valores positivos muy por encima de los límites máximos permisibles. Por lo que estos resultados corroboran la hipótesis de este trabajo y la necesidad de desarrollar métodos para su remoción.

Tabla 19. Lixiviación de metales a corto plazo

Muestra	Pila de lixiviación	Botadero 1	Botadero 2	Botadero 3	Tajo Minas	Tajo Ojos
	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
As	0	0	0	0	0	0
Pb	0	0	0	0	0	2.70
Ba	0.61	0.14	0.11	0.11	0	0.10
Cd	0	0	0	0	0	0
Cr	0	0	0	0	0	0
Hg	0	0	0	0	0	0
Ag	0	0	0	0	0	0
Al	14.09	0	13.28	0	0	0
Be	0	0	0	0	0	0
Ca	217.00	17.00	246.00	34.00	237.00	582.00
Co	0	0	0	0	0	0
Cu	0.13	0	0.13	0.14	0.08	0.10
Fe	13.95	13.35	13.83	15.93	12.95	31.58
K	13	0	0	0	0	0
Li	1.42	0	0.01	0	0.03	0.02
Mg	0	0	11.00	0	10.00	43.00
Mn	2.12	1.32	7.43	0.61	10.70	2.69
Mo	0	0	0	0	0	0
Na	20.63	0	0	0	0	0
Ni	0	0	0	0	0	0
P	0	0	0	0	0	0
Sr	0.18	0.09	0.31	0.09	0.25	0.83
Ti	0	0	0	0	0	0
V	0	0	0	0	0	0
Zn	1.06	0.19	0.21	0.17	0.35	0.27

Fuente: Klohn Crippen Berger

Otros metales que reportaron valores de atención fueron Ca, K y Na, sin embargo es de esperar que estos contribuyan al potencial de neutralización de los materiales dado que estos son metales que desempeñan un rol en la neutralización de la acidez.

Capítulo 3

Descripción del sistema de tratamiento

El tratamiento de aguas ácidas consta de 3 plantas: una operando bajo el sistema LDS (Lodos de baja densidad), que por el alcance del presente estudio no se volverá a hacer mención, y 2 en el sistema HDS (Lodos de alta densidad).

Estas plantas fueron diseñadas para que sus efluentes puedan cumplir los límites máximos permitidos establecidos mediante D.S 010-2010-MINAM, norma que si bien no estableció un límite máximo permisible para el manganeso en descargas de efluentes minero metalúrgico, menciona la intención de establecer uno en un futuro cercano. Sin embargo con la promulgación del D.S 003-2008 se estableció un límite de concentración para el manganeso, 0.2 mg/l, el cual no debe ser superado dentro de los cuerpos de aguas superficial.

Tomando este valor de referencia se han registrado valores en el efluente que exceden por mucho esta referencia, esto puede deslizar la idea que el sistema no estaría preparado ante el establecimiento de un LMP para el manganeso, por lo que el presente estudio busca abordar esta problemática potencial, demostrando técnicamente si el sistema instalado tiene la capacidad para la remoción de manganeso (a través de la modificación de condiciones de operación o la instalación de un sistema complementario) hasta el cumplimiento de un valor de referencia, en este caso el ECA categoría 3.

A continuación se realizará una descripción de los componentes de cada una de ellas, y un análisis que permita obtener información relevante para el proceso de modelado y simulación.

3.1. Componentes de la planta de tratamiento N° 1 (Ex - PAD)

Los efluentes provenientes del Ex - Pad de Lixiviación y la Desmontera N° 02 son tratados en la planta de tratamiento de aguas ácidas N° 1, que opera bajo el sistema HDS, la cual es conformada por dos (02) pozas de almacenamiento, un sistema de bombeo, tres (03) tanques de neutralización de aguas ácida, un (01) tanque clarificador de aguas tratada y una poza de agua tratada.

El efluente tratado totaliza un volumen anual de 946080 m³/año o 30 L/s y es descargado hacia la Quebrada Ojos en el punto de control E-7.

3.1.1. Pozas de almacenamiento de agua ácida

Se cuenta con dos pozas de almacenamiento de agua ácida de 21000 y 23000 m³ de capacidad respectivamente. Actualmente, la poza de agua ácida N° 02 almacena el drenaje ácido proveniente de la antigua pila de lixiviación así como también el drenaje ácido bombeado desde la sección de captación de la Desmontera N° 02, hacia la Planta de tratamiento N° 01. La poza de agua ácida N° 01 sólo colecta las aguas de precipitación y estas aguas también son derivadas a la poza de agua ácida N° 02.

Las características de estas aguas ácidas se representan en la tabla 20:

Tabla 20. Caracterización del agua ácida tratada en Planta N° 1

Parámetro	Unidad	Resultado
pH		2.24
Conductividad	μS/cm	6000.0
Sólidos suspendidos totales	mg/L	117.3
Demanda química de oxígeno	mg/L	29.86
Demanda bioquímica de oxígeno	mg/L	9.96
Cloruros	mg/L	1.72
Sulfatos	mg/L	5497.21
Fosforo total	mg/L	183.456
Fosfatos	mg/L	0.059
Fenoles	mg/L	0.002
Fluoruros	mg/L	1.35
Nitratos	mg/L	<0.01
Nitritos	mg/L	0.007
Sulfuros	mg/L	<0.10
Carbonatos	mg/L	<0.53
Bicarbonatos	mg/L	<0.53

*Muestra de laboratorio 912-5

Tabla 20. Caracterización del agua ácida tratada en Planta N° 1 (continuación)

Parámetro	Unidad	Resultado
Aluminio	mg/L	471.082
Antimonio	mg/L	2.746
Arsénico	mg/L	22.455
Berilio	mg/L	0.009
Cadmio	mg/L	0.669
Calcio	mg/L	391.066
Cerio	mg/L	0.598
Cobalto	mg/L	3.358
Cobre	mg/L	79.731
Cromo	mg/L	0.464
Estaño	mg/L	0.693
Estroncio	mg/L	0.238
Fósforo	mg/L	39.108
Hierro	mg/L	2181.936
Litio	mg/L	0.077
Magnesio	mg/L	64.513
Manganeso	mg/L	20.629
Mercurio	mg/L	0.346
Molibdeno	mg/L	0.489
Niquel	mg/L	2.312
Plata	mg/L	0.101
Plomo	mg/L	1.384
Potasio	mg/L	0.365
Selenio	mg/L	2.962
Silicio	mg/L	99.531
Sodio	mg/L	29.919
Talio	mg/L	1.068
Titanio	mg/L	0.056
Vanadio	mg/L	0.221
Zinc	mg/L	16.503

*Muestra de laboratorio 026-11

En la caracterización se observan valores elevados de aluminio, cobre, hierro, manganeso, esto mantiene una correspondencia con lo evidenciado en la caracterización geoquímica. Se puede verificar además la presencia de iones, de ellos el más abundante son los iones sulfatos. No se registra la presencia de iones carbonatos ni bicarbonatos. Además del resultado de DQO, indirectamente se puede inferir que los metales presentes se encuentran preferentemente en su estado de oxidación más elevado.

Tabla 21. Determinaciones de manganeso en del agua ácida tratada en Planta N° 1

Código de informe de laboratorio	Manganeso mg/L
912-5	11.019
779-12	15.055
026-11	20.629
101-1	16.380
118-13	12.508
118-14	15.067
124-2	17.651
124-3	16.434
C-385-04	46.956
C-610-02	15.914
C-1018-16	15.471

Fuente: Informes de Ensayo JRAMON

De la Tabla 21 se puede observar gran variabilidad en la concentración, entre 11.019 mg/L y 46.956 mg/L, presumiblemente existiendo relación entre la concentración y la estacionalidad de las lluvias.

Los valores de pH de esta agua se mantienen por debajo de 2.5, lo que indica que esta agua tiene un alto grado de acidez, relacionado también con el alto contenido de metales disueltos y elementos sulfurados, por ejemplo niveles de sulfato mayores a 5000 ppm.

Los niveles de potencial redox se representan en la Figura 14.

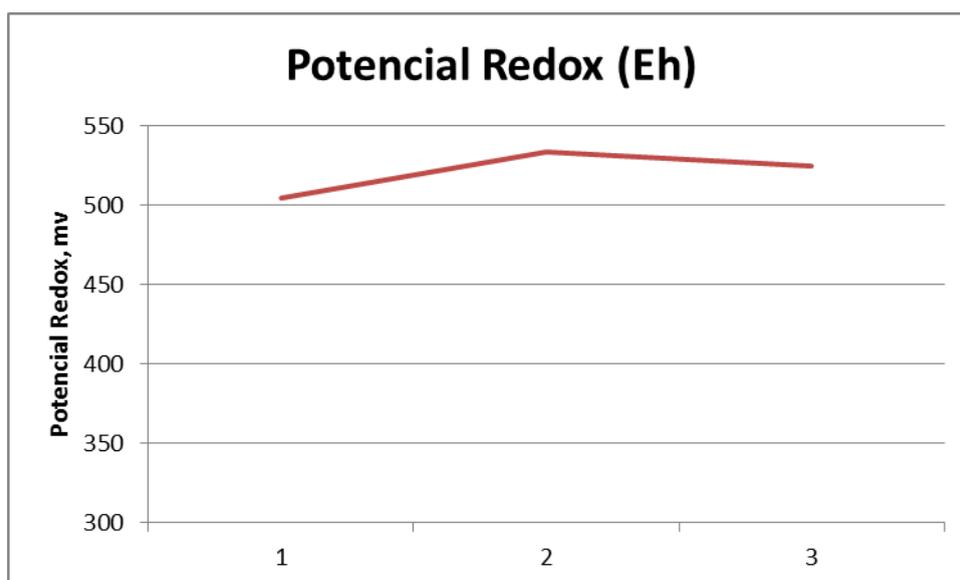


Figura 14. Determinaciones de potencial redox (Eh) del agua ácida tratada en Planta N° 1

Fuente: Pruebas piloto proyecto mejorar de Plantas de tratamiento

Los niveles de potencial redox en forma aislada no representan demasiada información, sin embargo cuando estos; junto con los valores de pH, son representados en la gráfica de Pourbaix nos dan una idea del estado actual de los componentes, de las especies predominantes y los procesos a seguir para obtener el resultado deseado.

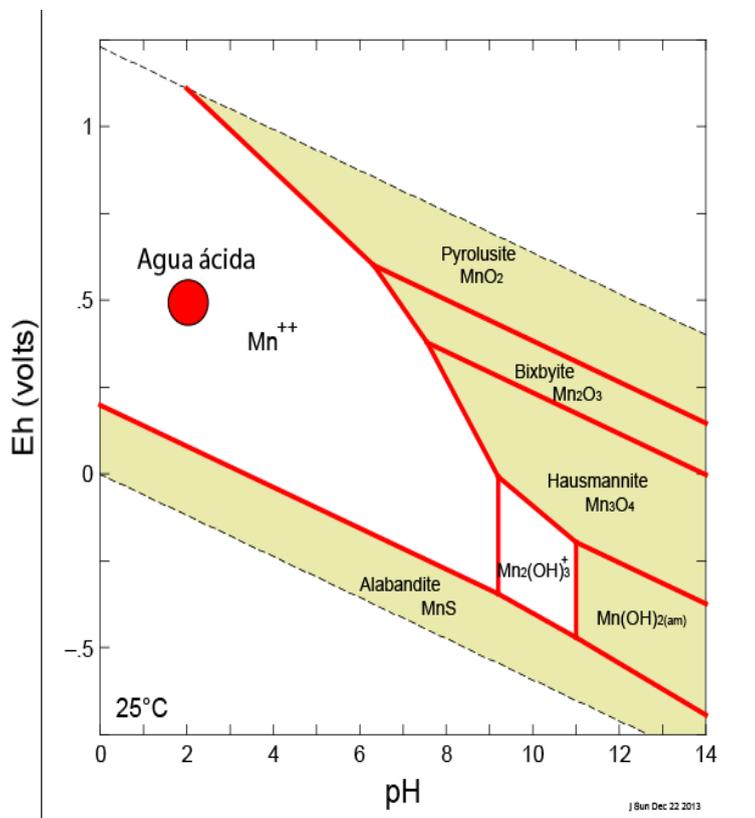


Figura 15. Representación de las condiciones del agua ácida de la Planta N° 1 en el diagrama Pourbaix- Geochemist's Workbench ®.

Fuente: Elaboración propia.

Se puede observar que en las condiciones descritas; para el agua ácida provenientes de la ex - Pila de lixiviación, el manganeso se encuentra principalmente en sus formas disueltas: Mn^{+2} , $MnSO_4$, etc.

3.1.2. Captación, bombeo y conducción de agua ácida de la desmontera 02

Las descargas del efluente ácido de la Desmontera N° 02 son recolectados en tres (03) tanques de polietileno de 25 m^3 de capacidad cada uno, reforzados con anillos y puentes de fierro. Este efluente es bombeado a través de una bomba centrífuga de aguas ácida de alta presión de acero inoxidable hacia la poza de agua ácida N° 02.

3.1.3. Preparación y dosificación de pulpa de caliza y cal

Se cuenta con una tolva de hierro cilíndrica con fondo cónico, de 2.1 m. de diámetro por 4.3 m. de altura total, para almacenar hasta 13.5 TM de caliza fina. Asimismo, se cuenta con otra tolva de las mismas características y dimensiones para almacenar hasta 7.7 TM de cal fina.

Dos (02) alimentadores vibratorios electromagnéticos de 60 watts, donde uno de ellos dosifica la alimentación de caliza fina a 60 kg/min; hacia una faja transportadora, y el otro dosifica la alimentación de cal fina a 15 kg/min; hacia la otra faja transportadora. Cada faja transportadora conduce los productos hacia dos tanques agitadores, donde se realiza el repulpado de la caliza fina y la cal fina, provistos de una tubería de agua tratada de 1" de diámetro.



Figura 16. Vista de la preparación y dosificación de pulpa de caliza y cal

Fuente: Elaboración propia.

3.1.4. Alimentación de agua ácida y neutralización

Con una bomba centrífuga sumergible, para agua ácida de acero inoxidable, se alimenta desde la poza de agua ácida N° 02 a razón de 45 L/s de agua ácida hacia la Planta de tratamiento N° 01. El agua ácida ingresará al tanque reactor de hierro TK-01 para su neutralización con la lechada de cal, para luego ser derivado a través de una tubería de HDPE de 10" de diámetro al tanque agitador TK-02 y finalmente al tanque agitador TK-03.

Se cuenta con un sistema de preparación y dosificación de floculante, con tolva de 100 kilos y tanque de 450 litros, control de nivel y dosificador de 30 a 400 L/h para floculante. Cuenta con una tubería de 1" para conducir la solución de floculante hasta el tanque de pulpa neutralizada.

3.1.5. Tanque clarificador de agua tratada

La pulpa neutralizada ingresa al tanque clarificador de 6.5 m. de diámetro, al cual se le adiciona 2.8 L/min de la solución de floculante superfoc A-110 (a una concentración de 0.3 %) para la separación sólido líquido de la pulpa neutralizada. Se tienen 3 tubos de descarga por rebose, dos de ellos de 6" de diámetro que descarga en la poza de agua tratada mientras que la tercera de 4" se recircula el agua tratada hacia los tanque agitadores donde se realiza el repulpado de la caliza y óxido de calcio.

De acuerdo a mediciones el pH de la descarga está en el rango de 6.5-9.0, y el potencial redox de 0.2 - 0.25 V, representado en la Figura 18. Los valores de potencial redox disminuyeron de 0.5 V a 0.2 V debido a la remoción de los elementos metálicos en la etapa de clarificación y debido a una disminución de los niveles de oxígeno en el agua tratada, producto del incremento del consumo de este por parte de los elementos metálicos, siendo mayor a niveles de pH alcalinos



Figura 17. Vista de los tanques de neutralización y el tanque sedimentador

Fuente: Elaboración propia.

En la Figura 18 se puede visualizar que las condiciones del agua de tratamiento aun se encuentran en su mayor parte en la región de estabilidad del manganeso disuelto, estando muy cerca de la región de estabilidad del hausmanite (Mn_3O_4), motivo por el cual los valores de manganeso en la descarga es muy variable.

Además se resalta que el potencial redox se encuentra en valores bajos, debido a que el poco material oxidante del sistema, consumido durante los pequeños procesos de oxidación, es removido durante la sedimentación y no hay una fuente que compense suficientemente esta perdida, por lo que es de esperar que la mayor cantidad del manganeso removido se encuentre principalmente en su forma de hidróxido.

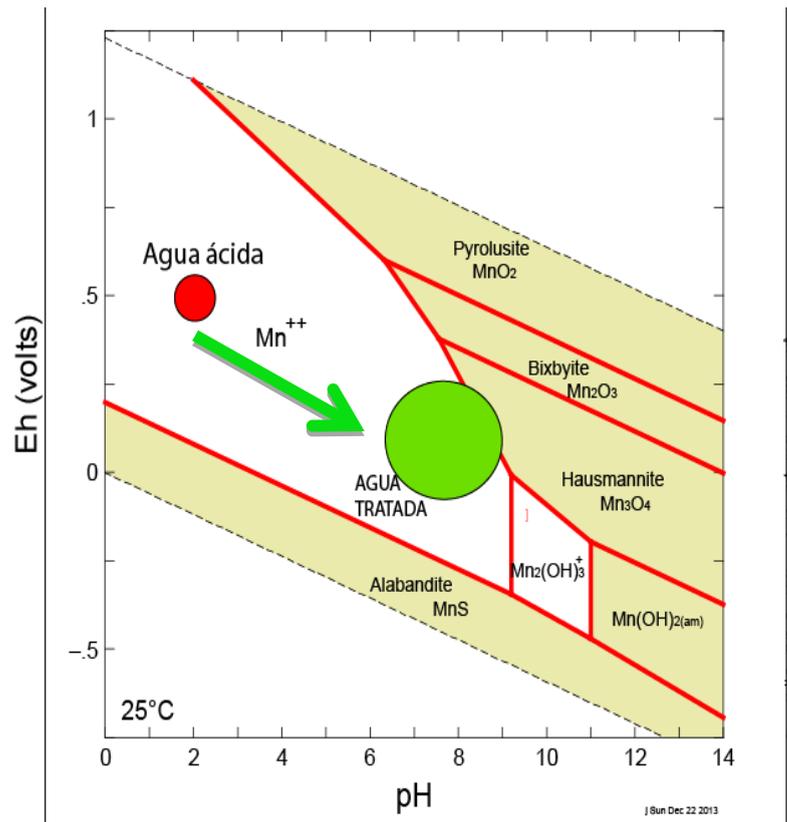


Figura 18. Representación de las condiciones del agua tratada de la Planta N° 1 en el diagrama Pourbaix- Geochemist's Workbench®.
Fuente: Elaboración propia.

3.1.6. Poza de clarificación de agua tratada

Para mejorar la claridad del rebose del tanque clarificador, se ha previsto usar una poza de agua tratada, la cual brinda un tiempo de clarificación de 10 horas. Finalmente, el agua del rebose de la poza de agua tratada será conducida por gravedad hasta la quebrada Ojos mediante un tubería HDPE de 8".

Por lo indicado anteriormente, a pesar de contar con una poza de clarificación con un alto tiempo de retención, se tiene una alta variabilidad en la cantidad de manganeso presente en la descarga de la planta de tratamiento N° 1, como se puede ver la Figura 19, inclusive se han registrado valores de hasta 1.8 mg/L. Esto último debido a que gran parte de este manganeso aún se mantiene disuelto debido a que por las condiciones de tratamiento de favorecen estas especies.

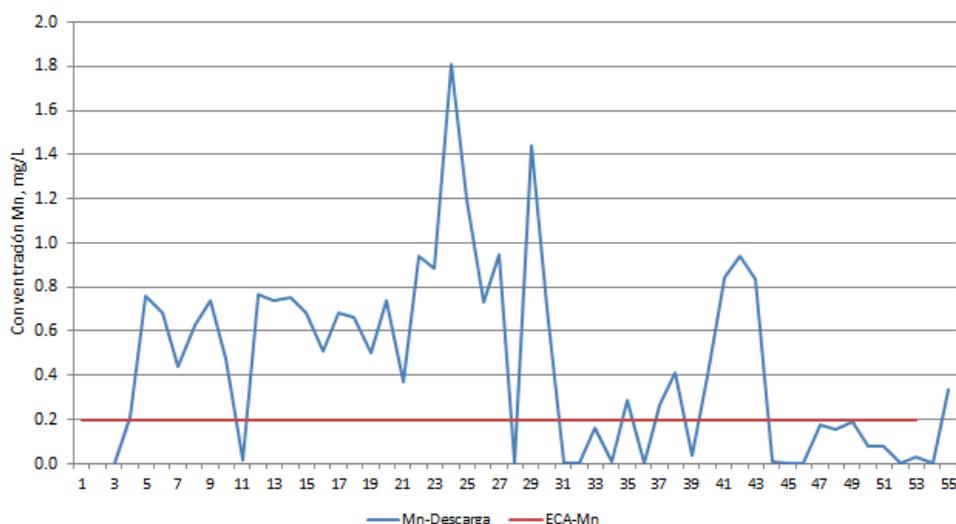


Figura 19. Valores de manganeso en la descarga de la Planta N° 1
Fuente: Elaboración propia.

3.1.7. Manejo de lodos

El proceso de la planta de tratamiento N° 1 con caliza fina y cal permite obtener lodos con consistencia de pasta (más de 20 % sólidos), el tanque clarificador descargará los lodos con una densidad promedio de (10 % sólidos) mediante dos (02) bombas peristálticas hacia la poza de lodos sin impermeabilizar habilitada sobre la ex-pila de lixiviación.

Mediante una línea de 2", se retorna parte de los lodos al tanque reactor, permitiendo que la cal remanente que no ha reaccionado pueda servir nuevamente en el tratamiento.

A continuación se presenta el diagrama de flujo de la planta de tratamiento N° 1.

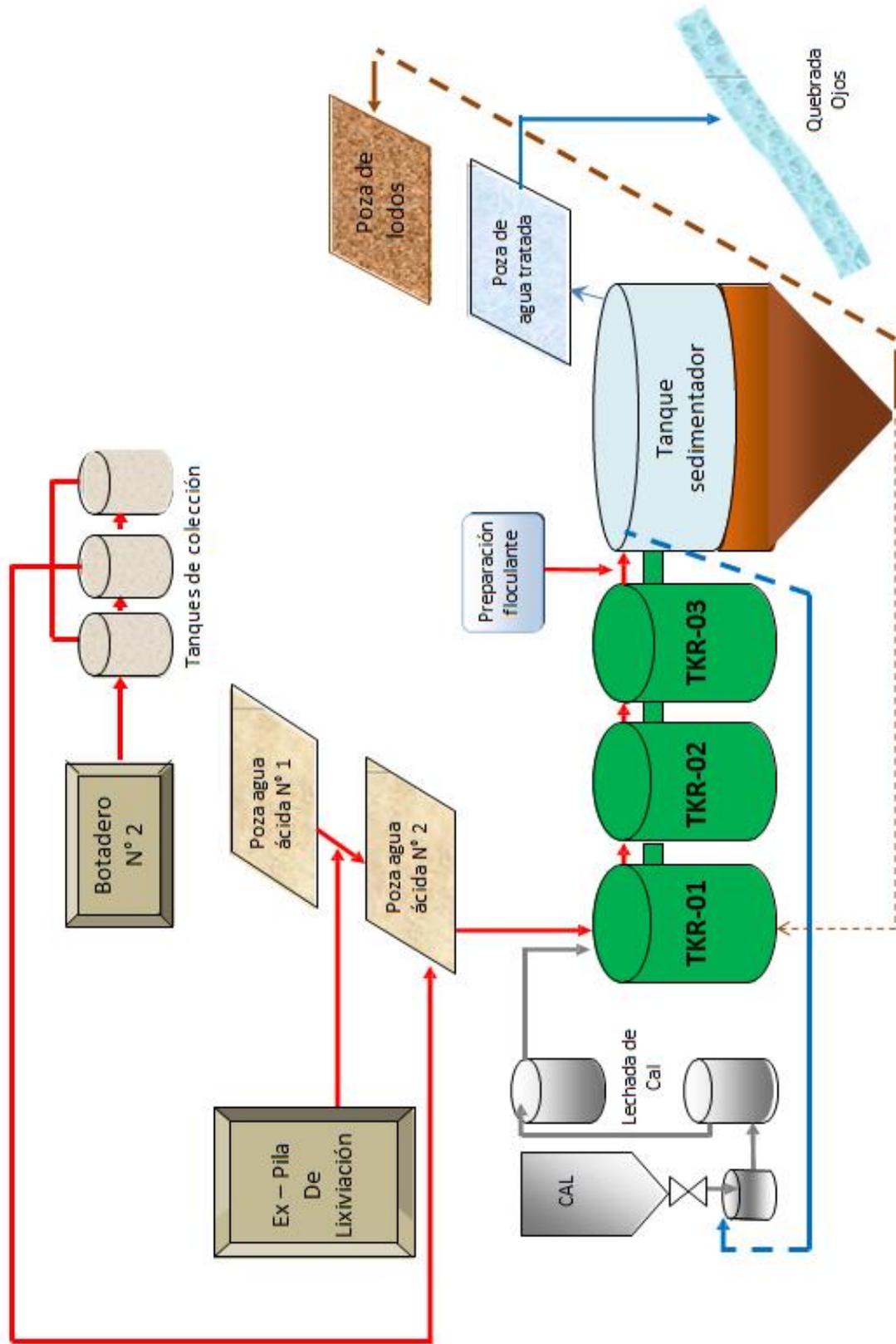


Figura 20. Diagrama de flujo de la Planta de tratamiento N° 1
Fuente: Elaboración propia

3.2. Componentes de la planta de tratamiento N° 2 (Parte baja)

Los efluentes del Tajo Ojos, Tajo Minas y Desmontera N° 03, son tratados en la planta de tratamiento N° 2, la cual es conformada por tres (03) tanques de neutralización de aguas ácida y un tanque clarificador de agua tratada para finalmente ser descargado en la Quebrada Minas. El efluente proveniente de la Desmontera N° 01 solo se captará en épocas secas debido a que ese volumen no sobrepasará la capacidad de la planta, sin embargo en época de precipitaciones el efluente será tratado en la “Planta Alta” mediante el proceso LDS.

3.2.1. Poza de almacenamiento de agua ácida

Se cuenta con una poza de almacenamiento de agua ácida de 23000 m³ de capacidad. Actualmente, la poza de agua ácida almacena el drenaje ácido proveniente del tajo Ojos, así como también el drenaje desde la sección de captación de la Desmontera N° 01, hacia la planta de tratamiento N° 01.

Las características de estas aguas ácidas se representan en los siguientes cuadros:

Tabla 22. Caracterización del agua ácida tratada en Planta N° 2

Parámetro	Unidad	Resultado
pH		3.17
Sólidos suspendidos totales	mg/L	74.70
Conductividad	µS/cm	3700.00
Oxígeno disuelto	mg/L	6.12
Demanda química de oxígeno	mg/L	86.44
Demanda bioquímica de oxígeno	mg/L	24.19
Cloruros	mg/L	6.32
Sulfatos	mg/L	3609.03
Cianuro Wad	mg/L	<0.01
Aceites y grasas	mg/L	<1.4
Fosforo total	mg/L	43.09
Fosfatos	mg/L	0.046
Fluoruros	mg/L	0.98
Nitratos	mg/L	0.08
Nitritos	mg/L	<0.001
Sulfuros	mg/L	<0.10
Carbonatos	mg/L	<0.53
Bicarbonatos	mg/L	<0.53

*Muestra de laboratorio 912-3

Tabla 22. Caracterización del agua ácida tratada en Planta N° 2 (continuación)

Parámetro	Unidad	Resultado
Aluminio	mg/L	162.8
Arsénico	mg/L	5.572
Bario	mg/L	0.007
Berilio	mg/L	0.009
Cadmio	mg/L	0.728
Calcio	mg/L	283.272
Cesio	mg/L	0.188
Cobalto	mg/L	1.798
Cobre	mg/L	69.31
Cromo	mg/L	0.13
Hierro	mg/L	758.5
Manganeso	mg/L	20.745
Mercurio	mg/L	0.199
Molibdeno	mg/L	0.151
Niquel	mg/L	1.321
Plata	mg/L	0.037
Plomo	mg/L	1.413
Potasio	mg/L	1.416
Selenio	mg/L	0.992
Titanio	mg/L	0.004
Vanadio	mg/L	0.176
Zinc	mg/L	18.119

*Muestra de laboratorio 912-3

En la caracterización se observan valores elevados de aluminio, cobre, hierro, manganeso, esto mantiene una correspondencia con descrito en la caracterización geoquímica. Se puede verificar además la presencia de iones, de ellos el más abundante son los iones sulfatos. No se registra la presencia de iones carbonatos ni bicarbonatos. Además del resultado de DQO, mucho mayor al registrado al ingreso de la planta N° 1, indirectamente se puede indicar que los metales presentes no se encuentran preferentemente en su estado de oxidación más elevado, por lo que es necesario procesos de oxidación para facilitar su remoción.

Los valores de pH de esta agua se mantienen alrededor 3.17, lo que indica que esta agua tiene un alto grado de acidez, relacionado también con el alto contenido de metales disueltos y elementos sulfurados, por ejemplo niveles de sulfato cercanos a 4000 ppm.

Tabla 23. Determinaciones de manganeso en del agua ácida tratada en Planta N° 2

Código de informe de laboratorio	Manganeso mg/L
137-10	16.399
912-3	20.745
636-14	6.171
779-6	17.955
026-6	8.099
118-12	12.197
124-4	11.431
C-385-06	10.09
C-610-04	9.908
C-1018-9	12.68

De la Tabla 23 se puede observar gran variabilidad en la concentración de manganeso en el agua ácida, entre 6.171 mg/L y 20.745 mg/L, presumiblemente existiendo relación entre la concentración y la estacionalidad de las lluvias.

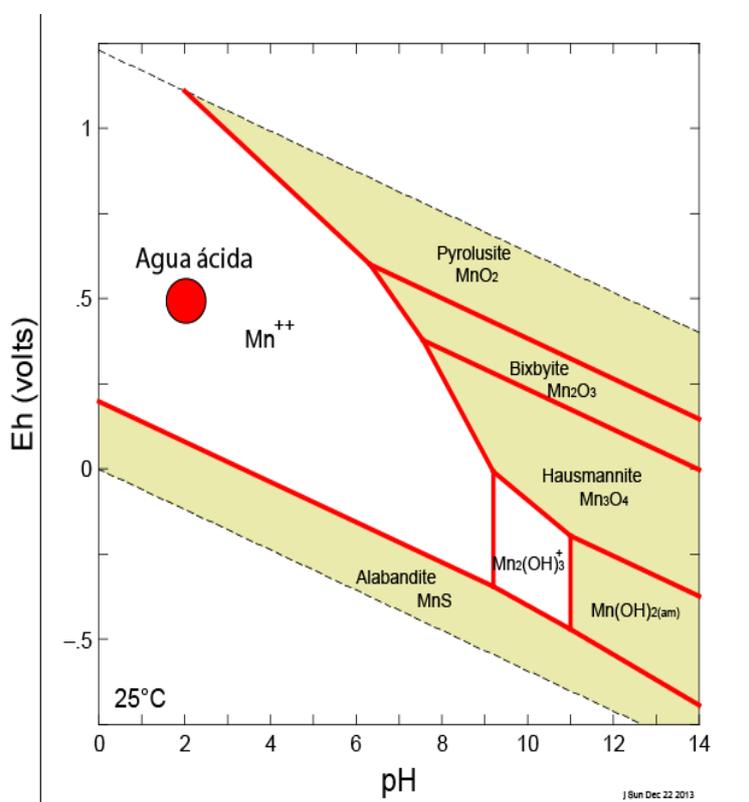


Figura 21. Representación de las condiciones del agua ácida de la Planta N° 2 en el diagrama Pourbaix- Geochemist's Workbench ®.

Fuente: Elaboración propia.

Los niveles de potencial redox de esta agua están alrededor de 0.432 V. Al representar los valores de Eh en el diagrama de Pourbaix se puede observar que en las condiciones descritas; para el agua ácida proveniente de la Parte Baja, el manganeso se encuentra principalmente en su formas disueltas: Mn^{+2} , $MnSO_4$, etc. Sin embargo con menor grado de oxidación, en comparación con las aguas ácidas observadas en el Ex-Pad.

3.2.2. Preparación de cal

La tolva de cal es cilíndrica de fondo cónico de 2.1 m de diámetro por 4.1 m de altura, tiene una capacidad para 7.7 TM de cal fina. La alimentación de cal al tanque de repulpado se realiza mediante una faja para formar una lechada de cal. La pulpa de cal es bombeada hacia un tanque, donde la cal terminará de disolverse.



Figura 22. Vista de la tolva de almacenamiento de cal
Fuente: Elaboración propia

3.2.3. Alimentación de agua ácida y neutralización

El agua ácida almacenada en la poza de contingencia (ex wetland ojos) alimenta a la Planta N° 02 por gravedad directamente al tanque de Neutralización N° 01 (TKN-01). Asimismo, las aguas que provienen del Ex tajo Minas y de la Desmontera N° 03 ingresan directamente al tanque de Neutralización.

La lechada de cal se alimenta desde el tanque de dosificación al tanque de Neutralización N° 01 (TK-01). El tiempo de residencia en la neutralización con cal es 24 minutos en cada tanque de la Planta N° 02.

3.2.4. Preparación de floculante

La tolva del floculante forma parte del sistema de preparación y dosificación, es de sección rectangular y fondo cónico de 100 L y 80 kg de floculante de capacidad.

3.2.5. Sedimentación y manejo de agua tratada

El efluente neutralizado, que descarga del tubo de 12" del TK-03 se recepciona en un canal que alimenta al sedimentador de 65 m de diámetro. Al inicio del canal se adiciona 0.036 L/s de la solución de floculante superfloc A-110 preparada a una concentración de 0.1%. El rebose de agua tratada del sedimentador será descargado por gravedad a la quebrada Minas mediante una tubería HDPE de 8" de diámetro.

De acuerdo a mediciones el pH de la descarga está en el rango de 6.5-9.0, y el potencial redox de 0.1 - 0.20 V, representado en la Figura 23. Los valores de potencial redox disminuyeron de 0.5 V a 0.2 V debido a la remoción de los elementos metálicos en la etapa de clarificación y debido a una disminución de los niveles de oxígeno en el agua tratada, producto del incremento del consumo de este por parte de los elementos metálicos, siendo mayor a niveles de pH alcalinos. Las condiciones del agua tratada se muestran en el siguiente diagrama.

En la figura 23 se puede visualizar que las condiciones del agua de tratamiento aun se encuentran en su mayor parte en la región de estabilidad del manganeso disuelto, estando muy cerca de la región de estabilidad del hausmanite (Mn_3O_4), motivo por el cual los valores de manganeso en la descarga son muy variables.

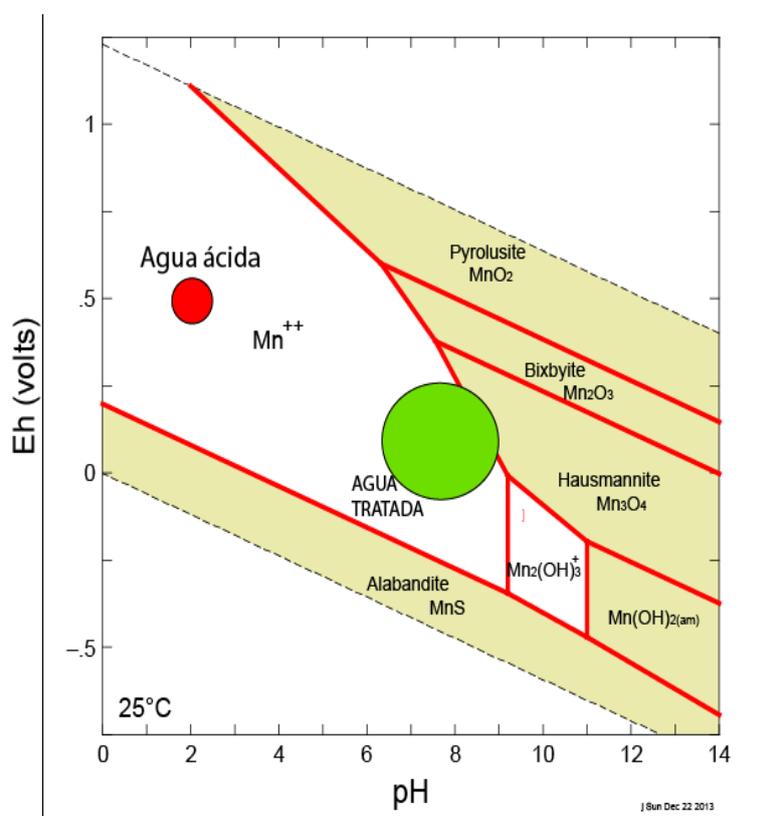


Figura 23. Representación de las condiciones del agua tratada de la Planta N° 2 en el diagrama Pourbaix- Geochemist's Workbench®.

Fuente: Elaboración propia.

Además se resalta que el potencial redox se encuentra en valores bajos, debido a que el poco material oxidante del sistema, consumido durante los pequeños procesos de oxidación, es removido durante la sedimentación y no hay una fuente que compense suficientemente esta pérdida, por lo que es de esperar que la mayor cantidad del manganeso removido se encuentre principalmente en su forma de hidróxido.

3.2.6. Manejo de lodos

Los lodos generados en el clarificador son evacuados por una tubería HDPE de 4" directamente hacia una poza de lodos sin impermeabilizar habilitada sobre la ex-pila de lixiviación, parte de estos lodos son retornados mediante una línea de 2" hacia el tanque de neutralización 1.

A continuación se presenta el flujo de aguas del efluente V-2:

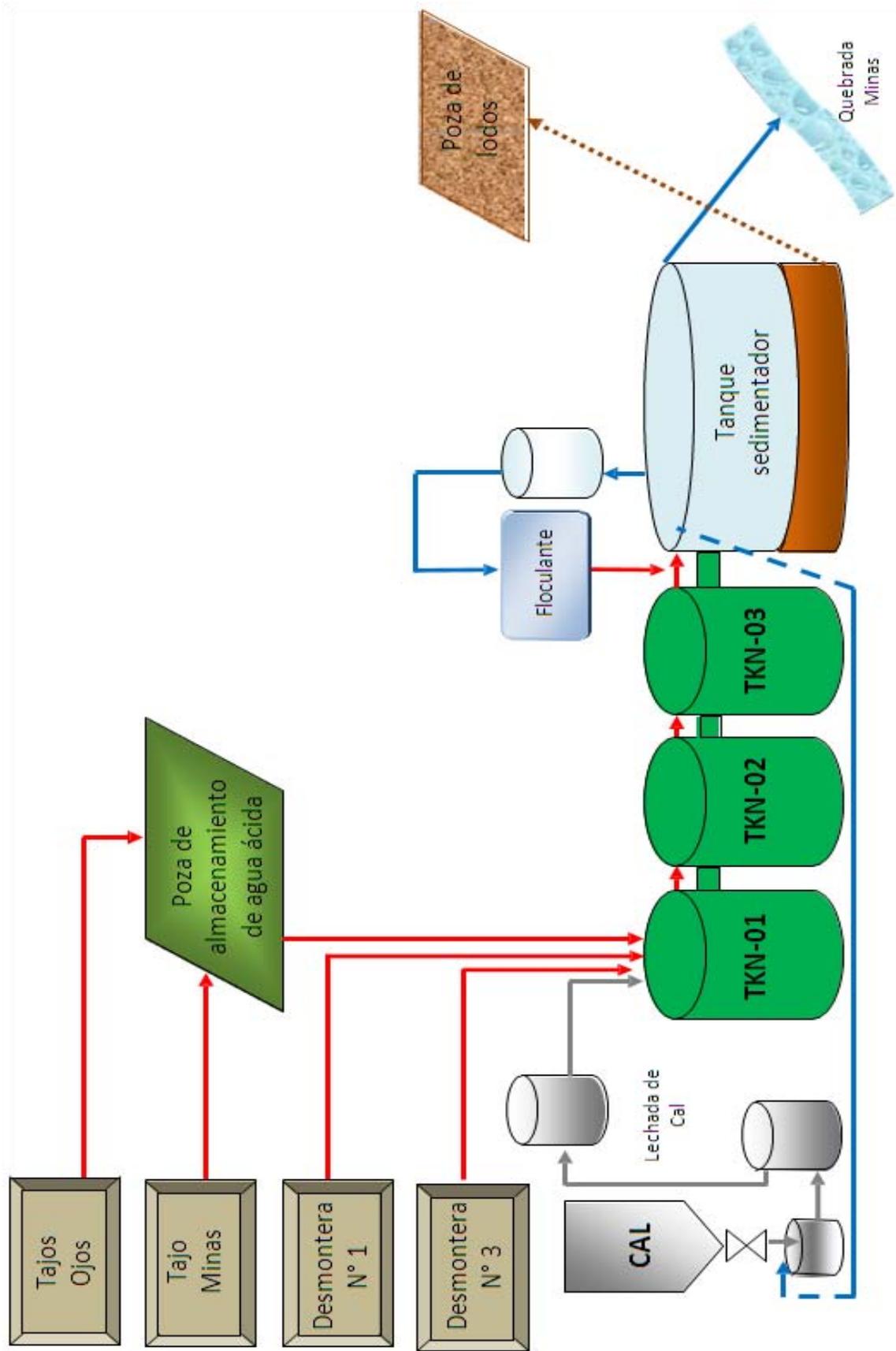


Figura 24. Diagrama de flujo de la Planta de tratamiento N° 2
Fuente: Elaboración propia.

Capítulo 4

Modelamiento termodinámico del sistema

Para el análisis y la optimización de las condiciones de operación es necesario conocer la evolución de las variables termodinámicas medias en el sistema. Para cubrir este propósito, previamente es necesario el cálculo tanto de la composición como de las propiedades termodinámicas de las diferentes especies que lo componen.

Parte importante en esta sección es la predicción de la distribución de las especies químicas en una fase, esta predicción se realiza a través de modelos geoquímicos de especiación en condiciones de equilibrio químico.

Dada las condiciones de operación tranquilamente se puede asumir que el sistema se encuentra en equilibrio, sin que esto represente una fuente de error que resulte en datos poco realistas. Al realizar esta aproximación, se ha tenido cuidado que el sistema de ecuaciones debe cumplir las siguientes afirmaciones:

- Se debe satisfacer el balance de masa.
- No debe existir ninguna fuerza impulsora que cause migraciones hacia una fase distinta, el potencial químico de cada componente debe ser el mismo en todas las fases.
- La fase descrita debe tener el mínimo valor posible de la energía libre de Gibbs para un cierto valor de presión y temperatura.

Los cálculos se realizaron con ayuda de programas de modelamiento geoquímico que cuentan con una amplia base de datos de forma tal que se pueda cubrir la mayor parte de las reacciones que puedan estar involucradas.

4.1. Teoría del modelamiento y simulación de procesos

Dentro de la estrategia de ingeniería de procesos el diseño de procesos puede considerarse constituido por tres etapas: síntesis de procesos, simulación de procesos y optimización.

La simulación de procesos en Ingeniería Química está vinculada al cálculo de los balances de materia, energía y eventualmente la cinética, termodinámica y velocidad de transferencia de un proceso cuya estructura, y datos preliminares de los equipos que los componen, son conocidos.

Este trabajo se desarrolla sobre la base de un proceso establecido e implementado; evaluará la etapa de simulación de procesos y establecerá modelos para su optimización.

La simulación de procesos puede ser definida como una técnica para evaluar en forma rápida un proceso con base a una representación del mismo, mediante modelos matemáticos. La solución de estos se lleva a cabo por medio de programas de computadora y permite tener un mejor conocimiento del comportamiento de dicho proceso (González, Raúl 2009).

En principio, la simulación de procesos puede ser útil en todas las etapas del desarrollo de un proyecto industrial, el cual puede realizarse con diferentes niveles de sofisticación. La simulación de procesos puede usarse en las siguientes etapas de desarrollo de un proyecto.

- Investigación y desarrollo.
- Planta piloto
- Diseño
- Simulación de plantas existentes

Empieza por el desarrollo de un programa capaz de repetir las características de comportamiento de dicho proceso ante las variaciones en sus variables. Como es imposible repetir exactamente dichas características, deben aproximarse para que la simulación sea lo más real posible, lo que se logra mediante el planteamiento del modelo matemático que lo represente.

Se deben proporcionar los datos de las variables, los cuales serán obtenidos de información histórica, bibliografía, o experimentación.

Una parte muy importante del proceso de simulación es la validación del modelo. Proceso que consiste en relacionar los resultados del modelo con el mundo real. A través de esta etapa es posible detallar deficiencias en la formulación del modelo o en los datos con que se alimentó el modelo. Las formas más comunes de validar un modelo son mediante:

- Comparar los resultados del modelo con datos históricos.
- Comprobar fallas del modelo de simulación, provocadas por la utilización de datos que hacen fallar el sistema real.
- Por último se interpretan los resultados obtenidos.

4.2. Características del modelo

Un modelo es una simplificación o abstracción de un sistema real, que en ciertos aspectos guarda relación con el sistema real. Correctamente construido, un modelo no es ni tan simplificado que se vuelve poco realista, ni tan detallado que se vuelve difícil de resolver y ser aplicado al problema de interés (Bethke, Craig 2008).

En la forma más simple de modelamiento geoquímico el asumir la condición de equilibrio en un sistema cerrado, a una temperatura definida, permite predecir en una forma muy simple la distribución de masa entre especies y minerales, las actividades de cada especie, la velocidad de reacción, etc.

La modelización geoquímica es la aplicación de principios físicos-químicos a la interpretación de sistemas hidrogeoquímicos. El objetivo de la modelización geoquímica es crear o idear modelos teóricos de reacción capaces de explicar lo observado en el agua y roca. Empezó hace más de 50 años como un intento de aplicar técnicas más cuantitativas en la interpretación de las interacciones naturales roca-agua (Peña, Gimeno 1994).

Mediante una simulación geoquímica se puede utilizar la información disponible (análisis químico de la fase acuosa, hidrogeología del sistema, mineralogía, etc.), para intentar determinar:

1. Qué reacciones químicas han ocurrido
2. En qué medida han tenido lugar
3. Condiciones bajo las cuales ocurrieron.
4. Como cambiarán la calidad de las agua y la mineralogía en respuesta a los procesos naturales y a las perturbaciones en el sistema.

La aplicación de los modelos geoquímicos se puede hacer según dos aproximaciones diferentes:

- La modelización directa predice las composiciones del agua y las transferencias de masa que pueden resultar de reacciones hipotéticas.
- La modelización inversa define la transferencia de masa a partir de datos químicos, mineralógicos e isotópicos observados.

Ambas aproximaciones tienen limitaciones intrínsecas que obligan a utilizarlas en las condiciones más adecuadas. Cuando se dispone de datos adecuados (químicos, isotópicos, mineralógicos, etc) la modelación inversa proporciona el medio más directo para determinar cuantitativamente modelos de reacción geoquímica. Cuando no se dispone de información suficiente, la modelización directa proporciona un método de predicción de reacciones geoquímicas.

Entonces se puede decir, que la modelación geoquímica ayuda a interpretar y predecir las reacciones químicas que pueden ocurrir entre algunas fases particulares y el agua, en sistemas reales, controlados o hipotéticos (Reynoso, Juan 2005).

Como este estudio busca predecir la calidad de agua de un sistema que alcanza el equilibrio a través de la consistencia termodinámica del resultado de balance de masa, considerando que la cantidad de información en la condición de equilibrio es insuficiente, la modelización directa será el método de aplicación principal.

En el mercado existen muchos programas diseñados para la simulación de sistemas multicomponentes complejos. Los del tipo de especiación son los más abundantes, porque son los más utilizados, de entre ellos tenemos: WATERQ, SOLMINEQ, PHREEQC, Hydra & Medusa, Geochemist's Workbench, MINETQA, entre otros. Dependiendo del modelo hidrogeoquímicos usado se pueden clasificar en cuatro grupos fundamentales (Reynoso, Juan 2005):

1. Modelos de especiación: Calculan las especies acuosas y determinan el estado de saturación de las soluciones.
2. Modelos de balance de masa: Calculan reacciones a lo largo de un camino de flujo.
3. Modelos de transferencia de masa: Similares a los modelos de especiación, pero también calcula la transferencia de masa entre fases.
4. Códigos de transporte de masas químicas: Modelos de transporte de masas acoplados con los flujos hidrodinámicos advectivos y dispersivos.

Todos estos modelos, y los desarrollados hasta la fecha, se basan en un planteamiento termodinámico, es decir se basan en el supuesto de equilibrio (total, parcial o local). A lo largo del presente trabajo se abordarán los modelos de balance de masa y principalmente los modelos de especiación y solubilidad.

La especiación consiste en el cálculo de las propiedades termodinámicas de las soluciones acuosas en su estado de equilibrio, incluyendo las molalidades y actividades de especies acuosas (distribución de especies en solución) y los índices de saturación de los minerales.

De los programas listados previamente para el modelamiento geoquímico, en el presente trabajo se hará uso de dos de aquellos que mantienen una licencia de uso libre, los cuales son: MINETQA2 y Hydra-Medusa, ambos cuentan con una larga trayectoria y experiencia en el sector, sobre todo la confiabilidad de sus resultados es constantemente validada por los muchos trabajos de investigación que existen en el mercado y que demuestran una correspondencia con lo experimental.

A continuación se proporciona un alcance general de cada uno de ellos:

MINTEQA2 Versión 3.11. Es un programa patrocinado por el Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos. Su principal propósito es el modelamiento de especiación, incluyendo reacciones redox, intercambio iónico, y varios modelos de complejación en superficies.

Hydra & Medusa. Es un programa desarrollado por el Dr. Ignasi Puigdomenech, y su grupo de trabajo del Royal Institute of Technology (KTH). Compila una serie de herramientas diseñadas para el modelamiento geoquímico, principalmente el de especiación. Para el cálculo de la composición en el equilibrio se ha considerado el algoritmo HALTAFALL y el SOLGASWATER.

Además se hará uso del software denominado The Geochemist's Workbench™, que si bien es un programa que cuenta con una licencia de uso restringido por pago, cuenta con un programa de apoyo estudiantil que proporciona una versión gratuita y limitada de este software a toda aquella persona que demuestre estar cursando estudios (universitarios, maestría, doctorado) y este desarrollando un trabajo de investigación. Esta versión es denominada Geochemist's Workbench Student, y a continuación se hará una descripción general del mismo:

The Geochemist's Workbench™. Es una colección de cinco programas desarrollados por Bethke y su grupo en la Universidad de Illinois, capaz de realizar prácticamente todas las opciones que modelamiento geoquímico (excepto transporte reactivo acoplado). Además cuenta con un sistema gráfico de reporte de gran versatilidad y fácil entendimiento.

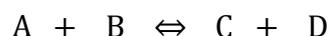
4.3. Fundamentos termodinámicos

Los programas de modelización geoquímica están diseñados y construidos en su mayor parte sobre la base de las leyes fundamentales de la termodinámica y la cinética química, por lo tanto es necesario tener un entendimiento razonable acerca de los significados de los términos empleados en estas disciplinas.

A continuación se hará una descripción breve de algunos conceptos fundamentales que esta emplea de modo que sea de directo entendimiento en la aplicación de modelos geoquímicos, sin embargo existe innumerable bibliografía sobre el tema, donde son deducidos y discutidos a profundidad.

4.3.1. Constante de equilibrio

En reacciones químicas del tipo:



A medida que la cantidad de A y B disminuye debido a la reacción, se abate la velocidad de la reacción A + B. Sin embargo, conforme aumentan las cantidades de C y D por la reacción, se acrecienta la reacción de C + D.

Finalmente la velocidad de las reacciones $A + B$ y $C + D$ se igualan para las condiciones involucradas. En este punto se establece un equilibrio dinámico en el que las cantidades de A , B , C y D no varían (Dick 1979).

Una reacción química se halla en equilibrio cuando la suma de los potenciales químicos de las sustancias reaccionantes es igual a la de los productos de la reacción (Laitinen, Herbert 1982). Así para la reacción anterior la condición de equilibrio es:

$$\mu_A + \mu_B = \mu_C + \mu_D$$

donde μ_i es el potencial químico de la especie i . A temperatura y presión constante la variación de energía libre de una reacción es igual a cero en el equilibrio.

Definiendo la actividad química en función del potencial químico, se obtendría la siguiente expresión:

$$\mu_i = \mu_i^\theta - RT \ln a_i$$

donde μ_i^θ es el potencial químico de la especie i en su estado estándar, a_i es la actividad de la especie i , R es la constante universal de los gases ($\approx 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) y T es la temperatura absoluta (en grados Kelvin).

Reemplazando en la ecuación anterior y despejando obtendríamos:

$$\frac{k_A + k_B - k_C - k_C}{RT} = \ln \frac{a_C a_D}{a_A a_B} = \ln k_{eq}$$

Así k_{eq} representa la constante de equilibrio, a temperatura constante. Esta expresión representa un enunciado de la ley de acción de masas o ley de equilibrio químico, que indica:

“El cociente obtenido entre el producto de las concentraciones moleculares de los productos de la reacción (las sustancias que figuran en la derecha de la ecuación) y el producto de las concentraciones moleculares de las sustancias reaccionantes (las de la izquierda de la ecuación), estando cada concentración elevada a una potencia igual al número de moléculas con que la sustancia figura en la ecuación” (Vogel, Arthur 1960).

4.3.2. Actividades químicas

En general, la presencia de sales diversas (que no contengan los iones comunes al equilibrio en cuestión) provocará aumento en la disociación de un electrólito débil o en la solubilidad de un precipitado. Los cationes atraen a los aniones y viceversa, y así los cationes del analito atraen a los aniones de los diversos electrólitos, y los aniones del analito atraen a los cationes. La atracción de los iones de la reacción de equilibrio por el electrólito disuelto los enmascara de manera formal disminuyendo su concentración efectiva y desplazando el equilibrio. Conforme aumenta la carga, ya sea de una sal diversa o de los iones de la reacción de equilibrio, el efecto de la sal diversa por lo general aumenta. Esta “concentración efectiva” de un ion en presencia de un electrólito se llama actividad del ion (Gary, Christian 2009).

Por lo anterior, en una reacción en equilibrio, no es estrictamente correcto considerar que el cociente de los productos y reactantes, cada uno elevado a su coeficiente estequiométrico, es siempre constante, dado que el equilibrio depende en cierta medida de todas las especies iónicas presentes en una solución.

Se considera que en condiciones ideales, las actividades del soluto y del disolvente están dadas por las fracciones molares. En soluciones diluidas el efecto de soluto sobre la actividad del disolvente es tan pequeño que puede despreciarse, por lo tanto el valor de su actividad se aproxima a uno. En cambio en soluciones concentradas, debe considerarse el efecto del soluto sobre la actividad del disolvente.

Diferentes aproximaciones para el cálculo de actividades químicas pueden ser usadas en la implementación de este método. En las simulaciones presentadas aquí, las ecuaciones de Davies y Setschenow, descrito luego en esta sección, han sido usados para especies iónicas y no iónicas respectivamente.

En el presente modelo, los valores de actividad de cada especie química acuosa son obtenidos de la cantidad $n_i(x)$, calculado en cada paso de iteración numérica. La actividad es definida de la concentración molal m_i (mol kg⁻¹), el coeficiente de actividad γ_i (adimensional), y la concentración estándar m_i^θ (mol kg⁻¹) necesario para asegurar que la actividad también sea adimensional:

$$a_i = \gamma_i \frac{m_i}{m_i^\theta}$$

Para el cálculo del coeficiente de actividad se tiene una serie de ecuaciones derivadas de la ecuación de Debye-Hückel:

$$\log \gamma_i = - \left(\frac{0.51 z_i^2 \sqrt{I}}{1 + 0.33 \alpha \sqrt{I}} \right)$$

Donde α es el parámetro del tamaño del ión en Å (angstroms). Sin embargo esta ecuación tiene ciertas limitaciones y se ha demostrado que debe ser aplicada cuando la fuerza iónica está en el rango de 0.0005 a 0.1. Para fuerzas iónicas en el rango de 0.2 a 0.5, el cálculo del coeficiente de actividad se aproxima mejor mediante la ecuación de Davies, esta es una extensión empírica de la ecuación de Debye-Hückel. La ecuación de Davies es considerado ser una aproximación razonable incluso a concentraciones fuertemente iónicas.

$$\ln \gamma_i = A z_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + 0.3 I \right)$$

Donde $A = -1.172 (\text{kg mol}^{-1})^{1/2}$, $z_i (\text{mol mol}^{-1})$ es la carga iónica y $I (\text{mol kg}^{-1})$ es la fuerza iónica del medio electrolito, calculado por:

$$I = \frac{1}{2} \sum_{t=1}^N m_t z_t^2$$

Cuando la fuerza iónica es pequeña, los coeficientes de actividad se acercan a la unidad y la constante de equilibrio de concentración tiende hacia la constante de equilibrio termodinámica.

Para el caso de especies acuosas no iónicas (sin carga) son por lo general muy cercanas a 1.0 aunque son función de la concentración de la solución. Sólo las especies medibles a través de análisis químicos (tales como el $\text{SiO}_{2(\text{aq})}$, $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$, $\text{CO}_{2(\text{aq})}$) tienen ya medidos sus coeficientes de actividad. El factor de actividad es calculado usando la relación de Setschenow, como:

$$\ln \gamma_i = b_i I$$

Donde b_i es el coeficiente de Setschenow. Generalmente $b_i = 0.1$ es usado para las especies acuosas no cargadas.

La validez de la ecuación de Davies y Setschenow es limitado a valores de fuerza iónica igual o menor que 0.5.

Sobre este límite, se pueden obtener resultados erróneos. Algunas teorías alternativas, tales como la teoría de interacción iónica específica y los coeficientes de actividad Pitzer pueden ser usados para incrementar el rango de validez de los coeficientes de actividad.

4.3.3. Equilibrio heterogéneo de precipitación-disolución

En reacciones heterogéneas de precipitación-disolución se tienen algunas diferencias con respecto a la formación de compuestos complejos acuosos. Primero, la actividad de los

sólidos está establecida en uno. Consecuentemente, en la ecuación de acción de masas para reacciones de precipitación–disolución, el exceso de sólidos en la solución saturada, no afecta la concentración de las especies acuosas.

La existencia de especies sólidas es limitada por el así llamado índice de saturación, el cual determina si la solución electrolita es saturada o no saturada con respecto al sólido definido por una reacción de precipitación-disolución. En efecto, la constante de equilibrio para una reacción de precipitación–disolución es típicamente llamado como producto de solubilidad.

Una forma rápida de determinar si el sólido se encuentra saturado es mediante el índice de saturación (SI), el cual está representado mediante la siguiente ecuación:

$$SI = \left(\log \frac{Q}{K_{eq}} \right)$$

Donde Q es el cociente obtenido entre el producto de las concentraciones moleculares de los productos de una reacción (las sustancias que figuran en la derecha de una ecuación de reacción) y el producto de las concentraciones moleculares de las sustancias reaccionantes (las de la izquierda de una ecuación de reacción), estando cada concentración elevada a una potencia igual al número de moléculas con que la sustancia figura en la ecuación, y K_{eq} es la constante de equilibrio. En el cociente Q, todas las concentraciones están en las condiciones actuales.

El fluido no se encuentra saturado cuando Q es menor que K_{eq} . Esto indica que la reacción no es favorable para proceder hacia los productos para lograr la saturación. Por el contrario, el fluido se encuentra sobre saturado cuando Q es mayor que K_{eq} , esto indica que la reacción es favorable para proceder hacia los productos para lograr la sobre saturación. Y cuando Q es igual a K_{eq} , el fluido se encuentra saturado del mineral.

Nótese que Q y K son idénticos en forma. La diferencia es que los términos de actividad en Q no necesariamente son actividades de equilibrio, mientras que aquellos en K si lo son.

Tabla 24. Tabla resumen de la interpretación del índice de saturación

Q , K_{eq}	SI = $\left(\log \frac{Q}{K_{eq}} \right)$	Resultado
$Q < K_{eq}$	Negativo	Mineral está disuelto
$Q > K_{eq}$	Positivo	Precipitación del mineral
$Q = K_{eq}$	0	Equilibrio

Fuente: Elaboración propia.

4.3.4. Reacciones heterogéneas vapor-líquido

Las reacciones heterogéneas vapor-líquido son difíciles de acoplar con las reacciones de complejación acuosa y disolución mineral descritas anteriormente, debido a que es necesario establecer muchas suposiciones adicionales. Si la escala de tiempo es lo suficientemente grande como para asumir la condición de equilibrio para un sistema vapor-líquido, y además se considera un sistema muy diluido, la ley de Henry puede ser usada.

La ley de Henry establece que, a una temperatura constante, la cantidad de un gas disuelto en un volumen de líquido es directamente proporcional a la presión parcial de este gas en equilibrio con el líquido que, por medio de la así llamada constante de Henry (Aulton, Michael 2004).

$$P_{i(g)} = K_H m_{i(aq)}$$

Esta clase de aproximación es usada para calcular la concentración de especies gaseosas en equilibrio con el sistema líquido en muchos modelos de especiación geoquímica.

Para el caso de modelos de equilibrio químico, algunas consideraciones extra tienen que ser tomados. Por ejemplo, dependiendo de la escala de tiempo del problema de especiación, asumir la condición de equilibrio vapor-líquido entre la especie atmosférica y la especie acuosa puede conducir a resultados irreales.

Este es el caso del ácido carbónico, si consideramos una solución en contacto con la atmosfera, siendo la presión parcial atmosférica del dióxido de carbono un valor constante, la concentración de especies $CO_{2(aq)}$, HCO_3^- , CO_3^{2-} entre otros, podría ser fácilmente calculada. Por consiguiente, el sistema debería estar fuertemente amortiguado (Buffer) por el ácido carbónico en equilibrio.

La constante de velocidad para la reacción reversible entre el CO_2 gaseoso y acuoso es lenta con respecto a las reacciones de complejación acuosa.

Así, la capacidad amortiguadora del CO_2 atmosférico en el sistema poroso debería ser sobre estimado si la asunción de equilibrio es aceptada.

De acuerdo a esto, una aproximación diferente es tomada en este modelo. Primero, se ha supuesto que el sistema opera a presión constante (normalmente 1 atm). La constante de Henry es usado para definir la cantidad máxima de la concentración de la especie acuosa volátil que produciría la liberación de burbujas de gas desde el sistema. Por ejemplo la concentración de ácido carbónico gaseoso estaría dado por:

$$P_{CO_2(g)} = K_H m_{CO_2(aq)}$$

Matemáticamente, esta suposición es equivalente a considerar un valor límite máximo para la concentración acuosa de compuestos volátiles. Para el caso de $\text{CO}_{2(\text{g})}$ a temperatura ambiente y $P_{\text{CO}_2} = P_{\text{total}} = 1$ (atm), la máxima concentración de $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ estaría dado por:

$$m_{\text{CO}_{2(\text{aq})}}|_{\text{max}} = \frac{1}{K_{\text{H}}} = 3.36 \times 10^{-2} \text{ (mol kg}^{-1}\text{)}$$

4.3.5. Regla de fases de Gibbs

Uno de los teoremas más reconocidos en química es probablemente la regla de fases de Gibbs derivado por Gibbs en 1875.

La coexistencia de N_{ϕ} fases en equilibrio implica la condición:

$$\text{Componente 1 : } \mu_1^1 = \mu_1^2 = \mu_1^3 = \mu_1^4 = \dots = \mu_1^{N_{\phi}}$$

$$\text{Componente 2 : } \mu_2^1 = \mu_2^2 = \mu_2^3 = \mu_2^4 = \dots = \mu_2^{N_{\phi}}$$

$$\text{Componente C : } \mu_C^1 = \mu_C^2 = \mu_C^3 = \mu_C^4 = \dots = \mu_C^{N_{\phi}}$$

Tabla 25. Determinación del número total de variables

Clase de variable	Número total de variables
Temperatura y presión	2
Variables de composición (en cada fase debe especificarse la fracción mol de cada componente: así, se requieren C fracciones mol para describir una fase, se necesitan $N_{\phi} \times C$ para describir N_{ϕ} fases.	$N_{\phi} \times C$
Número total de variables	$N_{\phi} \times C + 2$

Fuente: Gilbert W. Castellan (1983)

La regla de fases de Gibbs define el número de variables intensivas necesarias para determinar el estado, pero no la extensión, de un sistema en equilibrio. Estas aparecen en la Tabla 25. Cada ecuación que relaciona estas variables implica que una variable es dependiente más que independiente. Se debe hallar, por lo tanto, el número total de ecuaciones que relacionan las variables, estas se indican en la Tabla 26. El resultado es un número de grados de libertad N_F (variables independientes) poseído por el sistema

Tabla 26. Determinación del número total de ecuaciones.

Clase de ecuación	Número total de ecuaciones
<p>En cada fase existe una relación entre las fracciones mol:</p> $X_1 + X_2 + \dots + X_C = 1$ <p>Para N_ϕ fases, hay N_ϕ ecuaciones:</p> <p>Las condiciones de equilibrio: Para cada componente hay un conjunto de ecuaciones:</p> $\mu_C^1 = \mu_C^2 = \mu_C^3 = \mu_C^4 = \dots = \mu_C^{N_\phi}$ <p>Hay $N_\phi - 1$ ecuaciones en el conjunto. Debido a que hay C componentes, hay $C \times (N_\phi - 1)$ ecuaciones</p>	<p>N_ϕ</p> <p>$C \times (N_\phi - 1)$</p>
Número total de ecuaciones	$N_\phi + C \times (N_\phi - 1)$

Fuente: Gilbert W. Castellan (1983)

El número de variables independientes, F , se obtiene de la resta del número total de ecuaciones del número total de variables.

$$F = N_\phi \times C + 2 - N_\phi - C \times (N_\phi - 1)$$

$$F = C - N_\phi + 2$$

4.4. Metodología de cálculo de la composición en equilibrio

Basu (2006), propuso que los métodos para determinar el equilibrio termodinámico pueden ser estequiométricos, mediante la determinación de la constante de equilibrio, y no estequiométricos, por la minimización de la energía libre de Gibbs (Díaz, Sanchez 2013).

La concentración de las especies involucradas en el equilibrio termodinámico puede ser determinada mediante cualquiera de los siguientes modelos:

➤ Arreglo de las constantes de equilibrio.

El enfoque más básico consiste en manipular las diferentes constantes de equilibrio hasta que las concentraciones deseadas se expresen en términos de las constantes de equilibrio medidas (equivalente a la medición de los potenciales químicos) y las condiciones iniciales. Este método disfruta de una gran aceptación en el campo de la modelación debido, principalmente, a su relativamente sencilla formulación matemática, no siendo necesario recurrir a modelos computacionales complicados (Hernandez, Juan 2001). Es muy útil cuando se simula procesos de pocos componentes, sin embargo, su principal desventaja radica en lo poco versátil que resulta cuando el número de especies consideradas no está completamente definido, ya que siempre es necesario introducir nuevas reacciones de equilibrio, cada vez que se desea considerar un nuevo compuesto.

➤ Minimización de la energía de Gibbs.

Las herramientas para el cálculo del punto de equilibrio de una reacción química provienen de la definición de potencial químico. Cuando se mantiene fijo la temperatura y la presión, el punto de equilibrio de una reacción es el punto en el cual la función de energía libre de Gibbs está en su valor mínimo.

La búsqueda del valor mínimo de la energía libre de Gibbs de un sistema dado, puede realizarse de dos formas:

a. Minimizando la energía libre de Gibbs

b. Satisfacer la ecuación de balance de masa. Las ecuaciones de balance de masa son simplemente ecuaciones que demuestran que la concentración total de cada reactivo debe ser constante según la ley de conservación de la masa.

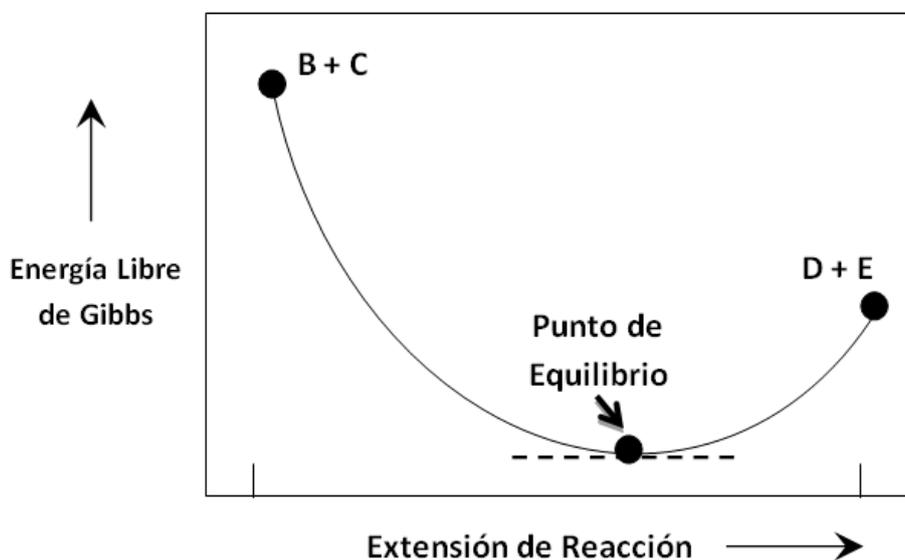


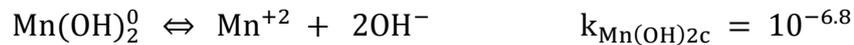
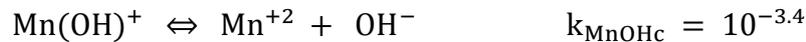
Figura 25. Representación gráfica del ΔG de la evolución de una reacción
Fuente: Levenspiel, Octave (1987).

4.4.1. Desarrollo de modelo mediante arreglo de las constantes de equilibrio.

Como se indicó previamente el modelamiento mediante el arreglo de las constantes de equilibrio es de uso general cuando el sistema a simular sólo cuenta con muy pocos componentes. Su poca versatilidad en este estudio se debe a lo limitado que resulta cuando se desea evaluar la influencia de los factores de operación sobre la distribución de las especies en el equilibrio. En la presente sección se usará para el modelado del proceso de remoción de manganeso a través de la adición de iones hidróxido, en total ausencia de reacciones redox.

Usando una fuente sostenible de OH^- , el manganeso puede ser removido como $\text{Mn}(\text{OH})_2$. Con la introducción de la fuente de hidróxido, sin embargo, no solo este sólido es producido. El manganeso forma iones complejos con el hidróxido.

Las reacciones de equilibrio son como siguen:



Los valores de las constantes de equilibrio dados arriba están a 25 °C.

Los complejos son Mn(OH)^+ , Mn(OH)_2^0 , y Mn(OH)_3^- . También es de notar que el ión OH^- es un participante en estas reacciones. Esto quiere decir que la concentraciones de cada uno de estos iones complejos son determinados por el pH de la solución.

En la aplicación de las ecuaciones previas en un actual tratamiento de agua, las condiciones deben ser ajustadas para permitir una precipitación máxima del sólido representado por Mn(OH)_{2s} . Para tomar en consideración esta máxima precipitación, la concentración de los iones complejos debe estar sujeta al mínimo.

El pH que corresponde a esta condición es el óptimo. sp_{Mn} representa la colección de especies que permanecen en la solución conteniendo la especie de Mn(II). Así:

$$[sp_{Mn}] = [\text{Mn}^{2+}] + [\text{Mn(OH)}^+] + [\text{Mn(OH)}_2^0] + [\text{Mn(OH)}_3^-]$$

Todas las concentraciones detalladas en el lado derecho de la anterior ecuación deberán ser expresadas en términos de la concentración del ión hidrógeno, esta metodología corresponde al método de arreglo de constantes de equilibrio. Esto resultará en la expresión $[sp_{Mn}]$ en terminos del ión hidrógeno. Diferenciando la ecuación resultante de $[sp_{Mn}]$ con respecto al $[\text{H}^+]$ e igualando el resultado a cero producirá la mínima concentración de sp_{Mn} y, así, el pH óptimo será determinado.

$$\begin{aligned} [\text{Mn}^{2+}] &= \frac{\{\text{Mn}^{2+}\}}{\gamma_{\text{Mn}}} = \frac{K_{\text{sp,Mn(OH)}_2}}{\gamma_{\text{Mn}} \{\text{OH}^-\}^2} = \frac{K_{\text{sp,Mn(OH)}_2} \{\text{H}^+\}^2}{\gamma_{\text{Mn}} K_w^2} \\ &= \frac{K_{\text{sp,Mn(OH)}_2} \gamma_{\text{H}}^2 [\text{H}^+]^2}{\gamma_{\text{Mn}} K_w^2} \end{aligned}$$

$$[\text{Mn}(\text{OH})^+] = \frac{\{\text{Mn}(\text{OH})^+\}}{\gamma_{\text{Mn}(\text{OH})^+}} = \frac{\{\text{Mn}^{2+}\}\{\text{OH}^-\}}{\gamma_{\text{Mn}(\text{OH})^+} K_{\text{MnOHc}}} = \frac{K_{\text{sp,Mn}(\text{OH})_2} \gamma_{\text{H}} [\text{H}^+]}{\gamma_{\text{Mn}(\text{OH})^+} K_{\text{MnOHc}} K_{\text{w}}}$$

$$[\text{Mn}(\text{OH})_2^0] = \frac{\{\text{Mn}(\text{OH})_2^0\}}{\gamma_{\text{Mn}(\text{OH})_2^0}} = \{\text{Mn}(\text{OH})_2^0\} = \frac{\{\text{Mn}^{2+}\}\{\text{OH}^-\}^2}{K_{\text{Mn}(\text{OH})_2^0}} = \frac{K_{\text{sp,Mn}(\text{OH})_2}}{K_{\text{Mn}(\text{OH})_2^0}}$$

$$\begin{aligned} [\text{Mn}(\text{OH})_3^-] &= \frac{\{\text{Mn}(\text{OH})_3^-\}}{\gamma_{\text{Mn}(\text{OH})_3^-}} = \frac{\{\text{Mn}^{2+}\}\{\text{OH}^-\}^3}{\gamma_{\text{Mn}(\text{OH})_3^-} K_{\text{Mn}(\text{OH})_3^-}} \\ &= \frac{K_{\text{sp,Mn}(\text{OH})_2} K_{\text{w}}}{\gamma_{\text{Mn}(\text{OH})_3^-} K_{\text{Mn}(\text{OH})_3^-} \gamma_{\text{H}} [\text{H}^+]} \end{aligned}$$

$\gamma_{\text{Mn}}, \gamma_{\text{MnOHc}}, \gamma_{\text{Mn}(\text{OH})_2^0}$ y $\gamma_{\text{Mn}(\text{OH})_3^-}$ son los coeficientes de actividad de Mn^{2+} y los complejos $\text{Mn}(\text{OH})^+$, $\text{Mn}(\text{OH})_2^0$ y $\text{Mn}(\text{OH})_3^-$, respectivamente. $K_{\text{sp,Mn}(\text{OH})_2}$ es la constante del producto de solubilidad del sólido $\text{Mn}(\text{OH})_2(\text{s})$. $K_{\text{sp,MnOHc}}$, $K_{\text{sp,Mn}(\text{OH})_2^0}$ y $K_{\text{sp,Mn}(\text{OH})_3^-}$ son las constantes de equilibrio de los complejos $\text{Mn}(\text{OH})^+$, $\text{Mn}(\text{OH})_2^0$ y $\text{Mn}(\text{OH})_3^-$, respectivamente.

Las ecuaciones ahora pueden ser sustituidas en la ecuación principal $[\text{sp}_{\text{Mn}}]$ para generar

$$\begin{aligned} [\text{sp}_{\text{Mn}}] &= \frac{K_{\text{sp,Mn}(\text{OH})_2} \gamma_{\text{H}}^2 [\text{H}^+]^2}{\gamma_{\text{Mn}} K_{\text{w}}^2} + \frac{K_{\text{sp,Mn}(\text{OH})_2} \gamma_{\text{H}} [\text{H}^+]}{\gamma_{\text{Mn}(\text{OH})^+} K_{\text{MnOHc}} K_{\text{w}}} + \frac{K_{\text{sp,Mn}(\text{OH})_2}}{K_{\text{Mn}(\text{OH})_2^0}} \\ &+ \frac{K_{\text{sp,Mn}(\text{OH})_2} K_{\text{w}}}{\gamma_{\text{Mn}(\text{OH})_3^-} K_{\text{Mn}(\text{OH})_3^-} \gamma_{\text{H}} [\text{H}^+]} \end{aligned}$$

Esta ecuación puede ser usada a diferentes concentraciones de $[\text{H}^+]$ para determinar la concentración total de manganeso producto de las diferentes especies $[\text{sp}_{\text{Mn}}]$.

Diferenciando con respecto al $[\text{H}^+]$, igualando a cero, reordenando, y cambiando H^+ por H_{opt}^+ , la concentración del ion hidrógeno a condiciones óptimas, la siguiente expresión es generada:

$$\frac{2 \gamma_{\text{H}}^2 [\text{H}_{\text{opt}}^+]^3}{\gamma_{\text{Mn}} K_{\text{w}}^2} + \frac{\gamma_{\text{H}} [\text{H}_{\text{opt}}^+]^2}{\gamma_{\text{Mn}(\text{OH})^+} K_{\text{MnOHc}} K_{\text{w}}} = \frac{K_{\text{w}}}{\gamma_{\text{Mn}(\text{OH})_3^-} K_{\text{Mn}(\text{OH})_3^-} \gamma_{\text{H}}}$$

El valor de H_{opt}^+ debe ser resuelto por prueba y error. En el Anexo B se presentan los cálculos realizados.

Para determinar la influencia que tienen los sólidos disueltos en el proceso se utiliza la siguiente relación para el cálculo de la fuerza iónica:

$$I = 2.5 \times (10^{-5}) \times D$$

Donde D es la cantidad de sólidos disueltos (mg/L) presente en el sistema. Para el cálculo del coeficiente de actividad se tiene la siguiente ecuación derivada de la ecuación de Debye-Hückel:

$$\log \gamma_i = - \left(\frac{0.51 z_i^2 \sqrt{I}}{1 + 1.14 \sqrt{I}} \right)$$

A continuación se presenta la Figura 26, donde se puede observar la influencia que tiene la cantidad de sólidos totales disueltos en la determinación del pH óptimo para la remoción de manganeso. Se puede evidenciar que mientras mayor es la cantidad de sólidos totales disueltos en el sistema, menor el pH para la remoción de manganeso.

En las condiciones descritas, a 25°C, en ausencia de condiciones oxido-reductoras y a una concentración de sólidos de 1500 mg/L el pH mínimo para la remoción de manganeso es 11.76. La correspondiente concentración de manganeso es 0.02 mg/L, por debajo del ECA para manganeso.

Sin embargo, en la remoción de manganeso debe considerarse un rango de pH práctico, en el cual el proceso puede operar y generar buenos resultados. En la Tabla 27 se muestra la concentración de sp_{Mn} a condiciones de diferentes valores de pH y contenido de sólidos. Los valores de $[sp_{Mn}]$ han sido calculados mediante la ecuación ya descrita.

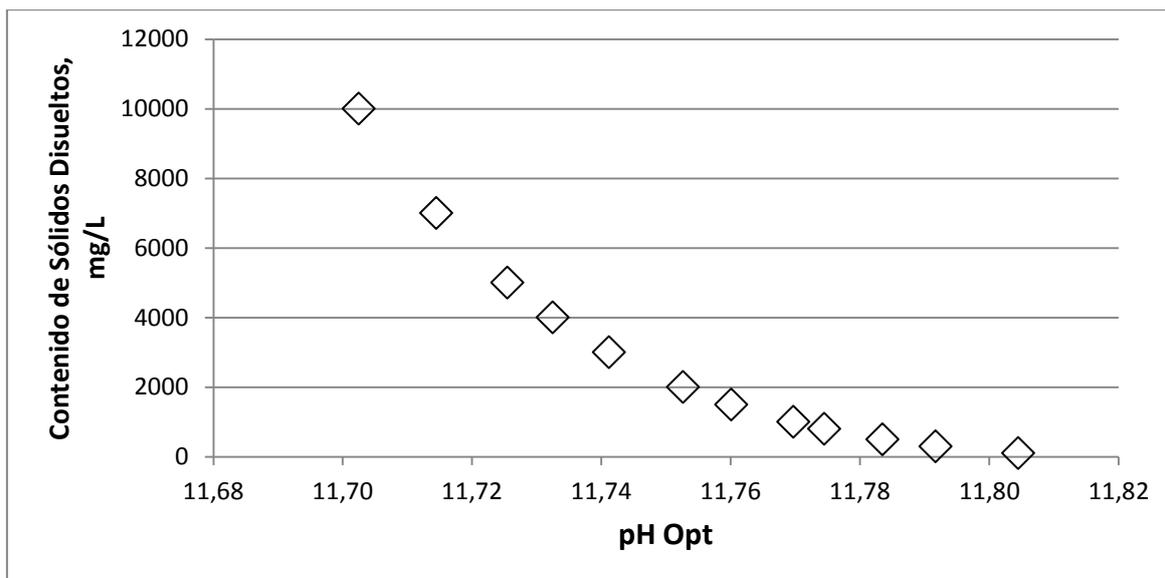


Figura 26. Relación del TDS y fuerza iónica en el pH óptimo de remoción de manganeso 25 mg/L, 25 °C. Fuente:Elaboración propia.

De los valores se puede concluir que el contenido de sólidos no tienen un efecto significativo en la determinación del valor de pH para la remoción de manganeso como $Mn(OH)_2$. En este caso el pH para cumplir con el ECA establecido esta entre 10 y 10.5.

Tabla 27. Concentración de sp_{Mn} en función del pH a 140 mg/L y 35000 mg/L de contenido de sólidos totales disueltos

Concentración de sp_{Mn} como una función de pH TDS = 140 mg/L	
pH	sp_{Mn} , mg/L
5	$1.40 \cdot 10^{+09}$
6	$1.40 \cdot 10^{+07}$
7	$1.40 \cdot 10^{+05}$
8	$1.40 \cdot 10^{+03}$
9	$1.50 \cdot 10^{+01}$
10	$1.80 \cdot 10^{-01}$
11	$1.80 \cdot 10^{-02}$
12	$9.00 \cdot 10^{-03}$
13	$1.70 \cdot 10^{-02}$
14	$9.50 \cdot 10^{-01}$
15	$9.00 \cdot 10^{-01}$

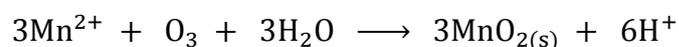
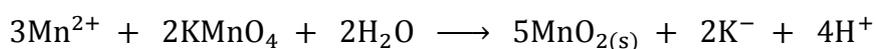
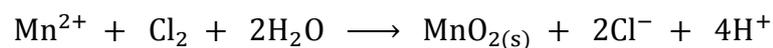
Concentración de sp_{Mn} como una función de pH TDS = 35000 mg/L	
pH	sp_{Mn} , mg/L
5	$3.50 \cdot 10^{+09}$
6	$3.50 \cdot 10^{+07}$
7	$3.50 \cdot 10^{+05}$
8	$3.50 \cdot 10^{+03}$
9	$3.50 \cdot 10^{+01}$
10	$3.90 \cdot 10^{-01}$
11	$1.50 \cdot 10^{-02}$
12	$1.10 \cdot 10^{-02}$
13	$3.10 \cdot 10^{-02}$
14	$2.30 \cdot 10^{-01}$
15	$2.20 \cdot 10^{+00}$

Fuente: Elaboración propia.

4.4.2. Desarrollo de modelo mediante la minimización de la energía libre de Gibbs

La razón de los altos valores de pH para la remoción de $Mn(OH)_2$ es la formación de iones complejos. Estos iones son $Mn(OH)^-$, $Mn(OH)^0$ y $Mn(OH)_3^-$. Los valores de las constantes de equilibrio de estos iones complejos son tales que su concentración disminuye con la necesidad de iones hidróxido para precipitar los hidróxidos sólidos de $Mn(OH)_2$. Para lograr la precipitación de estos sólidos, deben ser adicionados más iones hidróxido, resultando en altos valores de pH. Si estos iones complejos son destruidos, entonces el ion metálico relacionado debería precipitar como el hidróxido respectivo, previniendo que el equilibrio complejo ocurra.

Destruir los iones complejos requiere el uso de oxidantes. Cloro, permanganato de potasio, y ozono son normalmente usados para este propósito. Una vez el ión complejo ha sido destruido, la reacción debería ser aquella hacia un producto de precipitación de un mayor estado de oxidación que Mn^{2+} . Las reacciones para la destrucción usando cloro, permanganato de potasio y ozono se muestran a continuación:



Las reacciones previas muestran que el manganeso es oxidado de Mn(II) a Mn(IV). Esta oxidación posee la posibilidad de formar un complejo de Mn(IV) con los hidróxidos. Una revisión de la literatura, sin embargo, ha descubierto alguna evidencia de que esto sea así.

En un sistema en equilibrio químico, la reacción toma lugar a igual velocidades en su dirección directa e inversa, sin embargo, la concentración de las sustancias en reacción (reactantes y productos) no cambia con el tiempo. La hipótesis de equilibrio químico (HEQ) consiste en considerar que todas las especies en el sistema tienen el tiempo suficiente para alcanzar la misma velocidad de formación de reactantes y productos, de tal manera que no se evidencia un cambio en sus concentraciones.

Como resultado, la derivada del tiempo de la ecuación química resulta en cero y se puede usar un conjunto de ecuaciones algebraicas de concentraciones químicas para describir matemáticamente tal sistema.

Las ecuaciones que describen el sistema de múltiples componentes en equilibrio químico son fuertemente no lineales y la solución analítica no es fácil de encontrar, excepto para los casos más simples, siendo necesario el uso de ayuda de métodos computacionales.

Modelos numéricos basados en la hipótesis de equilibrio químico pueden ser usados, por ejemplo para:

- Ajuste de datos experimentales a estados de equilibrio químico en un proceso numérico de especiación.
- Estimar concentración de compuestos traza basada en la medida analítica de especies con concentraciones significativamente mayor.
- Estudiar la respuesta de un sistema químico en equilibrio con respecto a cambios externos.
- Estudiar mecanismos de meteorización en sistemas geoquímicos
- Modelar interacciones químicas entre la solución pura y la matriz sólida en materiales porosos.

La fiabilidad de la hipótesis de equilibrio químico depende de la escala de tiempo para el problema de especiación. Un ejemplo representativo debería ser un modelo de transporte reactivo bajo la hipótesis de equilibrio químico en el cual las fuerzas motrices son químicas o gradientes de potencial eléctrico. En aquellos casos la velocidad de transporte del principal mecanismo (difusión, electro migración y electro ósmosis) es lo suficientemente lenta pudiendo ser aceptada la hipótesis de equilibrio, excepto para aquellas reacciones muy lentas.

Las reacciones acuosas reversibles frecuentemente tienen altas velocidades de reacción en ambas direcciones, hacia los productos y hacia los reactivos, haciendo la HEQ aceptable en muchos de los casos. Disociaciones de ácidos y bases o la auto ionización del agua, por ejemplo pueden lograr el estado de equilibrio en el orden de microsegundos, incluso más rápido.

Las reacciones de complejación acuosas son también usualmente más rápidas, normalmente logran el equilibrio en el rango de micro a mili segundos.

En el caso de reacciones heterogéneas, tales como reacciones de adsorción/desorción, intercambio iónico o precipitación/disolución sus velocidades de reacción son comúnmente menores que las reacciones homogéneas acuosas mencionadas anteriormente y sus velocidades pueden competir con las velocidades de transporte en muchos casos.

El algoritmo matemático de mayor aceptación para realizar cálculos de sistemas de múltiples componentes en equilibrio químico es basado en el método de la tabla estequiometría de Morel, que consiste básicamente en dividir el conjunto de especies químicas en un número de especies principales (o componentes) y especies secundarias (o compuestos). Las especies secundarias son definidas como una combinación de especies principales por medio de ecuaciones estequiométricas de equilibrio químico (Paz-García et al. 2013).

Los algoritmos usados para el cálculo del sistema multi-componente en equilibrio se pueden dividir en dos grandes grupos: Algoritmos estequiométricos y no estequiométricos.

Los algoritmos estequiométricos convergen sobre la solución de un conjunto de ecuaciones de balance de masa y ecuaciones de acción de masa, mientras los algoritmos no estequiométricos apuntan a una minimización directa de la función de la energía libre de Gibbs de la especie química forzado por los balances de masa.

El algoritmo estequiométrico más popular usa la concentración de la especie principal como la variable de estado independiente mientras la función residual a ser minimizado en el procedimiento numérico es definido del balance de masa sobre la especie principal seleccionada y el índice de saturación del componente sólido existente.

La ecuación de balance de masa de protones es reemplazado por la ecuación de balance de carga. Se toma esta condición por las siguientes razones (Paz-García et al. 2013):

- Para evitar considerar el agua como una especie química en el sistema
- Asegurar la neutralidad de carga en la solución equilibrada.

Este método ha mostrado resultados precisos y ha sido la base de algunos de los modelos de equilibrio químicos.

a. Descripción matemática del modelo geoquímico

La descripción analítica del problema de equilibrio químico es llevada a cabo por un conjunto de ecuaciones algebraicas no lineales formuladas del balance de masa y las ecuaciones de acción de masa que describe el sistema químico.

El número total de especies N , es dividido en M especies secundarias y las $N-M$ especies principales que lo definen. Las especies principales escogidas deben representar todos los elementos químicos en el sistema.

Siendo la siguiente ecuación la relación de una propiedad fundamental válida para sistemas fluidos de fase única con masa y composición variable (Díaz, Sanchez 2013):

$$\partial(nG) = (nV) \partial P - S \partial T + \sum_{i=1}^N \mu_i \partial n_i$$

Como ha sido definido previamente, un sistema se encuentra en equilibrio, a temperatura y presión constante, cuando la energía libre de Gibbs total se encuentra en su valor mínimo. Una representación matemática de la energía libre de Gibbs total en función de la composición del sistema se muestra a continuación:

$$G = \sum_{i=1}^N \mu_i n_i$$

Todos los algoritmos usados para resolver un estado de equilibrio basado en la energía libre de Gibbs, usan técnicas numéricas para localizar el mínimo en una región de energía libre-composición, como se muestra en la Figura 25. Esto quiere decir que es necesario encontrar la única concentración de especies en un sistema que minimice la energía libre total bajo las siguientes restricciones:

- Todas las condiciones de balance de masa deben estar establecidas
- El sistema debe ser eléctricamente neutro, así si existen iones, su concentración debe satisfacer el balance de carga.
- No existen especies con concentraciones negativas.

Representar matemáticamente cada una de estas ecuaciones, dado un sistema conteniendo C componentes, N especies químicas, y \emptyset fases, se puede realizar considerando las siguientes ecuaciones:

- **Balance de masa:** Se debe realizar un balance para cada componente, considerando que en un sistema cerrado el número de especies moleculares puede ser variable, sin embargo el número de átomos de cada elemento es constante.

$$M_k = \sum_{i=1}^N b_{ki} n_i \quad k = 1, 2, 3 \dots C$$

Siendo M_k el número total de moles del k-ésimo elemento del sistema, C el número total de elementos, y b_{ki} es el número de moles del k-ésimo elemento contenido en un mol de la i-ésima especie, n_i es el número de moles de la i-ésima especie.

- **Balance de carga:** Se debe realizar uno por cada fase, considerando que debe haber neutralidad de carga. Esto quiere decir que el total de iones positivos debe ser igual al total de iones negativos, representado es como sigue:

$$0 = \sum_{i=1}^N Z_{p,i} n_{p,i} \quad p = 1, \dots, \emptyset$$

Siendo $Z_{p,i}$ el estado de valencia ó carga de la i-ésima especie presente en la fase p . \emptyset es el número total de fases.

- **Restricción de concentraciones positivas:** No existen concentraciones negativas en el sistema.

$$n_i \geq 0 \quad i = 1, \dots, N$$

Por definición, cada especie secundaria participa solo en la r^{th} ecuación estequiométrica que lo describe.

En la Tabla 28, se resume el conjunto de reacciones que pueden tomar lugar en un sistema químico resultante de la disolución de Mn^{+2} , SO_4^{-2} y CO_3^{-2} .

Tabla 28. Conjunto de reacciones que pueden tomar lugar en el sistema Mn^{+2} , SO_4^{-2} y CO_3^{-2} .

Reacciones - gases	$\log(k_{\text{eq}})$
$\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2 * \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	-18.1487
$\text{H}_2\text{S}(\text{g}) + 4 * \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 8 * \text{e}^- + 10 * \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	-41.6700
$\text{O}_2(\text{g}) + 4 * \text{e}^- + 4 * \text{H}^+ \rightleftharpoons 2 * \text{H}_2\text{O}$	83.0894

Tabla 28. Conjunto de reacciones que pueden tomar lugar en el sistema Mn^{+2} , SO_4^{-2} y CO_3^{-2} (continuación).

Reacciones – especies disueltas	$\log (k_{\text{eq}})$
$\text{CaCO}_{3(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	-2.4818
$\text{CaHCO}_3^+ \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	-11.4340
$\text{CaOH}^+ + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{Ca}^{2+}$	12.6970
$\text{CaSO}_{4(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	-2.3600
$\text{H}_2\text{CO}_{3(\text{aq})} \rightleftharpoons 2 * \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	-16.6807
$\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})} + 4 * \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 8 * \text{e}^- + 10 * \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	-40.6017
$\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	-10.3289
$\text{HS}^- + 4 * \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 8 * \text{e}^- + 9 * \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	-33.6600
$\text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	-1.9869
$\text{Mn}(\text{OH})_3^- + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Mn}^{+2}$	34.8000
$\text{Mn}(\text{OH})^+ + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Mn}^{+2}$	10.5900
$\text{Mn}(\text{OH})_4^{2-} + 4 * \text{H}^+ \rightleftharpoons 4 * \text{H}_2\text{O} + \text{Mn}^{2+}$	48.2880
$\text{Mn}_2(\text{OH})_3^+ + 3 * \text{H}^+ \rightleftharpoons 3 * \text{H}_2\text{O} + 2 * \text{Mn}^{2+}$	23.8910
$\text{Mn}_2\text{OH}^{3+} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + 2 * \text{Mn}^{2+}$	10.5970
$\text{MnCO}_{3(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	-4.7000
$\text{MnHCO}_3^+ \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	-11.6290
$\text{MnHS}^+ + 4 * \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 8 * \text{e}^- + \text{Mn}^{2+} + 9 * \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	-38.8000
$\text{MnO}_4^- + 5 * \text{e}^- + 8 * \text{H}^+ \rightleftharpoons 4 * \text{H}_2\text{O} + \text{Mn}^{2+}$	127.7945
$\text{MnO}_4^{2-} + 4 * \text{e}^- + 8 * \text{H}^+ \rightleftharpoons 4 * \text{H}_2\text{O} + \text{Mn}^{2+}$	118.4218
$\text{MnOH}^+ + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{Mn}^{2+}$	10.5970
$\text{MnSO}_{4(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	-2.2500
$\text{O}_{2(\text{aq})} + 4 * \text{e}^- + 4 * \text{H}^+ \rightleftharpoons 2 * \text{H}_2\text{O}$	86.0800
$\text{OH}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$	13.9970
$\text{S}^{2-} + 4 * \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 8 * \text{e}^- + 8 * \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	-16.2600

Tabla 28. Conjunto de reacciones que pueden tomar lugar en el sistema Mn^{+2} , SO_4^{-2} y CO_3^{-2} (continuación).

Reacciones - minerales	$\log (k_{eq})$
$CaSO_4 \rightleftharpoons Ca^{2+} + SO_4^{2-}$	-4.3600
$CaCO_3(\text{Aragonite}) \rightleftharpoons Ca^{2+} + CO_3^{2-}$	-8.3361
$CaCO_3 \cdot xH_2O \rightleftharpoons H_2O + Ca^{2+} + CO_3^{2-}$	-7.1440
$CaS + 4 * H_2O \rightleftharpoons 8 * e^- + Ca^{2+} + 8 * H^+ + SO_4^{2-}$	-22.4800
$CaCO_3 (\text{calcita}) \rightleftharpoons Ca^{2+} + CO_3^{2-}$	-8.4800
$CaSO_4 \cdot 2H_2O (\text{Gypsum}) \rightleftharpoons 2 * H_2O + Ca^{2+} + SO_4^{2-}$	-4.6100
$Mn_3O_4 (\text{Hausmannite}) + 2 * e^- + 8 * H^+ \rightleftharpoons 4 * H_2O + 3 * Mn^{2+}$	61.0300
$Mn_8O_{19}H_{10}(\text{Birnessite}) + 12 * e^- + 28 * H^+ \rightleftharpoons 19 * H_2O + 8 * Mn^{2+}$	269.6840
$Mn_2O_3 (\text{Bixbyite}) + 2 * e^- + 6 * H^+ \rightleftharpoons 3 * H_2O + 2 * Mn^{2+}$	50.1947
$MnO (\text{Manganosite}) + 2 * H^+ \rightleftharpoons H_2O + Mn^{2+}$	17.9260
$Mn(OH)_{2(am)} + 2 * H^+ \rightleftharpoons 2 * H_2O + Mn^{2+}$	15.2990
$Mn(OH)_{3(c)} + e^- + 3 * H^+ \rightleftharpoons 3 * H_2O + Mn^{2+}$	31.9280
$Mn_7O_{12} \cdot 3H_2O(\text{Todorokite}) + 10 * e^- + 24 * H^+ \rightleftharpoons 15 * H_2O + 7 * Mn^{2+}$	226.0670
$CaO + 2 * H^+ \rightleftharpoons H_2O + Ca^{2+}$	32.6990
$MnO(OH) (\text{Manganite}) + e^- + 3 * H^+ \rightleftharpoons 2 * H_2O + Mn^{2+}$	25.3400
$MnCO_3 (am) \rightleftharpoons Mn^{2+} + CO_3^{2-}$	-10.5000
$MnS (\text{grn}) + 4 * H_2O \rightleftharpoons 8 * e^- + Mn^{2+} + 8 * H^+ + SO_4^{2-}$	-33.6800
$MnS (\text{pnk}) + 4 * H_2O \rightleftharpoons 8 * e^- + Mn^{2+} + 8 * H^+ + SO_4^{2-}$	-30.6800
$MnSO_4 \rightleftharpoons Mn^{2+} + SO_4^{2-}$	2.5831
$Ca(OH)_2 + 2 * H^+ \rightleftharpoons 2 * H_2O + Ca^{2+}$	22.7040
$Mn(OH)_2 (\text{Pyrochroite}) + 2 * H^+ \rightleftharpoons 2 * H_2O + Mn^{2+}$	15.1940
$MnO_2 (\text{Pyrolusite}) + 2 * e^- + 4 * H^+ \rightleftharpoons 2 * H_2O + Mn^{2+}$	41.3800
$MnCO_3 (\text{Rhodochrosite}) \rightleftharpoons Mn^{2+} + CO_3^{2-}$	-11.0000
$H_2SO_4 + 4 * H_2O \rightleftharpoons 6 * e^- + 8 * H^+ + SO_4^{2-}$	-35.8050
$CaCO_3(\text{Vaterite}) \rightleftharpoons Ca^{2+} + CO_3^{2-}$	-7.9130

Fuente: Base de datos Termodinámicos Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL)

Para encontrar la concentración que cumpla con las restricciones definidas previamente se han desarrollado diversos métodos o algoritmos, entre ellos: el método de multiplicadores indeterminados de Lagrange, el método de Newton Raphson, etc.

b. Estrategia de convergencia

El código de convergencia es un código geoquímico que calcula la distribución de especies en el equilibrio, sin embargo el método numérico que utiliza es el método de Newton-Raphson. No es objetivo del presente trabajo demostrar la efectividad, ni hacer un análisis riguroso de los cálculos realizados en este algoritmo, sin embargo a modo de referencia y para un mejor entendimiento a continuación se hará una breve descripción del mismo. En resumen, la estrategia de convergencia sigue la secuencia mostrada en la figura 27.

El método inicia con una primera aproximación de las concentraciones de los componentes elegidos en el sistema. Para ello el programa utiliza una base de datos en el cálculo de la distribución de especies. Es necesario asegurar que la base de datos contenga el conjunto de compuestos formados de la interacción de las especies seleccionadas.

Dado que los programas matemáticos utilizan cálculos matriciales, la química del sistema es organizada usando el método de la tabla estequiométrica de Morel. Una tabla estequiométrica de Morel es una tabla de coeficientes estequiométricos. Cada columna representa un componente principal individual, y cada fila representa una especie secundaria separada.

En este documento los coeficientes estequiométricos de los productos se han definido con valores positivos y el de los reactantes se han definido con valores negativos. Una matriz de coeficientes estequiométricos con M filas y N columnas es formado del conjunto de ecuaciones estequiométricas que describen el sistema, es mostrado en la Tabla 29.

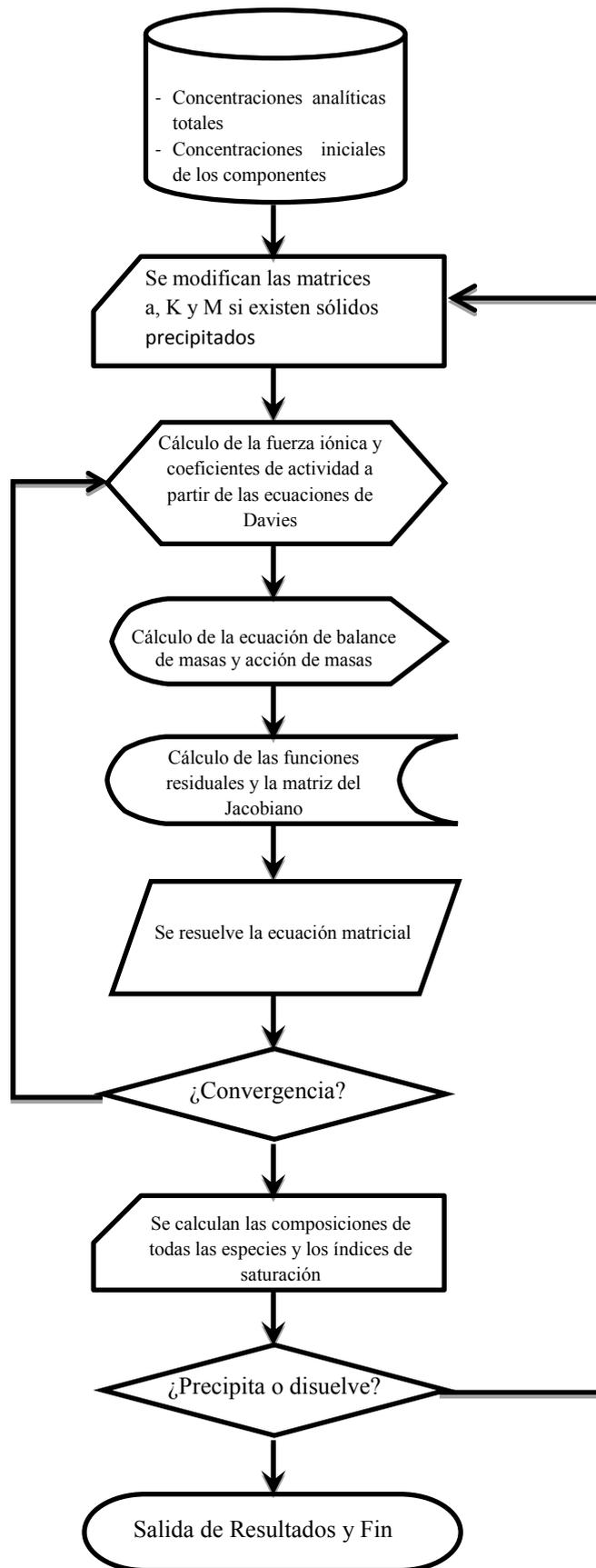


Figura 27. Diagrama de flujo del programa
Fuente: Elaboración propia.

Tabla 29. Tabla estequiométrica de Morel del sistema Mn^{+2} , SO_4^{-2} y CO_3^{-2} .

	$\log (k_{eq})$	Mn^{2+}	SO_4^{2-}	CO_3^{2-}	Ca^{2+}	H^+	e^-	H_2O
$CaCO_{3(aq)}$	-2.4818			1	1			
$CaHCO_3^+$	-11.4340			1	1	1		
$CaOH^+$	12.6970				1	-1		
$CaSO_{4(aq)}$	-2.3600		1		1			
$H_2CO_{3(aq)}$	-16.6810			1		2		
$H_2S_{(aq)}$	-40.6020		1			10	8	-4
HCO_3^-	-10.3290			1		1		
HS^-	-33.6600		1			9	8	-4
HSO_4^-	-1.9869		1			1		
$Mn(OH)_3^-$	34.8000	1				-3		
$Mn(OH)^+$	10.5900	1				-1		
$Mn(OH)_4^{2-}$	48.2880	1				-4		4
$Mn_2(OH)_3^+$	23.8910	2				-3		3
Mn_2OH^{3+}	10.5970	2				-1		1
$MnCO_{3(aq)}$	-4.7000	1		1				
$MnHCO_3^+$	-11.6290	1		1		1		
$MnHS^+$	-38.8000	1	1			9	8	-4
MnO_4^-	127.7950	1				-8	-5	4
MnO_4^{2-}	118.4220	1				-8	-4	4
$MnOH^+$	10.5970	1				-1		1
$MnSO_{4(aq)}$	-2.2500	1	1					
$O_{2(aq)}$	86.0800					-4	-4	2
OH^-	13.9970					-1		1
S^{2-}	-16.2600		1			8	8	-4

	$\log (k_{eq})$	Mn^{2+}	SO_4^{2-}	CO_3^{2-}	Ca^{2+}	H^+	e^-	H_2O
$CO_{2(g)}$	-18.1490			1		2		-1
$H_2S_{(g)}$	-41.6700		1			10	8	-4
$O_{2(g)}$	83.0894					-4	-4	2

Tabla 29. Tabla estequiométrica de Morel del sistema Mn^{+2} , SO_4^{-2} y CO_3^{-2} (continuación)

	$\log (k_{eq})$	Mn^{2+}	SO_4^{2-}	CO_3^{2-}	Ca^{2+}	H^+	e^-	H_2O
$CaSO_4$	-4.3600		1		1			
$CaCO_3$	-8.3361			1	1			
$CaCO_3 \cdot xH_2O$	-7.1443			1	1			1
CaS	-22.4800		1		1	8	8	-4
$CaCO_3$	-8.4798			1	1			
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	-4.6100		1		1			2
Mn_3O_4	61.0300	3				-8	-2	4
$Mn_8O_{19}H_{10}$	269.684	8				-28	-12	19
Mn_2O_3	50.1947	2				-6	-2	3
MnO	17.9259	1				-2		1
$Mn(OH)_{2(am)}$	15.2989	1				-2		2
$Mn(OH)_{3(c)}$	31.9280	1				-3	-1	3
$Mn_7O_{12} \cdot 3H_2O$	226.0670	7				-24	-10	15
CaO	32.6993				1	-2		1
$MnO(OH)$	25.3400	1				-3	-1	2
$MnCO_3 (am)$	-10.5000	1		1				
$MnS (grn)$	-33.6800	1	1			8	8	-4
$MnS (pnk)$	-30.6800	1	1			8	8	-4
$MnSO_4$	2.5831	1	1					
$Ca(OH)_2$	22.7040				1	-2		2
$Mn(OH)_2$	15.1940	1				-2		2
MnO_2	41.3800	1				-4	-2	2
$MnCO_3$	-11.0000	1		1				
H_2SO_4	-35.8050		1			8	6	-4
$CaCO_3$	-7.9134			1	1			

Fuente: Elaboración Propia

Se calculan las concentraciones de las especies base definidas presentes en el sistema, generándose un vector de concentraciones:

$$\mathbf{B}_r = (A_w, A_i)_r$$

Donde A_w representa el agua, A_i el conjunto de especies.

La función residual mide que tan bien una conjetura $(n_w, m_i)_r$ satisface las ecuaciones de balance de masa. La forma de la función residual puede ser descrita para representar las desigualdades que participan en la evaluación de estas ecuaciones:

$$R_w = n_w \left(55.5 + \sum_j v_{wj} m_j \right) - M_w$$

$$R_i = n_w \left(m_i + \sum_j v_{ij} m_j \right) - M_i$$

Dónde, M es el número de moles de la especie en el sistema, w (agua), i (especie i -enésima), v_{ij} es el coeficiente de la i -enésima especie en la reacción j , n_w es la masa del solvente.

El vector residual correspondiente a la base reducida \mathbf{B}_r es:

$$\mathbf{R}_r = (R_w, R_i,)$$

La matriz Jacobiana contiene las derivadas parciales de las residuales con respecto a cada uno de los valores desconocidos $(n_w, m_i)_r$. Para derivar el Jacobiano es útil notar que:

$$\frac{\partial m_j}{\partial n_w} = 0 \quad y \quad \frac{\partial m_j}{\partial m_i} = v_{ij} \frac{m_j}{m_i}$$

$$m_j = \frac{1}{K_j \gamma_j} \left(\prod_i (\gamma_i m_i)^{v_{ij}} \cdot \prod_k a_k^{v_{kj}} \cdot \prod_m f_m^{v_{mj}} \right)$$

Donde k denota a especies minerales y f a gases.

Como se puede ver mediante la diferenciación de las funciones residuales las entradas Jacobianas dadas son:

$$\mathbf{J}_{ww} = \frac{\partial R_w}{\partial n_w} = 55.5 + \sum_j v_{wj} m_j$$

$$J_{wi} = \frac{\partial R_w}{\partial m_i} = \frac{n_w}{m_i} \sum_j v_{wj} v_{ij} m_j$$

$$J_{iw} = \frac{\partial R_i}{\partial n_w} = m_i + \sum_j v_{ij} m_j$$

$$J_{ii'} = \frac{\partial R_i}{\partial m_{i'}} = n_w \left(\delta_{ii'} + \sum_j v_{ij} v_{i'j} m_j / m_{i'} \right)$$

donde $\delta_{ii'}$ es la función delta Kronecker

$$\delta_{ii'} = \begin{cases} 1 & \text{si } i = i' \\ 0 & \text{si } i \neq i' \end{cases}$$

Estas matrices en la ecuación de Newton-Raphson resultarían en la siguiente ecuación:

$$\begin{pmatrix} J_{ww} & J_{wi} \\ J_{iw} & J_{ii'} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta n_w \\ \Delta m_i \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -R_w \\ -R_i \end{pmatrix}$$

Sobre la ecuación de Newton-Raphson se realizan las iteraciones hasta que la variación de las últimas dos iteraciones sea menor al error aceptado.

4.5. Discusión de resultados

Como fue discutido, el principal objetivo del simulado de especiación es determinar las concentraciones de las especies una vez alcanzado el equilibrio, por lo que esta sección complementa el estudio cinético que se realizará más adelante, determinando los componentes principales formados evaluando las condiciones antes descritas. En el ANEXO C se ha dispuesto en texto el código de programación cargado al software Geochemist's Workbench®, además de los resultados arrojados para la presente simulación.

4.5.1. Influencia del nivel de pH

Al evaluar únicamente la influencia de la variación de pH en el proceso de remoción de manganeso, sin considerar procesos redox, se puede verificar en la Figura 28 la presencia de un gran número de especies de manganeso, la mayoría de ellos existiendo en rangos específicos de pH. Sin embargo estas especies pueden ser desestimadas debido a las despreciables concentraciones a las que se encuentran, entre ellos: Mn_2OH^{3+} , $MnOH^+$, $Mn(OH)_3^-$ y $Mn(OH)_4^{2-}$.

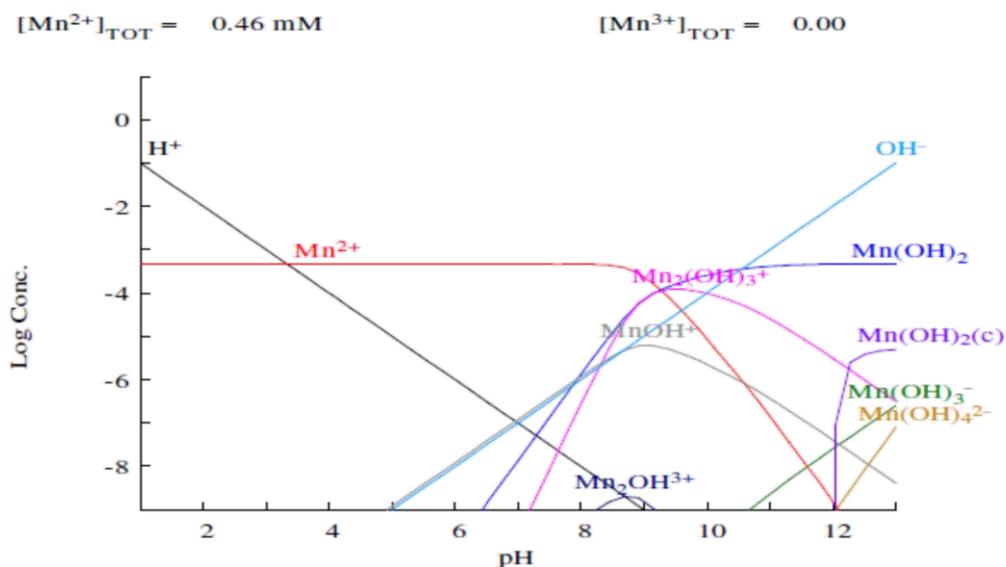


Figura 28. Distribución de especies de Mn (mmol) en función del pH de la solución, (25 mg/L de manganeso y 25 °C) - Hydra-Medusa.
Fuente: Elaboración propia.

En la Figura 29 se puede evidenciar que el proceso de remoción de manganeso está dominado por dos especies principales: $\text{Mn}(\text{OH})_2$ y $\text{Mn}_2(\text{OH})_3^+$, de entre ellos el principal producto precipitado es el $\text{Mn}(\text{OH})_2$, este producto aparece en el sistema a partir de un pH de 10.6, alcanzando el máximo de formación a un pH de 12.2. Además en el mismo gráfico se observa la presencia de un complejo, $\text{Mn}_2(\text{OH})_3^+$, en el rango de pH de 8.2 hasta 12.5, alcanzando su máximo a 10.5. Este complejo de manganeso hace que este elemento se mantenga disuelto en el sistema a valores altos de pH, siendo necesario cada vez mayores cantidades de iones hidróxido para fomentar su remoción.

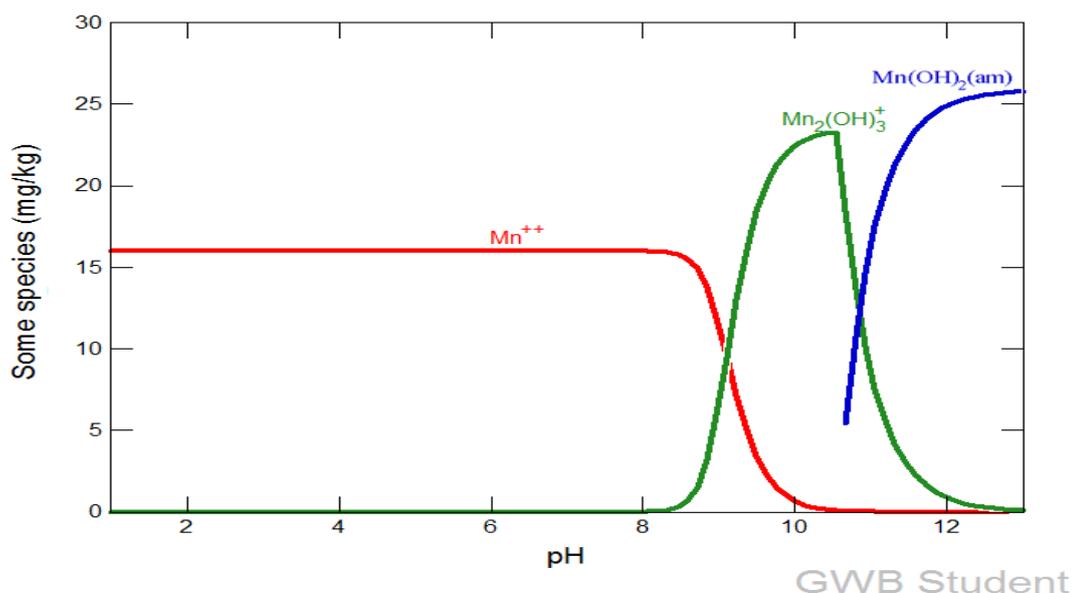


Figura 29. Variación de la concentración de especies de Mn (mg/L) versus pH de la solución, (25 mg/L de manganeso y 25 °C) - Geochemist's Workbench ®.
Fuente: Elaboración propia.

En la Figura 30 se puede observar que hasta un pH de 9.8 el manganeso predomina en sus formas disueltas. En el rango de pH de 9. A 9.8 predomina en forma disuelta en su especie $\text{Mn}_2(\text{OH})_3^+$. En el rango de pH de 8 hasta 10.5 se pueden observar la existencia de las tres especies. A partir de 9.8 el manganeso predomina como mineral precipitando con valores más altos de pH.

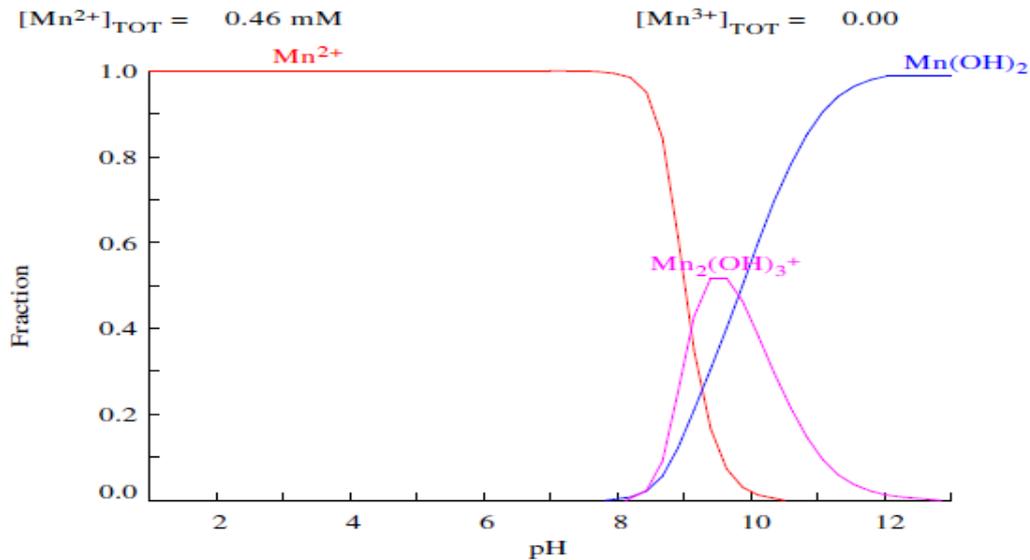


Figura 30. Variación de la composición de las especies de Mn (mmol) versus el pH de la solución, (25 mg/L (0.46 mM) de manganeso, a 25 °C) - Hydra-Medusa.

Fuente: Elaboración propia

4.5.2. Influencia del nivel de Eh

Cuando se favorecen las condiciones para permitir procesos de óxido-reducción se puede verificar que el producto final cambia dependiendo del nivel de potencial redox al cual se opere el sistema.

En un sistema con una concentración de 25 mg/L de Mn^{2+} y manteniendo un pH de 9.5, si el potencial redox se mantiene por debajo de 0.28 V, el producto predominante es la hausmanite Mn_3O_4 , cuando el potencial se encuentra entre 0.28 y 0.42 V el producto predominante es la bixbyite Mn_2O_3 , y cuando el potencial redox es mayor a 0.42 V el producto principal es la pyrolusite MnO_2 .

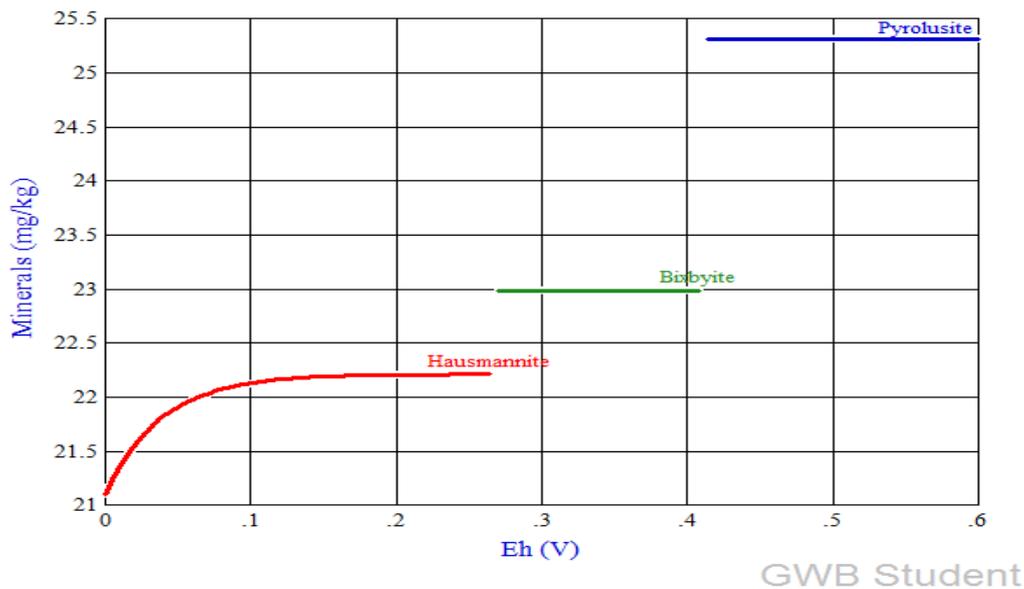


Figura 31. Variación de la composición de las especies de Mn versus el Eh de la solución, (25 mg/L, pH 9.5 y 25 °C) - Geochemist's Workbench ®.

Fuente: Elaboración propia.

Además en las mismas condiciones a un Eh de 0.0 V, aún se observan 8 mg/L de Mn^{2+} que se mantiene disuelto. Aumentando los niveles de Eh por encima de 0.16 V los niveles de manganeso disuelto residuales están por debajo del ECA indicado.

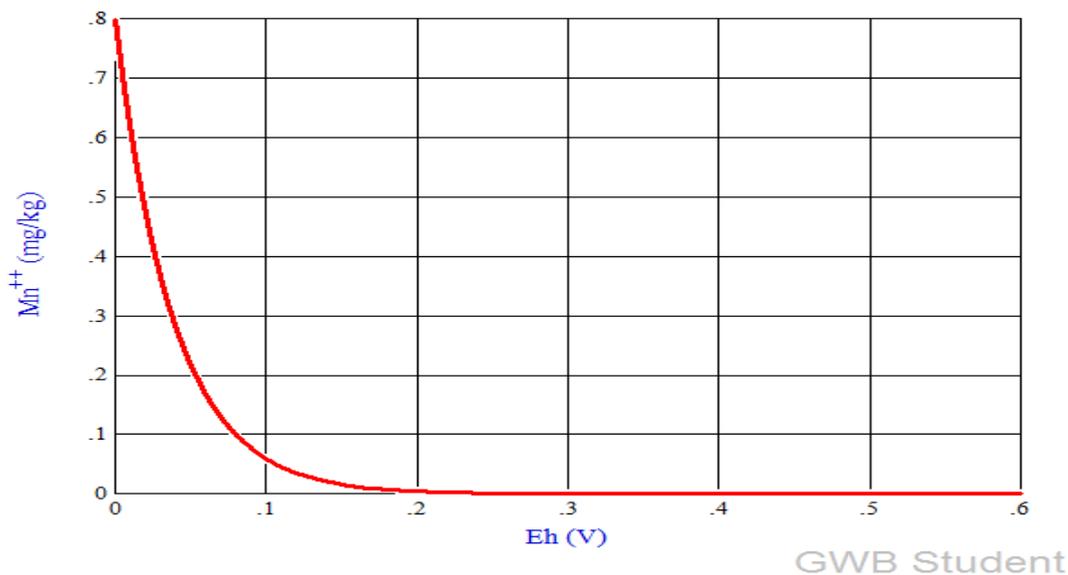


Figura 32. Variación del Mn disuelto versus el Eh de la solución, (25 mg/L, pH 9.5 y 25 °C) - Geochemist's Workbench ®.

Fuente: Elaboración propia.

4.5.3. Influencia de iones mayoritarios SO_4^{-2} y CO_3^{-2}

Para evaluar la influencia de la concentración de iones SO_4^{-2} en la distribución de especies en el proceso oxidativo de manganeso se presentan una serie de gráficos a diferentes concentraciones de este ion. Como referencia se presenta la distribución de especies cuando no hay presencia de iones SO_4^{-2} , Figura 33. a), notándose que la principal especie disuelta es el Mn^{2+} y la principal especie precipitada es el Mn_3O_4 . El valor de pH en el que la especie disuelta alcanza su mínimo es 8.5, y el valor de pH en el que inicia la precipitación de a especie mineral es 7.5.

Conforme aumenta la presencia de iones SO_4^{-2} se observa además la aparición de MnSO_4 , el cual por su alta solubilidad es la principal especie disuelta. También se observa un aumento en los valores de pH donde están presentes las especies disueltas, resultando de esto que se necesitan mayores cantidades de iones hidróxido para fomentar su precipitación.

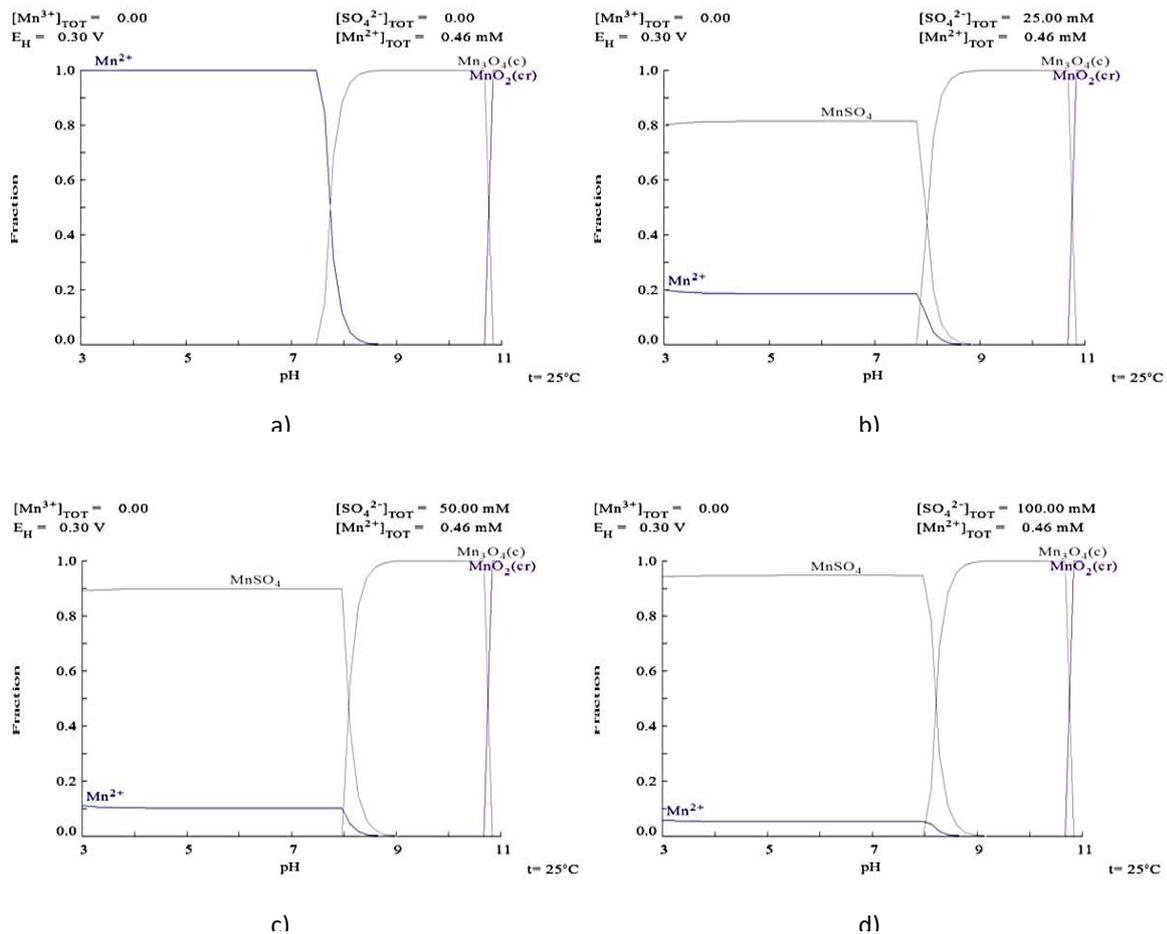


Figura 33. Influencia de la concentración de SO_4^{-2} en la distribución de especies en procesos oxidativo de manganeso: a) 0mg/L b) 2400 mg/L c) 4800 mg/L d) 9600 mg/L (25 mg/L, 25 °C) - Hydra-Medusa.

Fuente: Elaboración propia.

Para evaluar la influencia de la concentración de iones CO_3^{2-} en la distribución de especies en el proceso oxidativo de manganeso se presentan una serie de gráficos a diferentes concentraciones de este ion. Como referencia se presenta la distribución de especies cuando no hay presencia de iones SO_4^{2-} , Figura 34. a), notándose que la principal especie disuelta es el Mn^{2+} y la principal especie precipitada es el Mn_3O_4 . El valor de pH en el que la especie disuelta alcanza su mínimo es 8.5, y el valor de pH en el que inicia la precipitación de a especie mineral es 7.5.

Conforme aumenta la presencia de iones CO_3^{2-} se observa la aparición de MnHCO_3^+ , entre las especies disueltas, además se observa la presencia de MnCO_3 , siendo la principal especie formada en el rango de 6-9.5. También se observa una disminución en los valores de pH donde están presentes las especies disueltas, resultando de esto que se necesitan menores cantidades de iones hidróxido para fomentar su precipitación.

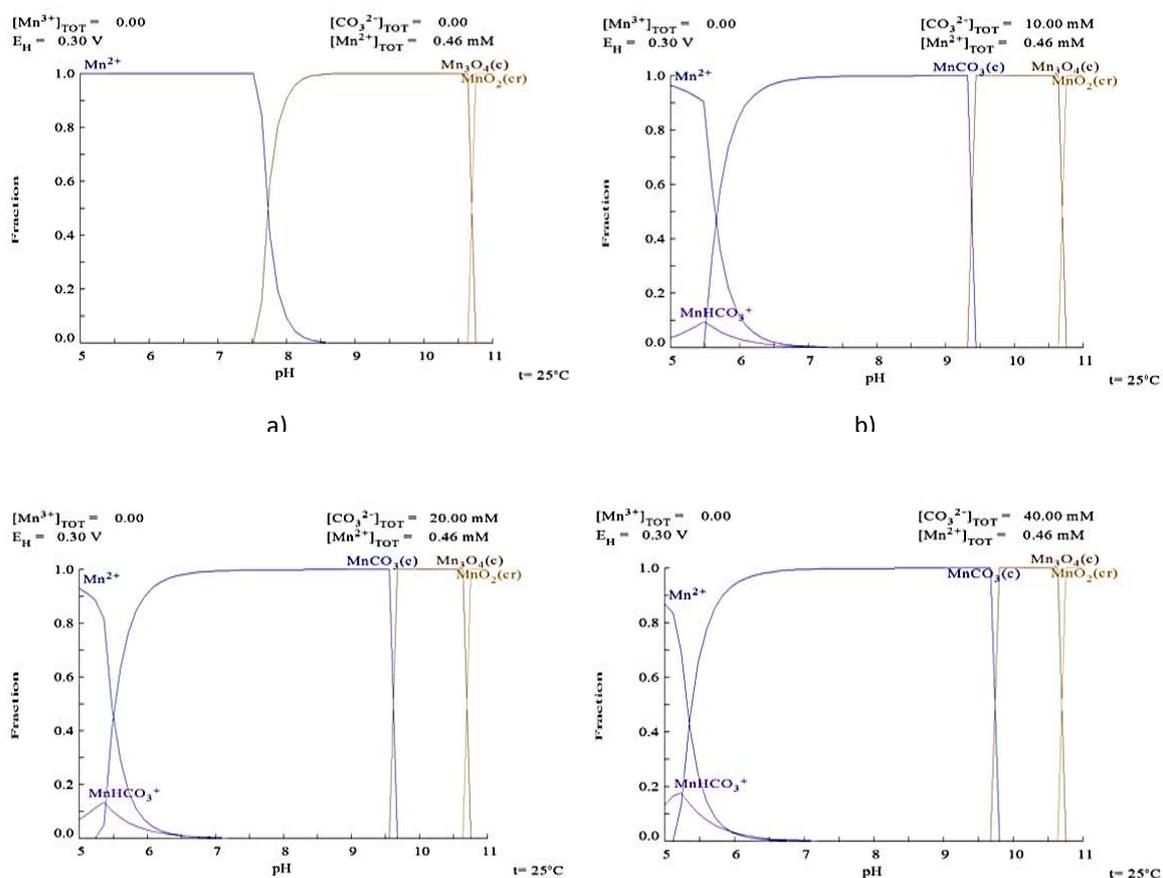


Figura 34. Influencia de la concentración de CO_3^{2-} en la distribución de especies en procesos oxidativo de manganeso: a) 0 mg/L b) 600 mg/L c) 1200 mg/L d) 2400 mg/L (25 mg/L, 25 °C) - Hydra-Medusa.

Fuente: Elaboración propia.

Considerando que el agua ácida antes de tratamiento, no tiene presencia de carbonatos, el sistema se comporta inicialmente de acuerdo a lo mostrado en la Figura 33, pero cuando esta agua es tratada con cal (con contenido de carbonatos) el sistema se comporta en parte a lo mostrado en la Figura 34. En la práctica, dado que se necesita mantener valores de pH

por encima de 9.5 para cumplir con el ECA para el Mn, se entiende que el sistema dominante es el mostrado en la Figura 33.

4.5.4. Interpretación de índices de saturación (SI)

Bethker (2008) estableció algunas consideraciones generales que deben tomarse en cuenta antes de realizar una interpretación a partir de resultados de índices de saturación (SI) producto de un modelamiento de especiación, entre ellas tenemos:

- La selección de la fórmula química que identifica a la especie descrita influye en el valor del SI, como ejemplo el valor de SI será la mitad si se define al cuarzo como Si_2O_4 en lugar de SiO_2 . En el presente modelo no se han identificado especies polimórficas, por lo que el valor de SI corresponde a la especie descrita.

- En estado de sobre-saturación, la especie que tenga una mayor solubilidad tiene el potencial de generar mayor cantidad de precipitado que aquella con menor solubilidad. Las principales especies minerales precipitadas: hausmanite, pyrolusite y bixbyite, son relativamente insolubles en agua, por lo que su grado de saturación se logra casi de forma inmediata, sin embargo cada una de estas especies es predominante en un rango de Eh específico.

- Efecto del ion común vinculan muchas reacciones de precipitación mineral. No se han identificado especies que puedan interferir en el proceso proporcionando iones comunes.

Teniendo en cuenta estas consideraciones, a continuación se presentan los valores de índices de saturación calculados mediante el modelamiento de especiación.

Se puede observar que el haumannite logra el estado de saturación en el rango de Eh de 0.0 V a 0.28 V, por encima de este rango no se espera obtener un precipitado de este mineral.

Cuando el Rango de Eh está entre 0.28 y 0.42 se observa que es el bixbyite el que logra su estado de saturación, precipitando de la solución, fuera de este rango no se espera obtener precipitado de este mineral.

Además cuando el Eh está por encima de 0.42 se observa que es el pyrolusite el que logra su estado de saturación, precipitando de la solución, fuera de este rango no se espera obtener precipitado de este mineral.

Respecto al $Mn(OH)_2$, que es una de las principales especies que precipitan en procesos anoxicos, en procesos redox no se observa que llega alcanzar el grado de saturación por lo que no es de esperarse observarlo como precipitado. Además se observa el SI disminuye conforme aumenta el Eh. El manganite alcanza su máximo cerca del rango identificado para el bixbyite sin embargo no alcanza la saturación y el SI disminuye conforme aumenta el Eh. El $Mn(OH)_3$ apenas aparece en registro de SI.

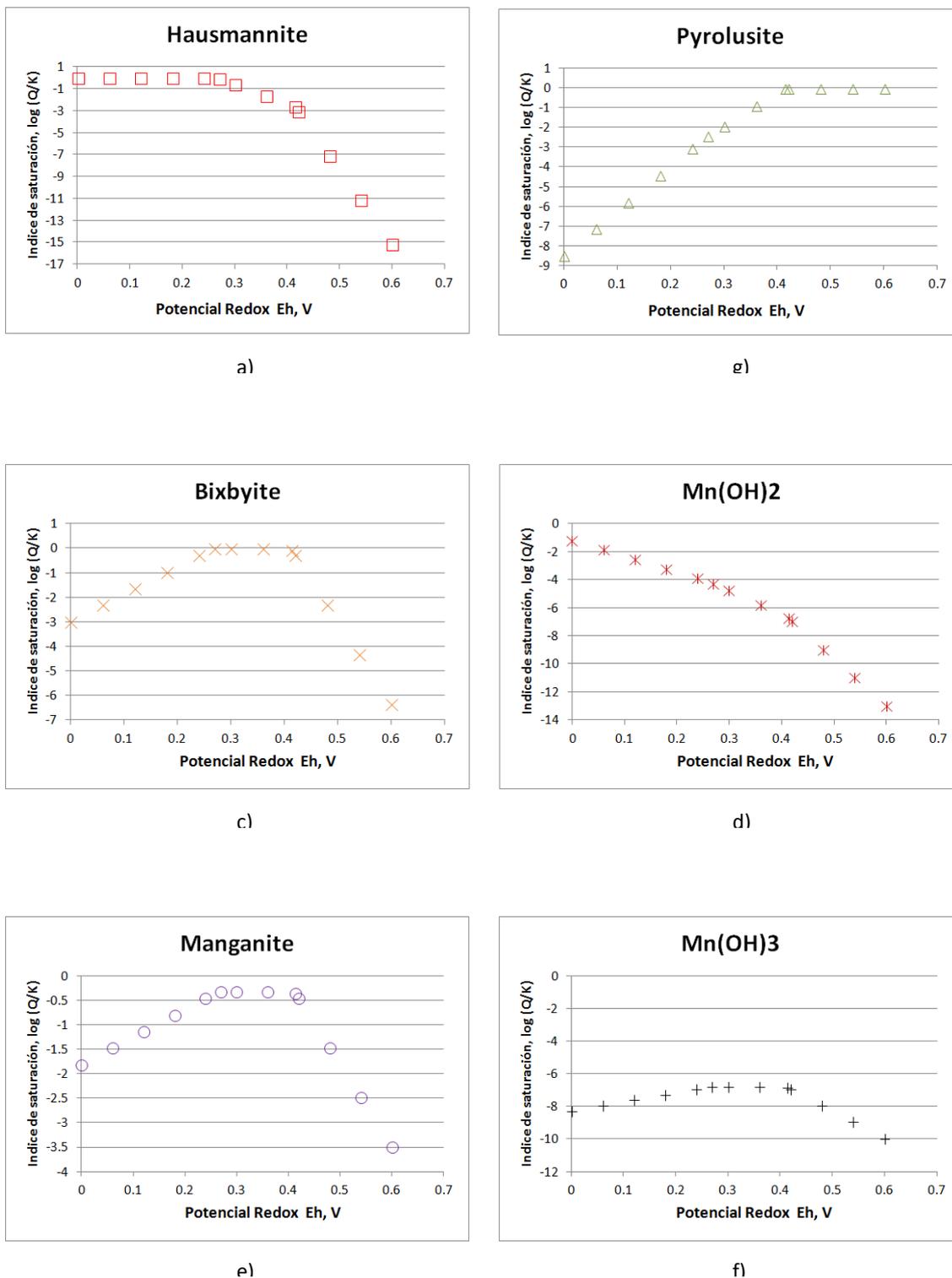


Figura 35. Variación de los índices de saturación de las principales especies presentes en los procesos oxidativos del manganeso, (25 mg/L de manganeso, 9.5 de pH y 25 °C) - Geochemist's Workbench ®. Fuente: Elaboración propia.

Capítulo 5

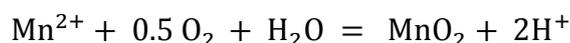
Modelamiento cinético del sistema

Dado que la termodinámica solamente trata de estados de equilibrio, esta es útil, entre otras cosas, cuando es necesario mostrar si un determinado mineral se disuelve sobre una determinada solución, o si este debería precipitar. La termodinámica no permite tener idea de lo rápido que estos procesos ocurren ó si estos procesos ocurrirán. Esta es una limitación muy seria, dado que muchos procesos pueden ser limitados por una o más reacciones que son muy lentas.

La cinética es la ciencia que se ocupa de los mecanismos y las velocidades de las reacciones químicas, por lo que idealmente modelos cinéticos deben ser incorporados en los modelos geoquímicos, junto a la termodinámica (Zhu, Cheng 2002).

5.1. Cinética de las reacciones del manganeso

Según Means y Rose (2005), el principal producto de oxidación y precipitación en sistemas de cama de caliza es todorokite $(Ca, Na_2)Mn^{II}Mn^{IV}_5O_{12}$. Sin embargo, una aproximación razonable es considerar que el producto es MnO_2 , así la reacción de oxidación precipitación es:



Sobre la base de esta ecuación y la ley de velocidad de reacción descrito por Lasaga (1981), la tasa de oxidación y precipitación de manganeso, se puede aproximar como

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -k C^n [O_2]^m [MnO_2]^p [H^+]^q$$

Dónde:

C es la concentración de Mn disuelto

[] indica concentración de otras especies

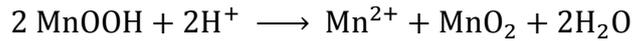
n, m, p y q son números reales

K es la constante de velocidad

Morgan reportó que la reacción no es estequiométrica, siendo principalmente una mezcla de compuestos óxidos - hidróxidos que él denomina como MnO_x , estando x en el rango de 1.3 a 1.9 (donde $x = 1.5$ corresponde a Mn^{III} , y $x = 2.0$ corresponde a Mn^{IV}).

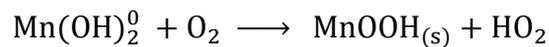
Recientes estudios coinciden que el producto inicial de oxidación es Mn^{III} (γ -MnOOH, manganita). Los niveles de manganeso disuelto en aguas naturales algunas veces están en equilibrio con sus especies.

Sin embargo, la manganita es inestable y dismuta en:



El ΔG para esta reacción es -105 kJ/mol a pH y concentración de manganeso disuelto en agua de mar. Así MnOOH es solo un producto intermedio en la formación del producto estable Mn^{IV} , MnO_2 .

Un mecanismo involucrando la formación de $Mn^{II}(\text{OH})_2^0$ disuelto, seguido de la transferencia de un electrón de O_2 fue propuesto para explicar la dependencia de velocidad sobre $\{\text{OH}^-\}^2$:



Con un estado de transición propuesto de $\text{HO} - \text{Mn} - \text{O} - \text{H} - \text{O}_{2(aq)}$ Aunque $Mn(\text{OH})_2^0$ existe sólo en concentraciones muy bajas en solución, estructuras similares se podrían formar en la superficie del producto precipitado.

Morgan (2000) describe la oxidación de Mn^{II} por dos términos en la ecuación de velocidad de reacción; con un término catalizado y no catalizado, a condiciones de constante pH, presión de O_2 y temperatura.

La cinética de oxidación por oxígeno ha sido mostrada conforme a la siguiente expresión de velocidad:

$$\frac{\partial[\text{Mn}^{II}]}{\partial t} = k'_{Mn1} [\text{Mn}^{II}] + k'_{Mn2} [\text{Mn}^{II}] [\text{MnO}_x]$$

Dónde:

$$k'_{Mn1} = k_{Mn1} [\text{O}_2][\text{OH}^-]^2$$

$$k'_{Mn2} = k_{Mn2} [\text{O}_2][\text{OH}^-]^2$$

El primer término representa un proceso de oxidación homogénea y el segundo término describe un mecanismo heterogéneo. El pseudo primer orden de la constante de velocidad k'_{Mn1} depende de la temperatura, la concentración de oxígeno, el pH y las especies de Mn(II) en la solución. Se ha observado que altas concentraciones de $[\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$ disminuye la velocidad de oxidación de Mn(II).

Experimentos para evaluar los coeficientes de velocidad en laboratorio, desarrollado bajo condiciones para asegurar que el término auto-catalítico sea insignificante, reportó un valor de $4 \times 10^{12} M^{-2} atm^{-1} dia^{-1}$ para la constante k_{Mn1} .

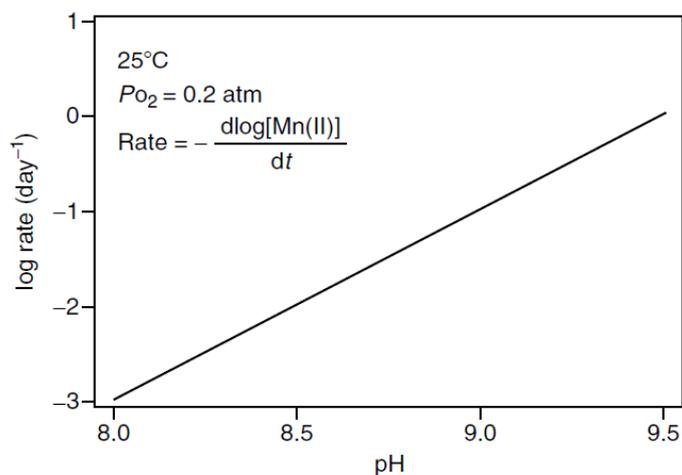


Figura 36. Velocidad de oxidación homogénea de manganeso por oxígeno
 Fuente: Vicki Grassian. Environmental Catalysis

Para el valor de la constante k_{Mn2} la literatura reporta un amplio rango, de $2.4 \times 10^{14} M^{-3} atm^{-1} dia^{-1}$ a $3.2 \times 10^{19} M^{-3} atm^{-1} dia^{-1}$. El rango en realidad puede reflejar diferencias en la actividad catalítica de óxidos de Mn formados en diferentes condiciones, más que pobre precisión de la medición.

En la tabla 30 se resumen valores reportados de tiempo de residencia y constante de velocidad de reacción en diferentes experimentos sobre agua de mar:

Tabla 30.- Valores de constantes de velocidad de oxidación y tiempo de residencia de Mn^{2+} en agua de mar

Referencia	Locación	Constante de velocidad de reacción ($mol^{-1} l^{+4} dia^{-1}$)	Tiempo de residencia
BREWER (1975)	En laboratorio	5×10^{15}	---
MURRAY and BREWER (1977)	Mar negro	---	6 años
WEISS (1977)	Falla de Galápagos Oceano	---	50 años 35 años
EMERSON et al. (1979)	Entrada Saanich	8×10^{23}	2 días
SATO et al. (1984)	En laboratorio	1×10^{20}	2 horas

Fuente: Sato [et al.] (1984).

El tiempo de residencia de manganeso reporta rangos de varias décadas en el océano abierto a pocos días en ambientes cercanos a la costa, mientras que en ambientes de laboratorio los tiempos pueden ser de pocas horas. Sin embargo, las variaciones del tiempo de residencia entre diferentes locaciones se deben principalmente porque el tiempo de residencia depende de la concentración de los óxidos de manganeso también como de la constante de velocidad de reacción (Means y Rose 2005).

Se justifica que el alto valor de la constante de oxidación reportado por Emerson et al. (1979) se debe al aporte de oxidación por procesos biológicos, resultando en cortos tiempos de residencia.

Morgan, concluyó que a pH 7 se observa remoción de MnII presumiblemente por predominancia de oxidación-precipitación debido a mecanismos biológicos y a pH 9 se produce predominantemente por mecanismos oxidación por núcleos activos (Means y Rose 2005).

Estudios de laboratorio indican que la remoción de Mn es catalizado por la presencia de bacterias y núcleos de óxido de Mn (Morgan, James 2000).

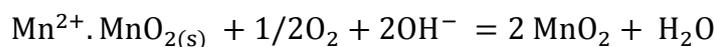
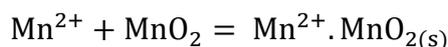
Una revisión de la literatura por Means y Rose (2005) lo llevó a estimar que el tiempo de reacción aproximado para diferentes mecanismos de oxidación: bacteriana son de 10 h, la reacción catalizada por núcleos de óxidos es de 30 días, y la oxidación homogénea de 400 días. Después que la reacción ha procedido a producir un buen recubrimiento de MnO_2 sobre el sustrato

En apoyo de esta conclusión, basado en la teoría, un estudio de laboratorio por Diem y Stumm sugiere que la oxidación homogénea de Mn^{2+} , o no se produce o es muy lento (escala de tiempo de décadas) en soluciones subsaturados con respecto a $MnCO_{3(s)}$ y $Mn(OH)_{2(s)}$ y que carece de microorganismos u otros sólidos. En un experimento que demuestra impresionante paciencia, estos autores incubaron soluciones Mn^{2+} bajo estas condiciones durante un máximo de siete años, y no se encontró significativa pérdida de Mn^{2+} disuelto (Arthur et al. 2003).

La oxidación medible se produjo sólo en soluciones sobresaturadas con respecto a una fase sólida de Mn^{2+} . La solución que Morgan (2000) utiliza para establecer el segundo término de la ley de velocidad auto catalítico es sobresaturar la solución con respecto al $MnCO_{3(s)}$ o $Mn(OH)_{2(s)}$, que probablemente tenía fases sólidas de Mn^{2+} . La reacción de Mn^{2+} con O_2 aparentemente se produce mucho más fácilmente cuando Mn^{2+} está presente como $MnCO_{3(s)}$, $Mn(OH)_{2(s)}$, o complejos de superficie de óxidos hidratados, como se muestra a continuación, que cuando es Mn^{2+} .

Se han reportado altos valores de energía de activación (110 – 120 kJ/mol) para la oxidación de Mn^{2+} sobre superficies de óxidos de Hierro; pero estos valores incluyen los efectos de la temperatura sobre la sorción de Mn^{2+} . Cuando se determinó la energía de activación sobre un recubrimiento de óxido de manganeso, esta fue solo de 35-50 kJ/mol. La adición de ligantes que forman complejos solubles con Mn^{2+} hacen decrecer la sorción de Mn sobre recubrimientos de óxidos de Mn y decrece la velocidad de reacción de Mn^{2+} .

La reacción que describe este comportamiento es (Sato. et al. 1984):



Esta es una reacción auto-catalítica, por medio de la cual el sub producto de la reacción de oxidación, dióxido de manganeso $\text{MnO}_{2(s)}$, cataliza la reacción del manganeso reducido.

En una reacción auto-catalítica, al principio la velocidad es pequeña debido a que hay poco producto auto-catalítico presente, aumenta hasta un valor máximo a medida que se va formando producto, y luego nuevamente descende a medida que el reactante se consume (Levenspiel, Octave 1987).

En la figura 37 se representa el comportamiento característico.

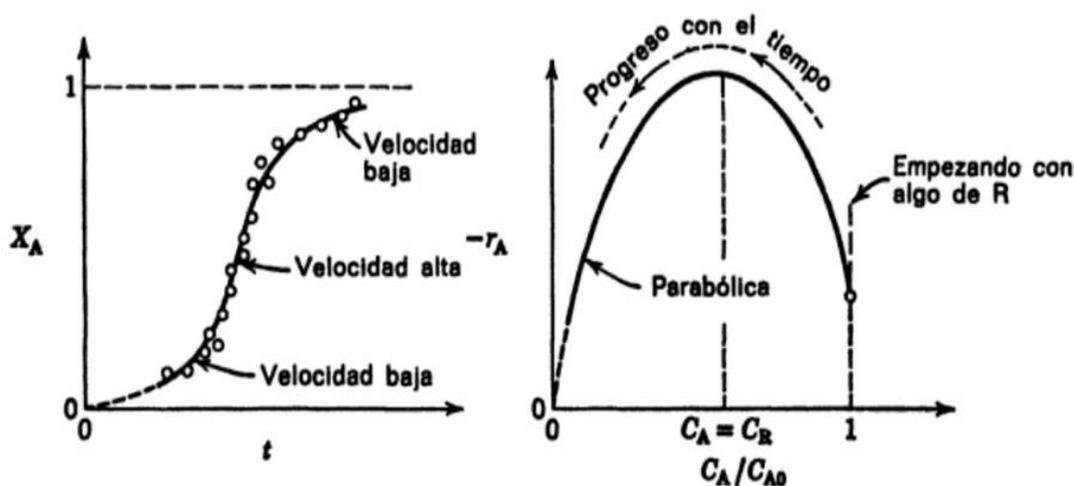


Figura 37. Curvas características de conversión-tiempo y concentración-velocidad para reacciones auto-catalíticas.

Fuente: Levenspiel, Octave (1987).

5.2. Factores que influyen en la velocidad de oxidación

Como se puede apreciar, en el segundo término de la ecuación de velocidad de reacción de oxidación de manganeso existe una fuerte dependencia en la concentración de iones OH^- , por consiguiente, una dependencia directa del nivel de pH en la solución.

La oxidación de manganeso por oxígeno procede a un valor de pH de 7.5-10, y procede muy lentamente a valores de pH por debajo de 9.5. La figura 38 ilustra el efecto del pH en la velocidad de reacción.

Como puede verse a pH por debajo de 9 se necesitan varias horas para oxidar pequeñas cantidades de manganeso, cerca del 15 % del manganeso es oxidado luego de 180 minutos, a pH 9.5 cerca del 50 % es oxidado luego de 40 minutos, sin embargo a pH cercanos a 10

la velocidad aumenta exponencialmente y se necesita poco tiempo para culminar la oxidación (Odell, Lee 2010).

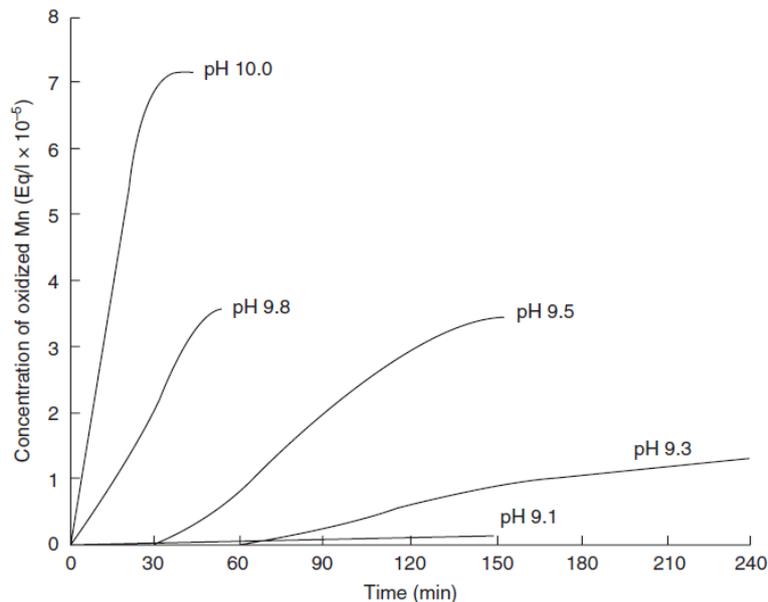


Figura 38. Efecto del pH sobre la velocidad de reacción.

Fuente: Binnie, Chris (2013).

La velocidad de oxidación también depende fuertemente de la temperatura: bajas temperaturas (cerca de 0°C) parece favorecer la formación de especies completamente oxidadas ($\beta - \text{MnOOH}$ más que Mn_3O_4) (Odell, Lee 2010).

Tufekci y Celik (2010) concluyeron que a bajas concentraciones de manganeso, 10 mg/L, la presencia de ciertos iones como: Mg (II), Zn (II), Ni(II) y sustancias orgánicas (ácido gálico y ácido tartárico) no generaban cambios significativos sobre la velocidad de reacción. Sin embargo, cuando la concentración inicial de manganeso era mayor se observaban ligeros descensos en la velocidad de reacción. Demostrando que el efecto auto-catalítico era más notorio a concentraciones mayores a 10 mg/L de Mn (Odell, Lee 2010).

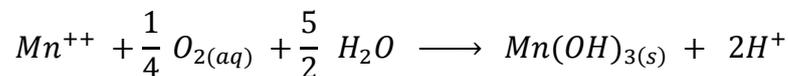
Tufekci y Celik (2010) también concluyeron que la adición de sales disueltas afectaba la saturación de oxígeno. Esta condición afecta la difusión de oxígeno en el agua, mostrando una disminución en los procesos de oxidación.

5.3. Simulación de la velocidad de reacción

En el presente estudio se desarrollará el modelo trabajado por Bethke, quien desarrolló los conceptos para llevar a cabo la simulación del proceso de oxidación auto-catalítico de manganeso con oxígeno, el cual se muestra en la figura 39. Esta simulación se realizó tomando como referencia el experimento realizado por Morgan en 1967, para el cual uso el software de modelamiento Geochemist's Workbench®.

Para el desarrollo de esta simulación se tuvo en cuenta las siguientes consideraciones:

- El producto principal del proceso de oxidación es una mezcla de compuestos de Mn^{III} y Mn^{IV} , pero que puede ser fácilmente representado por $Mn(OH)_3(s)$, como se muestra en la siguiente reacción:



- La velocidad de reacción está representada por la ecuación proporcionada por Brewer (Bethke, Craig 2008):

$$\frac{\partial[Mn^{II}]}{\partial t} = k'_{Mn} n_w m_{Mn^{II}} [O_{2(aq)}] [OH^-]^2 [Mn(OH)_3(s)]$$

Donde:

- n_w : es la masa de agua en el sistema, kg
- $m_{Mn^{II}}$: es la suma de las especies de manganeso, molal
- [] : representa la concentración molal de la especie

- El valor de k'_{Mn} se considera igual a $3 \times 10^{12} molal^{-4} s^{-1}$
- Puede considerarse despreciable la conversión del manganeso en otras especies.
- El inicio de la reacción es promovido por pequeñas cantidades de $Mn(OH)_3(s)$.
- La velocidad de reacción es constante a lo largo del proceso.
- La constante de reacción varía con el pH.

Para validar este modelo cinético, Becker realizó una correlación con los datos experimentales realizados por Morgan en 1967. Esta correlación se muestra en la siguiente gráfica. Los cuadrados representan los resultados del experimento de laboratorio realizado por Morgan (1967). La línea punteada muestra el resultado de una simulación de oxidación catalítica, asumiendo que el área superficial del catalizador permanece constante.

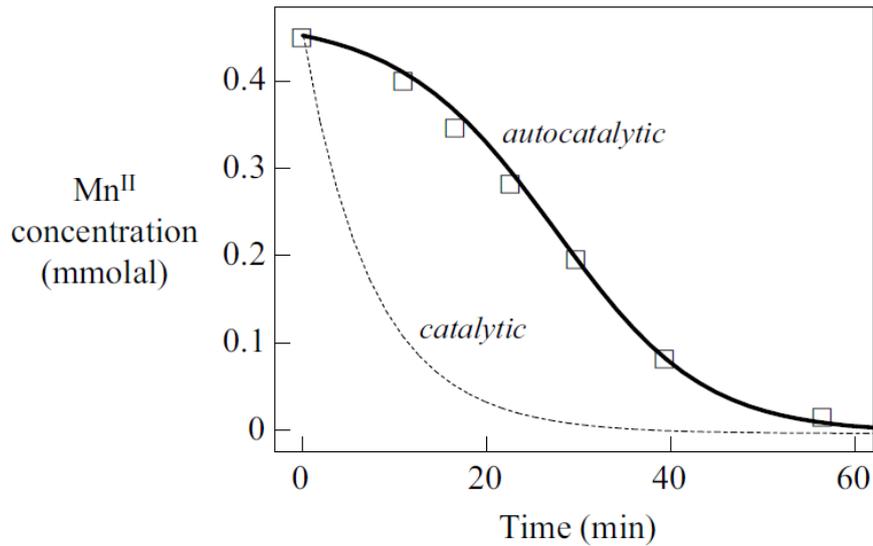


Figura 39. Variación en la concentración de Mn^{II} versus el tiempo de reacción, con una concentración de 25 mg/L de manganeso a pH 9.5 y 25 °C.

Fuente: Bethke, Craig (2008).

Puede verse en esta gráfica una buena correlación entre los datos experimentales llevados a cabo por Morgan y la simulación llevada a cabo con el modelo descrito. Igualmente puede verse que bajo estas condiciones de trabajo; pH de 9.5, 25 °C, y una concentración inicial de 6 mg de núcleos auto-catalíticos ($Mn(OH)_{3(s)}$), el manganeso puede ser removido casi en su totalidad en un periodo de reacción de una hora.

Además se realizó la correlación bajo tres condiciones adicionales: 0.6 mg de $Mn(OH)_{3(s)}$ y un pH de 9.0, 5 mg de $Mn(OH)_{3(s)}$ y un pH de 9.3 y 6 mg de $Mn(OH)_{3(s)}$ y un pH de 9.5, mostrado en la figura 36. Bajo estas condiciones también se puede observar una buena correlación de resultados. Por lo que el modelo descrito es funcional a diferentes condiciones de concentración inicial de $Mn(OH)_{3(s)}$ y pH.

Comprobada la funcionalidad del modelo, este será usado para desarrollar un análisis de sensibilidad ante la variación de diferentes factores.

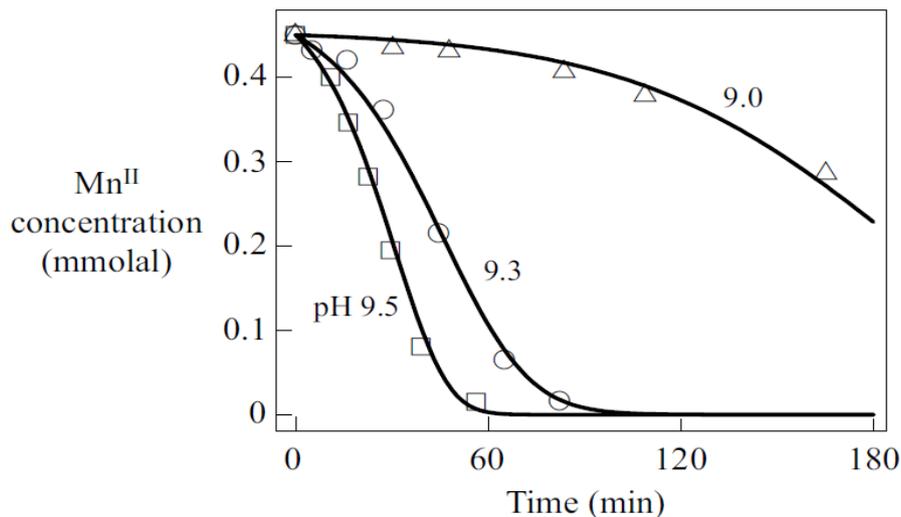


Figura 40. Concentración de MnII contra tiempo, simulación de la oxidación auto-catalítica de 25 mg/L de manganeso a pH 9.0, 9.3 y 9.5, a 25 °C., comparado a resultados de experimentos de laboratorio realizado por Morgan 1967 (representados por símbolos). La constante de velocidad considerada en la simulación es $10^{13} \text{ molal}^{-4} \text{ s}^{-1}$ y la masa inicial de catalizador es 0.6 mg (pH 9.0), 5 mg (pH 9.3) y 6 mg (pH 9.5).
Fuente: Bethke, Craig (2008).

5.4. Discusión de resultados

Teniendo en cuenta que el modelo cinético descrito por Becker demuestra tener una gran correlación con los datos experimentales realizados por Morgan y que las pruebas de validación bajo diferentes condiciones de pH y concentraciones de núcleos auto-catalíticos de manganeso han demostrado que es funcional, a continuación se evalúa el efecto de la variación en cada uno de los parámetros de operación y se determina la condición más favorable de manera tal que se asegure el cumplimiento del ECA ya tratado anteriormente. En el ANEXO D se ha dispuesto en texto el código de programación cargado al software Geochemist's Workbench®, además de los resultados arrojados para la presente simulación.

5.4.1. Influencia del nivel de pH

La velocidad de oxidación auto-catalítica manifiesta una variación significativa ante pequeñas variaciones de pH. Cuando el pH del sistema se mantiene menor a 9 el tiempo necesario para la remoción de manganeso a través de procesos oxidativos, hasta valores inferiores de los ECA, pueden tomar varias horas. Esto último debido a que el proceso de oxidación en valores ligeramente alcalinos es muy lento, por lo tanto también la formación de nuevos núcleos auto-catalíticos de manganeso, manteniendo una velocidad de reacción prácticamente constante a lo largo de todo el proceso de reacción.

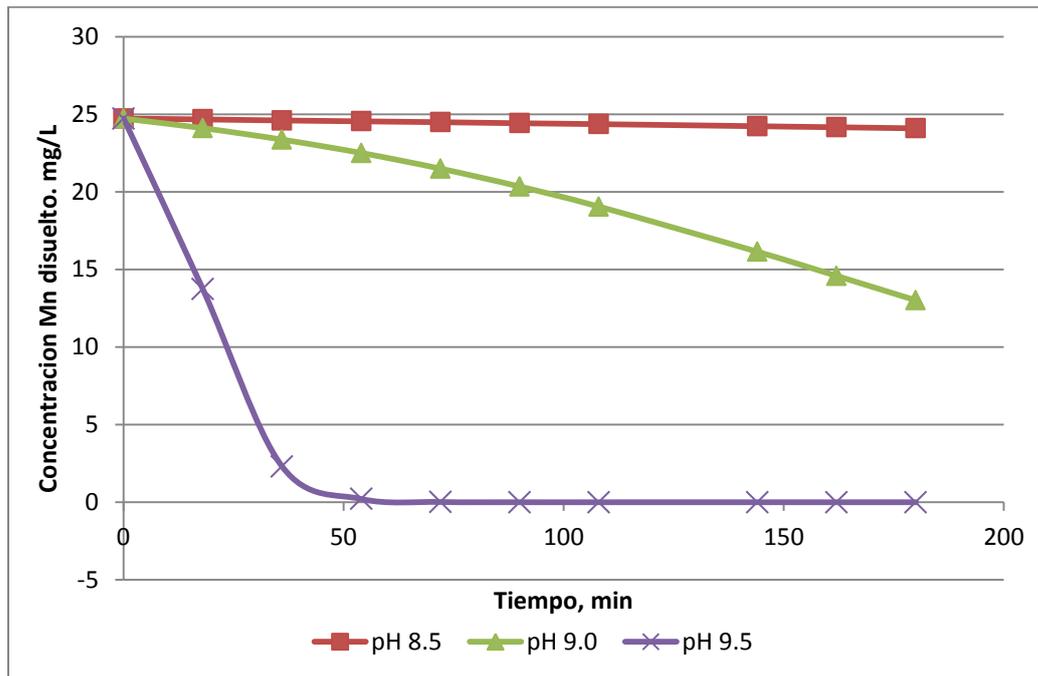


Figura 41. Variación en la concentración de Mn disuelto versus el tiempo de reacción, con una concentración de 25 mg/L de manganeso y 5 mg/L de núcleos auto-catalíticos de manganeso, a 25°C - Geochemist's Workbench®.

Fuente: Elaboración propia.

Sin embargo cuando el pH está próximo a 9.5 el proceso puede ser completado en menos de una hora, ver figura 41. Inicialmente el proceso rápidamente adquiere una alta velocidad de reacción, debido a la rápida formación de nuevos núcleos auto-catalíticos, los cuales a su vez aceleran el proceso de oxidación generando en el tiempo cada vez más cantidad de núcleos. Finalmente la velocidad se deprime rápidamente cuando ya no hay suficientes cantidades de Mn^{2+} para seguir oxidando.

5.4.2. Influencia de la concentración inicial de núcleos auto-catalíticos

Al evaluar la influencia que tiene la cantidad inicial de núcleos auto-catalíticos en la velocidad de reacción se puede observar una relación directa entre ambos, mientras más alta sea la concentración inicial más rápido se llevará a cabo el proceso oxidativo, el mecanismo es similar al descrito en el apartado anterior. Sin embargo es de resaltar que en procesos oxidativos de manganeso, con oxígeno a un pH por encima de 9.5, el mantener cantidades iniciales de núcleos de manganeso que representen el 4 %, 12 %, 20 % o el 40 % de la cantidad de manganeso a remover resultan en tiempos de remoción inferiores a una hora, todos ellos por debajo del tiempo de contacto de diseño del sistema de tratamiento instalado, ya indicado en secciones previas, por lo que resulta innecesario tener un flujo de retorno mayor al 10 % de la cantidad de manganeso a remover. Manteniéndolo entre un 5 % - 10 % se estará controlando los costos de operación derivados de este retorno: energía de bombeo, consideración de capacidades en el diseño de tanques, etc.

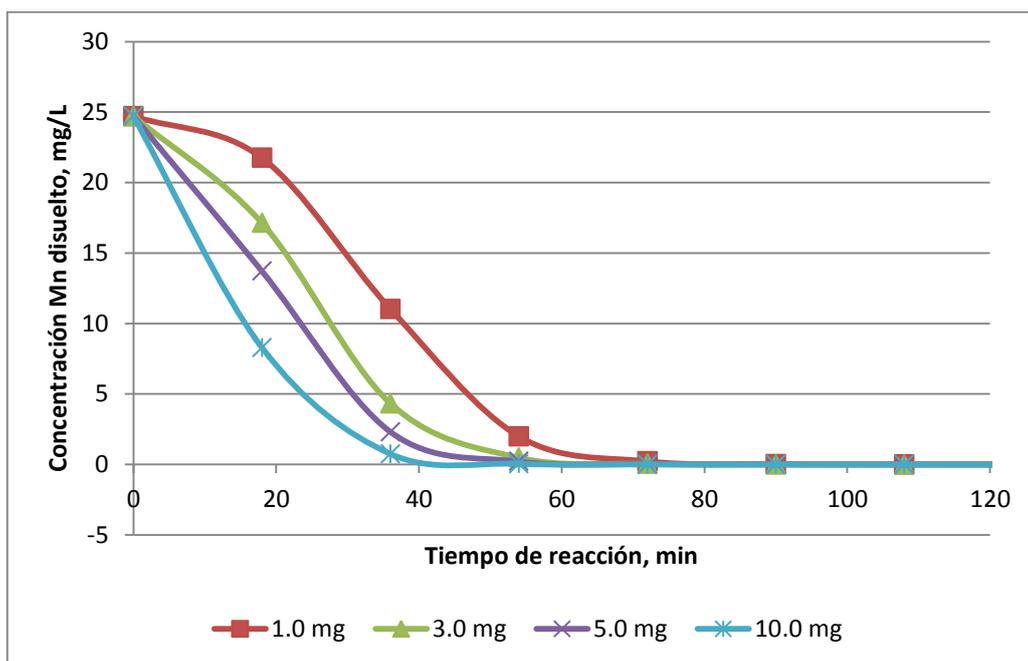


Figura 42. Variación en la concentración de Mn disuelto versus el tiempo de reacción, a diferentes concentraciones de núcleos auto-catalíticos de manganeso. 25 mg/L de manganeso a pH 9.5 y 25°C - Geochemist's Workbench®.

Fuente: Elaboración propia.

5.4.3. Influencia iones mayoritarios SO_4^{2-} – CO_3^{2-}

Se ha elaborado una tabla resumen donde se ha registrado los Tiempos de reacción necesarios para remover diferentes concentraciones de Mn^{+2} hasta cumplir con el LMP, bajo diferentes condiciones de pH y concentraciones iniciales de núcleos auto-catalíticos.

En esta tabla se puede resaltar un comportamiento adicional, mientras menor sea la concentración inicial de Mn^{+2} a remover, menor será la velocidad de remoción, esto debido a la poca cantidad de núcleos de manganeso que pueden formarse en el transcurso de la reacción, teniendo un comportamiento similar a lo ya tratado.

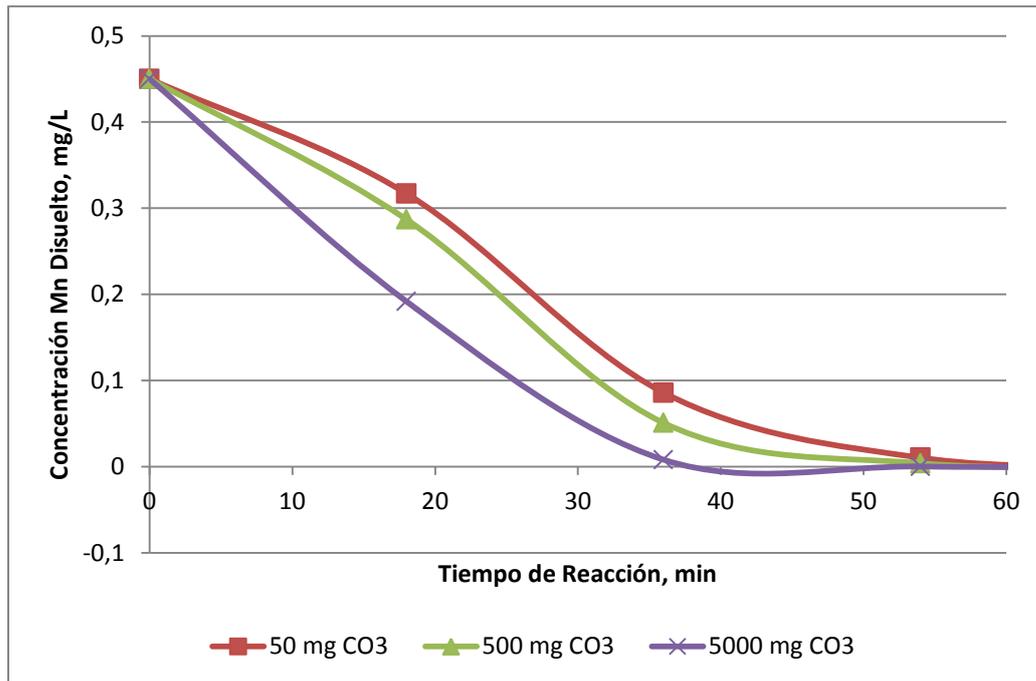


Figura 43. Variación en la concentración de Mn disuelto versus el tiempo de reacción, a diferentes concentraciones de CO_3^{2-} . 25 mg/L de manganeso a pH 9.5 y 25 °C - Geochemist's Workbench ®. Fuente: Elaboración propia.

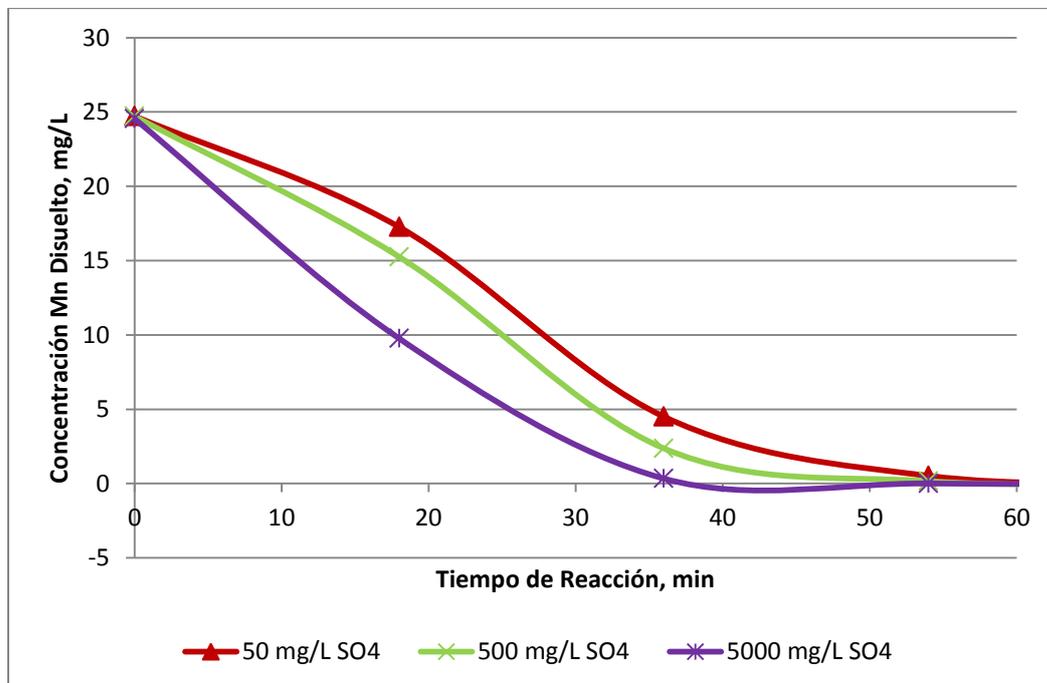


Figura 44. Variación en la concentración de Mn disuelto versus el tiempo de reacción, a diferentes concentraciones de SO_4^{2-} . 25 mg/L de manganeso a pH 9.5 y 25 °C. Geochemist's Workbench ®. Fuente: Elaboración propia.

Tabla 31. Tiempos de reacción para remover diferentes concentraciones de Mn^{2+} hasta niveles por debajo de 0.20 mg/L, bajo diferentes condiciones de pH y concentraciones iniciales de núcleos auto-catalíticos - Geochemist's Workbench®.

	Concentración inicial de Mn^{2+}			Concentración Inicial de Mn^{2+}			Concentración inicial de Mn^{2+}		
	10 mg/L			25 mg/L			50 mg/L		
pH	1 mg/L	5 mg/L	10 mg/L	1 mg/L	5 mg/L	10 mg/L	1 mg/L	5 mg/L	10 mg/L
9.0	1420 min	960 min	700 min	750 min	575 min	483 min	456 min	374 min	330 min
9.2	582 min	380 min	270 min	305 min	230 min	192 min	180 min	149 min	131 min
9.4	232 min	150 min	114 min	117 min	92 min	77 min	74 min	59 min	52 min
9.6	95 min	59 min	45 min	47 min	36 min	30 min	29 min	24 min	21 min
9.8	27 min	23 min	17 min	19 min	14 min	11 min	11 min	9 min	8 min
10.0	16 min	9 min	6 min	7 min	5 min	4 min	4 min	4 min	3 min

Fuente: Elaboración propia.

5.4.4. Consideraciones adicionales del proceso instalado

Según Levenspiel (1987) dentro de los criterios que determinan el tipo de reactor más adecuado para un sistema predominantemente auto-catalítico, se tiene que:

1. Para conversiones bajas el reactor de mezcla completa resulta más adecuado que el reactor de flujo en pistón.
2. Para conversiones suficientemente altas el reactor de flujo en pistón es el más adecuado.

Considerando lo anterior, además que mientras el sistema evaluado no tenga un flujo de recirculación de lodo, el tratamiento operaría bajo un sistema del tipo LSD (Low Density Sludge) el arreglo de los reactores implementados corresponde a un sistema de reactores de tipo mezcla completa, de reactores múltiples dispuestos en serie. Bajo estas condiciones de diseño el tratamiento alcanzaría predominantemente bajas conversiones.

La velocidad de conversión está regida por el primer término de la ecuación mostrada en la sección 5.1, que en estas condiciones inicialmente depende únicamente de la concentración del manganeso disuelto. La velocidad de reacción es baja, sin embargo conforme se van generando los núcleos de manganeso la velocidad aumenta ligeramente producto del efecto catalizador de este, este incremento en la velocidad está representado por el segundo término de la ecuación.

Sin embargo si el tratamiento tiene un flujo de recirculación de lodo, el tratamiento operaría bajo un sistema del tipo HDS (High Density Sludge), el arreglo de los reactores implementados corresponde a un sistema de reactores de tipo flujo en mezcla completa, de reactores múltiples dispuestos en serie. Bajo estas condiciones de diseño el tratamiento alcanzaría mejores conversiones debido al mayor número de núcleos de manganeso que aportaría un efecto catalizador en el sistema.

Por otro lado al comparar el comportamiento del proceso auto-catalítico de uno catalítico, podemos ver que el catalítico alcanza con mayor rapidez la remoción deseada, sin embargo, dado que el tiempo de retención del sistema instalado es ampliamente superior al necesario, es claro entender que no existe relevancia en cambiar a este sistema de remoción. Además la velocidad inicial de proceso auto-catalítico va en aumento a medida que se van produciendo nuevos núcleos de producto catalizador. De lo anterior si comparamos el proceso LDS sobre el HDS, se puede inferir que el flujo recirculado de lodo en el sistema HDS, con presencia de núcleos de manganeso, proporciona constantemente núcleos de elementos catalíticos que aceleran el proceso de remoción de manganeso, en comparación con el sistema LDS donde no existe este aporte por lo tanto resulta en una remoción más lenta y menos eficiente.

Conclusiones

- Las diferentes estructuras que conforman el proyecto se componen principalmente de silicatos inertes con presencia de pirita, caracterizándose todas ellas con potencial generador de ácidos, este último promueve la formación de lixiviados moderadamente ácidos con altas concentraciones de diversos metales, entre ellos el manganeso.
- En la pila de lixiviación se ha registrado valores de pH y ABA contrarios a los registrados en las demás estructuras, debiéndose esto a los reactivos alcalinos usados para controlar altos valores de pH durante los procesos de lixiviación con cianuro.
- La cinética del proceso oxidativo del manganeso es favorecida por la cantidad inicial de núcleos auto-catalíticos de manganeso y el pH del sistema. Mientras mayor la cantidad de núcleos auto-catalíticos menor será el tiempo necesario para la remoción del manganeso. También, a valores de pH por encima de 9.0 se favorece en mayor grado la velocidad de la reacción. Los iones predominantes CO_3^{2-} y SO_4^{2-} también favorecen la velocidad de reacción del sistema,
- El sistema instalado es predominante hacia bajas conversiones, sin embargo los efectos mostrados por los núcleos auto-catalíticos y las variaciones de pH revierten esta deficiencia lográndose altas conversiones.
- En tratamientos con hidróxidos y ausencia de procesos redox la especie disuelta de manganeso que predomina en el rango de pH de operación de 9 hasta 10.5 es el $\text{Mn}_2(\text{OH})_3^+$, por lo que es necesario el uso de grandes cantidades de iones hidróxido para precipitar el manganeso en la especie $\text{Mn}(\text{OH})_2$.
- En tratamientos con hidróxidos y desarrollo de procesos redox, manteniendo un pH de 9.5, si el potencial redox se mantiene por debajo de 0.28 V, el producto predominante es la Hausmanite Mn_3O_4 , cuando el potencial se encuentra entre 0.28 y 0.42 V el producto predominante es la Bixbyite Mn_2O_3 , y cuando el potencial redox es mayor a 0.42 V el producto principal es la Pyrolusite MnO_2 .
- Bajo las condiciones de diseño (tiempo de retención de 90 min) es necesario asegurar un pH mínimo de 9.5, mantener el potencial redox por encima de 0.16 V y una recirculación de núcleos auto-catalíticos del 10 % de la alimentación para asegurar el cumplimiento de los límites establecidos.

- El pH de operación recomendado excede el límite máximo permitido, establecido mediante D.S. 010-2010-MINAM, para el parámetro pH en la descarga del sistema de tratamiento, por lo que es necesario instalar un sistema regulador de pH para cumplir con este LMP.

Recomendaciones

- Se recomienda evaluar la eficacia del recubrimiento de las diferentes estructuras (tajos, depósitos de desmontes y la ex-pila de lixiviación), estableciendo medidas de control sobre las zonas expuestas, de forma tal que se minimice la cantidad de áreas expuestas, por lo tanto, la generación de aguas ácidas.
- Se recomienda instalar un sistema de aireación forzada que permita mantener un potencial redox mínimo de 0.16 V. Se debe implementar equipos de monitoreo de potenciales redox, información importante para proyectar las especies principales que intervienen en el proceso. Además se debe mantener recirculación de lodos mínima del 10 % de la alimentación para asegurar la remoción del manganeso hasta límites permitidos.
- Mantener un pH de operación mínimo de 9.5, este valor excede el límite máximo permitido, establecido mediante D.S. 010-2010-ANA, para el parámetro pH en la descarga del sistema de tratamiento, por lo que es necesario instalar un sistema regulador de pH para cumplir con este LMP.
- Se recomienda evitar la disposición de lodos en pozas sin impermeabilizar habilitadas sobre la pila de lixiviación, dado que estos materiales ácidos reaccionan con los metales presentes re-disolviéndolos nuevamente.

Bibliografía

- Amec. Sipán mine water treatment pre-feasibility study. Setiembre 2009.
- Anderson, Greg. Thermodynamics in Geochemistry, The equilibrium Model. Primera Edición. Oxford University Press. Estados Unidos. pp 244-266 (1993).
- Arthur [et al.]. Methods for Passive Removal of manganese from acid mine drainage. Penn State University. pp 1-12 (2003).
- Atkins, Peter .Química Física. Segunda Edición. Ediciones Omega SA. España. pp 217-245(1999).
- Aulton, Michael. Farmacia: la ciencia del diseño de las formas farmacéuticas. Segunda Edición. Elsevier España SA. España. pp 20-35 (2004).
- Bethke, Craig. Geochemical and Biochemical Reaction Modeling. Segunda Edición. Cambridge University Press. Estados Unidos. pp 1-508 (2008).
- Bin Samad, Zaiton. Study on Iron and Manganese removal in river water for textiles industry usage. Universiti Teknologi Malaysia. 2005. <http://eprints.utm.my/4521/>.
- Binnie, Chris ; Kimber, Martin. Basic Water Treatment. Quinta Edición. ICE Publishing. Londres. pp 188-191 (2013).
- Brezonik, Patrick ; Arnold, William. Water Chemistry. Primera Edición. Oxford University Press. Estados Unidos. pp 559-578 (2011)
- Bricker, Owen. Some stability relations in the system Mn-O₂-H₂O at 25° and one atmosphere total pressure. Harvard University. pp 1297-1351 (1965).
- Buamah, Richard. Adsorptive Removal of Manganese, Arsenic and Iron from Groundwater. Academic Board of Wageningen University. 2009. <http://repository.tudelft.nl/assets/>.
- Burbano, L. y Sanchez, L. Remoción de Hierro y Manganese por oxidación-filtración para agua potable. Universidad del Valle. Colombia.

- Castellan, Gilbert. Physical Chemistry. Tercera Edición. Addison-Wesley Publishing Company. pp 221-277 (1983).
- Chi-Chuan, Kan. et al, . The preliminary study of iron and manganese removal from groundwater by NaOCl oxidation and MF filtration. Chia Nan University of Pharmacy and Science. Taiwan. 2011.
- Coelho, Jessica. Optimizing Sequestration of Manganese (II) with Sodium Triphosphate. Worcester Polytechnic Institute. pp 8-13 (2008)
- Cotton, Albert ; Wilkinson, Geoffrey. Advanced Inorganic Chemistry. Segunda Edición. John Wiley & Sons. Estados Unidos. pp 845 (1972).
- Dahlan, Irvan. Manganese (Mn²⁺) Removal From Aqueous Solutions Using Sorbent Prepared From Waste-Derived Siliceous Materials. Universiti Sains Malaysia. Malasia. 2011.
- Díaz, Sanchez. Analisis y simulación de un reactor de gasificación usando dinámica de fluidos computacional. Instituto Politecnico Nacional. Mexico. pp 31-48 (2013).
- Dick, J. Química Analítica. Primera Edición. McGraw-Hill INC. Estados Unidos. pp 88-107 (1979).
- Environmental Law Alliance Worldwide. Guía para evaluar EIAs de proyectos Mineros. Primera Edición. pp120 (2010).
- Gary, Christian. Química Analítica. Sexta Edición. McGraw-Hill INC. Mexico. pp 189-214 (2009).
- Golder Associates Peru S.A. Manejo de aguas para el cierre de la mina Sipan. Junio 2005.
- Gonzáles, Raúl. Apuntes de Simulación y Optimización. Facultad de ciencias químicas. Universidad Autonoma de San Luis de Potosí. pp 1-80 (2009).
- Grassian, Vicki. Environmental Catalysis. Primera Edición. CRC Press LLC. Estados Unidos. pp 61-77 (2005).
- Harris, Daniel. Análisis Químico Cuantitativo. Primera Edición. Grupo Editorial Iberoamerica. Estados Unidos. pp 67-130(1996).
- Harvey, David. Chemistry Modern Analytical Chemistry. Primera Edición. McGraw-Hill INC. Estados Unidos. pp 135-170 (2000).
- HDR Engineering Inc. Handbook of public Water Systems. Segunda Edición. John Wiley & Sons. Estados Unidos. pp 440-475 (2001).
- Hem, Jhon. Chemical Equilibria and rates of manganese oxidation. Geological Survey Water-Supply. pp A1- A64 (1963).

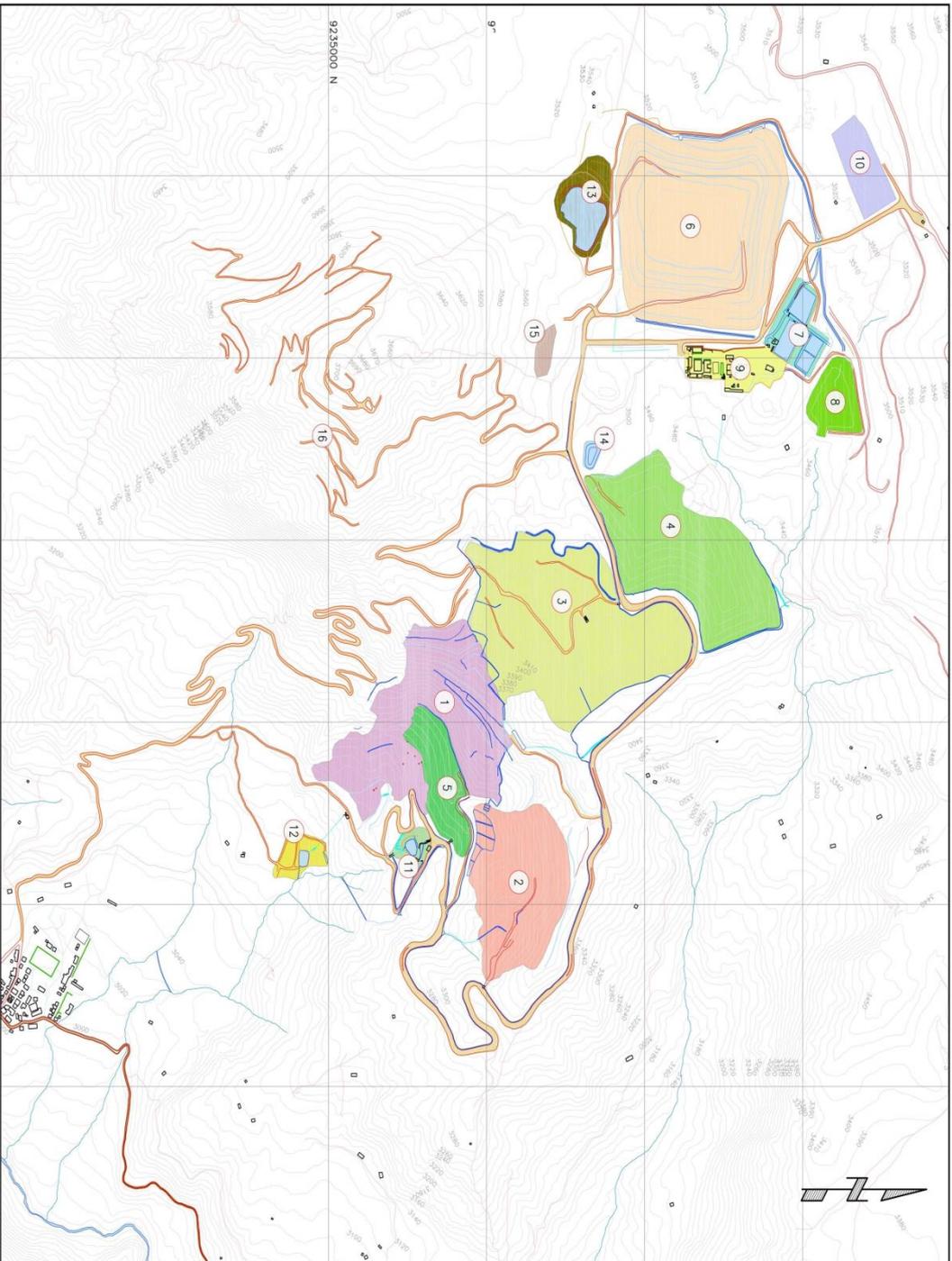
- Hem, John. Study and interpretation of Chemical Characteristics of natural Water. Tercera Edición. Geological Survey Water-Supply . pp 88 (1985).
- Hendrix, James ; Nelson, Jhon. Cyanide/Thiocyanate Reactions in Tailings. Conference of cyanide and the environment. pp 143-159 (1984).
- Hernandez A. , Juan J.. Modelado de la formación y emisión de contaminantes en sistemas de combustión [TESIS]. Universidad de Castilla-la Mancha. España (2001)
- Kemmitt, R. The Chemistry of Manganese. Primera Edición. Pergamon Press. Gran Bretaña. pp 771-978 (1975).
- Klon Krippen. Estudio de impacto ambiental Proyecto Aurífero Sipán. (1997).
- Klon Krippen. Caracterización geoquímica Plan de Cierre de Mina Sipan.Cajamarca. Setiembre (2009).
- Klon Krippen. Informe final de Cierre de mina Sipan diciembre (2009).
- Laitinen, Herbert ; Harris,Walter. Análisis Químico. Segunda edición. Editorial Reverte S.A. España, pp 5-25. (1982).
- Lasaga, Antonio. Kinetics Theory in the Earth Sciences. Primera Edición. Princeton Legacy Library. New Jersey-EEUU. pp 1-55 (1981).
- Letterman, Raymond. Water Quality and Treatment a handbook of community water supplies. Tercera edición. McGraw-Hill INC. Estados Unidos. pp 12.00-12.46 (1999).
- Levenspiel, Octave. Ingeniería de las reacciones Químicas. Segunda Edición. Ediciones Reverte SA. España. pp 9-170 (1987).
- Mansoor, Ahmad. Iron and Manganese removal from groundwater. University of Oslo. pp 1-13(2012).
- Means, Brent ; Rose, Arthur. Rate of Manganese Removal in Limestone Bed Systems. National Meeting of the American Society of Mining and Reclamation. pp 702-716 (2005).
- Ministerio de Energía y Minas. Guía Ambiental para el Manejo de Drenaje Acido de Minas. (1997).
- Montoya, Juliana. Modelamiento del proceso de eliminación de manganeso soluble del agua, a través de lechos filtrantes recubiertos naturalmente con óxidos[TESIS]. Universidad Nacional de Colombia. pp 12-20 (2009)
- Morgan, James. Manganese speciation and redox kinetics in natural waters. California Institute of Technology Pasadena. pp 475-478 (2000).

- Müller, Werner. Molecular Biomineralization, Aquatic Organisms Forming Extraordinary Materials. Primera edición. Springer. Estados Unidos. pp 45-68 (2011).
- Odell, Lee. Treatment Technologies for Groundwater. Primera Edición. American Water Works Association. Estados Unidos. pp 115-131(2010).
- Paz-García, Juan [et al.]. Computing multi-species chemical equilibrium with an algorithm base on the reaction extents. Universidad de Malaga. España. pp 2 (2013).
- Peña, Gimeno. Principios Básicos de la modelización Geoquímica Directa e Inversa. Estudios Geológicos. pp 359-367 (1994).
- Price, W.A. Draft Guidelines and Recommended Methods for the Prediction of Metal Leaching and Acid Rock Drainage at Minesites in British Columbia. British Columbia Energy and Minerals Division. pp 1-158 (1997).
- Ramstedt, Madeleine. Chemical Processes at the water-Manganite (γ -MnOOH) interface [TESIS]. University of Sheffield. England. Pp1-15 (2004).
- Reynoso, Juan. Hidrogeoquímica. CENAMENT. Cuba. . pp 149 (2005).
- Richard, Simon. Mn(II) Oxidation in the presence of Metal Oxides. California Institute of Technology Pasadena. pp 1-8 (1985).
- Rodriguez, Abraham. et al. Optimun Scheme for combined for combined removal of Iron, Manganese and organic matter from potable water. U.S Department of the interior Washington. EEUU. 1995.
- Roine, Antti. HSC Chemistry® 6.0 User's Guide. Volumen 1/2. (2006)
- Rose, Arthur. [et al.]. Methods for passive removal of Manganese from acid mine drainage. Penn State University. EEUU.
- Sato, Yoshio. [et al.]. The oxidation rate constant and the residence time of manganese in seawater pumped from underground. Societe franco-japonaise d'oceanographie. Tokyo. pp 241-247 (1984).
- Scot, Martin. Precipitation and Dissolution of Iron and Manganese Oxides. Harvard University. pp 1-19 (2003).
- Sincero, Arcadio ; Sincero, Gregoria. Physical-Chemical Treatment of Water and Wastewater. CRC Press LLC. Estados Unidos. Capítulo 13(2003).
- Smith, J. et al. Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química. Quinta Edición. McGraw-Hill INC. Mexico. pp 639-680 (1997).
- Sommerfeld, Elmer. Iron and Manganese Removal Handbook. Primera Edición. American Water Works Association. Estados Unidos. pp 1-138 (1999).

- Stone, Alan. The reduction and Dissolution of Manganese(III) and (IV) oxides by organics. California Institute of Technology Pasadena. pp 35-60 (1983).
- Thenard, L. Tratado completo de química teórica y práctica. Volumen 1. pp 306.
- Tufekci, Nese ; Celik, Suna. The effects of some inorganic and organic Species on oxidation whit atmospheric oxygen of Manganese in Natural water. Istanbul University. pp 201-207 (2010).
- Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Manganese compounds
- Universidad de Cadiz. Seminario "Procesos redox, diagramas de predominancia Latimer, Frost y Pourbaix".
- Vogel, Arthur. Química Analítica Cuantitativa. Vol. 1. Editorial Kapelusz. Argentina. pp 1-30(1960).
- Valsangkar, Heater. Ozone Treatment of iron and manganese in domestic Groundwater Supplies. University of new Brunswick. pp 17-35 (1988).
- Walsh Perú S.A. Plan de Cierre de la Unidad Minera Sipán. Cajamarca. pp 260 (2007).
- Weakley, David. The removal of Manganese in drinking Water. University of Pittsburgh. pp 16-34 (2007).
- Wira, Daniela; Wira, Jerzy. Iron and Manganese removal using Oxygenation and Filtration method on an example of Arkonka Underground water intake. Technical University of Szczecin. Polonia. 2006.
- Zhu, Cheng; Anderson, Greg . Environmental Applications of Geochemical Modeling. Primera Edición. Cambridge University Press. Estados Unidos. pp 18-134 (2002).

ANEXO A

Plano de componentes



- LEYENDA**
- 1 TAJO MINAS
 - 2 TAJO OJOS
 - 3 BOTADERO 1
 - 4 BOTADERO 2
 - 5 BOTADERO 3
 - 6 PILA DE LIXIVIADOS
 - 7 POZAS DE PROCESOS
 - 8 POZA DE EXCESOS
 - 9 CAMPAMENTO
 - 10 EX-CAMPAMENTO CONTRATISTAS
 - 11 SIST. TRATAMIENTO ACTIVO (PARTE ALTA)
 - 12 SIST. TRATAMIENTO ACTIVO (PARTE BAJA)
 - 13 POZA DE LODO
 - 14 POZA DE AGUA FRESCA
 - 15 CANTERA DE ARCILLA
 - 16 VIAS DE ACCESO
- QUEBRADAS
 - VIAS DE ACCESO
 - SENDEROS
 - RIOS
 - CURVAS DE NIVEL



Proyecto: TESIS	Minera Sipán
	Titulo: PLANO DE COMPONENTES
Autor: Jose A. Ruiz Vargas	Plano N° 1

$$\frac{2 \gamma_H^2 [H_{opt}^+]^3}{\gamma_{Mn} K_w^2} + \frac{\gamma_H [H_{opt}^+]^2}{\gamma_{Mn(OH)c} K_{MnOHc} K_w} = \frac{K_w}{\gamma_{Mn(OH)_3c} K_{Mn(OH)_3c} \gamma_H}$$

Cálculo de los grupos												
Primer grupo - δ_1	3.17E+34											
Segundo Grupo- δ_2	3.50E+23	3.32E+23	3.17E+23	3.01E+23	2.92E+23	2.76E+23	2.64E+23	2.46E+23	2.33E+23	2.23E+23	2.07E+23	1.91E+23
Tercer Grupo - δ_3	7.17E-07	7.57E-07	7.93E-07	8.35E-07	8.59E-07	9.09E-07	9.51E-07	1.02E-06	1.08E-06	1.13E-06	1.21E-06	1.31E-06

$$\delta_1 [H_{opt}^+]^3 + \delta_2 [H_{opt}^+]^2 = \delta_3$$

Cálculo del pH opt mediante aproximaciones sucesivas												
pH Opt	11.80	11.79	11.78	11.77	11.77	11.76	11.75	11.74	11.73	11.73	11.71	11.70
sp (eq Mn/L)	3.23E-07	3.25E-07	3.26E-07	3.27E-07	3.28E-07	3.29E-07	3.30E-07	3.32E-07	3.34E-07	3.35E-07	3.37E-07	3.40E-07
sp (mg Mn/L)	0.0178	0.0178	0.0179	0.0180	0.0180	0.0181	0.0181	0.0182	0.0183	0.0184	0.0185	0.0187

Tabla C1. Cálculos realizados para el desarrollo del modelo de arreglo de constantes de equilibrio (continuación)

ANEXO C

Simulación termodinámica

A continuación se presenta las líneas de comando desarrollado para la simulación termodinámica presentado en la discusión de resultados del Capítulo 4. Debido a la extensión del reporte, se adjuntará únicamente el desarrollado para el análisis de influencia de variación de pH y Eh.

1. Código de simulación de análisis de influencia de variación de pH

```
# React script, saved Fri Jan 23 2015 by jose
data = "... \files\gwb\gtdata\thermo.dat" verify
temperature = 25
swap e- for O2(aq)
1 free kg H2O
16 mg/kg Mn++
.1 Eh
.01 mg/kg Cl-
16 mg/kg Ca++
5 pH
balance off
slide pH to 13

suppress Mn(NH3)2++ Mn(NH3)3++ Mn(NO3)2 Mn(OH)2
suppress Mn(OH)3- Mn(OH)4-- MnF+ MnH2PO4+
suppress MnHPO4 MnNH3++ MnNO3+ MnO4-
suppress MnO4-- MnPO4- MnSeO4 Mn2(OH)3+
suppress Mn2OH+++ MnHCO3+ MnOH+
printout species = long minerals = long basis = long reactions = long
```

Resultados de simulación

Step # 0 Xi = 0.0000
 Temperature = 25.0 C Pressure = 1.013 bars
 pH = 5.000 log fO2 = -56.341
 Eh = 0.1000 volts pe = 1.6905
 Ionic strength = 0.001386
 Activity of water = 1.000000
 Solvent mass = 1.000000 kg
 Solution mass = 1.000032 kg
 Solution density = 1.013 g/cm3
 Chlorinity = 0.000000 molal
 Dissolved solids = 32 mg/kg sol'n
 Rock mass = 0.000000 kg

Reactants	moles remaining	moles reacted	grams reacted	cm3 reacted
-----------	-----------------	---------------	---------------	-------------

H+ -- sliding pH buffer --

No minerals in system.

Aqueous species	molality	mg/kg sol'n	act. coef.	log act.
Ca++	0.0003992	16.00	0.8500	-3.4694
Mn++	0.0002912	16.00	0.8500	-3.6063
H+	1.040e-005	0.01048	0.9616	-5.0000
Cl-	2.815e-007	0.009981	0.9589	-6.5687
OH-	1.075e-009	1.828e-005	0.9591	-8.9868
CaCl+	4.785e-010	3.614e-005	0.9594	-9.3381
MnCl+	4.417e-011	3.992e-006	0.9594	-10.3729
CaOH+	7.243e-012	4.135e-007	0.9594	-11.1581
MnCl2	3.230e-017	4.064e-012	1.0000	-16.4908
H2(aq)	3.213e-017	6.477e-014	1.0004	-16.4929
HCl	2.144e-018	7.819e-014	1.0000	-17.6687
MnCl3-	2.457e-024	3.963e-019	0.9594	-23.6276
O2(aq)	5.753e-060	1.841e-055	1.0004	-59.2399
ClO4-	1.815e-141	1.805e-136	0.9591	-140.7593

Mineral saturation states

	log Q/K		log Q/K
Mn(OH)2(am)	-8.9052	Bixbyite	-24.0265
Manganosite	-11.5322	CaCl2^2H2O	-24.7030
Manganite	-12.3306	CaCl2^H2O	-24.8378
Ca(OH)2(c)	-16.0468	Scacchite	-25.5175
Portlandite	-16.0468	Lime	-26.1634
Mn(OH)3(c)	-18.8439	Hydrophilite	-28.4255
MnCl2^4H2O	-19.4587	Hausmannite	-28.7566

Antarcticite	-20.7196	Ca ₂ Cl ₂ (OH) ₂ ·H ₂ O	-36.4145
MnCl ₂ ·2H ₂ O	-20.7253	Ca ₄ Cl ₂ (OH) ₆ ·13H ₂ O	-65.4215
CaCl ₂ ·4H ₂ O	-21.4988	Todorokite	-114.4066
Pyrolusite	-21.7886	Birnessite	-138.2491
MnCl ₂ ·H ₂ O	-22.2748		

Basis components total moles moles in fluid moles sorbed

Ca ⁺⁺	0.000399202	0.000399202	
Cl ⁻	2.82064e-007	2.82064e-007	
H ⁺	1.03987e-005	1.03987e-005	
H ₂ (aq)	3.29597e-017	3.29597e-017	
H ₂ O	55.5087	55.5087	
Mn ⁺⁺	0.000291237	0.000291237	

Step # 10 Xi = 0.1000
 Temperature = 25.0 C Pressure = 1.013 bars
 pH = 5.800 log fO₂ = -56.363
 Eh = 0.0523 volts pe = 0.8849
 Ionic strength = 0.001382
 Activity of water = 1.000000
 Solvent mass = 1.000000 kg
 Solution mass = 1.000032 kg
 Solution density = 1.013 g/cm³
 Chlorinity = 0.000000 molal
 Dissolved solids = 32 mg/kg sol'n
 Rock mass = 0.000000 kg

Reactants	moles remaining	moles reacted	grams reacted	cm ³ reacted
-----------	-----------------	---------------	---------------	-------------------------

H⁺ -- sliding pH buffer --

No minerals in system.

Aqueous species molality mg/kg sol'n act. coef. log act.

Ca ⁺⁺	0.0003992	16.00	0.8502	-3.4693
Mn ⁺⁺	0.0002912	16.00	0.8502	-3.6062
H ⁺	1.648e-006	0.001661	0.9616	-5.8000
Cl ⁻	2.815e-007	0.009981	0.9590	-6.5687
OH ⁻	6.781e-009	0.0001153	0.9592	-8.1868
CaCl ⁺	4.787e-010	3.615e-005	0.9594	-9.3380
CaOH ⁺	4.571e-011	2.609e-006	0.9594	-10.3580
MnCl ⁺	4.418e-011	3.993e-006	0.9594	-10.3728
H ₂ (aq)	3.296e-017	6.644e-014	1.0004	-16.4819
MnCl ₂	3.231e-017	4.066e-012	1.0000	-16.4907
HCl	3.399e-019	1.239e-014	1.0000	-18.4687
MnCl ₃ ⁻	2.458e-024	3.964e-019	0.9594	-23.6274
O ₂ (aq)	5.467e-060	1.749e-055	1.0004	-59.2621

ClO4- 1.639e-141 1.630e-136 0.9592 -140.8035

Mineral saturation states

	log Q/K		log Q/K
Mn(OH)2(am)	-7.3051	MnCl2^H2O	-22.2747
Manganosite	-9.9321	Hausmannite	-23.9673
Manganite	-10.7360	Lime	-24.5633
Ca(OH)2(c)	-14.4467	CaCl2^2H2O	-24.7028
Portlandite	-14.4467	CaCl2^H2O	-24.8376
Mn(OH)3(c)	-17.2493	Scacchite	-25.5174
MnCl2^4H2O	-19.4586	Hydrophilite	-28.4253
Pyrolusite	-20.1995	Ca2Cl2(OH)2^H2O	-34.8142
Antarcticite	-20.7194	Ca4Cl2(OH)6^13H2	-60.6210
MnCl2^2H2O	-20.7252	Todorokite	-103.2613
Bixbyite	-20.8374	Birnessite	-125.5147
CaCl2^4H2O	-21.4986		

Basis components total moles moles in fluid moles sorbed

Ca++	0.000399202	0.000399202	
Cl-	2.82064e-007	2.82064e-007	
H+	1.64133e-006	1.64133e-006	
H2(aq)	3.29597e-017	3.29597e-017	
H2O	55.5087	55.5087	
Mn++	0.000291237	0.000291237	

Step # 20 Xi = 0.2000
 Temperature = 25.0 C Pressure = 1.013 bars
 pH = 6.600 log fO2 = -56.363
 Eh = 0.0050 volts pe = 0.0849
 Ionic strength = 0.001381
 Activity of water = 1.000000
 Solvent mass = 1.000000 kg
 Solution mass = 1.000032 kg
 Solution density = 1.013 g/cm3
 Chlorinity = 0.000000 molal
 Dissolved solids = 32 mg/kg sol'n
 Rock mass = 0.000000 kg

Reactants	moles remaining	moles reacted	grams reacted	cm3 reacted
-----------	-----------------	---------------	---------------	-------------

H+ -- sliding pH buffer --

No minerals in system.

Aqueous species	molality	mg/kg sol'n	act. coef.	log act.
-----------------	----------	-------------	------------	----------

Ca++	0.0003992	16.00	0.8502	-3.4693
------	-----------	-------	--------	---------

Mn ⁺⁺	0.0002912	16.00	0.8502	-3.6062
Cl ⁻	2.815e-007	0.009981	0.9590	-6.5687
H ⁺	2.612e-007	0.0002633	0.9616	-6.6000
OH ⁻	4.279e-008	0.0007276	0.9592	-7.3868
CaCl ⁺	4.787e-010	3.615e-005	0.9594	-9.3379
CaOH ⁺	2.884e-010	1.646e-005	0.9594	-9.5580
MnCl ⁺	4.418e-011	3.993e-006	0.9594	-10.3728
H ₂ (aq)	3.296e-017	6.644e-014	1.0004	-16.4819
MnCl ₂	3.231e-017	4.066e-012	1.0000	-16.4906
HCl	5.387e-020	1.964e-015	1.0000	-19.2687
MnCl ₃ ⁻	2.458e-024	3.965e-019	0.9594	-23.6274
O ₂ (aq)	5.467e-060	1.749e-055	1.0004	-59.2621
ClO ₄ ⁻	1.639e-141	1.630e-136	0.9592	-140.8035

Mineral saturation states

	log Q/K		log Q/K
Mn(OH) ₂ (am)	-5.7051	CaCl ₂ ⁴ H ₂ O	-21.4986
Manganosite	-8.3321	MnCl ₂ ¹ H ₂ O	-22.2746
Manganite	-9.1360	Lime	-22.9633
Ca(OH) ₂ (c)	-12.8467	CaCl ₂ ² H ₂ O	-24.7028
Portlandite	-12.8467	CaCl ₂ ¹ H ₂ O	-24.8376
Mn(OH) ₃ (c)	-15.6493	Scacchite	-25.5173
Bixbyite	-17.6373	Hydrophilite	-28.4253
Pyrolusite	-18.5995	Ca ₂ Cl ₂ (OH) ₂ ² H ₂ O	-33.2142
Hausmannite	-19.1673	Ca ₄ Cl ₂ (OH) ₆ ¹³ H ₂	-55.8210
MnCl ₂ ⁴ H ₂ O	-19.4585	Todorokite	-92.0611
Antarcticite	-20.7194	Birnessite	-112.7146
MnCl ₂ ² H ₂ O	-20.7251		

Basis components total moles moles in fluid moles sorbed

Ca ⁺⁺	0.000399202	0.000399202	
Cl ⁻	2.82064e-007	2.82064e-007	
H ⁺	2.18140e-007	2.18140e-007	
H ₂ (aq)	3.29597e-017	3.29597e-017	
H ₂ O	55.5087	55.5087	
Mn ⁺⁺	0.000291237	0.000291237	

Step # 30 Xi = 0.3000
 Temperature = 25.0 C Pressure = 1.013 bars
 pH = 7.400 log fO₂ = -56.363
 Eh = -0.0423 volts pe = -0.7151
 Ionic strength = 0.001381
 Activity of water = 1.000000
 Solvent mass = 1.000000 kg
 Solution mass = 1.000032 kg
 Solution density = 1.013 g/cm³
 Chlorinity = 0.000000 molal
 Dissolved solids = 32 mg/kg sol'n

Rock mass = 0.000000 kg

Reactants	moles remaining	moles reacted	grams reacted	cm ³ reacted
-----------	-----------------	---------------	---------------	-------------------------

H+ -- sliding pH buffer --

No minerals in system.

Aqueous species	molality	mg/kg sol'n	act. coef.	log act.
-----------------	----------	-------------	------------	----------

Ca++	0.0003992	16.00	0.8502	-3.4693
Mn++	0.0002912	16.00	0.8502	-3.6062
Cl-	2.815e-007	0.009981	0.9590	-6.5687
OH-	2.700e-007	0.004591	0.9592	-6.5868
H+	4.140e-008	4.173e-005	0.9616	-7.4000
CaOH+	1.820e-009	0.0001039	0.9594	-8.7580
CaCl+	4.787e-010	3.615e-005	0.9594	-9.3379
MnCl+	4.418e-011	3.993e-006	0.9594	-10.3728
H2(aq)	3.296e-017	6.644e-014	1.0004	-16.4819
MnCl2	3.231e-017	4.066e-012	1.0000	-16.4906
HCl	8.538e-021	3.113e-016	1.0000	-20.0687
MnCl3-	2.458e-024	3.965e-019	0.9594	-23.6274
O2(aq)	5.467e-060	1.749e-055	1.0004	-59.2621
ClO4-	1.639e-141	1.630e-136	0.9592	-140.8035

Mineral saturation states

	log Q/K		log Q/K
--	---------	--	---------

Mn(OH)2(am)	-4.1051	Lime	-21.3633
Manganosite	-6.7321	CaCl2^4H2O	-21.4986
Manganite	-7.5360	MnCl2^H2O	-22.2746
Portlandite	-11.2467	CaCl2^2H2O	-24.7028
Ca(OH)2(c)	-11.2467	CaCl2^H2O	-24.8376
Mn(OH)3(c)	-14.0493	Scacchite	-25.5173
Hausmannite	-14.3673	Hydrophilite	-28.4253
Bixbyite	-14.4373	Ca2Cl2(OH)2^H2O	-31.6142
Pyrolusite	-16.9995	Ca4Cl2(OH)6^13H2	-51.0210
MnCl2^4H2O	-19.4585	Todorokite	-80.8611
Antarcticite	-20.7194	Birnessite	-99.9146
MnCl2^2H2O	-20.7251		

Basis components	total moles	moles in fluid	moles sorbed
------------------	-------------	----------------	--------------

Ca++	0.000399202	0.000399202	
Cl-	2.82064e-007	2.82064e-007	
H+	-2.30376e-007	-2.30376e-007	
H2(aq)	3.29597e-017	3.29597e-017	
H2O	55.5087	55.5087	
Mn++	0.000291237	0.000291237	

Step # 40 Xi = 0.4000
 Temperature = 25.0 C Pressure = 1.013 bars
 pH = 8.200 log fO2 = -56.363
 Eh = -0.0896 volts pe = -1.5151
 Ionic strength = 0.001382
 Activity of water = 1.000000
 Solvent mass = 1.000000 kg
 Solution mass = 1.000032 kg
 Solution density = 1.013 g/cm3
 Chlorinity = 0.000000 molal
 Dissolved solids = 32 mg/kg sol'n
 Rock mass = 0.000000 kg

Reactants	moles remaining	moles reacted	grams reacted	cm3 reacted

H+	-- sliding pH buffer --			

No minerals in system.

Aqueous species	molality	mg/kg sol'n	act. coef.	log act.

Ca++	0.0003992	16.00	0.8502	-3.4693
Mn++	0.0002912	16.00	0.8502	-3.6062
OH-	1.703e-006	0.02897	0.9592	-5.7868
Cl-	2.815e-007	0.009981	0.9590	-6.5687
CaOH+	1.148e-008	0.0006554	0.9594	-7.9580
H+	6.561e-009	6.613e-006	0.9616	-8.2000
CaCl+	4.786e-010	3.615e-005	0.9594	-9.3380
MnCl+	4.418e-011	3.993e-006	0.9594	-10.3728
H2(aq)	3.296e-017	6.644e-014	1.0004	-16.4819
MnCl2	3.231e-017	4.066e-012	1.0000	-16.4907
HCl	1.353e-021	4.933e-017	1.0000	-20.8687
MnCl3-	2.458e-024	3.964e-019	0.9594	-23.6274
O2(aq)	5.467e-060	1.749e-055	1.0004	-59.2621
ClO4-	1.639e-141	1.630e-136	0.9592	-140.8035

Mineral saturation states

	log Q/K		log Q/K

Mn(OH)2(am)	-2.5051	MnCl2^2H2O	-20.7252
Manganosite	-5.1321	CaCl2^4H2O	-21.4986
Manganite	-5.9360	MnCl2^H2O	-22.2747
Hausmannite	-9.5673	CaCl2^2H2O	-24.7028
Ca(OH)2(c)	-9.6467	CaCl2^H2O	-24.8376
Portlandite	-9.6467	Scacchite	-25.5174
Bixbyite	-11.2374	Hydrophilite	-28.4253
Mn(OH)3(c)	-12.4493	Ca2Cl2(OH)2^H2O	-30.0143
Pyrolusite	-15.3995	Ca4Cl2(OH)6^13H2	-46.2211

MnCl₂·4H₂O -19.4586 Todorokite -69.6613
 Lime -19.7633 Birnessite -87.1147
 Antarcticite -20.7194

Basis components total moles moles in fluid moles sorbed

```
-----
Ca++      0.000399202  0.000399202
Cl-       2.82064e-007   2.82064e-007
H+        -1.70824e-006   -1.70824e-006
H2(aq)    3.29597e-017   3.29597e-017
H2O       55.5087          55.5087
Mn++      0.000291237    0.000291237
```

Step # 50 Xi = 0.5000
 Temperature = 25.0 C Pressure = 1.013 bars
 pH = 9.000 log fO₂ = -56.363
 Eh = -0.1369 volts pe = -2.3151
 Ionic strength = 0.001386
 Activity of water = 1.000000
 Solvent mass = 1.000000 kg
 Solution mass = 1.000032 kg
 Solution density = 1.013 g/cm³
 Chlorinity = 0.000000 molal
 Dissolved solids = 32 mg/kg sol'n
 Rock mass = 0.000000 kg

```
moles moles grams cm3
Reactants remaining reacted reacted reacted
-----
```

H+ -- sliding pH buffer --

No minerals in system.

Aqueous species molality mg/kg sol'n act. coef. log act.

```
-----
Ca++      0.0003991    16.00  0.8500  -3.4695
Mn++      0.0002912    16.00  0.8500  -3.6063
OH-       1.075e-005     0.1828 0.9591  -4.9868
Cl-       2.815e-007     0.009981 0.9589  -6.5687
CaOH+     7.242e-008     0.004134 0.9594  -7.1582
H+        1.040e-009     1.048e-006 0.9616  -9.0000
CaCl+     4.785e-010     3.614e-005 0.9594  -9.3382
MnCl+     4.417e-011     3.992e-006 0.9594  -10.3729
H2(aq)    3.296e-017     6.644e-014 1.0004  -16.4819
MnCl2     3.230e-017     4.064e-012 1.0000  -16.4908
HCl       2.144e-022     7.819e-018 1.0000  -21.6687
MnCl3-    2.457e-024     3.963e-019 0.9594  -23.6276
O2(aq)    5.467e-060     1.749e-055 1.0004  -59.2621
ClO4-     1.639e-141     1.630e-136 0.9591  -140.8036
```

Mineral saturation states

	log Q/K		log Q/K
Mn(OH)2(am)	-0.9053	MnCl2^2H2O	-20.7253
Manganosite	-3.5322	CaCl2^4H2O	-21.4989
Manganite	-4.3361	MnCl2^H2O	-22.2748
Hausmannite	-4.7676	CaCl2^2H2O	-24.7031
Bixbyite	-8.0376	CaCl2^H2O	-24.8379
Ca(OH)2(c)	-8.0469	Scacchite	-25.5175
Portlandite	-8.0469	Ca2Cl2(OH)2^H2O	-28.4146
Mn(OH)3(c)	-10.8494	Hydrophilite	-28.4256
Pyrolusite	-13.7996	Ca4Cl2(OH)6^13H2	-41.4218
Lime	-18.1635	Todorokite	-58.4620
MnCl2^4H2O	-19.4587	Birnessite	-74.3155
Antarcticite	-20.7197		

Basis components total moles moles in fluid moles sorbed

Ca++	0.000399202	0.000399202	
Cl-	2.82064e-007	2.82064e-007	
H+	-1.08193e-005	-1.08193e-005	
H2(aq)	3.29597e-017	3.29597e-017	
H2O	55.5087	55.5087	
Mn++	0.000291237	0.000291237	

Step # 56 Xi = 0.5600
 Temperature = 25.0 C Pressure = 1.013 bars
 pH = 9.480 log fO2 = -56.363
 Eh = -0.1653 volts pe = -2.7951
 Ionic strength = 0.001326
 Activity of water = 1.000000
 Solvent mass = 0.999998 kg
 Solution mass = 1.000029 kg
 Solution density = 1.013 g/cm3
 Chlorinity = 0.000000 molal
 Dissolved solids = 31 mg/kg sol'n
 Rock mass = 0.000003 kg

Reactants	moles remaining	moles reacted	grams reacted	cm3 reacted
-----------	-----------------	---------------	---------------	-------------

H+ -- sliding pH buffer --

Minerals in system	moles	log moles	grams	volume (cm3)
--------------------	-------	-----------	-------	--------------

Mn(OH)2(am)	3.535e-005	-4.452	0.003144	0.0009575
-------------	------------	--------	----------	-----------

(total)			0.003144	0.0009575
---------	--	--	----------	-----------

Aqueous species	molality	mg/kg sol'n	act. coef.	log act.
Ca++	0.0003990	15.99	0.8528	-3.4682
Mn++	0.0002559	14.06	0.8528	-3.6611
OH-	3.243e-005	0.5515	0.9600	-4.5068
Cl-	2.815e-007	0.009981	0.9597	-6.5683
CaOH+	2.192e-007	0.01251	0.9602	-6.6769
CaCl+	4.799e-010	3.625e-005	0.9602	-9.3365
H+	3.441e-010	3.468e-007	0.9623	-9.4800
MnCl+	3.894e-011	3.519e-006	0.9602	-10.4273
H2(aq)	3.296e-017	6.644e-014	1.0003	-16.4819
MnCl2	2.852e-017	3.589e-012	1.0000	-16.5448
HCl	7.107e-023	2.591e-018	1.0000	-22.1483
MnCl3-	2.170e-024	3.500e-019	0.9602	-23.6812
O2(aq)	5.467e-060	1.749e-055	1.0003	-59.2621
ClO4-	1.639e-141	1.630e-136	0.9600	-140.8031

Mineral saturation states

	log Q/K		log Q/K
Mn(OH)2(am)	0.0000 sat	MnCl2^2H2O	-20.7793
Hausmannite	-2.0519	CaCl2^4H2O	-21.4968
Manganosite	-2.6270	MnCl2^H2O	-22.3288
Manganite	-3.4309	CaCl2^2H2O	-24.7010
Bixbyite	-6.2271	CaCl2^H2O	-24.8358
Ca(OH)2(c)	-7.0856	Scacchite	-25.5715
Portlandite	-7.0856	Ca2Cl2(OH)2^H2O	-27.4513
Mn(OH)3(c)	-9.9442	Hydrophilite	-28.4235
Pyrolusite	-12.8944	Ca4Cl2(OH)6^13H2	-38.5359
Lime	-17.2022	Todorokite	-52.1252
MnCl2^4H2O	-19.5127	Birnessite	-67.0735
Antarcticite	-20.7176		

Basis components

	total moles	moles in fluid	moles sorbed
Ca++	0.000399202	0.000399202	
Cl-	2.82064e-007	2.82064e-007	
H+	0.000479133	0.000479133	
H2(aq)	3.29597e-017	3.29597e-017	
H2O	55.5081	55.5081	
Mn(OH)2(am)	0.000291237	0.000255891	

Step # 60 Xi = 0.6000
 Temperature = 25.0 C Pressure = 1.013 bars
 pH = 9.800 log fO2 = -56.363
 Eh = -0.1843 volts pe = -3.1150
 Ionic strength = 0.000946
 Activity of water = 1.000000
 Solvent mass = 0.999990 kg
 Solution mass = 1.000011 kg
 Solution density = 1.013 g/cm³
 Chlorinity = 0.000000 molal
 Dissolved solids = 20 mg/kg sol'n
 Rock mass = 0.000021 kg

Reactants	moles remaining	moles reacted	grams reacted	cm ³ reacted
H+	-- sliding pH buffer --			
Minerals in system	moles	log moles	grams	volume (cm ³)
Mn(OH) ₂ (am)	0.0002340	-3.631	0.02081	0.006338
(total)		0.02081	0.006338	

Aqueous species	molality	mg/kg sol'n	act. coef.	log act.
Ca ⁺⁺	0.0003987	15.98	0.8729	-3.4583
OH ⁻	6.734e-005	1.145	0.9659	-4.1868
Mn ⁺⁺	5.727e-005	3.146	0.8729	-4.3011
CaOH ⁺	4.656e-007	0.02658	0.9660	-6.3470
Cl ⁻	2.816e-007	0.009982	0.9657	-6.5656
CaCl ⁺	4.910e-010	3.709e-005	0.9660	-9.3239
H ⁺	1.638e-010	1.651e-007	0.9676	-9.8000
MnCl ⁺	8.921e-012	8.064e-007	0.9660	-11.0646
H ₂ (aq)	3.296e-017	6.644e-014	1.0002	-16.4819
MnCl ₂	6.617e-018	8.326e-013	1.0000	-17.1794
HCl	3.423e-023	1.248e-018	1.0000	-22.4656
MnCl ₃ ⁻	5.035e-025	8.121e-020	0.9660	-24.3130
O ₂ (aq)	5.469e-060	1.750e-055	1.0002	-59.2620
ClO ₄ ⁻	1.640e-141	1.631e-136	0.9659	-140.8003

Mineral saturation states

	log Q/K		log Q/K
Mn(OH) ₂ (am)	0.0000 sat	MnCl ₂ [·] 2H ₂ O	-21.4139
Hausmannite	-2.0518	CaCl ₂ [·] 4H ₂ O	-21.4815
Manganosite	-2.6270	MnCl ₂ [·] H ₂ O	-22.9634
Manganite	-3.4309	CaCl ₂ [·] 2H ₂ O	-24.6857
Bixbyite	-6.2270	CaCl ₂ [·] H ₂ O	-24.8205
Ca(OH) ₂ (c)	-6.4357	Scacchite	-26.2061

Portlandite	-6.4357	Ca ₂ Cl ₂ (OH) ₂ ·H ₂ O	-26.7861
Mn(OH) ₃ (c)	-9.9442	Hydrophilite	-28.4082
Pyrolusite	-12.8943	Ca ₄ Cl ₂ (OH) ₆ ·13H ₂	-36.5710
Lime	-16.5523	Todorokite	-52.1250
MnCl ₂ ·4H ₂ O	-20.1473	Birnessite	-67.0733
Antarcticite	-20.7023		

Basis components total moles moles in fluid moles sorbed

Ca ⁺⁺	0.000399202	0.000399202
Cl ⁻	2.82064e-007	2.82064e-007
H ⁺	4.67327e-005	4.67327e-005
H ₂ (aq)	3.29597e-017	3.29597e-017
H ₂ O	55.5081	55.5081
Mn(OH) ₂ (am)	0.000291237	5.72699e-005

Step # 70 Xi = 0.7000
 Temperature = 25.0 C Pressure = 1.013 bars
 pH = 10.600 log fO₂ = -56.363
 Eh = -0.2316 volts pe = -3.9151
 Ionic strength = 0.001010
 Activity of water = 1.000000
 Solvent mass = 0.999982 kg
 Solution mass = 1.000005 kg
 Solution density = 1.013 g/cm³
 Chlorinity = 0.000000 molal
 Dissolved solids = 23 mg/kg sol'n
 Rock mass = 0.000026 kg

	moles	moles	grams	cm ³
Reactants	remaining	reacted	reacted	reacted

H ⁺	-- sliding pH buffer --			

Minerals in system	moles	log moles	grams	volume (cm ³)

Mn(OH) ₂ (am)	0.0002898	-3.538	0.02578	0.007850
(total)			0.02578	0.007850

Aqueous species	molality	mg/kg sol'n	act. coef.	log act.

OH ⁻	0.0004254	7.234	0.9648	-3.3868
Ca ⁺⁺	0.0003963	15.88	0.8692	-3.4628
CaOH ⁺	2.910e-006	0.1661	0.9650	-5.5515
Mn ⁺⁺	1.445e-006	0.07937	0.8692	-5.9011
Cl ⁻	2.816e-007	0.009983	0.9646	-6.5660
CaCl ⁺	4.860e-010	3.671e-005	0.9650	-9.3289
H ⁺	2.599e-011	2.619e-008	0.9666	-10.6000

MnCl+	2.241e-013	2.026e-008	0.9650	-12.6650
H2(aq)	3.296e-017	6.644e-014	1.0003	-16.4819
MnCl2	1.658e-019	2.087e-014	1.0000	-18.7803
HCl	5.419e-024	1.976e-019	1.0000	-23.2660
MnCl3-	1.262e-026	2.036e-021	0.9650	-25.9144
O2(aq)	5.469e-060	1.750e-055	1.0003	-59.2620
ClO4-	1.640e-141	1.631e-136	0.9648	-140.8008

Mineral saturation states

	log Q/K		log Q/K
Mn(OH)2(am)	0.0000 sat	MnCl2^4H2O	-21.7482
Hausmannite	-2.0519	MnCl2^2H2O	-23.0148
Manganosite	-2.6270	MnCl2^H2O	-24.5643
Manganite	-3.4309	CaCl2^2H2O	-24.6911
Ca(OH)2(c)	-4.8402	CaCl2^H2O	-24.8259
Portlandite	-4.8402	Ca2Cl2(OH)2^H2O	-25.1961
Bixbyite	-6.2271	Scacchite	-27.8070
Mn(OH)3(c)	-9.9442	Hydrophilite	-28.4136
Pyrolusite	-12.8944	Ca4Cl2(OH)6^13H2	-31.7900
Lime	-14.9568	Todorokite	-52.1251
Antarcticite	-20.7077	Birnessite	-67.0733
CaCl2^4H2O	-21.4869		

Basis components total moles moles in fluid moles sorbed

Ca++	0.000399202	0.000399202	
Cl-	2.82064e-007	2.82064e-007	
H+	-0.000425386	-0.000425386	
H2(aq)	3.29597e-017	3.29597e-017	
H2O	55.5081	55.5081	
Mn(OH)2(am)	0.000291237	1.44465e-006	

Step # 80 Xi = 0.8000
 Temperature = 25.0 C Pressure = 1.013 bars
 pH = 11.400 log fO2 = -56.363
 Eh = -0.2789 volts pe = -4.7151
 Ionic strength = 0.002136
 Activity of water = 1.000000
 Solvent mass = 0.999940 kg
 Solution mass = 1.000003 kg
 Solution density = 1.013 g/cm3
 Chlorinity = 0.000000 molal
 Dissolved solids = 63 mg/kg sol'n
 Rock mass = 0.000026 kg

Reactants	moles remaining	moles reacted	grams reacted	cm3 reacted
H+	-- sliding pH buffer --			
Minerals in system	moles	log moles	grams	volume (cm3)
Mn(OH)2(am)	0.0002912	-3.536	0.02590	0.007889
(total)		0.02590	0.007889	

Aqueous species	molality	mg/kg sol'n	act. coef.	log act.
OH-	0.002726	46.35	0.9500	-2.5868
Ca++	0.0003823	15.32	0.8200	-3.5038
CaOH+	1.697e-005	0.9685	0.9504	-4.7925
Cl-	2.816e-007	0.009984	0.9497	-6.5727
Mn++	3.847e-008	0.002113	0.8200	-7.5011
CaCl+	4.421e-010	3.339e-005	0.9504	-9.3766
H+	4.175e-012	4.207e-009	0.9536	-11.4000
MnCl+	5.628e-015	5.087e-010	0.9504	-14.2717
H2(aq)	3.296e-017	6.644e-014	1.0006	-16.4817
MnCl2	4.040e-021	5.083e-016	1.0000	-20.3937
HCl	8.458e-025	3.084e-020	1.0000	-24.0727
MnCl3-	3.073e-028	4.957e-023	0.9504	-27.5345
O2(aq)	5.463e-060	1.748e-055	1.0006	-59.2623
ClO4-	1.638e-141	1.629e-136	0.9500	-140.8080

Mineral saturation states

	log Q/K		log Q/K
Mn(OH)2(am)	0.0000 sat	MnCl2^4H2O	-23.3616
Hausmannite	-2.0520	Ca2Cl2(OH)2^H2O	-23.6914
Manganosite	-2.6270	MnCl2^2H2O	-24.6282
Ca(OH)2(c)	-3.2812	CaCl2^2H2O	-24.7455
Portlandite	-3.2812	CaCl2^H2O	-24.8803
Manganite	-3.4310	MnCl2^H2O	-26.1777
Bixbyite	-6.2272	Ca4Cl2(OH)6^13H2	-27.1673
Mn(OH)3(c)	-9.9443	Hydrophilite	-28.4680
Pyrolusite	-12.8945	Scacchite	-29.4204
Lime	-13.3978	Todorokite	-52.1258
Antarcticite	-20.7621	Birnessite	-67.0742
CaCl2^4H2O	-21.5413		

Basis components

	total moles	moles in fluid	moles sorbed
Ca++	0.000399202	0.000399202	
Cl-	2.82064e-007	2.82064e-007	
H+	-0.00274231	-0.00274231	
H2(aq)	3.29597e-017	3.29597e-017	

H2O 55.5081 55.5081
 Mn(OH)2(am) 0.000291237 3.84651e-008

Step # 90 Xi = 0.9000
 Temperature = 25.0 C Pressure = 1.013 bars
 pH = 12.200 log fO2 = -56.365
 Eh = -0.3263 volts pe = -5.5156
 Ionic strength = 0.009737
 Activity of water = 1.000000
 Solvent mass = 0.999662 kg
 Solution mass = 0.999987 kg
 Solution density = 1.013 g/cm3
 Chlorinity = 0.000000 molal
 Dissolved solids = 325 mg/kg sol'n
 Rock mass = 0.000026 kg

	moles	moles	grams	cm3
Reactants	remaining	reacted	reacted	reacted

H+	-- sliding pH buffer --			

Minerals in system	moles	log moles	grams	volume (cm3)

Mn(OH)2(am)	0.0002912	-3.536	0.02591	0.007890
(total)		0.02591	0.007890	

Aqueous species	molality	mg/kg sol'n	act. coef.	log act.

OH-	0.01811	307.9	0.9021	-1.7868
Ca++	0.0003210	12.86	0.6794	-3.6614
CaOH+	7.834e-005	4.471	0.9035	-4.1501
Cl-	2.819e-007	0.009989	0.9008	-6.5954
Mn++	1.166e-009	6.405e-005	0.6794	-9.1011
CaCl+	3.071e-010	2.319e-005	0.9035	-9.5568
H+	6.895e-013	6.947e-010	0.9152	-12.2000
MnCl+	1.412e-016	1.276e-011	0.9035	-15.8944
H2(aq)	3.297e-017	6.644e-014	1.0025	-16.4808
MnCl2	9.142e-023	1.150e-017	1.0000	-22.0389
HCl	1.272e-025	4.638e-021	1.0000	-24.8954
MnCl3-	6.945e-030	1.120e-024	0.9035	-29.2024
O2(aq)	5.428e-060	1.736e-055	1.0025	-59.2643
ClO4-	1.622e-141	1.613e-136	0.9021	-140.8346

Mineral saturation states

	log Q/K	log Q/K

Mn(OH)2(am)	0.0000 sat	Ca2Cl2(OH)2^H2O -22.4518
Portlandite	-1.8388	Ca4Cl2(OH)6^13H2 -23.0428

Ca(OH)2(c)	-1.8388	CaCl2^2H2O	-24.9483
Hausmannite	-2.0530	MnCl2^4H2O	-25.0068
Manganosite	-2.6270	CaCl2^H2O	-25.0831
Manganite	-3.4314	MnCl2^2H2O	-26.2734
Bixbyite	-6.2282	MnCl2^H2O	-27.8229
Mn(OH)3(c)	-9.9447	Hydrophilite	-28.6708
Lime	-11.9554	Scacchite	-31.0656
Pyrolusite	-12.8955	Todorokite	-52.1307
Antarcticite	-20.9649	Birnessite	-67.0801
CaCl2^4H2O	-21.7441		

Basis components total moles moles in fluid moles sorbed

Ca++	0.000399202	0.000399202
Cl-	2.82064e-007	2.82064e-007
H+	-0.0181826	-0.0181826
H2(aq)	3.29597e-017	3.29597e-017
H2O	55.5081	55.5081
Mn(OH)2(am)	0.000291237	1.16581e-009

Step # 100 Xi = 1.0000
 Temperature = 25.0 C Pressure = 1.013 bars
 pH = 13.000 log fO2 = -56.379
 Eh = -0.3738 volts pe = -6.3191
 Ionic strength = 0.065034
 Activity of water = 1.000000
 Solvent mass = 0.997665 kg
 Solution mass = 0.999875 kg
 Solution density = 1.013 g/cm3
 Chlorinity = 0.000000 molal
 Dissolved solids = 2211 mg/kg sol'n
 Rock mass = 0.000026 kg

Reactants	moles remaining	moles reacted	grams reacted	cm3 reacted
-----------	-----------------	---------------	---------------	-------------

H+ -- sliding pH buffer --

Minerals in system	moles	log moles	grams	volume (cm3)
--------------------	-------	-----------	-------	--------------

Mn(OH)2(am)	0.0002912	-3.536	0.02591	0.007890
-------------	-----------	--------	---------	----------

(total)		0.02591	0.007890	
---------	--	---------	----------	--

Aqueous species	molality	mg/kg sol'n	act. coef.	log act.
-----------------	----------	-------------	------------	----------

OH-	0.1291	2191.	0.7984	-0.9868
CaOH+	0.0002145	12.22	0.8042	-3.7632
Ca++	0.0001856	7.423	0.4539	-4.0745
Cl-	2.826e-007	0.009997	0.7923	-6.6499

CaCl+	1.175e-010	8.859e-006	0.8042	-10.0244
Mn++	4.385e-011	2.404e-006	0.4539	-10.7011
H+	1.179e-013	1.185e-010	0.8484	-13.0000
H2(aq)	3.304e-017	6.645e-014	1.0169	-16.4737
MnCl+	3.513e-018	3.168e-013	0.8042	-17.5489
MnCl2	1.786e-024	2.243e-019	1.0000	-23.7481
HCl	1.779e-026	6.470e-022	1.0000	-25.7499
MnCl3-	1.344e-031	2.164e-026	0.8042	-30.9661
O2(aq)	5.180e-060	1.654e-055	1.0169	-59.2784
ClO4-	1.515e-141	1.503e-136	0.7984	-140.9174

Mineral saturation states

	log Q/K		log Q/K
Mn(OH)2(am)	0.0000	sat	Ca2Cl2(OH)2^H2O -21.7871
Ca(OH)2(c)	-0.6519		CaCl2^4H2O -22.2663
Portlandite	-0.6519		CaCl2^2H2O -25.4705
Hausmannite	-2.0600		CaCl2^H2O -25.6053
Manganosite	-2.6270		MnCl2^4H2O -26.7160
Manganite	-3.4350		MnCl2^2H2O -27.9826
Bixbyite	-6.2352		Hydrophilite -29.1930
Mn(OH)3(c)	-9.9483		MnCl2^H2O -29.5321
Lime	-10.7685		Scacchite -32.7748
Pyrolusite	-12.9025		Todorokite -52.1660
Ca4Cl2(OH)6^13H2	-20.0042		Birnessite -67.1224
Antarcticite	-21.4871		

Basis components total moles moles in fluid moles sorbed

Ca++	0.000399202	0.000399202	
Cl-	2.82064e-007	2.82064e-007	
H+	-0.129023	-0.129023	
H2(aq)	3.29597e-017	3.29597e-017	
H2O	55.5081	55.5081	
Mn(OH)2(am)	0.000291237	4.37482e-011	

2. Código de simulación de análisis de influencia de variación de Eh

```
# React script, saved Fri Jan 23 2015 by jose
data = "... \files\gwb\gtdata\thermo.dat" verify
temperature = 25
swap e- for O2(aq)
1 free kg H2O
16 mg/kg Mn++
.0 Eh
.01 mg/kg Cl-
16 mg/kg Ca++
9.5 pH
balance off
slide Eh to 0.6
suppress Mn(NH3)2++ Mn(NH3)3++ Mn(NO3)2 Mn(OH)2
suppress Mn(OH)3- Mn(OH)4-- MnF+ MnH2PO4+
suppress MnHPO4 MnNH3++ MnNO3+ MnO4-
suppress MnO4-- MnPO4- MnSeO4 Mn2(OH)3+
suppress Mn2OH+++ MnHCO3+ MnOH+
printout species = long minerals = long basis = long reactions = long
```

Resultados de simulación

Step # 0 Xi = 0.0000
 Temperature = 25.0 C Pressure = 1.013 bars
 pH = 9.500 log fO2 = -45.103
 Eh = 0.0000 volts pe = 0.0000
 Ionic strength = 0.001398
 Activity of water = 1.000000
 Solvent mass = 1.000000 kg
 Solution mass = 1.000033 kg
 Solution density = 1.013 g/cm³
 Chlorinity = 0.000000 molal
 Dissolved solids = 33 mg/kg sol'n
 Rock mass = 0.000000 kg

Reactants	moles remaining	moles reacted	grams reacted	cm ³ reacted

e-	-- sliding Eh buffer --			

No minerals in system.

Aqueous species	molality	mg/kg sol'n	act. coef.	log act.
Ca ⁺⁺	0.0003990	15.99	0.8494	-3.4699
Mn ⁺⁺	0.0002912	16.00	0.8494	-3.6066
OH ⁻	3.399e-005	0.5781	0.9590	-4.4868
Cl ⁻	2.816e-007	0.009983	0.9587	-6.5687
CaOH ⁺	2.288e-007	0.01306	0.9592	-6.6586

(only species > 1e-8 molal listed)

Mineral saturation states

	log Q/K		log Q/K
Hausmannite	3.8617s/sat	MnCl ₂ ² H ₂ O	-20.7256
Mn(OH) ₂ (am)	0.0945s/sat	CaCl ₂ ⁴ H ₂ O	-21.4993
Bixbyite	-0.4080	MnCl ₂ ¹ H ₂ O	-22.2751
Manganite	-0.5213	Todorokite	-23.3132
Manganosite	-2.5325	CaCl ₂ ² H ₂ O	-24.7035
Mn(OH) ₃ (c)	-7.0346	CaCl ₂ ¹ H ₂ O	-24.8383
Ca(OH) ₂ (c)	-7.0473	Scacchite	-25.5178
Portlandite	-7.0473	Ca ₂ Cl ₂ (OH) ₂ ² H ₂ O	-27.4155
Pyrolusite	-7.1698	Hydrophilite	-28.4260
Lime	-17.1639	Birnessite	-32.5369
MnCl ₂ ⁴ H ₂ O	-19.4590	Ca ₄ Cl ₂ (OH) ₆ ¹³ H ₂	-38.4236
Antarcticite	-20.7201		

	In fluid	Sorbed	Kd	
Original basis	total moles	moles	mg/kg	moles mg/kg L/kg
Ca++	0.000399	0.000399	16.0	
Cl-	2.82e-007	2.82e-007	0.0100	
H+	-1.00	-1.00	1.01e+003	
H2O	56.0	56.0	1.01e+006	
Mn++	0.000291	0.000291	16.0	
O2(aq)	-0.250	-0.250	8.00e+003	

Step # 0 Xi = 0.0000
 Temperature = 25.0 C Pressure = 1.013 bars
 pH = 9.022 log fO2 = -47.015
 Eh = 0.0000 volts pe = 0.0000
 Ionic strength = 0.001369
 Activity of water = 1.000000
 Solvent mass = 1.000000 kg
 Solution mass = 1.000032 kg
 Solution density = 1.013 g/cm3
 Chlorinity = 0.000000 molal
 Dissolved solids = 32 mg/kg sol'n
 Rock mass = 0.000001 kg

Reactants	moles remaining	moles reacted	grams reacted	cm3 reacted
-----------	-----------------	---------------	---------------	-------------

e- -- sliding Eh buffer --

Minerals in system	moles	log moles	grams	volume (cm3)
--------------------	-------	-----------	-------	--------------

Hausmannite	2.856e-006	-5.544	0.0006534	0.0001341
-------------	------------	--------	-----------	-----------

(total)		0.0006534	0.0001341	
---------	--	-----------	-----------	--

Aqueous species	molality	mg/kg sol'n	act. coef.	log act.
-----------------	----------	-------------	------------	----------

Ca++	0.0003991	16.00	0.8508	-3.4691
Mn++	0.0002827	15.53	0.8508	-3.6189
OH-	1.130e-005	0.1922	0.9594	-4.9649
Cl-	2.816e-007	0.009983	0.9591	-6.5685
CaOH+	7.621e-008	0.004351	0.9596	-7.1359

(only species > 1e-8 molal listed)

Mineral saturation states

	log Q/K	log Q/K
--	---------	---------

Hausmannite	0.0000 sat	MnCl2^2H2O	-20.7375
Mn(OH)2(am)	-0.8740	CaCl2^4H2O	-21.4981
Manganite	-1.9679	MnCl2^H2O	-22.2870

Bixbyite	-3.3012	CaCl ₂ ·2H ₂ O	-24.7023
Manganosite	-3.5010	CaCl ₂ ·H ₂ O	-24.8371
Ca(OH) ₂ (c)	-8.0027	Scacchite	-25.5297
Portlandite	-8.0027	Ca ₂ Cl ₂ (OH) ₂ ·H ₂ O	-28.3697
Mn(OH) ₃ (c)	-8.4812	Hydrophilite	-28.4248
Pyrolusite	-9.0945	Todorokite	-34.8737
Lime	-18.1193	Ca ₄ Cl ₂ (OH) ₆ ·13H ₂ O	-41.2885
MnCl ₂ ·4H ₂ O	-19.4709	Birnessite	-46.0220
Antarcticite	-20.7189		

Original basis	In fluid total moles	Sorbed moles	Kd mg/kg	L/kg
Ca ⁺⁺	0.000399	0.000399	16.0	
Cl ⁻	2.82e-007	2.82e-007	0.0100	
H ⁺	-1.00	-1.00	1.01e+003	
H ₂ O	56.0	56.0	1.01e+006	
Mn ⁺⁺	0.000291	0.000283	15.5	
O ₂ (aq)	-0.250	-0.250	8.00e+003	

Step # 10 Xi = 0.1000
 Temperature = 25.0 C Pressure = 1.013 bars
 pH = 8.769 log fO₂ = -43.968
 Eh = 0.0600 volts pe = 1.0143
 Ionic strength = 0.001363
 Activity of water = 1.000000
 Solvent mass = 1.000000 kg
 Solution mass = 1.000032 kg
 Solution density = 1.013 g/cm³
 Chlorinity = 0.000000 molal
 Dissolved solids = 32 mg/kg sol'n
 Rock mass = 0.000001 kg

Reactants	moles remaining	moles reacted	grams reacted	cm ³ reacted
-----------	--------------------	------------------	------------------	----------------------------

e- -- sliding Eh buffer --

Minerals in system	moles	log moles	grams	volume (cm ³)
--------------------	-------	-----------	-------	---------------------------

Hausmannite	3.483e-006	-5.458	0.0007969	0.0001635
-------------	------------	--------	-----------	-----------

(total)		0.0007969	0.0001635	
---------	--	-----------	-----------	--

Aqueous species	molality	mg/kg sol'n	act. coef.	log act.
-----------------	----------	-------------	------------	----------

Ca ⁺⁺	0.0003992	16.00	0.8510	-3.4689
Mn ⁺⁺	0.0002808	15.43	0.8510	-3.6217
OH ⁻	6.317e-006	0.1074	0.9594	-5.2174

Cl- 2.816e-007 0.009983 0.9592 -6.5685
 CaOH+ 4.262e-008 0.002433 0.9597 -7.3882
 (only species > 1e-8 molal listed)

Mineral saturation states

	log Q/K		log Q/K
Hausmannite	0.0000 sat	MnCl2^2H2O	-20.7402
Mn(OH)2(am)	-1.3818	CaCl2^4H2O	-21.4979
Manganite	-1.7140	MnCl2^H2O	-22.2897
Bixbyite	-2.7934	CaCl2^2H2O	-24.7021
Manganosite	-4.0088	CaCl2^H2O	-24.8369
Pyrolusite	-8.0788	Scacchite	-25.5324
Mn(OH)3(c)	-8.2273	Hydrophilite	-28.4246
Ca(OH)2(c)	-8.5076	Ca2Cl2(OH)2^H2O	-28.8743
Portlandite	-8.5076	Todorokite	-30.8110
Lime	-18.6242	Birnessite	-40.9438
MnCl2^4H2O	-19.4736	Ca4Cl2(OH)6^13H2	-42.8029
Antarcticite	-20.7187		

	In fluid	Sorbed	Kd		
Original basis	total moles	moles	mg/kg	moles	mg/kg L/kg
Ca++	0.000399	0.000399	16.0		
Cl-	2.82e-007	2.82e-007	0.0100		
H+	-0.0968	-0.0968	-97.5		
H2O	55.6	55.6	1.00e+006		
Mn++	0.000291	0.000281	15.4		
O2(aq)	-0.0242	-0.0242	-774.		

Step # 20 Xi = 0.2000
 Temperature = 25.0 C Pressure = 1.013 bars
 pH = 8.516 log fO2 = -40.923
 Eh = 0.1200 volts pe = 2.0286
 Ionic strength = 0.001360
 Activity of water = 1.000000
 Solvent mass = 1.000000 kg
 Solution mass = 1.000032 kg
 Solution density = 1.013 g/cm3
 Chlorinity = 0.000000 molal
 Dissolved solids = 31 mg/kg sol'n
 Rock mass = 0.000001 kg

Reactants	moles remaining	moles reacted	grams reacted	cm3 reacted
e-	-- sliding Eh buffer --			

Minerals in system	moles	log moles	grams	volume (cm3)
Hausmannite	3.834e-006	-5.416	0.0008773	0.0001800
(total)		0.0008773	0.0001800	

Aqueous species	molality	mg/kg sol'n	act. coef.	log act.
Ca++	0.0003992	16.00	0.8512	-3.4688
Mn++	0.0002797	15.37	0.8512	-3.6232
OH-	3.528e-006	0.06000	0.9595	-5.4704
Cl-	2.816e-007	0.009983	0.9593	-6.5685
CaOH+	2.381e-008	0.001359	0.9597	-7.6411

(only species > 1e-8 molal listed)

Mineral saturation states

	log Q/K		log Q/K
Hausmannite	0.0000 sat	MnCl ₂ ·2H ₂ O	-20.7417
Manganite	-1.4603	CaCl ₂ ·4H ₂ O	-21.4977
Mn(OH) ₂ (am)	-1.8894	MnCl ₂ ·H ₂ O	-22.2912
Bixbyite	-2.2858	CaCl ₂ ·2H ₂ O	-24.7019
Manganosite	-4.5164	CaCl ₂ ·H ₂ O	-24.8367
Pyrolusite	-7.0638	Scacchite	-25.5339
Mn(OH) ₃ (c)	-7.9736	Todorokite	-26.7508
Ca(OH) ₂ (c)	-9.0135	Hydrophilite	-28.4244
Portlandite	-9.0135	Ca ₂ Cl ₂ (OH) ₂ ·H ₂ O	-29.3801
Lime	-19.1301	Birnessite	-35.8685
MnCl ₂ ·4H ₂ O	-19.4751	Ca ₄ Cl ₂ (OH) ₆ ·13H ₂ O	-44.3204
Antarcticite	-20.7185		

Original basis	In fluid total moles	In fluid moles	Sorbed mg/kg	Kd moles	Kd mg/kg	L/kg
Ca++	0.000399	0.000399	16.0			
Cl-	2.82e-007	2.82e-007	0.0100			
H+	-0.00939	-0.00937	-9.44			
H ₂ O	55.5	55.5	1.00e+006			
Mn++	0.000291	0.000280	15.4			
O ₂ (aq)	-0.00234	-0.00234	-74.9			

Step # 30 Xi = 0.3000
 Temperature = 25.0 C Pressure = 1.013 bars
 pH = 8.263 log fO₂ = -37.879
 Eh = 0.1800 volts pe = 3.0428
 Ionic strength = 0.001358
 Activity of water = 1.000000
 Solvent mass = 1.000000 kg
 Solution mass = 1.000032 kg

Solution density = 1.013 g/cm³
 Chlorinity = 0.000000 molal
 Dissolved solids = 31 mg/kg sol'n
 Rock mass = 0.000001 kg

	moles remaining	moles reacted	grams reacted	cm ³ reacted
Reactants				

e-	-- sliding Eh buffer --			

Minerals in system	moles	log moles	grams	volume (cm ³)
Hausmannite	4.031e-006	-5.395	0.0009223	0.0001892
(total)			0.0009223	0.0001892

Aqueous species	molality	mg/kg sol'n	act. coef.	log act.
Ca ⁺⁺	0.0003992	16.00	0.8513	-3.4687
Mn ⁺⁺	0.0002791	15.34	0.8513	-3.6241
OH ⁻	1.969e-006	0.03349	0.9595	-5.7237
Cl ⁻	2.816e-007	0.009983	0.9593	-6.5684
CaOH ⁺	1.329e-008	0.0007587	0.9598	-7.8943
(only species > 1e-8 molal listed)				

Mineral saturation states

	log Q/K		log Q/K
Hausmannite	0.0000 sat	MnCl ₂ ·2H ₂ O	-20.7426
Manganite	-1.2066	CaCl ₂ ·4H ₂ O	-21.4976
Bixbyite	-1.7785	MnCl ₂ ·H ₂ O	-22.2921
Mn(OH) ₂ (am)	-2.3967	Todorokite	-22.6920
Manganosite	-5.0237	CaCl ₂ ·2H ₂ O	-24.7018
Pyrolusite	-6.0490	CaCl ₂ ·H ₂ O	-24.8366
Mn(OH) ₃ (c)	-7.7199	Scacchite	-25.5348
Ca(OH) ₂ (c)	-9.5199	Hydrophilite	-28.4243
Portlandite	-9.5199	Ca ₂ Cl ₂ (OH) ₂ ·H ₂ O	-29.8864
MnCl ₂ ·4H ₂ O	-19.4760	Birnessite	-30.7949
Lime	-19.6365	Ca ₄ Cl ₂ (OH) ₆ ·13H ₂ O	-45.8396
Antarcticite	-20.7184		

	In fluid total moles	moles	Sorbed mg/kg	Kd moles mg/kg	L/kg
Ca ⁺⁺	0.000399	0.000399	16.0		
Cl ⁻	2.82e-007	2.82e-007	0.0100		
H ⁺	-0.000932	-0.000908	-0.915		
H ₂ O	55.5	55.5	1.00e+006		

Mn ⁺⁺	0.000291	0.000279	15.3
O ₂ (aq)	-0.000225	-0.000227	-7.25

Step # 40 Xi = 0.4000
 Temperature = 25.0 C Pressure = 1.013 bars
 pH = 8.010 log fO₂ = -34.835
 Eh = 0.2400 volts pe = 4.0571
 Ionic strength = 0.001357
 Activity of water = 1.000000
 Solvent mass = 1.000000 kg
 Solution mass = 1.000032 kg
 Solution density = 1.013 g/cm³
 Chlorinity = 0.000000 molal
 Dissolved solids = 31 mg/kg sol'n
 Rock mass = 0.000001 kg

	moles	moles	grams	cm ³
Reactants	remaining	reacted	reacted	reacted

 e- -- sliding Eh buffer --

Minerals in system	moles	log moles	grams	volume (cm ³)
--------------------	-------	-----------	-------	---------------------------

Hausmannite	4.141e-006	-5.383	0.0009475	0.0001944
-------------	------------	--------	-----------	-----------

(total)			0.0009475	0.0001944
---------	--	--	-----------	-----------

Aqueous species	molality	mg/kg sol'n	act. coef.	log act.
-----------------	----------	-------------	------------	----------

Ca ⁺⁺	0.0003992	16.00	0.8513	-3.4687
Mn ⁺⁺	0.0002788	15.32	0.8513	-3.6246
OH ⁻	1.099e-006	0.01869	0.9595	-5.9771
Cl ⁻	2.816e-007	0.009983	0.9593	-6.5684
H ⁺	1.017e-008	1.025e-005	0.9619	-8.0097

(only species > 1e-8 molal listed)

Mineral saturation states

	log Q/K		log Q/K
--	---------	--	---------

Hausmannite	0.0000 sat	Antarcticite	-20.7184
Manganite	-0.9530	MnCl ₂ ·2H ₂ O	-20.7430
Bixbyite	-1.2712	CaCl ₂ ·4H ₂ O	-21.4976
Mn(OH) ₂ (am)	-2.9040	MnCl ₂ ·H ₂ O	-22.2925
Pyrolusite	-5.0345	CaCl ₂ ·2H ₂ O	-24.7018
Manganosite	-5.5310	CaCl ₂ ·H ₂ O	-24.8366
Mn(OH) ₃ (c)	-7.4663	Scacchite	-25.5352
Ca(OH) ₂ (c)	-10.0266	Birnessite	-25.7223
Portlandite	-10.0266	Hydrophilite	-28.4243
Todorokite	-18.6339	Ca ₂ Cl ₂ (OH) ₂ ·H ₂ O	-30.3931

MnCl₂·4H₂O -19.4764 Ca₄Cl₂(OH)₆·13H₂O -47.3597
 Lime -20.1432

	In fluid	Sorbed	Kd	
Original basis	total moles	moles	mg/kg	moles
			mg/kg	L/kg
Ca ⁺⁺	0.000399	0.000399	16.0	
Cl ⁻	2.82e-007	2.82e-007	0.0100	
H ⁺	-0.000114	-8.88e-005	-0.0895	
H ₂ O	55.5	55.5	1.00e+006	
Mn ⁺⁺	0.000291	0.000279	15.3	
O ₂ (aq)	-1.98e-005	-2.19e-005	-0.701	

Step # 50 Xi = 0.5000
 Temperature = 25.0 C Pressure = 1.013 bars
 pH = 7.756 log fO₂ = -31.792
 Eh = 0.3000 volts pe = 5.0714
 Ionic strength = 0.001356
 Activity of water = 1.000000
 Solvent mass = 1.000000 kg
 Solution mass = 1.000032 kg
 Solution density = 1.013 g/cm³
 Chlorinity = 0.000000 molal
 Dissolved solids = 31 mg/kg sol'n
 Rock mass = 0.000001 kg

Reactants	moles remaining	moles reacted	grams reacted	cm ³ reacted
-----------	-----------------	---------------	---------------	-------------------------

e- -- sliding Eh buffer --

Minerals in system	moles	log moles	grams	volume (cm ³)
--------------------	-------	-----------	-------	---------------------------

Hausmannite	4.203e-006	-5.376	0.0009617	0.0001973
-------------	------------	--------	-----------	-----------

(total)			0.0009617	0.0001973
---------	--	--	-----------	-----------

Aqueous species	molality	mg/kg sol'n	act. coef.	log act.
-----------------	----------	-------------	------------	----------

Ca ⁺⁺	0.0003992	16.00	0.8514	-3.4687
Mn ⁺⁺	0.0002786	15.31	0.8514	-3.6249
OH ⁻	6.129e-007	0.01042	0.9595	-6.2305
Cl ⁻	2.816e-007	0.009983	0.9593	-6.5684
H ⁺	1.822e-008	1.836e-005	0.9619	-7.7563

(only species > 1e-8 molal listed)

Mineral saturation states

	log Q/K		log Q/K
Hausmannite	0.0000 sat	Birnessite	-20.6502
Manganite	-0.6994	Antarcticite	-20.7184
Bixbyite	-0.7640	MnCl ₂ ·2H ₂ O	-20.7433
Mn(OH) ₂ (am)	-3.4112	CaCl ₂ ·4H ₂ O	-21.4976
Pyrolusite	-4.0201	MnCl ₂ ·H ₂ O	-22.2928
Manganosite	-6.0382	CaCl ₂ ·2H ₂ O	-24.7018
Mn(OH) ₃ (c)	-7.2127	CaCl ₂ ·H ₂ O	-24.8366
Ca(OH) ₂ (c)	-10.5335	Scacchite	-25.5355
Portlandite	-10.5335	Hydrophilite	-28.4243
Todorokite	-14.5762	Ca ₂ Cl ₂ (OH) ₂ ·H ₂ O	-30.9000
MnCl ₂ ·4H ₂ O	-19.4767	Ca ₄ Cl ₂ (OH) ₆ ·13H ₂ O	-48.8805
Lime	-20.6501		

	In fluid		Sorbed		Kd	
Original basis	total moles	moles	mg/kg	moles	mg/kg	L/kg
Ca ⁺⁺	0.000399	0.000399	16.0			
Cl ⁻	2.82e-007	2.82e-007	0.0100			
H ⁺	-3.43e-005	-9.08e-006	-0.00915			
H ₂ O	55.5	55.5	1.00e+006			
Mn ⁺⁺	0.000291	0.000279	15.3			
O ₂ (aq)	-1.96e-008	-2.12e-006	-0.0679			

Step # 60 Xi = 0.6000
 Temperature = 25.0 C Pressure = 1.013 bars
 pH = 7.503 log fO₂ = -28.749
 Eh = 0.3600 volts pe = 6.0857
 Ionic strength = 0.001356
 Activity of water = 1.000000
 Solvent mass = 1.000000 kg
 Solution mass = 1.000032 kg
 Solution density = 1.013 g/cm³
 Chlorinity = 0.000000 molal
 Dissolved solids = 31 mg/kg sol'n
 Rock mass = 0.000001 kg

	moles	moles	grams	cm ³
Reactants	remaining	reacted	reacted	reacted

e- -- sliding Eh buffer --

Minerals in system	moles	log moles	grams	volume (cm ³)
--------------------	-------	-----------	-------	---------------------------

Hausmannite	4.239e-006	-5.373	0.0009699	0.0001990
-------------	------------	--------	-----------	-----------

(total)		<u>0.0009699</u>	<u>0.0001990</u>	
---------	--	------------------	------------------	--

Aqueous species	molality	mg/kg sol'n	act. coef.	log act.
Ca ⁺⁺	0.0003992	16.00	0.8514	-3.4687
Mn ⁺⁺	0.0002785	15.30	0.8514	-3.6250
OH ⁻	3.419e-007	0.005815	0.9595	-6.4840
Cl ⁻	2.816e-007	0.009983	0.9593	-6.5684
H ⁺	3.267e-008	3.292e-005	0.9619	-7.5028

(only species > 1e-8 molal listed)

Mineral saturation states

	log Q/K		log Q/K
Hausmannite	0.0000	sat Antarcticite	-20.7183
Bixbyite	-0.2568	MnCl ₂ ·2H ₂ O	-20.7435
Manganite	-0.4458	Lime	-21.1571
Pyrolusite	-3.0057	CaCl ₂ ·4H ₂ O	-21.4975
Mn(OH) ₂ (am)	-3.9184	MnCl ₂ ·H ₂ O	-22.2930
Manganosite	-6.5454	CaCl ₂ ·2H ₂ O	-24.7017
Mn(OH) ₃ (c)	-6.9591	CaCl ₂ ·H ₂ O	-24.8365
Todorokite	-10.5188	Scacchite	-25.5357
Ca(OH) ₂ (c)	-11.0405	Hydrophilite	-28.4242
Portlandite	-11.0405	Ca ₂ Cl ₂ (OH) ₂ ·H ₂ O	-31.4070
Birnessite	-15.5784	Ca ₄ Cl ₂ (OH) ₆ ·13H ₂ O	-50.4015
MnCl ₂ ·4H ₂ O	-19.4769		

	In fluid	Sorbed	Kd			
Original basis	total moles	moles	mg/kg	moles	mg/kg	L/kg
Ca ⁺⁺	0.000399	0.000399	16.0			
Cl ⁻	2.82e-007	2.82e-007	0.0100			
H ⁺	-2.66e-005	-1.13e-006	-0.00114			
H ₂ O	55.5	55.5	1.00e+006			
Mn ⁺⁺	0.000291	0.000279	15.3			
O ₂ (aq)	1.91e-006	-2.05e-007	-0.00657			

Step # 66 $X_i = 0.6600$
 Temperature = 25.0 C Pressure = 1.013 bars
 pH = 7.342 log fO₂ = -26.958
 Eh = 0.3960 volts pe = 6.6942
 Ionic strength = 0.001358
 Activity of water = 1.000000
 Solvent mass = 1.000000 kg
 Solution mass = 1.000032 kg
 Solution density = 1.013 g/cm³
 Chlorinity = 0.000000 molal
 Dissolved solids = 31 mg/kg sol'n
 Rock mass = 0.000001 kg

Reactants	moles remaining	moles reacted	grams reacted	cm ³ reacted

e-	-- sliding Eh buffer --			

Minerals in system	moles	log moles	grams	volume (cm ³)

Bixbyite	5.672e-006	-5.246	0.0008954	0.0001779
(total)			<u>0.0008954</u>	<u>0.0001779</u>

Aqueous species	molality	mg/kg sol'n	act. coef.	log act.

Ca ⁺⁺	0.0003992	16.00	0.8513	-3.4687
Mn ⁺⁺	0.0002799	15.38	0.8513	-3.6229
Cl ⁻	2.816e-007	0.009983	0.9593	-6.5684
OH ⁻	2.361e-007	0.004016	0.9595	-6.6448
H ⁺	4.730e-008	4.767e-005	0.9619	-7.3420
(only species > 1e-8 molal listed)				

Mineral saturation states

	log Q/K		log Q/K

Bixbyite	0.0000 sat	Antarcticite	-20.7184
Hausmannite	-0.0626	MnCl ₂ ·2H ₂ O	-20.7414
Manganite	-0.3174	Lime	-21.4787
Pyrolusite	-2.4295	CaCl ₂ ·4H ₂ O	-21.4976
Mn(OH) ₂ (am)	-4.2378	MnCl ₂ ·H ₂ O	-22.2909
Mn(OH) ₃ (c)	-6.8307	CaCl ₂ ·2H ₂ O	-24.7018
Manganosite	-6.8648	CaCl ₂ ·H ₂ O	-24.8366
Todorokite	-8.2764	Scacchite	-25.5336
Ca(OH) ₂ (c)	-11.3621	Hydrophilite	-28.4243
Portlandite	-11.3621	Ca ₂ Cl ₂ (OH) ₂ ·H ₂ O	-31.7286
Birnessite	-12.7598	Ca ₄ Cl ₂ (OH) ₆ ·13H ₂ O	-51.3662
MnCl ₂ ·4H ₂ O	-19.4748		

	In fluid		Sorbed	Kd		
Original basis	total moles	moles	mg/kg	moles	mg/kg	L/kg
Ca++	0.000399	0.000399	16.0			
Cl-	2.82e-007	2.82e-007	0.0100			
H+	-2.31e-005	-3.93e-007	-0.000396			
H2O	55.5	55.5	1.00e+006			
Mn++	0.000291	0.000280	15.4			
O2(aq)	2.79e-006	-5.05e-008	-0.00162			

Step # 70 Xi = 0.7000
 Temperature = 25.0 C Pressure = 1.013 bars
 pH = 7.207 log fO2 = -25.876
 Eh = 0.4200 volts pe = 7.1000
 Ionic strength = 0.001358
 Activity of water = 1.000000
 Solvent mass = 1.000000 kg
 Solution mass = 1.000032 kg
 Solution density = 1.013 g/cm3
 Chlorinity = 0.000000 molal
 Dissolved solids = 31 mg/kg sol'n
 Rock mass = 0.000001 kg

Reactants	moles remaining	moles reacted	grams reacted	cm3 reacted
e-	-- sliding Eh buffer --			

Minerals in system	moles	log moles	grams	volume (cm3)
Bixbyite	5.685e-006	-5.245	0.0008976	0.0001784
(total)		0.0008976	0.0001784	

Aqueous species	molality	mg/kg sol'n	act. coef.	log act.
Ca++	0.0003992	16.00	0.8513	-3.4687
Mn++	0.0002799	15.37	0.8513	-3.6230
Cl-	2.816e-007	0.009983	0.9593	-6.5684
OH-	1.730e-007	0.002942	0.9595	-6.7800
H+	6.458e-008	6.508e-005	0.9619	-7.2068

(only species > 1e-8 molal listed)

Mineral saturation states

	log Q/K		log Q/K
Bixbyite	0.0000 sat	Antarcticite	-20.7184
Manganite	-0.3174	MnCl2^2H2O	-20.7415
Hausmannite	-0.3331	CaCl2^4H2O	-21.4976

Pyrolusite	-2.1590	Lime	-21.7491
Mn(OH)2(am)	-4.5083	MnCl2^H2O	-22.2910
Mn(OH)3(c)	-6.8307	CaCl2^2H2O	-24.7018
Manganosite	-7.1353	CaCl2^H2O	-24.8366
Todorokite	-7.4650	Scacchite	-25.5337
Ca(OH)2(c)	-11.6325	Hydrophilite	-28.4243
Portlandite	-11.6325	Ca2Cl2(OH)2^H2O	-31.9991
Birnessite	-11.6779	Ca4Cl2(OH)6^13H2	-52.1776
MnCl2^4H2O	-19.4749		

	In fluid	Sorbed	Kd		
Original basis	total moles	moles	mg/kg	moles	mg/kg L/kg
Ca++	0.000399	0.000399	16.0		
Cl-	2.82e-007	2.82e-007	0.0100		
H+	-2.29e-005	-1.89e-007	-0.000190		
H2O	55.5	55.5	1.00e+006		
Mn++	0.000291	0.000280	15.4		
O2(aq)	2.82e-006	-1.99e-008	-0.000635		

Step # 80 Xi = 0.8000
 Temperature = 25.0 C Pressure = 1.013 bars
 pH = 6.869 log fO2 = -23.171
 Eh = 0.4800 volts pe = 8.1142
 Ionic strength = 0.001358
 Activity of water = 1.000000
 Solvent mass = 1.000000 kg
 Solution mass = 1.000032 kg
 Solution density = 1.013 g/cm3
 Chlorinity = 0.000000 molal
 Dissolved solids = 31 mg/kg sol'n
 Rock mass = 0.000001 kg

Reactants	moles remaining	moles reacted	grams reacted	cm3 reacted
e-	-- sliding Eh buffer --			

Minerals in system	moles	log moles	grams	volume (cm3)
Bixbyite	5.714e-006	-5.243	0.0009021	0.0001792
(total)			0.0009021	0.0001792

Aqueous species	molality	mg/kg sol'n	act. coef.	log act.
Ca++	0.0003992	16.00	0.8513	-3.4687
Mn++	0.0002798	15.37	0.8513	-3.6231
Cl-	2.816e-007	0.009983	0.9593	-6.5684

H+	1.406e-007	0.0001418	0.9619	-6.8687
OH-	7.941e-008	0.001351	0.9595	-7.1181

(only species > 1e-8 molal listed)

Mineral saturation states

	log Q/K		log Q/K
Bixbyite	0.0000 sat	Antarcticite	-20.7184
Manganite	-0.3174	MnCl ₂ ·2H ₂ O	-20.7416
Hausmannite	-1.0093	CaCl ₂ ·4H ₂ O	-21.4976
Pyrolusite	-1.4828	MnCl ₂ ·H ₂ O	-22.2911
Mn(OH) ₂ (am)	-5.1845	Lime	-22.4253
Todorokite	-5.4363	CaCl ₂ ·2H ₂ O	-24.7018
Mn(OH) ₃ (c)	-6.8307	CaCl ₂ ·H ₂ O	-24.8366
Manganosite	-7.8115	Scacchite	-25.5338
Birnessite	-8.9730	Hydrophilite	-28.4243
Ca(OH) ₂ (c)	-12.3087	Ca ₂ Cl ₂ (OH) ₂ ·H ₂ O	-32.6752
Portlandite	-12.3087	Ca ₄ Cl ₂ (OH) ₆ ·13H ₂ O	-54.2059
MnCl ₂ ·4H ₂ O	-19.4750		

	In fluid	Sorbed	Kd			
Original basis	total moles	moles	mg/kg	moles	mg/kg	L/kg
Ca ⁺⁺	0.000399	0.000399	16.0			
Cl ⁻	2.82e-007	2.82e-007	0.0100			
H ⁺	-2.28e-005	5.30e-008	5.34e-005			
H ₂ O	55.5	55.5	1.00e+006			
Mn ⁺⁺	0.000291	0.000280	15.4			
O ₂ (aq)	2.85e-006	-1.92e-009	-6.15e-005			

Step # 90 $X_i = 0.9000$
 Temperature = 25.0 C Pressure = 1.013 bars
 pH = 6.531 log fO₂ = -20.466
 Eh = 0.5400 volts pe = 9.1285
 Ionic strength = 0.001358
 Activity of water = 1.000000
 Solvent mass = 1.000000 kg
 Solution mass = 1.000032 kg
 Solution density = 1.013 g/cm³
 Chlorinity = 0.000000 molal
 Dissolved solids = 31 mg/kg sol'n
 Rock mass = 0.000001 kg

Reactants	moles remaining	moles reacted	grams reacted	cm ³ reacted

e-	-- sliding Eh buffer --			

Minerals in system	moles	log moles	grams	volume (cm ³)

Bixbyite	5.749e-006	-5.240	0.0009076	0.0001803
(total)			0.0009076	0.0001803

Aqueous species	molality	mg/kg sol'n	act. coef.	log act.

Ca ⁺⁺	0.0003992	16.00	0.8513	-3.4687
Mn ⁺⁺	0.0002797	15.37	0.8513	-3.6232
H ⁺	3.063e-007	0.0003087	0.9619	-6.5307
Cl ⁻	2.816e-007	0.009983	0.9593	-6.5684
OH ⁻	3.646e-008	0.0006201	0.9595	-7.4561
(only species > 1e-8 molal listed)				

Mineral saturation states

	log Q/K		log Q/K

Bixbyite	0.0000 sat	Antarcticite	-20.7184
Manganite	-0.3174	MnCl ₂ ² H ₂ O	-20.7417
Pyrolusite	-0.8066	CaCl ₂ ⁴ H ₂ O	-21.4976
Hausmannite	-1.6855	MnCl ₂ ¹ H ₂ O	-22.2912
Todorokite	-3.4077	Lime	-23.1014
Mn(OH) ₂ (am)	-5.8607	CaCl ₂ ² H ₂ O	-24.7018
Birnessite	-6.2681	CaCl ₂ ¹ H ₂ O	-24.8366
Mn(OH) ₃ (c)	-6.8307	Scacchite	-25.5339
Manganosite	-8.4877	Hydrophilite	-28.4243
Ca(OH) ₂ (c)	-12.9848	Ca ₂ Cl ₂ (OH) ₂ ² H ₂ O	-33.3513
Portlandite	-12.9848	Ca ₄ Cl ₂ (OH) ₆ ¹³ H ₂	-56.2343
MnCl ₂ ⁴ H ₂ O	-19.4751		

	In fluid	Sorbed	Kd	
Original basis	total moles	moles	mg/kg	moles mg/kg L/kg
Ca++	0.000399	0.000399	16.0	
Cl-	2.82e-007	2.82e-007	0.0100	
H+	-2.27e-005	2.69e-007	0.000271	
H2O	55.5	55.5	1.00e+006	
Mn++	0.000291	0.000280	15.4	
O2(aq)	2.87e-006	-1.86e-010	-5.95e-006	

Step # 100 Xi = 1.0000
 Temperature = 25.0 C Pressure = 1.013 bars
 pH = 6.193 log fO2 = -17.761
 Eh = 0.6000 volts pe = 10.1428
 Ionic strength = 0.001358
 Activity of water = 1.000000
 Solvent mass = 1.000000 kg
 Solution mass = 1.000032 kg
 Solution density = 1.013 g/cm3
 Chlorinity = 0.000000 molal
 Dissolved solids = 31 mg/kg sol'n
 Rock mass = 0.000001 kg

Reactants	moles remaining	moles reacted	grams reacted	cm3 reacted
-----------	-----------------	---------------	---------------	-------------

e- -- sliding Eh buffer --

Minerals in system	moles	log moles	grams	volume (cm3)
--------------------	-------	-----------	-------	--------------

Bixbyite	5.812e-006	-5.236	0.0009176	0.0001823
----------	------------	--------	-----------	-----------

(total)		0.0009176	0.0001823	
---------	--	-----------	-----------	--

Aqueous species	molality	mg/kg sol'n	act. coef.	log act.
-----------------	----------	-------------	------------	----------

Ca++	0.0003992	16.00	0.8513	-3.4687
Mn++	0.0002796	15.36	0.8513	-3.6234
H+	6.671e-007	0.0006724	0.9619	-6.1927
Cl-	2.816e-007	0.009983	0.9593	-6.5684
OH-	1.674e-008	0.0002847	0.9595	-7.7941

(only species > 1e-8 molal listed)

Mineral saturation states

	log Q/K	log Q/K
--	---------	---------

Bixbyite	0.0000 sat	Antarcticite	-20.7184
Pyrolusite	-0.1303	MnCl2^2H2O	-20.7419
Manganite	-0.3174	CaCl2^4H2O	-21.4976

Todorokite	-1.3789	MnCl ₂ ·H ₂ O	-22.2914
Hausmannite	-2.3618	Lime	-23.7774
Birnessite	-3.5631	CaCl ₂ ·2H ₂ O	-24.7018
Mn(OH) ₂ (am)	-6.5370	CaCl ₂ ·H ₂ O	-24.8366
Mn(OH) ₃ (c)	-6.8307	Scacchite	-25.5341
Manganosite	-9.1640	Hydrophilite	-28.4243
Ca(OH) ₂ (c)	-13.6608	Ca ₂ Cl ₂ (OH) ₂ ·H ₂ O	-34.0274
Portlandite	-13.6608	Ca ₄ Cl ₂ (OH) ₆ ·13H ₂ O	-58.2624
MnCl ₂ ·4H ₂ O	-19.4753		

	In fluid	Sorbed	Kd		
Original basis	total moles	moles	mg/kg	moles	mg/kg
					L/kg
Ca ⁺⁺	0.000399	0.000399	16.0		
Cl ⁻	2.82e-007	2.82e-007	0.0100		
H ⁺	-2.26e-005	6.50e-007	0.000655		
H ₂ O	55.5	55.5	1.00e+006		
Mn ⁺⁺	0.000291	0.000280	15.4		
O ₂ (aq)	2.91e-006	-1.80e-011	-5.76e-007		

ANEXO D

Simulación Cinética

A continuación se presenta las líneas de comando desarrollado para la simulación cinética presentado en la discusión de resultados del Capítulo 5. Debido a la extensión del reporte, se adjuntará únicamente el desarrollado bajo las siguientes condiciones.

Código de condiciones para simulación cinética

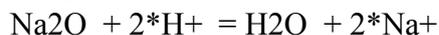
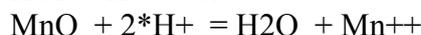
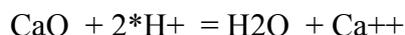
```
# React script, saved Tue Dec 30 2014 by Administrador
data = "...\thermo+MnIII Final.dat" verify
time start = 0 days, end = 360 min
temperature = 25
decouple Mn+++
decouple MnO4-
decouple MnO4--
swap O2(g) for O2(aq)
swap Mn(OH)3(c) for Mn+++
1 free kg H2O
9.5 pH
1 fugacity O2(g)
.45 mmolal Mn++
2 free mg Mn(OH)3(c)
.45 mmolal Cl-
1.6 mmolal HCO3-
balance on Na+
1.6 mmolal Na+
fix pH
kinetic redox-1 rxn = "Mn++ + .25*O2(aq) + 2.5*H2O -> Mn(OH)3(c) + 2*H+"
rate_law = 'Wmass * rate_con * molality("Mn(OH)3(c)") * totmolal("Mn++") *
molality("O2(aq)") * molality("OH-")^2' rate_con = 3e12

suppress ALL
unsuppress Mn(OH)3(c)
```

Resultados de simulación

Surface species

Oxides



Step # 0 Xi = 0.0000

Time = 0 secs (0 days)

Temperature = 25.0 C Pressure = 1.013 bars

pH = 9.500 log fO₂ = 0.000

Eh = 0.6670 volts pe = 11.2757

Ionic strength = 0.002799

Activity of water = 0.999984

Solvent mass = 1.000000 kg

Solution mass = 1.000231 kg

Solution density = 1.013 g/cm³

Chlorinity = 0.000450 molal

Dissolved solids = 231 mg/kg sol'n

Rock mass = 0.000002 kg

Carbonate alkalinity = 91.64 mg/kg as CaCO₃

Nernst redox couples	Eh (volts)	pe
e- + .25*O ₂ (aq) + H ⁺ = .5*H ₂ O	0.6670	11.2757

Reactants	moles remaining	moles reacted	grams reacted	cm ³ reacted
H ⁺	-- fixed pH buffer --			
redox-1	-- Mn ⁺⁺ + .25*O ₂ (aq) + 2.5*H ₂ O -> Mn(OH) ₃ (c) + 2*H ⁺ --			
	log K = -6.3465, no catalyst or enzyme			

Kinetic redox rxns	rate const. (molal/s; molal/cm ² s)	catalyst	affinity area (cm ²)	rxn rate (log Q/K) (mol/kg sec)
redox-1	3.000e+012	--	-7.726	3.836e-008

Minerals in system	moles	log moles	grams	volume (cm ³)
Mn(OH) ₃ (c)	1.888e-005	-4.724	0.002000	
(total)		0.002000	0.0000*	

Aqueous species	molality	mg/kg sol'n	act. coef.	log act.
-----------------	----------	-------------	------------	----------

HCO3-	0.001268	77.33	0.9443	-2.9219
O2(aq)	0.001261	40.34	1.0007	-2.8990
Na+	0.001211	27.83	0.9439	-2.9419
Cl-	0.0004494	15.93	0.9430	-3.3729
Ca++	0.0003208	12.85	0.7990	-3.5913
CO3--	0.0002158	12.95	0.7946	-3.7658
Mn2(OH)3+	0.0001680	27.02	0.9439	-3.7999
Mn++	7.856e-005	4.315	0.7990	-4.2023
CaCO3	7.225e-005	7.230	1.0000	-4.1411
MnCO3	3.551e-005	4.081	1.0000	-4.4497
OH-	3.455e-005	0.5875	0.9435	-4.4868
CaHCO3+	5.413e-006	0.5471	0.9449	-5.2911
NaHCO3	1.842e-006	0.1547	1.0000	-5.7348
CO2(aq)	8.793e-007	0.03869	1.0000	-6.0559
NaCO3-	6.632e-007	0.05504	0.9439	-6.2034
CaCl+	5.767e-007	0.04355	0.9439	-6.2641
CaOH+	1.758e-007	0.01004	0.9439	-6.7800
NaOH	2.339e-008	0.0009352	1.0000	-7.6310
MnCl+	1.787e-008	0.001615	0.9439	-7.7730
NaCl	1.218e-008	0.0007119	1.0000	-7.9142
H+	3.336e-010	3.361e-007	0.9480	-9.5000
MnCl2	2.018e-011	2.539e-006	1.0000	-10.6951
MnCl3-	2.449e-015	3.949e-010	0.9439	-14.6361
Mn+++	5.186e-019	2.848e-014	0.5985	-18.5081
HCl	1.064e-019	3.880e-015	1.0000	-18.9729
Mn+++	1.174e-022	6.446e-018	0.5985	-22.1535
ClO4-	1.392e-025	1.384e-020	0.9435	-24.8816
H2(aq)	2.169e-045	4.371e-042	1.0007	-44.6634
CH4(aq)	1.853e-151	2.971e-147	1.0007	-150.7319
CH3COO-	5.375e-157	3.173e-152	0.9443	-156.2945
NaCH3COO	3.812e-160	3.126e-155	1.0000	-159.4189
HCH3COO	9.159e-162	5.499e-157	1.0000	-161.0382
CaCH3COO+	9.073e-162	8.992e-157	0.9439	-161.0673
Na(O-phth)-	0.0000	0.0000	0.9439	-300.0000
H(O-phth)-	0.0000	0.0000	0.9439	-300.0000
Ca(O-phth)	0.0000	0.0000	1.0000	-300.0000
H2(O-phth)	0.0000	0.0000	1.0000	-300.0000
(O-phth)--	0.0000	0.0000	0.7932	-300.0000

Mineral saturation states

	log Q/K		log Q/K
Hausmannite	17.3353s/sat	MnCl2^4H2O	-13.6630
Bixbyite	13.6614s/sat	Antarcticite	-14.4498
Manganite	6.5133s/sat	MnCl2^2H2O	-14.9296
Rhodochrosite	2.6162s/sat	CaCl2^4H2O	-15.2290
Calcite	1.2739s/sat	MnCl2^H2O	-16.4791
Aragonite	1.1090s/sat	Lime	-17.2853
Monohydrocalcite	0.2800s/sat	CaCl2^2H2O	-18.4332

Mn(OH)3(c)	0.0000 sat	CaCl2^H2O	-18.5680
Mn(OH)2(am)	-0.5012	Scacchite	-19.7218
Manganosite	-3.1282	Ca2Cl2(OH)2^H2O	-21.2666
Portlandite	-7.1687	Hydrophilite	-22.1557
Ca(OH)2(c)	-7.1687	Ca4Cl2(OH)6^13H2	-32.5174
Gaylussite	-7.5475	Graphite	-77.3387
Pirssonite	-7.7102	O-phth acid(c)	-610.6577
Halite	-7.9076		

Gases fugacity log fug.

O2(g)	1.000	0.000
Steam	0.03131	-1.504
CO2(g)	2.492e-005	-4.603
H2(g)	2.809e-042	-41.551
CH4(g)	1.226e-148	-147.912

Basis components total moles moles in fluid moles sorbed

Ca++	0.000399202	0.000399202
Cl-	0.000450000	0.000450000
H+	-0.000861970	-0.000861970
H2O	55.5092	55.5092
HCO3-	0.00160000	0.00160000
Mn(OH)3(c)	1.88751e-005	1.17351e-022
Mn++	0.000450000	0.000450000
Na+	0.00121357	0.00121357
O2(aq)	0.00126091	0.00126091

Original basis In fluid Sorbed Kd
total moles moles mg/kg moles mg/kg L/kg

Ca++	0.000399	0.000399	16.0
Cl-	0.000450	0.000450	16.0
H+	-0.000919	-0.000862	-0.869
H2O	55.5	55.5	1.00e+006
HCO3-	0.00160	0.00160	97.6
Mn++	0.000450	0.000450	24.7
Mn+++	1.89e-005	1.17e-022	6.45e-018
Na+	0.00121	0.00121	27.9
O2(aq)	0.00126	0.00126	40.3

Elemental composition In fluid Sorbed
total moles moles mg/kg moles mg/kg

Calcium	0.0003992	0.0003992	16.00
Carbon	0.001600	0.001600	19.21
Chlorine	0.0004500	0.0004500	15.95
Hydrogen	111.0	111.0	1.119e+005
Manganese	0.0004689	0.0004500	24.72

Oxygen 55.52 55.52 8.880e+005
 Sodium 0.001214 0.001214 27.89

Step # 10 Xi = 0.1000
 Time = 1080 secs (0.0125 days)

Temperature = 25.0 C Pressure = 1.013 bars
 pH = 9.500 log fO2 = -0.009
 Eh = 0.6669 volts pe = 11.2735
 Ionic strength = 0.002794
 Activity of water = 0.999984
 Solvent mass = 0.999998 kg
 Solution mass = 1.000222 kg
 Solution density = 1.013 g/cm3
 Chlorinity = 0.000450 molal
 Dissolved solids = 224 mg/kg sol'n
 Rock mass = 0.000013 kg
 Carbonate alkalinity = 91.64 mg/kg as CaCO3

Nernst redox couples	Eh (volts)	pe
e- + .25*O2(aq) + H+ = .5*H2O	0.6669	11.2735

Reactants	moles remaining	moles reacted	grams reacted	cm3 reacted
-----------	-----------------	---------------	---------------	-------------

H+ -- fixed pH buffer --
 redox-1 -- Mn++ + .25*O2(aq) + 2.5*H2O -> Mn(OH)3(c) + 2*H+ --
 log K = -6.3465, no catalyst or enzyme

Kinetic redox rxns	rate const. (molal/s; molal/cm2s)	catalyst area (cm2)	affinity (log Q/K)	rxn rate (mol/kg sec)
--------------------	-----------------------------------	---------------------	--------------------	-----------------------

redox-1	3.000e+012	--	-7.661	1.842e-007
---------	------------	----	--------	------------

Minerals in system	moles	log moles	grams	volume (cm3)
--------------------	-------	-----------	-------	--------------

Mn(OH)3(c)	0.0001189	-3.925	0.01260	
------------	-----------	--------	---------	--

(total)		0.01260	0.0000*	
---------	--	---------	---------	--

Aqueous species	molality	mg/kg sol'n	act. coef.	log act.
-----------------	----------	-------------	------------	----------

Na+	0.001280	29.42	0.9439	-2.9178
HCO3-	0.001271	77.56	0.9444	-2.9206
O2(aq)	0.001236	39.54	1.0007	-2.9077
Cl-	0.0004494	15.93	0.9430	-3.3728
Ca++	0.0003206	12.85	0.7991	-3.5914

CO3--	0.0002164	12.98	0.7948	-3.7645
Mn2(OH)3+	0.0001256	20.20	0.9439	-3.9261
CaCO3	7.244e-005	7.249	1.0000	-4.1400
Mn++	6.792e-005	3.731	0.7991	-4.2654
OH-	3.455e-005	0.5875	0.9435	-4.4868
MnCO3	3.080e-005	3.540	1.0000	-4.5114
CaHCO3+	5.427e-006	0.5485	0.9450	-5.2900
NaHCO3	1.953e-006	0.1640	1.0000	-5.7094
CO2(aq)	8.819e-007	0.03880	1.0000	-6.0546
NaCO3-	7.032e-007	0.05835	0.9439	-6.1780
CaCl+	5.765e-007	0.04353	0.9439	-6.2643
CaOH+	1.758e-007	0.01003	0.9439	-6.7802
NaOH	2.472e-008	0.0009885	1.0000	-7.6069
MnCl+	1.545e-008	0.001396	0.9439	-7.8361
NaCl	1.288e-008	0.0007526	1.0000	-7.8901
H+	3.336e-010	3.361e-007	0.9481	-9.5000
MnCl2	1.745e-011	2.196e-006	1.0000	-10.7581
MnCl3-	2.118e-015	3.416e-010	0.9439	-14.6991
Mn+++	4.461e-019	2.450e-014	0.5987	-18.5734
HCl	1.065e-019	3.881e-015	1.0000	-18.9728
Mn+++	1.173e-022	6.443e-018	0.5987	-22.1535
ClO4-	1.338e-025	1.330e-020	0.9435	-24.8989
H2(aq)	2.191e-045	4.415e-042	1.0007	-44.6591
CH4(aq)	1.934e-151	3.102e-147	1.0007	-150.7132
CH3COO-	5.629e-157	3.323e-152	0.9444	-156.2744
NaCH3COO	4.219e-160	3.460e-155	1.0000	-159.3748
HCH3COO	9.591e-162	5.758e-157	1.0000	-161.0181
CaCH3COO+	9.496e-162	9.411e-157	0.9439	-161.0475
Na(O-phth)-	0.0000	0.0000	0.9439	-300.0000
H(O-phth)-	0.0000	0.0000	0.9439	-300.0000
Ca(O-phth)	0.0000	0.0000	1.0000	-300.0000
H2(O-phth)	0.0000	0.0000	1.0000	-300.0000
(O-phth)--	0.0000	0.0000	0.7933	-300.0000

Mineral saturation states

	log Q/K		log Q/K
Hausmannite	17.2722s/sat	MnCl2^4H2O	-13.7261
Bixbyite	13.6614s/sat	Antarcticite	-14.4500
Manganite	6.5133s/sat	MnCl2^2H2O	-14.9927
Rhodochrosite	2.5545s/sat	CaCl2^4H2O	-15.2292
Calcite	1.2750s/sat	MnCl2^H2O	-16.5422
Aragonite	1.1101s/sat	Lime	-17.2855
Monohydrocalcite	0.2811s/sat	CaCl2^2H2O	-18.4333
Mn(OH)3(c)	0.0000 sat	CaCl2^H2O	-18.5681
Mn(OH)2(am)	-0.5643	Scacchite	-19.7848
Manganosite	-3.1913	Ca2Cl2(OH)2^H2O	-21.2669
Portlandite	-7.1689	Hydrophilite	-22.1558
Ca(OH)2(c)	-7.1689	Ca4Cl2(OH)6^13H2	-32.5181
Gaylussite	-7.4969	Graphite	-77.3287

Pirssonite	-7.6596	O-phth acid(c)	-610.5820
Halite	-7.8835		

Gases	fugacity	log fug.
O2(g)	0.9802	-0.009
Steam	0.03131	-1.504
CO2(g)	2.499e-005	-4.602
H2(g)	2.838e-042	-41.547
CH4(g)	1.279e-148	-147.893

Basis components	total moles	moles in fluid	moles sorbed
------------------	-------------	----------------	--------------

Ca++	0.000399202	0.000399202
Cl-	0.000450000	0.000450000
H+	-0.000731026	-0.000731026
H2O	55.5090	55.5090
HCO3-	0.00160000	0.00160000
Mn(OH)3(c)	0.000118931	1.17299e-022
Mn++	0.000349944	0.000349944
Na+	0.00128273	0.00128273
O2(aq)	0.00123590	0.00123590

Original basis	In fluid		Sorbed	Kd		
	total moles	moles	mg/kg	moles	mg/kg	L/kg
Ca++	0.000399	0.000399	16.0			
Cl-	0.000450	0.000450	16.0			
H+	-0.00109	-0.000731	-0.737			
H2O	55.5	55.5	1.00e+006			
HCO3-	0.00160	0.00160	97.6			
Mn++	0.000350	0.000350	19.2			
Mn+++	0.000119	1.17e-022	6.44e-018			
Na+	0.00128	0.00128	29.5			
O2(aq)	0.00124	0.00124	39.5			

Elemental composition	In fluid		Sorbed		
	total moles	moles	mg/kg	moles	mg/kg
Calcium	0.0003992	0.0003992	16.00		
Carbon	0.001600	0.001600	19.21		
Chlorine	0.0004500	0.0004500	15.95		
Hydrogen	111.0	111.0	1.119e+005		
Manganese	0.0004689	0.0003499	19.22		
Oxygen	55.52	55.52	8.880e+005		
Sodium	0.001283	0.001283	29.48		

Step # 20 Xi = 0.2000
Time = 2160 secs (0.025 days)

Temperature = 25.0 C Pressure = 1.013 bars
pH = 9.500 log fO2 = -0.030
Eh = 0.6666 volts pe = 11.2683
Ionic strength = 0.002778
Activity of water = 0.999984
Solvent mass = 0.999992 kg
Solution mass = 1.000201 kg
Solution density = 1.013 g/cm3
Chlorinity = 0.000450 molal
Dissolved solids = 209 mg/kg sol'n
Rock mass = 0.000037 kg
Carbonate alkalinity = 91.64 mg/kg as CaCO3

Nernst redox couples	Eh (volts)	pe
e- + .25*O2(aq) + H+ = .5*H2O	0.6666	11.2683

Reactants	moles remaining	moles reacted	grams reacted	cm3 reacted
H+	-- fixed pH buffer --			
redox-1	-- Mn++ + .25*O2(aq) + 2.5*H2O -> Mn(OH)3(c) + 2*H+ --			
	log K = -6.3465, no catalyst or enzyme			

Kinetic redox rxns	rate const. (molal/s; molal/cm2s)	catalyst area (cm2)	affinity (log Q/K)	rxn rate (mol/kg sec)
redox-1	3.000e+012	--	-7.365	1.732e-007

Minerals in system	moles	log moles	grams	volume (cm3)
Mn(OH)3(c)	0.0003523	-3.453	0.03732	
(total)		0.03732	0.0000*	

Aqueous species	molality	mg/kg sol'n	act. coef.	log act.
Na+	0.001456	33.47	0.9441	-2.8618
HCO3-	0.001283	78.29	0.9445	-2.9165
O2(aq)	0.001178	37.67	1.0007	-2.9287
Cl-	0.0004494	15.93	0.9432	-3.3728
Ca++	0.0003200	12.82	0.7996	-3.5921
CO3--	0.0002183	13.10	0.7953	-3.7604
CaCO3	7.303e-005	7.308	1.0000	-4.1365
Mn++	3.478e-005	1.910	0.7996	-4.5559
OH-	3.454e-005	0.5874	0.9436	-4.4868

Mn ₂ (OH) ₃ ⁺	3.296e-005	5.301	0.9441	-4.5071
MnCO ₃	1.593e-005	1.831	1.0000	-4.7978
CaHCO ₃ ⁺	5.470e-006	0.5529	0.9451	-5.2865
NaHCO ₃	2.243e-006	0.1884	1.0000	-5.6493
CO ₂ (aq)	8.903e-007	0.03918	1.0000	-6.0504
NaCO ₃ ⁻	8.075e-007	0.06701	0.9441	-6.1179
CaCl ⁺	5.757e-007	0.04347	0.9441	-6.2648
CaOH ⁺	1.755e-007	0.01002	0.9441	-6.7808
NaOH	2.813e-008	0.001125	1.0000	-7.5509
NaCl	1.466e-008	0.0008564	1.0000	-7.8340
MnCl ⁺	7.915e-009	0.0007153	0.9441	-8.1265
H ⁺	3.335e-010	3.361e-007	0.9482	-9.5000
MnCl ₂	8.944e-012	1.125e-006	1.0000	-11.0485
MnCl ₃ ⁻	1.086e-015	1.751e-010	0.9441	-14.9894
Mn ⁺⁺⁺	2.254e-019	1.238e-014	0.5995	-18.8691
HCl	1.065e-019	3.881e-015	1.0000	-18.9728
Mn ⁺⁺⁺	1.171e-022	6.434e-018	0.5995	-22.1535
ClO ₄ ⁻	1.214e-025	1.207e-020	0.9436	-24.9409
H ₂ (aq)	2.245e-045	4.524e-042	1.0007	-44.6486
CH ₄ (aq)	2.151e-151	3.450e-147	1.0007	-150.6671
CH ₃ COO ⁻	6.318e-157	3.730e-152	0.9445	-156.2242
NaCH ₃ COO	5.389e-160	4.420e-155	1.0000	-159.2685
HCH ₃ COO	1.077e-161	6.464e-157	1.0000	-160.9679
CaCH ₃ COO ⁺	1.064e-161	1.055e-156	0.9441	-160.9979
Na(O-phth) ⁻	0.0000	0.0000	0.9441	-300.0000
H(O-phth) ⁻	0.0000	0.0000	0.9441	-300.0000
Ca(O-phth)	0.0000	0.0000	1.0000	-300.0000
H ₂ (O-phth)	0.0000	0.0000	1.0000	-300.0000
(O-phth) ⁻⁻	0.0000	0.0000	0.7938	-300.0000

Mineral saturation states

	log Q/K		log Q/K

Hausmannite	16.9817s/sat	MnCl ₂ ⁴ H ₂ O	-14.0164
Bixbyite	13.6614s/sat	Antarcticite	-14.4504
Manganite	6.5133s/sat	CaCl ₂ ⁴ H ₂ O	-15.2296
Rhodochrosite	2.2681s/sat	MnCl ₂ ² H ₂ O	-15.2830
Calcite	1.2785s/sat	MnCl ₂ ¹ H ₂ O	-16.8325
Aragonite	1.1136s/sat	Lime	-17.2861
Monohydrocalcite	0.2846s/sat	CaCl ₂ ² H ₂ O	-18.4338
Mn(OH) ₃ (c)	0.0000 sat	CaCl ₂ ¹ H ₂ O	-18.5686
Mn(OH) ₂ (am)	-0.8548	Scacchite	-20.0752
Manganosite	-3.4818	Ca ₂ Cl ₂ (OH) ₂ ² H ₂ O	-21.2679
Portlandite	-7.1695	Hydrophilite	-22.1563
Ca(OH) ₂ (c)	-7.1695	Ca ₄ Cl ₂ (OH) ₆ ¹³ H ₂	-32.5204
Gaylussite	-7.3772	Graphite	-77.3035
Pirssonite	-7.5399	O-phth acid(c)	-610.3916
Halite	-7.8274		

Gases	fugacity	log fug.
O2(g)	0.9339	-0.030
Steam	0.03131	-1.504
CO2(g)	2.523e-005	-4.598
H2(g)	2.907e-042	-41.537
CH4(g)	1.423e-148	-147.847

Basis components total moles moles in fluid moles sorbed

		In fluid	Sorbed	Kd		
Original basis	total moles	moles	mg/kg	moles	mg/kg	L/kg
Ca++	0.000399202	0.000399202				
Cl-	0.000450000	0.000450000				
H+	-0.000440822	-0.000440822				
H2O	55.5084	55.5084				
HCO3-	0.00160000	0.00160000				
Mn(OH)3(c)	0.000352254	1.17140e-022				
Mn++	0.000116622	0.000116622				
Na+	0.00145918	0.00145918				
O2(aq)	0.00117757	0.00117757				
Ca++	0.000399	0.000399	16.0			
Cl-	0.000450	0.000450	16.0			
H+	-0.00150	-0.000441	-0.444			
H2O	55.5	55.5	1.00e+006			
HCO3-	0.00160	0.00160	97.6			
Mn++	0.000117	0.000117	6.41			
Mn+++	0.000352	1.17e-022	6.43e-018			
Na+	0.00146	0.00146	33.5			
O2(aq)	0.00118	0.00118	37.7			

Elemental composition		In fluid	Sorbed
total moles	moles	mg/kg	moles
			mg/kg
Calcium	0.0003992	0.0003992	16.00
Carbon	0.001600	0.001600	19.21
Chlorine	0.0004500	0.0004500	15.95
Hydrogen	111.0	111.0	1.119e+005
Manganese	0.0004689	0.0001166	6.406
Oxygen	55.52	55.52	8.880e+005
Sodium	0.001459	0.001459	33.54

Step # 30 Xi = 0.3000
 Time = 3240 secs (0.0375 days)

Temperature = 25.0 C Pressure = 1.013 bars
 pH = 9.500 log fO2 = -0.039
 Eh = 0.6664 volts pe = 11.2659
 Ionic strength = 0.002765
 Activity of water = 0.999984
 Solvent mass = 0.999989 kg
 Solution mass = 1.000193 kg
 Solution density = 1.013 g/cm3
 Chlorinity = 0.000450 molal
 Dissolved solids = 203 mg/kg sol'n
 Rock mass = 0.000048 kg
 Carbonate alkalinity = 91.64 mg/kg as CaCO3

Nernst redox couples	Eh (volts)	pe
e- + .25*O2(aq) + H+ = .5*H2O	0.6664	11.2659

Reactants	moles remaining	moles reacted	grams reacted	cm3 reacted
H+	-- fixed pH buffer --			
redox-1	-- Mn++ + .25*O2(aq) + 2.5*H2O -> Mn(OH)3(c) + 2*H+ --			
	log K = -6.3465, no catalyst or enzyme			

Kinetic redox rxns	rate const. (molal/s; molal/cm2s)	catalyst area (cm2)	affinity (log Q/K)	rxn rate (mol/kg sec)
redox-1	3.000e+012	--	-6.723	2.827e-008

Minerals in system	moles	log moles	grams	volume (cm3)
Mn(OH)3(c)	0.0004538	-3.343	0.04808	
(total)		0.04808	0.0000*	

Aqueous species	molality	mg/kg sol'n	act. coef.	log act.
Na+	0.001555	35.74	0.9442	-2.8332
HCO3-	0.001293	78.89	0.9446	-2.9131
O2(aq)	0.001152	36.86	1.0007	-2.9382
Cl-	0.0004494	15.93	0.9433	-3.3727
Ca++	0.0003194	12.80	0.7999	-3.5926
CO3--	0.0002199	13.20	0.7957	-3.7570
CaCO3	7.351e-005	7.357	1.0000	-4.1336
OH-	3.454e-005	0.5873	0.9438	-4.4868
Mn++	7.966e-006	0.4376	0.7999	-5.1957

CaHCO3+	5.506e-006	0.5565	0.9452	-5.2836
MnCO3	3.679e-006	0.4228	1.0000	-5.4343
NaHCO3	2.414e-006	0.2028	1.0000	-5.6172
Mn2(OH)3+	1.731e-006	0.2784	0.9442	-5.7867
CO2(aq)	8.973e-007	0.03948	1.0000	-6.0471
NaCO3-	8.691e-007	0.07212	0.9442	-6.0858
CaCl+	5.750e-007	0.04342	0.9442	-6.2653
CaOH+	1.753e-007	0.01000	0.9442	-6.7813
NaOH	3.004e-008	0.001201	1.0000	-7.5223
NaCl	1.566e-008	0.0009149	1.0000	-7.8053
MnCl+	1.814e-009	0.0001639	0.9442	-8.7663
H+	3.335e-010	3.360e-007	0.9483	-9.5000
MnCl2	2.050e-012	2.580e-007	1.0000	-11.6882
MnCl3-	2.489e-016	4.013e-011	0.9442	-15.6290
HCl	1.065e-019	3.882e-015	1.0000	-18.9727
Mn+++	5.133e-020	2.820e-015	0.6002	-19.5113
Mn+++	1.170e-022	6.427e-018	0.6002	-22.1535
ClO4-	1.163e-025	1.156e-020	0.9438	-24.9597
H2(aq)	2.269e-045	4.573e-042	1.0007	-44.6438
CH4(aq)	2.264e-151	3.632e-147	1.0007	-150.6448
CH3COO-	6.702e-157	3.956e-152	0.9446	-156.1985
NaCH3COO	6.107e-160	5.009e-155	1.0000	-159.2142
HCH3COO	1.142e-161	6.858e-157	1.0000	-160.9422
CaCH3COO+	1.128e-161	1.118e-156	0.9442	-160.9727
Na(O-phth)-	0.0000	0.0000	0.9442	-300.0000
H(O-phth)-	0.0000	0.0000	0.9442	-300.0000
Ca(O-phth)	0.0000	0.0000	1.0000	-300.0000
H2(O-phth)	0.0000	0.0000	1.0000	-300.0000
(O-phth)--	0.0000	0.0000	0.7942	-300.0000

Mineral saturation states

	log Q/K		log Q/K
Hausmannite	16.3419s/sat	Antarcticite	-14.4508
Bixbyite	13.6614s/sat	MnCl2^4H2O	-14.6561
Manganite	6.5133s/sat	CaCl2^4H2O	-15.2300
Rhodochrosite	1.6316s/sat	MnCl2^2H2O	-15.9227
Calcite	1.2814s/sat	Lime	-17.2866
Aragonite	1.1165s/sat	MnCl2^H2O	-17.4722
Monohydrocalcite	0.2875s/sat	CaCl2^2H2O	-18.4342
Mn(OH)3(c)	0.0000 sat	CaCl2^H2O	-18.5690
Mn(OH)2(am)	-1.4946	Scacchite	-20.7149
Manganosite	-4.1216	Ca2Cl2(OH)2^H2O	-21.2688
Ca(OH)2(c)	-7.1700	Hydrophilite	-22.1567
Portlandite	-7.1700	Ca4Cl2(OH)6^13H2	-32.5223
Gaylussite	-7.3137	Graphite	-77.2907
Pirssonite	-7.4764	O-phth acid(c)	-610.2935
Halite	-7.7987		

Gases	fugacity	log fug.
O2(g)	0.9138	-0.039
Steam	0.03131	-1.504
CO2(g)	2.543e-005	-4.595
H2(g)	2.939e-042	-41.532
CH4(g)	1.498e-148	-147.825

Basis components total moles moles in fluid moles sorbed

Ca ⁺⁺	0.000399202	0.000399202
Cl ⁻	0.000450000	0.000450000
H ⁺	-0.000337039	-0.000337039
H2O	55.5081	55.5081
HCO3 ⁻	0.00160000	0.00160000
Mn(OH)3(c)	0.000453767	1.17015e-022
Mn ⁺⁺	1.51082e-005	1.51082e-005
Na ⁺	0.00155842	0.00155842
O2(aq)	0.00115219	0.00115219

	In fluid	Sorbed	Kd		
Original basis	total moles	moles	mg/kg	moles	mg/kg L/kg
Ca ⁺⁺	0.000399	0.000399	16.0		
Cl ⁻	0.000450	0.000450	16.0		
H ⁺	-0.00170	-0.000337	-0.340		
H2O	55.5	55.5	1.00e+006		
HCO3 ⁻	0.00160	0.00160	97.6		
Mn ⁺⁺	1.51e-005	1.51e-005	0.830		
Mn ⁺⁺⁺	0.000454	1.17e-022	6.43e-018		
Na ⁺	0.00156	0.00156	35.8		
O2(aq)	0.00115	0.00115	36.9		

Elemental composition	In fluid	Sorbed	
total moles	moles	mg/kg	moles mg/kg
Calcium	0.0003992	0.0003992	16.00
Carbon	0.001600	0.001600	19.21
Chlorine	0.0004500	0.0004500	15.95
Hydrogen	111.0	111.0	1.119e+005
Manganese	0.0004689	1.511e-005	0.8299
Oxygen	55.52	55.52	8.880e+005
Sodium	0.001558	0.001558	35.82

Step # 40 Xi = 0.4000
Time = 4320 secs (0.05 days)

Temperature = 25.0 C Pressure = 1.013 bars
pH = 9.500 log fO2 = -0.040
Eh = 0.6664 volts pe = 11.2656
Ionic strength = 0.002762
Activity of water = 0.999984
Solvent mass = 0.999989 kg
Solution mass = 1.000192 kg
Solution density = 1.013 g/cm3
Chlorinity = 0.000450 molal
Dissolved solids = 203 mg/kg sol'n
Rock mass = 0.000050 kg
Carbonate alkalinity = 91.64 mg/kg as CaCO3

Nernst redox couples	Eh (volts)	pe
e- + .25*O2(aq) + H+ = .5*H2O	0.6664	11.2656

Reactants	moles remaining	moles reacted	grams reacted	cm3 reacted
H+	-- fixed pH buffer --			
redox-1	-- Mn++ + .25*O2(aq) + 2.5*H2O -> Mn(OH)3(c) + 2*H+ --			
	log K = -6.3465, no catalyst or enzyme			

Kinetic redox rxns	rate const. (molal/s; molal/cm2s)	catalyst area (cm2)	affinity (log Q/K)	rxn rate (mol/kg sec)
redox-1	3.000e+012	--	-5.821	2.911e-009

Minerals in system	moles	log moles	grams	volume (cm3)
Mn(OH)3(c)	0.0004674	-3.330	0.04952	
(total)			0.04952	0.0000*

Aqueous species	molality	mg/kg sol'n	act. coef.	log act.
Na+	0.001574	36.19	0.9442	-2.8278
HCO3-	0.001296	79.05	0.9447	-2.9122
O2(aq)	0.001149	36.75	1.0007	-2.9394
Cl-	0.0004494	15.93	0.9433	-3.3727
Ca++	0.0003193	12.79	0.8000	-3.5927
CO3--	0.0002204	13.22	0.7958	-3.7561
CaCO3	7.364e-005	7.369	1.0000	-4.1329
OH-	3.454e-005	0.5873	0.9438	-4.4868
CaHCO3+	5.515e-006	0.5575	0.9453	-5.2829

NaHCO3	2.449e-006	0.2057	1.0000	-5.6110
Mn ⁺⁺	9.984e-007	0.05484	0.8000	-6.0976
CO2(aq)	8.991e-007	0.03956	1.0000	-6.0462
NaCO3-	8.818e-007	0.07317	0.9442	-6.0796
CaCl ⁺	5.748e-007	0.04341	0.9442	-6.2654
MnCO3	4.621e-007	0.05311	1.0000	-6.3353
CaOH ⁺	1.752e-007	0.009999	0.9442	-6.7814
NaOH	3.042e-008	0.001216	1.0000	-7.5169
Mn2(OH)3 ⁺	2.719e-008	0.004374	0.9442	-7.5905
NaCl	1.585e-008	0.0009264	1.0000	-7.7999
H ⁺	3.335e-010	3.360e-007	0.9483	-9.5000
MnCl ⁺	2.274e-010	2.055e-005	0.9442	-9.6682
MnCl2	2.570e-013	3.234e-008	1.0000	-12.5900
MnCl3-	3.120e-017	5.031e-012	0.9442	-16.5308
HCl	1.065e-019	3.882e-015	1.0000	-18.9727
Mn ⁺⁺⁺	6.428e-021	3.531e-016	0.6003	-20.4135
Mn ⁺⁺⁺	1.170e-022	6.426e-018	0.6003	-22.1535
ClO4-	1.156e-025	1.149e-020	0.9438	-24.9623
H2(aq)	2.272e-045	4.580e-042	1.0007	-44.6432
CH4(aq)	2.282e-151	3.661e-147	1.0007	-150.6413
CH3COO-	6.769e-157	3.996e-152	0.9447	-156.1942
NaCH3COO	6.245e-160	5.122e-155	1.0000	-159.2045
HCH3COO	1.154e-161	6.927e-157	1.0000	-160.9379
CaCH3COO ⁺	1.139e-161	1.129e-156	0.9442	-160.9685
Na(O-phth)-	0.0000	0.0000	0.9442	-300.0000
H(O-phth)-	0.0000	0.0000	0.9442	-300.0000
Ca(O-phth)	0.0000	0.0000	1.0000	-300.0000
H2(O-phth)	0.0000	0.0000	1.0000	-300.0000
(O-phth)--	0.0000	0.0000	0.7943	-300.0000

Mineral saturation states

	log Q/K		log Q/K

Hausmannite	15.4400s/sat	Antarcticite	-14.4509
Bixbyite	13.6614s/sat	CaCl2^4H2O	-15.2301
Manganite	6.5133s/sat	MnCl2^4H2O	-15.5580
Calcite	1.2821s/sat	MnCl2^2H2O	-16.8246
Aragonite	1.1172s/sat	Lime	-17.2867
Rhodochrosite	0.7306s/sat	MnCl2^H2O	-18.3741
Monohydrocalcite	0.2882s/sat	CaCl2^2H2O	-18.4343
Mn(OH)3(c)	0.0000 sat	CaCl2^H2O	-18.5691
Mn(OH)2(am)	-2.3965	Ca2Cl2(OH)2^H2O	-21.2691
Manganosite	-5.0235	Scacchite	-21.6167
Ca(OH)2(c)	-7.1701	Hydrophilite	-22.1568
Portlandite	-7.1701	Ca4Cl2(OH)6^13H2	-32.5228
Gaylussite	-7.3013	Graphite	-77.2885
Pirssonite	-7.4639	O-phth acid(c)	-610.2768
Halite	-7.7933		

Gases	fugacity	log fug.
O2(g)	0.9111	-0.040
Steam	0.03131	-1.504
CO2(g)	2.548e-005	-4.594
H2(g)	2.943e-042	-41.531
CH4(g)	1.510e-148	-147.821

Basis components total moles moles in fluid moles sorbed

		In fluid	Sorbed	Kd		
Original basis	total moles	moles	mg/kg	moles	mg/kg	L/kg
Ca++	0.000399202	0.000399202				
Cl-	0.000450000	0.000450000				
H+	-0.000329273	-0.000329273				
H2O	55.5081	55.5081				
HCO3-	0.00160000	0.00160000				
Mn(OH)3(c)	0.000467360	1.16983e-022				
Mn++	1.51510e-006	1.51510e-006				
Na+	0.00157784	0.00157784				
O2(aq)	0.00114879	0.00114879				
Ca++	0.000399	0.000399	16.0			
Cl-	0.000450	0.000450	16.0			
H+	-0.00173	-0.000329	-0.332			
H2O	55.5	55.5	1.00e+006			
HCO3-	0.00160	0.00160	97.6			
Mn++	1.52e-006	1.52e-006	0.0832			
Mn+++	0.000467	1.17e-022	6.43e-018			
Na+	0.00158	0.00158	36.3			
O2(aq)	0.00115	0.00115	36.8			

Elemental composition		In fluid	Sorbed
total moles	moles	mg/kg	moles
			mg/kg
Calcium	0.0003992	0.0003992	16.00
Carbon	0.001600	0.001600	19.21
Chlorine	0.0004500	0.0004500	15.95
Hydrogen	111.0	111.0	1.119e+005
Manganese	0.0004689	1.515e-006	0.08322
Oxygen	55.52	55.52	8.880e+005
Sodium	0.001578	0.001578	36.27

Step # 50 Xi = 0.5000
 Time = 5400 secs (0.0625 days)

Temperature = 25.0 C Pressure = 1.013 bars
 pH = 9.500 log fO2 = -0.041
 Eh = 0.6664 volts pe = 11.2656
 Ionic strength = 0.002762
 Activity of water = 0.999984
 Solvent mass = 0.999989 kg
 Solution mass = 1.000192 kg
 Solution density = 1.013 g/cm3
 Chlorinity = 0.000450 molal
 Dissolved solids = 203 mg/kg sol'n
 Rock mass = 0.000050 kg
 Carbonate alkalinity = 91.64 mg/kg as CaCO3

Nernst redox couples	Eh (volts)	pe
e- + .25*O2(aq) + H+ = .5*H2O	0.6664	11.2656

Reactants	moles remaining	moles reacted	grams reacted	cm3 reacted
H+	-- fixed pH buffer --			
redox-1	-- Mn++ + .25*O2(aq) + 2.5*H2O -> Mn(OH)3(c) + 2*H+ --			
	log K = -6.3465, no catalyst or enzyme			

Kinetic redox rxns	rate const. (molal/s; molal/cm2s)	catalyst area (cm2)	affinity (log Q/K)	rxn rate (mol/kg sec)
redox-1	3.000e+012	--	-4.823	2.839e-010

Minerals in system	moles	log moles	grams	volume (cm3)
Mn(OH)3(c)	0.0004687	-3.329	0.04967	
(total)		0.04967	0.0000*	

Aqueous species	molality	mg/kg sol'n	act. coef.	log act.
Na+	0.001577	36.24	0.9442	-2.8271
HCO3-	0.001296	79.07	0.9447	-2.9121
O2(aq)	0.001148	36.74	1.0007	-2.9396
Cl-	0.0004494	15.93	0.9433	-3.3727
Ca++	0.0003193	12.79	0.8001	-3.5927
CO3--	0.0002204	13.22	0.7958	-3.7560
CaCO3	7.366e-005	7.371	1.0000	-4.1328
OH-	3.454e-005	0.5873	0.9438	-4.4868
CaHCO3+	5.517e-006	0.5576	0.9453	-5.2828

NaHCO3	2.454e-006	0.2061	1.0000	-5.6102
CO2(aq)	8.994e-007	0.03957	1.0000	-6.0461
NaCO3-	8.833e-007	0.07330	0.9442	-6.0788
CaCl+	5.748e-007	0.04341	0.9442	-6.2654
CaOH+	1.752e-007	0.009999	0.9442	-6.7814
Mn++	1.003e-007	0.005512	0.8001	-7.0954
MnCO3	4.646e-008	0.005339	1.0000	-7.3329
NaOH	3.046e-008	0.001218	1.0000	-7.5163
NaCl	1.588e-008	0.0009277	1.0000	-7.7992
H+	3.335e-010	3.360e-007	0.9483	-9.5000
Mn2(OH)3+	2.747e-010	4.419e-005	0.9442	-9.5861
MnCl+	2.285e-011	2.065e-006	0.9442	-10.6660
MnCl2	2.583e-014	3.250e-009	1.0000	-13.5878
MnCl3-	3.135e-018	5.056e-013	0.9442	-17.5286
HCl	1.065e-019	3.882e-015	1.0000	-18.9727
Mn+++	6.460e-022	3.548e-017	0.6004	-21.4114
Mn+++	1.170e-022	6.425e-018	0.6004	-22.1535
ClO4-	1.155e-025	1.148e-020	0.9438	-24.9625
H2(aq)	2.273e-045	4.581e-042	1.0007	-44.6431
CH4(aq)	2.284e-151	3.664e-147	1.0007	-150.6409
CH3COO-	6.777e-157	4.001e-152	0.9447	-156.1937
NaCH3COO	6.261e-160	5.135e-155	1.0000	-159.2033
HCH3COO	1.155e-161	6.935e-157	1.0000	-160.9374
CaCH3COO+	1.140e-161	1.130e-156	0.9442	-160.9680
Na(O-phth)-	0.0000	0.0000	0.9442	-300.0000
H(O-phth)-	0.0000	0.0000	0.9442	-300.0000
Ca(O-phth)	0.0000	0.0000	1.0000	-300.0000
H2(O-phth)	0.0000	0.0000	1.0000	-300.0000
(O-phth)--	0.0000	0.0000	0.7943	-300.0000

Mineral saturation states

	log Q/K		log Q/K
Hausmannite	14.4422s/sat	Antarcticite	-14.4509
Bixbyite	13.6614s/sat	CaCl2^4H2O	-15.2301
Manganite	6.5133s/sat	MnCl2^4H2O	-16.5558
Calcite	1.2822s/sat	Lime	-17.2867
Aragonite	1.1173s/sat	MnCl2^2H2O	-17.8224
Monohydrocalcite	0.2883s/sat	CaCl2^2H2O	-18.4343
Mn(OH)3(c)	0.0000 sat	CaCl2^H2O	-18.5691
Rhodochrosite	-0.2670	MnCl2^H2O	-19.3718
Mn(OH)2(am)	-3.3943	Ca2Cl2(OH)2^H2O	-21.2691
Manganosite	-6.0213	Hydrophilite	-22.1568
Portlandite	-7.1701	Scacchite	-22.6145
Ca(OH)2(c)	-7.1701	Ca4Cl2(OH)6^13H2	-32.5228
Gaylussite	-7.2998	Graphite	-77.2883
Pirssonite	-7.4624	O-phth acid(c)	-610.2749
Halite	-7.7926		

Gases	fugacity	log fug.
O2(g)	0.9108	-0.041
Steam	0.03131	-1.504
CO2(g)	2.549e-005	-4.594
H2(g)	2.944e-042	-41.531
CH4(g)	1.511e-148	-147.821

Basis components total moles moles in fluid moles sorbed

Ca ⁺⁺	0.000399202	0.000399202
Cl ⁻	0.000450000	0.000450000
H ⁺	-0.000328849	-0.000328849
H2O	55.5081	55.5081
HCO3 ⁻	0.00160000	0.00160000
Mn(OH)3(c)	0.000468728	1.16979e-022
Mn ⁺⁺	1.47375e-007	1.47375e-007
Na ⁺	0.00158015	0.00158015
O2(aq)	0.00114845	0.00114845

	In fluid	Sorbed	Kd		
Original basis	total moles	moles	mg/kg	moles	mg/kg L/kg
Ca ⁺⁺	0.000399	0.000399	16.0		
Cl ⁻	0.000450	0.000450	16.0		
H ⁺	-0.00174	-0.000329	-0.331		
H2O	55.5	55.5	1.00e+006		
HCO3 ⁻	0.00160	0.00160	97.6		
Mn ⁺⁺	1.47e-007	1.47e-007	0.00809		
Mn ⁺⁺⁺	0.000469	1.17e-022	6.43e-018		
Na ⁺	0.00158	0.00158	36.3		
O2(aq)	0.00115	0.00115	36.7		

Elemental composition	In fluid	Sorbed	
total moles	moles	mg/kg	moles mg/kg
Calcium	0.0003992	0.0003992	16.00
Carbon	0.001600	0.001600	19.21
Chlorine	0.0004500	0.0004500	15.95
Hydrogen	111.0	111.0	1.119e+005
Manganese	0.0004689	1.474e-007	0.008095
Oxygen	55.52	55.52	8.880e+005
Sodium	0.001580	0.001580	36.32

Step # 60 Xi = 0.6000
Time = 6480 secs (0.075 days)

Temperature = 25.0 C Pressure = 1.013 bars
pH = 9.500 log fO2 = -0.041
Eh = 0.6664 volts pe = 11.2656
Ionic strength = 0.002762
Activity of water = 0.999984
Solvent mass = 0.999989 kg
Solution mass = 1.000192 kg
Solution density = 1.013 g/cm3
Chlorinity = 0.000450 molal
Dissolved solids = 203 mg/kg sol'n
Rock mass = 0.000050 kg
Carbonate alkalinity = 91.64 mg/kg as CaCO3

Nernst redox couples	Eh (volts)	pe
e- + .25*O2(aq) + H+ = .5*H2O	0.6664	11.2656

Reactants	moles remaining	moles reacted	grams reacted	cm3 reacted
H+	-- fixed pH buffer --			
redox-1	-- Mn++ + .25*O2(aq) + 2.5*H2O -> Mn(OH)3(c) + 2*H+ --			
	log K = -6.3465, no catalyst or enzyme			

Kinetic redox rxns	rate const. (molal/s; molal/cm2s)	catalyst area (cm2)	affinity (log Q/K)	rxn rate (mol/kg sec)
redox-1	3.000e+012	--	-3.811	2.754e-011

Minerals in system	moles	log moles	grams	volume (cm3)
Mn(OH)3(c)	0.0004689	-3.329	0.04968	
(total)			0.04968	0.0000*

Aqueous species	molality	mg/kg sol'n	act. coef.	log act.
Na+	0.001577	36.25	0.9442	-2.8271
HCO3-	0.001296	79.07	0.9447	-2.9121
O2(aq)	0.001148	36.74	1.0007	-2.9396
Cl-	0.0004494	15.93	0.9433	-3.3727
Ca++	0.0003193	12.79	0.8001	-3.5927
CO3--	0.0002204	13.22	0.7958	-3.7560
CaCO3	7.366e-005	7.371	1.0000	-4.1328
OH-	3.454e-005	0.5873	0.9438	-4.4868
CaHCO3+	5.517e-006	0.5576	0.9453	-5.2828

NaHCO3	2.454e-006	0.2061	1.0000	-5.6101
CO2(aq)	8.994e-007	0.03957	1.0000	-6.0460
NaCO3-	8.835e-007	0.07331	0.9442	-6.0787
CaCl+	5.748e-007	0.04341	0.9442	-6.2654
CaOH+	1.752e-007	0.009999	0.9442	-6.7814
NaOH	3.047e-008	0.001218	1.0000	-7.5162
NaCl	1.588e-008	0.0009279	1.0000	-7.7992
Mn++	9.764e-009	0.0005363	0.8001	-8.1072
MnCO3	4.521e-009	0.0005195	1.0000	-8.3448
H+	3.335e-010	3.360e-007	0.9483	-9.5000
Mn2(OH)3+	2.601e-012	4.184e-007	0.9442	-11.6098
MnCl+	2.224e-012	2.010e-007	0.9442	-11.6778
MnCl2	2.514e-015	3.163e-010	1.0000	-14.5997
MnCl3-	3.051e-019	4.920e-014	0.9442	-18.5405
HCl	1.065e-019	3.882e-015	1.0000	-18.9727
Mn+++	1.170e-022	6.425e-018	0.6004	-22.1535
Mn+++	6.286e-023	3.453e-018	0.6004	-22.4232
ClO4-	1.155e-025	1.148e-020	0.9438	-24.9626
H2(aq)	2.273e-045	4.581e-042	1.0007	-44.6431
CH4(aq)	2.285e-151	3.664e-147	1.0007	-150.6409
CH3COO-	6.778e-157	4.001e-152	0.9447	-156.1936
NaCH3COO	6.263e-160	5.137e-155	1.0000	-159.2032
HCH3COO	1.155e-161	6.936e-157	1.0000	-160.9373
CaCH3COO+	1.140e-161	1.130e-156	0.9442	-160.9679
Na(O-phth)-	0.0000	0.0000	0.9442	-300.0000
H(O-phth)-	0.0000	0.0000	0.9442	-300.0000
Ca(O-phth)	0.0000	0.0000	1.0000	-300.0000
H2(O-phth)	0.0000	0.0000	1.0000	-300.0000
(O-phth)--	0.0000	0.0000	0.7943	-300.0000

Mineral saturation states

	log Q/K		log Q/K

Bixbyite	13.6614s/sat	Antarcticite	-14.4509
Hausmannite	13.4304s/sat	CaCl2^4H2O	-15.2301
Manganite	6.5133s/sat	Lime	-17.2867
Calcite	1.2822s/sat	MnCl2^4H2O	-17.5676
Aragonite	1.1173s/sat	CaCl2^2H2O	-18.4343
Monohydrocalcite	0.2883s/sat	CaCl2^H2O	-18.5691
Mn(OH)3(c)	0.0000 sat	MnCl2^2H2O	-18.8342
Rhodochrosite	-1.2789	MnCl2^H2O	-20.3837
Mn(OH)2(am)	-4.4062	Ca2Cl2(OH)2^H2O	-21.2691
Manganosite	-7.0332	Hydrophilite	-22.1568
Portlandite	-7.1701	Scacchite	-23.6264
Ca(OH)2(c)	-7.1701	Ca4Cl2(OH)6^13H2	-32.5228
Gaylussite	-7.2996	Graphite	-77.2883
Pirssonite	-7.4623	O-phth acid(c)	-610.2747
Halite	-7.7926		

Gases	fugacity	log fug.
O2(g)	0.9108	-0.041
Steam	0.03131	-1.504
CO2(g)	2.549e-005	-4.594
H2(g)	2.944e-042	-41.531
CH4(g)	1.511e-148	-147.821

Basis components total moles moles in fluid moles sorbed

		In fluid	Sorbed	Kd		
Original basis	total moles	moles	mg/kg	moles	mg/kg	L/kg
Ca++	0.000399202	0.000399202				
Cl-	0.000450000	0.000450000				
H+	-0.000328813	-0.000328813				
H2O	55.5081	55.5081				
HCO3-	0.00160000	0.00160000				
Mn(OH)3(c)	0.000468861	1.16979e-022				
Mn++	1.42920e-008	1.42920e-008				
Na+	0.00158038	0.00158038				
O2(aq)	0.00114842	0.00114842				
Ca++	0.000399	0.000399	16.0			
Cl-	0.000450	0.000450	16.0			
H+	-0.00174	-0.000329	-0.331			
H2O	55.5	55.5	1.00e+006			
HCO3-	0.00160	0.00160	97.6			
Mn++	1.43e-008	1.43e-008	0.000785			
Mn+++	0.000469	1.17e-022	6.43e-018			
Na+	0.00158	0.00158	36.3			
O2(aq)	0.00115	0.00115	36.7			

Elemental composition		In fluid	Sorbed
total moles	moles	mg/kg	moles
			mg/kg
Calcium	0.0003992	0.0003992	16.00
Carbon	0.001600	0.001600	19.21
Chlorine	0.0004500	0.0004500	15.95
Hydrogen	111.0	111.0	1.119e+005
Manganese	0.0004689	1.429e-008	0.0007850
Oxygen	55.52	55.52	8.880e+005
Sodium	0.001580	0.001580	36.33

Step # 70 Xi = 0.7000
 Time = 7560 secs (0.0875 days)

Temperature = 25.0 C Pressure = 1.013 bars
 pH = 9.500 log fO2 = -0.041
 Eh = 0.6664 volts pe = 11.2656
 Ionic strength = 0.002762
 Activity of water = 0.999984
 Solvent mass = 0.999989 kg
 Solution mass = 1.000192 kg
 Solution density = 1.013 g/cm³
 Chlorinity = 0.000450 molal
 Dissolved solids = 203 mg/kg sol'n
 Rock mass = 0.000050 kg
 Carbonate alkalinity = 91.64 mg/kg as CaCO₃

Nernst redox couples	Eh (volts)	pe
e- + .25*O ₂ (aq) + H+ = .5*H ₂ O	0.6664	11.2656

Reactants	moles remaining	moles reacted	grams reacted	cm ³ reacted
H+	-- fixed pH buffer --			
redox-1	-- Mn ⁺⁺ + .25*O ₂ (aq) + 2.5*H ₂ O -> Mn(OH) ₃ (c) + 2*H+ --			
	log K = -6.3465, no catalyst or enzyme			

Kinetic redox rxns	rate const. (molal/s; molal/cm ² s)	catalyst area (cm ²)	affinity (log Q/K)	rxn rate (mol/kg sec)
redox-1	3.000e+012	--	-2.798	2.670e-012

Minerals in system	moles	log moles	grams	volume (cm ³)
Mn(OH) ₃ (c)	0.0004689	-3.329	0.04968	
(total)		0.04968	0.0000*	

Aqueous species	molality	mg/kg sol'n	act. coef.	log act.
Na+	0.001577	36.25	0.9442	-2.8271
HCO ₃ -	0.001296	79.07	0.9447	-2.9121
O ₂ (aq)	0.001148	36.74	1.0007	-2.9396
Cl-	0.0004494	15.93	0.9433	-3.3727
Ca ⁺⁺	0.0003193	12.79	0.8001	-3.5927
CO ₃ --	0.0002204	13.22	0.7958	-3.7560
CaCO ₃	7.366e-005	7.371	1.0000	-4.1328
OH-	3.454e-005	0.5873	0.9438	-4.4868
CaHCO ₃ +	5.517e-006	0.5576	0.9453	-5.2828

NaHCO3	2.454e-006	0.2061	1.0000	-5.6101
CO2(aq)	8.994e-007	0.03957	1.0000	-6.0460
NaCO3-	8.835e-007	0.07331	0.9442	-6.0787
CaCl+	5.748e-007	0.04341	0.9442	-6.2654
CaOH+	1.752e-007	0.009999	0.9442	-6.7814
NaOH	3.047e-008	0.001218	1.0000	-7.5162
NaCl	1.588e-008	0.0009279	1.0000	-7.7992
Mn++	9.469e-010	5.201e-005	0.8001	-9.1206
MnCO3	4.384e-010	5.038e-005	1.0000	-9.3581
H+	3.335e-010	3.360e-007	0.9483	-9.5000
MnCl+	2.157e-013	1.949e-008	0.9442	-12.6911
Mn2(OH)3+	2.446e-014	3.935e-009	0.9442	-13.6364
MnCl2	2.438e-016	3.067e-011	1.0000	-15.6130
HCl	1.065e-019	3.882e-015	1.0000	-18.9727
MnCl3-	2.959e-020	4.771e-015	0.9442	-19.5538
Mn+++	1.170e-022	6.425e-018	0.6004	-22.1535
Mn+++	6.096e-024	3.348e-019	0.6004	-23.4366
ClO4-	1.155e-025	1.148e-020	0.9438	-24.9626
H2(aq)	2.273e-045	4.581e-042	1.0007	-44.6431
CH4(aq)	2.285e-151	3.664e-147	1.0007	-150.6409
CH3COO-	6.778e-157	4.001e-152	0.9447	-156.1936
NaCH3COO	6.263e-160	5.137e-155	1.0000	-159.2032
HCH3COO	1.155e-161	6.936e-157	1.0000	-160.9373
CaCH3COO+	1.140e-161	1.130e-156	0.9442	-160.9679
Na(O-phth)-	0.0000	0.0000	0.9442	-300.0000
H(O-phth)-	0.0000	0.0000	0.9442	-300.0000
Ca(O-phth)	0.0000	0.0000	1.0000	-300.0000
H2(O-phth)	0.0000	0.0000	1.0000	-300.0000
(O-phth)--	0.0000	0.0000	0.7943	-300.0000

Mineral saturation states

	log Q/K		log Q/K

Bixbyite	13.6614s/sat	Antarcticite	-14.4509
Hausmannite	12.4170s/sat	CaCl2^4H2O	-15.2301
Manganite	6.5133s/sat	Lime	-17.2867
Calcite	1.2822s/sat	CaCl2^2H2O	-18.4343
Aragonite	1.1173s/sat	CaCl2^H2O	-18.5691
Monohydrocalcite	0.2883s/sat	MnCl2^4H2O	-18.5810
Mn(OH)3(c)	0.0000 sat	MnCl2^2H2O	-19.8475
Rhodochrosite	-2.2922	Ca2Cl2(OH)2^H2O	-21.2691
Mn(OH)2(am)	-5.4195	MnCl2^H2O	-21.3970
Portlandite	-7.1701	Hydrophilite	-22.1568
Ca(OH)2(c)	-7.1701	Scacchite	-24.6397
Gaylussite	-7.2996	Ca4Cl2(OH)6^13H2	-32.5228
Pirssonite	-7.4623	Graphite	-77.2883
Halite	-7.7926	O-phth acid(c)	-610.2747
Manganosite	-8.0465		

Gases	fugacity	log fug.
O2(g)	0.9108	-0.041
Steam	0.03131	-1.504
CO2(g)	2.549e-005	-4.594
H2(g)	2.944e-042	-41.531
CH4(g)	1.511e-148	-147.821

Basis components total moles moles in fluid moles sorbed

Ca ⁺⁺	0.000399202	0.000399202
Cl ⁻	0.000450000	0.000450000
H ⁺	-0.000328810	-0.000328810
H2O	55.5081	55.5081
HCO3 ⁻	0.00160000	0.00160000
Mn(OH)3(c)	0.000468874	1.16979e-022
Mn ⁺⁺	1.38559e-009	1.38559e-009
Na ⁺	0.00158040	0.00158040
O2(aq)	0.00114841	0.00114841

	In fluid	Sorbed	Kd		
Original basis	total moles	moles	mg/kg	moles	mg/kg L/kg
Ca ⁺⁺	0.000399	0.000399	16.0		
Cl ⁻	0.000450	0.000450	16.0		
H ⁺	-0.00174	-0.000329	-0.331		
H2O	55.5	55.5	1.00e+006		
HCO3 ⁻	0.00160	0.00160	97.6		
Mn ⁺⁺	1.39e-009	1.39e-009	7.61e-005		
Mn ⁺⁺⁺	0.000469	1.17e-022	6.43e-018		
Na ⁺	0.00158	0.00158	36.3		
O2(aq)	0.00115	0.00115	36.7		

Elemental composition	In fluid	Sorbed	
total moles	moles	mg/kg	moles mg/kg
Calcium	0.0003992	0.0003992	16.00
Carbon	0.001600	0.001600	19.21
Chlorine	0.0004500	0.0004500	15.95
Hydrogen	111.0	111.0	1.119e+005
Manganese	0.0004689	1.386e-009	7.611e-005
Oxygen	55.52	55.52	8.880e+005
Sodium	0.001580	0.001580	36.33

Step # 80 Xi = 0.8000
Time = 8640 secs (0.1 days)

Temperature = 25.0 C Pressure = 1.013 bars
pH = 9.500 log fO2 = -0.041
Eh = 0.6664 volts pe = 11.2656
Ionic strength = 0.002762
Activity of water = 0.999984
Solvent mass = 0.999989 kg
Solution mass = 1.000192 kg
Solution density = 1.013 g/cm3
Chlorinity = 0.000450 molal
Dissolved solids = 203 mg/kg sol'n
Rock mass = 0.000050 kg
Carbonate alkalinity = 91.64 mg/kg as CaCO3

Nernst redox couples	Eh (volts)	pe
e- + .25*O2(aq) + H+ = .5*H2O	0.6664	11.2656

Reactants	moles remaining	moles reacted	grams reacted	cm3 reacted
H+	-- fixed pH buffer --			
redox-1	-- Mn++ + .25*O2(aq) + 2.5*H2O -> Mn(OH)3(c) + 2*H+ --			
	log K = -6.3465, no catalyst or enzyme			

Kinetic redox rxns	rate const. (molal/s; molal/cm2s)	catalyst area (cm2)	affinity (log Q/K)	rxn rate (mol/kg sec)
redox-1	3.000e+012	--	-1.785	2.589e-013

Minerals in system	moles	log moles	grams	volume (cm3)
Mn(OH)3(c)	0.0004689	-3.329	0.04968	
(total)			0.04968	0.0000*

Aqueous species	molality	mg/kg sol'n	act. coef.	log act.
Na+	0.001577	36.25	0.9442	-2.8271
HCO3-	0.001296	79.07	0.9447	-2.9121
O2(aq)	0.001148	36.74	1.0007	-2.9396
Cl-	0.0004494	15.93	0.9433	-3.3727
Ca++	0.0003193	12.79	0.8001	-3.5927
CO3--	0.0002204	13.22	0.7958	-3.7560
CaCO3	7.366e-005	7.371	1.0000	-4.1328
OH-	3.454e-005	0.5873	0.9438	-4.4868
CaHCO3+	5.517e-006	0.5576	0.9453	-5.2828

NaHCO ₃	2.454e-006	0.2061	1.0000	-5.6101
CO ₂ (aq)	8.994e-007	0.03957	1.0000	-6.0460
NaCO ₃ -	8.835e-007	0.07331	0.9442	-6.0787
CaCl ⁺	5.748e-007	0.04341	0.9442	-6.2654
CaOH ⁺	1.752e-007	0.009999	0.9442	-6.7814
NaOH	3.047e-008	0.001218	1.0000	-7.5162
NaCl	1.588e-008	0.0009279	1.0000	-7.7992
H ⁺	3.335e-010	3.360e-007	0.9483	-9.5000
Mn ⁺⁺	9.180e-011	5.042e-006	0.8001	-10.1340
MnCO ₃	4.250e-011	4.885e-006	1.0000	-10.3716
MnCl ⁺	2.091e-014	1.890e-009	0.9442	-13.7046
Mn ₂ (OH) ₃ ⁺	2.299e-016	3.698e-011	0.9442	-15.6634
MnCl ₂	2.363e-017	2.973e-012	1.0000	-16.6265
HCl	1.065e-019	3.882e-015	1.0000	-18.9727
MnCl ₃ -	2.868e-021	4.626e-016	0.9442	-20.5673
Mn ⁺⁺⁺	1.170e-022	6.425e-018	0.6004	-22.1535
Mn ⁺⁺⁺	5.910e-025	3.246e-020	0.6004	-24.4500
ClO ₄ -	1.155e-025	1.148e-020	0.9438	-24.9626
H ₂ (aq)	2.273e-045	4.581e-042	1.0007	-44.6431
CH ₄ (aq)	2.285e-151	3.664e-147	1.0007	-150.6409
CH ₃ COO-	6.778e-157	4.001e-152	0.9447	-156.1936
NaCH ₃ COO	6.263e-160	5.137e-155	1.0000	-159.2032
HCH ₃ COO	1.155e-161	6.936e-157	1.0000	-160.9373
CaCH ₃ COO ⁺	1.140e-161	1.130e-156	0.9442	-160.9679
Na(O-phth)-	0.0000	0.0000	0.9442	-300.0000
H(O-phth)-	0.0000	0.0000	0.9442	-300.0000
Ca(O-phth)	0.0000	0.0000	1.0000	-300.0000
H ₂ (O-phth)	0.0000	0.0000	1.0000	-300.0000
(O-phth)--	0.0000	0.0000	0.7943	-300.0000

Mineral saturation states

	log Q/K		log Q/K

Bixbyite	13.6614s/sat	Antarcticite	-14.4509
Hausmannite	11.4036s/sat	CaCl ₂ ⁴ H ₂ O	-15.2301
Manganite	6.5133s/sat	Lime	-17.2867
Calcite	1.2822s/sat	CaCl ₂ ² H ₂ O	-18.4343
Aragonite	1.1173s/sat	CaCl ₂ ¹ H ₂ O	-18.5691
Monohydrocalcite	0.2883s/sat	MnCl ₂ ⁴ H ₂ O	-19.5944
Mn(OH) ₃ (c)	0.0000 sat	MnCl ₂ ² H ₂ O	-20.8610
Rhodochrosite	-3.3057	Ca ₂ Cl ₂ (OH) ₂ ² H ₂ O	-21.2691
Mn(OH) ₂ (am)	-6.4329	Hydrophilite	-22.1568
Portlandite	-7.1701	MnCl ₂ ¹ H ₂ O	-22.4105
Ca(OH) ₂ (c)	-7.1701	Scacchite	-25.6532
Gaylussite	-7.2996	Ca ₄ Cl ₂ (OH) ₆ ¹³ H ₂	-32.5228
Pirssonite	-7.4623	Graphite	-77.2883
Halite	-7.7926	O-phth acid(c)	-610.2747
Manganosite	-9.0599		

Gases	fugacity	log fug.
O2(g)	0.9108	-0.041
Steam	0.03131	-1.504
CO2(g)	2.549e-005	-4.594
H2(g)	2.944e-042	-41.531
CH4(g)	1.511e-148	-147.821

Basis components total moles moles in fluid moles sorbed

		In fluid	Sorbed	Kd		
Original basis	total moles	moles	mg/kg	moles	mg/kg	L/kg
Ca++	0.000399202	0.000399202				
Cl-	0.000450000	0.000450000				
H+	-0.000328810	-0.000328810				
H2O	55.5081	55.5081				
HCO3-	0.00160000	0.00160000				
Mn(OH)3(c)	0.000468875	1.16979e-022				
Mn++	1.34327e-010	1.34327e-010				
Na+	0.00158041	0.00158041				
O2(aq)	0.00114841	0.00114841				
Ca++	0.000399	0.000399	16.0			
Cl-	0.000450	0.000450	16.0			
H+	-0.00174	-0.000329	-0.331			
H2O	55.5	55.5	1.00e+006			
HCO3-	0.00160	0.00160	97.6			
Mn++	1.34e-010	1.34e-010	7.38e-006			
Mn+++	0.000469	1.17e-022	6.43e-018			
Na+	0.00158	0.00158	36.3			
O2(aq)	0.00115	0.00115	36.7			

Elemental composition		In fluid	Sorbed
total moles	moles	mg/kg	moles
			mg/kg
Calcium	0.0003992	0.0003992	16.00
Carbon	0.001600	0.001600	19.21
Chlorine	0.0004500	0.0004500	15.95
Hydrogen	111.0	111.0	1.119e+005
Manganese	0.0004689	1.343e-010	7.378e-006
Oxygen	55.52	55.52	8.880e+005
Sodium	0.001580	0.001580	36.33

Step # 90 Xi = 0.9000
Time = 9720 secs (0.1125 days)

Temperature = 25.0 C Pressure = 1.013 bars
pH = 9.500 log fO2 = -0.041
Eh = 0.6664 volts pe = 11.2656
Ionic strength = 0.002762
Activity of water = 0.999984
Solvent mass = 0.999989 kg
Solution mass = 1.000192 kg
Solution density = 1.013 g/cm3
Chlorinity = 0.000450 molal
Dissolved solids = 203 mg/kg sol'n
Rock mass = 0.000050 kg
Carbonate alkalinity = 91.64 mg/kg as CaCO3

Nernst redox couples	Eh (volts)	pe
e- + .25*O2(aq) + H+ = .5*H2O	0.6664	11.2656

Reactants	moles remaining	moles reacted	grams reacted	cm3 reacted
H+	-- fixed pH buffer --			
redox-1	-- Mn++ + .25*O2(aq) + 2.5*H2O -> Mn(OH)3(c) + 2*H+ --			
	log K = -6.3465, no catalyst or enzyme			

Kinetic redox rxns	rate const. (molal/s; molal/cm2s)	catalyst area (cm2)	affinity (log Q/K)	rxn rate (mol/kg sec)
redox-1	3.000e+012	--	-0.7711	2.510e-014

Minerals in system	moles	log moles	grams	volume (cm3)
Mn(OH)3(c)	0.0004689	-3.329	0.04968	
(total)		0.04968	0.0000*	

Aqueous species	molality	mg/kg sol'n	act. coef.	log act.
Na+	0.001577	36.25	0.9442	-2.8271
HCO3-	0.001296	79.07	0.9447	-2.9121
O2(aq)	0.001148	36.74	1.0007	-2.9396
Cl-	0.0004494	15.93	0.9433	-3.3727
Ca++	0.0003193	12.79	0.8001	-3.5927
CO3--	0.0002204	13.22	0.7958	-3.7560
CaCO3	7.366e-005	7.371	1.0000	-4.1328
OH-	3.454e-005	0.5873	0.9438	-4.4868
CaHCO3+	5.517e-006	0.5576	0.9453	-5.2828

NaHCO3	2.454e-006	0.2061	1.0000	-5.6101
CO2(aq)	8.994e-007	0.03957	1.0000	-6.0460
NaCO3-	8.835e-007	0.07331	0.9442	-6.0787
CaCl+	5.748e-007	0.04341	0.9442	-6.2654
CaOH+	1.752e-007	0.009999	0.9442	-6.7814
NaOH	3.047e-008	0.001218	1.0000	-7.5162
NaCl	1.588e-008	0.0009279	1.0000	-7.7992
H+	3.335e-010	3.360e-007	0.9483	-9.5000
Mn++	8.900e-012	4.888e-007	0.8001	-11.1475
MnCO3	4.121e-012	4.735e-007	1.0000	-11.3850
MnCl+	2.027e-015	1.832e-010	0.9442	-14.7181
MnCl2	2.291e-018	2.883e-013	1.0000	-17.6400
Mn2(OH)3+	2.161e-018	3.476e-013	0.9442	-17.6903
HCl	1.065e-019	3.882e-015	1.0000	-18.9727
MnCl3-	2.781e-022	4.485e-017	0.9442	-21.5807
Mn+++	1.170e-022	6.425e-018	0.6004	-22.1535
ClO4-	1.155e-025	1.148e-020	0.9438	-24.9626
Mn+++	5.729e-026	3.147e-021	0.6004	-25.4635
H2(aq)	2.273e-045	4.581e-042	1.0007	-44.6431
CH4(aq)	2.285e-151	3.664e-147	1.0007	-150.6409
CH3COO-	6.778e-157	4.001e-152	0.9447	-156.1936
NaCH3COO	6.263e-160	5.137e-155	1.0000	-159.2032
HCH3COO	1.155e-161	6.936e-157	1.0000	-160.9373
CaCH3COO+	1.140e-161	1.130e-156	0.9442	-160.9679
Na(O-phth)-	0.0000	0.0000	0.9442	-300.0000
H(O-phth)-	0.0000	0.0000	0.9442	-300.0000
Ca(O-phth)	0.0000	0.0000	1.0000	-300.0000
H2(O-phth)	0.0000	0.0000	1.0000	-300.0000
(O-phth)--	0.0000	0.0000	0.7943	-300.0000

Mineral saturation states

	log Q/K		log Q/K

Bixbyite	13.6614s/sat	Antarcticite	-14.4509
Hausmannite	10.3901s/sat	CaCl2^4H2O	-15.2301
Manganite	6.5133s/sat	Lime	-17.2867
Calcite	1.2822s/sat	CaCl2^2H2O	-18.4343
Aragonite	1.1173s/sat	CaCl2^H2O	-18.5691
Monohydrocalcite	0.2883s/sat	MnCl2^4H2O	-20.6079
Mn(OH)3(c)	0.0000 sat	Ca2Cl2(OH)2^H2O	-21.2691
Rhodochrosite	-4.3191	MnCl2^2H2O	-21.8745
Portlandite	-7.1701	Hydrophilite	-22.1568
Ca(OH)2(c)	-7.1701	MnCl2^H2O	-23.4240
Gaylussite	-7.2996	Scacchite	-26.6667
Mn(OH)2(am)	-7.4464	Ca4Cl2(OH)6^13H2	-32.5228
Pirssonite	-7.4623	Graphite	-77.2883
Halite	-7.7926	O-phth acid(c)	-610.2747
Manganosite	-10.0734		

Gases	fugacity	log fug.
O2(g)	0.9108	-0.041
Steam	0.03131	-1.504
CO2(g)	2.549e-005	-4.594
H2(g)	2.944e-042	-41.531
CH4(g)	1.511e-148	-147.821

Basis components total moles moles in fluid moles sorbed

Ca ⁺⁺	0.000399202	0.000399202
Cl ⁻	0.000450000	0.000450000
H ⁺	-0.000328810	-0.000328810
H2O	55.5081	55.5081
HCO3 ⁻	0.00160000	0.00160000
Mn(OH)3(c)	0.000468875	1.16979e-022
Mn ⁺⁺	1.30224e-011	1.30224e-011
Na ⁺	0.00158041	0.00158041
O2(aq)	0.00114841	0.00114841

	In fluid	Sorbed	Kd		
Original basis	total moles	moles	mg/kg	moles	mg/kg L/kg
Ca ⁺⁺	0.000399	0.000399	16.0		
Cl ⁻	0.000450	0.000450	16.0		
H ⁺	-0.00174	-0.000329	-0.331		
H2O	55.5	55.5	1.00e+006		
HCO3 ⁻	0.00160	0.00160	97.6		
Mn ⁺⁺	1.30e-011	1.30e-011	7.15e-007		
Mn ⁺⁺⁺	0.000469	1.17e-022	6.43e-018		
Na ⁺	0.00158	0.00158	36.3		
O2(aq)	0.00115	0.00115	36.7		

Elemental composition	In fluid	Sorbed	
total moles	moles	mg/kg	moles mg/kg
Calcium	0.0003992	0.0003992	16.00
Carbon	0.001600	0.001600	19.21
Chlorine	0.0004500	0.0004500	15.95
Hydrogen	111.0	111.0	1.119e+005
Manganese	0.0004689	1.302e-011	7.153e-007
Oxygen	55.52	55.52	8.880e+005
Sodium	0.001580	0.001580	36.33

Step # 100 Xi = 1.0000
Time = 10800 secs (0.125 days)

Temperature = 25.0 C Pressure = 1.013 bars
pH = 9.500 log fO2 = -0.041
Eh = 0.6664 volts pe = 11.2656
Ionic strength = 0.002762
Activity of water = 0.999984
Solvent mass = 0.999989 kg
Solution mass = 1.000192 kg
Solution density = 1.013 g/cm3
Chlorinity = 0.000450 molal
Dissolved solids = 203 mg/kg sol'n
Rock mass = 0.000050 kg
Carbonate alkalinity = 91.64 mg/kg as CaCO3

Nernst redox couples	Eh (volts)	pe
e- + .25*O2(aq) + H+ = .5*H2O	0.6664	11.2656

Reactants	moles remaining	moles reacted	grams reacted	cm3 reacted
H+	-- fixed pH buffer --			
redox-1	-- Mn++ + .25*O2(aq) + 2.5*H2O -> Mn(OH)3(c) + 2*H+ --			
	log K = -6.3465, no catalyst or enzyme			

Kinetic redox rxns	rate const. (molal/s; molal/cm2s)	catalyst area (cm2)	affinity (log Q/K)	rxn rate (mol/kg sec)
redox-1	3.000e+012	--	0.2424	2.433e-015

Minerals in system	moles	log moles	grams	volume (cm3)
Mn(OH)3(c)	0.0004689	-3.329	0.04968	
(total)			0.04968	0.0000*

Aqueous species	molality	mg/kg sol'n	act. coef.	log act.
Na+	0.001577	36.25	0.9442	-2.8271
HCO3-	0.001296	79.07	0.9447	-2.9121
O2(aq)	0.001148	36.74	1.0007	-2.9396
Cl-	0.0004494	15.93	0.9433	-3.3727
Ca++	0.0003193	12.79	0.8001	-3.5927
CO3--	0.0002204	13.22	0.7958	-3.7560
CaCO3	7.366e-005	7.371	1.0000	-4.1328
OH-	3.454e-005	0.5873	0.9438	-4.4868
CaHCO3+	5.517e-006	0.5576	0.9453	-5.2828

NaHCO3	2.454e-006	0.2061	1.0000	-5.6101
CO2(aq)	8.994e-007	0.03957	1.0000	-6.0460
NaCO3-	8.835e-007	0.07331	0.9442	-6.0787
CaCl+	5.748e-007	0.04341	0.9442	-6.2654
CaOH+	1.752e-007	0.009999	0.9442	-6.7814
NaOH	3.047e-008	0.001218	1.0000	-7.5162
NaCl	1.588e-008	0.0009279	1.0000	-7.7992
H+	3.335e-010	3.360e-007	0.9483	-9.5000
Mn++	8.628e-013	4.739e-008	0.8001	-12.1610
MnCO3	3.995e-013	4.591e-008	1.0000	-12.3985
MnCl+	1.965e-016	1.776e-011	0.9442	-15.7315
MnCl2	2.221e-019	2.795e-014	1.0000	-18.6534
HCl	1.065e-019	3.882e-015	1.0000	-18.9727
Mn2(OH)3+	2.031e-020	3.267e-015	0.9442	-19.7173
Mn+++	1.170e-022	6.425e-018	0.6004	-22.1535
MnCl3-	2.696e-023	4.348e-018	0.9442	-22.5942
ClO4-	1.155e-025	1.148e-020	0.9438	-24.9626
Mn+++	5.554e-027	3.051e-022	0.6004	-26.4770
H2(aq)	2.273e-045	4.581e-042	1.0007	-44.6431
CH4(aq)	2.285e-151	3.664e-147	1.0007	-150.6409
CH3COO-	6.778e-157	4.001e-152	0.9447	-156.1936
NaCH3COO	6.263e-160	5.137e-155	1.0000	-159.2032
HCH3COO	1.155e-161	6.936e-157	1.0000	-160.9373
CaCH3COO+	1.140e-161	1.130e-156	0.9442	-160.9679
Na(O-phth)-	0.0000	0.0000	0.9442	-300.0000
H(O-phth)-	0.0000	0.0000	0.9442	-300.0000
Ca(O-phth)	0.0000	0.0000	1.0000	-300.0000
H2(O-phth)	0.0000	0.0000	1.0000	-300.0000
(O-phth)--	0.0000	0.0000	0.7943	-300.0000

Mineral saturation states

	log Q/K		log Q/K

Bixbyite	13.6614s/sat	Antarcticite	-14.4509
Hausmannite	9.3766s/sat	CaCl2^4H2O	-15.2301
Manganite	6.5133s/sat	Lime	-17.2867
Calcite	1.2822s/sat	CaCl2^2H2O	-18.4343
Aragonite	1.1173s/sat	CaCl2^H2O	-18.5691
Monohydrocalcite	0.2883s/sat	Ca2Cl2(OH)2^H2O	-21.2691
Mn(OH)3(c)	0.0000 sat	MnCl2^4H2O	-21.6214
Rhodochrosite	-5.3326	Hydrophilite	-22.1568
Portlandite	-7.1701	MnCl2^2H2O	-22.8879
Ca(OH)2(c)	-7.1701	MnCl2^H2O	-24.4374
Gaylussite	-7.2996	Scacchite	-27.6801
Pirssonite	-7.4623	Ca4Cl2(OH)6^13H2	-32.5228
Halite	-7.7926	Graphite	-77.2883
Mn(OH)2(am)	-8.4599	O-phth acid(c)	-610.2747
Manganosite	-11.0869		

Gases	fugacity	log fug.
O2(g)	0.9108	-0.041
Steam	0.03131	-1.504
CO2(g)	2.549e-005	-4.594
H2(g)	2.944e-042	-41.531
CH4(g)	1.511e-148	-147.821

Basis components total moles moles in fluid moles sorbed

		In fluid	Sorbed	Kd		
Original basis	total moles	moles	mg/kg	moles	mg/kg	L/kg
Ca++	0.000399202	0.000399202				
Cl-	0.000450000	0.000450000				
H+	-0.000328810	-0.000328810				
H2O	55.5081	55.5081				
HCO3-	0.00160000	0.00160000				
Mn(OH)3(c)	0.000468875	1.16979e-022				
Mn++	1.26246e-012	1.26246e-012				
Na+	0.00158041	0.00158041				
O2(aq)	0.00114841	0.00114841				
Ca++	0.000399	0.000399	16.0			
Cl-	0.000450	0.000450	16.0			
H+	-0.00174	-0.000329	-0.331			
H2O	55.5	55.5	1.00e+006			
HCO3-	0.00160	0.00160	97.6			
Mn++	1.26e-012	1.26e-012	6.93e-008			
Mn+++	0.000469	1.17e-022	6.43e-018			
Na+	0.00158	0.00158	36.3			
O2(aq)	0.00115	0.00115	36.7			

Elemental composition		In fluid	Sorbed
total moles	moles	mg/kg	moles
			mg/kg
Calcium	0.0003992	0.0003992	16.00
Carbon	0.001600	0.001600	19.21
Chlorine	0.0004500	0.0004500	15.95
Hydrogen	111.0	111.0	1.119e+005
Manganese	0.0004689	1.262e-012	6.934e-008
Oxygen	55.52	55.52	8.880e+005
Sodium	0.001580	0.001580	36.33