



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

Posgrado en Ciencias de la Tierra
Instituto de Geofísica

Afectación de una presa de jales de sulfuros masivos a la hidrogeoquímica de los escurrimientos superficiales aledaños

Tesis que para obtener el título de

Doctora en Ciencias de la Tierra (Geología Ambiental)

Presenta la Maestra en Ciencias Geológicas

Liliana Guadalupe Lizárraga Mendiola

Directora de tesis

Dra. en Ing. María del Carmen Durán Domínguez

México, D.F., 2008

Agradecimientos

Agradezco a todas las instituciones y personas que contribuyeron para que esta investigación se realizara:

- Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por la beca doctoral no. 159971 (2005-2008) y por la beca-apoyo a doctorantes no. 54144.
- A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) por el financiamiento parcial a través de los proyectos UNAM-DGAPA-PAPIIT no. IN103403 y no. IN105407.
- Al Posgrado en Ciencias de la Tierra por su apoyo académico y económico (participación en congreso).
- A la Dra. en Ing. María del Carmen Durán Domínguez (PIQAYQA, Facultad de Química, UNAM), por su confianza al permitirme formar parte de su equipo de investigación y por su asesoría y orientación.
- A la Dra. Christina Siebe Grabach (Instituto de Geología, UNAM) por formar parte del comité asesor y del comité de revisión de tesis, por todos sus comentarios, que contribuyeron a mejorar esta investigación.
- Al Dr. Yann René Ramos Arroyo (Universidad de Guanajuato) por su orientación y discusiones, que contribuyeron a la reestructuración de este trabajo. Al Dr. Rafael Barboza Gudiño (Universidad Autónoma de San Luis Potosí), por su amable revisión y aportación en la geología de la zona de estudio. Al Dr. M.P. Jonathan (Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo), por sus comentarios y sugerencias, así como por su orientación en la publicación de los productos científicos generados.
- Al M.C. Ciro Márquez Herrera (Lab. de Metalurgia, Facultad de Química, UNAM), por su apoyo y guía durante la fase analítica en muestras de jal y de agua.
- A los miembros del jurado: Dra. Christina Siebe Grabach, Dra. Irene Cano Rodríguez, Dr. M.P. Jonathan, Dra. Ma. del Carmen Durán Domínguez y el Dr. Joel Carrillo Rivera, quienes ayudaron a mejorar el contenido de este trabajo con sus meticulosos comentarios.
- Al personal y amigos del Programa de Ingeniería Química Ambiental y Química Ambiental (PIQAYQA), Facultad de Química, UNAM, por su ayuda durante la fase analítica y por permitirme un espacio de trabajo en sus instalaciones. Al personal de la empresa minera cooperante, por su apoyo logístico, económico y analítico, que contribuyeron al desarrollo de esta investigación.

- A mis compañeros y amigos, Ma. del Refugio, Luis Alberto, Alejandro y Amalia, quienes compartieron su tiempo y conocimientos para mejorar este trabajo.
- A toda mi familia, por su apoyo durante mi crecimiento personal y profesional.
- A Alberto, por su gran paciencia, compañía y confianza. Gracias porque existe un futuro mejor.

ÍNDICE

Página

Glosario	11
Resumen	15
<i>Abstract</i>	18
Capítulo 1 ZONA DE ESTUDIO	
1.1 Antecedentes	21
1.2 Problemática	23
1.3 Planteamiento de hipótesis	25
1.3.1 Metodología de trabajo para probar las hipótesis	25
1.4 Objetivo general	26
1.5 Metas	26
1.6 Descripción de la zona de estudio	28
1.6.1 Situación geográfica y límites	28
1.6.2 Clima y vegetación	28
1.6.3 Hidrografía	28
1.7 Literatura citada	30
Capítulo 2 GENERACIÓN DEL DRENAJE ÁCIDO DE MINA (DAM)	
2.1 Procesos geoquímicos en el jal o desechos mineros	33
2.2 Impacto ambiental ocasionado por el drenaje ácido de mina	36
2.3 Prevención del problema de drenaje ácido de mina	40
2.4 Discusión final	41
2.5 Literatura citada	42
Capítulo 3 MARCO GEOLÓGICO	
3.1 Antecedentes	46
3.2 Generalidades sobre los sulfuros masivos volcanogénicos (SMV)	46
3.3 Terminología	47

3.4 Clasificación de los sulfuros masivos volcanogénicos (SMV)	48
3.5 Fisiografía y rasgos geomorfológicos de la zona de estudio	49
3.5.1 Fisiografía	49
3.5.2 Rasgos geomorfológicos	50
3.6 Rasgos geológicos de la zona de estudio	50
3.6.1 Estratigrafía y litología	50
3.7 Historia de la deformación estructural en la zona de estudio	65
3.8 Literatura citada	66

Capítulo 4 DESECHOS MINEROS (JAL)

4.1 Introducción	68
4.2 Materiales y métodos	69
4.2.1 Toma de muestras	69
4.2.2 Caracterización fisico-química	70
4.2.3 Determinación de la composición mineralógica	70
4.2.4 Estudio de liberación de minerales	72
4.2.5 Determinación de la capacidad de generación de drenaje ácido de mina	73
4.2.6 Determinación de las condiciones de intemperismo químico	74
4.3 Resultados y discusión	76
4.3.1 Química del jal	76
4.3.2 Físico-química del jal	82
4.3.3 Microanálisis	82
4.3.4 Mineralogía	91
4.3.5 Liberación de minerales	94
4.3.6 Prueba estática modificada de balance ácido-base	100
4.3.7 Pruebas cinéticas en celdas de humedad	102
4.4 Discusión final	112
4.5 Literatura citada	115

Capítulo 5 AGUA SUPERFICIAL

5.1 Introducción	118
------------------	-----

5.2 Antecedentes	119
5.3 Materiales y métodos	120
5.3.1 Muestreo	120
5.3.2 Análisis químicos	121
5.3.3 Modelación hidrogeoquímica	122
5.4 Resultados y discusión	123
5.4.1 Variación temporal de los contaminantes	135
5.4.2 Modelación hidrogeoquímica	142
5.5 Discusión final	148
5.6 Literatura citada	152
Capítulo 6 SUELO	
6.1 Introducción	156
6.2 Metodología	157
6.2.1 Muestreo	157
6.2.2 Análisis químicos	157
6.2.3 Mineralogía	160
6.2.4 Determinación del factor de enriquecimiento (FE)	160
6.2.5 Determinación del índice de geoacumulación (I_{geo})	160
6.3 Resultados y discusión	161
6.3.1 Enriquecimiento de metales pesados y metaloides	162
6.3.2 Índice de geoacumulación (I_{geo})	164
6.4 Discusión final	165
6.5 Literatura citada	166
Capítulo 7 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	
7.1 Conclusiones	169
7.2 Recomendaciones	172
7.3 Literatura citada	176

ANEXOS

Anexo 1 Metodologías utilizadas	178
Anexo 2 Base de datos de las pruebas cinéticas de celdas de humedad	189
Anexo 3 Base de datos de la modelación hidrogeoquímica, utilizando el programa PHREEQCE	195
Anexo 4 Productos generados a partir de esta investigación	207

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Presa de jales del sitio en estudio donde se representa la exposición de este residuo a condiciones atmosféricas, que pueden favorecer la formación de drenaje ácido de mina (DAM)	25
Figura 1.2 Esquema donde se resumen las hipótesis, problemática, objetivo general y metas, así como las metodologías desarrolladas para el estudio de la presa de jales y los escurrimientos superficiales aledaños a ésta	27
Figura 1.3 Localización de la zona de estudio	29
Figura 2.1 Procesos y controles asociados a la generación y/o consumo de acidez en depósitos de jales y lagos, donde no se colocó una cubierta protectora. Los controles asociados a cada proceso se indican en la parte izquierda de la figura. Los procesos son indicados en el depósito de jal, debajo del depósito y en el lago (Blodau, 2006)	36
Figura 2.2 Sistema de construcción de una presa de jales, mostrando: a) El método de construcción aguas arriba y b) el método de construcción aguas abajo (Blowes <i>et al.</i> , 2003)	38
Figura 2.3 Distribución del tamaño de granos del jal al ser depositados en presas de jales (Blowes <i>et al.</i> , 2003)	39
Figura 2.4 Perfil de una presa de jales, donde se indica la infiltración de agua y oxígeno a través de las zonas vadosa y saturada, hasta el acuífero (Blowes <i>et al.</i> , 2003)	40
Figura 2.5 Esquema donde se muestran el transporte de elementos disueltos a lo largo del flujo de agua subterránea, desde la zona vadosa de los jales hacia el agua subterránea (Blowes <i>et al.</i> , 2003)	40
Figura 3.1 Provincias fisiográficas de México (a partir de Parga-Pérez, 1981)	49

Figura 3.2 Columna estratigráfica del área de estudio (Modificada de Barboza-Gudiño <i>et al.</i> , 1998)	50
Figura 3.3 Mapa litológico de la zona de estudio (Barboza-Gudiño <i>et al.</i> , 1998)	51
Figura 4.1 Localización de los puntos donde se tomaron muestras de jal durante distintas fechas	77
Figura 4.2a Partículas minerales identificadas por microscopía electrónica en la muestra PJJ01 (abril de 2004). Pi: Pirita, Esf: Esfalerita	84
Figura 4.2b Partículas minerales identificadas por microscopía electrónica en la muestra PJJ02 (abril de 2004). Pi: Pirita, Esf: Esfalerita	85
Figura 4.2c Partículas minerales identificadas por microscopía electrónica en la muestra PJMC (muestra compuesta obtenida de las muestras de jal PJJ01, PJJ02 y PJJ03, tomadas en abril de 2004). Pi: Pirita, Esf: Esfalerita	86
Figura 4.2d Partículas minerales identificadas por microscopía electrónica en la muestra PJJ01 (abril de 2005). Pi: Pirita, Esf: Esfalerita	87
Figura 4.2e Partículas minerales identificadas por microscopía electrónica en la muestra PJJ05 (abril de 2005). Pi: Pirita, Esf: Esfalerita	88
Figura 4.2f Partículas minerales identificadas por microscopía electrónica en la muestra PJJ06 (abril de 2005). Pi: Pirita, Esf: Esfalerita	89
Figura 4.2g Partículas minerales identificadas por microscopía electrónica en la muestra PJJ02 (agosto de 2005) Pi: Pirita, Esf: Esfalerita	90
Figura 4.3a Mineralogía por DRX en muestras de jal tomadas en la presa durante distintas fechas. ¹ Abril 2004; ² Abril 2005; ³ Agosto 2005; ⁴ Septiembre 2005; ⁵ Enero 2006	92
Figura 4.3b Mineralogía por DRX en muestras de jal tomadas en la presa durante distintas fechas. ¹ Abril 2004; ² Abril 2005; ³ Agosto 2005; ⁴ Septiembre 2005; ⁵ Enero 2006	93
Figura 4.4 Liberación total de minerales respecto al tamaño de partícula; a) Mineral de cabeza, b) Mineral de desecho (jal). Gln (galena), Esf (esfalerita), Ccp (calcopirita), Pi (pirita), Gn (ganga no sulfurosa)	95
Figura 4.5 Mecanismos de liberación de minerales respecto a la forma de la partícula. DAR: Drenaje ácido de roca	95

Figura 4.6a Perfil granulométrico SM-1, tomado de la parte NE de la presa de jales, cerca de la zona inundada (ver localización en Figura 4.7)	97
Figura 4.6b Perfil granulométrico SM-2, tomado de la parte SO de la presa de jales, en el extremo opuesto a la zona inundada (ver localización en Figura 4.7)	99
Figura 4.7 Localización de los puntos donde se tomaron los perfiles granulométricos SM-1 y SM-2 durante el 2002	100
Figura 4.8 Esquema de una celda de humedad (González-Sandoval, 2006)	102
Figura 4.9 Modelo de celdas de humedad adaptado para las muestras tomadas en la zona de estudio (González-Sandoval, 2006)	103
Figura 4.10a Valores de pH vs tiempo en las celdas de humedad (1 al 10, claves de las celdas)	104
Figura 4.10b Conductividad eléctrica vs tiempo en las celdas de humedad (1 al 10, claves de las celdas)	104
Figura 4.11a Parámetros de seguimiento de la celda 1 (50 mL de riego, 1 día)	106
Figura 4.11b Parámetros de seguimiento de la celda 2 (50 mL de riego, 4 días)	106
Figura 4.11c Parámetros de seguimiento de la celda 3 (50 mL de riego, 7 días)	107
Figura 4.11d Parámetros de seguimiento de la celda 4 (30 mL de riego, 1 día)	107
Figura 4.11e Parámetros de seguimiento de la celda 5 (30 mL de riego, 4 días)	108
Figura 4.11f Parámetros de seguimiento de la celda 6 (30 mL de riego, 7 días)	108
Figura 4.11g Parámetros de seguimiento de la celda 7 (10 mL de riego, 7 días)	109
Figura 4.11h Parámetros de seguimiento de la celda 8 (10 mL de riego, 4 días)	109
Figura 4.11i Parámetros de seguimiento de la celda 9 (10 mL de riego, 7 días)	110
Figura 4.11j Parámetros de seguimiento de la celda 10 (4 días aire seco, 3 días aire húmedo)	110
Figura 4.12a Variabilidad estadística del comportamiento en las celdas de humedad: 1) influencia del periodo de riego y el pH, 2) influencia de la cantidad de agua y el pH	112
Figura 4.12b Variabilidad estadística del comportamiento en las celdas de humedad: 1) influencia del periodo de riego y la CE, 2) influencia de la cantidad de agua y la CE	112
Figura 5.1 Localización de los puntos muestreados en escurrimientos superficiales y cuerpos de agua ubicados en los alrededores de la presa de jales. Clave: PJMA	127

Figura 5.2 Concentración de metales totales disueltos (mayores a los LMP) y pH vs SO_4^{2-} en mg/L en la zona 1 (zona aparentemente fuera de la influencia del DAM)	129
Figura 5.3 Concentración de metales totales (mayores a los LMP) y pH vs SO_4^{2-} en mg/L en la zona 2 (zona de influencia del DAM)	130
Figura 5.4 Localización de puntos de muestreo en la zona de inundación en la presa de jales. Clave: PJA0	131
Figura 5.5 Diagrama de Ficklin, que cuantifica la variación química de las muestras analizadas y permite determinar los principales ambientes geológicos (Plumlee <i>et al.</i> , 1999)	134
Figura 5.6a Comportamiento de los parámetros en niveles contaminantes encontrados en la zona 1 respecto al tiempo y su localización. a) pH, b) As (mg/L), c) CE ($\mu\text{S}/\text{cm}$), d) Cd (mg/L), e) Fe (mg/L), f) Pb (mg/L). ² :Abril de 2005, ³ : Agosto de 2005, ⁴ : Septiembre de 2005, ⁵ : Enero de 2006, ⁶ : Marzo de 2006	136
Figura 5.6b Comportamiento de los parámetros en niveles contaminantes encontrados en la zona 1 respecto al tiempo y su localización. g) Mn (mg/L), h) SO_4^{2-} (mg/L), i) Zn (mg/L). ² : Abril de 2005, ³ : Agosto de 2005, ⁴ : Septiembre de 2005, ⁵ : Enero de 2006, ⁶ : Marzo de 2006	137
Figura 5.7a Comportamiento de los parámetros en niveles contaminantes en la zona 2 respecto al tiempo. a) pH, b) As (mg/L), c) CE ($\mu\text{S}/\text{cm}$), d) Cd (mg/L). ² : Abril 2005, ³ : Agosto 2005, ⁴ : Septiembre 2005, ⁵ : Enero 2006, ⁶ : Marzo de 2006	138
Figura 5.7b Comportamiento de los parámetros en niveles contaminantes en la zona 2 respecto al tiempo. e) Fe (mg/L), f) Pb (mg/L), g) Cl^- (mg/L), h) Zn (mg/L), i) Cu (mg/L), j) SO_4^{2-} . ² : Abril 2005, ³ : Agosto 2005, ⁴ : Septiembre 2005, ⁵ : Enero 2006, ⁶ : Marzo de 2006	139
Figura 5.7c Comportamiento de los parámetros en niveles contaminantes en la zona 2 respecto al tiempo. k) Mn (mg/L). ² : Abril 2005, ³ : Agosto 2005, ⁴ : Septiembre 2005, ⁵ : Enero 2006, ⁶ : Marzo de 2006	140
Figura 5.8 Comportamiento de los parámetros en niveles contaminantes en la zona de inundación respecto al tiempo de la presa respecto al tiempo. A) Cd (mg/L), b) Mn (mg/L), c) Fe (mg/L), d) Pb (mg/L), e) Zn (mg/L). ¹ : Abril 2004, ² : Abril 2005, ³ : Agosto 2005, ⁴ : Septiembre 2005, ⁵ : Enero 2006	141

Figura 5.9a Distribución de especies minerales en la zona 2 (área de influencia de la migración del DAM). Las claves son: 1) Celestita, 2) Calcedonia, 3) Crisotilo, 4) Yeso, 5) H ₂ (g), 6) H ₂ O(g), 7) H ₂ S(g), 8) Hausmanita, 9) Manganita, 10) O ₂ (g), 11) Pirocrosita, 12) Pirolusita, 13) Cuarzo, 14) Sepiolita, 15) Sepiolita _(d) , 16) SiO _{2(a)} , 17) Esfalerita, 18) Azufre, 19) Talco, 20) Willemita y 21) Zn(OH) ₂ . PJMA4 ⁴ : Agua de lluvia desviada de la presa a través de tubería (tomada en septiembre 2005)	146
Figura 5.9b Distribución de especies minerales en la zona 1 (área aparentemente fuera de la influencia de la migración del DAM). 1) Calcedonia, 2) Crisotilo, 3) Fe(OH) _{3(a)} , 4) FeS _(ppt) , 5) Goetita, 6) Yeso, 7) H ₂ (g), 8) H ₂ O(g), 9) H ₂ S(g), 10) Hausmanita, 11) Hematita, 12) Mackinawita, 13) Manganita, 14) Melanterita, 15) O ₂ , 16) Pirita, 17) Pirocrosita, 18) Pirolusita, 19) Cuarzo. PJMA1 ⁴ : Muestra de agua tomada en un bordo al poniente de la presa durante septiembre de 2005, PJMA2 ² : Muestra de agua tomada en un bordo aledaño a la presa de jales al poniente durante abril de 2005, PJMA2 ⁴ : Tomada durante septiembre de 2005, PJMA2 ⁵ : Enero de 2006, PJMA7 ⁴ : Agua de manantial captada a través de tubería, septiembre de 2005	147
Figura 5.9c Distribución de especies minerales en la zona de inundación de la presa de jales. 1) Anglesita, 2) Cd(OH) ₂ , 3) Cd(SO ₄), 4) Fe(OH) _{3(a)} , 5) FeS _(ppt) , 6) Goetita, 7) H ₂ (g), 8) H ₂ O(g), 9) H ₂ S(g), 10) Hausmanita, 11) Hematita, 12) Mackinawita, 13) Manganita, 14) Melanterita, 15) O ₂ , 16) Pb(OH) ₂ , 17) Pirita, 18) Pirocrosita, 19) Pirolusita, 20) Esfalerita, 21) Azufre, 22) Zn(OH) ₂ . PJA01 ³ : Muestra de agua tomada en la zona de inundación de la presa de jales, al norte, durante agosto de 2005	148
Figura 5.10 Localización de los tres distintos ambientes obtenidos según la metodología de Ficklin, tomando en cuenta los metales base cuantificados (ver Figura 5.5)	150
Figura 6.1 Localización de puntos de muestreo en suelo en los costados a lo largo del río El Ahogado. P1 a P4 están al norte-noroeste, fuera de la zona de estudio. P5 se localiza en la zona de estudio, al este de la presa. La estación meteorológica se localiza dentro de los terrenos de la mina	158
Figura 6.2 Localización de los puntos donde se tomaron muestras de suelo para evaluar el nivel de enriquecimiento, así como la dirección predominante del viento, misma dirección en la que probablemente sean transportadas partículas finas del jal	163

Figura 7.1 Las características físicas, mineralógicas y granulométricas, favorecen las condiciones para la formación del drenaje ácido de mina (DAM), mientras que el fracturamiento secundario de las paredes de la presa (basalto) parece permitir la migración de este hacia los escurrimientos superficiales localizados al sur de la presa 171

LISTA DE TABLAS

Tabla 4.1a Resultados de las concentraciones de elementos obtenidos por extracción ácida (9 mL HNO ₃ : 4 mL HCl: 2 mL HF) en muestras de jal, a profundidad entre 0 y 50 cm (análisis por ICP-OES)	79
Tabla 4.1b Composición química en muestra de jal colectada durante 2004 (a través del análisis por fluorescencia de Rayos X –FRX-)	79
Tabla 4.2 Resultados de análisis fisico-químicos de jales (González Sandoval, 2006). Muestras tomadas entre 0-50 cm de profundidad	80
Tabla 4.3 Las concentraciones multi-elementales de las muestras de jal fueron obtenidas a través de un microanálisis (SEM-EDS)	83
Tabla 4.4 Composición mineralógica obtenida por DRX en muestras de jal tomadas en diferentes campañas de muestreo en los puntos señalados (Figura 4.1). Las muestras se tomaron a una profundidad máxima de 50 cm	91
Tabla 4.5 Porcentajes de liberación total de las distintas especies minerales (muestra de 2002), mediante la técnica de cyclosizer	94
Tabla 4.6 Resultados de la prueba estática modificada de balance ácido-base realizada a la muestra utilizada en las celdas de humedad (Según la NOM-141-SEMARNAT-2003, 2004)	101
Tabla 4.7 Condiciones de operación de las celdas de humedad (González-Sandoval, 2006)	103
Tabla 5.1 Parámetros físicos medidos <i>in situ</i> y localización de puntos de muestreo (ver Figura 5.1)	124
Tabla 5.2a Resultados químicos del agua superficial muestreada en la zona aparentemente fuera de la influencia del DAM (Figura 5.1)	125

Tabla 5.2b Resultados químicos del agua superficial muestreada en la zona de influencia del DAM (Figura 5.1)	126
Tabla 5.3 Resultados de la concentración total de elementos en muestras de agua tomadas en la zona inundada de la presa (Figura 5.4)	132
Tabla 5.4 Distribución de las distintas especies determinadas mediante el programa de modelación PHREEQCE (Parkhurst y Appelo, 1999)	143
Tabla 6.1 Resultados de las concentraciones de elementos totales en muestras de suelo (Figura 6.1)	161
Tabla 6.2 Composición mineralógica determinada en muestras de suelo (tomadas durante el 2006) por medio de difracción de rayos X	162
Tabla 6.3 Concentración de iones en muestras de referencia (no contaminadas, P1 a P4) y muestra de suelo contaminada (P5). Ver Figura 6.1 para su localización. El muestreo se realizó en muestras de suelo tomadas a través de diferentes localizaciones en el río El Ahogado	164
Tabla 6.4 Resultados del índice de geoacumulación (I_{geo}) obtenido en muestras de suelo tomadas en un trayecto del río El Ahogado (Ecuación 6.2)	165
Tabla a.1 Cálculo del volumen de HCl para determinar el PN	190
Tabla a2 Resumen de parámetros analizados en las celdas de humedad (metales)	193

GLOSARIO

Å	Unidades Angström
ABA	Balance ácido-base. Por sus siglas en inglés, <i>acid-base accounting</i>
<i>Ad hoc</i>	Del latín, para este propósito
ARD	Drenaje ácido de roca. Por sus siglas en inglés, <i>Acid rock drainage</i>
ASTM	Sociedad Americana para la prueba de materiales. Por sus siglas en inglés, <i>American Society for Testing and Materials</i>
Aulacógeno	Cuenca limitada por fallas normales originadas en etapas iniciales de su desarrollo
B _n	Ecuación 6-2. Nivel base del elemento que no ha sido contaminado
cm	Centímetro
C _n	Ecuación 6-2. Concentración del elemento en la muestra enriquecida
Coord	Coordenadas
COREMI	Consejo de Recursos Minerales
D1	Evento de deformación 1
D2	Evento de deformación 2
D3	Evento de deformación 3
DA	Drenaje ácido
DAM	Drenaje ácido de minas
DAR	Drenaje ácido de rocas
Dens.	Densidad
D.F.	Distrito Federal
DRX	Difracción de rayos X
E	Este
EEUU	Estados Unidos de América
Eh	Potencial redox
EPA	Agencia de protección ambiental. Por sus siglas en inglés, <i>Environmental Protection Agency</i>
<i>et al.</i>	Y colaboradores. Del latín, <i>et alii</i>
FE	Ecuación 6-1. Factor de enriquecimiento

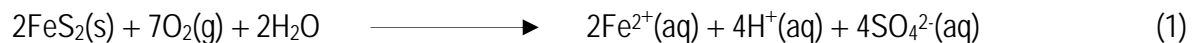
Fe _b	Ecuación 6-1. Concentración de hierro en muestra base (sin contaminar)
Fe _x	Ecuación 6-1. Concentración de hierro en la muestra de suelo contaminado
FRX	Fluorescencia de rayos X
g	Gramo
I	Fuerza iónica. Por sus siglas en inglés, <i>ionic strength</i>
IAP	Ecuación 5-1. Producto de actividad iónica. Por sus siglas en inglés, <i>ionic activity product</i>
ICP-OES	Espectroscopia de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente. Por sus siglas en inglés, <i>Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy</i>
I _{geo}	Ecuación 6-2. Índice de geoacumulación
INEGI	Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática
IS	Índice de saturación. Por sus siglas en inglés, <i>SI, saturation index</i>
<i>In situ</i>	Material natural tomado previo a su transporte. Del latín, en el sitio
Jal	Arena o material fino. Del náhuatl, <i>xalli</i>
kPa	Kilopascal
km	Kilómetro
K _{sp}	Ecuación 5-1. Constante de solubilidad
L	Bajo. Por sus siglas en inglés, <i>Low</i>
LMP	Límite máximo permisible
M	Medio. Por sus siglas en inglés, <i>Medium</i>
m	Metros
mL	Mililitro
mm	Milímetros
M _b	Ecuación 6-1. Concentración de metales pesados en muestras base (sin contaminar)
meq	Miliequivalentes
mg/L	Miligramos por litro
min	Minuto
M.O.	Materia orgánica
Mod.	Modelo

mol	Unidad básica del Sistema Internacional de Unidades. Un mol de partículas son 6.02×10^{23} (número de Avogadro) de estas partículas
m.s.n.m.	Metros sobre el nivel del mar
M_x	Ecuación 6-1. Concentración de metales pesados en suelo contaminado
N	Norte
NAF	Nivel de aguas freáticas
n.c.	Valor no cuantificado
NE	Noreste
NOM	Norma Oficial Mexicana
O	Oeste
P	Ecuación A1-3. Peso de la probeta
PA	Potencial máximo de producción de ácido
PIQAYQA	Programa de Ingeniería Química Ambiental y de Química Ambiental
PJA	Muestra de agua tomada de la zona de inundación de la presa
PJJ	Muestra de jal
P_m	Peso de la muestra mas el peso de la probeta
PJMA	Muestra de agua tomada en cuerpos superficiales aledaños a la presa
PM-ABA	Prueba modificada de balance ácido-base
PN	Potencial máximo de neutralización
PNN	Potencial neto de neutralización
ppm	Partes por millón
<i>Rift</i>	Grieta entre la corteza terrestre y la litosfera, que genera un desplazamiento
S	Sur
s	Segundos
S1	Foliación 1
S0	Estratificación original
SEDEX	Depósitos de sulfuros masivos sedimentario-exhalativos. Por sus siglas en inglés, <i>sediment-hosted</i>
SM-1	Perfil granulométrico A
SM-2	Perfil granulométrico B

SEMARNAT	Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales
SEM-EDS	Microscopía electrónica y energía de exploración dispersiva. Del inglés, <i>scanning electron microscopy and energy dispersive</i>
<i>Slurry</i>	Del inglés, lodo o suspensión
SMV	Sulfuros masivos volcanogénicos
SO	Suroeste
STD	Total de sólidos disueltos. Del inglés, <i>solids total dissolved</i>
t	Tonelada
U	Superior. Por sus siglas en inglés, <i>Upper</i>
UAEH	Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo
UNAM	Universidad Nacional Autónoma de México
μm	Micrómetro
μS	MicroSiemens
USAI	Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación
UTM	Unidad Transversa de Mercator
V	Ecuación A1-2. Volumen
V_a	Ecuación A1-6. Volumen añadido para el tiempo 0
V_b	Ecuación A1-6. Volumen añadido para el tiempo 2 hrs
vs	Contra. Traducción del latín, <i>versus</i>
w	Ecuación A1-2. Muestra
<i>yellow boy</i>	Niño amarillo. Traducción literal del inglés
ρ_a	Ecuación A1-3. Densidad aparente
ρ_r	Ecuación A1-2. Densidad real
\emptyset	Diámetro

Introducción

Los desechos que se forman por actividades mineras están compuestos por varios tipos de minerales, los cuales pueden tener altas concentraciones de metales pesados (Dang *et al.*, 2002; Lee *et al.*, 2002; Matlock *et al.*, 2002; Kucukonder *et al.*, 2003). El material residual representa la mayor fuente de generación de drenaje ácido de mina (DAM), como se describe en el capítulo 2. Los desechos mineros pueden liberar iones metálicos durante décadas y hasta cientos de años, debido a la oxidación de minerales de sulfuros que forman ácido sulfúrico (Bunce *et al.*, 2001), de acuerdo con las siguientes ecuaciones:



Los metales presentes en los desechos mineros pueden ser liberados a valores de pH bajos (menores a 6) como DAM, y posiblemente son transportados por el agua de lluvia o escurrimientos superficiales más allá de la fuente que los origina. Predicciones sobre el futuro de los metales disueltos en sitios inactivos sugieren que la oxidación de sulfuros, así como la liberación de estos metales disueltos, continuará durante décadas e incluso siglos (Dubrovsky *et al.*, 1985). Una vez que se detiene la depositación de estos desechos cuando es época de estiaje, parte de su contenido de humedad escurre sobre la superficie, evaporándose parcialmente; el resto del contenido de humedad alcanza a infiltrarse y disminuye, dando como resultado la formación de una zona no saturada cercana a la superficie de estos depósitos; es en esta zona donde puede ocurrir el proceso de oxidación que da origen al DAM. Esta zona no saturada se forma debido a que no existe más aporte de jal, por lo tanto, se detiene la fuente que aportaba humedad, y, en su parte más superficial, ésta tiende a infiltrarse o a perderse por evaporación. Cuando hay un bajo contenido de humedad aumenta la velocidad de difusión del gas O_2 del aire hacia el depósito; en presencia de humedad, los minerales de sulfuros y el oxígeno reaccionan formando el Fe(II), SO_4^{2-} y acidez (Blowes y Jambor, 1990) (ecuación 4-1).

Reacciones similares involucran otros minerales de sulfuros que pueden liberar otros iones disueltos tales como: As, Cd, Cu, Ni, Pb y Zn (Berner y Berner, 1996). En muchos depósitos de jales la precipitación se infiltra en su superficie, desplazando gradualmente el agua contenida en éstos (a una velocidad de pocos mm/d). Como resultado de las bajas velocidades del agua subterránea ($V =$

Kl/n) y largas distancias de transporte (km), los efectos de la oxidación de los sulfuros pueden ser evidentes incluso décadas después de cesar las actividades mineras. De la norma ambiental mexicana NOM-141-SEMARNAT-2003 (2004) se obtienen las siguientes definiciones: para el jal, "residuos sólidos generados en las operaciones primarias de separación y concentración de minerales"; mientras que lixiviado se define como "líquido proveniente de los residuos, el cual se forma por reacción química, arrastre o percolación y que contiene, disueltos o en suspensión, componentes que se encuentran en los mismos residuos. En el caso de los lixiviados generados por el jal, éstos se conocen como drenaje ácido de mina (DAM).

Debido al alto contenido de sulfuros del yacimiento, fue necesario caracterizar el material de desecho (jal) para identificar sus características principales y su posible relación con la calidad de escurrimientos superficiales aledaños al sitio en estudio. En el presente capítulo, se plantea que debido a sus características físicas y mineralógicas, el jal es capaz de formar DAM en la zona superficial de la presa. Para desarrollar dicha hipótesis, se plantea lo siguiente: a) determinar las características químicas y mineralógicas del jal, b) conocer su comportamiento a nivel de laboratorio bajo condiciones de intemperismo químico y c) definir su capacidad para generar y/o neutralizar la acidez.

RESUMEN

El jal generado por actividades mineras representa un riesgo al ambiente, debido a la lixiviación de elementos potencialmente tóxicos que forman parte de una variedad de minerales presentes en los residuos mineros, fenómeno mejor conocido como drenaje ácido de mina (DAM). El sitio minero en estudio se encuentra en operación desde 1994. Produce zinc, plomo y cobre a partir de un yacimiento volcanosedimentario de sulfuros masivos. Los minerales concentrados por flotación, que contienen los sulfuros de zinc, plomo y cobre, son recuperados en la superficie de las celdas de flotación y, el remanente, más del 90% del mineral (rico en pirita, FeS_2), llamado también ganga o cola, se bombea como una mezcla sólido-líquida o *slurry* (lodo o suspensión), a una presa de jales construida para tal fin. El objetivo general de esta investigación consistió en determinar el grado de afectación que la presa de jales representa a la calidad de los escurrimientos superficiales y a su entorno, teniendo en cuenta que éstos pueden ser utilizados para consumo humano. En esta investigación se realizó la caracterización de los jales depositados en la presa. Estos están expuestos a condiciones atmosféricas que pueden favorecer los procesos de oxidación, dando origen a la formación de DAM. Además, se evaluó la situación ambiental de los escurrimientos

superficiales en los alrededores de la presa, así como en el suelo a lo largo de escurrimientos superficiales. Se realizaron muestreos de jal, agua superficial y suelo durante varios años (2004-2006). En las muestras de jal se realizaron análisis físico-químicos y mineralógicos, en las muestras de agua se realizó la caracterización hidrogeoquímica y su modelación, mientras que en las muestras de suelo se realizaron análisis químicos y mineralógicos, así como la determinación del grado de enriquecimiento de los metales base. La concentración de elementos totales en las muestras de jal analizadas durante distintas fechas, indican que el elemento más abundante es el Zn, seguido por el Ca, As, Pb y Cu (en cantidades mayores a 1,000 mg/kg). Resultados obtenidos del microanálisis (SEM-EDS) permitieron observar la estructura de las partículas minerales más abundantes, donde la pirita, esfalerita y galena estuvieron presentes, siendo la pirita el mineral predominante. La concentración elemental de los minerales obtenida de manera cuantitativa a través del microanálisis, indicó que son el O, S, Zn y Fe los elementos que están siendo liberados principalmente. El comportamiento temporal del jal (según los resultados obtenidos por difracción de rayos X) fue el siguiente: en época de estiaje, minerales como la albita y bassanita estuvieron presentes en contenidos de 3% y 1-5%, respectivamente, sin embargo, en época de lluvias estos minerales no fueron detectados. Se observó que hasta un 95% de pirita muestra gran facilidad de liberación a cualquier tamaño de partícula (hasta 8 micrómetros). El resto de los minerales (galena, esfalerita y calcopirita) muestran una tendencia a disminuir a partir del tamaño de partículas de 8 micrómetros en su porcentaje de liberación y hasta 80 micrómetros (8, 30 y 35%, respectivamente). Conforme el tamaño de partícula del jal es más fino, la superficie de los minerales es mayor y, por lo tanto, su exposición al intemperismo, así como su capacidad de lixiviación son mayores. En la parte noroeste de la presa, en la zona inundada, sólo los primeros 8 m del perfil SM-1 mostraron altos contenidos de pirita, en una zona donde el contenido de humedad varía entre 8 y 30% hasta los 9 m de profundidad, con conductividad hidráulica desde 1×10^{-03} cm/s hasta 1×10^{-06} cm/s. Otro perfil granulométrico (SM-2) al sur de la presa, mostró que los primeros 10 m de profundidad contienen pirita y algunos otros minerales en menor abundancia. Los bajos contenidos de humedad en esta zona (10% y la conductividad hidráulica de 1×10^{-05} cm/s) favorecen la formación del DAM. Se determinó el PNN (potencial neto de neutralización) en el jal, que resultó mucho menor a 1.2, límite señalado por la norma oficial mexicana para designarlos como jales potenciales generadores de drenaje ácido, con nula capacidad de neutralización. En cuanto a los escurrimientos superficiales, las variaciones químicas pueden deberse a dos factores principales: 1) la ubicación topográfica de los

puntos muestreados respecto a la presa de jales, debido a las direcciones de flujo superficial y el área de influencia de las posibles filtraciones de la presa (a través de los sistemas de fracturamiento secundario de las rocas) y, 2) las variaciones estacionales (muestreos realizados en periodos de lluvia y periodos de estiaje), que, aunque no mostraron influencia sobre el comportamiento del pH, se observó que tanto en época de lluvias como de estiaje, las concentraciones iónicas fueron altas. En la zona 1 (fuera de la probable influencia de la migración del DAM), es posible que estos elementos estén asociados con el intemperismo natural de las rocas y el posible transporte eólico de las partículas finas del jal, mientras que en la zona 2 (zona de influencia de la migración del DAM), se asocia a la posible migración del DAM que se forma en los jales depositados en la presa. Se utilizaron dos metodologías para cuantificar el grado de enriquecimiento de los metales en suelos de la zona -transportados por agua y/o viento-: 1) el factor de enriquecimiento resultó ser poco confiable para determinar niveles de contaminación en suelos en la zona de estudio, ya que, al comparar concentraciones en suelos no contaminados respecto a aquellos que están contaminados, se tomó en cuenta un valor de referencia promedio relativo a la corteza terrestre (Zn). Este método indicó que solamente existe contaminación respecto al Ba, mientras que otros iones característicos de problemas de DAM (Zn, Fe, Cd, SO_4^{2-}) resultaron estar en concentraciones por debajo del nivel de contaminación establecido, 2) el índice de geoacumulación (I_{geo}) al parecer resulta más aproximado a las condiciones reales del área de estudio, indicando que existe contaminación nula a moderada en suelos del área de estudio respecto a iones como el As, Cu, Pb y Zn, así como contaminación moderada respecto al Fe. Además, la influencia del transporte eólico también puede contribuir como fuente de aporte de algunos de los elementos detectados en la zona norte-noroeste. De acuerdo con los resultados obtenidos, se propone lo siguiente: 1) estudiar el transporte eólico de las partículas de jal, 2) realizar la especiación de los principales elementos del DAM, 3) estudiar los procesos microbiológicos que se llevan a cabo en los jales, 4) instalar infraestructura que permita una mejor recolección de los escurrimientos superficiales que llegan a la presa de jales y 5) instalar una cubierta impermeable que aisle al jal del contacto con procesos de intemperismo.

Palabras clave: drenaje ácido de mina, metales pesados, metaloides, jales, pirita, agua superficial

ABSTRACT

The tailings generated by mining activities represent a risk to the environment, due to the leaching of potentially toxic elements present in a variety of mineral in the mining wastes, phenomenon known as

acid drainage mine (AMD). The mining site under study is in operation since 1994. It produces zinc, lead, and copper from a volcanosedimentary sulfide massive deposit. The minerals concentrated by flotation, that contain zinc, lead, and copper sulfides, are recovered in the surface of the flotation cells, and the remnant, more than 90% of the mineral (rich in pyrite, FeS_2), also called gangue or tail, is pumped as a solid-liquid mixture or slurry, into a pile constructed for such aim. The general objective of this investigation consists in determining the affectation degree that the tailings pile represents to the quality of the superficial runoff and its surroundings, considering that these can be used for human consumption. In this investigation, the tailings deposited in the pile were characterized. These are exposed to atmospheric conditions that can favour the oxidation processes, giving origin to the AMD formation. In addition, the environmental situation of the superficial runoff in the surroundings of the pile, as well as in some soils throughout superficial runoff was evaluated. Sampling of tailings, water, and soil were done during several years (2004-2006). In the tailings samples, physico-chemical and mineralogical analyses were performed; the water samples were hydrogeochemically characterized, whereas chemical and mineralogical soil parameters analyses were determined. Was determined total elemental concentration in tailings samples analyzed, indicating that the majority element is Zn, followed by Ca, As, Pb, and Cu (concentrations > 1000 mg/kg). Results obtained from the microanalysis (SEM-EDS) allowed to observe the structure of the most abundant mineral particles, where pyrite, sphalerite and galena were present, being pyrite the predominant mineral. The quantitative elemental concentration of minerals was also obtained in the microanalysis (SEM-EDS), indicating that S, Zn, and Fe are the main elements released. The temporal behaviour of tailings (by X diffraction analysis) was as follows: in dry season, albite and bassanite were in contents of 3% and 1-5%, respectively; nevertheless, during wet season, these minerals were not detected. It was observed that 95% of pyrite shows great facility of liberation at any particle size (up to 8 micrometers). The rest of the minerals (galena, sphalerite, and chalcopyrite) show a tendency to diminish their percentage of liberation from the particles size of 8 micrometers in to 80 micrometers (8, 30 and 35%, respectively). The finer the particle size of tailings, the larger the surface of the minerals is and, therefore, their exposition to weathering and its leaching capacity are greater. At Northwest the pile, in the flooded zone, only the first 8 m of the granulometric profile (SM-1) showed high pyrite contents, in a zone where the humidity content varies between 8 and 30% up to 9 m depth, with permeability from 1×10^{-03} cm/s to 1×10^{-06} cm/s. Another granulometric profile (SM-2) located South the pile, showed that the first 10 m depth contain pyrite and some other minerals in

lower abundance. The humidity contents in this zone is 10%, and the permeability of 1×10^{-05} cm/s. The tailings NNP (net neutralization potential) determined, turned out to be much smaller than 1.2, limit indicated by Mexican norm to designate tailings with potential to generate acid drainages, with nil neutralization capacity. The chemical variations of superficial runoff can be due to two main factors: 1) the topographic location of sampling points with respect to the tailings pile, due to the directions of superficial runoff and the influence area of possible filtrations from the pile (through the secondary fracturing systems) and, 2) the seasonal variations (samplings in wet and dry periods), that, although did not show influence on the pH behaviour, it was observed that at any time of the year, the ionic concentrations were high. In zone 1 (outside the probable influence of the AMD migration), it is possible that these elements are related with natural weathering of rocks and eolian particles transport, whereas in zone 2 (zone of influence of the AMD migration), it is associated to the possible migration of the AMD formed in the tailings pile. Two methodologies were used to quantify the degree of accumulation or enrichment of metals in the soil of the zone -transported by water and/or wind -: 1) the enrichment factor turned to be not reliable to determine contaminant levels in soils in the study area, because when comparing noncontaminated soil concentrations with the contaminated ones, a reference value with respect to average terrestrial crust (Zn) was taken into account. This method indicates that only contamination with respect to Ba exists, whereas other ions characteristic of AMD problems (Zn, Fe, Cd, SO_4^{2-}) turned out to be in concentrations below the established level of contamination, and 2) the geoacumulación index (I_{geo}), seems to be more approximated to the real conditions of the study area, indicating that nil to moderate contamination exists in soils of the study area with respect to metals like the As, Cu, Pb and Zn, as well as moderate contamination with respect to the Fe. In addition, the influence of the eolian transportation can also contribute as a source of deposition of some elements detected in the north-northwest zone. In according to the results obtained, the following suggestions are proposed: 1) to study eolian transportation of tailings particles, 2) to analyze the speciation of the main elements of the AMD, 3) to study the microbiological processes carried out in tailings deposited in the pile, 4) to install infrastructure that allows a better collection of the superficial runoff reaching the tailings pile, and 5) to install an impermeable cover that isolates the tailings pile of the contact with weathering processes.

Keywords: acid mine drainage, heavy metals, metalloids, tailings, pyrite, superficial water

Capítulo 1

ZONA DE ESTUDIO

1.1 Antecedentes

Las sociedades contemporáneas altamente industrializadas requieren de un mayor suministro de minerales metálicos para sustentar diversas actividades económicas. Por lo tanto, es importante aumentar las actividades de exploración y explotación de los yacimientos minerales (Kesler, 1994). Sin embargo, además de la importancia de su explotación, es fundamental preservar el ambiente (agua-suelo-aire) (Keller, 1992; Kesler, 1994; Berner y Berner, 1996; Hill, 1997; Fyfe, 1998; Plant *et al.*, 2001). Esto se debe a que la explotación de los yacimientos minerales se ha visto acompañada por impactos negativos en el ambiente, especialmente la contaminación en agua superficial y subterránea (Guogh, 1993; Gray *et al.*, 1994; King, 1995).

El sitio minero donde se localiza la zona de estudio se encuentra en operación desde 1994. Aquí, se explotan Zn, Pb y Cu a partir de un yacimiento volcano-sedimentario de sulfuros masivos. El mineral extraído se somete a un proceso de trituración y molienda hasta llegar al tamaño de 200 micrómetros y, finalmente, se concentran los sulfuros de Zn, Pb y Cu en las celdas de flotación. El proceso de flotación inicia cuando entran en contacto en suspensión acuosa las partículas trituradas (cabezas) con los reactivos químicos que permiten separar, lavar y hacer flotar hacia la superficie a los minerales de interés. Esto se logra burbujeando aire, controlando el pH y adicionando agentes espumantes y colectores como xantatos, ácidos y sales, los cuales rodean a las partículas haciéndolas hidrofóbicas. Los minerales concentrados, que contienen los sulfuros de Zn, Pb y Cu, son recuperados en la superficie y, el remanente, más del 90% del mineral (rico en pirita, FeS_2), llamado también ganga o cola, se bombea como una mezcla sólido-acuosa o *slurry* (lodo o suspensión), a una presa de jales construida para tal fin. Esta presa fue construida sobre rocas de basalto y una capa de arcilla; ésta tiene una profundidad máxima de alrededor de 100 m. Sobre la presa de jales se decanta el agua (hacia la parte NO), la cual se recupera junto con parte de los aditivos químicos y se bombea nuevamente a las celdas de flotación, por lo que, en principio, no existe agua residual en esta fase del proceso. La ubicación topográfica de la presa de jales representa un factor importante para que exista la migración del drenaje ácido de mina (DAM) a los escurrimientos superficiales aledaños. Para el desarrollo de la presente investigación, no fue posible caracterizar los escurrimientos subterráneos debido a la ausencia de pozos *ad hoc* y/o extracción en

la zona, que permitieran obtener muestras confiables. Esto es, debido a que el agua de manantial y el agua subterránea encontrada durante las actividades de explotación ha sido suficiente para abastecer las actividades de proceso (además, utilizan el agua de reproceso); por lo tanto, el personal técnico de la mina no consideró necesario construir pozos para la explotación del agua subterránea. El agua de manantial es conducida a través de tuberías, mientras que el agua subterránea es depositada en forma superficial en piletas, haciendo esto imposible contar con información real de fuentes de agua subterránea. Esta información será retomada en posteriores capítulos para una mejor información sobre la localización de los puntos analizados químicamente.

Se han realizado estudios sobre esta mina con diferentes enfoques: sobre la geología de la zona (COREMI, 1980; Parga-Pérez, 1981), sobre la composición de los sulfuros masivos (Zamora-Vega, 2004), en la parte de proceso (Velasco-Martínez, 2000; Pacheco-Gutiérrez, 2006), así como estudios sobre la generación de drenaje ácido de este jal (González-Sandoval, 2006). En este último estudio se confirmó el potencial de generación de drenaje ácido de mina (DAM), debido a su alto contenido de pirita y a la ausencia de material neutralizante, tal como los carbonatos. Se encontró también que, en su fase inicial, cuando se tienen condiciones de humedad mínima seguidas de precipitaciones fuertes, se acelera el proceso de oxidación no sólo de la pirita causante de la acidez, sino también de la esfalerita (ZnS). El mineral esfalerita, aunque no contribuye a la acidificación del medio, sí contribuye al aumento de la conductividad y de la concentración de sulfatos. El comportamiento de estos dos minerales se explica porque dichas condiciones favorecen la difusión del oxígeno atmosférico en el jal, que es el reactivo limitante en la oxidación de la pirita. Sin embargo, conforme pasa el tiempo, mientras sea posible la difusión del oxígeno, incluso como oxígeno disuelto en agua, se presentará la oxidación de la pirita y los demás sulfuros.

Actualmente, la presa de jales cuya superficie es de 132,800 m², contiene alrededor de 5.5 millones de toneladas de jal y está prácticamente al límite de su capacidad. Debido a esto, ya se encuentra en proyecto la construcción de una nueva presa de jales, la cual deberá estar lista en un plazo máximo de dos años. Por esta razón, es importante identificar la capacidad del jal depositado en la presa para generar DAM, el cual puede transportarse hacia los cuerpos de agua superficiales y afectar su calidad. Además, es necesario realizar un estudio detallado que tenga como antecedente toda la información obtenida de trabajos previos, con la finalidad de proponer la remediación del sitio una vez que éste sea clausurado. Para ello, es importante proponer algunas alternativas de solución

previas al cierre de la presa de jales, que puedan ser tomadas en cuenta también en la nueva presa que actualmente se encuentra en construcción.

La presente investigación está estructurada en siete capítulos, divididos de acuerdo con las diferentes áreas estudiadas: jal-agua-suelo. El capítulo 1 trata sobre los antecedentes de la zona de estudio y la propuesta de objetivos y metas; el capítulo 2 consiste en una revisión sobre la problemática de generación de drenaje ácido de mina; el capítulo 3 consiste en una revisión del marco geológico de la zona y antecedentes de la zona minera en estudio; el capítulo 4 trata sobre la caracterización física-química-mineralógica y la simulación de condiciones de intemperismo a nivel de laboratorio de los desechos mineros (jal); el capítulo 5 trata sobre la caracterización hidrogeoquímica ambiental de algunos de los escurrimientos superficiales localizados en la zona; el capítulo 6 complementa los resultados observados en los capítulos 4 y 5, ya que asocia la contaminación por los desechos mineros en escurrimientos superficiales y suelo a lo largo de estos; y, por último, el capítulo 7 contiene la discusión de los resultados obtenidos en esta investigación y las conclusiones derivadas de ella, así como de algunas recomendaciones dirigidas a la propuesta de posibles opciones de remediación para la zona en estudio.

1.2 Problemática

En la actualidad, el jal generado por actividades mineras representa un riesgo al ambiente, debido a la lixiviación de elementos potencialmente tóxicos que forman parte de una variedad de minerales presentes en los residuos mineros (Lin, 1997; Craw *et al.*, 1999; Armienta-Hernández *et al.*, 2003; Ramos-Arroyo, 2004). Además, la lixiviación de metales en el jal conlleva a numerosos procesos geoquímicos que controlan la concentración de los elementos extraídos, tales como la composición mineralógica, solubilidad mineral, tiempo de oxidación de los sulfuros, contenido de agua, oxígeno y pH (Al *et al.*, 2000; Parson *et al.*, 2001; Jurjovec *et al.*, 2002). El agua y el oxígeno son los dos principales factores que propician la oxidación de sulfuros, dando como resultado un medio ácido, así como soluciones enriquecidas en metales, proceso mejor conocido actualmente como drenaje ácido de roca (ARD por sus siglas en inglés –*acid rock drainage*–) o drenaje ácido de mina (DAM). Este drenaje es hoy en día el principal problema ambiental generado por actividades mineras (Dold y Fontboté, 2002).

Por otro lado, el estudio de procesos geoquímicos, mineralógicos y microbiológicos en presas de jales, facilita la posibilidad de evaluar en tiempo real los parámetros que controlan la movilidad o

solubilización de los elementos y los procesos de enriquecimiento, utilizando laboratorios montados *in situ* y experimentos en laboratorio. Es importante conocer el comportamiento de disolución de los metales pesados, con la finalidad de predecir las reacciones a largo plazo de esta fuente y el impacto en el agua superficial, el agua subterránea y el suelo en su ambiente natural. El método más frecuentemente utilizado para el estudio de la movilidad de metales son los experimentos de extracción secuencial en laboratorio, los cuales además incluyen el análisis de sus lixiviados (Morin y Hutt, 1997; Morton-Bermea *et al.*, 2004).

En México, la minería ha sido una importante actividad económica y representa alrededor del 5% del producto interno bruto del país. Sin embargo, la explotación de yacimientos minerales ha generado grandes cantidades de residuos conocidos como jal (del náhuatl *xalli*, que significa arenas finas) (García-Meza, 1999).

Se estima que alrededor del 95% al 99% del material extraído de las minas es depositado en estas presas de jales (García-Meza, 1999). Se sabe que el jal incluye metales pesados y metaloides en concentraciones relativamente altas. Además, hasta ahora no existe alguna técnica económicamente utilizable que reduzca al mínimo el material de desecho. Debido a esta situación, los residuos de minas representan una fuente generadora de material rico en metales pesados, con un peligro potencial a la salud pública y al ambiente (García-Meza, 2003; García-Meza *et al.*, 2004).

Los principales problemas ambientales asociados a yacimientos minerales son el drenaje ácido de mina (DAM), resultado de la oxidación de sulfuros (principalmente pirita), la hidrólisis de óxidos metálicos y la alta concentración de metales pesados y metaloides en el agua proveniente de sitios mineros (Pb, Zn, Cu, Cd, Cr, Fe, Mn, As, Se, Sb, entre otros) (Carrillo-Chávez *et al.*, 2003).

En México, el número de sitios mineros inactivos se desconoce, pero se estima que hay de 10,000 a 50,000 sitios abandonados. Actualmente, hay pocos estudios ambientales en estos sitios y no existen programas federales para su restauración a nivel nacional (Armienta-Hernández *et al.*, 2003; García-Meza, 2003; García-Meza *et al.*, 2004; Ramos-Arroyo, 2004; Ramos-Arroyo y Siebe-Grabach, 2006). Dentro de estos sitios se encuentra la zona en estudio en donde, desde 1994, se han depositado alrededor de 5.5 millones de toneladas de jal (Figura 1.1).

En esta investigación se realiza la caracterización del jal depositado en una presa construida para tal fin. El jal está expuesto a condiciones atmosféricas que pueden favorecer los procesos de oxidación, dando origen a la formación del DAM. Además, se evaluó la situación ambiental de los escurrimientos superficiales en los alrededores de la presa, así como en el suelo a lo largo de

escurrimientos superficiales. Se espera que los resultados obtenidos ayuden a futuras investigaciones para proponer alternativas de remediación para esta zona de estudio.

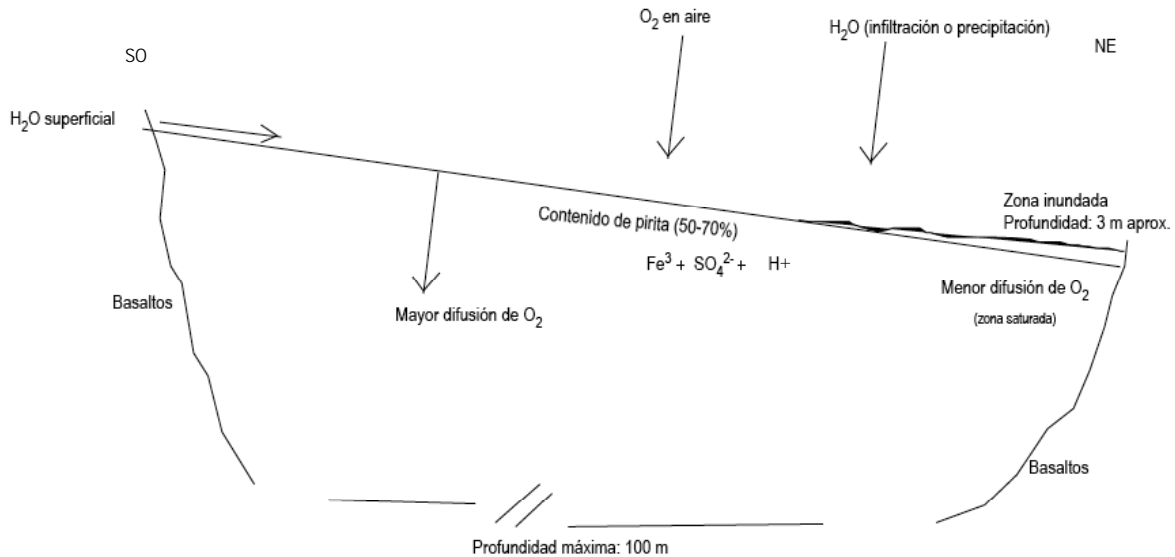


Figura 1.1 Presa de jales del sitio en estudio donde se representa la exposición de este residuo a condiciones atmosféricas, que pueden favorecer la formación de drenaje ácido de mina (DAM)

1.3 Planteamiento de hipótesis

Para el desarrollo de la presente investigación se proponen las siguientes hipótesis:

- Existe el transporte de drenaje ácido de mina hacia los cuerpos de agua y escurrimientos superficiales aledaños a la presa, representando el principal problema de contaminación en el agua superficial que puede ser utilizada para consumo humano.
- Los minerales contenidos en el jal muestran un comportamiento variable con el tiempo y es posible observar su evolución geoquímica.

1.3.1 Metodología de trabajo para probar las hipótesis

Para el caso específico del jal depositado en la presa, es indispensable conocer las características del sustrato. La caracterización debe incluir las propiedades físicas y químicas del material (jal), con la finalidad de obtener información que ayude a decidir los tipos de análisis que deberán realizarse y que sirvan para valorar el estado inicial del jal ante su posible transformación geoquímica. Para conseguir esto, es necesario inducir dichos procesos geoquímicos sobre la superficie del jal a nivel

de laboratorio (mediante celdas de humedad), estudiar la dinámica de generación del drenaje ácido de mina, así como evaluar los factores que favorecen o inhiben el desarrollo de estos procesos. Adicionalmente a estos estudios que se realicen en el jal, deben analizarse además las características hidrogeoquímicas en los cuerpos de agua tanto superficiales como subterráneos, que puedan tener contacto con los lixiviados (DAM), siendo este el objetivo principal de este trabajo.

Además, el enriquecimiento que pueden experimentar los principales iones presentes en el suelo que está en contacto con el DAM, es decir, el aumento en su concentración debido a alguna fuente de contaminación (para este caso, la presa de jales) o debido al intemperismo natural, puede agravar el problema de contaminación causado por el jal.

En la Figura 1.2 se observan las hipótesis propuestas, el objetivo general, las metas, las metodologías y las determinaciones a desarrollar para comprobar su validez.

1.4 Objetivo general

Determinar el grado de afectación que el jal depositado en la presa representa a la calidad de los escurrimientos superficiales aledaños y a su entorno, buscando el comportamiento temporal de los principales minerales contenidos en el jal.

1.5 Metas

- 1.- Caracterización físico-química y mineralógica del jal y química del agua de inundación en la presa, que permitan identificar los principales minerales que componen al jal, así como los principales elementos presentes en el agua de inundación.
- 2.- Identificación del comportamiento del jal bajo condiciones de intemperismo (en laboratorio), para conocer su variación temporal cuando está expuesto al oxígeno atmosférico y al agua.
- 3.- Determinación de la capacidad de generación de acidez y/o neutralización de acidez en el jal.
- 4.- Caracterización hidrogeoquímica de los escurrimientos superficiales aledaños a la presa de jales, para conocer si hay áreas afectadas por metales pesados y metaloides, así como la probable influencia del DAM en la zona.
- 5.- Comparación de los resultados hidrogeoquímicos con normas ambientales, que permitan determinar los iones presentes en cantidades contaminantes, principalmente en aquellos escurrimientos superficiales que pueden resultar nocivos para el consumo humano.

6.- Cuantificación del posible enriquecimiento de iones en muestras de suelo a lo largo de algunos de los escurrimientos superficiales y su relación con la zona de estudio.

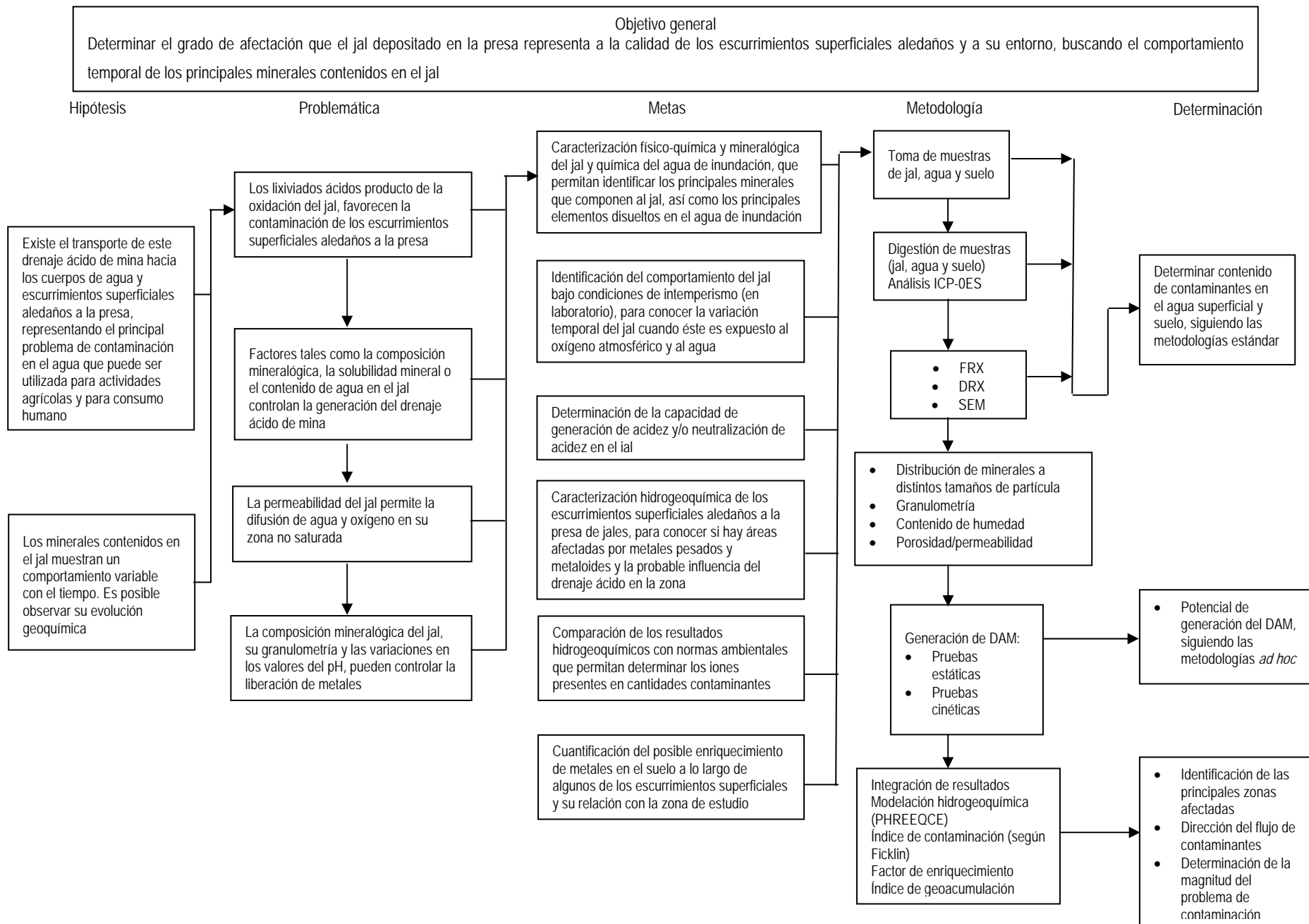


Figura 1.2 Esquema donde se resumen las hipótesis, problemática, objetivo general y metas, así como las metodologías desarrolladas para el estudio de la presa de jales y los escurrimientos superficiales aledaños a ésta

1.6 Descripción geográfica de la zona de estudio

1.6.1 Situación geográfica y límites

La zona de estudio se localiza en la porción suroeste del Estado de México, a 67 km en línea recta de la ciudad de Toluca de Lerdo y a 4 km al sureste de San Juan Zacazonapan, cabecera del municipio del mismo nombre. Las coordenadas de la zona son 369000 - 371000 al E y 2104500 - 2106000 al N (Figura 1.3). El municipio de Zacazonapan está comunicado por carreteras pavimentadas. El acceso a la población desde la ciudad de Toluca se realiza por dos caminos: El primero es por la carretera que pasa por Temascaltepec y San Pedro Tenayac, con una longitud de 111 km. La segunda vía de acceso es la carretera que pasa por Valle de Bravo, Colorines, Zuluapan y San Martín Oztoloapan, con una longitud de 147 km. El acceso a la zona de estudio desde Zacazonapan es a través de una carretera pavimentada con una longitud de 8 km. El municipio de Zacazonapan tiene servicio de correo, teléfono y telégrafo. El aeropuerto y la estación de ferrocarril más cercanos se encuentran en la ciudad de Toluca de Lerdo (COREMI, 1980).

1.6.2 Clima y vegetación

La zona de estudio se ubica a una altitud de 1200 m.s.n.m. y pertenece a la zona tropical. El clima predominante es de templado a cálido y se divide en la época de lluvias en verano y la época de estiaje en invierno, siendo los meses de julio, agosto y septiembre donde se registran las mayores precipitaciones a lo largo del año. La temperatura en verano sobrepasa los 30°C y la precipitación media anual es de 1500 mm. La temperatura en invierno oscila entre 10 y 16°C. La vegetación natural predominante está constituida por ceibas, parotas, huizaches, arbustos y pastos (COREMI, 1980; 1996).

1.6.3 Hidrografía

La zona de estudio se localiza dentro de la región hidrológica del río Balsas, perteneciente a la cuenca del río Cutzamala (región hidrológica, RH18G). Esta cuenca tiene una superficie dentro del estado de 5217.98 km², siendo uno de los principales aportadores del río Balsas. Cabe mencionar que en el área del Estado de México, está en desarrollo el Plan Cutzamala, que tiene como objetivo suministrar 24 m³ de agua por segundo a la ciudad de México (COREMI, 1996) a partir del agua transportada por los ríos y arroyos que aportan al cauce principal de la cuenca.

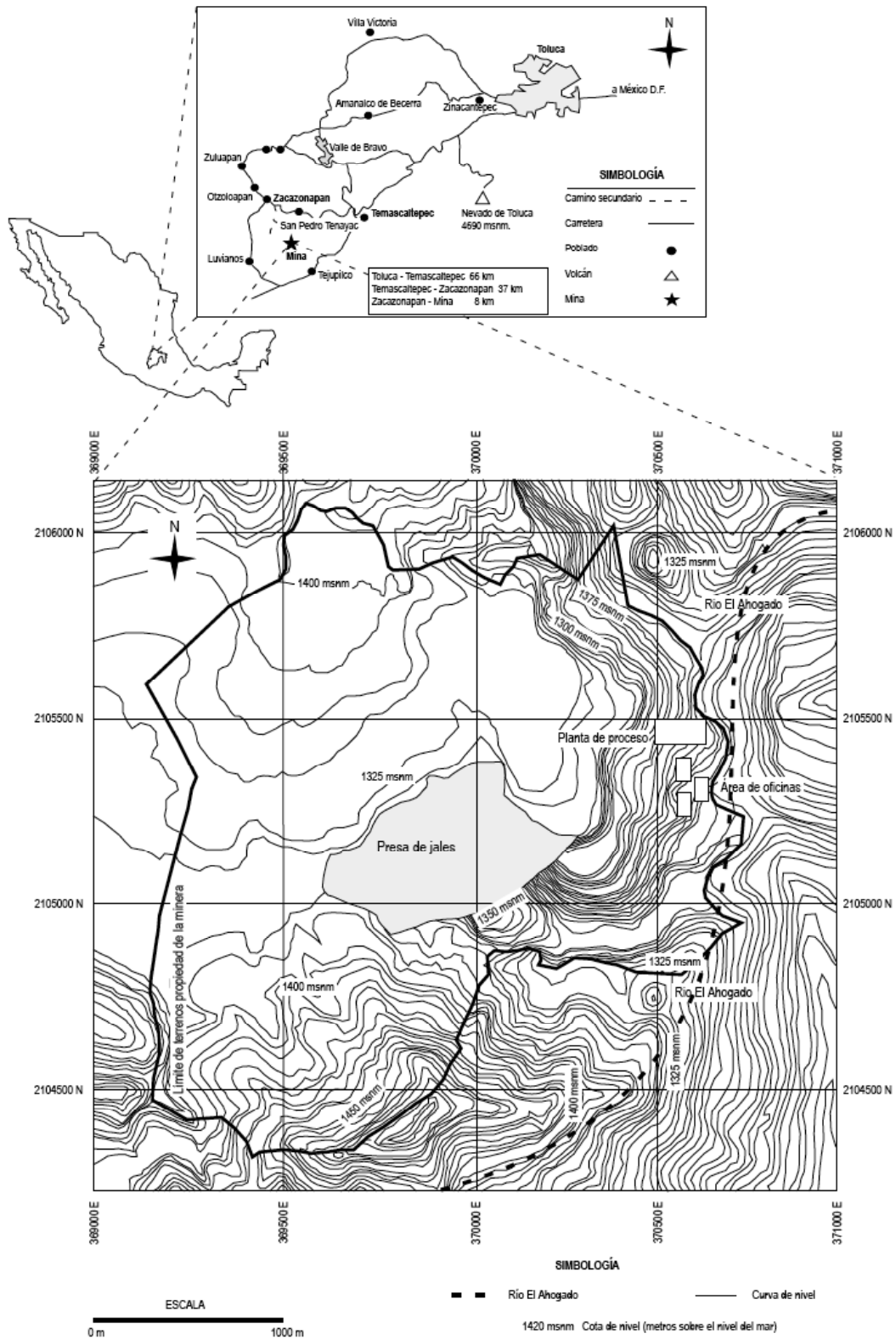


Figura 1.3 Localización de la zona de estudio

El sistema de avenamiento en la zona de estudio es de tipo dendrítico y la escorrentía es intermitente. Se caracteriza principalmente por arroyos de fuertes pendientes, a veces interrumpidos por saltos de hasta 40 m. Los ríos principales son El Ahogado -que lleva agua todo el año- y sus tributarios El Campanario, el San José Tizapa y el Arroyo Frío. El río El Ahogado desemboca en el río Temascaltepec, que junto con el río Tilostoc forma el río Tuzantla, el cual es afluente del río Balsas, que drena hacia el Océano Pacífico.

El río El Ahogado está ubicado a 150 m del borde oriental de la Mesa de Tizapa y a un desnivel promedio de 100 m. Este río desemboca al río Temascaltepec, ubicado a 3 km al sur del yacimiento de Tizapa. En época de lluvia los ríos y arroyos en la zona adquieren un carácter torrencial. En el área existen algunos manantiales, por lo que el río El Ahogado lleva agua todo el año. Los manantiales se localizan al oriente de la meseta de Tizapa, en el contacto de los basaltos que constituyen una formación muy permeable, con rocas metamórficas, que son relativamente impermeables (COREMI, 1996).

1.7 Literatura citada

- Al T.A., Martin Ch.J., Blowes D.W. (2000): Carbonate-mineral/water interactions in sulfide-rich mine tailings. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64:3933-3948.
- Armienta-Hernández M.A., Talavera O., Morton-Bermea O., Barrera M. (2003): Geochemistry of metals from mine tailings in Taxco Mexico. *Bulletin of Environmental Contaminant Toxicology*, 71:387-393.
- Berner E.K., Berner R.A. (1996): *Global environment: Water, Air and Geochemical Cycles*. Prentice Hall, New Jersey. 376 pp. EEUU.
- Carrillo-Chávez A., Morton-Bermea O., González-Partida E., Rivas-Solórzano H., Oesler G., García-Meza V., Hernández E., Morales P., Cienfuegos E. (2003): Environmental geochemistry of the Guanajuato mining district, México. *Ore Geology Reviews*, 23:277-297.
- COREMI (1980): Estudio geológico-minero del yacimiento de sulfuros masivos de Tizapa, Municipio de Zacazonapan, Estado de México. Gerencia de Estudios Especiales, Departamento de Investigación Aplicada. Consejo de Recursos Minerales. Eds. Parga-Pérez J., Elías-Herrera M., Romo-Vargas E., Obregón-Ramos E., Rivera-Betancourt V. 20 pp. México, D.F. México.
- COREMI (1996): Monografía geológico-minera del Estado de México. Consejo de Recursos Minerales. Secretaría de Comercio y Fomento Industrial, Coordinación General de Minería. Eds. Carranza-Alvarado M., Pérez-León C., Gómez-Caballero J.A., 148 p. México, D.F. México.
- Craw D., Chappell D., Nelson M., Walrond M. (1999): Consolidation and incipient oxidation of alkaline arsenopyrite-bearing mine tailings, Macreas Mine, New Zealand. *Applied Geochemistry*, 14:485-498.

- Dold B., Fontboté L. (2002): A mineralogical and geochemical study of element mobility in sulfide mine tailings of Fe oxide Cu-Au deposits from the Punta del Cobre belt, northern Chile. *Chemical Geology*, 189:135-163.
- Fyfe W.S. (1998): Towards 2050: the past is not the key to the future-challenges for the science of geochemistry. *Environmental Geology*, 33(2/3):92-95.
- García-Meza J.V. (1999): Algas de jales mineros. Tesis de maestría, Facultad de Ciencias, UNAM, México D.F. México.
- García-Meza J.V. (2003): Caracterización físicoquímica del desecho minero (jal) la Valenciana, Gto., previa y posterior a bioensayos diagnósticos enfocados a la generación de propuestas para su remediación. Tesis de doctorado en Ciencias Químicas, UNAM. México D.F. México.
- García-Meza J.V., Ramos E., Carrillo-Chávez A., Durán-de-Bazúa C. (2004): Mineralogical and chemical characterization of historical mine tailings from the Valenciana mine, Guanajuato, México: Environmental implications. *Bulletin of Environmental Contaminant and Toxicology*, 72(1):170-177.
- González-Sandoval M.R. (2006): Generación de lixiviados ácidos de jales ricos en pirita. Tesis de Maestría, Facultad de Química, Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería Ambiental, Sustancias y Residuos Peligrosos, UNAM. México, D.F. México.
- Gray J.E., Coolbaugh M.F., Plumlee G.S., Atkinson W.W. (1994): Environmental geology of the Summitville mine, Colorado. *Economic Geology*, 89:2006-2014.
- Guogh L.P. (1993): Understanding our fragile environment. Lessons from geochemical studies. United States Geological Survey (USGS Circular) p. 1105. www.usgs.gov/pubprod/
- Hill M.K. (1997): Understanding Environmental Pollution. Cambridge Univ. Press. 316 pp. Cambridge, EEUU.
- Jurjovec J., Ptacek C., Blowes D. (2002): Acid neutralization mechanisms and metal release in mine tailings: A laboratory column experiment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66:1511-1523.
- Keller E.A. (1992): *Environmental Geology*, 6th ed. MacMillan. 521 pp. New York, EEUU.
- Kesler S.E. (1994): *Mineral Resources, Economics and the Environment*. MacMillan, 450 pp. Boca Raton, FL. EEUU.
- King T.V. (1995): Environmental considerations of active and abandoned mine lands: Lessons from Summitville, Colorado. United States Geological Survey (USGS) Bulletin, p. 2220. www.usgs.gov/pubprod/
- Lin Z. (1997): Mobilization and retention of heavy metals in mill-tailings from Garpenberg sulfide mines, Sweden. *Science of the Total Environment*, 198:13-31.
- Morin K.A., Hutt N.M. (1997): *Environmental geochemistry of minesites drainage: Practical theory and cases studies*. MDAG Publishing. Vancouver, Canadá. www.mdag.com/

- Morton-Bermea O., Carrillo-Chávez A., Hernández E., González-Partida E. (2004): Determination of metals for leaching experiments of mine tailings: Evaluation of the potential environmental hazard in the Guanajuato mining district, Mexico. *Bulletin of Environmental Contaminant Toxicology*, 73:770-776.
- Pacheco-Gutiérrez L.A. (2006): Propuesta de reaprovechamiento integral del agua de proceso de una empresa minera empleando sistemas biológicos anaerobios. Tesis de maestría, Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería Química (Procesos). UNAM, PMyDI. México, D.F. México.
- Parga-Pérez J.J. (1981): Geología del área de Tizapa, Municipio de Zacazonapan, México. Tesis de maestría, Facultad de Ciencias, UNAM. México, D.F. México.
- Parson M., Bird D.K., Einaudi M.T., Alpers C.N. (2001): Geochemical and mineralogical controls on trace element release from the Penn Mine base-metal slag dump, California. *Applied Geochemistry*, 16:1567-1593.
- Plant J., Smith D., Smith B., Williams L. (2001): Environmental geochemistry at the global scale. *Applied Geochemistry*, 16:1291-1308.
- Ramos-Arroyo Y.R. (2004): Caracterización geoquímica de depósitos de jales del Distrito de Guanajuato. Tesis de doctorado. Instituto de Geología, Posgrado en Ciencias de la Tierra (Geoquímica), UNAM. México, D.F. México.
- Ramos-Arroyo Y.R., Siebe-Grabach C.D. (2006): Estrategia para identificar jales con potencial de riesgo ambiental en un distrito minero: Estudio de caso en el Distrito de Guanajuato, México. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 23(1):54-74.
- Velasco-Martínez G. (2000): Evaluación y optimización del circuito de flotación de zinc en Minera Tizapa, S.A. de C.V., estudios mineralógicos y cinéticos de flotación. Tesis de Licenciatura, Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Autónoma de San Luis Potosí. SLP, México.
- Zamora-Vega O. (2004): Los sulfuros masivos volcanogénicos de Tizapa, Zacazonapan, Edo. de México. ¿Un yacimiento tipo Kuroko?: Datos geoquímicos, mineragráficos y microtermométricos. Tesis de maestría, Instituto de Geofísica, Posgrado en Ciencias de la Tierra, UNAM. México D.F. México.

Capítulo 2

GENERACIÓN DEL DRENAJE ÁCIDO DE MINA (DAM)

2.1 Procesos geoquímicos en el jal o desechos mineros

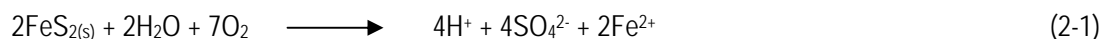
Los principales problemas ambientales asociados a los yacimientos minerales son el drenaje ácido de mina (DAM) generado por la oxidación de sulfuros (principalmente pirita), así como las altas concentraciones de metales pesados y metaloides presentes en el agua drenada de sitios mineros (Pb, Zn, Cu, Cd, Cr, Fe, Mn, As, Se, Sb, etc.). Además, los procesos naturales como el intemperismo químico de yacimientos metálicos (principalmente sulfuros), el intemperismo químico de rocas ricas en metales, erupciones volcánicas y zonas mineralizadas, pueden producir drenaje ácido de roca (DAR) de forma natural. Estos procesos se ven incrementados por las actividades de la industria minera, que aceleran los procesos de generación de DAM y de liberación de metales pesados al ambiente (Gray *et al.*, 1994; Smith *et al.*, 1994; Larocque y Rasmussen, 1998).

Uno de los problemas más serios que enfrenta la industria minera a nivel mundial es el producido por la explotación de menas que tienen un alto contenido de sulfuro ferroso (FeS_2), principalmente en la forma del mineral pirita. La oxidación de los jales que contienen pirita ocurre lentamente de manera natural en presencia de oxígeno atmosférico y agua, produciendo ácido sulfúrico y sulfato férrico. Este proceso se acelera cuando se presentan bacterias capaces de catalizar estas reacciones y que pueden conducir a la solubilización de cationes metálicos y metaloides de los minerales circundantes, los cuales pueden lixivarse y llegar a los cuerpos de agua; esto puede provocar una reducción de su valor de pH y causar la muerte de la flora y fauna acuáticas. A este tipo de contaminación se le conoce como drenaje ácido de mina (DAM) o de roca (DAR).

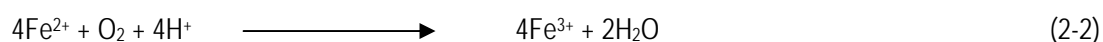
Entre los residuos con potencial de generar drenaje ácido de mina como resultado de las actividades mineras, están los desechos de las operaciones de lixiviado, los jales y las unidades de las rocas de desecho. Asimismo, aunque no forman parte de los desechos, los muros de las minas a cielo abierto y los trabajos subterráneos asociados con las minas de este tipo también tienen el potencial para generar drenaje ácido de mina (EPA, 1994).

El sulfuro de mayor importancia en la generación del DAM es el sulfuro ferroso (FeS_2) conocido como pirita, ya que éste puede descomponerse en ácido sulfúrico y sulfato férrico. La oxidación de los minerales de sulfuros consta de varias reacciones. Cada mineral de sulfuro tiene una rapidez de

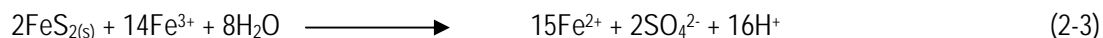
oxidación diferente. Las reacciones involucradas en la oxidación de la pirita son las siguientes (Bullock y Bell, 1994; EPA, 1994; Stumm y Morgan, 1996):



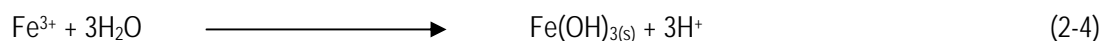
En esta etapa, el azufre se oxida produciendo iones hidronio y sulfato, productos de disociación del ácido sulfúrico en solución. También se encuentra el ión Fe^{2+} libre en solución, lo que permite que siga reaccionando. Existe evidencia de que, en esta etapa, la catálisis microbiana puede incrementar entre 25 y 34 veces la rapidez de la reacción (Younger *et al.*, 2003). La oxidación del ión ferroso a ión férrico ocurre más lentamente a valores de pH más bajos:



Si el ión férrico producido entra en contacto con la pirita, puede ocurrir la siguiente reacción de disolución de la pirita:



La reacción anterior genera mayor acidez. La disolución de la pirita por el ión férrico, en conjunción con la oxidación del ión ferroso, constituye un ciclo de disolución de la pirita. El ión férrico precipita como hidróxido de hierro, como se indica en la siguiente reacción:



Este hidróxido precipitado se puede identificar en el fondo de las corrientes de agua como un depósito amorfo, conocido como niño amarillo (del inglés, *yellow boy*). Debido a la relativa insolubilidad del Fe^{3+} , la mayor parte del Fe en solución a valores de pH mayores que 3.5 está presente como Fe^{2+} . Las soluciones de DAM comúnmente tienen valores de pH y potencial redox a lo largo o cerca del límite entre las especies Fe^{2+} y $\text{Fe}(\text{OH})_3$ en un diagrama Eh-pH. Las soluciones cercanas al valor pH neutro (pH entre 5 y 6) son relativamente reductoras, mientras que las soluciones más ácidas son más oxidantes. A valores de pH menores a 3 (el valor exacto depende del contenido de hierro y sulfato), pueden presentarse mayores cantidades de Fe^{3+} (Rose y Cravotta, 2004).

La formación de ácido sulfúrico en la reacción inicial de oxidación y la consecuente disminución del pH forman un ambiente favorable para la oxidación biológica de la pirita, la cual es cuatro veces más rápida que la reacción abiótica a un pH de 3 o menor. La rapidez de oxidación de la pirita también se

incrementa conforme aumenta la temperatura, lo que ocurre en la superficie de las presas de jales durante los días soleados, aunque también se ve afectada por la estructura cristalina de la pirita. Por ejemplo, la marcasita y la pirita framboidal se oxidan rápidamente, mientras que la pirita cristalina se oxida lentamente. Tanto el ión férrico como las bacterias actúan como catalizadores de las reacciones de oxidación, jugando un rol significativo en la cinética de oxidación (Belzile *et al.*, 2004). Los métodos utilizados para la predicción del potencial de generación de DAM se clasifican en estáticos y cinéticos. Las pruebas estáticas predicen la calidad del DAM por comparación entre el potencial máximo de producción de ácido (PA) y el potencial máximo de neutralización (PN), debido a los minerales alcalinos capaces de neutralizar el ácido sulfúrico generado. Los métodos estáticos comúnmente utilizados se conocen como balance ácido-base (en inglés, *acid-base accounting*, ABA). Estas pruebas permiten hacer un análisis sencillo, rápido y de bajo costo de las muestras para hacer una predicción preliminar de la calidad del agua (Sobek *et al.*, 1978; *Coastech Research Inc.*, 1991).

Por otra parte, las pruebas cinéticas se distinguen de las estáticas en que pretenden simular las reacciones de oxidación natural en el ambiente en que se encuentra el residuo minero. Estas pruebas requieren generalmente un mayor volumen de muestra y un periodo más largo; proporcionan información acerca de la rapidez de oxidación del mineral y, por lo tanto, de la producción de acidez, así como de la calidad del agua que está en contacto con el DAM. Los métodos de pruebas cinéticas más utilizados son las pruebas de celdas de humedad y las pruebas de columna.

De acuerdo con Sobek *et al.* (1978), la prueba de celdas de humedad lixivia una muestra de 200 g molida a un diámetro menor de 2.38 mm en un contenedor plástico cerrado. La prueba típica dura diez semanas, las cuales se dividen en ciclos de siete días. La muestra puede inocularse con bacterias. En cada ciclo de siete días, durante los primeros tres días se circula aire seco a través del contenedor de muestra y aire húmedo en los siguientes tres días; en ambos casos, el aire fluye de la parte inferior de la celda y a través de la cama de jal. Al séptimo día, la muestra se enjuaga con 200 mL de agua desionizada y pueden medirse los parámetros pH, alcalinidad, conductividad eléctrica y potencial de óxido-reducción en esa agua lixiviada. Además, también se analizan sulfatos y metales totales.

Las pruebas de columna se utilizan también para complementar las pruebas anteriormente descritas; sin embargo, no existe alguna normalización para su diseño, por lo que su flexibilidad es aún mayor.

Algunas columnas por ejemplo, se componen de muestras de 2 a 3 kg de residuos de roca molida o jal y se sujetan también a ciclos de humedecimiento y secado para favorecer la oxidación y lixiviación del material, para su posterior análisis como en el caso de las celdas de humedad. Los periodos de prueba varían también, dependiendo de los objetivos y requerimientos específicos de cada caso y pueden operarse sometidas a intemperismo atmosférico o sumergidas en agua.

2.2 Impacto ambiental ocasionado por el drenaje ácido de mina

Las aguas residuales ricas en ácidos son producto de numerosas operaciones industriales, siendo las actividades mineras la principal fuente generadora de DAM (Johnson, 2003; Sracek *et al.*, 2004). Muchas de las zonas destinadas al almacenamiento de desechos mineros se encuentran sin alguna cubierta protectora (vegetación, materiales impermeables) que impida el contacto directo de estos con la erosión eólica y, además, con las lluvias que originan los lixiviados ácidos (Guogh, 1993; Gray *et al.*, 1994; King, 1995; Carrillo-Chávez *et al.*, 2003) (Figura 2.1, según Blodau, 2006).

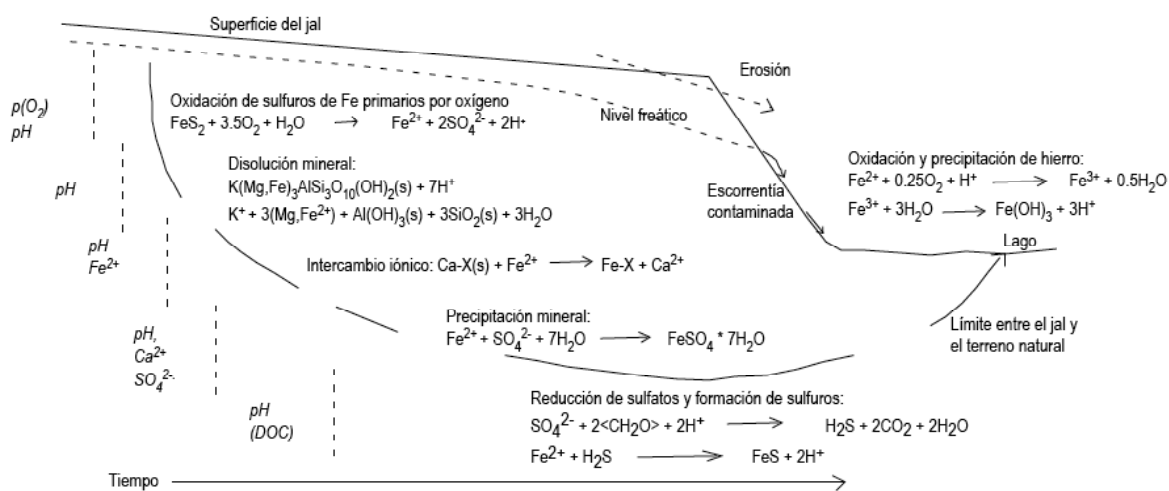


Figura 2.1 Procesos y controles asociados a la generación y/o consumo de acidez en depósitos de jales y lagos, donde no se colocó una cubierta protectora. Los controles asociados a cada proceso se indican en la parte izquierda de la figura. Los procesos son indicados en el depósito de jale, debajo del depósito y en el lago (Blodau, 2006)

En la Figura 2.1 pueden observarse las reacciones químicas que ocurren y los factores que las originan. La oxidación de la pirita se lleva a cabo cuando el mineral es expuesto al aire y al agua. De cierta manera, esta oxidación es inevitable, debido a que se lleva a cabo desde el momento de la

explotación de la mina en que el mineral es removido de su lugar original hasta que es depositado como residuo minero o jal. Lo ideal es que durante la operación de actividades mineras se tomen en cuenta las medidas preventivas para el almacenamiento de los desechos mineros, para mitigar el impacto negativo que puede ocasionar el DAM a través de la migración de escurrimientos contaminados con metales pesados y, por consiguiente, la infiltración de estos hacia el agua subterránea (Lawrence y Wang, 1997).

El agua que drena de sitios mineros activos, pero particularmente de sitios abandonados, puede ser altamente ácida. Esta agua representa un riesgo adicional al ambiente, ya que normalmente contiene elevadas concentraciones de metales (tales como Fe, Al, Mn) y metaloides (entre los cuales el As es el de mayor importancia). En 1989 se estimó que alrededor de 19,300 km de corrientes y ríos y 72,000 hectáreas de lagos alrededor del mundo estaban contaminados seriamente por residuos mineros (Johnson y Hallberg, 2005); sin embargo, es muy difícil cuantificar cifras exactas. La principal causa del DAM es la acelerada oxidación de la pirita (FeS_2) entre otros minerales sulfurosos, como resultado de la exposición al oxígeno y al agua. El DAM ocurre cuando el sulfuro de hierro (pirita) se encuentra presente en un yacimiento o en los residuos mineros y éstos son expuestos a la oxidación.

El DAM puede originarse además durante la explotación de minas subterráneas (agua subterránea), pero es de menor importancia mientras la mina se encuentre en operación, ya que el nivel freático puede mantenerse controlado a causa de su extracción. Sin embargo, cuando las actividades cesan y la mina queda inactiva, el aumento en el nivel freático puede originar la mezcla del agua subterránea con el DAM y generar problemas muy serios de contaminación (Younger *et al.*, 2003; Neal *et al.*, 2004). Otra fuente de generación del DAM resulta cuando los desechos mineros, mejor conocidos como jal, son depositados en presas destinadas a su almacenamiento (presas de jales), en donde ocurren los mismos procesos de oxidación a causa del contacto de estos jales con el agua y el oxígeno. En la Figura 2.2 puede observarse la metodología más común de construcción para presas de jales.

Además de la influencia antropogénica por la generación de residuos mineros o jales, procesos naturales tales como el intemperismo químico de yacimientos metálicos (principalmente sulfuros), así como el intemperismo de rocas ricas en metales y erupciones volcánicas, también pueden producir drenaje ácido de forma natural y en cantidades anómalas de metales pesados en el ambiente. Debido a la posible contaminación de escurrimientos originada de forma antropogénica o natural, se

han llevado a cabo estudios sobre la contaminación por metales pesados de suelo y agua subterránea en minas abandonadas en distintas partes del mundo (Dubrovsky *et al.*, 1985; Morin *et al.*, 1988; Blowes *et al.*, 1991; Gray *et al.*, 1994; Smith *et al.*, 1994; Lawrence y Wang, 1997; Larocque y Rasmussen, 1998; Sracek *et al.*, 2004; Lee *et al.*, 2005). La forma en que se depositan los jales y el sitio destinado para tal fin, también influyen en el grado de afectación a la calidad de los escurrimientos cercanos a sitios mineros. Blowes *et al.* (2003) proponen algunos sistemas de construcción para presas de jales, dependiendo de las condiciones topográficas del lugar, así como de los gastos de construcción y operación (Figura 2.2).

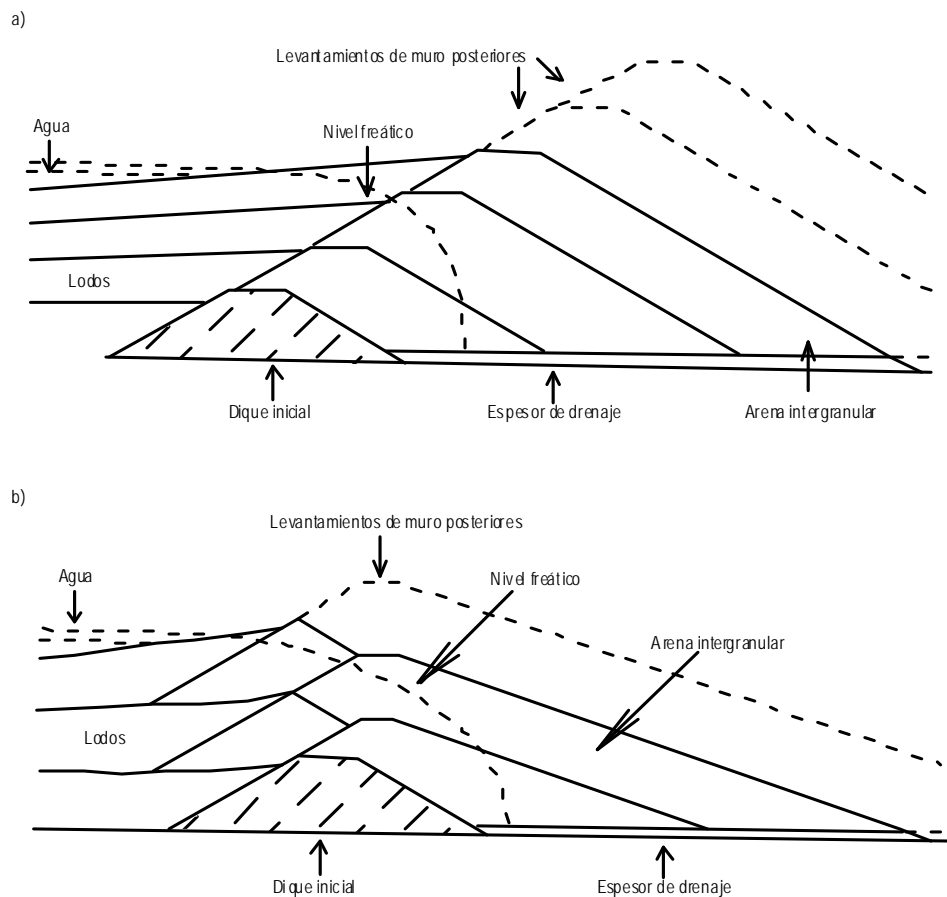


Figura 2.2 Sistema de construcción de una presa de jales, mostrando: a) El método de construcción aguas arriba y b) el método de construcción aguas abajo (Blowes *et al.*, 2003)

Otros estudios han evaluado perfiles de temperatura y concentración de gases (Harries y Ritchie, 1985; Lefebvre *et al.*, 1993; 2001; Kuo y Ritchie, 1999), revelando el importante papel de la convección del aire en la zona saturada. El estudio de estos riesgos, así como la propuesta de

estrategias de remediación, requieren de predicciones cuantitativas de la velocidad y extensión de los procesos físicos, químicos y biológicos que controlan la liberación de contaminantes. Mediante estudios de laboratorio se ha obtenido una caracterización detallada de los procesos individuales, tales como la oxidación de sulfuros (Sobek *et al.*, 1978; Nicholson *et al.*, 1988; Evangelou y Zhang, 1995), el intemperismo de minerales consumidores de acidez (Sobek *et al.*, 1978; Wollast, 1990), la formación de minerales secundarios, así como la adsorción y la co-precipitación de metales traza (Johnson, 1986). Además, también se han realizado estudios directamente en las presas de jales (Blowes y Jambor, 1990; Blowes *et al.*, 1991) y en el agua superficial y subterránea de sus alrededores (Chapman *et al.*, 1983; Karlsson *et al.*, 1988; Morin *et al.*, 1988), que proporcionan información sobre los efectos de estos procesos, lo cual es importante para el manejo y control de estos sitios (Lee *et al.*, 2005).

Desechos de grano muy fino (jal) que se generan en cualquier zona donde existe actividad minera, son producidos como una mezcla semi-líquida (*slurry*) y son adelgazados previamente a su depositación en una presa de jales. Los jales tienen un tamaño limoso (en un rango de 0.002 a 0.02 mm). Como resultado, el jal tiene permeabilidad muy baja y muy lenta. Durante su depositación en estos sitios, los jales sufren separación selectiva de sus partículas, sedimentación, consolidación bajo su mismo peso, así como desecación (Williams *et al.*, 1989), ver Figura 2.3.

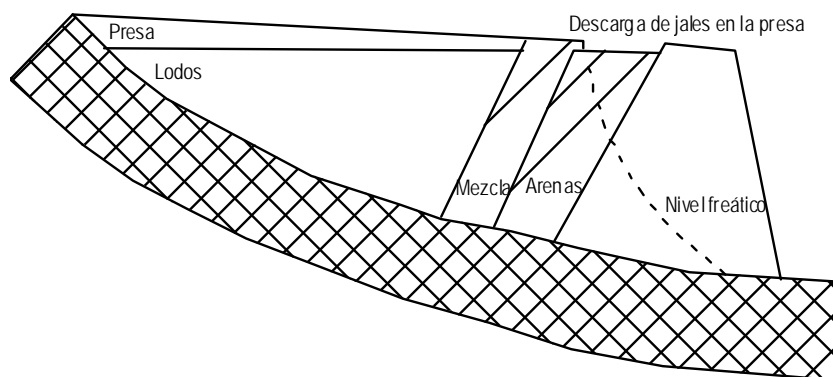


Figura 2.3 Distribución del tamaño de granos del jal al ser depositados en presas de jales (Blowes *et al.*, 2003)

La erosión de la superficie en depósitos de jal remueve las partículas finas, siendo retenidas las de grano más grueso. Estas capas de grano más grueso favorecen las vías de transporte para el ingreso de oxígeno hacia el depósito y el frente de oxidación se mueve hacia las capas

potencialmente generadoras de acidez. La zona no saturada se compone por el jal depositado, el cual contiene alrededor de 80% de humedad. La mayor parte de esta humedad escurre de forma superficial y se evapora durante la época de sequía, mientras que el resto se infiltra en los poros y es la humedad que puede favorecer el proceso de oxidación cuando hay difusión de oxígeno (Figuras 2.4 y 2.5).

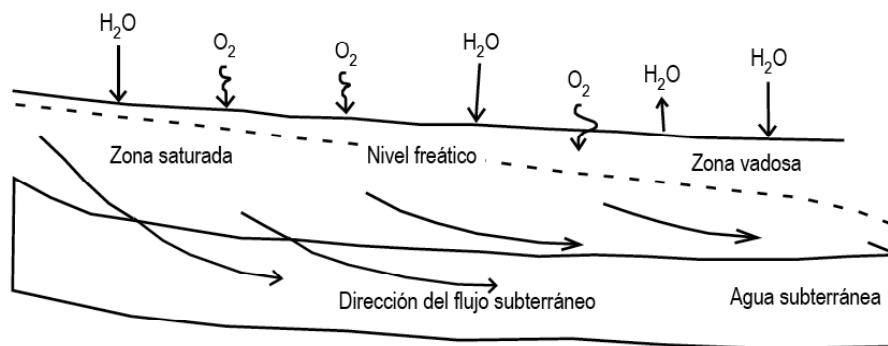


Figura 2.4 Perfil de una presa de jales, donde se indica la infiltración de agua y oxígeno a través de las zonas vadosa y saturada, hasta el acuífero (Blowes *et al.*, 2003)

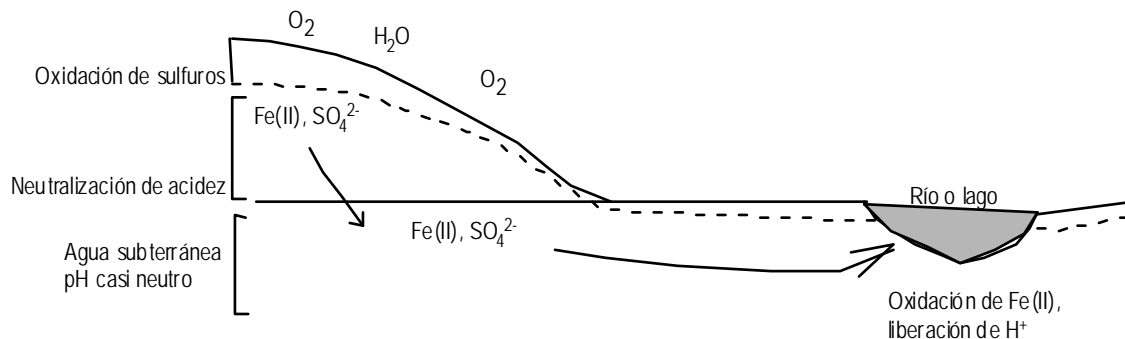


Figura 2.5 Esquema donde se muestran el transporte de elementos disueltos a lo largo del flujo de agua subterránea, desde la zona vadosa de los jales hacia el agua subterránea (Blowes *et al.*, 2003)

2.3 Prevención del problema de drenaje ácido de mina

Dado que la presencia del drenaje ácido de mina y la liberación de metales en el ambiente representan un riesgo ambiental muy importante, existen técnicas de laboratorio mediante las cuales se caracterizan estos desechos, con el objetivo de obtener las medidas necesarias para su control. Los métodos utilizados para la predicción del potencial de generación de DAM se clasifican en estáticos y cinéticos, mismos que fueron mencionados anteriormente en este mismo capítulo.

Además de estos métodos, el uso de áreas de inundación (presas o humedales) naturales o artificiales como sistemas de tratamiento para desechos de minas, se ha vuelto un método muy común (Gaydardjiev *et al.*, 1996; Kadlec y Knight, 1996; Mungur *et al.*, 1997; Wildeman y Updegraff, 1998). En algunos casos, estos sitios pueden ser un método de bajo costo y poco mantenimiento, que ayudan a disminuir el riesgo de liberación de contaminantes en un sitio, particularmente a través de la inmovilización de metales traza en sedimentos anóxicos.

Muchos sedimentos en estas presas se vuelven anóxicos dentro de los primeros centímetros de la superficie, debido a la alta actividad microbiana y baja difusividad del oxígeno a través de las capas superiores. Debajo de la región óxica, ciertas bacterias pueden sobrevivir al SO_4^{2-} reductor, generando sulfuros libres de hidrógeno. El Fe, Zn y algunos metales traza reaccionan rápidamente con estas especies de azufre disueltas, produciendo sulfuros con los elementos metálicos que son poco estables y se caracterizan por su baja solubilidad (los valores de K_{sp} para el ZnS, CdS y PbS son, respectivamente, 10^{-11} , 10^{-15} y 10^{-14}) (Stumm y Morgan, 1996). Como consecuencia, los procesos que ocurren en los sedimentos pueden secuestrar permanentemente estos elementos en las fases de sulfuros metálicos, reduciendo su biodisponibilidad y toxicidad.

Además, también es recomendable tomar en cuenta la cantidad de metales traza y metales tóxicos retenidos tanto en plantas como en animales. Estudios realizados a escala de laboratorio indican que existen plantas tales como la *Typha* o tule (*cattail*) y la especie *Phragmites* o carrizo, que pueden acumular metales en alta concentración (Mungur *et al.*, 1997). La acumulación de concentraciones significativas de metales en la vegetación existente en estos sitios, puede causar un aumento en los efectos tóxicos de metales y altos niveles tróficos en organismos, especialmente en aves acuáticas.

2.4 Discusión final

El problema de contaminación generado por el DAM, se deriva de la actividad minera a nivel mundial. Las consecuencias de esta contaminación pueden incluso extenderse por décadas y hasta miles de años, originándose una fuente de contaminación gradual muy lenta. La disolución de sulfuros metálicos reactivos (por ejemplo piritita, pirrotita y arsenopiritita) en desechos mineros favorece la formación de DAM; esto ocurre cuando hay escasa presencia de minerales consumidores de acidez que ayuden a neutralizarla. El DAM ha sido reconocido como un problema ambiental serio a partir de los últimos 30 años. Anteriormente, la iniciativa de las empresas mineras por rehabilitar los sitios de depositación de sus desechos no existía, debido a la ausencia de normas

ambientales que los alentaran a tomar medidas de remediación, particularmente en México, donde este tipo de normas empezaron a establecerse a partir del año 2004 (NOM-141-SEMARNAT-2003, 2004).

Esto hace más importante que, al menos en los casos de minas que actualmente se encuentran en operación, se construyan obras de ingeniería que ayuden a desviar y captar los lixiviados ácidos que se forman, conduciéndolos a un sitio especial donde se les aplique un tratamiento para minimizar el impacto ambiental que pueden causar si llegan a entrar en contacto con escurrimientos superficiales. Además, es necesario que se tomen medidas preventivas como la colocación de cubiertas impermeables que controlen la erosión y el contacto con la lluvia y el aire de los desechos mineros, así como también se requiere que se plantee el seguimiento de sus desechos una vez que las minas quedan inactivas.

No es posible generalizar respecto al tratamiento o medida preventiva más recomendable, debido a que cada sitio, cada yacimiento, así como cada presa de jales, requerirá de un estudio muy particular. En dichos estudios, deberán tomarse en cuenta la mayor cantidad de características propias del sitio, considerando en ocasiones algunas técnicas de remediación o prevención propuestas en distintos estudios, pero siempre con la condicionante de que no fueron diseñadas propiamente para la zona de estudio en cuestión y deberán adaptarse adecuadamente.

2.5 Literatura citada

- Belzile N., Chen Y., Cai M., Li Y. (2004): A review on pyrrhotite oxidation. *Journal of Geochemical Exploration*, (84):65-72.
- Blodau C. (2006): A review of acidity generation and consumption in acidic coal mine lakes and their watersheds. *Science of the Total Environment*, 369:307-332.
- Blowes D.W., Jambor J.L. (1990): The pore-water chemistry and the mineralogy of the vadose zone of sulphide tailings, Waite Amulet, Quebec. *Applied Geochemistry*, 5:327-346.
- Blowes D.W., Ptacek C.J., Jurjovec J. (2003): Mill tailings: hydrogeology and geochemistry. Mineralogical Association of Canada. *Environmental Aspects of Mine Wastes*. Eds. Jambor J.L., Blowes D.W., Ritchie A.I.M. Chapter 5: Short Course Series, vol 31. Vancouver, British Columbia, Canadá.
- Blowes D.W., Reardon E.J., Jambor J.L., Cherry J.A. (1991): The formation and potential importance of cemented layers in inactive sulfide mine tailings. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55:965-978.

- Bullock S.E.T., Bell F.G. (1994): Ground and surface water pollution at a tin mine in Transvaal, South Africa. Proceedings of the First International Congress on Environmental Geotechnics. Edmonton, Alberta, Canadá.
- Carrillo-Chávez A., Morton-Bermea O., González-Partida E.H., Rivas-Solórzano H., Oesler G., García-Meza V., Hernández E., Morales P., Cienfuegos E. (2003): Environmental geochemistry of the Guanajuato Mining District, Mexico. *Ore Geology Reviews*, (23):283-290.
- Chapman B.M., Jones D.R., Jung R.F. (1983): Processes controlling metal ion attenuation in acid mine drainage streams. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47:1957-1973.
- Coastech Research Inc. (1991): Acid rock drainage prediction manual. Energy, Mines and Resources, Canada. MEND Report 1.16.1 (b). Ed. Paktunc A.D. Mineralogical constraints on the determination of neutralization potential and prediction of acid mine drainage. *Environmental Geology*, 39(2):103-112.
- Dubrovsky J.M., Cherry J.A., Reardon J.E., Vivyurka A.J. (1985): Geochemical evolution of inactive pyritic tailings in the Elliot Lake uranium district: 1. The groundwater zone. *Canadian Geotechnics Journal*, (22):110-128.
- EPA (1994): Acid Mine Drainage Prediction. Office of Solid Waste. Special Waste Branch. Environmental Protection Agency. Washington, D.C. EEUU. 2 pp. www.epa.gov/ebtpages/envipublications.html
- Evangelou V.P., Zhang Y.L. (1995): A review: pyrite oxidation mechanisms and acid mine drainage prevention. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 25:141-199.
- Gaydardjiev S., Hadjihristova M., Tichy R. (1996): Opportunities for using two low-cost methods for treatment of metal-bearing aqueous streams. *Mineral Engineering*, 9: 947-964.
- Gray J.E., Coolbaugh M.F., Plumlee G.S., Atkinson W.W. (1994): Environmental geology of the Summitville mine, Colorado. *Economic Geology*, 89:2006-2014.
- Guogh L.P. (1993): Understanding our fragile environment. Lessons from geochemical studies. United States Geological Survey (USGS Circular), p. 1105. <http://www.usgs.gov/pubprod/>
- Harries J.R., Ritchie A.I.M. (1985): Pore gas composition in waste rock dump undergoing pyritic oxidation. *Soil Science Letters*, 140:143-152.
- Johnson C.A. (1986): The regulation of trace element concentrations in river and estuarine waters contaminated with acid mine drainage: The adsorption of Cu and Zn on amorphous Fe oxyhydroxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50:2433-2438.
- Johnson D.B. (2003): Chemical and microbiological characteristics of mineral spoils and drainage waters at abandoned coal and metal mines. *Water, Air, and Soil Pollution*, 3:47-66.
- Johnson D.B., Hallberg K.B. (2005): Acid mine drainage remediation options: A review. *Science of the Total Environment*, 338:3-14.
- Kadlec R.H., Knight R.L. (1996): *Treatment Wetlands*. CRC Press, Boca Raton, FL. EEUU.

- Karlsson S., Allard B., Håkansson K. (1988): Characterization of suspended solids in a stream receiving acid mine effluents, Berbo, Sweden. *Applied Geochemistry*, 3:345-356.
- King T.V. (1995): Environmental considerations of active and abandoned mine lands: Lessons from Summitville, Colorado. United States Geological Survey (USGS Bulletin) p. 2220. www.usgs.gov/pubprod/
- Kuo E.Y., Ritchie A.I.M. (1999): The impact of convection on the overall oxidation rates in sulfidic waste rock dumps. Proceedings of Conference: Sudbury 99-Mining and the Environment. Paper AD2. 1: 9-18. www.imwa.info/publications/symposium_1999.htm
- Larocque A.C.L., Rasmussen P.E. (1998): An overview of trace metals in the environment, from mobilization to remediation. *Environmental Geology*, 33 (2/3):85-91.
- Lawrence R.W., Wang Y. (1997): Determination of neutralization potential in the prediction of acid rock drainage. Proceedings of the Fourth International Conference on Acid Rock Drainage. Vancouver, Canadá.
- Lee J.Y., Choi J.C., Lee K.K. (2005): Variations in heavy metal contamination of stream water and groundwater affected by an abandoned lead-zinc mine in Korea. *Environmental Geochemistry and Health*, 27:237-257.
- Lefebvre R., Gélinas P., Ingri D. (1993): Heat transfer during acid mine drainage production in a waste rock dump, La Mine Doyon, Québec. Report GREGI 93-03 submitted to CANMET. 46 pp. Canadá. <http://www.cetc.nrcan.gc.ca/>
- Lefebvre R., Hockley D., Smolensky J., Lamontagne A. (2001): Multiphase transfer processes in a waste rock piles producing acid mine drainage: 2. Applications of numerical simulation. *Journal of Contaminant Hydrology*, 52:165-186.
- Morin K.A., Cherry J.A., Davé N.K., Lim T.P., Vivyurka A.J. (1988): Migration of acidic groundwater seepage from uranium-tailings impoundments: I. Field study and conceptual hydrochemical model. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2:271-303.
- Mungur A.S., Shutes R.B.E., Revitt D.M., House M.A. (1997): An assessment of metal removal by a laboratory-scale wetland. *Water Science Technology*, 35:125-133.
- Neal C., Whitehead P.G., Jeffery H., Neal M. (2004): The water quality of the River Cannon, best Cornwall, November 1992 to March 1994: The impacts of Wheal Jane discharges. *Science of the Total Environment*, 338:23-29.
- Nicholson R.V., Gillham R.W., Reardon E.J. (1988): Pyrite oxidation in carbonate-buffered solution: I. Experimental kinetics. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52:1077-1085.
- NOM-141-SEMARNAT-2003 (2004): Que establece el procedimiento para caracterizar los jales, así como especificaciones y criterios para la caracterización y preparación del sitio, proyecto, construcción y

- operación y postoperación de presas de jales. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, 30 pp. México D.F. México.
- Rose A.W., Cravotta C.A. (2004): Geochemistry of Coal Mine Drainage. Coal Mine Drainage Prediction and Pollution Prevention in Pennsylvania. Cap. 1. Pennsylvania Department of Environmental Protection. Pennsylvania, EEUU. <https://www.dep.state.pa.us/dep/deputate/minres/districts/CMDP/chap01.html>
- Smith K., Plumlee G., Ficklin W. (1994): Predicting water contamination from metal mines and mining wastes. United States Geological Survey (USGS), Workshop 2. <http://www.usgs.gov/pubprod>
- Sobek A.A., Schuller W.A., Freeman J.R., Smith R.M. (1978): Field and laboratory methods applicable to overburden and minesoils. EPA 600/2-78-054. En: Environmental Protection Agency (1994). Acid Mine Drainage Prediction. Office of Solid Waste, Special Waste Branch. 19 pp. Washington, DC. EEUU.
- Sracek O., Choquette M., Gélinas P., Lefebvre R., Nicholson R.V. (2004): Geochemical characterization of acid mine drainage from a waste rock pile, Mine Doyon, Québec, Canadá. *Journal of Contaminant Hydrology*, 69:45-71.
- Stumm W., Morgan J.J. (1996): *Aquatic Chemistry*. Pearson Eds. New York, EEUU.
- Wildeman T., Updegraff D. (1998): Passive bioremediation of metals and inorganic contaminants. Ed. Macalady D. L. *Perspectives in Environmental Chemistry*. Oxford University Press, New York, EEUU.
- Williams D.J., Carter J.P., Morris P.H. (1989): Modelling numerically the life cycle of coal mine tailings. *Proceedings of Twelfth International Conference on Soil Mechanics and Foundation Engineering*. August 1989, 3:1919-1923. Rio de Janeiro, Brasil.
- Wollast R. (1990): Rate and mechanism of dissolution of carbonates in the system $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3$, Ed. Stumm W. *Aquatic Chemical Kinetics*, chap 15. Wiley & Sons. P. 431-445. Chichester, EEUU.
- Younger P.L., Banwart S.A., Hedin R.S. (2003): *Mine Water. Hydrology, pollution, remediation*. Kluwer Academic Publishers. Bodmin, Cornwall, Gran Bretaña.

Capítulo 3

MARCO GEOLÓGICO

3.1 Antecedentes

Desde 1980, el gobierno federal de México inició un programa de exploración llamado “nuevo eje volcánico” y toda la actividad minera de hoy en día en el Estado de México se deriva de este programa. A principios de la década de 1990, varios inversionistas extranjeros, junto con empresas mexicanas, iniciaron programas de exploración y explotación de nuevos depósitos minerales, como es el caso del yacimiento en la zona de estudio.

Este yacimiento forma parte de un grupo de yacimientos de sulfuros masivos pertenecientes al subterreno Teloloapan. Este subterreno forma parte del terreno compuesto Guerrero y representa un ambiente de arco de isla intraoceánico de edad Hauteriviano-Aptiano (Talavera-Mendoza *et al.*, 2005). El depósito forma parte de una secuencia volcano-sedimentaria del Cretácico Inferior. Lutitas carbonosas y filitas hospedan a los sulfuros masivos. Esta secuencia está cubierta por conglomerados y basaltos del Plio-Cuaternario. Los lentes de sulfuros masivos consisten de los siguientes minerales: pirita, esfalerita, galena, calcopirita, bornita, argentita, pirargirita, pirrotita, arsenopirita, covelita y marcasita. Los cuerpos han sido afectados por fallamiento compresional extensivo, que generó algunas interrupciones y sobre-levantamientos locales en algunos de los horizontes mineralizados.

La explotación del yacimiento es de tipo subterránea. Los productos de la explotación son oro, plata, plomo, zinc y cobre. La composición principal del yacimiento es la siguiente: plata (325 g/t), oro (1.9 g/t), Zn (7.9%), Pb (1.8%) y Cu (0.7%). La producción de material de mena desde 1994 ha sido de 1200 t/día, aproximadamente, por lo que, según estimaciones, se han depositado hasta la fecha alrededor de 5.5 millones de toneladas de mineral de desecho (jal) en la presa.

3.2 Generalidades sobre los sulfuros masivos volcanogénicos (SMV)

Económicamente, los depósitos de sulfuros masivos volcanogénicos (SMV) representan una de las principales fuentes de cobre, zinc, plomo, plata y oro y se encuentran dentro de los principales objetivos de exploración para estos metales (Lydon, 1988). En México, esta clase de yacimientos ha producido cantidades significativas de Zn, Pb, Cu, Ag, Au y Ba (Miranda-Gasca, 1995). Los recientes

descubrimientos de este tipo de yacimientos en México de tonelaje significativamente mayor que los previamente explotados, han renovado el interés por este tipo de yacimientos.

Los primeros descubrimientos de actividad hidrotermal submarina en la zona axial del Mar Rojo, asociada a la cual se han formado importantes cantidades de sulfuros de metales base, crearon una nueva expectativa basada en la posibilidad de una minería comercial de metales base y preciosos en el fondo del mar, dando origen a numerosas investigaciones (Scott, 1997). La mayoría de ellos se ubican en el Pacífico, el resto en el Atlántico, Mar Mediterráneo, Océano Índico y a diferentes profundidades del Mar Rojo (Scott, 1997).

3.3 Terminología

Los depósitos de sulfuros masivos volcanogénicos (SMV) pertenecen a una amplia clase de depósitos de sulfuros masivos concordantes, que incluye todos los depósitos de sulfuros masivos formados por la descarga de soluciones hidrotermales en el piso marino (Lydon, 1988). Este grupo de depósitos puede englobarse en dos tipos, definidos por sus características químicas, mineralógicas y morfológicas pero, principalmente, por la litología de las rocas encajonantes (Lydon, 1988). Por una parte, se encuentran los depósitos de sulfuros masivos sedimentario-exhalativos o "*sediment-hosted*" también llamados SEDEX, los cuales incluyen los depósitos de Sullivan en Canadá y Broken Hill, Mount Isa y Rammelsberg en Australia. Por otra parte, están los depósitos de sulfuros masivos volcanogénicos o "*volcanic-hosted*" (Lydon, 1988).

Lydon (1988) enfatiza una serie de conceptos importantes que definen a un depósito de sulfuros masivos volcanogénicos, ya que no siempre estos depósitos forman parte integral de procesos volcánicos:

- "Fondo del mar": significa que los SMV se forman en el fondo del mar y ello los diferencia de otros depósitos de sulfuros formados en otros ambientes.
- "Sulfuros": esto los distingue de otros depósitos metalíferos formados también en el fondo del mar, como los de manganeso o los de barita.
- "Masivo": significa que los SMV tienen más del 70% de sulfuros.
- "Terrenos con desarrollo de rocas volcánicas": significa que los SMV se originan en cinturones volcánicos y ello los diferencia de los depósitos sedimentario-exhalativos o SEDEX, que se forman en áreas de desarrollo de rocas sedimentarias.

- “Pirita, calcopirita o esfalerita como mena principal”: significa que tanto la pirita como la calcopirita y la esfalerita pueden estar presentes, pero la presencia de cantidades significativas de calcopirita parece ser el criterio mineralógico (y químico) más importante para distinguir un depósito de SMV de un depósito SEDEX.

Respecto a la relación entre estos dos tipos de depósitos, Miranda-Gasca (1995) enumera las principales diferencias entre ellos:

- Los SMV se encuentran encajonados principalmente en rocas volcánicas, mientras que los SEDEX se encuentran en rocas sedimentarias clásticas.
- El ambiente tectónico de los SEDEX es de *rifts* intra-continetales, con posible desarrollo de corteza oceánica o en aulacógenos.
- Las épocas metalogénicas son diferentes.

3.4 Clasificación de los sulfuros masivos volcanogénicos (SMV)

Se han realizado numerosos intentos de clasificar los depósitos de sulfuros masivos volcanogénicos de acuerdo con su contenido metálico, rocas encajonantes y ambiente tectónico; sin embargo, aún no existe una clasificación definitiva, excepto en términos generales.

De acuerdo con Hutchinson (1973), se tiene lo siguiente:

- Formados en dorsales oceánicas, altos cocientes de Cu/Zn.
- Formados en arcos de isla o margen continental, así como elevada concentración de Pb, Zn, Ag y Ba.
- Tipo Zn-Cu. Asociados a rocas de afinidad toleítica y calci-alcalina, predominantemente de edad arqueana.
- Tipo Pb-Zn-Cu en rocas volcánicas calci-alcalinias intermedias a félsicas de edad predominantemente fanerozoica.
- Tipo Cu en series ofiolíticas o toleíticas pobremente diferenciadas, de edad fanerozoica.
- Tipo Kuroko: se presentan en secuencias volcánicas félsicas calci-alcalinias de edad del Arqueano al Terciario, en ambientes convergentes de áreas oceánicas.
- Tipo Chipre: se presentan en rocas basálticas pobres en potasio, en la parte superior de complejos ofiolíticos, correspondientes a márgenes de divergencia de placas.

- Tipo Besshi: se presentan en sedimentos clásticos y rocas volcánicas máficas, el ambiente tectónico no está muy bien definido.
- Relacionados a rocas volcánicas félsicas en cinturones de rocas verdes del Arqueano.
- Relacionados a secuencias volcánicas toleíticas y calcialcalinas posteriores al Arqueano.
- Relacionados a rocas volcánicas máficas.

Otra clasificación de los SMV (Lydon, 1988) es de acuerdo con los elementos químicos mayores de la mena y se estableció a partir de los SMV de cuatro provincias metalogenéticas: Abitibi Belt, Canadá; Caledonianas, Noruega; Bathurst-New Brunswick, Canadá; Green Tuff Belt, Japón.

3.5 Fisiografía y rasgos geomorfológicos de la zona de estudio

3.5.1 Fisiografía

El área de estudio se localiza entre la provincia fisiográfica del Eje Neovolcánico y el límite septentrional de la subprovincia Cuenca del Balsas-Mezcala, perteneciente a la provincia fisiográfica de la Sierra Madre del Sur (Figura 3.1).



Figura 3.1 Provincias fisiográficas de México (a partir de Parga-Pérez, 1981)

3.5.2 Rasgos geomorfológicos

Existen conos volcánicos (Cerro Pelón) y mesetas formadas por coladas de basalto (Mesa de Tizapa). También se observan grandes cañadas formando ríos intermitentes, los cuales desembocan al río El Ahogado. Geomorfológicamente, los rasgos más característicos de esta región están constituidos por la Sierra de la Pila y la barranca que ha excavado el río Temascaltepec, el cual llega a tener diferencias altimétricas de hasta 600 m entre el fondo de la misma y algunas elevaciones montañosas que la rodean o de las mesetas formadas por derrames de basaltos.

3.6 Rasgos geológicos de la zona de estudio

3.6.1 Estratigrafía y litología

Las unidades lito-estratigráficas que afloran en el área han sido previamente descritas por diversos autores (Fries, 1960; De Cserna y Fries, 1981; Parga-Pérez, 1981; Elías-Herrera y Sánchez-Zavala, 1990-1992; Lewis y Rhys, 1997; Barboza-Gudiño *et al.*, 1998), con distinta nomenclatura (Figuras 3.2 y 3.3).

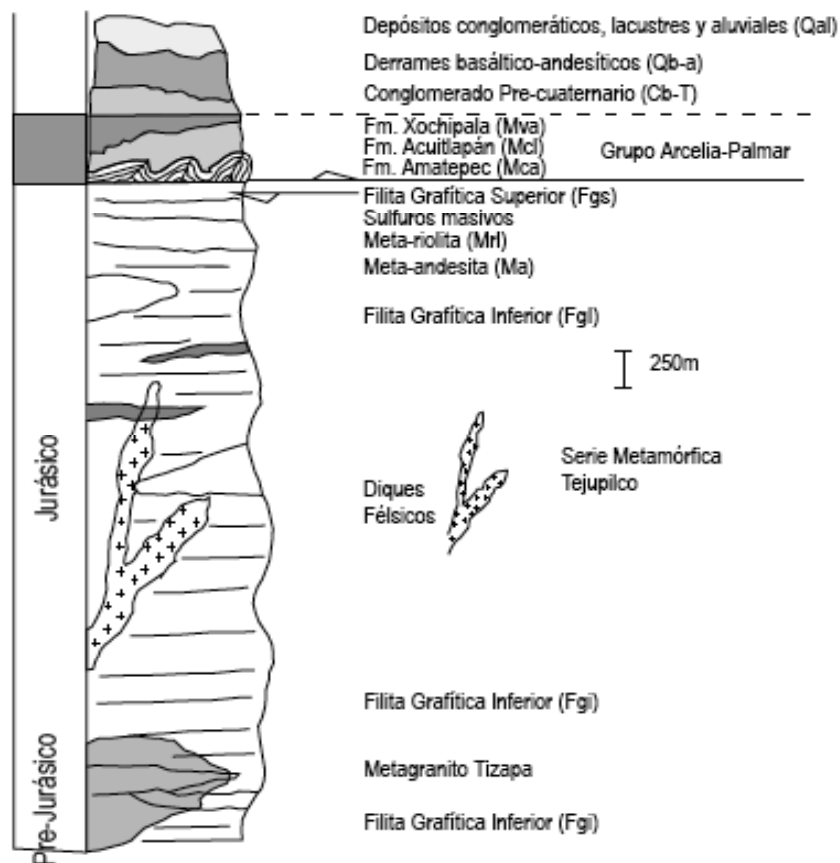


Figura 3.2 Columna estratigráfica del área de estudio (Modificada de Barboza-Gudiño *et al.*, 1998)

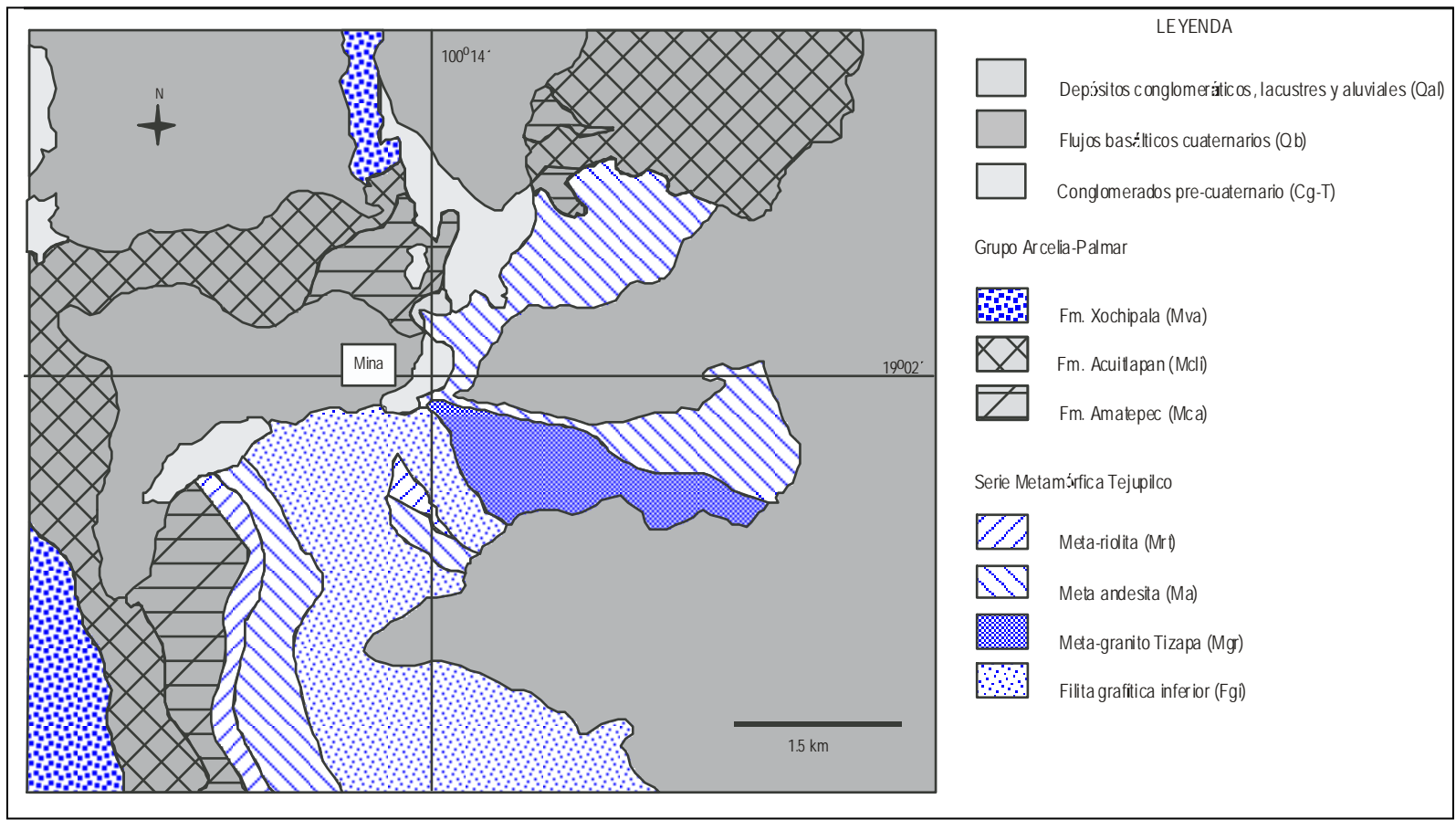


Figura 3.3 Mapa litológico de la zona de estudio (Barboza-Gudiño *et al.*, 1998)

Estas unidades están agrupadas, de acuerdo con Barboza-Gudiño *et al.* (1998) dentro de la Serie Metamórfica Tejupilco (filita grafitica inferior, meta-granito Tizapa, meta-andesita, meta-riolita y sulfuros masivos), el Grupo Arcelia-Palmar (Secuencia volcano-sedimentaria, Formación Amatepec, Formación Acuitlapán y Formación Xochipala), y tres unidades cenozoicas que corresponden a conglomerados precuaternarios compuestos por un intrusivo, diorita-tonalita, riolitas y diques riolíticos, así como conglomerados pre-cuaternario; la segunda unidad está compuesta por derrames basáltico-andesíticos; y una tercera unidad compuesta por conglomerados del cuaternario, piroclásticos basálticos, basalto olivínico, depósitos lacustres y de talud, así como aluvión/coluvión (Barboza-Gudiño *et al.*, 1998). Dichas unidades se describen a continuación:

Serie metamórfica Tejupilco

Esta serie ha sido descrita por diferentes autores bajo nomenclatura muy diversa (Elías-Herrera y Sánchez-Zavala, 1990-1992). Aunque las descripciones son correlacionables en edad, existen algunas variaciones en cuanto a su interpretación. Parte de esta serie ha sido descrita como Esquisto Taxco y como Roca Verde Taxco Viejo (Fries, 1960; De Cserna y Fries, 1981). También ha sido reportada como Secuencia Teloloapan-Tejupilco por Sánchez-Zavala (1993) y como Serie Metamórfica Tejupilco por Elías-Herrera y Sánchez-Zavala (1990-1992) y Barboza-Gudiño *et al.* (1998); sin embargo, ambos autores reconocen diferentes unidades litoestratigráficas dentro de esta serie. Se ha considerado que esta asociación metavolcano-sedimentaria representa un arco de islas de edad Jurásico Tardío-Cretácico Temprano (Campa *et al.*, 1980); sin embargo, de acuerdo con De Cserna (1981), las rocas agrupadas en esta serie podrían ser asignadas al Triásico Superior-Jurásico Inferior basado en diferentes análisis radiométricos.

En el presente trabajo, las unidades reconocidas dentro del área de Tizapa son consistentes con aquellas descritas por Barboza-Gudiño *et al.* (1998) y se describen a continuación:

Filita Grafitica Inferior

Con este nombre se ha descrito a una secuencia metapelítica que descansa en su posición estructural sobre una secuencia metamórfica ortogénica y subyace a rocas metavolcánicas intermedias y ácidas; además, se correlaciona con el Esquisto Tejupilco. Elías-Herrera y Sánchez Zavala (1990-1992) la describen como filita carbonosa (*phyllite and carbonaceous phyllite*) y la consideran de edad Triásico Superior-Jurásico inferior.

Las rocas que conforman esta unidad son metapelitas gráficas de color oscuro a gris acero, con algunos horizontes blancos-amarillentos y gris claro con presencia de sericita. La primera litología representa una sedimentación de clastos finos con aporte de materia carbonosa y la segunda un posible aporte de materiales volcánogénicos a la misma cuenca, existiendo asimismo, horizontes tobáceos que ocurren como esquistos verdes y felsitas. Su espesor real es difícil de estimar, debido a la deformación que la afecta, siendo su espesor estructural estimado cercano a los 1000 m entre los esquistos blastomiloníticos que afloran al S de la Mina Tizapa y hasta su tope expuesto en el Cerro de la Pila.

Meta-granito Tizapa

Esta unidad ha sido reportada por Elías-Herrera y Sánchez-Zavala (1990-1992) como "Augengneiss" granítico y hacia sus márgenes, de esquistos blastomiloníticos con moscovita y cuarzita. En el área de estudio, este granito está caracterizado por presentar un contenido de xenolitos esquistopelíticos parcialmente asimilados, que fueron probablemente incorporados como sedimentos (Elías-Herrera y Sánchez-Zavala, 1990-1992). De acuerdo con Elías-Herrera y Sánchez Savala (1990-1992), esto sugiere que el metagranito Tizapa intrusionó la secuencia volcánico-sedimentaria preexistente, asimilando sedimentos pelíticos durante las etapas posteriores a su evolución magmática. Posteriormente, la secuencia volcánico-sedimentaria así como el metagranito, fueron deformados y metamorfizados. El metagranito Tizapa puede ser asignado al Toarciense (Jurásico Inferior), basado en diversos análisis radiométricos. Sin embargo, estudios más detallados realizados en la zona de Tizapa por Barboza-Gudiño *et al.* (1998), definen al meta-granito Tizapa como un conjunto de rocas compuesto por gneiss protomilonítico, augengneiss y esquistos blastomiloníticos. Estas unidades se describen a continuación:

Gneiss protomilonítico

Se optó por describir y cartografiar en forma separada a rocas que han sido descritas por Parga-Pérez (1981) como augengneiss y por Lewis y Rhys (1997) como "*K-feldspar megacrystic quartz-metadiorite*" ("augengneiss"), por haberse observado un límite, aunque algo difuso, entre una roca con textura gneisica poco desarrollada, con una textura o estructura relíctica, heredada del protolito evidentemente plutónico. Además, se encontró que existe una parte con deformación o metamorfismo cataclástico al grado de protomilonita y milonita ("Augengneiss").

Esta unidad aflora a lo largo de los lechos de algunos ríos o arroyos como el Río Frío, que fluye entre las mesetas de Tenayac y La Finca, para unirse al Río El Ahogado. En el afloramiento, la roca se observa masiva o en parte foliada o fracturada, de color gris claro a intermedio. La foliación sólo se desarrolla en determinadas zonas y es espaciada y regularmente subhorizontal, mientras que las fracturas ocurren en dos direcciones o sistemas preferenciales de orientación N 40°50´ O el primero, y N 30°40´ E el segundo. Las fracturas observadas son muy rectas, regulares y cerradas, con una distribución poco densa o espaciada en el orden de 1 m en promedio. En muestra de mano se observan feldespatos, biotita y cuarzo en una textura granuda, en parte foliada; mientras que en lámina delgada se observan grandes porfidoclastos de hasta más de 1 cm de diámetro, de feldespato rodeados por biotitas y en algunas zonas cuarzo policristalino, muscovita y minerales accesorios tales como clinozoicita, circón y posibles relictos de augitas, en una textura granoblástica a lepidoblástica en algunas zonas.

Esta unidad puede interpretarse como un cuerpo metamorfizado de roca plutónica de probable composición granodiorítica, como lo indica Parga-Pérez (1981) o granítica. Hacia la parte superior se observa una transición a una zona milonitizada, que se manifiesta por un aumento en el cuarzo policristalino, que se concentra principalmente en zonas de sombras de presión en los porfidoclastos, así como un aumento o abundancia de mica blanca.

Augengneiss

Esta roca ha sido inicialmente descrita por Parga-Pérez (1981) con el mismo nombre, quien además la considera como una sola unidad, conjuntamente con la unidad descrita aquí como ortogneis o granitoide protomilonítico, encontrada en el Río Frío y en el Río El Ahogado, al sur de la mina Tizapa. Elías-Herrera y Sánchez-Zavala (1990-1992) describen a esta roca como "*mylonitic granite*"; su color es gris intermedio con tonalidades verdosas, resultando también el aspecto moteado que le infieren numerosos porfidoclastos o "augen". La estructura es oftalmítica a gneisica, con una textura granoblástica a lepidoblástica y su mineralogía es típica de una roca magmática intermedia a ácida, metamorfizada en facies de esquistos verdes, habiéndose reportado por Elías-Herrera y Sánchez-Zavala (1990-1992) la presencia de una paragénesis de cuarzo-muscovita-biotita-alandino, que, según los diferentes autores, indica condiciones de la facies anfibolítica que pudo haberse alcanzado a temperaturas del orden de 460° a 500°C y presiones por arriba de los 4 Kb.

Sus relaciones estratigráficas son las de un paso transicional de la roca más subyacente (protomilonita), a un horizonte o nivel con un mayor grado de deformación y metamorfismo cataclástico (milonita); y hacia su parte superior, a un horizonte blastomilonítico, llegando a alcanzar el horizonte milonítico aquí descrito, con no más de 100 m de espesor, lo cual es relativo, ya que principalmente su base es muy irregular y difusa. Respecto a la edad de estas rocas, se puede considerar como pre-cretácica, por la presencia de una cubierta de esta edad que presenta sólo un metamorfismo de más bajo grado, además de la edad absoluta preliminar que se ha mencionado para la unidad descrita anteriormente y que deriva del mismo protolito.

Esquisto blastomilonítico (ebl)

En la parte superior de la secuencia metamórfica ortogénica existe una unidad blastomilonítica de poco más de 50 m de espesor, que constituye el límite con la secuencia Metapelítica y Metavolcánica que la sobreyace. La roca blastomilonítica es un esquisto de cuarzo-feldespato-muscovita y aunque el supuesto protolito que le ha dado origen es la misma roca magmática de la que derivan las unidades descritas anteriormente. En esta roca es notable la ausencia de biotita primaria, y los fenoclastos de feldespato sólo ocurren de manera esporádica y en tamaños no mayores de 0.5 a 1 cm de diámetro; siendo los agregados de cuarzo más alargados o bien, bandas paralelas a la foliación.

Lewis y Rhys (1997), han considerado a esta unidad como una zona de contacto por intrusión en la secuencia metapelítica sobreyacente, argumentando la granulometría fina, diferente de la del "augengneiss" al que ellos consideran de composición diorítica. Asimismo, estos autores han interpretado diques metadioríticos contenidos dentro de la secuencia metapelítica como producto de la misma intrusión y esto es un argumento más para considerar a la secuencia metamórfica ortogénica más joven que la secuencia metapelítica y no como supuesto basamento.

Según Barboza-Gudiño *et al.* (1998), los minerales primarios de la roca protomilonítica no corresponden a una roca diorítica, ya que la abundante biotita y escasos máficos contradicen esta idea. Por otra parte, el posible cuarzo primario parece también no haber sido muy abundante, contradiciendo la interpretación de un granito en el sentido estricto de la palabra. Una posibilidad más que concuerda con el posible ambiente tectónico interpretado de un arco volcánico antiguo, y la aparente mineralogía primaria, es la de una tonalita o plagiogranito en parte porfirítico, con plagioclasa, cuarzo, hornblenda, biotita y accesorios como: ortoclasa, titanita, circón, entre otros. Los

diques dentro de la secuencia metapelítica parecen ser en parte félsicos y más jóvenes que el metamorfismo, o en parte metamorfizados y de composición diorítica; sin embargo, una milonitización por el corrimiento de la secuencia ortogénica es clara, aunque exista aún ambigüedad en las edades hasta ahora supuestas para ambas unidades.

Meta-andesita

Barboza-Gudiño *et al.* (1998) describe a esta unidad como Esquistos Verdes/meta-andesitas (ma). Como esquistos verdes se ha cartografiado a una unidad ampliamente expuesta en el área de Tizapa, que ha sido descrita en trabajos previos como esquistos de clorita y muscovita, probablemente junto con la unidad aquí descrita como esquistos de sericita, esquistos verde, greenschist-meta-lahares (Elías-Herrera y Sánchez-Zavala, 1990-1992) o simplemente esquistos. Finalmente, Lewis y Rhys (1997) la han denominado "*Chlorite and Chlorite-sericite schist andesitic metavolcanic rocks*".

Esta unidad consiste de rocas de color verde a gris y en parte pardo o café por alteración o intemperismo. Los minerales que la constituyen son: abundante clorita y en algunas partes sericita, feldespatos que frecuentemente ocurren en forma de relictos de aparentes fenocristales primarios de una roca porfírica, cuarzo en forma de agregados, bandas o vetillas y, menos frecuentes, como cristales o granos aislados primarios, así como algunos minerales opacos y disseminación de pirita. Las micas bien desarrolladas son menos frecuentes y sólo se encontró una unidad que fue cartografiada por Barboza-Gudiño *et al.* (1998) como esquistos verdes; estos esquistos verdes aparentemente sobreyacen a los esquistos actinolíticos descritos, y presentan algunas biotitas, así como un lente de roca incluido en la secuencia de esquistos verdes, que aflora en la porción sur de la zona de estudio, cerca del margen del Río Temascaltepec. En esta zona cercana al margen del Río Temascaltepec, además incluye carbonatos y algunas micas de color verde esmeralda de hasta 0.5 cm de diámetro (probable fuchsita o muscovita de cromo). La textura de estas rocas es foliada y en parte moteada por la presencia de los fenocristales arriba descritos, como en el caso de un afloramiento en el camino a Esmeralda, en donde se observó una roca, aunque muy foliada, poco metamorfizada o con relictos muy claros de un protolito de composición andesítica y textura porfírica y aparentemente fluidal.

Las principales áreas en donde aflora esta unidad, son la propia área de la Mina Tizapa; una franja que va desde el Cerro de la Pila hasta el Río Temascaltepec; la zona al norte de la Falla Salas y al

sur de la Mesa Tenayac; gran parte del Río El Campanario y algunos afloramientos sobre la carretera que va de Tizapa a Temascaltepec, entre Lampazos y Potrero de Tenayac. En gran medida, esta unidad se encuentra plegada, o aflorando en condiciones un tanto incómodas para medir su espesor con precisión; sin embargo, en la Cuesta del Cerro de La Pila el espesor de dicha unidad es del orden de 150 m, el cual puede ser variable, ya que en un recorrido al sur del Río Temascaltepec, cerca de La Fundadora, esta unidad parece acuñarse hasta desaparecer.

Los esquistos verdes sobreyacen a filitas graníticas y sericiticas de la secuencia inferior y subyacen a rocas metavolcánicas sin clorita que se interpretan como metariolitas o metafelsitas. La edad absoluta de estas rocas se desconoce y únicamente por su posición estratigráfica, han sido consideradas como de edad Triásico superior-Jurásico inferior (Elías-Herrera y Sánchez-Zavala, 1990-1992) y correlacionadas con la secuencia volcánica de Teloloapan (Lewis y Rhys, 1997).

Meta-riolita

Esta unidad fue descrita por Barboza-Gudiño *et al.* (1998) como Esquistos de sericita o meta-riolitas. Estas rocas constituyen la parte superior de la secuencia metavolcánica, sobreyaciendo a los esquistos verdes o meta-andesitas antes descritos. Han sido descritas como metariolitas Elías-Herrera y Sánchez-Zavala (1990-1992) y como "*Sericite schist rhyolitic metavolcanic rock*" por Lewis y Rhys (1997); sin embargo, al parecer la mayoría de los autores ha subestimado la extensión y amplia distribución de sus afloramientos, así como su directa relación, por lo menos en posición estratigráfica, con el o los cuerpos de sulfuros minerales que la sobreyacen.

La roca en afloramiento puede presentar un aspecto muy similar al de los esquistos verdes, aunque su coloración siempre es blancuzca a crema amarillento y es notable la ausencia casi total de clorita. Se observan frecuentemente cuarzo aislados a manera de posibles primarios, así como algunos más escasos feldespatos y gran cantidad de agregados de cuarzo de exudación, en bandas y lentes paralelos a la foliación. Se aprecia también una alteración hidrotermal que se manifiesta como una intensa silicificación o particularmente notable en el Cerro de La Pila en algunas zonas, siendo otro tipo de alteración difícil de diferenciar de los mismos productos del metamorfismo, como la sericita. Al igual que en los esquistos verdes, aquí ocurre también con frecuencia la diseminación de pirita. El espesor de esta unidad puede ser irregular y variable, pero en la secuencia expuesta en el Cerro de La Pila, que es la que ofrece las mejores condiciones para su medición, el espesor estructural de esta unidad es de unos 100 m. Esta secuencia aflora en la cima de dicho cerro y a lo largo de una

franja que baja, con una orientación norte-sur desde este punto hasta el lecho del Río Temascaltepec. Aflora también en la zona de la Mina Tizapa y en el área de La Esmeralda, así como afloramientos pequeños e irregulares pero de amplia distribución en la porción E-NE del área cartografiada. Por su posición estratigráfica, es igualmente asignada al Triásico superior, Jurásico inferior o en general pre-Cretácico, correlacionable con la secuencia metavolcánica de Teloloapan. Por la ausencia de clorita y los relictos de fenocristales o fenoclastos de feldespatos y cuarzo, se considera que el protolito de esta unidad ha sido una roca volcánica ácida, posiblemente una metariolita.

Sulfuros masivos

El yacimiento está constituido por cuerpos de morfología estratiforme a lenticular, y en ocasiones brechados, de sulfuros masivos dispuestos concordantemente respecto a la roca encajonante. Además, presenta disseminaciones de sulfuros, especialmente en las proximidades de los sulfuros masivos dentro de la secuencia meta-volcánica. Los límites del cuerpo de sulfuros masivos no han sido totalmente definidos, pero hasta el momento, se ha encontrado con barrenación a diamante un área de aproximadamente 1200 x 900 m con mineralización económica. Los espesores de los mantos de sulfuros masivos varían de unos cuantos centímetros a más de 30 m (comunicación personal con personal de la mina, 2006).

Los tres principales cuerpos que han sido identificados se denominan mantos U, M y L (por sus siglas en inglés *-upper, medium y lower-* superior, medio e inferior), respectivamente, según su posición topográfica en la mina. El tipo de contacto entre los sulfuros masivos y la roca encajonante es transicional tanto al bajo (Meta-riolitas) como al alto (Filita Grafítica Superior). Sin embargo, en muchas ocasiones el contacto es mecánico, tanto por fallamiento inverso como normal. La mineralización económica está constituida por metales base (Zn, Pb >> Cu), con valores de oro y plata localmente elevados (hasta 5 g/t de Au y 950 g/t de Ag).

Grupo Arcelia-Palmar

Este grupo consiste en una secuencia volcano-sedimentaria, así como por rocas cretácicas de las formaciones Amatepec, Acuitlapán y Xochipala, descritas por De Cserna (1978). Anteriormente, estas rocas ya habían sido agrupadas por Sánchez-Zavala (1993) como una secuencia volcano-sedimentaria, a la que se denominó Secuencia Arcelia-Otzoloapan (SAO); Elías-Herrera y Sánchez-

Zavala (1990-1992) la denominaron grupo Arcelia-Palmar Chico, asignándola al subterreno Arcelia-Palmar. Consiste de un miembro predominantemente sedimentario, representado por las formaciones Amatepec y Acuitlapán, y otro predominantemente volcánico representado por la formación Xochipala. La facies metamórfica que presentan estas rocas fue determinada por Elías-Herrera y Sánchez-Zavala (1990-1992) de prehnita-pumpellyita. A continuación se hace la descripción de estas rocas de acuerdo con Barboza-Gudiño *et al.* (1998), ya que su estudio fue realizado directamente en las rocas que afloran en los alrededores de la zona de estudio.

Secuencia volcano-sedimentaria

Aunque la secuencia denominada de manera informal por Barboza-Gudiño *et al.* (1998) como secuencia volcano-sedimentaria parece sobreyacer en aparente concordancia a la secuencia metapelítica y metavolcánica, este límite se observa también perturbado a manera de un "*Detachment*" o corrimiento paralelo o subparalelo a la estratificación. Este corrimiento paralelo se observa en el tope de la lutita grafitica superior como nivel de desprendimiento, siendo observable también a partir de este nivel en el campo, un menor grado en el metamorfismo de estas rocas.

Formación Amatepec

Como Formación Amatepec, se ha venido considerando una secuencia calcárea de edad Albiano, que es sobreyacida por la Formación Miahuatepec o Acuitlapán; esta Formación consiste de una secuencia siliciclástica turbidítica. Las rocas aquí descritas pueden correlacionarse con estas unidades o de manera general con la parte superior del Complejo Tierra Caliente.

Miembro clástico-calcáreo

Formación Acuitlapán

Hacia la parte de la secuencia calcárea, ocurre una estratificación de calizas arcillosas y turbiditas calcáreas, que se pueden observar en el banco de préstamo al lado de la carretera de acceso a la Mina Tizapa, al SE del poblado El Arrastradero. Dada la intensa deformación de estas rocas y el límite transicional con las rocas calcáreas o en parte su alternancia, es difícil establecer un espesor, aunque en esta zona de afloramientos se puede considerar del orden de 200 m.

Miembro volcánico andesítico

Formación Xochipala

Sobreyaciendo a rocas calcáreas y clásticas se observa, principalmente hacia la cabecera del Arroyo San José, una secuencia de rocas volcánicas andesíticas, probablemente espilitizadas y hyaloclastitas con materiales volcanoclásticos intercalados y parcial desarrollo de formas almohadilladas. Las rocas son de color verde oscuro a gris y coloraciones café rojizo por intemperismo, siendo el espesor total expuesto del orden de 500 a 600 m, dato que habrá de considerarse poco preciso, dadas las condiciones de afloramiento y la intensa deformación que ha tenido este paquete. En estas rocas volcánicas y volcanoclásticas es notablemente menor el metamorfismo que el metamorfismo descrito para la secuencia metapelítica y metavolcánica inferior.

Unidades cenozoicas

Intrusivo, diorita-tonalita

En el margen N del Río Frío, aflora un cuerpo intrusivo de forma cómica, circular, cuyo único afloramiento ocupa poco más de 10 hectáreas de terreno. La roca es de composición diorítica, con un enclave tonalítico hacia su parte central, de orientación noreste-sureste a manera de un cuerpo diferenciado, interno alargado, que no va más allá de los límites del mismo cuerpo intrusivo. Por estas características se descarta la idea de un dique, si bien se aprecia un fracturamiento paralelo a esta zona o cuerpo, con desarrollo de vetas de cuarzo de rumbo general N 60° O.

La diorita presenta una textura granuda, gruesa a pegmatítica, con grandes cristales de plagioclasas y feldespatos potásicos subordinados y cristales alargados de hornblenda verde oscuro de hasta 3 cm de largo y biotita aislados. La roca tonalítica es de color blancuzco a crema, de grano medio, caracterizándose por la ausencia de los minerales máficos mencionados para la diorita y la presencia de plagioclasas y feldespatos alcalinos. Estos minerales son de tipo xenomorfos a subidiomorfos, con cuarzo de extinción ondulante en una estructura panalotriomorfa. La edad de esta intrusión, por sus relaciones con las rocas adyacentes, se supone post-Cretácico medio y precuaternaria, siendo por los reportes, a nivel regional, más posible una edad del Cretácico superior al Paleoceno.

Riolitas y diques riolíticos (ri)

Las rocas riolíticas detectadas en el área cartografiada ocurren principalmente en forma de cuerpos tipo domo. Sus dimensiones son del orden de metros hasta kilómetros o en forma de diques emplazados en fallas o fracturas; con excepción de un pequeño relicto de una ignimbrita, que por sus dimensiones ha sido considerado como posiblemente *in situ*, en el área de La Esmeralda, así como los numerosos cantos y bloques en su mayoría de ignimbritas, que ocurren en conglomerados. La zona más probable de aporte de dichos materiales clásticos es hacia el norte, fuera de la zona de estudio y separada actualmente de ésta, por flujos andesíticos cuaternarios.

En general, las rocas riolíticas de la región cortan a toda la secuencia mesozoica y son consideradas de edad Terciaria (Oligoceno-Mioceno). En el área cartografiada, estas rocas cubren poco más de 1 km². La riolita de los domos y diques presenta una textura porfírica, con buen desarrollo de bandeamiento o foliación de flujo, además de observarse abundantes fenocristales de cuarzo xenomorfo y feldespatos idiomorfos o en parte reabsorbidos en una matriz afanítica a vítrea, de tipo fluidal.

En el caso de algunos diques ácidos, la textura puede ser sacaroide, de grano fino, aunque en cuerpos considerados como diques o pequeños domos alargados, que ocurren a lo largo de la Falla Salas. El bandeamiento de flujo puede ser notablemente bien desarrollado y paralelo al plano de falla. En el caso del domo localizado en el extremo NE del área cartografiada, que forma parte de la Sierra de Los Tres Reyes, es notable un desarrollo de foliación de flujo subvertical, anular y un contorno de un vitrófido de varios metros de espesor a lo largo del límite o contacto con las rocas mesozoicas encajonantes. En algunos casos, como en varios puntos a lo largo de la Falla Salas y en el domo localizado en el margen este de la zona, en el camino hacia El Satellite y La Finca, se aprecian zonas de intensa alteración hidrotermal tipo argilización y silicificación.

Conglomerado pre-cuaternario

En algunos puntos de la Mesa de Tizapa y hacia el norte de la zona, en los alrededores de la Mesa de Lampazos y el Arroyo San José, afloran depósitos de conglomerados tipo abanicos aluviales y en parte depósitos fluviales y lacustres. Estos sedimentos están parcialmente consolidados y subyacen a derrames andesíticos y basálticos, por lo que su ubicación en el pre-Cuaternario es clara.

Los componentes clásticos principales de los conglomerados son guijarros y cantos rodados, desde estructuras bien redondeadas y de unos centímetros de diámetro, hasta bloques de varios metros, compuestos de rocas principalmente ignimbríticas, de composición riolítica; en menor proporción están compuestos por riolitas y rocas metamórficas, por lo que una edad post-miocénica también es clara, quedando su edad restringida al Plioceno-Pleistoceno. La estructura de estos depósitos varía de "*clase-supported*" a "*matriz-supported*", con predominio de la segunda.

El espesor de esta unidad varía de unos 10 a 30 m en el área de la Mina Tizapa, a poco más de 50 m en los afloramientos poco más al norte, en la ladera Oeste de la Mesa de Lampazos, en donde son sobreyacidos por andesitas cuaternarias y por piroclásticos basálticos. Por la distribución de sus afloramientos, su estructura interna y variación de facies de probable canal a predominio de facies de abanico aluvial (fanglomerado), así como la ubicación de afloramientos de las posibles rocas fuente de los componentes clásticos, se considera que estos afloramientos son parte de abanicos aluviales que fluían de norte a sur desde la Sierra de los Tres Reyes o de Zacazonapan. Se supone que fluían antes de la ocurrencia de los derrames basalto-andesíticos cuaternarios, y que, con la erosión a lo largo de las grandes cañadas que se han desarrollado, han sido erosionados en gran medida.

Andesita basáltica (Derrames basáltico-andesíticos)

Hacia la parte norte y noreste del área cartografiada por Barboza-Gudiño *et al.* (1998), rocas basalto-andesíticas cubren un área aproximadamente de 10 km², formando las mesetas de Tenayac y Lampazos. Estas rocas constituyen derrames lávicos que alcanzan las proximidades de la mina Tizapa y cuyas fuentes al parecer se encuentran fuera del área, hacia el NE. Estas rocas son en general de color gris intermedio a café claro e intemperizan en café grisáceo y gris claro u ocre; son de grano fino, masivas o con desarrollo de estructuras como foliaciones o bandeamientos de flujo subverticales y, en ocasiones, se presenta una pseudoestratificación subhorizontal. Vistas al microscopio, estas rocas presentan una textura pilotaxítica a traquítica, con numerosos cristales pequeños, aciculares de plagioclasa y aislados fenocristales o fenoclastos de feldespatos y augitas o algunas honrblendas.

La edad de estas rocas se supone cuaternaria, ya que son posteriores a rocas riolíticas terciarias: sobreyacen a conglomerados más recientes que las riolitas; subyacen a basaltos también supuestos

del Cuaternario y corresponden a la actividad volcánica cuaternaria del Cinturón Volcánico Transmexicano. El espesor de los derrames llega a rebasar los 100 m.

Conglomerado cuaternario

En el extremo E del lote Zacazonapan fue observado un pequeño afloramiento de conglomerado polimíctico, que contiene fragmentos subredondeados de rocas metamórficas, riolitas y andesitas. Dichos depósitos subyacen aparentemente a los derrames basálticos de la Mesa de la Finca; por tal motivo, se consideran depósitos de edad cuaternaria, que establecen claramente la posición de los derrames andesíticos cuaternarios, abajo o más antiguos que los derrames basálticos también cuaternarios. Su espesor no rebasa los 15 m.

Piroclásticos basálticos

Los cerros conocidos como Pelón y el Arrastradero, están constituidos por depósitos piroclásticos de composición basáltica y representan conos cineríticos. Los materiales piroclásticos son tobas de lapillo y brechas tobáceas de color gris claro a oscuro y colores de intemperismo rojo y café rojizo, con pseudoestratificación horizontal en algunos depósitos distales de caída y con echados correspondientes al ángulo de reposo en forma radial con respecto a los conos. En algunos puntos se observaron dichos depósitos piroclásticos subyaciendo a derrames basálticos, por lo que se interpreta una fase inicial explosiva y posterior fase eruptiva, siendo su edad del Cuaternario.

Basalto olivínico

Las Mesas de Tizapa y La Finca están constituidas por derrames basálticos que cubren un área aproximada de 15 km². Estas rocas son de color negro y gris oscuro, masivas o en parte presentan foliaciones de flujo o pseudoestratificación subhorizontal. En muestra de mano se reconoce un grano fino y numerosos cristales pequeños de olivino. Al microscopio se observa una textura microlítica fluidal, con bandeamientos de flujo subverticales y, en ocasiones, una pseudoestratificación subhorizontal. Al microscopio estas rocas presentan una textura pilotaxítica a traquítica, con numerosos cristales pequeños, aciculares de plagioclasa y aislados fenocristales o fenoclastos de feldespatos y augitas o algunas hornblendas.

La edad de estas rocas se supone cuaternaria, ya que son posteriores a rocas riolíticas terciarias; sobreyacen a conglomerados más recientes que las riolitas; subyacen a basaltos también supuestos

del Cuaternario y corresponden a la actividad volcánica cuaternaria del Cinturón Volcánico Transmexicano. El espesor de los derrames llega a rebasar los 100 m.

Depósitos lacustres

En el área de la Mesa Tizapa y los alrededores de la presa de jales, se observa una secuencia de sedimentos fluvio-lacustres, que en gran medida han sido erosionados o removidos. La cuenca en la que surgieron estos depósitos, parece pertenecer inicialmente el área que hoy ocupa la presa de jales, extendiéndose hasta la zona del camino de acceso a la mina, que rodea a dicha presa y hacia el norte, hasta la caseta de vigilancia, por lo que la extensión total de este lago se puede estimar en poco menos de 1 km².

En el margen sur de la zona de estudio, se aprecia una secuencia de limos, arcillas margosas y arenas con una toba de cenizas intercalada, de poco más de 1.5 m de espesor y de una coloración blanca característica. Estos depósitos sobreyacen a filitas graníticas de la secuencia inferior, mientras que hacia el margen norte, los sedimentos lacustres sobreyacen a un derrame basáltico y contienen fragmentos del mismo, en tamaños que van desde pequeños clastos hasta bloques, todos de formas angulosas que indican poco transporte y una facies proximal, cercana a la zona de aporte de sedimentos hacia el lago.

Por otro lado, en la parte más elevada de la Mesa Tizapa, en la zona de la caseta de vigilancia, se observan unos depósitos fluvio-lacustres, que consisten de conglomerados y areniscas con gran contenido de fragmentos bien redondeados de rocas de composición riolítica, similares a los conglomerados que subyacen a los derrames basálticos. Sin embargo, el análisis de los barrenos perforados en la zona muestra claramente que estos sedimentos sobreyacen aquí a los basaltos y alcanzan espesores de hasta 20 o 30 m, por lo que se descarta la posibilidad de que se trate de los conglomerados pre-cuaternarios, que en los mismos barrenos, son cortados bajo el basalto a profundidades de más de 80 m.

Por lo anterior, se deduce que los conglomerados pre-cuaternarios que hacia el norte de la cuenca lacustre y de la Mesa Tizapa ocurren en elevaciones mayores, constituyen las probables zonas de aporte de sedimentos que fueron redepositados sobre la Mesa Tizapa, en etapa posterior a la extrusión de los basaltos. De esta manera, constituyeron una barrera que permitió la formación de un lago, aportando parte de los sedimentos clásticos de dicho lago; esto ocurre sólo en el margen oriental del mismo, ya que en gran medida el aporte de sedimentos hacia el lago parece haber

provenido de áreas situadas posiblemente al oeste, sin la presencia de rocas riolíticas, las cuales de manera global no están representadas en los sedimentos lacustres.

Depósitos de talud

Por lo regular, los derrames andesíticos y basálticos constituyen extensas mesetas planas con márgenes o contornos muy abruptos, con caídas verticales de hasta 80 a 100 m. Al pie de dichos cantiles se acumulan espesores considerables de depósitos de talud a manera de bloques de diversos tamaños de las rocas volcánicas, que descansan sobre las rocas más antiguas que afloran en los lechos de los ríos o en las cañadas.

Aluvión/Coluvión

En toda el área cartografiada son escasos los depósitos de aluviones con una extensión considerable y en muchos de los casos se ha ignorado su presencia, ya que, conociendo el substrato rocoso, este es de mayor importancia; sin embargo, algunas acumulaciones importantes de estos materiales recientes consisten de gravas, limos y arcillas, en donde los principales materiales clásticos provienen de rocas metamórficas o de las rocas volcánicas intermedias a máficas, ya que el aporte de materiales riolíticos hacia el área, como ocurrió en el pre-Cuaternario, ha quedado restringido por los mismos flujos andesíticos y basálticos.

3.7 Historia de la deformación estructural en la zona de estudio

Las rocas pre-cretácicas del área de Tizapa han sido afectadas por al menos dos eventos de deformación dúctil acompañados de metamorfismo dinámico y regional de bajo grado (D1 y D2). Un tercer evento produjo una antiformal amplia de orientación ONO-ESE y consecuente deformación semi-dúctil a frágil de la cubierta. Finalmente, uno o varios eventos de deformación frágil han originado fallamiento normal y fracturamiento.

La deformación D₁ ha producido la foliación S₁ reconocida en el campo sólo en algunos afloramientos, siendo en muchos de los casos subparalela a la estratificación original S₀. Este evento afectó aparentemente a todas las rocas mesozoicas del área y se considera, por la información regional, de posible edad Cretácico inferior a medio, correlacionable con un evento de acreción o colisión. Esta fase también se puede asociar al evento de cizalla y metamorfismo cataclástico que afecta a la secuencia metamórfica ortogénica, cuyo análisis estructural es compatible con un

transporte tectónico de la cubierta hacia el OSO. Previo a la compresión D_1 , es factible que se haya dado un evento de deformación frágil, que produjo fallamiento al que estaría asociado el volcanismo e hidrotermalismo que produjeron los cuerpos de sulfuros masivos, y que afectaría a la secuencia metapelítica inferior; sin embargo, no se observaron en el área indicios de tales estructuras, por lo que sólo se suponen para complementar el modelo evolutivo presentado.

Este evento puede correlacionarse de manera general con una etapa laramídica en la que se dio una subducción de polaridad OSO-ESE, producida en las áreas próximas a dicha zona de subducción, cabalgaduras y pliegues de vergencia al OSO. La deformación D_2 , que ha producido un plegamiento vergente a isoclinal hacia el OSO, cuyo mejor ejemplo se observa en el camino de acceso a la mina, arriba de la planta de beneficio, ha sido el producto de una compresión que actuó sobre la secuencia en etapa posterior a las unidades cretácicas más jóvenes reportadas en la región, y previo a las intrusiones dioríticas y granodioríticas que no se observan deformadas; es decir, hacia el Cretácico superior y el inicio del Terciario.

La fase D_3 se establece por la ocurrencia de una antiforma amplia con un eje orientado ONO-ESE que afecta a prácticamente toda la secuencia expuesta en la zona de estudio, aflorando hacia su núcleo las rocas de la secuencia metamórfica ortogénica y en forma simétrica hacia el NE y SO, las secuencias metapelítica metavolcánica y volcano-sedimentaria. La edad de esta deformación es laramídica tardía a post-laramídica, previa o quizás contemporánea a la intrusión diorítica que se localiza justo en el núcleo de esta estructura y con la que pudiera guardar una relación de origen por un levantamiento a consecuencia de la intrusión.

La fase D_4 ha sido una deformación frágil, a la que se asignan prácticamente la totalidad de las fallas normales observadas en el área, que son principalmente fallas de orientaciones EO a NO-SE, así como algunas NE-SO. La principal falla observada es la falla Salas, como se ha mencionado anteriormente, la cual, por el cubrimiento de la traza misma de la falla, por derrames andesíticos y basálticos Cuaternarios, y más aún por la intrusión de riolitas supuestamente del Eoceno-Oligoceno, en el plano de la falla, principalmente al alto de la misma, puede suponerse que ocurrió en el Terciario inferior, Paleoceno-Eoceno.

3.8 Literatura citada

Barboza-Gudiño J.R., Álvarez-Maya V.M., Labarthe-Hernández G. (1998): Estudio geológico estratigráfico del área de la mina Tizapa, Estado de México y Cartografía 1:10,000 del Lote Zacazonapan. Informe interno de compañía no publicado. 53 p. México D.F. México.

- Campa-Uranga M.F., Ramírez J., Flores R., Coney P. (1980): Conjuntos estratotectónicos del occidente de Guerrero y oriente de Michoacán. En: Resúmenes de la V Convención Geológica Nacional, pp. 106-107. México D.F. México.
- De Cserna Z., Fries C. (1981): Hoja Taxco 14Q-h (7) con resúmenes de la geología de la hoja Taxco, estados de Guerrero, México y Morelos. Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Geología, Carta Geológica de México, Serie 1:100000, mapa con texto, 47 p. México D.F. México.
- Elías-Herrera M., Sánchez-Zavala J.L. (1990-1992): Tectonic implications of a mylonitic granite in the lower structural levels of the Tierra Caliente Complex (Guerrero Terrane), Southern Mexico. *Revista del Instituto de Geología, UNAM*, 9(2):113-125.
- Fries C. Jr. (1960): Geología del Estado de Morelos y partes adyacentes de México y Guerrero. Región central meridional de México. Instituto de Geología, UNAM, Boletín 60, 236 p. México D.F. México.
- Hutchinson R.W. (1973): Volcanogenic sulfide deposits and their metallogenic significance. *Economic Geology*, 68:1223-1246.
- Lewis P., Rhys D. (1997): Structural geology and stratigraphic setting of the Tizapa mine and region, Mexico State, Mexico. Informe interno de la compañía minera no publicado, 115 p. México D.F. México.
- Lydon J.W. (1988): Volcanogenic massive sulphide deposits, Part 1: A descriptive model, in ore deposits models. *Geoscience Canada*, reprint Series 3, pp. 145-153. Canadá.
- Miranda-Gasca M.A. (1995): The volcanogenic massive sulfide and sedimentary exhalative deposits of the Guerrero Terrane, Mexico. Ph. D. Dissertation, University of Arizona. Arizona, EEUU.
- Parga-Pérez J.J. (1981): Geología del área de Tizapa, Municipio de Zacazonapan, México. Tesis de Maestría, Facultad de Ciencias, UNAM. México D.F. México.
- Sánchez-Zavala J.L. (1993): Secuencia volcanosedimentaria Jurásico Superior-Cretácico; Arcelia-Otzoloapan, Estado de México, petrografía, geoquímica, metamorfismo e interpretación tectónica. Tesis de maestría, Instituto de Geología, UNAM. México D.F. México.
- Scott S. (1997): Volcanogenic massive Cu-Zn-Pb-Ag-Au sulfide ores with emphasis on Canadian Precambrian Deposits. Department of Geology, University of Toronto, 92 p. Toronto, Canadá.
- Talavera-Mendoza O., Yta M., Moreno-Tovar R., Dótor-Almazán A., Flores-Mundo N., Duarte-Gutiérrez C. (2005): Mineralogy and geochemistry of sulfide-bearing tailings from silver mines in the Taxco, Mexico area to evaluate their potential environmental impact. *Geofísica Internacional*, 44(1):49-64.

Capítulo 4

DESECHOS MINEROS (JAL)

4.1 Introducción

Los desechos que se forman por actividades mineras están compuestos por varios tipos de minerales, los cuales pueden tener altas concentraciones de metales pesados (Dang *et al.*, 2002; Lee *et al.*, 2002; Matlock *et al.*, 2002; Kucukonder *et al.*, 2003). El material residual representa la mayor fuente de generación de drenaje ácido de mina (DAM), como se describe en el capítulo 2. Los desechos mineros pueden liberar iones metálicos durante décadas y hasta cientos de años, debido a la oxidación de minerales de sulfuros que forman ácido sulfúrico (Bunce *et al.*, 2001), de acuerdo con las siguientes ecuaciones:



Los metales presentes en los desechos mineros pueden ser liberados a valores de pH bajos (menores a 6) como DAM, y posiblemente son transportados por el agua de lluvia o escurrimientos superficiales más allá de la fuente que los origina. Predicciones sobre el futuro de los metales disueltos en sitios inactivos sugieren que la oxidación de sulfuros, así como la liberación de estos metales disueltos, continuará durante décadas e incluso siglos (Dubrovsky *et al.*, 1985). Una vez que se detiene la depositación de estos desechos cuando es época de estiaje, parte de su contenido de humedad escurre sobre la superficie, evaporándose parcialmente; el resto del contenido de humedad alcanza a infiltrarse y disminuye, dando como resultado la formación de una zona no saturada cercana a la superficie de estos depósitos; es en esta zona donde puede ocurrir el proceso de oxidación que da origen al DAM. Esta zona no saturada se forma debido a que no existe más aporte de jal, por lo tanto, se detiene la fuente que aportaba humedad, y, en su parte más superficial, ésta tiende a infiltrarse o a perderse por evaporación. Cuando hay un bajo contenido de humedad aumenta la velocidad de difusión del gas O_2 del aire hacia el depósito; en presencia de humedad, los minerales de sulfuros y el oxígeno reaccionan formando el Fe(II), SO_4^{2-} y acidez (Blowes y Jambor, 1990) (ecuación 4-1).

Reacciones similares involucran otros minerales de sulfuros que pueden liberar otros iones disueltos

tales como: As, Cd, Cu, Ni, Pb y Zn (Berner y Berner, 1996). En muchos depósitos de jales la precipitación se infiltra en su superficie, desplazando gradualmente el agua contenida en éstos (a una velocidad de pocos mm/d). Como resultado de las bajas velocidades del agua subterránea ($V = KI/n$) y largas distancias de transporte (km), los efectos de la oxidación de los sulfuros pueden ser evidentes incluso décadas después de cesar las actividades mineras. De la norma ambiental mexicana NOM-141-SEMARNAT-2003 (2004) se obtienen las siguientes definiciones: para el jal, "residuos sólidos generados en las operaciones primarias de separación y concentración de minerales"; mientras que lixiviado se define como "líquido proveniente de los residuos, el cual se forma por reacción química, arrastre o percolación y que contiene, disueltos o en suspensión, componentes que se encuentran en los mismos residuos. En el caso de los lixiviados generados por el jal, éstos se conocen como drenaje ácido de mina (DAM).

Debido al alto contenido de sulfuros del yacimiento, fue necesario caracterizar el material de desecho (jal) para identificar sus características principales y su posible relación con la calidad de escurrimientos superficiales aledaños al sitio en estudio. En el presente capítulo, se plantea que debido a sus características físicas y mineralógicas, el jal es capaz de formar DAM en la zona superficial de la presa. Para desarrollar dicha hipótesis, se plantea lo siguiente: a) determinar las características químicas y mineralógicas del jal, b) conocer su comportamiento a nivel de laboratorio bajo condiciones de intemperismo químico y c) definir su capacidad para generar y/o neutralizar la acidez.

4.2 Materiales y métodos

4.2.1 Toma de muestras

Las muestras de jal para la determinación analítica deben ser tomadas directamente del área de almacenamiento o de las pruebas metalúrgicas realizadas al inicio de la operación de la unidad minera, de conformidad con las especificaciones de la NOM-141-SEMARNAT-2003 (2004). Las muestras de jal se tomaron en la superficie y a 50 cm de profundidad en distintos puntos de la presa, en todos aquellos sitios donde fue posible realizar la colecta de las muestras.

Se formaron muestras compuestas siguiendo la metodología aceptada por la norma mexicana NOM-141-SEMARNAT-2003 (2004) (1 kg) y las recomendaciones publicadas por el Centro Nacional de Prevención de Desastres (Navarrete-Rodríguez y Becerril-Albarrán, 1996). Asimismo, la selección del lugar, la profundidad y la frecuencia de la toma de muestras se realizó dependiendo de las

condiciones locales y la facilidad de acceso a los puntos de muestreo.

4.2.2 Caracterización físico-química

Para caracterizar las propiedades físico-químicas del jal, se determinaron las concentraciones totales de metales (ICP-OES) (Salomons y Förstner, 1984; Talavera-Mendoza *et al.*, 2005; Ramos-Arroyo y Siebe-Grabach, 2006) en el Departamento de Ingeniería Química Metalúrgica de la Facultad de Química de la UNAM. Las muestras de jal fueron digeridas adaptando las metodologías de la EPA 3051 (1994) de digestión total en horno de microondas para suelo y sedimentos (marca Berghof), siguiendo la misma metodología propuesta por el fabricante y digiriendo las muestras por duplicado. Se analizaron también las mismas muestras en uno de los laboratorios analíticos de la empresa minera cooperante (para su intercalibración). Las metodologías se describen con mayor detalle en el anexo 1.

La reproducibilidad de los análisis de laboratorio se controló a través del análisis del 100% de muestras duplicadas. La exactitud de los métodos se evaluó con el material de referencia en muestras de jal (pirita, NIST 8455), del *Canadian Certified Reference Materials Project*, CANMET. Las muestras homogenizadas se seleccionaron en tamaño granulométrico fino (inferior a tamaño de malla 200), y fueron digeridas con ácido nítrico en horno de microondas, siguiendo el procedimiento general descrito en el método 3051 de la EPA (1994).

Por otra parte, en las instalaciones del PIQAYQA (Programa de Ingeniería Química Ambiental y de Química Ambiental, UNAM) se determinaron otras propiedades del jal (Richards, 1974; Krasilnikov, 2005; González-Sandoval, 2006): densidad aparente, densidad real, porosidad, textura, color, pH y conductividad eléctrica (equipo de campo Corning Checkmate II), potencial de óxido-reducción (medido con electrodos ORP, modelo 9678BN) humedad y pérdida de peso por calcinación, presencia de carbonatos por efervescencia con ácido, así como la determinación de azufre, carbono, oxígeno y nitrógeno, por medio de un analizador elemental EA-1110, siguiendo el instructivo del fabricante.

4.2.3 Determinación de la composición mineralógica

Se determinó la composición química y mineralógica del jal mediante un análisis semi-cuantitativo de fluorescencia de rayos X (FRX), microanálisis mediante microscopía electrónica de barrido (SEM-

EDS) y difracción de rayos X (DRX), en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación de la Facultad de Química de la UNAM (USAI, UNAM), en el Departamento de Microscopía Electrónica de Barrido (Equipo JEOL Mod. JMS-6300 Scanning Microscope, UAEH), así como en los laboratorios de la empresa minera (Espectrofotómetro de Rayos X marca Rigaku, RIX 3100), respectivamente. Una vez determinada la composición química y mineralógica del jal, puede evaluarse cuáles minerales pueden verse solubilizados en los escurrimientos superficiales, así como cuáles de ellos pueden oxidarse y generar DAM. La exactitud de los métodos se evaluó con el material de referencia en muestras de jal (pirita, NIST 8455) y en suelo (NIST 2711), del *Canadian Certified Reference Materials Project*, CANMET.

La técnica de FRX consiste en el estudio de rayos X fluorescentes, en una forma muy similar a la generación de rayos X. Cada uno de los distintos elementos presentes en la muestra emite su propio espectro, con una intensidad proporcional a la cantidad del elemento presente. La abundancia de un elemento en una muestra mineral se determina con base en la intensidad del espectro de rayos X característico para ese elemento. Esta técnica permite detectar cantidades de 1 ppm (0.0001%) de algunos elementos, aunque está limitado al Na y aquellos elementos más pesados que éste (Nesse, 2000).

Otro método utilizado para la determinación química cuantitativa de los elementos predominantes en las muestras de jal, fue el microanálisis a través de la técnica de rayos X de energía dispersiva (EDS-X ray microanalysis). Las muestras fueron recubiertas con una película de Au-Pd para reducir el contraste de los minerales al momento de ser observadas en el microscopio. El equipo utilizado fue un microscopio Thermo Electron JEOL Mod. JSM-6300 (*Scanning Microscope WDS/EDS System*), de observación morfológica de alta resolución (3.0 – 4.0 nm), cuyos elementos de detección varían desde el Na-U. Este análisis se realizó en el Departamento de Microscopía Electrónica de Barrido, en el área académica de Ciencias de la Tierra, Materiales y Metalurgia (UAEH).

La longitud de onda de los rayos usados en un difractómetro de rayos X es de 1 a 2 Å. Basado en un análisis de esta difracción en tres dimensiones, puede observarse que las capas de los átomos producen difracción máxima que “reflejan” la incidencia de rayos X en un ángulo de incidencia θ (Nesse, 2000). Se pulverizaron las muestras en un mortero de ágata hasta obtener una granulometría inferior al tamaño de malla 200. Se analizaron además en un difractómetro Rigaku, RIX 3100 (en los laboratorios de la empresa minera cooperante). La composición mineralógica fue

determinada a partir de la interpretación de los patrones de difracción obtenidos, utilizando la información acerca de la composición química de las muestras, así como la base de datos de patrones de difracción reportados por la Fundación Rusa de Investigaciones Básicas (1997).

4.2.4 Estudio de liberación de minerales

Con el objetivo de realizar la caracterización mineralógica, cada una de las muestras (tomadas durante 2002) fue fraccionada utilizando la técnica de "cycloziser", que consiste en la separación de partículas de tamaño de micrómetros a través de centrifugación (estos ensayos fueron realizados en los laboratorios de la empresa minera cooperante). La liberación de una especie mineral se define como el porcentaje de partículas de este mineral, que se encuentra libre de cualquier asociación a un rango de tamaño determinado.

Para determinar las características mineralógicas, también se llevó a cabo un análisis modal por medio de la técnica de microscopía óptica de luz polarizada y conteo de partículas, apoyada en la técnica de microscopía electrónica de barrido, para determinar contenidos de elementos en los minerales. El análisis modal consiste en la observación y registro de un número estadísticamente significativo de partículas minerales en una muestra de mineral molido. El objetivo del análisis modal consiste en determinar las proporciones relativas de iones liberados para cada especie mineral. Al ser observadas las partículas de mineral al microscopio, se puede observar cuáles contienen iones a punto de ser liberados o lixiviados, mostrando su capacidad para generar DAM. Mediante la información obtenida por esta técnica, es posible predecir el comportamiento subsiguiente de las distintas clases de partículas minerales.

Esta técnica no sólo permite su identificación a través de las propiedades ópticas de los minerales, sino también la identificación de sus relaciones de crecimiento o relaciones texturales. Estas relaciones de crecimiento o texturales pueden ayudar a diferenciar qué minerales están a punto de ser lixiviados de la partícula, así como qué minerales se encuentran incluidos en ella. Estas características de crecimiento pueden ayudar a identificar las muestras de jal en las que puede existir liberación de DAM. Además de conocer la mineralogía predominante en el jal, con esta información es posible interpretar los mecanismos de liberación o lixiviación que existen. También es posible cuantificar las cantidades de minerales involucradas conforme la granulometría de las partículas varíe con la profundidad, conductividad hidráulica y contenido de humedad, aunque para los fines del presente trabajo de investigación, no fue posible realizar estas mediciones, excepto las

cuantificadas para los perfiles granulométricos, cuyos valores varían desde 1×10^{-3} hasta 1×10^{-5} cm/s de menor a mayor profundidad, respectivamente.

4.2.5 Determinación de la capacidad de generación de drenaje ácido de mina

La peligrosidad del jal debida a su reactividad está determinada por la oxidación de los sulfuros, que ocurre cuando el jal que contiene sulfuros metálicos está expuesto al aire y agua (NOM-141-SEMARNAT-2003, 2004). El producto de la oxidación de los sulfuros metálicos es ácido sulfúrico, que si no es neutralizado por minerales con reacción básica, produce drenaje ácido (DA) que contiene disueltos metales y metaloides potencialmente tóxicos (Skousen *et al.*, 2002; PIRAMID Consortium, 2003; Mendoza-Amézquita *et al.*, 2006). Considerando que la capacidad del jal para generar DAM depende del balance entre los minerales productores potenciales de ácido (sulfuros) y los minerales consumidores potenciales de ácido (carbonatos, hidróxidos y aluminosilicatos), se han desarrollado diversos procedimientos para medir esta relación y determinar si el jal contiene sulfuros metálicos, es decir, si tiene el potencial para generar DAM.

Los procedimientos más comúnmente utilizados para pronosticar la posible generación de DAM es la llamada "Prueba Estática de Balance Ácido-Base, por sus siglas en inglés, *acid base accounting test -ABA-*, (Sobek *et al.*, 1978) y la "Prueba Estática Modificada de Balance Ácido-Base (PM-ABA)" (Lawrence y Wang, 1997). De éstas, la PM-ABA es simple de aplicar y de fácil interpretación. Además, produce mejores resultados que la prueba ABA, ya que no sobreestima la cantidad de los minerales que producen ácido sulfúrico, ni los que pueden consumirlo. La NOM-141-SEMARNAT-2003 (2004) establece el procedimiento para la evaluación del potencial de generación de drenaje ácido mediante la prueba estática modificada de balance ácido-base (PM-ABA). Esta prueba tiene el propósito de caracterizar la peligrosidad de los jales por su reactividad. Consiste en definir el balance entre los minerales potencialmente generadores de acidez y aquellos potencialmente consumidores, para determinar la capacidad neutralizante neta de los constituyentes del jal, bajo la base de la prueba de balance ácido-base para jales que contienen sulfuros metálicos.

En el estudio realizado por González-Sandoval (2006) para simular las condiciones de intemperismo a que está expuesto el jal en la zona de estudio, se determinó el potencial de acidez por diferencia entre las concentraciones de azufre total y sulfatos, el poder de neutralización con adiciones secuenciales de ácido clorhídrico y la determinación del pH después de 2, 22 y 24 horas. Finalmente, en este estudio se hizo el balance de ambos parámetros. Este balance se aplicó a la

muestra de jal utilizada en las celdas de humedad, así como a una muestra compuesta (PJMC). Al realizar esta determinación, debe registrarse el valor del potencial de neutralización (PN) y determinar el potencial de acidez (PA) de la muestra, calculando el potencial neto de neutralización (PNN) como sigue:

$$PNN = PN/PA \quad (4-3)$$

La metodología desarrollada para realizar la prueba estática de balance ácido-base (PM-ABA) se describe en el anexo 1.

4.2.6 Determinación de las condiciones de intemperismo químico

Para determinar las condiciones de intemperismo químico a las que está expuesto el jal en la zona de estudio (condiciones de lluvia y de sequía), se seleccionaron las muestras de jal que presentaron el mayor contenido de piritita (González-Sandoval, 2006). Se realizó un diseño experimental de celdas de humedad, adecuando distintas condiciones de intemperismo. También se tomó en consideración la información climatológica proporcionada por la estación de medición que se localiza dentro de la zona de estudio.

Análisis de parámetros de seguimiento

En el experimento de celdas de humedad se midieron los siguientes parámetros físicos: pH y conductividad eléctrica (equipo de campo Corning Checkmate II), así como el potencial de óxido-reducción (medido con electrodos ORP, modelo 9678BN, según el instructivo del fabricante). También se determinaron, dependiendo de los cambios sufridos en las variables anteriores: la concentración de sulfatos así como un análisis de elementos totales por (ICP-OES). Los análisis se realizaron de la misma manera que para las muestras tomadas en campo. En el caso del jal, la mineralogía se analizó por DRX antes y después de los ensayos y se realizó también un análisis de elementos totales al inicio y al final de los experimentos (González-Sandoval, 2006).

Prueba cinética en celdas de humedad

Las pruebas cinéticas tienen por objetivo corroborar los resultados de las pruebas estáticas y pretenden emular las reacciones de oxidación natural en el ambiente en que se encuentra el residuo. Para la realización de este experimento se consideró un diseño factorial de 3^3 con interacción de dos

variables independientes para medir una variable dependiente (González-Sandoval, 2006). Las variables se seleccionaron a partir de la consideración de dos condiciones climáticas, la duración de los periodos de lluvia y el volumen de la precipitación de cada año. Es decir, se consideraron tres posibles combinaciones de ciclos anuales de sequía y lluvia, que van desde un año muy seco con escasa precipitación en un corto periodo (3 meses), hasta un año con un largo periodo de fuertes lluvias (6 meses). Se tomó en cuenta el clima de la zona (entre cálido-subhúmedo con lluvias en verano y semicálido-subhúmedo con lluvias en verano, con precipitaciones entre 1000 y 1500 mm/año, temperatura media anual de 24°C) (INEGI, 1995); así como las referencias proporcionadas por el personal de la mina, que indican que el periodo de lluvias va de mayo a septiembre, siendo julio y agosto los meses en que se presentan las lluvias más intensas. En el trabajo de González-Sandoval (2006) se describe más detalladamente la metodología desarrollada para esta prueba cinética. A continuación se resume sólo lo más sobresaliente:

Para las combinaciones de variables se consideraron ciclos quincenales (simulando que cada 1.2 días equivalen a un mes). Estos ciclos son compuestos de dos periodos: el primero, denominado periodo seco, en el que únicamente se circula aire seco (condiciones ambientales a través del contenedor, sobre la superficie del jal), seguido de un periodo húmedo, en el que adiciona agua simulando la lluvia. Para este tipo de pruebas de laboratorio se recomienda utilizar agua desionizada en sustitución del agua de lluvia, debido a que el objetivo es simular de forma representativa las condiciones de intemperismo químico, evitando en lo posible la alteración de los datos utilizados.

El uso de agua desionizada permite obtener un lixiviado donde solamente se medirán los elementos totales liberados del jal en experimentación, sin agregar elementos adicionales que resten confiabilidad al estudio, como lo mencionan diversos autores (Sobek *et al.*, 1978; Aubertin *et al.*, 1995; 1999; Bussière *et al.*, 1997; Skousen *et al.*, 2002; PIRAMID Consortium, 2003; González-Sandoval, 2006; Mendoza-Amézquita *et al.*, 2006). En el día quince, la muestra se enjuaga o lixivía con 200 mL de agua desionizada, la cual se deja reposar en la celda por una hora, midiéndose en el lixiviado obtenido los parámetros de seguimiento (pH, conductividad y potencial redox, sulfatos y concentración total de Al, Ag, As, B, Cd, Cr, Cu, Fe, Li, Mg, Mn, Pb, Si, Sr y Zn), reiniciándose el siguiente ciclo ese mismo día (ver anexo 2). Para este tipo de pruebas se utiliza agua desionizada, debido a que se simulan las condiciones experimentales de intemperismo a nivel de laboratorio; además, se ha realizado y comparado esta misma metodología con resultados de campo, obteniendo resultados similares (Aubertin *et al.*, 1995; 1999; Bussière *et al.*, 1997).

En el trabajo de González-Sandoval (2006) se establecieron tres periodos húmedos o de lluvia, con duración de 1, 4 y 7 días, combinados con tres distintos volúmenes de agua a adicionar (lluvia) de 10, 30 y 50 mL, es decir, un total de nueve celdas. A fin de establecer una comparación entre el modelo de celda modificada de Sobek *et al.* (1978) utilizado por Carrillo-Chávez *et al.* (2003) y la propuesta de González-Sandoval (2006), se operó una celda más, considerando ciclos de 7 días, con un periodo seco de 4 días contando el día de lixiviado, por tres días de suministro de aire humidificado, haciéndolo pasar por un matraz Erlenmeyer de 250 mL con 150 mL de agua desionizada.

Se construyeron dos series de 10 celdas de un litro cada una con diámetro de 7 cm por 25 cm de altura con un soporte formado por un tapón de algodón. El espesor promedio de la cama o lecho de jal fresco es de 2.5 cm, con un peso de 200 g de base seca. Se suministró aire con una bomba a un flujo aproximado de 0.6 L/min. Las celdas se mantuvieron en funcionamiento por 20 semanas según el tiempo mínimo recomendado en el método de prueba ASTM D744-96 (1996) para "intemperización acelerada de materiales sólidos empleando una celda de humedad modificada", esperando que en este tiempo se alcancen condiciones estables en los parámetros verificados: pH, conductividad eléctrica, potencial redox, concentración de sulfatos, hierro y otros metales totales (González-Sandoval, 2006).

4.3 Resultados y discusión

4.3.1 Química del jal

Los resultados de los distintos análisis realizados en muestras de jal se discuten a continuación. En la Tabla 4.1a se enlistan las concentraciones de elementos totales cuantificadas para las muestras de jal que fueron tomadas durante distintos periodos, así como un valor de referencia contra el que fueron comparados con fines de calidad (NIST 8455 para muestras de jal -pirita-) y se localizan en la Figura 4.1. En la Tabla 4.1b se incluyen además resultados sobre la composición química del jal, determinados mediante FRX.

En la Tabla 4.2 se enlistan los resultados de los análisis físico-químicos realizados en muestras de jal. De la Tabla 4.1a, las concentraciones promedio en mg/kg de los elementos en orden decreciente y las concentraciones máximas son las siguientes: Ca (prom.= 6446, máx.= 9700) > Fe (prom.=3440, máx.= 3875) > Zn (prom.= 1804.7, máx.= 2830) > Si (prom.= 576, máx.= 926) > Mn (prom.= 315.5, máx.= 509.5) > B (prom.= 108.2, máx.= 209.2) > Cu (prom.= 87.5, máx.= 110) > Ba (prom.= 65.9,

máx.= 117.7) > Sb (prom.= 65.2, máx.= 151.7) > Ag (prom.= 63.55, máx.= 90.5) > Pb (prom.=48.5, máx.= 71) > Mg (prom.= 44.6, máx.= 66) > As (prom.= 35.28, máx.= 44.0) > Sr (prom.=27.3, máx.= 42.4) > Cd (prom.= 13.29, máx.= 19.61) > Ni (prom.= 12.1, máx.= 14.8) > Ti (prom.= 11.3, máx.= 24.7) > Ga (prom.= 11, máx.= 11.8) > Li (prom.= 9.6, máx.= 22.4) > Co (prom.=6.9, máx.= 7.9) > Cr (prom.= 6.8, máx.= 8.4) > Mo (prom.= 5.3, máx.= 6.9) > V (prom.= 1.34, máx.= 1.98).

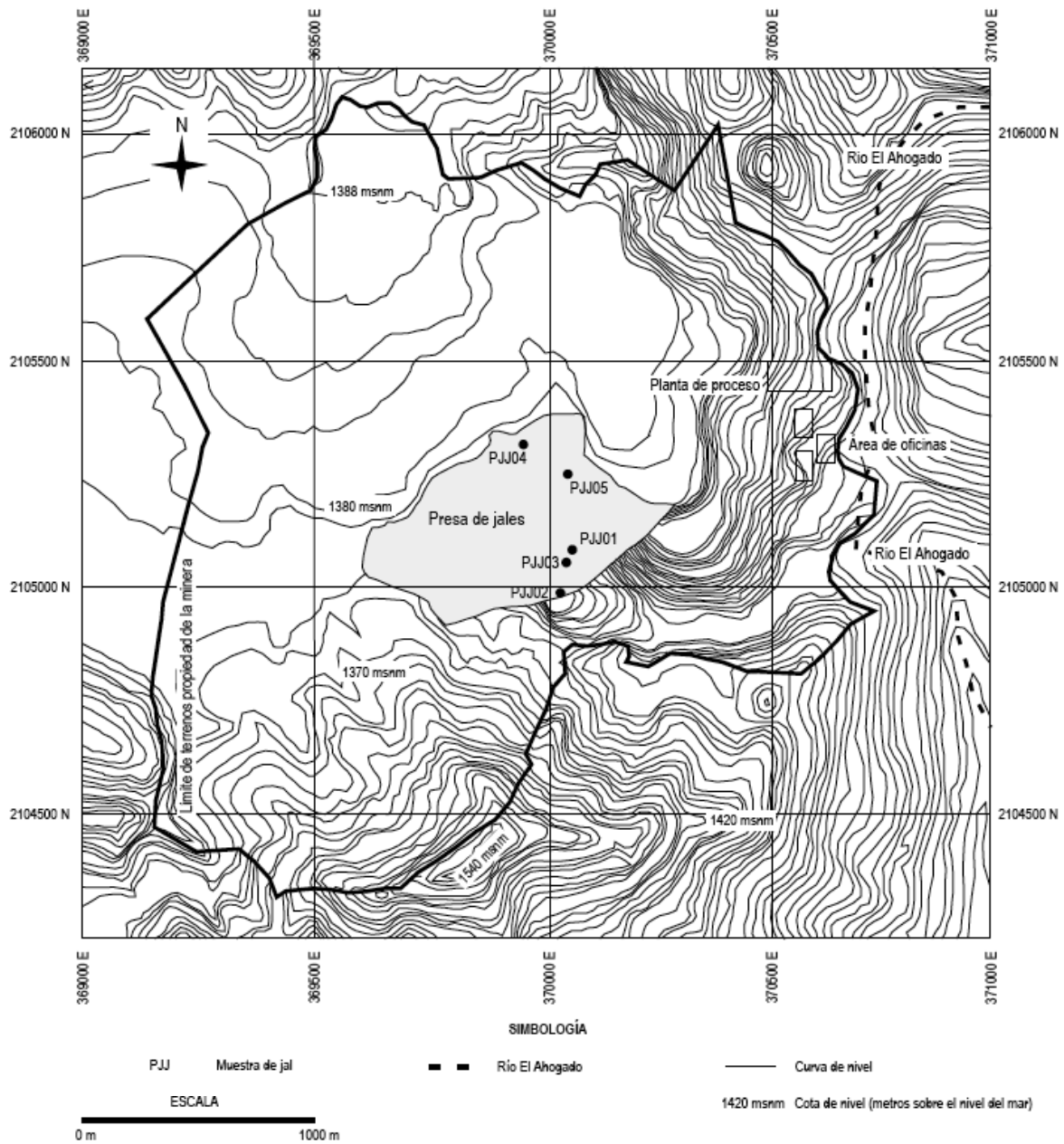


Figura 4.1 Localización de los puntos donde se tomaron muestras de jal durante distintas fechas

De estos resultados, puede observarse que, aún tratándose de concentraciones obtenidas por extracción ácida (9 mL HNO₃: 4 mL HCl: 2 mL HF) de elementos en material de desecho (jal), los metales extraídos con fines comerciales tales como el Pb, Zn y Cu continúan en valores muy altos, así como otros metales que fueron cuantificados y han sido discutidos previamente. Sheriff *et al.* (2007) reportan concentraciones para los jales de una mina de oro en Manitoba, Canadá, con alto contenido de cuarzo (94%) y bajo contenido de algunos sulfuros (1.5%) de pirita y calcopirita; la composición química indica contenidos menores al 0.3% de Cu, menores al 2% de Fe, así como concentración de Mn > 100 mg/kg, As < 10 mg/kg, así como Zn < 80 mg/kg. Por otro lado, Pérez-López *et al.* (2007) caracterizaron los jales generados en uno de los yacimientos de sulfuros masivos más importantes del mundo, localizados en el Cinturón Piritico Ibérico, en España, en los cuales encontraron que el jal muestra contenidos de S del 49%, 30.5% de Fe y 0.8% de Pb, (contenidos similares a las altas concentraciones cuantificadas en el sitio minero estudiado en la presente investigación); la composición química en estos jales situados en España, por el contrario al sitio caracterizado en Canadá, presentan alta concentración de Pb (7602 mg/kg), Zn (1253 mg/kg), As (1008 mg/kg), Cu (817 mg/kg), Sr (721 mg/kg) y Sb (217 mg/kg).

Estos resultados confirman el hecho de que contenidos poco comunes de sulfuros, principalmente pirita (cercaos o mayores al 50%) y valores de pH ácidos (menores a 4), pueden presentar muy altos contenidos de elementos totales, los cuales, al estar en contacto con el oxígeno atmosférico, pueden favorecer la formación de lixiviados ácidos (DAM). Pérez-López *et al.* (2007) recomiendan para los jales caracterizados en un distrito minero de España la inmovilización de los contaminantes a través de la precipitación de algunos minerales, según los siguientes pasos: a) remover el Fe (y otros metales por medio de la co-precipitación/adsorción) y b) recubrir con una capa fina a los minerales de pirita (a través del microencapsulamiento), aislando el mineral del contacto con agentes oxidantes, lo que detendrá el proceso de oxidación y evitará la producción del DAM.

Para el sitio minero en estudio, será necesario realizar experimentos a nivel campo y laboratorio que permitan determinar si existe cantidad de silicatos suficiente para contrarrestar la capacidad de generación de DAM de los jales (González-Sandoval, en proceso), así como analizar distintos tipos de material con contenidos de arcilla para proponer la cubierta con una capa fina del jal que los aisle y detenga el proceso de oxidación.

Tabla 4.1a Resultados de las concentraciones de elementos obtenidos por extracción ácida (9 mL HNO₃: 4 mL HCl: 2 mL HF) en muestras de jal, a profundidad entre 0 y 50 cm (análisis por ICP-OES)

Muestra	Ag mg/kg	As g/kg	B mg/kg	Ba mg/kg	Ca g/kg	Cd mg/kg	Co mg/kg	Cr mg/kg	Cu g/kg	Fe (g/kg)	Ga mg/kg	Li mg/kg	Mg mg/kg	Mn mg/kg	Mo mg/kg	Ni mg/kg	Pb mg/kg	Sb mg/kg	Si mg/kg	Sr mg/kg	Ti mg/kg	V mg/kg	Zn g/kg
MATR	41.2	3.7	89.2	93.2	6.4	11.5	6.5	5.5	0.8	319.7	10.3	11.5	43	297.9	5.5	13.9	40	65.3	807	42.3	24.7	1.35	15.9
PJJ01 ¹	89.1	3.2	89.4	29.8	5.0	19.6	7.9		1.1	362.1	11.7	4.5	42	334.6	4.5	10.4	66	102.8	560	26.8	11.5	0.69	28.3
²	43.5	3.4	72.4	100.3	6.7	12.0	6.5	4.5	1.0	338.8	11.2	6.5	41	315.9	4.5	9.5	37	59.4	591	35.9	17.1	0.90	16.1
PJJ02 ¹	44.6	2.8	69.3	78.3	7.0	12.6			0.7	299.2	10.0	18.9	66	509.5			33		926	42.4	1.0		18.2
³	90.5	3.4	206.0	20.8	4.0	16.2			0.3	387.5	11.4	2.5	20	202.1			50	11.4	343	17.3	3.6		22.4
⁴			1.80		6.16				1.0			1.56	34	8.29			71		291	1.80			14.18
PJJ03 ¹	34.3	3.5	209.2	117.7	7.0	10.8	6.5	7.5	0.8	316.9	9.8	22.4	51	381.5	5.5	13.9	33	60.1	797	40.2	22.7	1.79	15.6
PJJ04 ²	71.6	4.0	129.1	49.7	6.0	15.6			1.0	343.8	11.8	6.0	36	348.7			57	6.0	560	23.3	5.6		20.0
PJJ05 ²	71.3	4.4	88.5	64.7	9.7	6.08	6.9	8.4	1.1	359.8	11.4	14.8	56	423.1	6.9	14.8	41	151.7	539	31.1	17.8	1.98	9.6
Promedio	63.5	3.52	108.2	65.9	6.44	13.29	6.9	6.8	8.75	344.0	11	9.64	44.6	315.5	5.3	12.1	48.5	65.23	576	27.3	11.3	1.34	180.47

¹Abril 2004

²Abril 2005

³Agosto 2005

⁴Septiembre 2005

⁵Enero 2006

Las casillas en blanco indican que los valores no fueron determinados. MATR: Material de referencia para jal, NIST 8455 (*Canadian Certified Reference Materials Project*)

Las muestras PJJ01, PJJ02 y PJJ03 fueron tomadas cerca de

la zona de inundación al NO; las muestras PJJ04 y PJJ05 fueron tomadas en la zona seca de la presa

Tabla 4.1b Composición química en muestra de jal colectada durante 2004 (a través del análisis por fluorescencia de Rayos X –FRX-)

Elemento	Concentración	Elemento	Concentración	Elemento	Concentración	Elemento	Concentración
Au	1.40 g/t	CaO	1.38 %	MgO	1.08 %		
Ag	38.40 g/t	K	0.25 %	Cl	37.40 ppm	S	40.90 %
Al ₂ O ₃	0.13 %	Li	16.7 ppm	Cu	0.07 %	SO ₄	1.77 %
As	0.33 %	Mn	324.1 ppm	F	< 10 ppm	SiO ₂	15.55 %
Be	< 10 ppm	Na	0.21 %	Fe	35.01 %	Zn	1.78 %
Bi	10 ppm	Ni	64.8 ppm	Hg	13.62 ppm		
Cd	13 ppm	Sb	78.6 ppm	HCl Ins.	19.68 %		
Co	10 ppm	Se	< 10 ppm				
Ga	< 10 ppm	Sn	32.4 ppm				
Ge	< 10 ppm	Tl	< 10 ppm				
In	< 10 ppm	V	< 10 ppm				

Ésta fue una muestra compuesta producida por la mezcla de PJJ01¹, PJJ02¹, PJJ03¹ y PJJ04¹. La concentración de HCl determinada en estas muestras de jal se debe a los distintos aditivos que son aplicados durante el procesamiento del material para extraer los metales explotados comercialmente (t: tonelada)

Tabla 4.2 Resultados de análisis físico-químicos de jales (González Sandoval, 2006). Muestras tomadas entre 0-50 cm de profundidad

Clave muestra	PJJ01 ¹	PJJ02 ¹	PJJ03 ¹	PJJMC ¹	PJJ01 ²	PJJ05 ²	PJJ06 ²	PJJ02 ³	PJJ01 ³	PJJ01 ⁴
Descripción	Jal viejo	Jal viejo	Jal reciente	Jal reciente	Jal viejo	Jal reciente	Jal fresco	Jal fresco	Jal viejo	Jal fresco
Dens. Real (g/cm ³)	3.46	3.7	3.46	3.31	4.97	4.65	3.69	4.37	3.37	3.69
Dens. Ap. (g/cm ³)	1.76	2.11	1.76	1.99	2.49	2.33	1.85	2.67	2.02	1.85
Porosidad	0.49	0.43	0.49	0.40	0.50	0.50	0.50	0.39	0.40	0.50
Color (jal seco)	2.5Y 3/2, café grisáceo muy oscuro	2.5Y 4/4, café olivo	2.5Y 3/2, café grisáceo muy oscuro	2.5Y 4/2, café grisáceo	5Y 3/2 a 2.5Y 4/2, gris olivo oscuro a café grisáceo oscuro	5Y4/2, gris olivo	5Y 4/1 a 3/1, gris oscuro a gris muy oscuro	5Y 4/3, olivo	5Y 4/1, gris oscuro	5Y 4/1 a 3/1, gris oscuro a gris muy oscuro
Color (jal húmedo)	2.5Y 3/2, café grisáceo muy oscuro	5Y 4/2 a 4/3, gris olivo a olivo	2.5Y 3/2, café grisáceo muy oscuro	5Y 4/2 a 3/2, gris olivo a gris olivo oscuro	5Y 2.5/1, negro	10YR 4/2 a 5Y 4/2, café grisáceo oscuro a gris olivo	5Y 3/2, gris olivo	5Y 4/2 a 3/2, gris olivo a gris olivo oscuro	5Y 4/1, gris oscuro	5Y 3/2, gris olivo oscuro
Textura	Migajón arcillo-limoso	Migajón limoso	Migajón arcillo-limoso	Migajón limoso	Migajón limoso	Migajón limoso	Migajón arcillo-limoso	Migajón limoso	Migajón limoso	Migajón arcillo-limoso
Humedad (%)	0.99	1.52	13.22	6.21	1.38	1.38	19.4	11.18	2.74	26.37
Pérdida peso (%)	16.37	0.33	1.4	6.4	0.87	3.83	12.8	24.81	6.95	3.19
pH	4.2	3.6	3.7	4.77	4.63	4.85	6.09	5.6	4.5	5.86
Conductividad electr. (μS/cm)	6500	8300	8300	3100	3300	2700	1253	2200	3240	4240
Presencia CO ₃ ²⁻	nula	nula	nula	nula	nula	nula	nula	nula	nula	nula
Carbono (%)	0.6	0.41	0.13	0.10	0.21	0.24	0.34	0.22	0.19	0.43
Azufre (%)	44.4	44.26	42.08	43.36	35.13	52.49	45.96	53.05	47.41	41.08
Hidrógeno (%)	0.7	0.89	0	0	0	0.25	0	0	0.00	0.00
Nitrógeno (%)	0	0	0.58	0.32	0	0	0.13	0.15	0.12	0.20

Fechas del muestreo: ¹ Abril de 2004; ² abril de 2005; ³ agosto de 2005; ⁴ enero de 2006

La variación que existe en las concentraciones de un mismo elemento en las muestras de jal caracterizadas para la presente investigación (Tabla 4.1a), se debe posiblemente a los siguientes factores: a) la fecha de muestreo, ya que algunas fueron tomadas tanto en época de lluvia como en época de estiaje y b) la localización de las muestras, ya que algunas de ellas fueron tomadas muy cerca de la zona inundada de la presa (PJJ04 y PJJ05), mientras que las otras se tomaron al otro extremo de la presa al NO, en la zona seca (PJJ01, PJJ02 y PJJ03), como puede verse en la Figura 4.1. El contenido de humedad puede retardar la oxidación del jal, mientras que, cuando hay muy poca o nula humedad, se puede favorecer la difusión del oxígeno atmosférico y el contacto del agua de lluvia, generando la oxidación del mismo y la lixiviación de iones.

Cerca de la zona de inundación, donde el jal tiene mayor humedad, iones tales como As (se asocia con la arsenopirita), Ca (se asocia con el yeso), Cr, Cu (se asocia con la calcopirita), Ga, Mo, Ni (se asocia con la mackinawita), Sb y V, tuvieron la mayor concentración durante la época de sequía (abril de 2005); elementos como la Ag, Fe (se asocia con la piritita principalmente, con la esfalerita, arsenopirita, calcopirita y algunos óxidos) y Pb (se asocia con la galena), tuvieron la mayor concentración durante el periodo de lluvia (agosto y septiembre de 2005); finalmente, los elementos Cd (se asocia con minerales de Zn como la esfalerita), Co, Cu, Mg, Mn (se asocia con óxidos de hierro), Si (se asocia con el cuarzo y crisotilo), Sr (se asocia con la celestita), Ti y Zn (se asocia con la esfalerita), tuvieron la mayor concentración durante la época de sequía en la zona seca de la presa, lo que parece indicar que, bajo condiciones mínimas de humedad, estos elementos tienen capacidad para ser solubilizados.

Existen distintos factores que pueden tener influencia con esta composición química del jal:

- La extensión del área inundada en la presa varía debido al desplazamiento de la tubería de descarga de jal, que permite mantener una pendiente y distribución del jal en la superficie de la presa. Las muestras de jal fueron tomadas en zonas cercanas a las orillas de la presa donde era posible el acceso, e incluso, fue posible muestrear jal "viejo" en la zona de inundación en una ocasión en que la descarga a la presa se encontraba en el extremo opuesto (Figura 4.1).
- El aspecto de la presa en las partes donde el jal ya está reseco es de una coloración blanquecina, debido probablemente a la precipitación de algunas sales que podrían ser hidróxidos y sulfatos, principalmente.
- A pesar de que la piritita es el mineral más abundante, no fue el Fe el elemento más abundante en la determinación de los metales totales presentes en las muestras de jal (Tabla 4.1a). Sin

embargo, su alta concentración (hasta 387.5 mg/kg) indican que está siendo liberado, favoreciéndose el proceso de oxidación que forma el DAM.

- Es necesario realizar un análisis mineralógico empleando técnicas distintas a las usadas en este trabajo de investigación, debido a que los resultados que aquí se presentan son valores semi-cuantitativos. Se requiere buscar técnicas más aproximadas que permitan conocer de forma confiable la procedencia de elementos menos comunes, pero que fueron detectados en concentraciones considerables en estos resultados (Tablas 4.1a y 4.1b), tales como Ga, Li, Sr, Sb, Mo, Ni, Ti y V, por ejemplo. Se recomienda la aplicación de otras técnicas, ya que no es posible determinar de qué minerales pudieran estarse solubilizando dichos iones.

4.3.2 Físico-química del jal

En la Tabla 4.2 se presentan los resultados de los análisis físico-químicos aplicados a las muestras obtenidas durante todas las visitas (desde abril de 2004 hasta marzo de 2006). El jal presenta tamaño muy fino en sus partículas, por lo que su densidad aparente fluctúa alrededor de los 2 g/cm³ y su densidad real es cuatro veces mayor a la del agua, ver anexo 1. Su color fluctúa según las variaciones en la composición, así como en los diferentes niveles de intemperismo, desde los tonos cafés a los grises intensos típicos del jal, con abundantes destellos dorados, propios de la pirita. Su textura de migajón arcillo-limoso o limoso, es suave al tacto y cementa al secar, pero se desmorona al contacto con el agua (González-Sandoval, 2006).

4.3.3 Microanálisis

Los resultados del microanálisis, indicados en la Tabla 4.3, Figuras 4.2a-g, muestran lo siguiente: los elementos predominantes en orden de % promedio de concentración son el O (prom.= 35.43, máx.=42.74) > S (prom.= 20.18, máx.= 35.19) > Fe (prom.= 19.49, máx.= 34.47) > Si (prom.= 8.44, máx.=12.97) > Al (prom.= 4.92, máx.= 7.67) > Na (prom.= 3.13, máx.= 5.92) > Zn (prom.= 2.33, máx.= 3.06) > Mg (prom.= 1.96, máx.= 4.26) > Ca (prom.= 1.01, máx.= 2.48) > As (prom.= 0.73, máx.= 1.71) > Cu (prom.= 0.72, máx.= 1.07) > K (prom.= 0.69, máx.= 1.56) > Pb (prom.= 0.51, máx.= 1.33) > Mn (prom.= 0.14, máx.= 0.18) > Au (prom.= 0.08, máx.= 0.61). Estos resultados, así como la localización de los puntos muestreados en la presa de jales, presentan una variación en sus concentraciones, como ya se discutió también en los resultados químicos de la concentración total de elementos.

Tabla 4.3 Las concentraciones multi-elementales de las muestras de jal fueron obtenidas a través de un microanálisis (SEM-EDS)

Elemento	PJJ01 ¹	PJJ02 ¹	PJMC ¹	PJJ01 ² (%)	PJJ05 ²	PJJ06 ²	PJJ02 ³	Promedio
S	13.35	21.68	22.49	13.40	14.41	20.80	35.19	20.18
Si	12.97	5.08	4.52	8.90	10.14	5.72	11.80	8.44
Al	7.67	2.47	2.31	7.47	6.88	1.66	6.02	4.92
Zn	3.06	2.04	1.99	1.93	2.71	2.55	2.06	2.33
Cu	0.55	1.07	0.57	0.72	0.57	0.91	0.67	0.72
Pb	0.99		1.31	1.33	0.00	0.00		0.51
As	0.00	0.65		0.81	0.52	0.72	1.71	0.73
Au	0.00	0.06	0.00	0.00		0.00		0.08
Fe	10.74	22.06	20.14	12.95	13.87	22.23	34.47	19.49
Mn	0.16		0.09				0.18	0.14
Ca	0.61	0.76	0.55	1.31	0.78	0.64	2.48	1.01
K	1.16	0.56	0.39	0.55	0.29	0.37	1.56	0.69
Na	4.52	0.42	2.20	5.46	5.92	1.72	1.71	3.13
Mg	1.49	0.93	0.95	4.26	3.94	1.00	1.17	1.96
O	42.74	40.83	42.29	40.84	39.64	41.69		35.43

Los espacios en blanco indican que los valores fueron menores al límite de detección del equipo

¹ Abril de 2004 ² Abril de 2005 ³ Agosto de 2005

Esto se debe a los siguientes factores: 1) algunas muestras fueron tomadas cerca de la zona saturada de la presa, mientras que otras fueron tomadas en la zona más seca (mayor exposición a condiciones de intemperismo), 2) los muestreos se realizaron durante distintas épocas (época de sequía y época de lluvias), favoreciendo también una mayor y menor exposición a las condiciones de intemperismo, respectivamente. Estos resultados indican lo siguiente: a) elementos tales como el Al, Zn, Cu, Pb, Au, Na, Mg y O, presentaron su mayor concentración durante la época de sequía, pudiéndose interpretar que éstos no requieren de humedad considerable para ser solubilizados. La presencia del oxígeno durante esta temporada puede explicarse como un posible aporte de oxígeno atmosférico sobre el jal, ya que el mayor porcentaje se encontró en las muestras colectadas en la zona seca de la presa, b) elementos tales como el S, Si, As, Fe, Mn, Ca y K, presentaron su mayor concentración durante la época de lluvias. Los elementos antes citados, que en su mayoría pueden asociarse con sulfuros y sulfatos (en el caso del Ca), requieren de condiciones de humedad para que exista el proceso de oxidación, mediante el cual pueden ser solubilizados. Esto no significa que la oxidación y solubilización de estos elementos se presenta solamente bajo condiciones de humedad, pero al parecer, el evento de lluvia parece acelerar el proceso, tal como lo menciona González-Sandoval (2006) en la experimentación de las condiciones de intemperismo químico a escala de laboratorio.

Se obtuvieron imágenes a través de este microanálisis que permitieran observar desde 500x hasta 10,000x las partículas de algunos minerales presentes en las muestras de jal (Figuras 4.2a-g). Se observaron con detalle las distintas muestras, buscando la variedad de partículas minerales, así como sus grados de oxidación (si es que era posible encontrarse). Una vez obtenidas las imágenes de las distintas muestras, pudo observarse que todas presentan características muy similares entre sí. Las partículas de mayor tamaño y abundancia fueron las del mineral pirita. En algunas de ellas es posible observar partículas de menor tamaño y coloración más brillante, suponiéndose que pueden ser de los minerales esfalerita y galena en ciertas muestras.

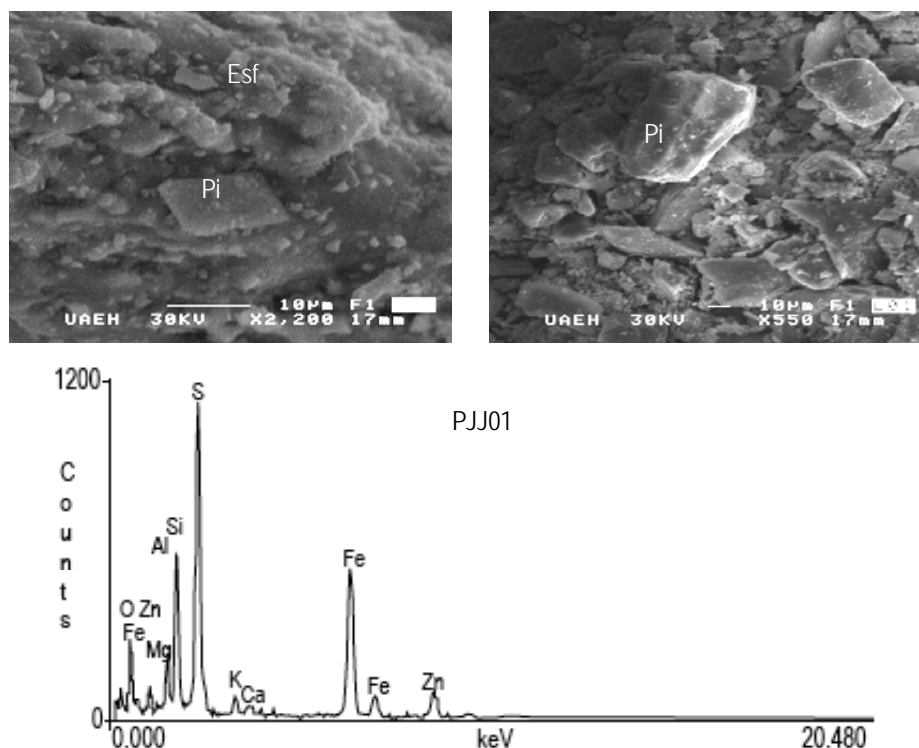


Figura 4.2a Partículas minerales identificadas por microscopía electrónica en la muestra PJJ01 (abril de 2004)
Pi: Pirita, Esf: Esfalerita

En la muestra PJJ01, tomada en abril de 2004, se observa que el S y Fe (13.35 y 10.74%, respectivamente) están entre los elementos principales (\varnothing 10 μ m); sin embargo, sus picos también indican que puede haber presencia de esfalerita (Zn, 3.06%) y galena (Pb, 0.99%). Las partículas minerales tienen una morfología predominante de tipo cúbica, con partículas más gruesas de

coloración clara (pirita), mientras que partículas de menor tamaño y coloración brillante posiblemente sean esfalerita (Figura 4.2a). Esta forma cristalina en la pirita puede indicar una velocidad de oxidación lenta.

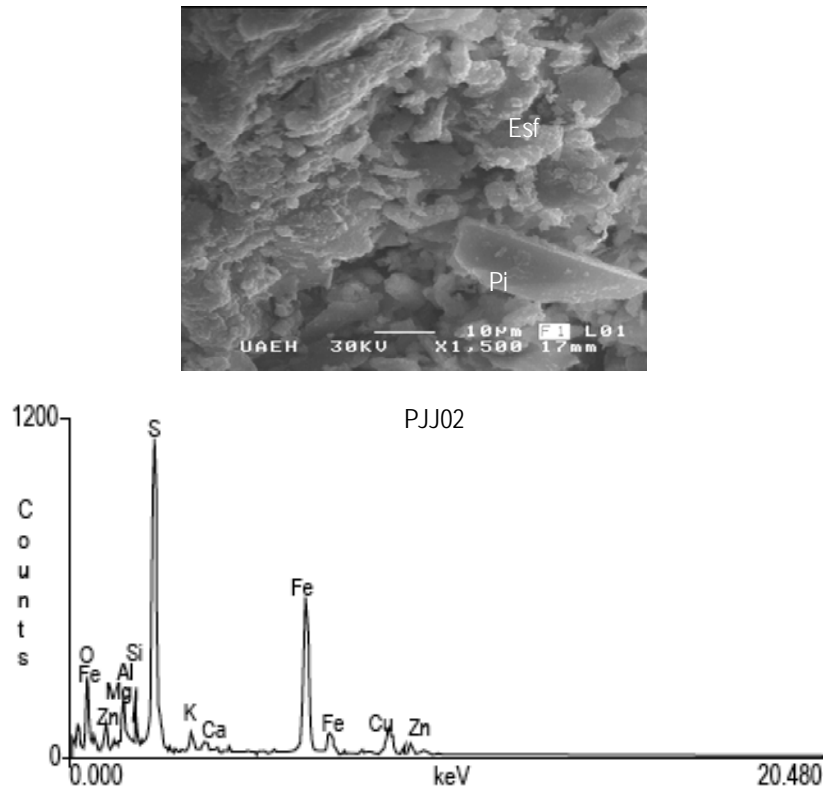


Figura 4.2b Partículas minerales identificadas por microscopía electrónica en la muestra PJJ02 (abril de 2004)
Pi: Pirita, Esf: Esfalerita

En la muestra PJJ02, de abril de 2004, la concentración elemental predominante (en %) consiste en S (21.68%), Fe (22.06%), Al (2.47%) y Zn (2.04%). En esta muestra no fue detectada la presencia del Pb, por lo que, aunque no se descarta que también contenga galena, es posible que su concentración sea mínima y por eso no pudo ser observada en la imagen.

En cambio, se midió un porcentaje menor de Zn, por lo tanto, posiblemente en esta muestra la esfalerita sí estuvo presente (Figura 4.2b).

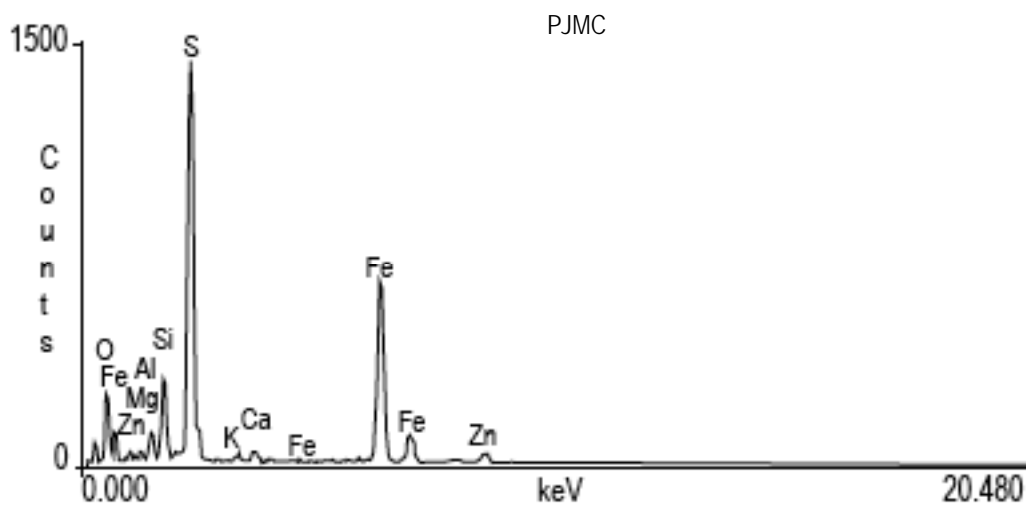
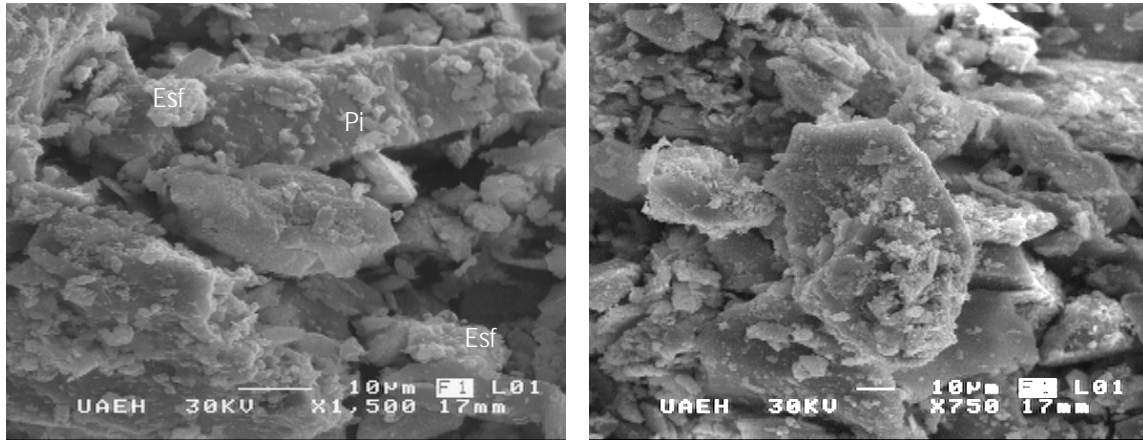


Figura 4.2c Partículas minerales identificadas por microscopía electrónica en la muestra PJMC (muestra compuesta obtenida de las muestras de jal PJJ01, PJJ02 y PJJ03, tomadas en abril de 2004). Pi: Pirita, Esf:Esferita

La muestra PJMC (tomada en abril de 2004) es una muestra compuesta de distintos puntos de la presa de jales (PJJ01, PJJ02 y PJJ03). Su composición química se observa más homogénea, predominando el S (22.49%), Fe (20.14%), Al (2.31%), Zn (1.99%) y Pb (1.31%). Ésta es la única muestra donde el As no pudo ser cuantificado. Aunque no se observa el Pb en el difractograma por su bajo porcentaje, posiblemente esté presente como galena (Figura 4.2c).

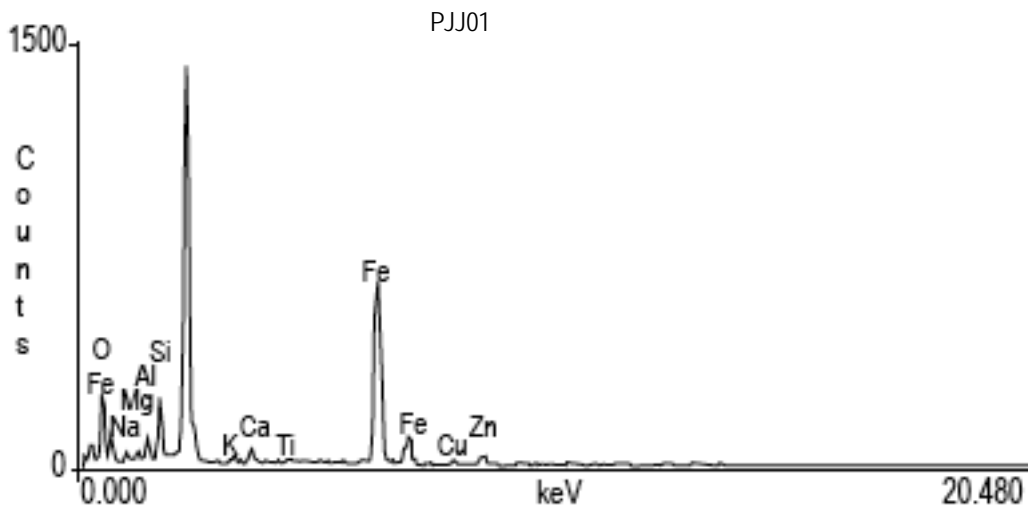
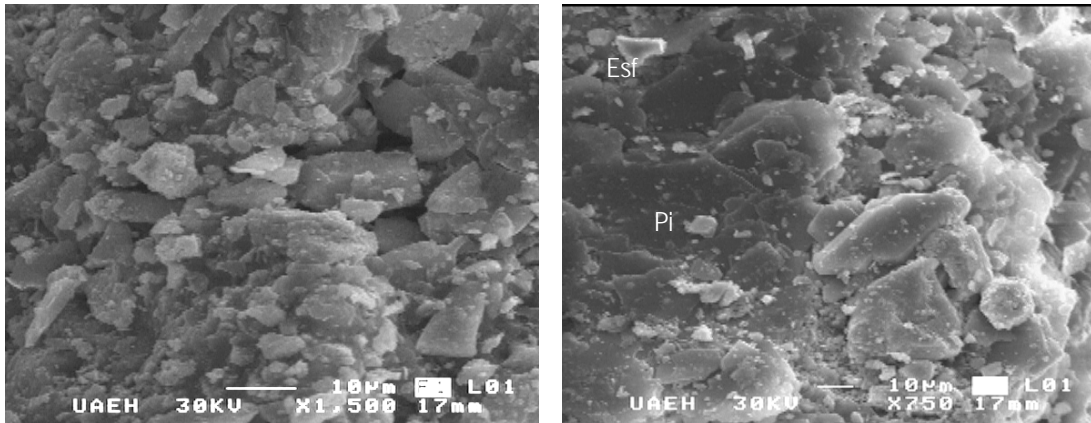


Figura 4.2d Partículas minerales identificadas por microscopía electrónica en la muestra PJJ01 (abril de 2005)
 Pi: Pirita, Esf: Esfalerita

La muestra PJJ01, de abril de 2005, a diferencia de las anteriores, presenta los minerales predominantes en los jales: pirita > esfalerita. Este último mineral se observa como incrustación en las orillas de la pirita. El Mn no estuvo presente en este microanálisis (Figura 4.2d).

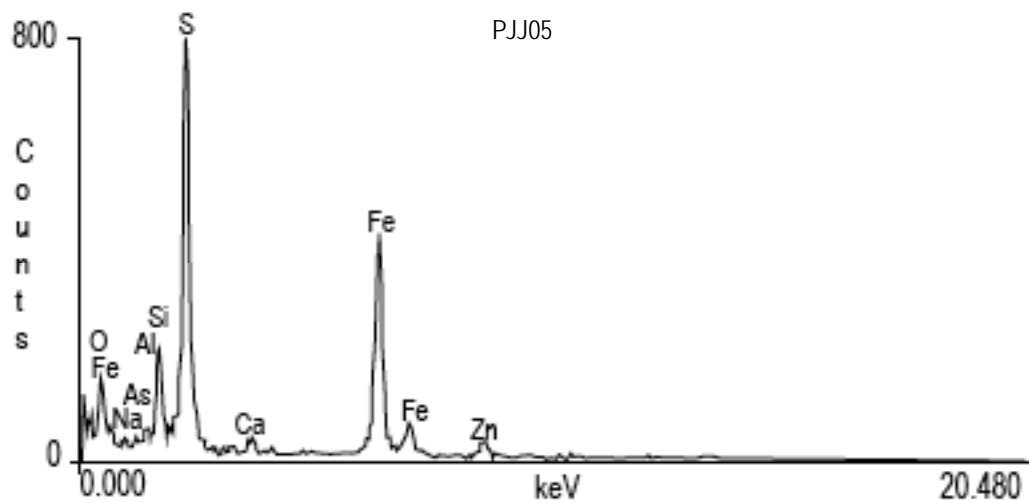
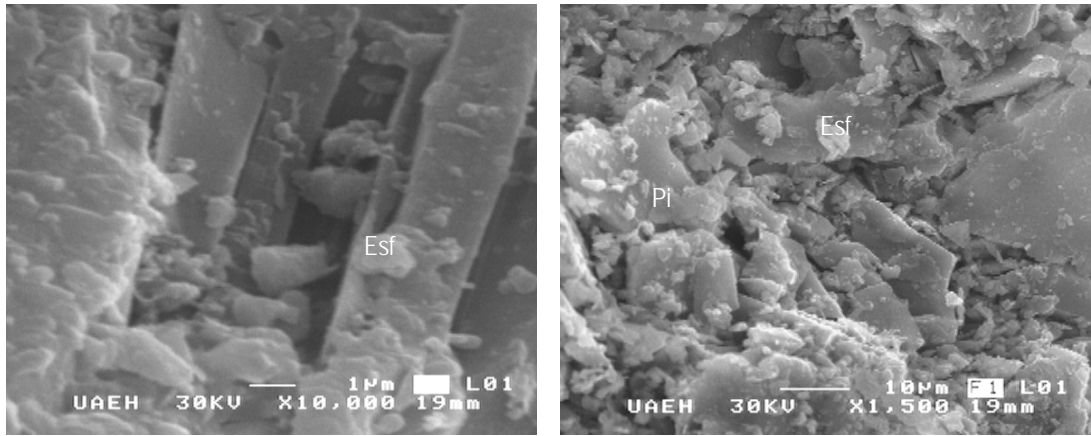


Figura 4.2e Partículas minerales identificadas por microscopía electrónica en la muestra PJJ05 (abril de 2005)
 Pi: Pirita, Esf: Esfalerita

En la muestra PJJ05 tomada en abril de 2005, pudieron observarse partículas de pirita de forma laminar, a diferencia de las muestras anteriores que contienen partículas de pirita de forma más compacta y cúbica. Se observó una gran cantidad de partículas de esfalerita en esta muestra, aún cuando su concentración en el microanálisis fue muy baja (Figura 4.2e).

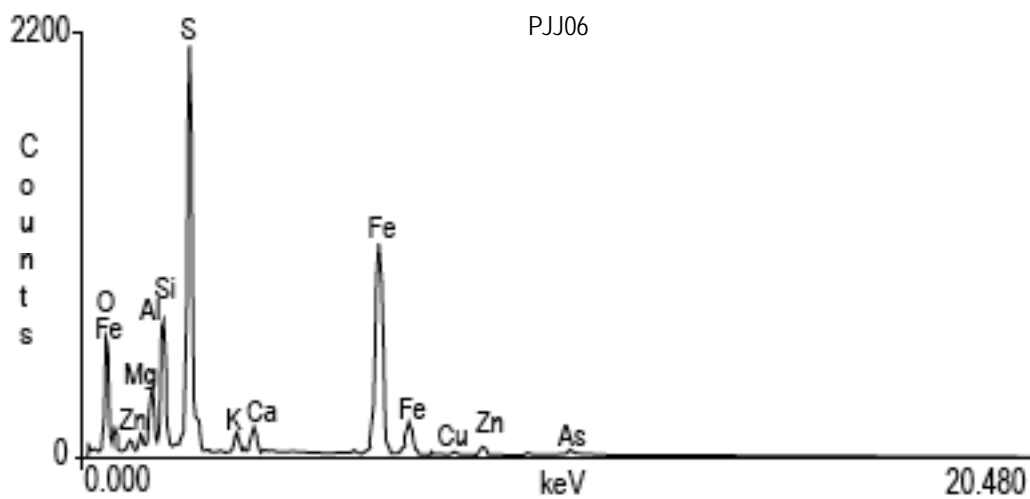
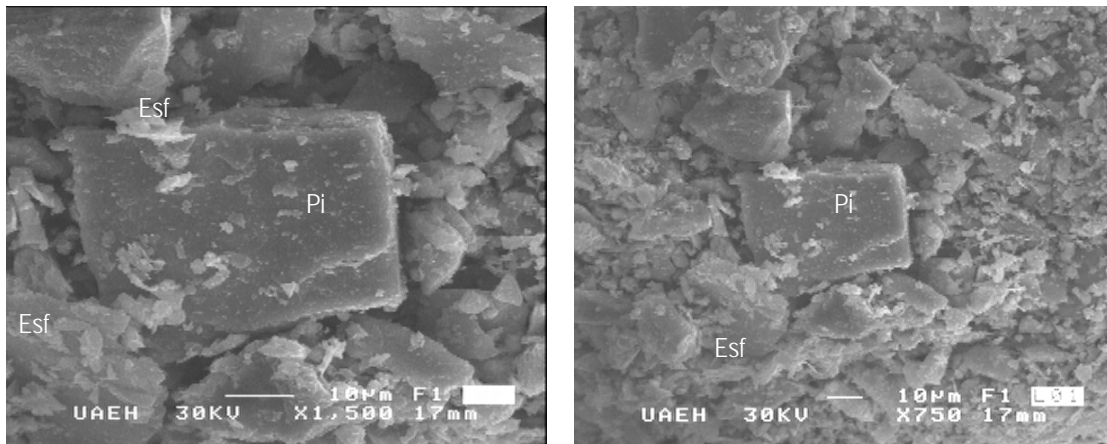
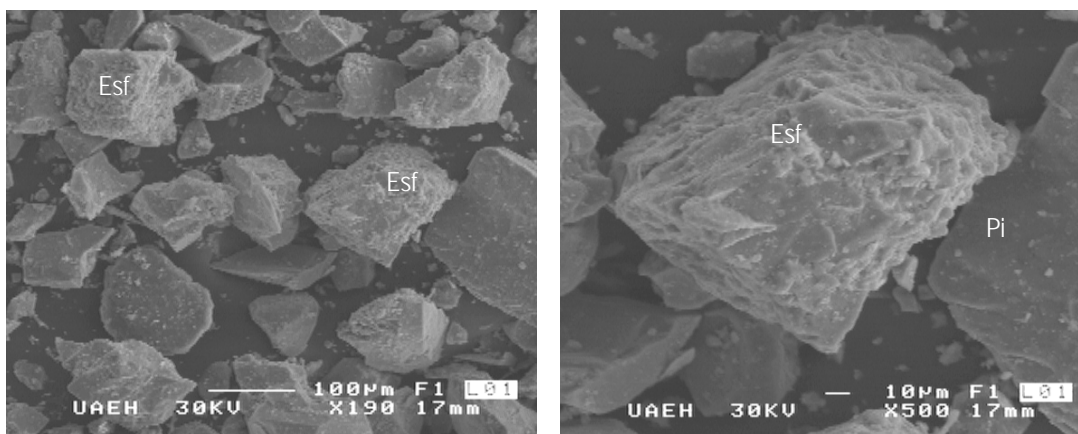


Figura 4.2f Partículas minerales identificadas por microscopía electrónica en la muestra PJJ06 (abril de 2005)
Pi: Pirita, Esf: Esfalerita

La forma cúbica de la pirita puede verse más fácilmente en esta muestra (PJJ06, de abril de 2005). De igual forma que en otras muestras, las partículas de esfalerita se encuentran en tamaños mucho menores a las partículas de pirita (Figura 4.2f).



PJJ02

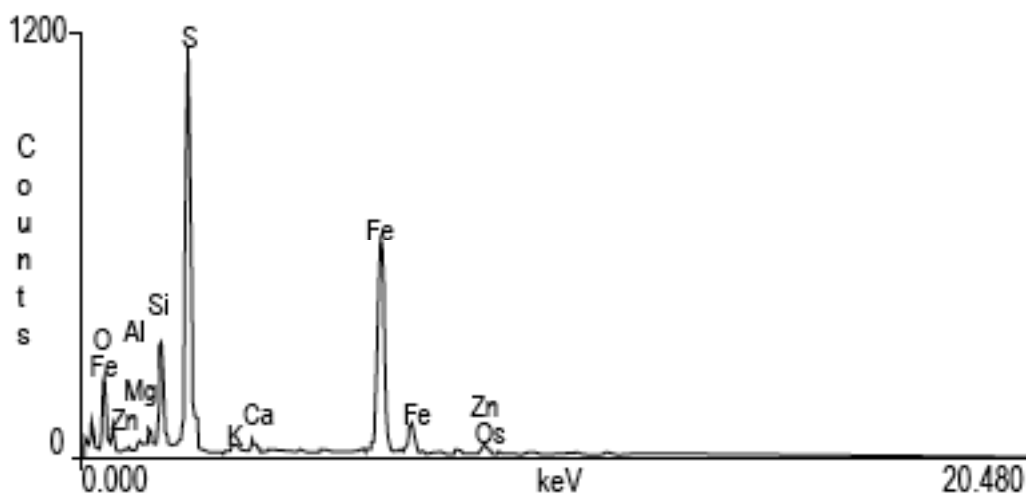


Figura 4.2g Partículas minerales identificadas por microscopía electrónica en la muestra PJJ02 (agosto de 2005) Pi: Pirita, Esf: Esfalerita

Ésta muestra, tomada en agosto de 2005, fue la única donde las partículas minerales de esfalerita fueron casi tan grandes como las de pirita. Los contenidos de elementos presentes durante el microanálisis fueron: S (35.19%), Fe (34.47%), Al (6.02%) y Zn (2.06%) (Figura 4.2g).

Una constante en todas las muestras analizadas es la variedad de iones cuantificados, sin embargo, al observar las partículas al microscopio, sólo unos cuantos minerales pudieron ser identificados.

4.3.4 Mineralogía

Se realizó el muestreo del jal en los primeros 50 cm, en los lugares donde fue posible muestrear, debido a las características semi-líquidas del material recién descargado. La descarga rotativa del jal, que tiene la finalidad de nivelar periódicamente la superficie de la presa, ha permitido la separación granulométrica selectiva del material. Los resultados del análisis de difracción de rayos X indican la siguiente composición mineral en el jal (Tabla 4.4, Figuras 4.3a y b):

Tabla 4.4 Composición mineralógica obtenida por DRX en muestras de jal tomadas en diferentes campañas de muestreo en los puntos señalados (Figura 4.1). Las muestras se tomaron a una profundidad máxima de 50 cm

Clave	PJJ01 ¹	PJJ01 ²	PJJ02 ¹	PJJ02 ³	PJJ03 ¹	PJJ04 ²	PJJ05 ²	MATR
Especie mineral								
								%
FeS ₂ (Pirita)	73	74	67	91	67	75	70	71
ZnS (Esfalerita)	5	5	5	3	5	5	5	5
CuFeS ₂ (Calcopirita)				1			1	
SiO ₂ (Cuarzo)	5	5	8	5	5	5	5	5
SiO ₂ (Cristobalita)			2		2			2
(K, Na)(Al,Mg,Fe)(Si _{3,1} Al _{0,09})O ₁₀ (OH) ₂ (Moscovita)	5	5	5		5	5	5	5
(Mg,Fe) ₆ (Si,Al) ₄ ^o ₁₀ (OH) ₈ (Clinoclora)	5	5	5		5	5	8	5
NaAlSi ₃ O ₈ (Albita)	3	3	3		3	3	3	3
CaSO ₄ * 2H ₂ O *(Yeso)	3	3			8	2		
CASO ₄ * ½H ₂ O (Bassanita)	1		5				3	4

Las casillas en blanco indican que los valores fueron menores al límite de detección del equipo
¹Abril 2004 ²Abril 2005 ³Agosto 2005 ⁴Septiembre 2005 ⁵Enero 2006
 MATR: Material de referencia, NIST 8455 (*Canadian Certified Referente Materials Project, CANMET*)

La superficie del jal muestra una coloración predominantemente café-gris oscuro, característica que podría indicar que no se ha presentado oxidación de los sulfuros. Sin embargo, debe tomarse en cuenta que éste es un sitio activo, en el que actualmente se depositan alrededor de 1200 toneladas al día de jal. Por lo tanto, éste es un material muy reciente y posiblemente la coloración predominante durante los muestreos se debió a que era material recién descargado. Los resultados físico-químicos incluidos en la Tabla 4.2 indican que los valores de pH variaron entre 3.6 y 6.09 (en el jal recién descargado), con altos contenidos de humedad (hasta 26.37%), contenidos de azufre hasta 53.05% y nula presencia de carbonatos.

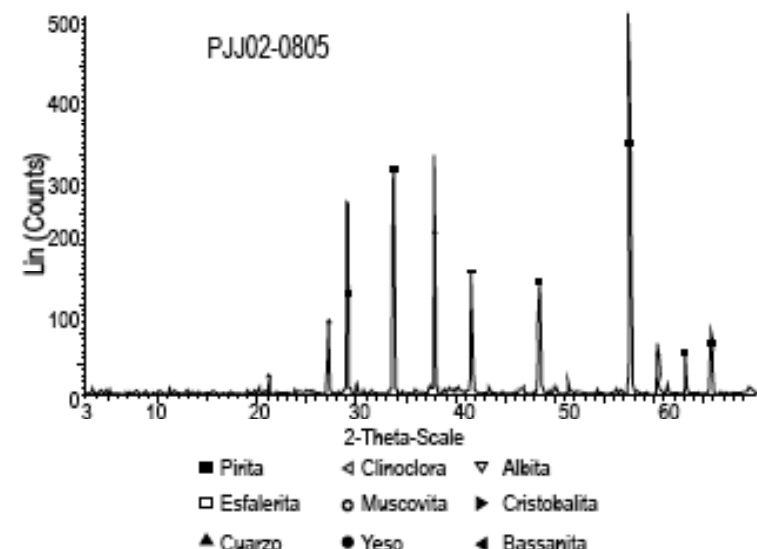
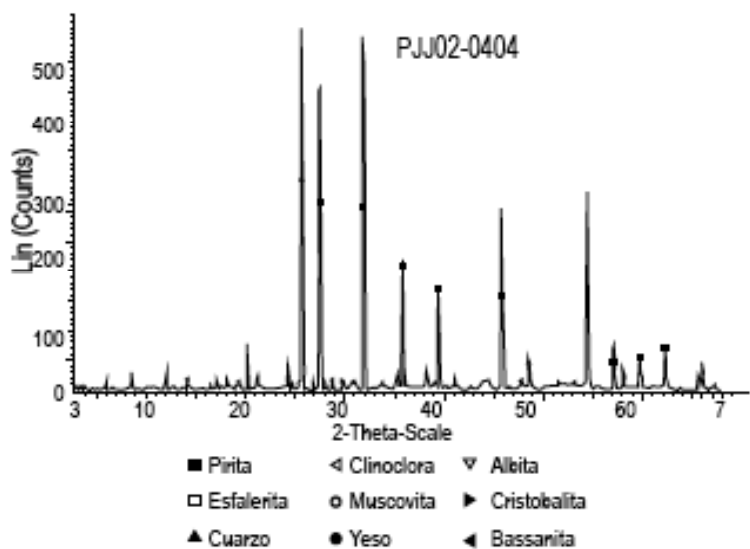
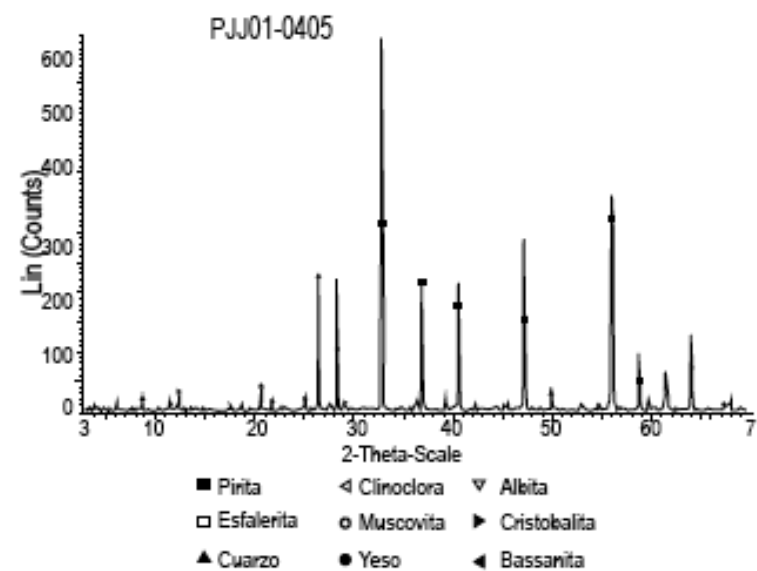
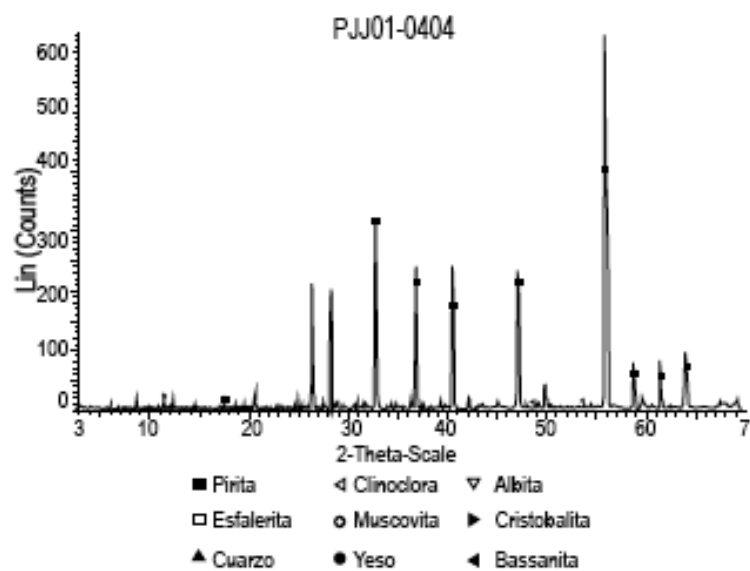


Figura 4.3a Mineralogía por DRX en muestras de jal tomadas en la presa durante distintas fechas. ¹Abril 2004; ²Abril 2005; ³Agosto 2005; ⁴Septiembre 2005; ⁵Enero 2006

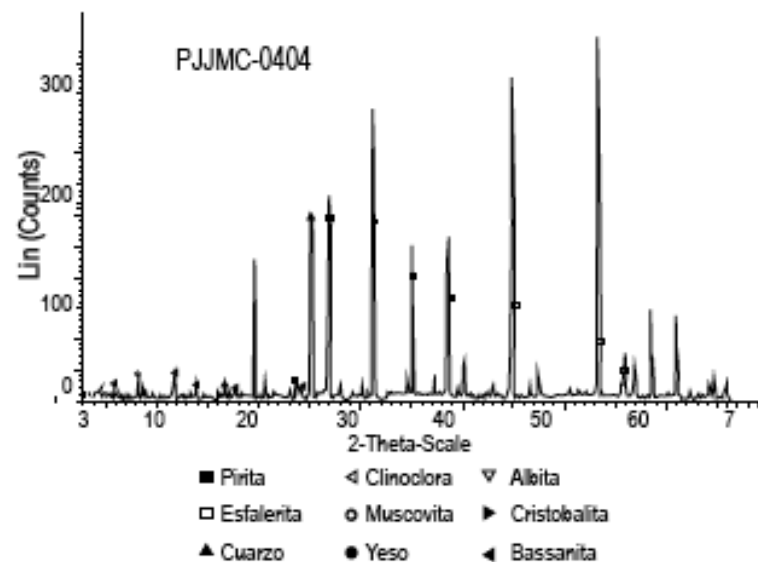
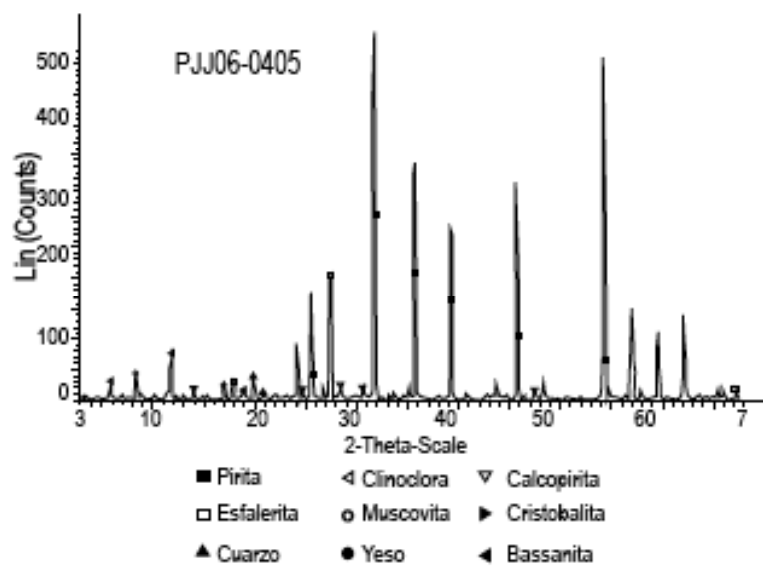
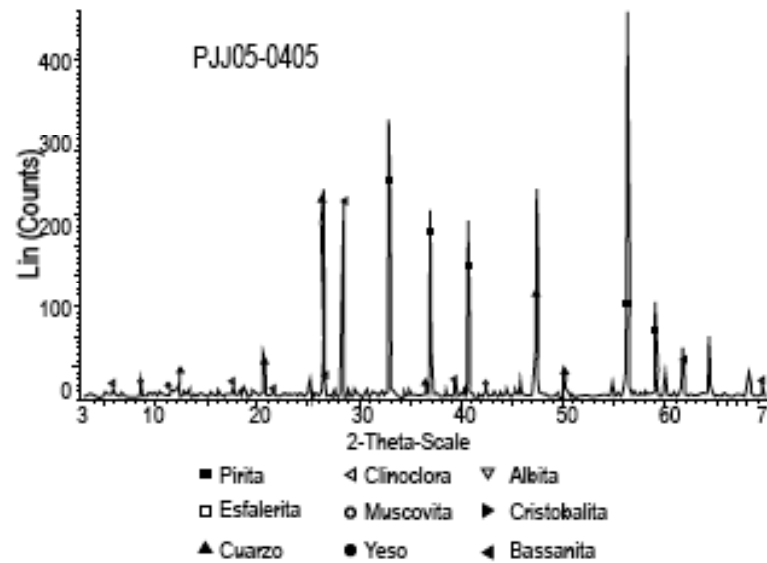
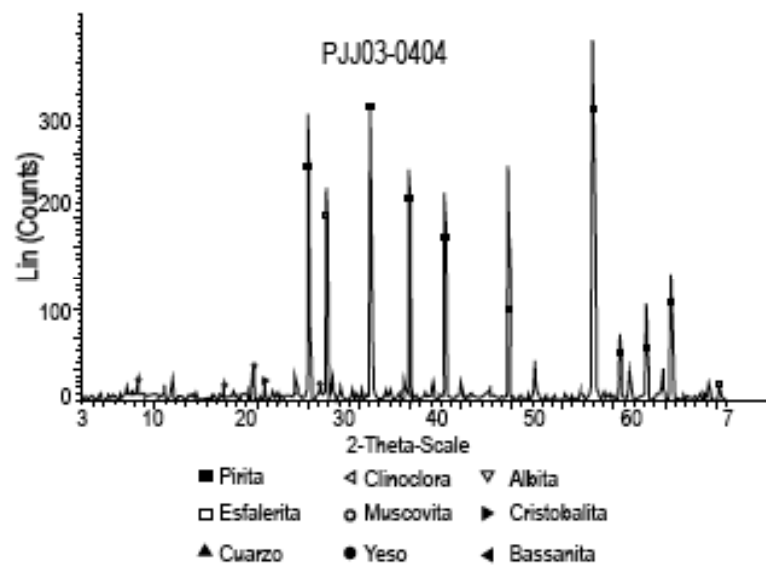


Figura 4.3b Mineralogía por DRX en muestras de jal tomadas en la presa durante distintas fechas. ¹Abril 2004; ²Abril 2005; ³Agosto 2005; ⁴Septiembre 2005; ⁵Enero 2006

El comportamiento temporal del jal fue el siguiente: el pH fue más ácido durante la época de sequía, el contenido de humedad fue menor y el contenido de azufre fue más alto. Una constante durante todas las fechas de muestreo fue la nula presencia de carbonatos. Estas condiciones favorecen el proceso de oxidación del jal, cuyo alto contenido de sulfuros (pirita, principalmente) y la nula presencia de carbonatos, permiten la liberación de elementos que pueden resultar nocivos a la calidad de los escurrimientos superficiales. Respecto a su composición mineralógica, su variación en relación al tiempo indica que hay un aumento en la concentración de los minerales. En época de sequía, minerales como la albita y bassanita estuvieron presentes en contenidos de 3% y 1-5%, respectivamente; sin embargo, en época de lluvias estos minerales no fueron detectados (Tabla 4.4, Figuras 4.3a y b).

Respecto a otros minerales más abundantes, no presentaron variación importante en relación con el tiempo, ya que sus contenidos fueron muy regulares de una fecha a otra. Sólo se detectó un pico en el contenido de pirita (durante época de lluvias) hasta de 91%. Esto puede deberse a que fue parte del jal descargado recientemente al momento del muestreo, que, además, estuvo expuesto a condiciones de intemperismo más extremas respecto a las otras fechas. Los difractogramas muestran la diferencia que hay en el contenido de los distintos minerales, donde el mineral que resalta por su abundancia en todas las muestras fue la pirita (Figuras 4.3a y b).

4.3.5 Liberación de minerales

El resultado de liberación total para las especies minerales de cada una de las muestras colectadas en la mina se indica en la Tabla 4.5 y Figuras 4.4a, 4.4b y 4.5. En la muestra de cabeza (el material original de la mina antes de ser procesado), se observa que los minerales galena y esfalerita alcanzan una liberación superior al 80% hasta tamaños de partícula de 8 micrómetros.

Tabla 4.5 Porcentajes de liberación total de las distintas especies minerales (muestra de 2002), mediante la técnica de cyclosizer

Producto	Liberación total %					% -200 mallas
	Galena	Esfalerita	Calcopirita	Pirita	Ganga no sulfurosa	
Cabeza	66.2	80.1	82.5	89.2	93.5	87.2
Conc. Pb	80.9	74.3	91.6	89.5	72.0	91.1
Conc. Zn	47.7	91.6	75.8	76.3	70.6	98.1
Conc. Cu	87.9	51.8	93.2	84.1	57.2	98.4
Jales	52.4	57.5	67.4	89.0	96.1	84.7

En el caso de la galena, esta baja liberación se debe al elevado grado de asociación que presenta con partículas de esfalerita, principalmente. Las partículas libres de calcopirita representan más del 35% a tamaños menores de 70 micrómetros. En el caso de la pirita y la ganga no sulfurosa, el grado de liberación es mayor al 70 y 95%, respectivamente, a cualquier tamaño de partícula. En la muestra de jal puede observarse que la ganga no sulfurosa muestra la mayor liberación (más del 90%) a cualquier tamaño de partícula, seguido en porcentaje por la pirita en un 95%, aproximadamente. El resto de los minerales (galena, esfalerita y calcopirita) muestran una tendencia a disminuir a partir del tamaño de partícula de 8 micrómetros en su porcentaje de liberación y hasta 80 micrómetros (8, 30 y 35%, respectivamente) (Figuras 4.4a y b).

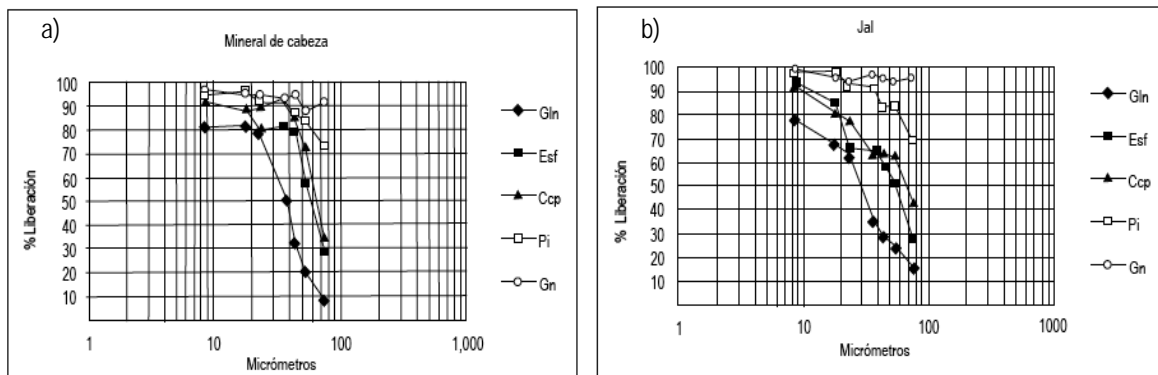


Figura 4.4 Liberación total de minerales respecto al tamaño de partícula; a) Mineral de cabeza, b) Mineral de desecho (jal). Gln (galena), Esf (esfalerita), Ccp (calcopirita), Pi (pirita), Gn (ganga no sulfurosa)

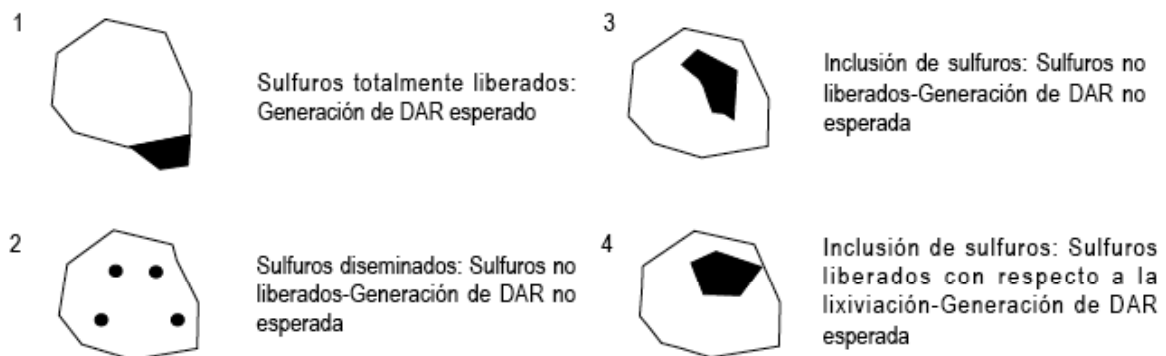


Figura 4.5 Mecanismos de liberación de minerales respecto a la forma de la partícula. DAR: Drenaje ácido de roca

De lo anterior, puede mencionarse que de los minerales liberados, la pirita predomina a cualquier tamaño de partícula; por lo tanto, es posible detectar este mineral a distintas profundidades. Además, y aunque la concentración de Fe (el elemento que pudiera liberarse de este mineral bajo condiciones de oxidación) no es tan alta en el agua que inunda la presa, no puede descartarse que sus lixiviados ácidos entren en contacto con el agua superficial aledaña a la presa.

Estas observaciones parecen indicar que la conductividad hidráulica del jal (alrededor de 1×10^{-5} cm/s) favorecen la difusión de agua y oxígeno en la zona no saturada, presentando las condiciones ideales para la formación de DAM (por lo tanto, puede ser otro de los factores que dan origen a los mecanismos de liberación o lixiviación de elementos que causan acidez). Cuando se oxidan minerales tales como la pirita, la cantidad de granos de mineral expuestos al intemperismo químico (es decir, que están expuestos y liberan elementos y compuestos químicos) son un factor que influye en el grado de generación de DAM. Conforme el tamaño de partícula del jal es más fino, la superficie de las partículas de los minerales será mayor y, por lo tanto, su exposición al intemperismo y su lixiviación serán mayores. En los perfiles granulométricos pueden observarse los distintos horizontes de partículas muy finas y sus profundidades, las cuales varían hasta los 13 m en algunas zonas de la presa. De acuerdo con lo observado en el perfil granulométrico A, clave SM-1 (profundidad de 0 a 34.20 m) (Figuras 4.6a y 4.7):

- Hay intercalaciones de material limo-arenoso (0 a 4 m), seguidas por un horizonte limo-arenoso más fino. Hacia la parte más profunda, el material de granulometría más gruesa (arena finilimosa) se deposita entre los 19 y los 29 m, con intercalación de material menos grueso (limo-arenoso).
- En la parte superficial, solamente en los primeros 8 m del perfil se encontró el mineral pirita (en gran cantidad).
- El nivel de agua subterránea en la presa de jales se localiza a los 9 m respecto a la superficie. Por lo tanto, el mineral pirita se localiza en el horizonte de la zona saturada. Sin embargo, justo en esta zona de la presa es donde se encuentra inundada, por lo que el jal puede estar expuesto a la entrada de oxígeno durante el periodo de estiaje, ya que es el periodo en que el nivel de agua en su superficie está más somero.
- El contenido de agua varía entre 8 y 30% en esta zona donde se tomó el perfil. En la zona saturada el espesor donde se encontró la pirita es el que presenta menor contenido de agua (8%).

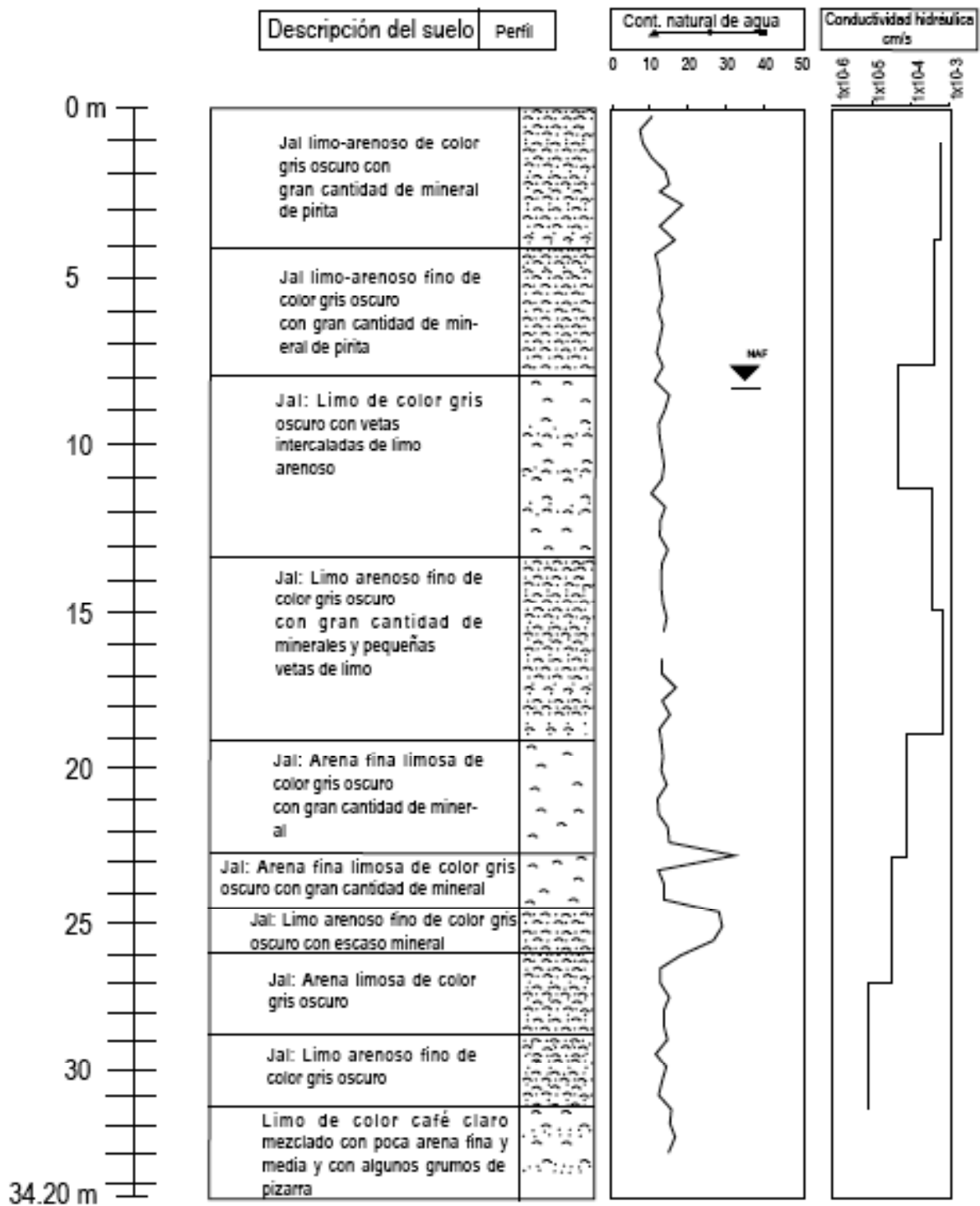


Figura 4.6a Perfil granulométrico SM-1, tomado de la parte NE de la presa de jales, cerca de la zona inundada (ver localización en Figura 4.7)

- La conductividad hidráulica en el jal depositado en la presa es muy variable (desde 1×10^{-03} hasta 1×10^{-06} cm/s). Igualmente, es el horizonte superficial el que presenta la mayor permeabilidad, factor que puede favorecer la difusión de oxígeno y/o agua, dando como resultado la posible oxidación química del jal.

Respecto a lo que se observa en el perfil granulométrico SM-2 (profundidad de 0 a 34.90 m) se tiene lo siguiente (Figuras 4.6b y 4.7):

- En este perfil el tamaño de partícula varía desde arena fina-limosa con contenido de mineral pirita (los primeros 10 m de profundidad). De los 10 a los 11 m, la granulometría es más fina (arcilla-limosa) y también presenta contenido de minerales.
- Los siguientes horizontes tienden a mostrar granulometría más gruesa (desde arena-gruesa hasta fragmentos de basalto y grumos) desde los 12 hasta los 22 m.
- La conductividad hidráulica en este perfil es muy baja en los primeros 5 m (alrededor de 1×10^{-05} cm/s), así como su contenido de agua (alrededor del 10%).
- El nivel del agua subterránea (nivel freático) en esta zona de la presa es mucho más profundo que en el perfil anterior, alcanzando los 31 m. Por lo tanto, hay mayor superficie y espesor para favorecer las condiciones de oxidación química de la pirita, ya que la zona no saturada es muy profunda y no necesariamente se localiza en la zona que inunda a la presa.
- En este perfil, el tamaño de partícula varía desde arena fina-limosa con contenido de pirita (los primeros 10 m de profundidad). De los 10 a los 11 m, la granulometría es más fina (arcilla-limosa) y también presenta contenido de minerales.
- Los siguientes horizontes tienden a mostrar granulometría más gruesa (desde arena-gruesa hasta fragmentos de basalto y grumos) desde los 12 hasta los 22 m.

Un análisis más detallado del comportamiento del jal a distintas profundidades, incluiría una red de perfiles granulométricos ubicados estratégicamente en distintas partes de la presa de jales; la información que de esta forma se obtendría, sería más heterogénea y permitiría corroborar o corregir las interpretaciones realizadas en esta investigación.

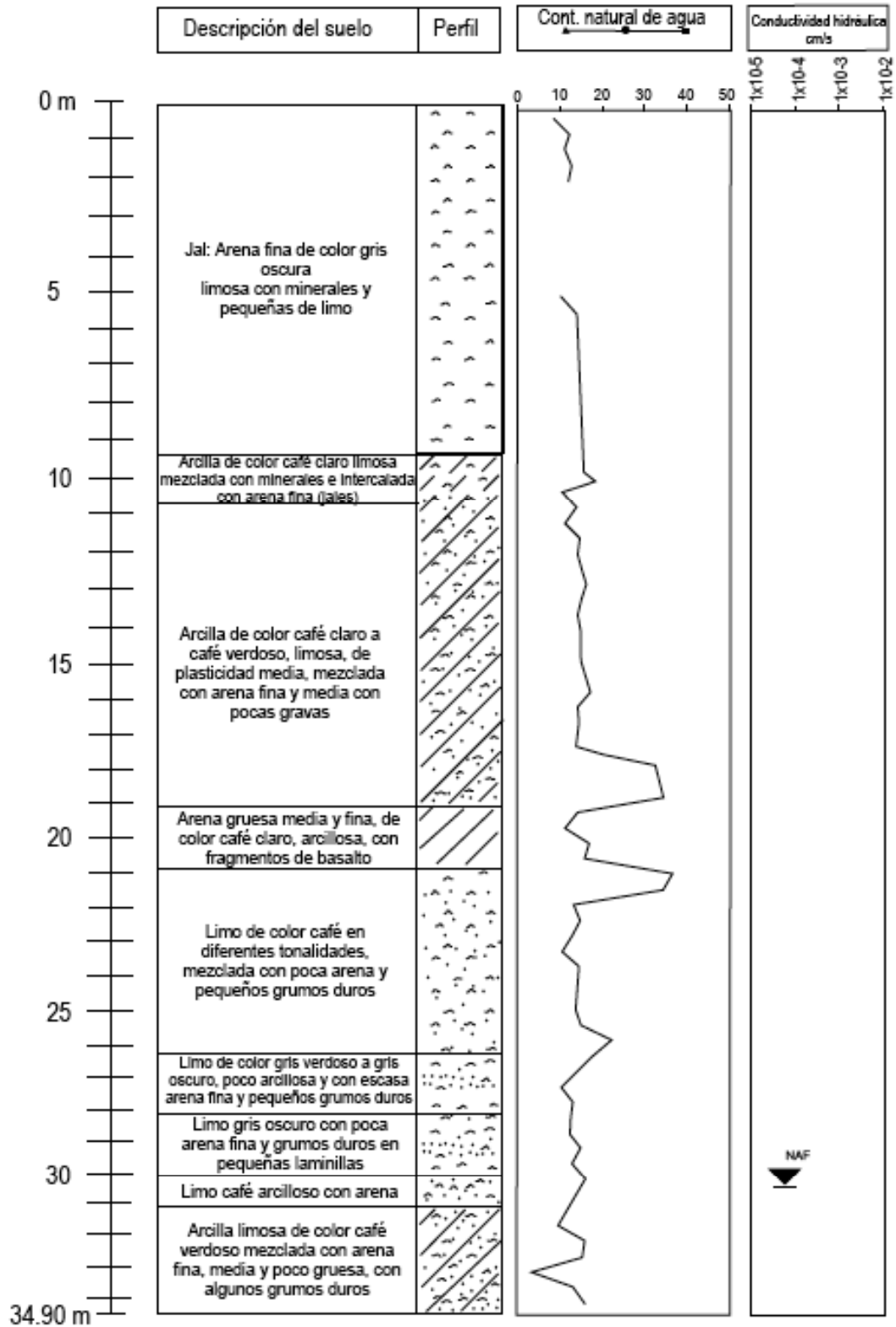


Figura 4.6b Perfil granulométrico SM-2, tomado de la parte SO de la presa de jales, en el extremo opuesto a la zona inundada (ver localización en Figura 4.7)

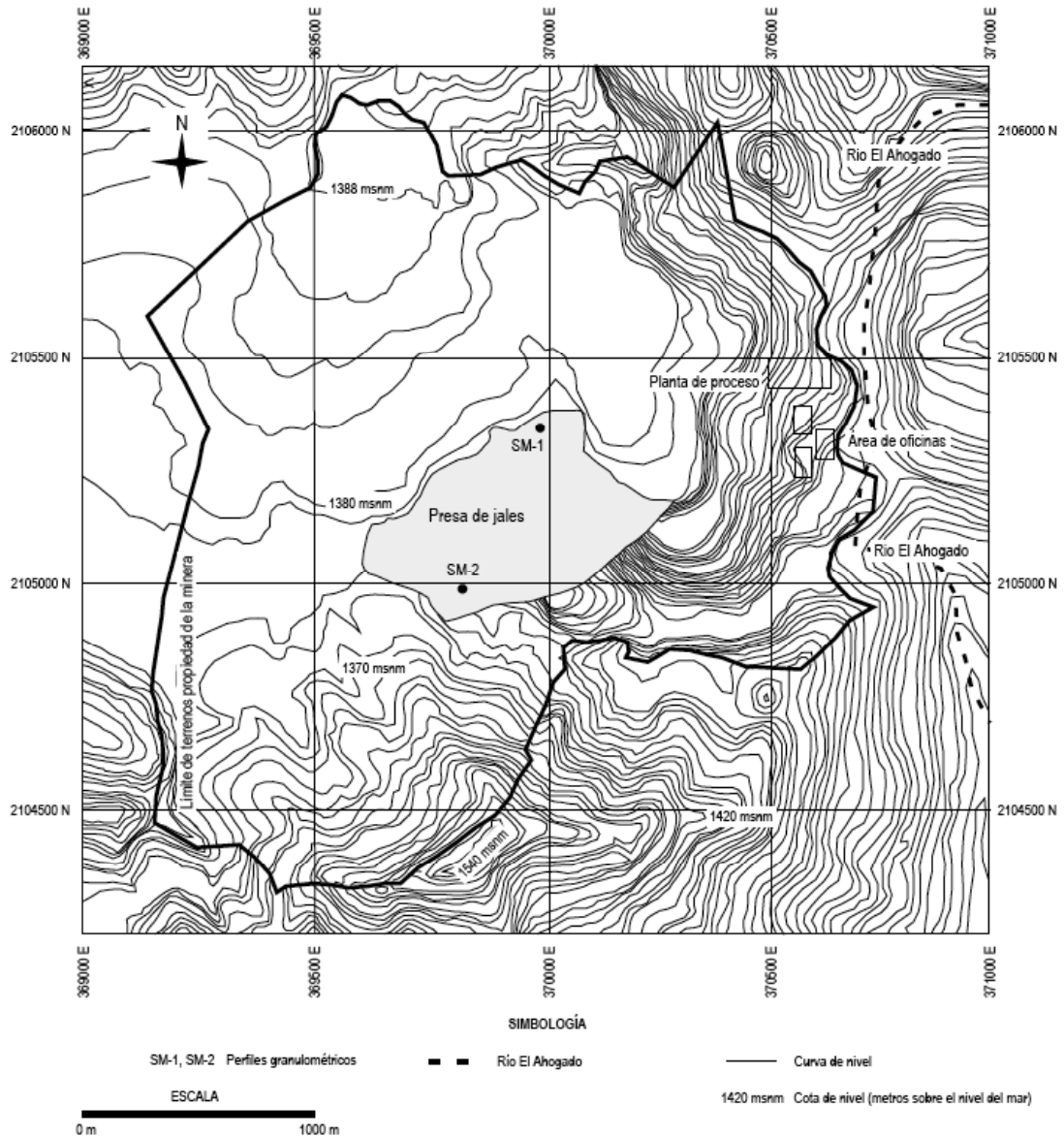


Figura 4.7 Localización de los puntos donde se tomaron los perfiles granulométricos SM-1 y SM-2 durante el 2002

4.3.6 Prueba estática modificada de balance ácido-base

En la Tabla 4.6 se presentan los resultados de la prueba estática modificada de balance ácido-base (PM-ABA) realizada a la muestra utilizada en las celdas de humedad, que fue seleccionada por ser una muestra de jal de descarga en la presa y por tener el mayor contenido de pirita de las muestras colectadas (hasta 91%, Tabla 4.4).

Tabla 4.6 Resultados de la prueba estática modificada de balance ácido-base realizada a la muestra utilizada en las celdas de humedad (Según la NOM-141-SEMARNAT-2003, 2004)

Muestra	Azufre total (%)	Azufre como sulfatos (%)	Potencial de neutralización, PN (kg CaCO ₃ /t jal)	Potencial de Acidez, PA (kg CaCO ₃ /t jal)	Potencial neto de neutralización, PNN (kg CaCO ₃ /t jal)
PJJ02 ³	53.05	0.62	5.35	1638.44	0.0033
Muestra compuesta (PJJ05 ² , PJJ02 ³ , PJJ01 ⁵)	46.7	0.97	21.67	1429.06	0.0152
PJJ04 ²	52.49	1.15	42.09	1604.38	0.0262
	¹ Abril 2004	² Abril 2005	³ Agosto 2005	⁴ Septiembre 2005	⁵ Enero 2006

La localización de las muestras puede verse en Figura 4.1

Dados los resultados de los análisis fisicoquímicos realizados a las muestras de jal, en todos los casos el PNN (Potencial neto de neutralización) resultó mucho menor a 1.2, límite señalado por la norma NOM-141-SEMARNAT-2003 (2004) para designarlos como jal potencialmente generador de drenaje ácido. De hecho, es prácticamente igual a cero, lo que hace aún más crítica la oxidación de la pirita, al no contar con material que ayude a neutralizar el DAM. La liberación de iones tales como el Fe, Zn, Cu, Cd y SO₄²⁻ puede verse favorecida bajo las condiciones que presenta el jal en estudio (otro factor indicador son los valores de pH ácidos). La alta capacidad de generación de drenaje ácido, así como la nula presencia de material neutralizante, hacen más difícil la remediación del sitio.

Estos resultados son un factor más que responde a la interrogante de si el jal puede estar afectando a los escurrimientos superficiales aledaños a la presa. El alto fracturamiento que presentan las rocas que rodean a la presa (no estudiados en esta investigación), así como los caminos superficiales de flujo (observando la topografía del lugar) permiten considerar que la influencia de los lixiviados ácidos que ahí se producen, afectan la calidad de los escurrimientos localizados "aguas abajo" del sitio (Figura 4.1). No puede descartarse la posibilidad de que también exista un intemperismo natural de las rocas a través de las cuales se transportan estos escurrimientos, ya que en la zona la litología principal es comprendida por sulfuros masivos (mismos que están muy propensos al intemperismo natural). Otra opción es la acción del transporte eólico del material seco de la presa, aunque esto deberá corroborarse realizando una investigación subsecuente sobre los principales patrones de viento en la zona, así como análisis geoquímicos distribuidos por diferentes sitios.

4.3.7 Pruebas cinéticas en celdas de humedad

Las celdas de humedad estuvieron en operación durante 20 semanas, con ciclos de lixiviados de 15 días en el caso de las celdas 1 a 9 y sus duplicados, y ciclos de 7 días para la celda 10 y su duplicado, tal como se indicó en la metodología (Figuras 4.8 y 4.9, Tabla 4.7). Los parámetros de seguimiento pH, conductividad eléctrica y potencial redox, así como el cálculo de los moles de iones hidronio, suponiendo que se trata únicamente de ácido sulfúrico (que es un ácido fuerte), la concentración total de hierro, zinc, plomo y cobre, con base en el volumen de lixiviado recolectado, se encuentran registrados en el anexo 2.

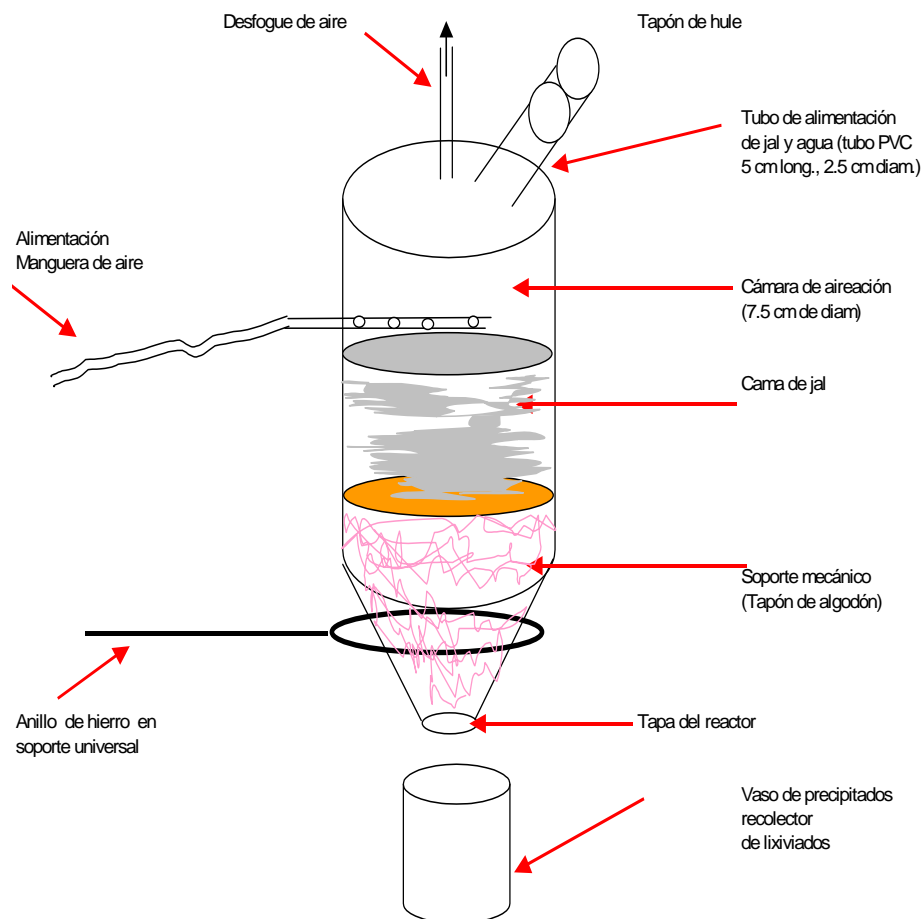


Figura 4.8 Esquema de una celda de humedad (González-Sandoval, 2006)

Tabla 4.7 Condiciones de operación de las celdas de humedad (González-Sandoval, 2006)

Celdas	Flujo de aire (L/min)	Periodos secos (días)	Periodos húmedos (días)	Volumen de agua (mL/d)
Celda 1	0.6	13	1	50
Celda 2	0.6	10	4	50
Celda 3	0.6	7	7	50
Celda 4	0.6	13	1	30
Celda 5	0.6	10	4	30
Celda 6	0.6	7	7	30
Celda 7	0.6	13	1	10
Celda 8	0.6	10	4	10
Celda 9	0.6	7	7	10
Celda 10*	0.6	4	3	Aire humidificado

*No se adiciona agua sino que sólo se humidifica el aire antes de introducirse a la celda



Figura 4.9 Modelo de celdas de humedad adaptado para las muestras tomadas en la zona de estudio (González-Sandoval, 2006)

A partir de la semana 14, deja de presentarse diferencia significativa entre los valores de pH y los periodos de riego; los valores de pH comienzan a converger en la mayoría de las celdas excepto en las celdas 3, 6 y 10, alcanzándose el pH mínimo para las celdas 7, 4, 5, 9, 8 y 1 en la semana 16. Por otra parte, en la celda 6 es donde se mantienen los valores de pH más estables, seguido de la celda tres. En contraste, la celda 10, que se mantuvo en operación únicamente con aire humidificado, presenta las fluctuaciones más importantes, con descensos y ascensos alternados en los valores de pH. Estos resultados se muestran en la Figura 4.10a.

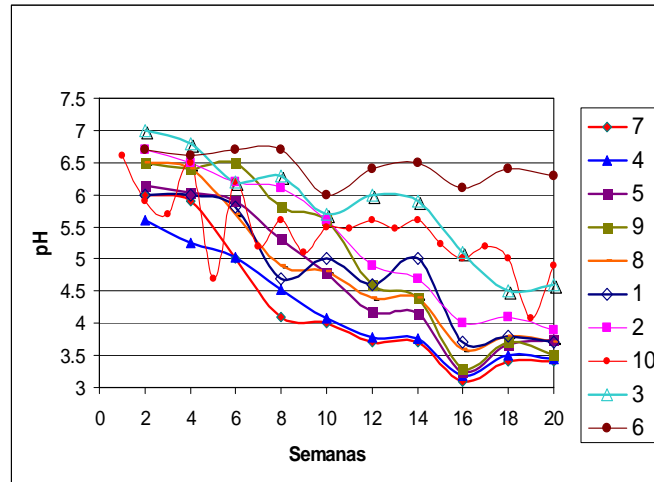


Figura 4.10a Valores de pH vs tiempo en las celdas de humedad (1 al 10, claves de las celdas)

En cuanto a la conductividad eléctrica, se encontró una diferencia significativa cercana al 1%, con respecto al volumen de agua adicionado a las celdas, así como con respecto a los periodos de riego. Sin embargo, no se presenta una relación clara entre el pH y la conductividad. Esto puede deberse al exceso de sulfato de calcio y otras sales que se depositan en la superficie del jal, las cuales van solubilizándose a lo largo de las semanas (Figura 4.10b).

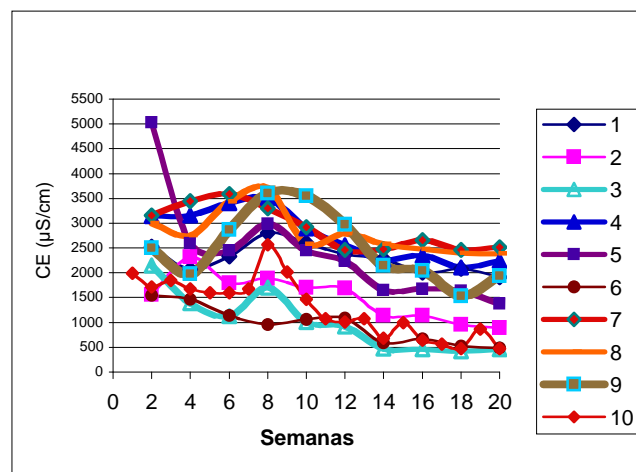


Figura 4.10b Conductividad eléctrica vs tiempo en las celdas de humedad (1 al 10, claves de las celdas)

Posiblemente por esta misma razón es que no se encontró una relación entre el valor de pH y la conductividad eléctrica. Se realizaron gráficas en las que se representan los valores de pH y conductividad eléctrica vs. el tiempo para cada celda (Figuras 4.11a-j), a fin de observar en detalle su evolución, así como las concentraciones de hierro y zinc vs. el tiempo durante la experimentación. Los resultados se concentran en el anexo 2. En lo que se refiere a la concentración total de metales, con base en los límites máximos permisibles (LMP) para los constituyentes tóxicos de la NOM-052-SEMARNAT-2005 (2005), en las semanas en las que descendió más el valor de pH, se excede el límite de 1 mg/L señalado para el cadmio, llegando a concentraciones entre 4 y 5 mg/L.

También se presentan concentraciones de calcio del orden de cientos de mg/L, lo que se explica principalmente por la adición de cal para el control de pH durante el proceso de flotación. Finalmente, otros elementos en gran abundancia fueron en primer lugar el magnesio que, de acuerdo con la mineralogía del jal, puede ser producto de la disolución de la clinoclora o la biotita, o, incluso, de las trazas de dolomita que fueron detectadas en uno de los análisis de difracción de rayos X (González-Sandoval, 2006).

González-Sandoval (2006) menciona que el mineral más abundante en el jal sometido a condiciones de intemperismo químico experimental resultó ser la pirita, mientras que la presencia de carbonatos resultó prácticamente nula, por lo que en la prueba estática modificada del balance ácido-base (Tabla 4.6) se comprobó que el jal de esta mina es potencialmente generador de acidez y tiene nula capacidad para neutralizarlo. En cuanto al desarrollo de los ensayos en celdas de humedad propuestos, se utiliza como referente la información obtenida por González-Sandoval (2006) a escala de laboratorio, que sirve como comparativo con la información obtenida en la presente investigación; sin embargo, para tener otro punto de comparación respecto al grado de intemperismo que sufre el jal en condiciones más cercanas a la realidad, será necesario observar el comportamiento de este residuo minero en las condiciones reales de lluvia y sequía (utilizando agua de lluvia colectada directamente en la presa en vez del agua desionizada que sugieren las metodologías aceptadas), que permitan tener un conocimiento más amplio de su comportamiento en tiempo real y determinar las diferencias que existen entre el análisis a escala de laboratorio y a escala real.

En los ensayos de celdas de humedad se identificaron dos etapas: a) en la primera de ellas (semanas de la 2 a la 12), se presentó una relación directamente proporcional entre los parámetros de pH y del periodo de riego; ya que a un menor periodo de riego, correspondieron valores menores

de pH, b) en la segunda etapa, (semanas 14 a la 20), ya no se presentó una correlación directamente proporcional entre las variables del periodo de riego y de pH, con respecto al tiempo.

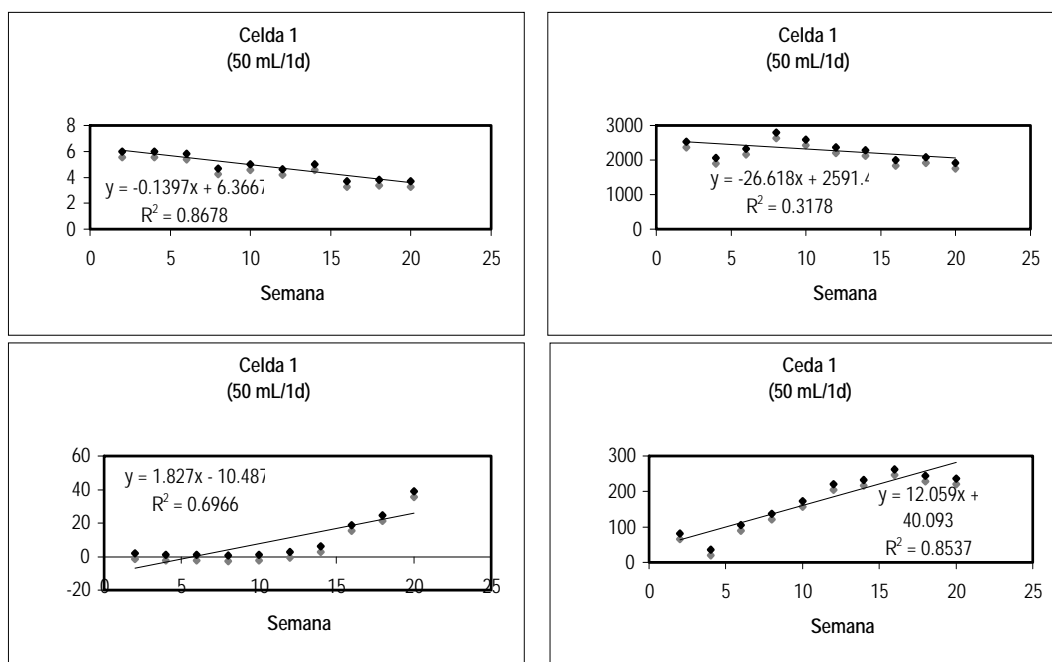


Figura 4.11a Parámetros de seguimiento de la celda 1 (50 mL de riego, 1 día)

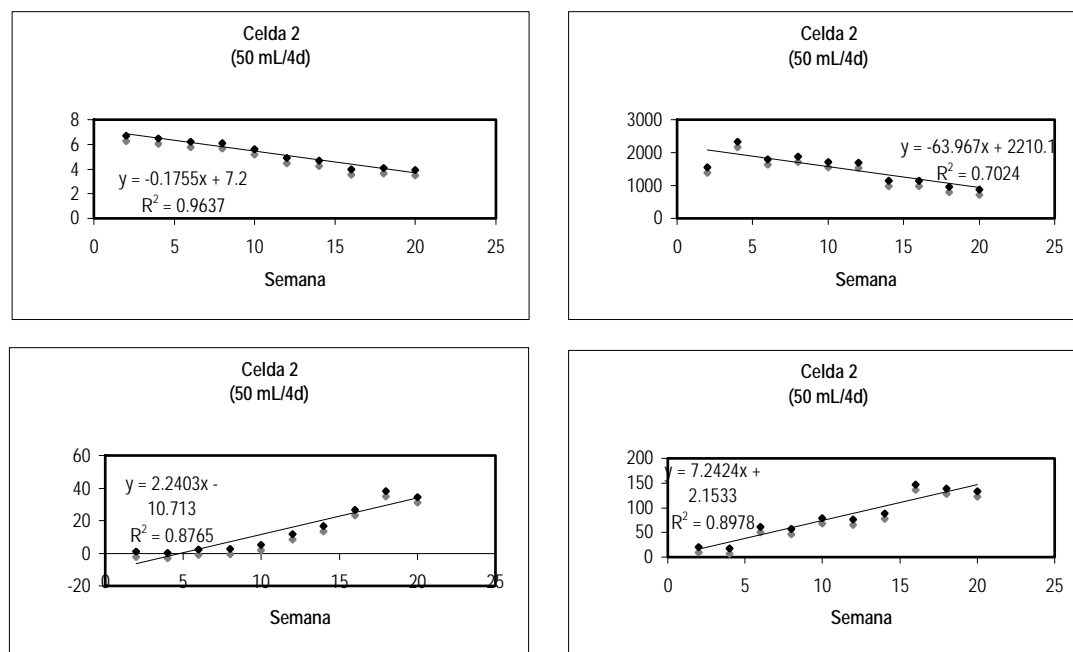


Figura 4.11b Parámetros de seguimiento de la celda 2 (50 mL de riego, 4 días)

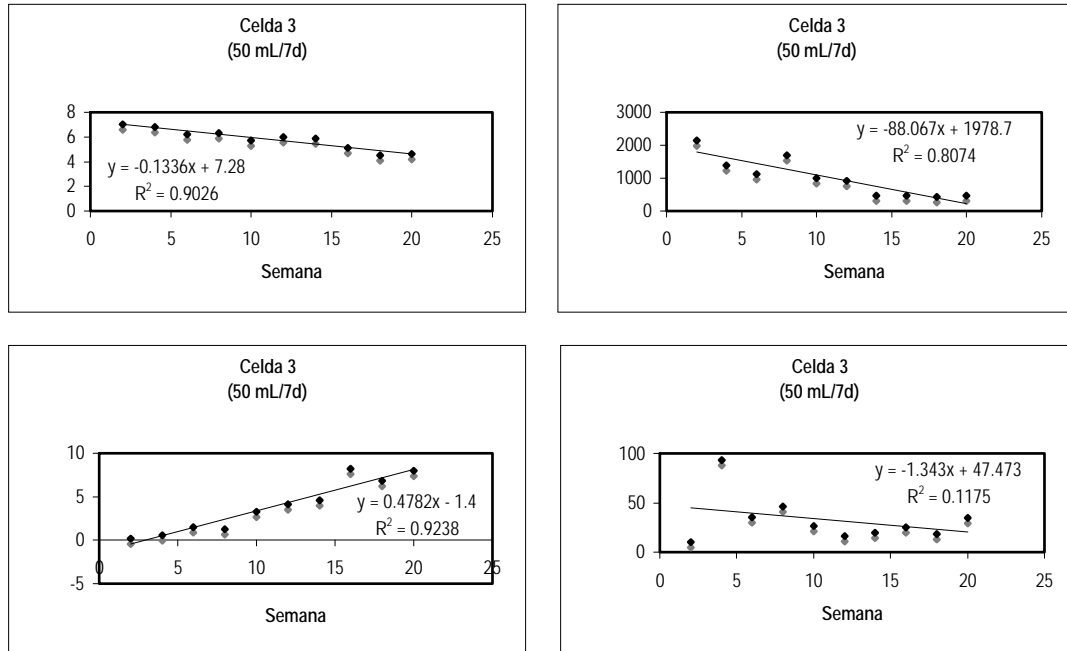


Figura 4.11c Parámetros de seguimiento de la celda 3 (50 mL de riego, 7 días)

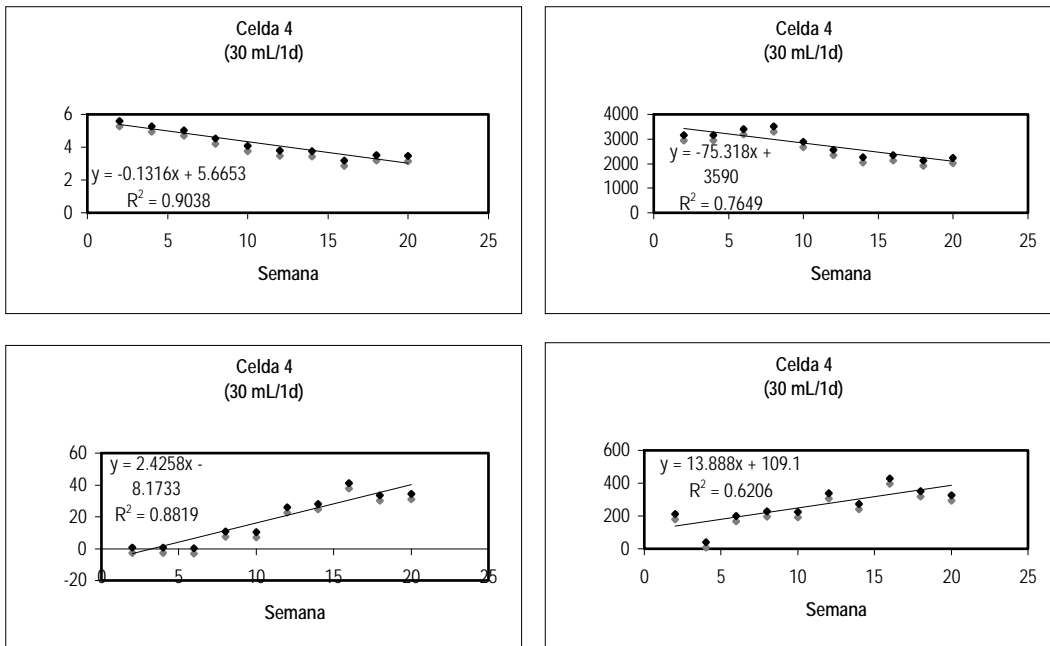


Figura 4.11d Parámetros de seguimiento de la celda 4 (30 mL de riego, 1 día)

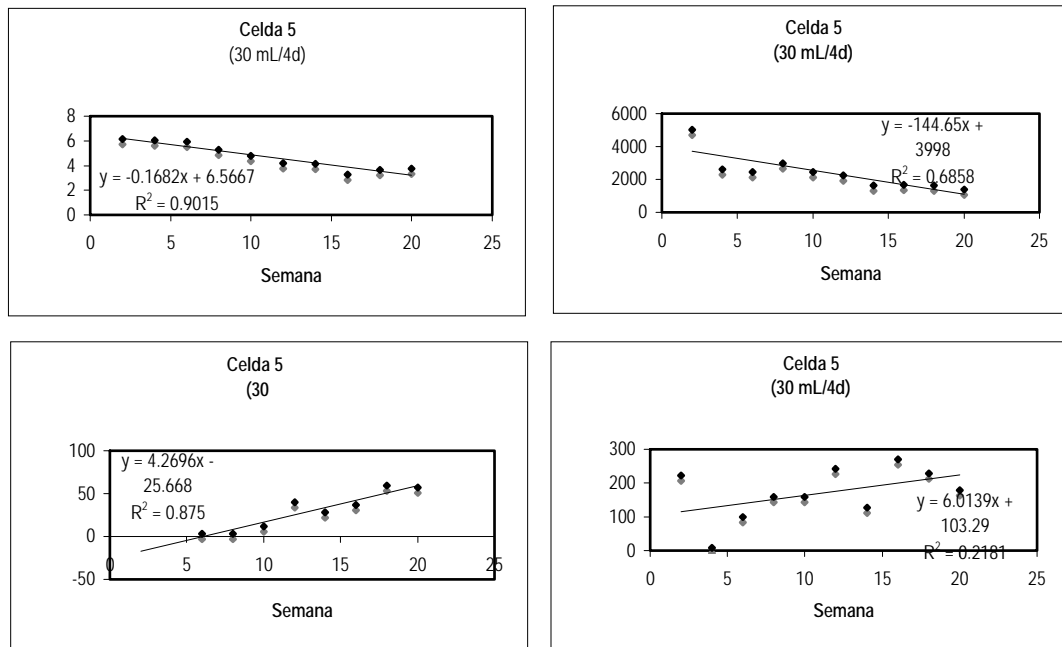


Figura 4.11e Parámetros de seguimiento de la celda 5 (30 mL de riego, 4 días)

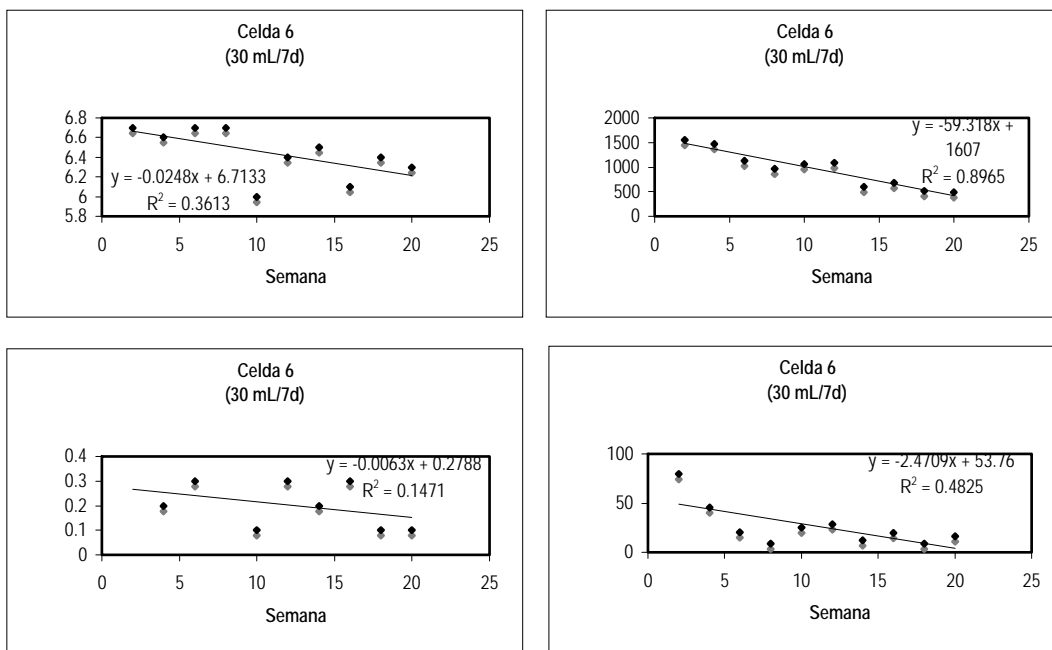


Figura 4.11f Parámetros de seguimiento de la celda 6 (30 mL de riego, 7 días)

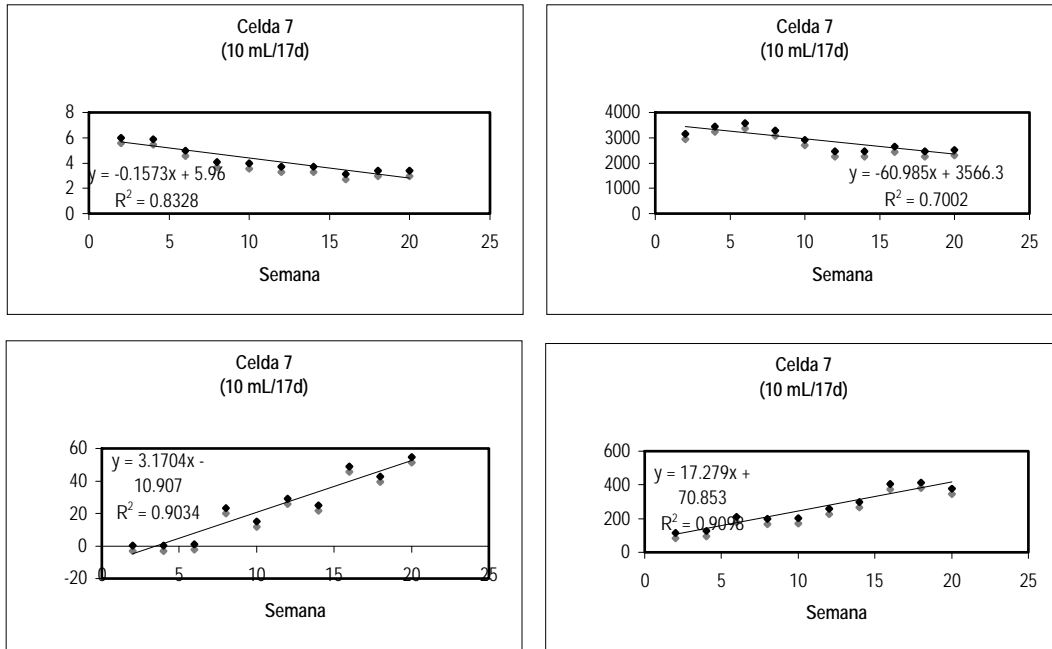


Figura 4.11g Parámetros de seguimiento de la celda 7 (10 mL de riego, 7 días)

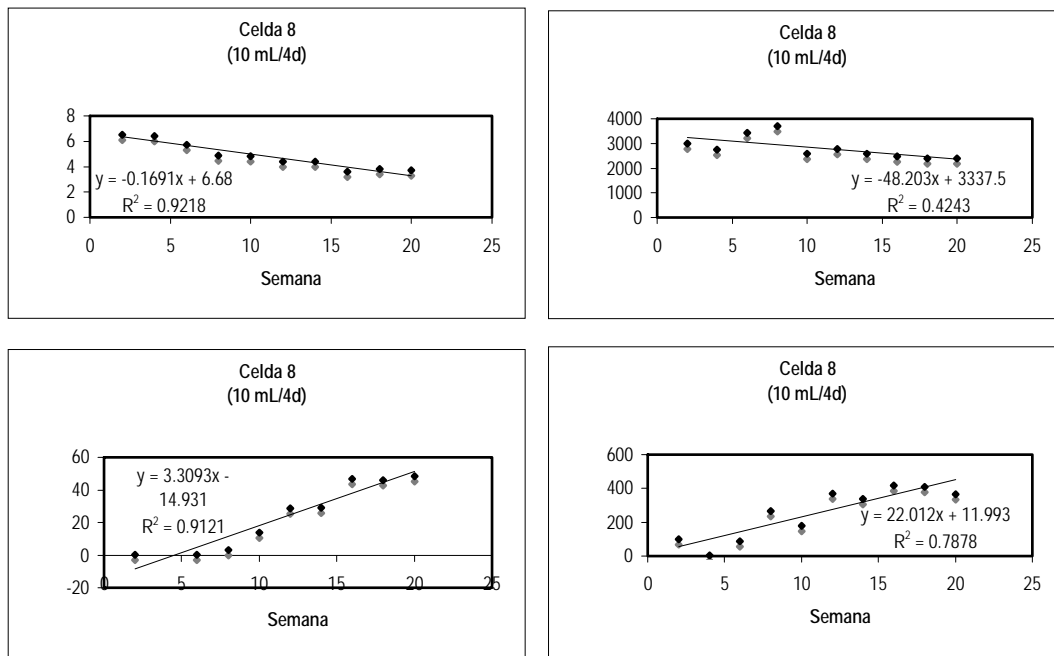


Figura 4.11h Parámetros de seguimiento de la celda 8 (10 mL de riego, 4 días)

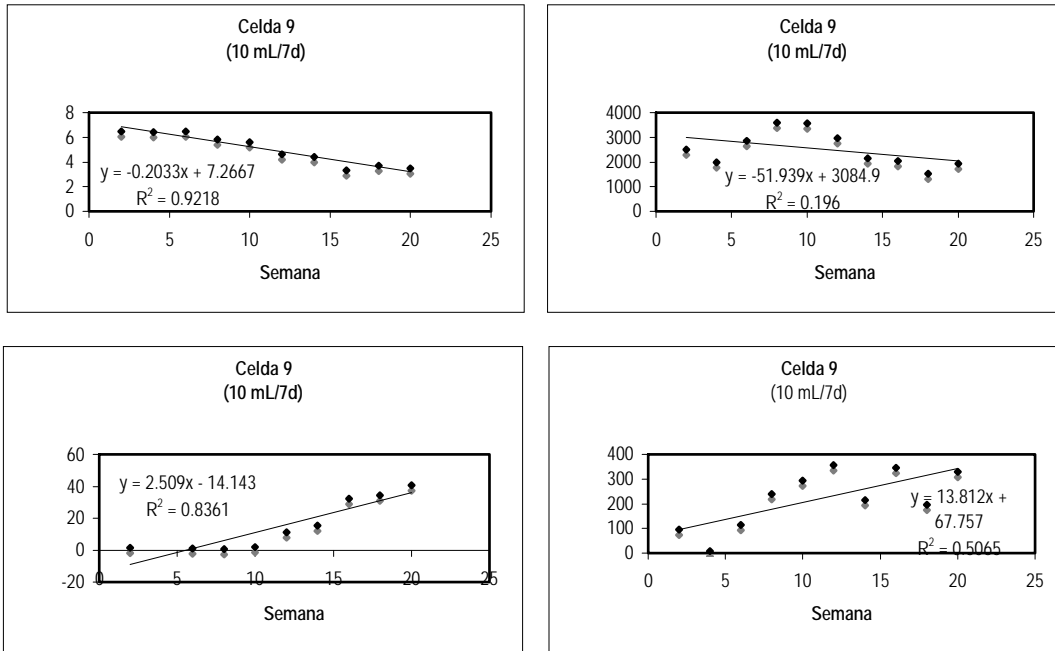


Figura 4.11i Parámetros de seguimiento de la celda 9 (10 mL de riego, 7 días)

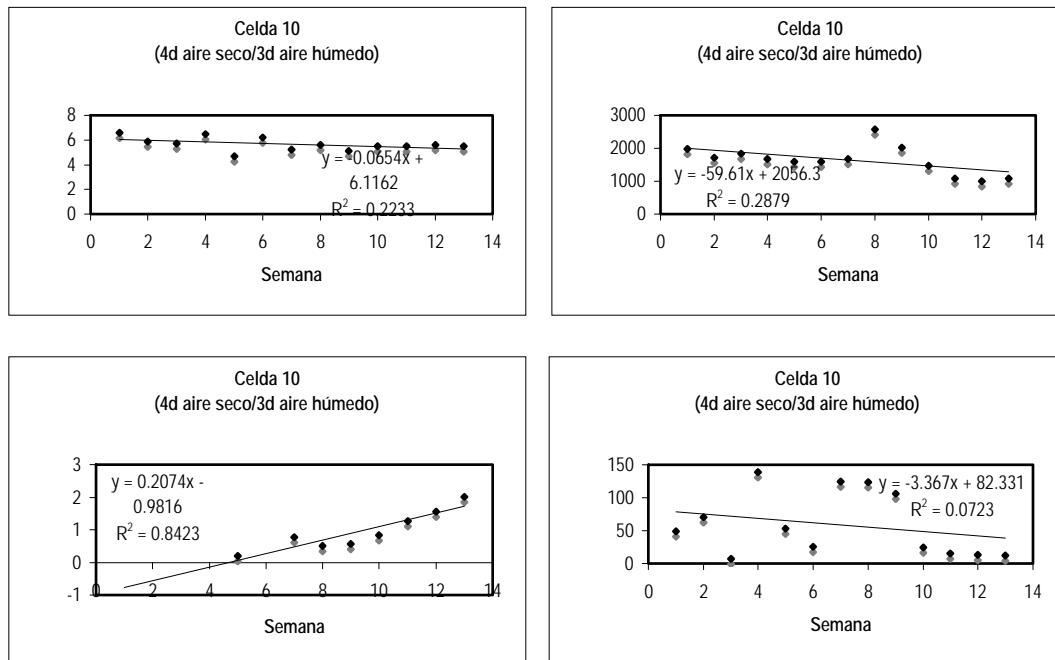


Figura 4.11j Parámetros de seguimiento de la celda 10 (4 días aire seco, 3 días aire húmedo)

En la mayoría de las celdas, las curvas de pH vs tiempo comenzaron a ser similares entre sí en cuanto a estos parámetros, alcanzándose un valor mínimo de pH en la semana 16 (pH=3.0). En relación con los cambios en la mineralogía del jal, como consecuencia de la intemperización inducida en las celdas, los análisis de difracción de rayos X de las celdas donde se presentaron los valores de pH más bajos, así como los que presentaron variaciones menores, permitieron apreciar algunos cambios importantes en la composición mineralógica del jal. Las muestras fueron analizadas de manera cualitativa en el laboratorio de difracción de rayos X de la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI) de la Facultad de Química de la UNAM, por lo que, para hacer comparativo el estudio, también se analizó la muestra original, sin tratamiento previo.

En cuanto a las muestras de las celdas de humedad, destaca la presencia de minerales secundarios de hierro: oxihidróxido de hierro (celdas 7 y 10), jarosita (celda 4) y argento y plumbojarosita en la celda 7, donde se obtuvo el pH más bajo de todos los tratamientos. Cabe señalar que la formación de estas especies de oxihidróxidos de hierro y sulfatos favorece la retención de cationes, lo que limita su movilidad o solubilización (Swedlung *et al.*, 2003). Otro hallazgo es la presencia de cloruro de zinc, aún cuando no se aprecian minerales de cloruros en la muestra original; sin duda se debe a la oxidación de la esfalerita, que además también es el catión más abundante tanto en los lixiviados como en el agua de la presa (capítulo 5). Se hizo un análisis estadístico (StatGraphics, 2005) para observar las posibles diferencias significativas a través del experimento de las celdas de humedad, tomando en cuenta la reproducibilidad de los experimentos. El análisis estadístico mostró que no existe una variación significativa a lo largo de las 20 semanas que duró el experimento en las celdas de humedad, ya que los intervalos de confianza mostraron grados menores al 5%.

Se consideraron como variables de respuesta 1) el tiempo que duró el experimento (20 semanas), 2) la cantidad de agua que se aplicó como riego (en especial el volumen mínimo, 10 mL), y 3) el tiempo de riego para cada celda (1 día de riego, que representa condiciones de sequía máxima), como se ilustra en las Figuras 4.12a y b.

Los resultados de este análisis indicaron que el volumen de riego y el periodo de aplicación del riego o lluvia (como se muestra en la Tabla 4.7 y las Figuras 4.11a-j) que se aplicaron en el diseño experimental de celdas de humedad, fueron las variables que mayor influencia presentaron sobre el comportamiento de los lixiviados (Figuras 4.12a y b), es decir, sobre la composición química del DAM generado. El comportamiento del pH y la conductividad eléctrica (CE) estuvo influenciado por estas dos variables, observándose que mientras la cantidad de riego y el tiempo de riego fueron

menores (simulación de las condiciones de sequía), los valores del pH y la CE fueron disminuyendo a niveles muy ácidos (menores a 3).

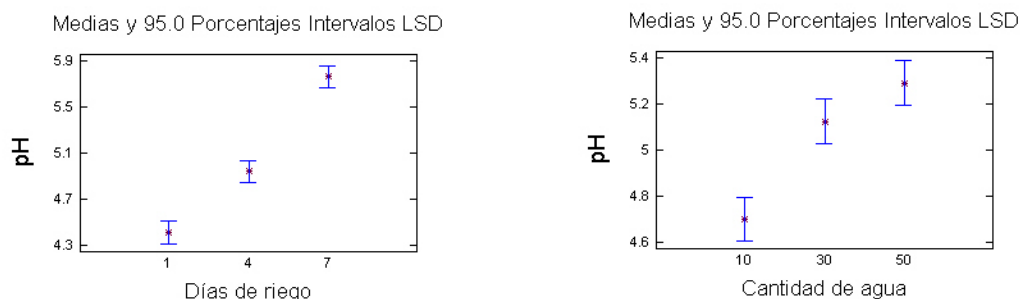


Figura 4.12a Variabilidad estadística del comportamiento en las celdas de humedad: 1) influencia del periodo de riego y el pH, 2) influencia de la cantidad de agua y el pH

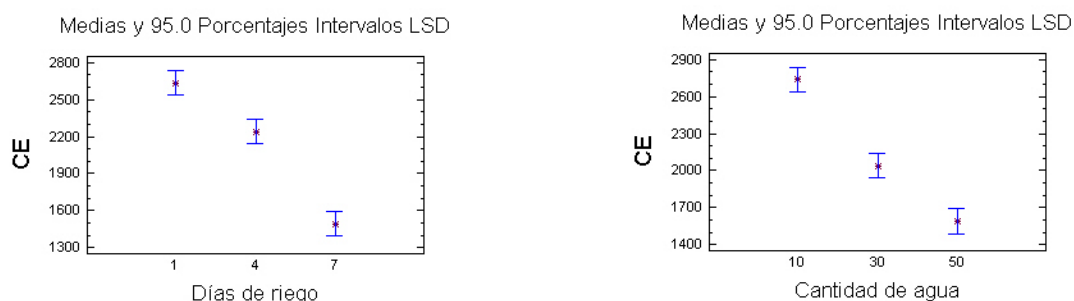


Figura 4.12b Variabilidad estadística del comportamiento en las celdas de humedad: 1) influencia del periodo de riego y la CE, 2) influencia de la cantidad de agua y la CE

Este comportamiento indica que al existir menor saturación de las partículas del jal, existen las condiciones para permitir una mayor difusión de oxígeno, lo cual favorece la oxidación de los minerales presentes (principalmente pirita) (Figura 4.12a). Esto se ve reflejado por los niveles ácidos de pH, que favorecen la lixiviación de elementos a partir de la oxidación de los minerales; la CE corrobora este resultado, ya que su comportamiento fue directamente proporcional a las variaciones en el pH (Figura 4.12b).

4.4 Discusión final

Los resultados de la química del jal indican que la concentración total de elementos se presenta en el siguiente orden: el Pb, Zn y Cu > 1000 mg/kg; el As, Fe, Mn, Cd, Ti, B, Ba y Sb > 100 mg/kg; la

Ag, Si, Sr, V, Ni, Ga, Li > 10 mg/kg, mientras que el Co, Cr, Mo y Mg < 10 mg/kg. Esta variación en la concentración puede deberse posiblemente a alguno de los siguientes factores: a) la fecha de muestreo, ya que algunas muestras se tomaron tanto en época de lluvia como en época de sequía y, b) la localización de las muestras, ya que algunas fueron tomadas muy cerca de la zona inundada de la presa (PJJ04 y PJJ05), mientras que las otras se tomaron en la zona seca, al otro extremo de la presa (PJJ01, PJJ02 y PJJ03), como se ve en la Figura 4.1. El tamaño del jal es muy fino (principalmente arenas y limos), tienen una densidad cuatro veces superior a la del agua y su porosidad es alta (alrededor de 50%). Si el tamaño de partículas es fino, la superficie de éstas queda más expuesta a las condiciones de intemperismo químico que dan lugar al DAM y, por lo tanto, a la lixiviación de elementos tales como los que se determinaron mediante el análisis químico, donde puede observarse que los metales base extraídos con fines comerciales (Pb, Zn y Cu) se encuentran en concentración considerable aún en el residuo minero (jal).

Por otro lado, el microanálisis realizado en las muestras de jal indica que elementos como el O, S y Fe se encuentran en concentraciones mayores al 30%, el Si > 10%, el Al y Na > 5% y el resto de elementos indicados en la Tabla 4.3 fueron menores al 1%. Elementos tales como el Al, Zn, Cu, Pb, Au, Na, Mg y O tuvieron su mayor concentración durante la época de sequía, lo que pudiera indicar que no requieren de mucha humedad para ser solubilizados; la presencia del O en esta misma época se explica como un posible aporte de oxígeno atmosférico sobre el jal. Elementos como el S, Si, As, Fe, Mn, Ca y K tuvieron su mayor concentración durante la época de lluvia; éstos pueden asociarse con sulfuros y sulfatos (en el caso del Ca), ya que, además, requieren de condiciones de humedad para que exista el proceso de oxidación mediante el cual pueden ser solubilizados.

El comportamiento temporal del jal puede indicar que los minerales de sulfuros predominantes (S y Fe en este microanálisis) presentan oxidación durante todo el año; aunque posiblemente sea durante la época de lluvias cuando existe mayor generación de DAM. Cantidades importantes de Na, Al, Si y O, permiten sugerir que, aún cuando no se observaron en el microscopio electrónico, otros minerales que fueron detectados mediante el análisis de difracción de rayos X, tales como la albita, clinoclora, moscovita, cristobalita o cuarzo, pueden estar presentes en cantidades mucho menores a los sulfuros (Tabla 4.4). Posiblemente éstos no fueron observados al microscopio dadas sus pequeñas concentraciones o debido a la resolución del equipo de análisis.

Aunque el estudio de liberación de minerales indica que la pirita es el mineral que mayor liberación (capacidad de lixiviación) presenta (hasta 75% a 80 micrómetros), los resultados obtenidos en este

capítulo permiten sugerir que no es el sulfuro de hierro el que lixivia metales pesados con mayor facilidad. La esfalerita, aunque está presente en concentración mucho menor que la pirita (alrededor de 5%), mostró ser el mineral que más fácilmente lixivia metales (como el Zn y Cd). Esta suposición se deriva del hecho de que es el Zn y no el Fe el que se encuentra en mayor concentración (como lo indica la concentración total de elementos), mientras que el Cd, que suele asociarse a sulfuros de zinc, también se determinó en cantidades considerables.

La granulometría de los jales en distintas partes de la presa también resultó ser un factor que participa en el control de la oxidación de los sulfuros, en combinación con los contenidos de humedad (ver Figuras 4.6a y 4.6b). En la zona no inundada de la presa (al sur), se encontraron espesores (en el perfil granulométrico) de 30 m aproximadamente con contenidos de humedad hasta de 10-12%, favoreciendo el proceso de oxidación que da origen al DAM. Al NO de la presa, en la zona inundada, el espesor (en el perfil granulométrico) con alto contenido de humedad fue menor (11 m). Esto se debe a que a través de toda su historia, esta zona se ha mantenido saturada (hasta 2 m de profundidad en la superficie), ya que la pendiente de depósito del jal descende hacia ese lado de la presa, y esto ha evitado que se oxiden los jales en ese lugar.

Por otro lado, la caracterización del jal a través de pruebas estáticas y cinéticas indicaron lo siguiente: de la prueba estática de balance ácido-base se observó que el jal tiene un alto potencial para generar acidez, mientras que su capacidad para neutralizarla es prácticamente nula. La prueba cinética de celdas de humedad simuló las condiciones de intemperismo químico a las cuales se ve sujeto el jal depositado en la presa. Los resultados corroboraron que, mientras se simularon las condiciones de sequía, el jal generó mayor acidez (especialmente bajo condiciones de pH ácido) y la concentración total de elementos fue mayor; mientras que durante la simulación de condiciones de lluvia, el jal permaneció generando acidez, aunque en menor grado, y los elementos presentaron menor concentración.

Aunque los resultados de las distintas pruebas aplicadas al jal varían, una constante que se observó en éstas fue que el jal tiene capacidad para generar drenaje ácido de mina. Además, los distintos resultados indican que en cualquier época del año, particularmente durante la época de lluvia, la solubilización de estos minerales capaces de generar acidez favorecen la lixiviación de metales y metaloides que pueden afectar la calidad de escurrimientos superficiales aledaños a la presa de jales. La prueba estática modificada de balance ácido-base indicó que estos residuos mineros (jal) presentan una nula capacidad para neutralizar la acidez que generan; sin embargo, se recomienda

realizar más pruebas al jal para determinar si, minerales como los silicatos (cuarzo, clinocloro, entre otros cuantificados en la mineralogía del jal) son capaces de contrarrestar el DAM. Por lo tanto, una alternativa para solucionar la difusión del oxígeno atmosférico, consistiría en seleccionar un material que tenga la capacidad de cubrir al jal una vez que este sitio sea clausurado, brindándole la permeabilidad necesaria para evitar el proceso de oxidación que está ocurriendo hasta ahora.

4.5 Literatura citada

- ASTM D744-96 (1996): Standard Test Method for Accelerated Weathering of Solid Materials Using a Modified Humidity Cell. American Society for Testing and Materials. En Mills, C. 2005. Kinetic Test Work Procedures. West Conshohocken, PA, EEUU.
<http://technology.infomine.com/enviromine/ard/Kinetic%20Tests/kinetic%20procedures.htm#ASTM%201996>
- Aubertin M., Chapuis R.P., Aachib M., Bussière B., Ricard J.F., Tremblay L. (1995): Évaluation en laboratoire de barrières sèches construites à partir de résidus miniers. MEND Report 2.22.2a, Secretariat CANMET, Ottawa, Canadá.
- Aubertin M., Bussière B., Joanes A.M., Monzon M., Gagnon D., Barbera J.M., Bédard C., Chapuis R.P., Bernier L. (1999): Projet sur les barrières sèches construites à partir de résidus miniers, Phase II: essais en place. MEND Report 2.22.2c, Secretariat CANMET, Ottawa, Canadá.
- Berner E.K., Berner R.A. (1996): Global Environment: Water, Air and Geochemical Cycles. Prentice Hall, 376 p. New Jersey, EEUU.
- Blowes D.W., Jambor J.L. (1990): The pore-water geochemistry and the mineralogy of the vadose zone of sulfide tailings, Waite Amulet, Quebec, Canada. Applied Geochemistry, 5(3):327-346.
- Bunce N.J., Chartrand M., Keech P. (2001): Electrochemical treatment of acidic aqueous ferrous sulfate and copper sulfate as models for acid mine drainage. Water Resources, 35:4410-4416.
- Bussière B., Nicholson R.V., Aubertin M., Servant S. (1997): Effectiveness of covers built with desulphurized tailings: column test investigation. In: Proc 4th Int Con fon Acid Rock Drainage, May 31-June 6, Vancouver, BC. Secretariat CANMET, vol. 2, p. 763-778. Ottawa, Canadá.
- Carrillo-Chávez A., Morton-Bermea O., González-Partida E., Rivas-Solórzano H., Oesler G., García-Meza V., Hernández E., Morales P., Cienfuegos E. (2003): Environmental geochemistry of the Guanajuato Mining District, Mexico. Ore Geology Reviews, 23:277-297.
- Dang Z., Liu Z., Haigh M.J. (2002): Mobility of heavy metals associated with the natural weathering of coal mine spoils. Environmental Pollution, 118(3):419-426.
- Dubrovsky J.M., Cherry J.A., Reardon J.E., Vivyurka A.J. (1985): Geochemical evolution of inactive pyritic

- tailings in the Eliot Lake uranium district: 1. The groundwater zone. *Canadian Geotechnics Journal*, 22:110-128.
- EPA (1994): Method 3051. Microwave Assisted Acid Digestion Of Sediments, Sludges, Soils, and Oils. Revision 0. Environmental Protection Agency. Washington D.C., EEUU.
<http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pdfs/>
- Fundación Rusa de Investigaciones Básicas (1997): Crystallographic database for minerals.
<http://database.iem.ac.ru/mincryst/search.php?>
- González-Sandoval M.R. (2006): Generación de lixiviados ácidos de jales ricos en pirita. Tesis de Maestría, Facultad de Química, Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería Ambiental, Sustancias y Residuos Peligrosos, UNAM. México D.F. México.
- González-Sandoval M.R. (en proceso): Procesos de la oxidación de sulfuros en una presa de jales. Tesis de Doctorado, Facultad de Química, Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería Química, Procesos, UNAM. En proceso. México D.F. México.
- INEGI (1995): Carta topográfica. INEGI. <http://mapserver.inegi.gob.mx/geografia/espanol/estados/edomex>
- Krasilnikov P. (2005): Laboratorio de Edafología, Facultad de Ciencias, UNAM. Comunicación personal. En González-Sandoval (2006). México D.F. México.
- Kucukonder A., Cam H., Kucukonder E., Sogut O. (2003): Qualitative and quantitative analysis of lignite coal and its ash samples taken from Soma-Darkale region. *Journal of Quantitative Spectroscopic Radiation*, 77:329-333.
- Lawrence R.W., Wang Y. (1997). Determination of neutralization potential in the prediction of acid rock drainage. *Proceedings of the Fourth International Conference on Acid Rock Drainage*. Vancouver, Canadá.
- Lee G., Bigham J.M., Faure G. (2002): Removal of trace metals by coprecipitation with Fe, Al, and Mn from natural waters contaminated with acid mine drainage in the Ducktown Mining District, Tennessee. *Applied Geochemistry*, 17(5):569-581.
- Matlock M.M., Howerton B.S., Atwood D.A. (2002): Chemical precipitation of heavy metals from acid mine drainage. *Water Resources*, 36(19):4757-4764.
- Mendoza-Amézquita E., Armienta-Hernández M.A., Ayora C., Soler A., Ramos-Ramírez E. (2006): Potencial lixiviación de elementos traza en jales de las minas La Asunción y Las Torres, en el Distrito Minero de Guanajuato, México. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 23(1):75-83.
- Navarrete-Rodríguez M.A., Becerril-Albarrán J.P. (1996): Muestreo y caracterización de residuos peligrosos. Cuaderno de investigación No. 27. Coordinación de Investigación. Área de riesgos químicos. Centro Nacional de Prevención de Desastres. Secretaría de Gobernación. México D.F. México.
- Nesse W.D. (2000): *Introduction to Mineralogy*. Oxford University Press. 441 pp. Boca Raton, FL. EEUU.

- NOM-141-SEMARNAT-2003 (2004): Que establece el procedimiento para caracterizar los jales, así como especificaciones y criterios para la caracterización y preparación del sitio, proyecto, construcción y operación y postoperación de presas de jales. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, 30 pp. México D.F. México.
- NOM-052-SEMARNAT-2005 (2005): Que establece las características, el procedimiento de identificación, clasificación y los listados de los residuos peligrosos. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales México D.F. México.
- Pérez-López R., Miguel-Nieto J., Ruiz de Almodóvar G. (2007): Immobilization of toxic elements in mine residues derived from mining activities in the Iberian Pyrite Belt (SW) Spain: Laboratory experiments. *Applied Geochemistry*, 22:1919-1935.
- PIRAMID Consortium (2003): Engineering guidelines for the passive remediation of acidic and/or metalliferous mine drainage and similar wastewaters. European Commission 5th Framework RTD Project No. EVK1-CT-1999-000021 "Passive *in-situ* remediation of acidic mine/industrial drainage" (PIRAMID). University of Newcastle Upon Tyne, ISBN 0-9543827-1-4. 166 p. Newcastle Upon Tyne, RU.
- Ramos-Arroyo Y.R., Siebe-Grabach C.D. (2006): Estrategia para identificar jales con potencial de riesgo ambiental en un distrito minero: estudio de caso en el Distrito de Guanajuato, México. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 23(1):54-74.
- Richards L.A. (1974): Diagnóstico y rehabilitación de suelos salinos y sódicos. Noriega Editores-Editorial Limusa. México D.F. México.
- Salomons W., Förstner U. (1984): *Metals in the hydrocycle*. Springer-Verlag, 311 pp. Berlin, Alemania.
- Sheriff B.L., Sidenko N.V., Salzsauler K.A. (2007): Differential settling and geochemical evolution of tailings surface water at the Central Manitoba Gold Mine. *Applied Geochemistry*, 22:342-356.
- Skousen J., Simmons J., McDonald L.M., Ziemkiewicz P. (2002): Acid-Base-Accounting to predict post-mining drainage quality on surface mines. *Journal of Environmental Quality*, 31:2034-2044.
- Sobek A.A., Schuller W.A., Freeman J.R., Smith R.M. (1978): Field and laboratory methods applicable to overburdens and minesoils. EPA-600/2-78-054, US Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio, EEUU.
- StatGraphics (2005): Line of computer programs that perform Basic and advanced statistical functions. <http://www.statgraphics.com>
- Swedlung P.J., Webster J.G., Miskelly G.M. (2003): The effect of SO₄ on the ferrihydrite adsorption of Cd, Pb and Cd ternary complexes and site heterogeneity. *Applied Geochemistry*, 18:1671-1689.
- Talavera-Mendoza O., Yta M., Moreno-Tovar R., Dótor-Almazán A., Flores-Mundo N., Duarte-Gutiérrez C. (2005): Mineralogy and geochemistry of sulfide-bearing tailings from silver mines in the Taxco, Mexico area to evaluate their potential environmental impact. *Geofísica Internacional*, 44(1):49-64.

Capítulo 5

AGUA SUPERFICIAL

5.1 Introducción

Uno de los retos ambientales de la industria minera consiste en la liberación y el aumento de la concentración de metales en el ambiente debido a la minería y sus actividades relacionadas. Los efluentes líquidos, el agua de minas, el jal, los desechos de roca y el polvo generado, pueden contribuir a la formación de desechos nocivos para la calidad de los escurrimientos superficiales y subterráneos, así como para el suelo (Azcué, 1999). Los desechos de mina incluyen metales, metaloides y varios aniones solubles, mientras que la liberación de sulfuros metálicos y su disolución trae como consecuencia la formación de ácidos. La solubilidad y movilidad de los contaminantes son controlados por las propiedades físicas y geoquímicas del material de desecho (jal). Predecir la liberación de dichos contaminantes requiere de una caracterización detallada del material de desecho. En actividades post-minería, la acidificación de escurrimientos superficiales es causada principalmente por el drenaje ácido de mina (DAM), debido al intemperismo de sulfuros metálicos (Singer y Stumm, 1970; Bonnissel-Gissing *et al.*, 1998; Nordstrom, 2000). Ocasionalmente, estos procesos también pueden ocurrir en ambientes naturales (Schwertmann *et al.*, 1995; Blodau, 2006). El drenaje ácido representa uno de los más grandes problemas ambientales asociados con la minería. El agua de minas afectada por este proceso puede presentar una gran variación en sus características físico-químicas, normalmente es muy ácida y contiene elevadas concentraciones de SO_4^{2-} , metales pesados y metaloides (Caruccio *et al.*, 1989; Winland *et al.*, 1991; Evangelou y Zhang, 1995; Bigham *et al.*, 1996). El daño causado a sistemas acuáticos por efluentes ácidos de mina ha sido muy estudiado alrededor del mundo desde principios de 1960 (ARC, 1969; Letterman y Mitsch, 1978; Glover, 1982; Kempe, 1982; Johnson y Thornton, 1987; Herlihy *et al.*, 1990; Short *et al.*, 1990). En este capítulo, se realizó la caracterización hidrogeoquímica de los escurrimientos superficiales en la zona de estudio. Se determinaron los distintos ambientes geoquímicos en el área, así como la modelación hidrogeoquímica, que permitió cuantificar las especies minerales y su estado de saturación en los escurrimientos. Estos resultados permitirán complementar lo obtenido en el capítulo anterior, donde la mineralogía del jal es fundamental para encontrar una relación entre el comportamiento geoquímico y la presencia de iones en los escurrimientos superficiales.

5.2 Antecedentes

La ubicación topográfica de la presa de jales representa un factor importante para que exista la migración del DAM a los escurrimientos superficiales aledaños. No fue posible caracterizar los escurrimientos subterráneos debido a la ausencia de pozos *ad hoc* y/o extracción en la zona, que permitieran obtener muestras confiables. Esto es debido a que el agua de manantial y el agua subterránea encontradas durante las actividades de explotación ha sido suficiente para abastecer las actividades de proceso (además, utilizan el agua de reproceso), por lo tanto, el personal técnico de la mina no consideró necesario construir pozos para la explotación del agua subterránea. El agua de manantial es conducida a través de tuberías, mientras que el agua subterránea es depositada en piletas, haciendo muy costoso contar con información real de fuentes de agua subterránea.

En el capítulo anterior se describe la caracterización de los desechos mineros (jal) depositados en la presa, donde se concluye que éstos son potencialmente generadores de drenaje ácido de mina (DAM) y no hay presencia de material suficiente que pueda neutralizarlos. Desde 1994, estos jales han sido depositados en la presa, quedando totalmente expuestos al intemperismo por el agua de lluvia y la entrada de oxígeno atmosférico a través de sus poros. La granulometría del jal mostró que existe liberación de sulfuros a través de la lixiviación, observando el tamaño de sus partículas y morfología al microscopio. Por esta razón, fue necesario caracterizar todos los escurrimientos superficiales localizados en la zona, para observar si ocurren cualquiera de los siguientes planteamientos: a) el DAM migra fuera de la presa de jales, b) los escurrimientos superficiales son afectados por el DAM y c) la oxidación de los minerales predominantes contribuyen a agravar el problema de generación de DAM. Cabe aclarar que la caracterización hidrogeoquímica realizada en la presente investigación se hizo midiendo la composición físico-química del agua superficial en dos formas: una de acuerdo con los parámetros físicos de campo (pH, CE, temperatura) y otra determinando la composición química en el laboratorio, resultado del muestreo particular realizado. Esto significa que, de acuerdo con la metodología de muestreo realizada, que se menciona abajo, los resultados obtenidos en el presente capítulo muestran la composición química total de los escurrimientos superficiales pero, además, representan los iones que potencialmente pueden disolverse por el contacto de estos escurrimientos ácidos (que llevan gran cantidad de iones disueltos) con las unidades geológicas a través de las cuales se transporta el agua superficial.

5.3 Materiales y métodos

5.3.1 Muestreo

Se realizaron campañas de muestreo durante distintas épocas del año (noviembre 2004, abril, agosto y septiembre 2005 y enero 2006), siguiendo la metodología estandarizada en la norma NMX-AA-014-1980 (1980). En estas muestras se midieron parámetros físicos en campo (pH, temperatura y conductividad eléctrica, empleando un equipo de campo Corning Modelo Checkmate II, de acuerdo con el instructivo del fabricante). En las Figuras 5.1 y 5.4 se observa la ubicación de los puntos muestreados. Durante estas campañas se tomó en cuenta que las muestras de agua (en la zona inundada de la presa y en los alrededores) no deben deteriorarse ni contaminarse antes de llegar al laboratorio.

Se siguió la metodología establecida por la NMX-AA-014-1980 (1980) (control de claves y cadena de custodia) y por Armienta *et al.* (1987) y algunos de los puntos sobresalientes se detallan a continuación: Los envases que contendrán las muestras de agua son lavadas previamente en laboratorio con detergente, después son enjuagados con agua potable y posteriormente son enjuagados varias veces con agua destilada; por último, se enjuagan con agua desionizada. Antes de llenar el envase (1 L aproximadamente), se enjuagaron dos o tres veces con el agua a tomar como muestra. Se realizó la conservación de las muestras para su traslado al laboratorio y posterior análisis. Para ello, fue necesario acidificar las muestras con ácido nítrico (pureza al 100%) hasta un pH igual o inferior a 2.0, para el análisis de metales totales como aluminio, arsénico, boro, cadmio, cobre, hierro, litio, magnesio, manganeso, plomo, silicio, estroncio y zinc (mediante espectrometría de emisión óptica inductivamente acoplada a plasma -ICP-OES, *inductively coupled plasma-optical emission spectrometry*, por sus siglas en inglés) (Perkin Elmer 2002. ICP-Optical *Emission Spectrometer* mod. Optima 4300 DV), mientras que las muestras para el análisis de sulfatos, cloruros, carbonatos-bicarbonatos se envasaron sin agregar ácido nítrico y fueron refrigeradas hasta su utilización. Las metodologías se describen en el anexo 1. Con los resultados obtenidos, fue posible realizar la caracterización hidrogeoquímica de la zona de estudio y determinar los contaminantes presentes en los escurrimientos superficiales y subterráneos.

La metodología adaptada en la presente investigación sirvió para determinar la concentración de iones "totales" presentes en el agua superficial, más aquellos iones que potencialmente se liberan de rocas y sedimentos a través de las cuales circula el agua superficial en condiciones de acidez (ya que las muestras de agua no fueron filtradas en campo y se agregó HNO₃ para disolver las

partículas suspendidas, lixiviando aquellos iones que pudieran estar presentes en las partículas suspendidas en el agua). De acuerdo con varios autores, lo recomendable para el muestreo de agua subterránea en la que se necesite conocer el contenido de sales disueltas, es necesario filtrar la muestra de agua directamente en campo a través de filtros de 0.45 μm antes de agregar cualquier conservador a la muestra y mantenerla libre de burbujas de aire (Hem, 1985; Csuros y Csuros, 2002; McCleskey *et al.*, 2004). Aunque Puls y Barcelona (1989) mencionan que utilizar filtros de este diámetro pueden llevar a una sobre-estimación de la concentración de iones disueltos, debido a asociaciones coloidales (especialmente partículas de arcilla); ellos sugieren que para tener una idea más clara del tipo de resultado que se obtendrá, se deben considerar todas las especies móviles presentes, incluyendo las partículas suspendidas que pueden actuar como adsorbentes de los contaminantes. Esto también dependerá del tipo de procedimiento analítico a usar ICP-MS, ICP-OES o por vía húmeda. Puls y Barcelona (1989) recomiendan utilizar otras técnicas además del filtrado de muestras, tales como el intercambio iónico, electrodos iónicos selectivos y polarografía, para obtener un resultado más preciso cuando sólo se requiere cuantificar la cantidad de iones exclusivamente disueltos en el agua.

5.3.2 Análisis químicos

Se determinó la concentración total de metales mediante espectrometría de emisión óptica inductivamente acoplada a plasma (ICP-OES) (Perkin Elmer. 2002. ICP-Optical *Emission Spectrometer* mod. Optima 4300 DV) en el Departamento de Ingeniería Química Metalúrgica de la Facultad de Química de la UNAM. Para determinar la precisión y calidad de los resultados, fue necesario utilizar un material de referencia certificado para agua natural (SRLS-1, del *National Research Council of Canada*, 2006). Las muestras fueron digeridas adaptando las metodologías de la EPA (1991) método 3015A de digestión total en horno de microondas para agua (marca Berghof), siguiendo las instrucciones del fabricante y digiriendo las muestras por triplicado. La concentración de carbonatos-bicarbonatos se determinaron por titulación, las de cloruros por el método potenciométrico y las de sulfatos por el método turbidimétrico, método 9038 (EPA, 1986).

Se analizaron también los duplicados de las mismas muestras en uno de los laboratorios analíticos de la empresa minera cooperante, para comparación de resultados (intercalibración). Se cuantificaron por triplicado los sulfatos en cada muestra por turbidimetría (Mod. Spectroquant NOVA 60, MERCK) conforme a lo indicado en la norma NOM-141-SEMARNAT-2003 (2004) y el método

9038 (EPA, 1986). La clasificación de los distintos grupos químicos de agua se realizó comparando la concentración de los parámetros analizados mediante diagramas, que consisten en representar la concentración de aniones y cationes en % meq/L (AquaChem, 2003). Se determinó el error analítico de los resultados, el cual fue menor al 5%. Los resultados químicos obtenidos se compararon con distintas normas ambientales para determinar su calidad con respecto al agua para consumo humano, principalmente la NOM-127-SSA1-1994 (1994) y la *National Primary Drinking Water Standards* (2003). De esta forma, se identificaron los elementos o compuestos que se encuentran en cantidades que resultan nocivas para consumo humano y que permitieron cuantificar el grado de afectación que tienen los escurrimientos superficiales y subterráneos. La integración de los resultados obtenidos en el capítulo anterior (estudio del jal) y el capítulo siguiente (estudio del suelo), permitirán una mejor interpretación de la hidrogeoquímica de la zona de estudio.

5.3.3 Modelación hidrogeoquímica

Se calcularon el índice de saturación y las actividades iónicas en muestras de agua, utilizando el programa de modelación hidrogeoquímica PHREEQC (Parkhurst y Appelo, 1999). Los cálculos de equilibrio hidrogeoquímico se realizaron con el modelo de especiación WATEQ4F (Parkhurst y Appelo, 1999). Se calcularon las actividades iónicas y el índice de saturación (IS) para distintas fases minerales obtenidas de la base de datos interna del programa. El IS se calculó utilizando la ecuación:

$$IS = \log(IAP/K_{sp}) \quad (5-1)$$

donde IAP es el producto de actividad iónica observada en solución y K_{sp} es la constante de solubilidad teórica a temperatura de campo. De los valores obtenidos se tiene que, cuando el IS es positivo, indica que la solución está sobresaturada con respecto a una fase sólida determinada; cuando el IS es negativo, indica que la solución está subsaturada; mientras que si el IS= 0, indica que la solución se encuentra en equilibrio con las fases minerales, tomando en cuenta un intervalo de equilibrio de ± 0.5 . Esta información permitió integrar los resultados obtenidos de la caracterización hidrogeoquímica, mineralógica, granulométrica y de generación de DAM de la zona de estudio, para conocer el panorama general que presenta la problemática a resolver en esta investigación.

5.4 Resultados y discusión

La zona donde se realizó el muestreo de cuerpos de agua superficial fue dividida en tres áreas, ya que la topografía del lugar permite identificar la dirección de los escurrimientos superficiales. Algunos de los cuerpos de agua superficial muestreados se encuentran topográficamente “aguas arriba” o al mismo nivel que la presa de jales, por lo que se espera que en éstos no debiera haber contaminación por la migración del drenaje ácido de mina (DAM) que se forma por la oxidación del jal. Esta zona fue designada como la zona 1, aquella que se encuentra aparentemente fuera de la influencia de la migración del DAM (PJMA1, PJMA2, PJMA3, PJMA7, PJMA8 y PJMA10, durante distintas fechas). La composición física y química de estos cuerpos y escurrimientos de agua se encuentra en las Tablas 5.1 y 5.2a y la Figura 5.1. La siguiente zona, designada como zona 2, es aquella en la que los cuerpos de agua superficial muestreados se localizan topográficamente “aguas abajo”, en la posible dirección de la migración del DAM (PJMA4, PJMA5, PJMA6 y PJMA9, durante distintas fechas). La composición química de estos cuerpos de agua se encuentra en la Tabla 5.2b y Figura 5.1. Por último, se tomaron cinco muestras de agua en distintas partes de la zona de inundación de la presa de jales (al NE) durante distintas fechas. La composición química de estas muestras de agua se encuentra en la Tabla 5.3 y Figura 5.4.

Se realizó el análisis hidrogeoquímico en las muestras tomadas en los cuerpos de agua y escurrimiento superficial (río El Ahogado) localizados en los alrededores de la presa (Figura 5.1), así como en la zona de inundación de la presa de jales (Figura 5.4). De los resultados obtenidos en los análisis, se observa que las variaciones pueden deberse a dos factores principales: 1) la ubicación topográfica de los puntos muestreados respecto a la presa de jales, debido a las direcciones de flujo y el área de influencia de las posibles filtraciones de la presa y, aunque no se encontró una relación directa, 2) la variación estacional (muestreos realizados en periodos de lluvia y de estiaje), que favorecen el proceso de dilución de los elementos presentes en el agua durante todo el año (Figura 5.1, Tablas 5.1 y 5.2a, b). En la Tabla 5.1 se presentan los datos más representativos de las muestras de agua determinados *in situ*, específicamente aquéllos obtenidos de las mediciones de distintos parámetros físicos, tales como el pH, temperatura, conductividad eléctrica, total de sólidos disueltos y salinidad, así como su localización geográfica y su elevación (msnm). Como se mencionó en la metodología, las concentraciones de los elementos fueron comparadas con normas ambientales que establecen los límites máximos permisibles (LMP) para agua destinada al consumo humano (NOM-127-SSA1-1994; *National Drinking Water Standards*, 2003).

Tabla 5.1 Parámetros físicos medidos *in situ* y localización de puntos de muestreo (ver Figura 5.1)

Muestra	Ubicación (Coord. UTM)	Elevación (msnm)	T (°C)	pH	Conductividad (μS/cm)	STD (mg/L)	Salinidad (%)
Muestras tomadas en la zona de inundación de la presa de Jales (parte NE)							
PJA01 ¹	14370057E – 2105296N	1361	24.7	3.85			
2			27.0	2.0			
3			28.0	4.55	5350.0	3120.0	
4			26.7	5.82	6280.0	3660.0	3.40
5				3.40	6950.0	4030.0	3.80
PJA02 ¹				3.54			
2			29.0	4.35	5370.0	3130.0	
3			26.3	3.90	6890.0	4010.0	3.80
PJA03 ¹	14369752 E – 2105202 N	1362	27.0	2.0			
2			31.0	5.18	5410.0	3100.0	
3			26.5	6.24	6940.0	4030.0	3.80
PJA04 ¹	14369651E – 2105140 N	1354	30.5	5.70	5380.0	3140.0	
PJA05 ¹	14370015 E – 2105365 N	1313	25.7	4.66	4340.0	10.0	
Muestras tomadas aguas arriba del área de influencia de la migración del DAM (zona 1)							
PJMA1 ¹	14369455 E – 2105115 N	1366	30.0	8.76	97.7	49.6	0.10
2			24.4	7.71	79.6	4640.0	0.00
3			26.2	7.27	132.1	76.5	
4			26.2	7.56	83.9	4300.0	0.00
PJMA2 ¹	14369597 E – 2105079 N	1358	30.5	7.76	85.7	39.3	0.00
2			29.0	5.19	92.9	0.00	
3			22.2	9.35	94.3		0.00
4			26.3	9.63	91.3	5320.0	0.00
PJMA3 ¹			32.7	6.73	120.7	71.6	0.10
PJMA7 ¹	14370586 E – 2105553 N	1250	23.8	6.75	185.0	107.0	
2			26.5	7.19	146.0	85.1	0.10
3			25.5	7.54	141.0	82.7	0.10
PJMA8 ¹	14370642 E – 2105139 N	1222	31.3	5.78	6250.0	3210.0	3.50
2			29.4	6.20	5320.0	3080.0	3.0
3			29.5	6.08	5030.0	2930.0	2.70
4			29.6	6.49	5010.0	2920.0	2.70
PJMA10 ⁵	14370556 E – 2104867 N	1219	21.1	7.79	205.0	120.9	0.10
Muestras tomadas aguas abajo del área de influencia de la migración del DAM (zona 2)							
PJMA4 ¹	14370004 E – 2104882 N	1363	27.9	4.55	5800.0	3030.0	3.30
2			22.4	6.78	5640.0	3320.0	
3			33.0	4.08	5420.0	3160.0	3.00
4			21.8	6.96	5290.0	3080.0	2.90
PJMA5 ¹	14370300 E – 2104895 N	1291	33.0	4.76	5930.0	3050.0	3.40
2			26.1	5.03	5190.0	3010.0	
3			24.4	6.24	6260.0	3650.0	3.40
4			26.5	4.35	6760.0	3990.0	3.80
PJMA6 ¹	14370301 E – 2104897 N	1290	26.2	3.98	6000.0	3040.0	3.30
2			26.8	5.01	5180.0	3010.0	
3			26.2	6.19	6500.0	3650.0	3.40
4			27.4	4.27	6820.0	3990.0	3.80
PJMA9 ¹	14370656 E – 2104967 N	1221	28.0	2.50	6800.0	3530.0	3.90
2			22.5	7.32	8660.0	50.2	
3			21.6	7.60	205.0	122.6	0.10
4			24.0	7.51	254.0	148.3	0.10

Los espacios en blanco indican que la información no pudo ser determinada.

Los valores resaltados en negritas indican que sobrepasan los LMP establecidos por las normas ambientales

¹Abril 2004

²Abril 2005

³Agosto 2005

⁴Septiembre 2005

⁵Enero 2006

Tabla 5.2a Resultados químicos del agua superficial muestreada en la zona aparentemente fuera de la influencia del DAM (Figura 5.1)

Parámetro	LMP	PJMA1 ²	⁴	⁵	PJMA2 ²	⁴	⁵	PJMA3 ²	PJMA7 ⁴	⁵	⁶	PJMA8 ²	⁴	⁵	⁶	PJMA10 ⁵	SRLS-1	
Zona aparentemente fuera de la influencia del DAM (zona 1)																		
^a		250.0			50.0			700.0	1500.0			1000.0				950.0		
pH	6.5-8.5	8.76	7.71	7.27	7.76	5.19	9.35	6.73	7.19	7.54	6.9	5.78	6.2	6.08	3.54	7.79		7.7
CE (µS/cm)	100	97.7	79.6	132.1	85.7	92.9	94.3	120.7	146.0	141.0	152.3	6250.0	5320.0	5030.0	749.0	205.0		352.0
Alcalinidad (CaCO ₃)		110.0	90.0	76.0	83.0	25.0	45.0	106.0	98.0	100.0	100.0				100.0	98.0		106.0
Al (mg/L)		0.4	0.33	0.045	0.025	0.018	0.05	0.015	0.04	0.044		0.064	0.024	0.023				
As (mg/L)	0.025						0.1							0.2				
B (mg/L)											0.33	4.1	3.1		3.1			0.27
C (mg/L)											34.447				16.78			23.078
Ca (mg/L)		9.6	20.2	0	5.8	7.8		9.4	13.8		9.7	296.0	301		723.8			56.6
Cd (mg/L)	0.005											0.75	0.51	0.9	0.36			
Cl (mg/L)	250	65.0	77.0	52.0	58.0	78.0	53.2	48.3	242.0	164.0	4.45	236.0	225	217.0	98.26	245.0		7.03
Cu (mg/L)	1.0		0.03										0.16		0.07			
Fe (mg/L)	0.3	0.54	1.2	4.2	1.93	0.46	5.2	5.13		4.0	0.03	5.1	7.25	18.8	8.30	3.4		0.05
H (mg/L)											14.435				16.34			14.559
HCO ₃ ⁻ (mg/L)											120.0					900.0		130.0
K (mg/L)		2.3	2.43	1.23	1.15	1.62	2.51	1.62	2.18	2.11	3.3	1.85	2.75	2.88	274.0	2.92		4.5
Li (mg/L)								0.02				2.15	1.62		1.58			
Mg (mg/L)		3.0	4.8		4.0	4.4		5.8	10.8		10.56	570.4	484.6		607.2			8.79
Mn (mg/L)	0.05	0.03	0.05		0.04	0.05		0.26	0.03			15.2	11.5		12.78	39.5		
Na (mg/L)		2.5	4.3	2.51	4.33	4.55	10.0	10.5	30.2	33.6	11.0	37.9	27.5	34.7	762.4			14.4
Pb (mg/L)	0.01												0.13	0.6	5.02			
Si (mg/L)		1.97	5.02		7.6	5.97		9.99	26.75		28.67	17.56	17.3		6.24	20.0		14.85
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	250	10.47		11.39			11.88	21.12		20.74		3691.55	3470	2216.39	4650.0			
Sr (mg/L)		0.1	0.1		0.1	0.1		0.1	0.1		0.13	1.7	1.5		2.57			0.36
Zn (mg/L)	5.0	0.62	2.5	4.99	2.42	1.27	5.08	7.46	0.31	4.81	0.07	107.67	68.39	56.82	37.5	4.15		0.06

a: Distancia (en m) a la presa de jales

Espacios en blanco indican que las concentraciones no fueron determinadas

LMP: Límites máximos permisibles establecidos por

normas ambientales (Norma oficial mexicana NOM-127-SSA1-1994; *US National Primary Drinking Water Standards*, 2003)

¹Abril 2004

²Abril 2005

³Agosto 2005

⁴Septiembre 2005

⁵Enero 2006

⁶Marzo 2007

Valores en negritas indican que exceden los LMP para consumo humano

SRLS-1: Material de referencia certificado (agua natural) del *National Research Council of Canada (2006)*

Tabla 5.2b Resultados químicos del agua superficial muestreada en la zona de influencia del DAM (Figura 5.1)

Parámetro	LMP	PJMA4 ²	4	5	6	PJMA5 ²	4	5	6	PJMA6 ²	4	5	6	PJMA9 ²	4	5	SRLS-1
Zona de influencia del DAM (zona 2)																	
a		150.0				400.0				350.0				1300.0			
pH	6.5-8.5	4.55	6.78	4.08	6.81	4.76	5.03	6.24	3.57	3.98	5.01	6.19	7.62	2.5	7.32	7.6	7.71
CE (µS/cm)	100	5800	5640.0	5420.0	450.0	5930.0	5190.0	6260.0	450.0	6000.0	5180.0	6500.0	450.0	6800.0	8660.0	205.0	278.0
Alcalinidad (CaCO ₃) (mg/L)		55.0	67.0	10.0	80.0	75.0	98.0	35.0	47.0	67.0	80.0	100.0	106.0	110.0	85.0	90.0	102.0
Al (mg/L)		0.016	0.036	0.085		0.067	0.083	0.053			0.077	0.09		0.097	0.026	0.036	
As (mg/L)	0.025			0.1						0.095							
B (mg/L)		0.60	1.1		2.02	2.0	1.8		3.24	1.9	1.8		3.19	3.0			0.31
C (mg/L)					29.12				30.09				38.423				47.07
Ca (mg/L)		507.2	501.0		560.0	560.0	722.4		721.0	576.4	709.0		723.0	588.2	9.2		25.3
Cd (mg/L)	0.005				0.04	0.06	0.08		0.20		0.11		0.19				
Cl (mg/L)	250	56.7	50.1	64.0	109.02	47.6	98.0	186.5	98.26	153.0	200.0	235.0	96.11	228.0	216.0	245.0	10.47
Cu (mg/L)	1.0				0.09	0.05	0.02		0.04		0.03		0.04				
Fe (mg/L)	0.3			4.1	0.48	48.8	5.9	6.4	9.56	7.03	6.0	5.6	9.57	88.56	0.46	3.8	0.35
H (mg/L)					10.543				13.86				10.42				10.23
HCO ₃ ⁻ (mg/L)		90.0	75.0	100.0	100.0	110.0	105.0	90.0	80.0	65.0	34.0	110.0	75.0				120.0
K (mg/L)		1.31	5.21	5.33	118.0	2.65	1.45	3.26	265.0	2.54	2.33	1.15	277.0	2.33	2.54	2.15	5.8
Li (mg/L)		0.13	0.15		0.27	1.98	1.59		1.58	1.69	1.49		1.63	2.06			
Mg (mg/L)		600.0	596.4		678.2	251	274.8		592.4	252.0	271.0		600.6	303.2	3.2		13.56
Mn (mg/L)	0.05	4.5	8.16		7.29	3.18	5.96		12.01	3.18	6.12		12.81	7.35	0.06		0.17
Na (mg/L)		11.0	10.0	12.1	386.0	20	22.5	19.5	724.4	19.7	15.65	25.7	732.0	30.5	25.7	39.0	18.7
Pb (mg/L)	0.01					2.98	3.29	3.6	4.6	3.57	3.44	5.6	4.50	1.47			
Si (mg/L)		39.0	35.02		39.27	3.59	4.3		7.25		4.38		7.05	24.73	12.5		24.03
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	250	2883.06	3830.0	3467.16	3730.0	2806.55	4350.0		4660.0	5.0	4250.0	1504.47	4880.0	3786.85	20.0	2594.03	
Sr (mg/L)		2.5	3.2		3.43	1.8	2.1		2.23	2.2	1.9		2.15	2.7	0.1		0.23
Zn (mg/L)	5.0	4.06	10.68	17.80	10.31	7.42	17.92	46.2	34.04	7.13	18.21	45.6	35.45	8.15		5.0	0.48

a: Distancia (en m) a la presa de jales Espacios en blanco indican que las concentraciones no fueron determinadas LMP: Límites máximos permisibles establecidos por normas ambientales (Norma oficial mexicana NOM-127-SSA1-1994; *US National Primary Drinking Water Standards*, 2003)

¹Abril 2004 ²Abril 2005 ³Agosto 2005 ⁴Septiembre 2005 ⁵Enero 2006 ⁶Marzo 2007

Valores en negritas indican que exceden los LMP para consumo humano SRLS-1: Material de referencia certificado (agua natural) del *National Research Council of Canada (2006)*

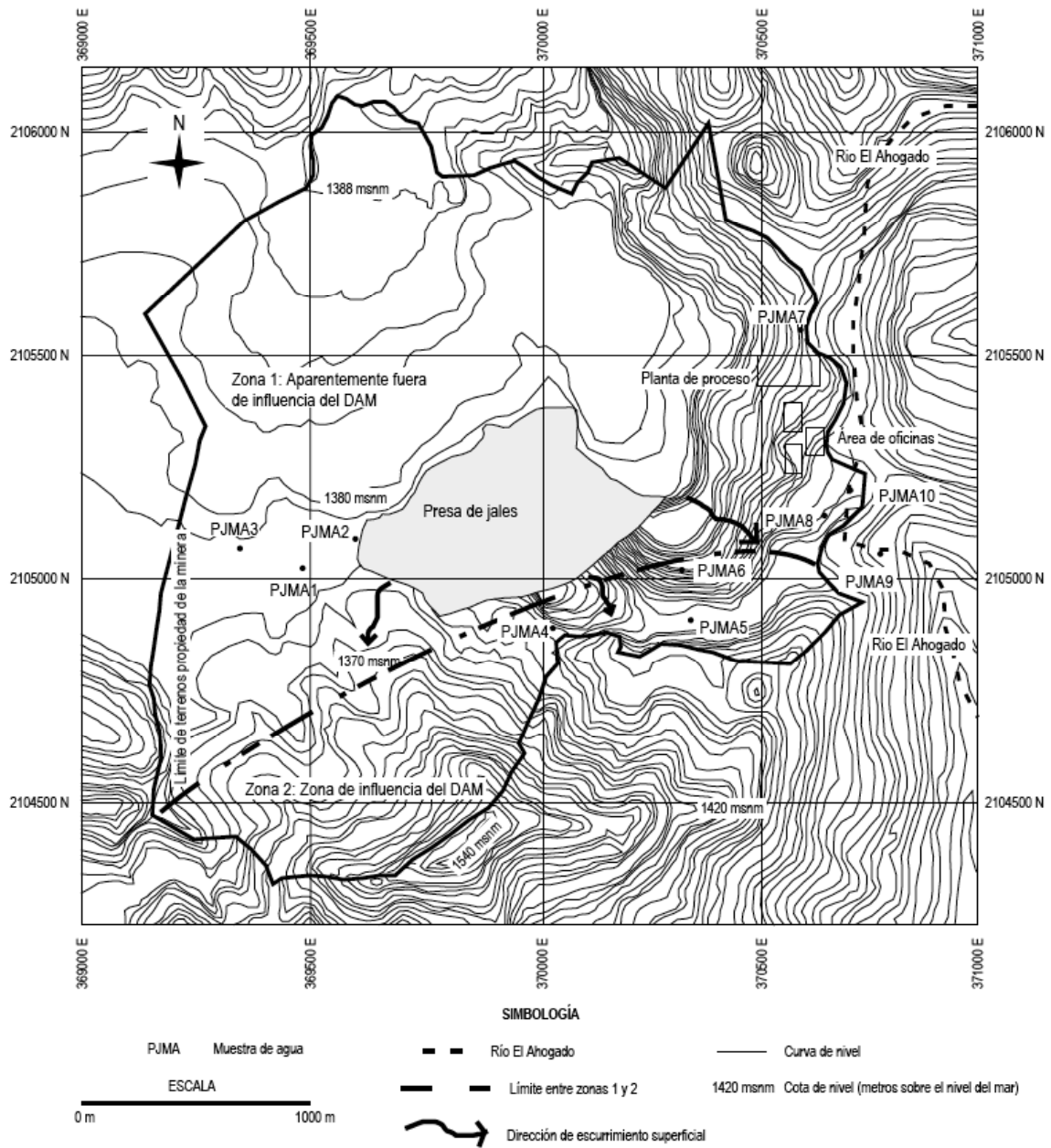


Figura 5.1 Localización de los puntos muestreados en escurrimientos superficiales y cuerpos de agua ubicados en los alrededores de la presa de jales. Clave: PJMA

Los resultados obtenidos en estos análisis representan la composición hidrogeoquímica del agua superficial. La metodología utilizada, como ya se mencionó, cuantifica los iones que se encuentran disueltos, así como aquellos iones que pudieron lixiviarse de las rocas y sedimentos a través de las cuales se transportan los escurrimientos superficiales muestreados. Por esta razón, se indican como

iones totales, porque también considera todas aquellas partículas del tamaño de la arcilla, que se encontraban suspendidas en las muestras de agua. Si la metodología se hubiera adaptado para cuantificar únicamente los iones disueltos, entonces los resultados obtenidos representarían solamente los iones producto del DAM y no aquellos que son liberados también de las rocas a través de las cuales se transporta un escurrimiento contaminado por DAM en un medio ácido.

De la Tabla 5.2a se encontró lo siguiente:

Las muestras de agua tomadas en la zona 1, tales como los puntos PJMA1, PJMA2, PJMA3 (cuerpos de agua superficial al oeste de la presa), PJMA7 (agua de manantial conducida a través de tuberías) y PJMA10 (corriente del río El Ahogado aguas arriba) tienen valores de pH entre 6 y 8, aunque también pH ácidos (3.54). La conductividad eléctrica varía de media a alta (79.6 a 6250 $\mu\text{S}/\text{cm}$). Los elementos que excedieron los LMP para consumo humano fueron: As (0.1 a 0.2 mg/L), Cd (0.36 a 0.9 mg/L), Fe (0.03 a 18.8 mg/L), Mn (0.03 a 39.5 mg/L), Pb (0.13 a 5.02 mg/L), SO_4^{2-} (10.47 a 4650 mg/L) y Zn (0.06 a 307 mg/L). A pesar de ser elementos característicos en problemas de DAM, las concentraciones no son tan altas como en la zona 2, donde es más probable la influencia del DAM.

Es posible que la composición química de los cuerpos de agua localizados en la zona 1 (PJMA1, PJMA2, PJMA3, PJMA7 y PJMA10) esté influenciada por la geología del lugar (donde predominan los sulfuros masivos volcanogénicos), ya que, aunque no muestra indicios de DAM, la presencia de SO_4^{2-} , Mn y Fe puede deberse al intemperismo natural de las rocas (ricas en hierro) o al transporte de las partículas muy finas del jal a través de la erosión fluvial y eólica.

Un compuesto que es común en problemas de DAM es el sulfato, y lo que se observa en esta zona 1 es su baja concentración respecto a los valores encontrados en la zona 2, lo que corrobora que la afectación por DAM para esta zona es nula y pudiera ser intemperismo natural de las rocas. En la Figura 5.2 puede observarse el comportamiento de los metales disueltos y pH respecto al sulfato. El comportamiento de los metales indica que el Zn fue el que mayor solubilidad presenta, ya que su concentración fue en aumento conforme aumentaba la concentración de sulfatos. El Fe y Mn mostraron un comportamiento similar al Zn, aunque en menores concentraciones, seguidos por el Pb. Respecto al pH, corrobora el hecho de que a valores bajos (menores a 6) favorece la solubilización de elementos, siendo el sulfato el mayor indicador de la presencia de DAM.

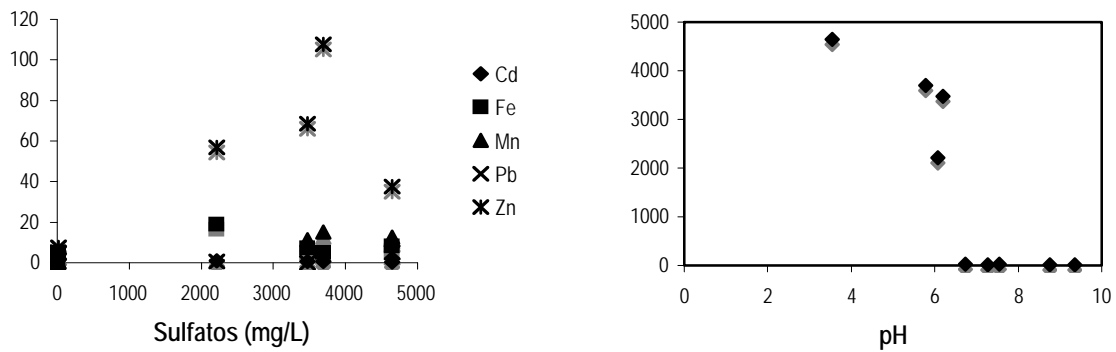


Figura 5.2 Concentración de metales totales disueltos (mayores a los LMP) y pH vs SO₄²⁻ en mg/L en la zona 1 (zona aparentemente fuera de la influencia del DAM)

Por otra parte, los resultados incluidos en la Tabla 5.2b indican lo siguiente:

Las muestras de agua tomadas en el área de influencia de los escurrimientos superficiales (zona 2) mostraron el siguiente comportamiento: 1) la variación del valor de pH en todos los puntos estudiados aumentaba durante las épocas de lluvia, mientras que en épocas de estiaje, todos disminuían y los valores indicaban principalmente un ambiente ácido a neutro (desde 2.5 hasta 7.6), 2) presencia de sulfatos en la mayoría de estas muestras (en concentraciones mayores a 2000 mg/L), es otro indicador de ambientes de acidez, 3) entre los elementos analizados, se detectó que hay Fe (4 a 88.5 mg/L), Mn (3.18 a 15.23 mg/L), Pb (0.13 a 5.6 mg/L), Cd (0.06 a 0.9 mg/L) y Zn (4.06 a 307 mg/L) que exceden muchas veces los LMP.

La presencia y alta concentración de los elementos determinados, la ubicación de los puntos de muestreo en la zona 2, así como la composición mineralógica del jal (que coincide con los elementos solubilizados), permite sugerir que hay afectación a estos cuerpos de agua y escurrimientos superficiales. El grado de lixiviación que presentan los minerales influye en la presencia de los elementos que fueron detectados (Fe y Zn principalmente), ya que, como se discutió en el capítulo anterior, son los minerales pirita y esfalerita los que mostraron mayor facilidad de ser lixiviados a cualquier tamaño de partícula. Por lo tanto, son los minerales que pueden oxidarse más fácilmente cuando entran en contacto con las condiciones de intemperismo y, por lo tanto, generar DAM.

Algunos autores resaltan que la oxidación de minerales, como la pirita en sitios parcialmente saturados, produce alta concentración de lixiviado muy ácido (DAM). El tiempo de residencia del agua que inunda la presa de jales tienden a ser hasta de décadas, según lo reporta la literatura, por

lo que, aunado a la lenta oxidación de la piritita (por su forma cristalina de tipo cúbico), éste es otro factor retardante de la migración del DAM hacia los escurrimientos aledaños. En la zona donde el DAM está afectando la calidad de los escurrimientos (zona 2), se observa la mayor concentración de parámetros que son muy comunes en este tipo de problemáticas (Fe, SO_4^{2-} , Zn).

En la Figura 5.3 puede observarse la variación en la concentración de metales totales (que sobrepasaron los LMP) y el pH respecto al SO_4^{2-} . En la zona 2, a diferencia de la zona 1, hay mayor concentración de sulfatos (hasta 4700 mg/L), siendo el Fe el elemento que presenta mayor capacidad de solubilización (a diferencia de la zona 1, donde fue el Zn el de mayor concentración). En segundo lugar se observa la presencia del Zn, seguido por el Mn y Pb. Respecto al pH, en esta zona presentó valores predominantemente menores a 6 y hasta 2.5, indicando mayor acidez. Parámetros como el Fe, Zn, Mn, SO_4^{2-} y valores ácidos de pH, son indicadores comunes de la presencia del DAM. Por otro lado, el comportamiento químico en el agua superficial muestreada en esta zona posiblemente se encuentre bajo la influencia de la probable migración del lixiviado ácido que se forma en la presa.

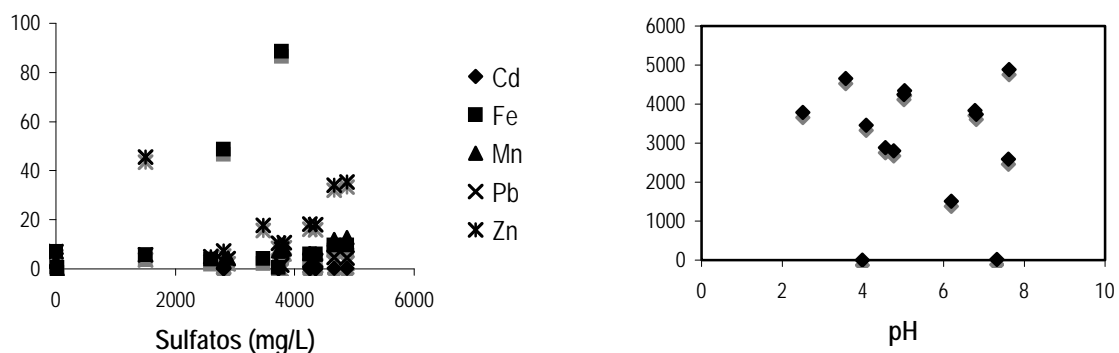


Figura 5.3 Concentración de metales totales (mayores a los LMP) y pH vs SO_4^{2-} en mg/L en la zona 2 (zona de influencia del DAM)

Se analizaron muestras de agua tomadas en distintos puntos de la zona inundada en la presa de jales, encontrándose los siguientes resultados (Tabla 5.3 y Figura 5.4):

Hay un descenso en el pH del agua en la presa, comparado con el pH de descarga, el cual está entre 7 y 8, según información proporcionada por el personal de la mina y verificado en el laboratorio al decantar el sobrenadante de las muestras. El pH en la parte baja de la presa (orilla noroeste), donde se acumula el agua, fluctúa entre 2 y 5.2. Los valores más ácidos se presentan en la

temporada de estiaje y los menos ácidos en la época de lluvias.

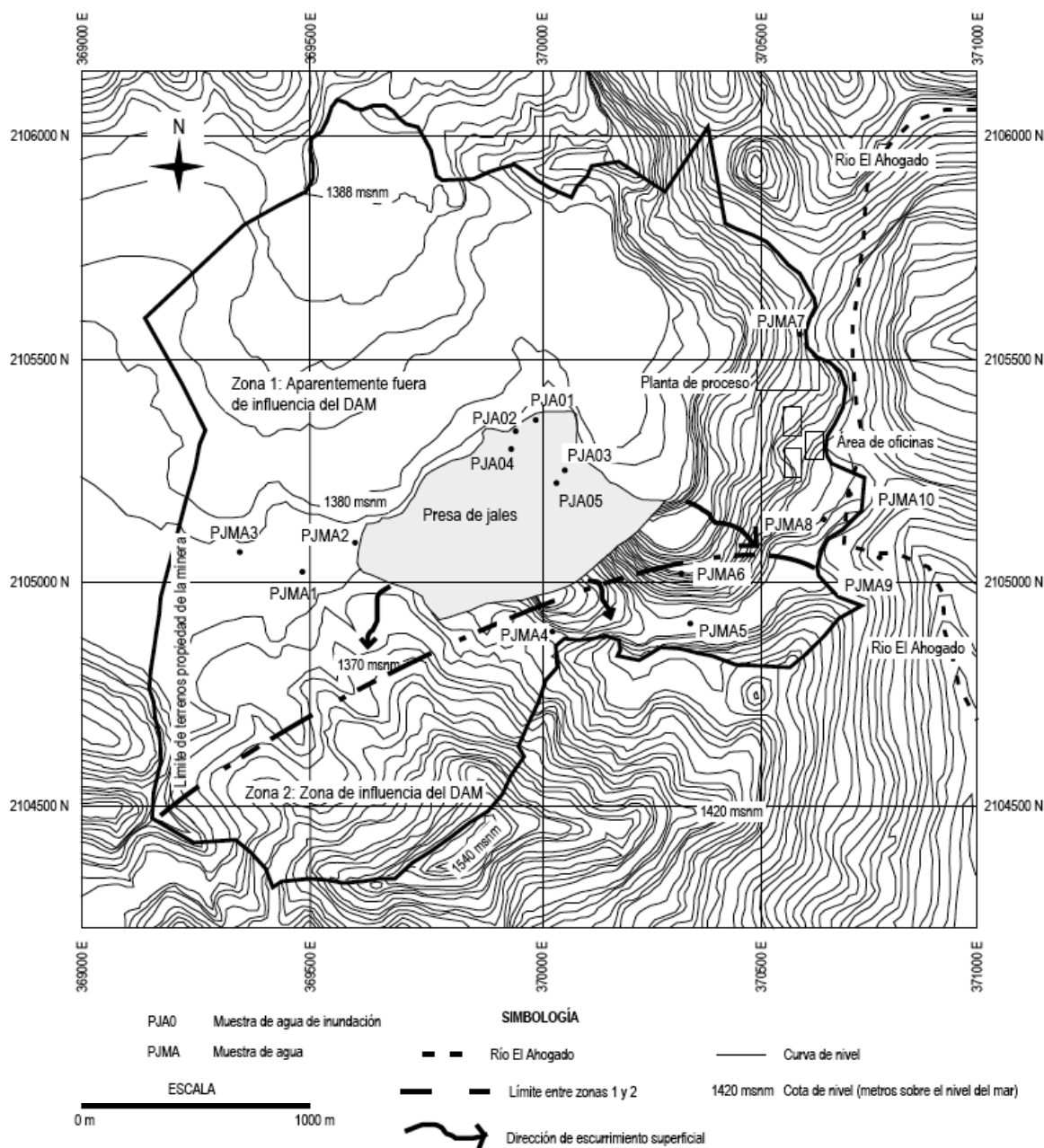


Figura 5.4 Localización de puntos de muestreo en la zona de inundación en la presa de jales. Clave: PJA0

Las conductividades en los diferentes puntos de muestreo se encuentran en un intervalo entre 4300 y 5930 $\mu\text{S}/\text{cm}$, observándose una ligera disminución en el muestreo en temporada de lluvias por la misma razón de la dilución del agua de lluvia. Como referencia, estas conductividades corresponden

aproximadamente desde 40 a 50 veces las del agua potable que puede ser hasta de 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Contrario a lo que se esperaba, la concentración de Fe en las muestras de agua, en la gran mayoría de los casos, fluctúan aproximadamente entre 0.35 y 10 mg/L. De igual modo, en la mayor parte de las muestras la concentración de Zn es mayor que la de Fe, lo que indica que el sulfuro de zinc se oxida con mayor facilidad que la pirita y además que permanece en solución, mientras que el Fe podría estar precipitando como hidróxido o alguna otra especie o complejo (sin embargo, es necesario analizarlo mediante un estudio mineralógico).

Otros elementos que estuvieron presentes en concentraciones menores son el Mn, Pb, Cd, Li, Sr, Cu y Si. De estos, el Pb y el Cd se encuentran en el listado de la Tabla 2 de la NOM-052-ECOL-2005 con LMP en el extracto de elementos potencialmente tóxicos de 5 y 1 ppm, respectivamente, niveles que no son rebasados en el agua de la presa.

Tabla 5.3 Resultados de la concentración total de elementos en muestras de agua tomadas en la zona inundada de la presa (Figura 5.4)

Muestra	B	Ca	Cd	Cu	Fe	Li	Mg	Mn	Pb	SO ₄ ²⁻	Si	Sr	Zn
Agua que inunda la parte NO de la presa de jales (mg/L)													
PJA01 ¹					5				4.2	4.17			45.8
²	88.5	970		0.02	2.62	1.97	247.8	2.56	2.65		3.62	1.7	5.72
³	0.8	726	0.11		2.60	0.72	292.4	6.16	2.69		4	0.9	16.32
PJA02 ³	1.1	544.6	0.11		2.39	1.1	293	6.2	2.45		4.1	1.5	15.8
PJA03 ²	2.1	575			3.25	2.18	256.4	2.82	3.45		3.1	2.2	6.92
³	1.7	528	0.11	0.02	1.59	1.45	282.4	6.03	2.8		3.32	1.7	15.52
PJA04 ³	1.9	546.6	0.11		2.64	1.63	297	6.37	2.86		3.86	2.1	16.17
PJA05 ⁴	1.5	591.2	0.08	0.03	5.34	1.24	224	5	4.11		7.52	1.9	14.91
Las casillas en blanco indican que los valores fueron menores al límite de detección del equipo													
¹ Abril 2004													
			² Abril 2005										
							³ Agosto 2005						
												⁴ Septiembre 2005	

De los resultados anteriores y considerando la hipótesis de que los lixiviados ácidos producto de la oxidación del jal puede favorecer la contaminación de los escurrimientos superficiales, se observa lo siguiente:

Hay una mayor cantidad de Zn que de Fe en el agua que inunda la presa, lo que indica que los sulfuros de Zn (esfalerita) pueden estarse oxidando con mayor facilidad que los sulfuros de Fe (pirita). El Fe podría estarse precipitando como un hidróxido o alguna otra especie. Los valores de pH fueron más ácidos (entre 2 y 5.2) durante la época de estiaje en las partes más someras de la zona de inundación. La concentración de sulfatos sobre esta agua es muy baja también, e, incluso,

no fue posible cuantificarlos en todos los puntos muestreados, debido a esta baja concentración. Puede observarse además que, debido a la baja difusividad y solubilidad que tiene el oxígeno en el agua, alrededor de $2 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ y $8.6 \text{ g}/\text{m}^3$ a 25°C , respectivamente (Mian y Yanful, 2003), el oxígeno puede transportarse por difusión a una velocidad muy lenta, lo que favorece que los procesos de oxidación de los sulfuros presentes en el jal retarden la liberación de elementos contaminantes hacia los escurrimientos aledaños. El hecho de que sea mayor la liberación de Zn en este jal que la del Fe, indica que minerales tales como la esfalerita (ZnS_2) son afectados más rápidamente por procesos de oxidación por el contacto con oxígeno y agua. La presencia de metales en sistemas donde se presenta la oxidación, indica que fueron removidos de las partículas del jal en primer lugar a través de la precipitación (como puede ser el caso del Fe) o por la absorción alrededor de partículas finas. Aunque la concentración de elementos tales como el Fe, Zn y aniones como el SO_4^{2-} , entre otros, no presentan valores tan altos en el agua que inunda la presa, la concentración de los mismos elementos (además de otros que sobrepasaron los LMP por normas ambientales) en puntos muestreados en la zona 2, indican un enriquecimiento varias veces mayor en su concentración. La hidrogeoquímica permite sugerir que la oxidación de minerales tales como la esfalerita y la pirita (este último en porcentajes mayores al 50%) principalmente, favorecen la liberación de elementos tales como los mencionados anteriormente. Por otro lado, la concentración de los sulfatos en los escurrimientos superficiales aledaños a la presa de jales son otro indicador de DAM, ya que también presentan un enriquecimiento varias veces mayor. La mineralogía del jal depende no solamente de la mineralogía del yacimiento, sino también de la mineralogía que presentan las rocas alternas a este yacimiento. Cuando los sulfuros sufren intemperismo, la presencia de sulfatos sobresale por ser uno de los compuestos que predominan en el agua (Stoltz y Greger, 2006).

En la Figura 5.5 se representa el diagrama de Ficklin para los resultados incluidos en las Tablas 5.2a, b y 5.3. Esta gráfica es comúnmente utilizada para comparar la variación en la química del drenaje ácido (Plumlee *et al.*, 1999). La suma de los metales base (Cd, Cu, Pb y Zn) permite diferenciar entre los ambientes geológicos que influyen en la composición del agua. De este diagrama puede mencionarse lo siguiente:

En la zona aparentemente fuera de la influencia de la migración del DAM (zona 1) la distribución de los metales base presentes en los escurrimientos superficiales, indican una variación desde un ambiente altamente ácido-ácido-circumneuro, predominando el ambiente circumneuro, con alta

concentración de metales base ($Zn > Pb > Cu$).

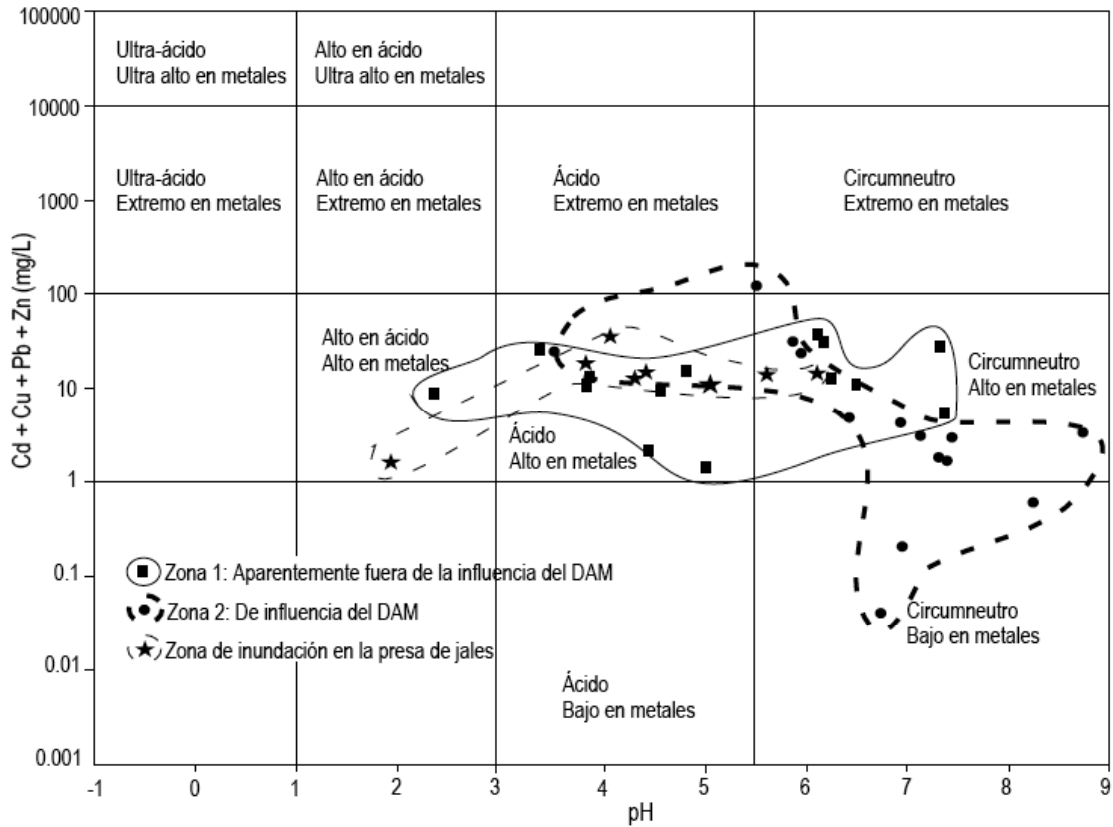


Figura 5.5 Diagrama de Ficklin, que cuantifica la variación química de las muestras analizadas y permite determinar los principales ambientes geológicos (Plumlee *et al.*, 1999)

Además, aunque no están incluidos en este diagrama, la concentración de otros elementos también fue alta (Tabla 5.2a), ordenándose en forma decreciente de la siguiente manera: $Ca > Na > Mg > K > Cl > Zn > Mn > Si > Fe > Pb > B > Sr > Li > Al > As > Cu$. Esto coincide con la descripción citada anteriormente, donde se menciona que, a pesar de no encontrarse en la dirección de migración del DAM, es muy probable que el posible transporte fluvial y eólico de partículas finas de jal, ocasione que haya alta concentración de ciertos metales característicos de DAM (Cd, Cu, Fe, Zn, Mn y Pb), sin ser muy nocivos para la calidad del agua, debido a su pH casi neutro.

En la zona de influencia de la migración del DAM (zona 2), la distribución de los metales base en los escurrimientos superficiales, indican que se distribuyen desde un ambiente ácido a circumneuro, con alta concentración de metales disueltos, a un ambiente circumneuro con baja concentración de metales base, predominando el ambiente circumneuro con alta concentración de metales base (Zn

> Pb > Cd > Cu). Además, aunque no están incluidos en este diagrama, la concentración de otros elementos también fue alta (Tabla 5.2b), ordenándose en forma decreciente de la siguiente manera: Na > Ca > Mg > K > Cl > Fe > Zn > Si > Mn > Pb > B > Sr > Li > Cd > As > Al > Cu. Cabe mencionar que, aunque este diagrama no toma en cuenta el SO_4^{2-} por no ser un metal base, su alta concentración favorece la lixiviación de estos elementos, afectando la calidad del agua.

También se analiza la zona de inundación en la presa de jales, la cual varía desde un ambiente ácido a circumneutro con alto contenido de metales (Zn > Pb > Cd > Cu), predominando el ambiente ácido, posiblemente por el contacto directo con el jal. Aunque no están incluidos en este diagrama, la concentración de otros elementos también fue alta (Tabla 5.3), ordenándose en forma decreciente: Ca > Mg > B > Zn > Si > Mn > Fe > Pb > Sr > Li > Cd > Cu. Este grupo de muestras presenta mayor concentración de los elementos, ya que se encuentra en contacto directo con el jal que tiene un alto contenido de minerales generadores de acidez (pirita y esfalerita, principalmente).

5.4.1 Variación temporal de los contaminantes

La variación temporal de los contaminantes presentes en los escurrimientos y cuerpos de agua superficial muestra comportamientos muy variables, dependiendo principalmente de su contenido mineral, de su localización respecto a la presa de jales y a la época de muestreo (Figuras 5.6, 5.7 y 5.8). Se realizó el análisis para cada zona estudiada (zona 1 y zona 2), así como en el agua de inundación de la presa de jales:

Para la zona 1 (Figura 5.6), la conductividad eléctrica (CE) fue más alta durante la época de lluvias en el punto de muestreo PJMA8, que corresponde al agua subterránea que es extraída de la mina y depositada en piletas para su reutilización (durante abril de 2004 y 2005, enero de 2006), al este de la presa; en el resto de los puntos de muestreo, no se observó una relación directa con el clima. El pH fue más alto (mayor a 8) durante la época de sequía en los cuerpos de agua superficial localizados al oeste de la presa, PJMA1 y PJMA2 (abril de 2005), casi neutro (pH=6-7) en los puntos PJMA3 y PJMA8 en abril de 2005; por otro lado, en época de lluvias, el resto de las muestras tuvieron valores entre 5 y 6, excepto en los puntos PJMA2 (septiembre de 2005) y PJMA8 (marzo de 2006), indicando que no hay una relación directa con el clima. El As no fue encontrado en todos los puntos de muestreo, sólo en las muestras PJMA2 y PJMA8 durante la época de lluvias y principio de la época de sequía (septiembre de 2005 y enero de 2006, respectivamente), siendo en enero cuando se determinó la concentración más alta. Respecto al Cd, este elemento se encontró

solamente en la muestra PJMA8 durante todas las fechas.

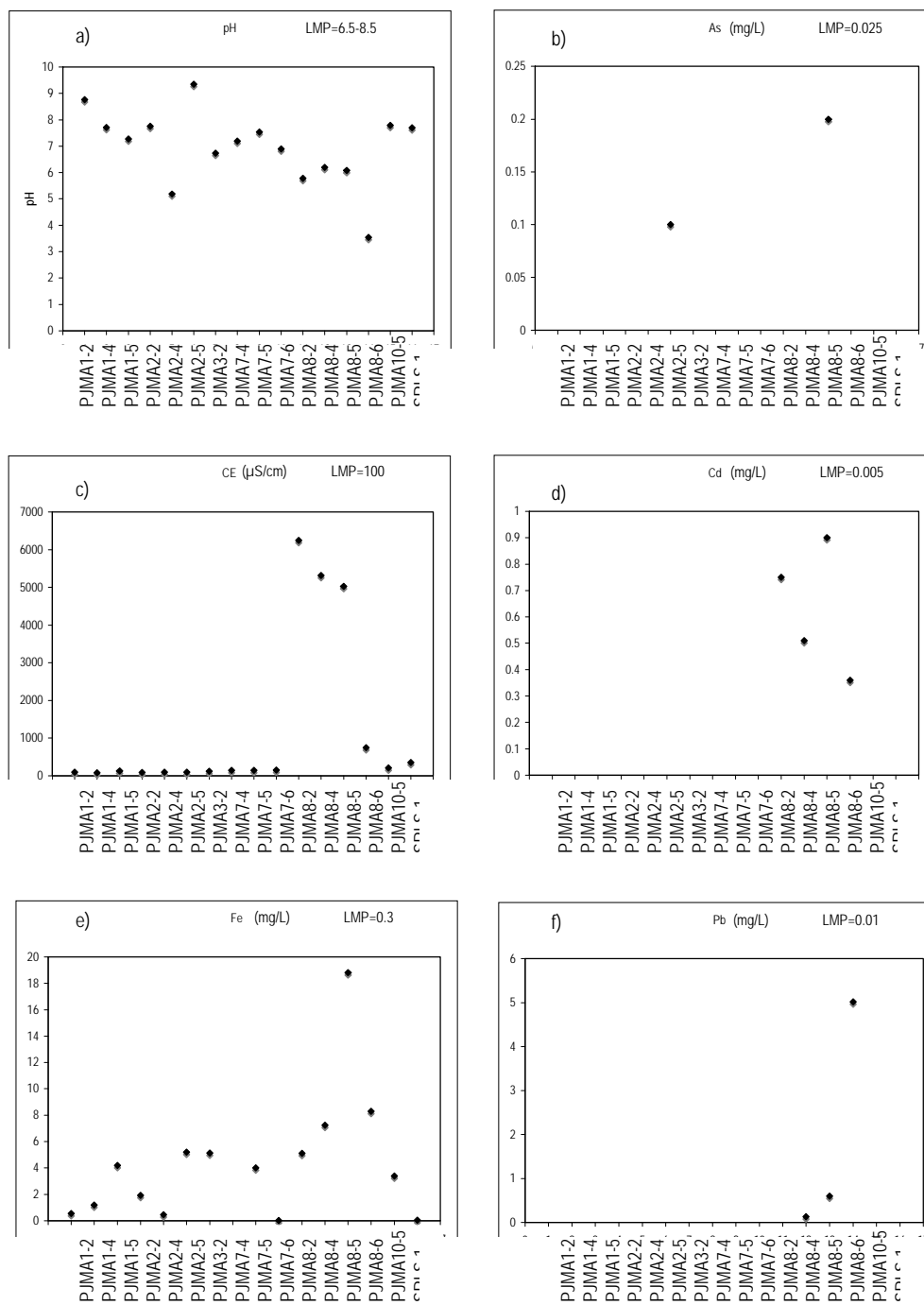


Figura 5.6a Comportamiento de los parámetros en niveles contaminantes encontrados en la zona 1 respecto al tiempo y su localización. a) pH, b) As (mg/L), c) CE (μS/cm), d) Cd (mg/L), e) Fe (mg/L), f) Pb (mg/L).

²:Abril de 2005, ³: Agosto de 2005, ⁴: Septiembre de 2005, ⁵: Enero de 2006, ⁶: Marzo de 2006

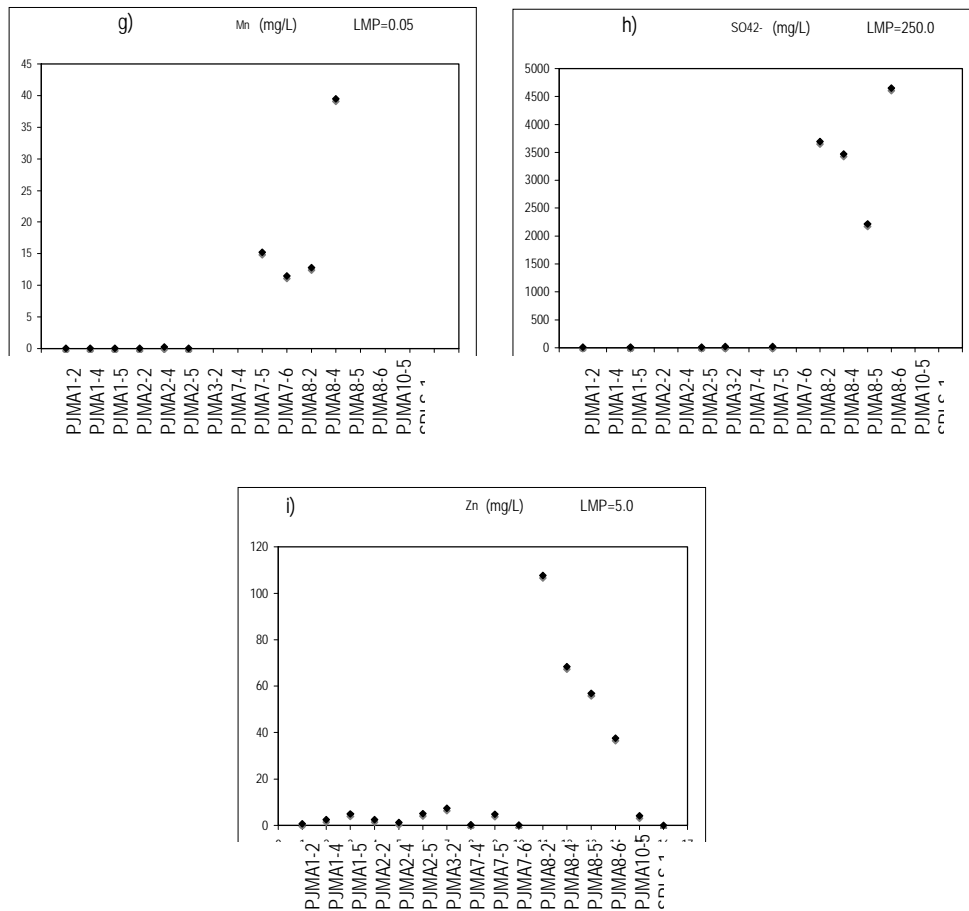


Figura 5.6b Comportamiento de los parámetros en niveles contaminantes encontrados en la zona 1 respecto al tiempo y su localización. g) Mn (mg/L), h) SO₄²⁻ (mg/L), i) Zn (mg/L). ²: Abril de 2005, ³: Agosto de 2005, ⁴: Septiembre de 2005, ⁵: Enero de 2006, ⁶: Marzo de 2006

El Fe se encontró en concentración elevada en casi todos los puntos muestreados, excepto en el manantial (PJMA7) durante marzo de 2006. A pesar de que son valores altos, fue en enero de 2006 donde se observó la concentración más alta para casi todas las muestras, mientras que los valores más bajos se encontraron en abril de 2005. El Pb, Mn, SO₄²⁻ y Zn se encontraron en la muestra PJMA8, siendo su concentración más alta en marzo de 2006, mientras que la concentración más baja se encontró en septiembre de 2005.

El comportamiento de estos últimos iones indica que están relacionados con el comportamiento del clima, ya que durante la época de lluvias puede esperarse que el proceso de solubilización disminuya la concentración, mientras que en época de sequía éstas se concentran más (Figura 5.6).

En la zona 2 se observa el siguiente comportamiento: los elementos Cl, Zn, Cu, Mn, As, Cd, Fe, Pb, así como el pH, la CE y el SO_4^{2-} se encontraron más altos en las muestras PJMA4 (marzo de 2006), PJMA5 (en enero y marzo de 2006), PJMA6 (marzo de 2006) y PJMA9 (principalmente en septiembre de 2005). En este caso sí es posible observar una relación con el clima, ya que durante la época de estiaje es cuando más altas están las concentraciones, mientras que en época de lluvias se encontraron más bajas (posible efecto de dilución). Solamente en el río aguas arriba (PJMA9) la concentración de los iones mostró ser más alta, independientemente de que fue en la época de lluvias, no mostrándose relación alguna con el clima. El resto de los iones presentan un comportamiento relacionado, ya que durante la época de sequía se midieron las más altas concentraciones y en época de lluvias se observó el efecto de solubilización (Figura 5.7).

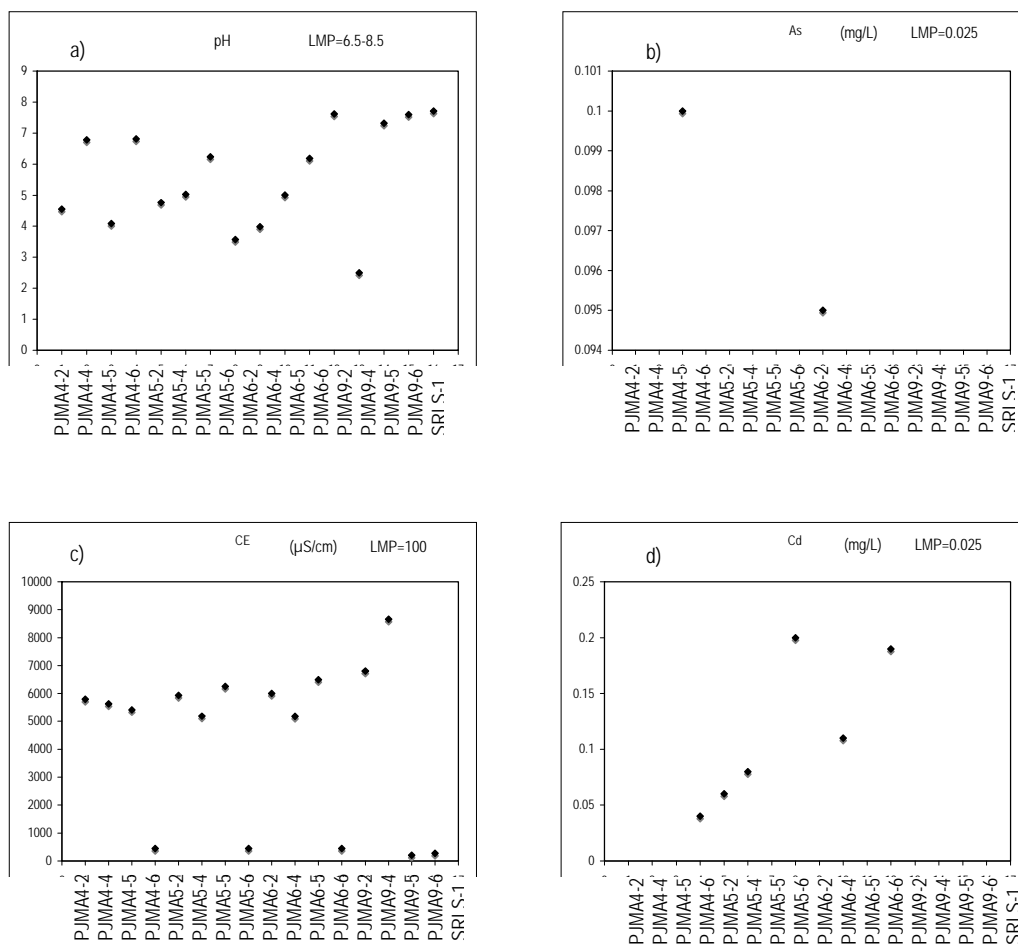


Figura 5.7a Comportamiento de los parámetros en niveles contaminantes en la zona 2 respecto al tiempo.

a) pH, b) As (mg/L), c) CE ($\mu\text{S}/\text{cm}$), d) Cd (mg/L). ²: Abril 2005, ³: Agosto 2005, ⁴: Septiembre 2005, ⁵: Enero 2006, ⁶: Marzo de 2006

En la zona de inundación, elementos como el Cd, Mn, Fe, Pb y Zn estuvieron presentes en todas las muestras tomadas.

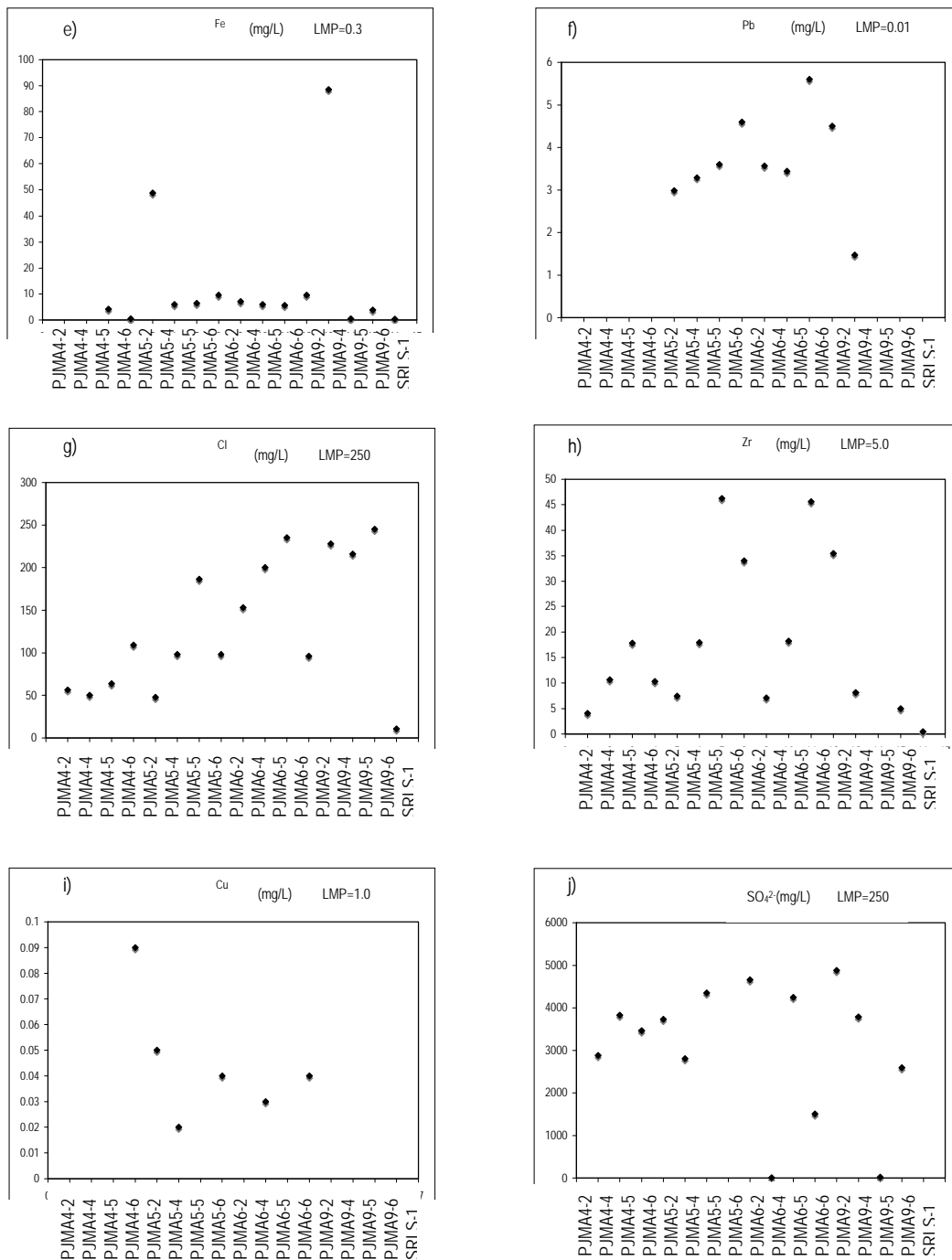


Figura 5.7b Comportamiento de los parámetros en niveles contaminantes en la zona 2 respecto al tiempo. e) Fe (mg/L), f) Pb (mg/L), g) Cl (mg/L), h) Zn (mg/L), i) Cu (mg/L), j) SO₄²⁻. 2: Abril 2005, 3: Agosto 2005, 4: Septiembre 2005, 5: Enero 2006, 6: Marzo de 2006

El Cd se midió en concentración similar en todas las muestras durante abril y agosto de 2005, mientras que la concentración más baja estuvo en la muestra PJA05 (septiembre de 2005). El Mn estuvo en alta concentración en todas las muestras durante agosto de 2005, mientras que la más baja concentración en abril de 2005.

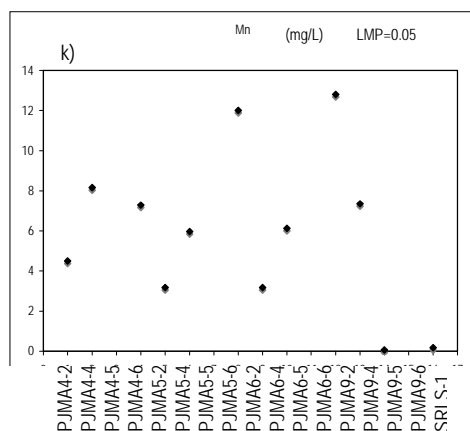


Figura 5.7c Comportamiento de los parámetros en niveles contaminantes en la zona 2 respecto al tiempo. k) Mn (mg/L). 2: Abril 2005, 3: Agosto 2005, 4: Septiembre 2005, 5: Enero 2006, 6: Marzo de 2006

Los metales Fe y Pb estuvieron en alta concentración en las muestras PJA01 y PJA05 durante abril de 2004, mientras que en el resto de las muestras y fechas se mostró un comportamiento irregular. Se observa que los elementos tienden a aumentar su concentración en época de sequía, mientras que en época de lluvias, puede observarse un efecto de solubilización en menor grado respecto a los cuerpos de agua y escurrimientos superficiales aledaños a la presa (Figura 5.8). El Zn estuvo en baja concentración en los puntos de muestreo PJA01 y PJA03 (abril de 2005), mientras que fue más alto en PJA01 (abril de 2004). A diferencia de los altos niveles de SO_4^{2-} medidos fuera de la presa de jales, en la zona de inundación su presencia fue casi nula. Es difícil interpretar a los elementos presentes en este cuerpo de agua, ya que pertenece a la zona que inunda al jal depositado en la presa. Este comportamiento, al igual que en las dos zonas analizadas previamente, confirman lo sugerido en el capítulo anterior: de los minerales que componen a los jales, parece ser la esfalerita la que muestra una mayor facilidad al intemperismo químico, mientras que otros minerales como la pirita y otros sulfuros tienen solubilización de metales pesados, aunque más lenta. Este comportamiento también puede asociarse a la presencia de algunos óxidos de hierro que favorezcan el retardo de la oxidación en estos sulfuros (González-Sandoval, 2006).

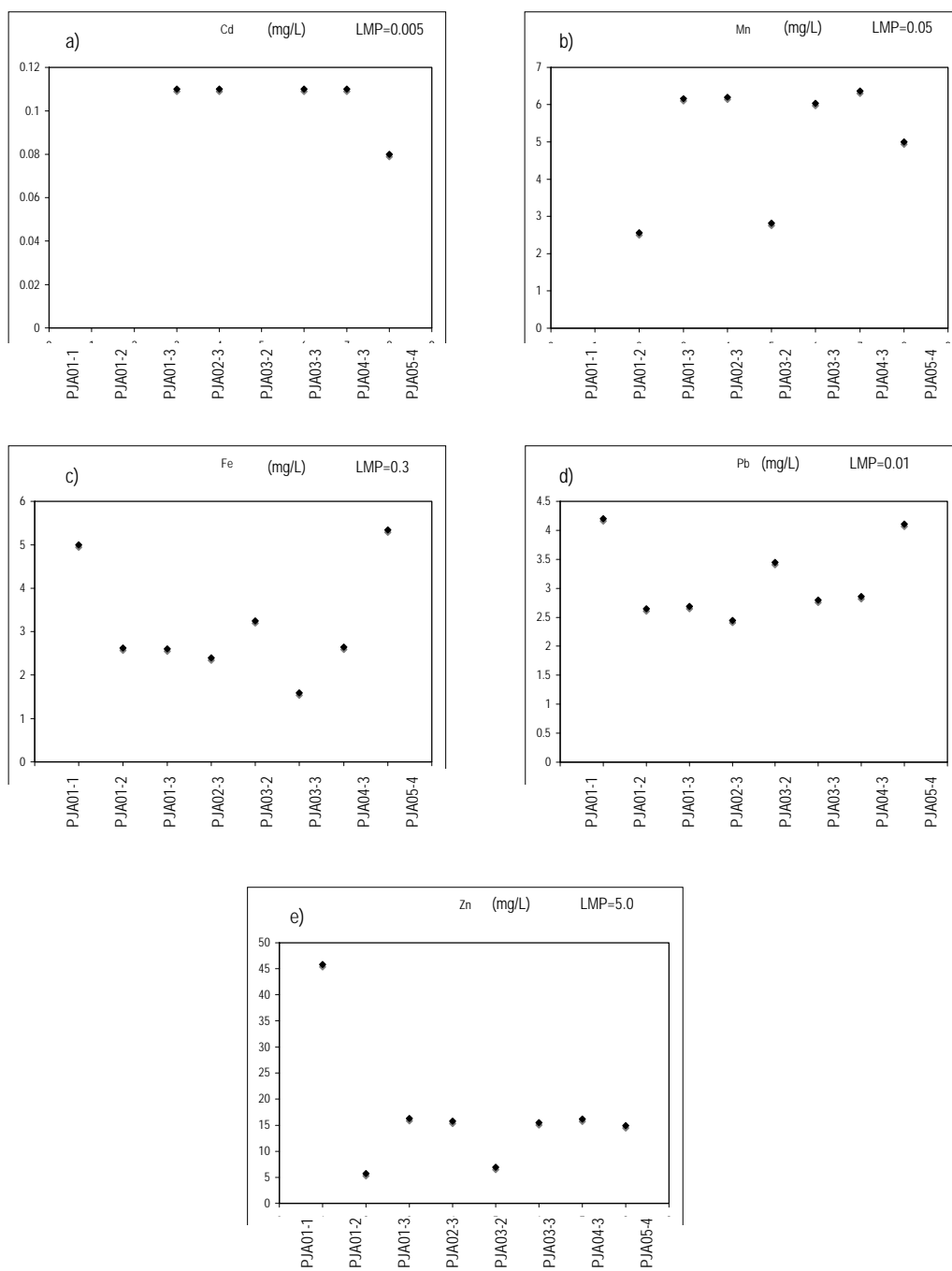


Figura 5.8 Comportamiento de los parámetros en niveles contaminantes en la zona de inundación respecto al tiempo de la presa respecto al tiempo. A) Cd (mg/L), b) Mn (mg/L), c) Fe (mg/L), d) Pb (mg/L), e) Zn (mg/L).

1: Abril 2004, 2: Abril 2005, 3: Agosto 2005, 4: Septiembre 2005, 5: Enero 2006

5.4.2 Modelación hidrogeoquímica

El programa de modelación PHREEQCE (Parkhurst y Appelo, 1999) se utilizó para determinar la distribución, especiación química y los índices de saturación mineral en los escurrimientos superficiales analizados, utilizando la base de datos WATEQ4f. Esta base de datos incluye los siguientes elementos: Al, As, Ba, B, Br, Cd, Ca, C, Cl, Cu, F, H, I, Fe, Pb, Li, Mg, Mn, Ni, N, O, P, K, Si, Na, Sr, S, Rb, Se, Ag y Zn. Las especies químicas de un elemento proporcionan información sobre la capacidad para generar lixiviados con alto contenido de metales, así como su potencial toxicidad al ambiente (Fergusson, 1990). Para el presente trabajo se tomaron en cuenta los minerales principales calculados por el programa, aún cuando algunos de éstos no fueron identificados en el análisis mineralógico (difracción de rayos X).

La razón por la que se consideran incluso minerales no determinados, es para conocer la probable fuente de los metales pesados y metaloides cuantificados en el análisis químico. Se sugiere realizar un análisis mineralógico que se enfoque en la búsqueda de las fases minerales determinadas mediante esta modelación. Por esta razón, la modelación de la distribución de metales, especialmente en zonas mineras, es muy importante en estudios para evaluar problemas de contaminación (Salomons, 1995; Dinelli y Lombini, 1996).

En la Tabla 5.4 se enlistan solamente las muestras más representativas, ya que en algunos casos, los parámetros determinados no fueron suficientes para ser analizados por este programa. Se incluyen las diferentes especies determinadas y su distribución mediante este programa de modelación hidrogeoquímica, mientras que la base de análisis se incluye en el anexo 3.

Los resultados incluidos en la Tabla 5.4 son todas aquellas especies minerales que posiblemente pudieran contribuir al aporte de los iones que han sido identificados en los cuerpos de agua y escurrimientos superficiales aledaños a la presa y en su zona de inundación. No es posible asegurar que todos los minerales aquí incluidos estén presentes en el jal, ya que los análisis semi-cuantitativos que fueron realizados en muestras de jal (difracción de rayos X, microanálisis EDS), sólo presentan contenidos de unos cuantos de estos minerales, pero el resto de los que están incluidos en esta tabla no fueron determinados. A pesar de ello, se incluyen todas las especies minerales, para analizar las posibles fuentes que pueden dar origen a la presencia de los iones cuantificados en el agua superficial. Para identificar qué minerales realmente están presentes en la zona de estudio, es necesario analizar la mineralogía a través de otras técnicas que resulten más efectivas que las utilizadas en este trabajo de investigación (aquellas técnicas que permitan la

observación de partículas minerales a una mayor resolución que los técnicas aquí empleadas).

Tabla 5.4 Distribución de las distintas especies determinadas mediante el programa de modelación PHREEQCE (Parkhurst y Appelo, 1999)

Especie mineral	Zona 2		Zona 1				Zona de inundación
	PJMA4 ⁴	PJMA1 ⁴	PJMA2 ²	PJMA2 ⁴	PJMA2 ⁵	PJMA7 ⁴	PJA01 ³
Fuerza iónica, I (M)	8.046 ⁻²	1.411 ⁻³	6.303 ⁻⁴	7.753 ⁻⁴	2.906 ⁻⁴	1.585 ⁻³	8.093 ⁻³
Anglesita, PbSO ₄ (sec)							-1.78
Anhidrita, CaSO ₄ (sec)	-0.21						
Cd(OH) ₂							-11.47
Cd(SO ₄)							-11.4
Celestita, SrSO ₄	-0.46						
Calcedonia	0.36	-0.52	-0.41	-0.5		0.18	
Crisotilo, Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	-5.03	-5.51	-4.28	-19.97		-5.86	
Fe(OH) ₃ (a)		2.94	2.8	-3.39	3.35		-4.4
FeS (ppt)					-83.48		-40.17
Goetita, FeO(OH)		8.83	8.7	2.51	9.24		1.5
Yeso, CaSO ₄ ·2(H ₂ O)	0.02						
H ₂ (g)	-21.51	-23.38	-23.48	-18.34	-26.65	-22.34	-17.06
H ₂ O (g)	-1.58		-1.37	-1.41	-1.58	-1.47	-1.43
H ₂ S (g)	-59.8				-87.37		-41.0
Hausmannita, Mn ₃ O ₄ (prim)	-12.7	-9.84	-8.18	-28.82		-14.16	-30.71
Hematita, Fe ₂ O ₃		19.63	19.81	7.32	20.28		5.22
Mackinawita, (Fe,Ni)S _{0.9}					-82.74		-39.44
Manganita, MnO(OH)	-5.42	-4.32	-4.25	-11.86		-6.11	-12.63
Melanterita, Fe(SO ₄)·7(H ₂ O) (sec)					-12.42		-6.73
O ₂	-40.96	-36.55	-34.32	-45.09	-30.75	-37.92	-47.98
Pb(OH) ₂							-3.81
Pirita, FeS ₂					-137.51		-57.58
Pirochroita, Mn(OH) ₂	-6.06	-5.89	-5.87	-10.91		-7.16	-11.04
Pirolusita, MnO ₂ (sec)	-11.1	-8.75	-7.66	-18.08		-10.72	-19.64
Cuarzo, SiO ₂ (a)	0.77	-0.12	-0.03	-0.11		0.52	
Sepiolita,	-2.87	-4.73	-3.95	-14.5		-3.87	
Mg ₄ Si ₆ O ₁₅ (OH) ₂ ·6(H ₂ O) (sec)							
Sepiolita (d)	-5.7	-7.62	-6.99	-17.5		-6.81	
SiO ₂ (a)	-0.49	-1.36	-1.23	-1.32		-0.65	
Esfalerita, (Zn,Fe)S	-47.05				-70.96		-31.64
Azufre	-44.15				-66.59		-29.74
Talco, Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	-0.65	-2.86	-1.33	-17.21		-1.78	
Willemita, Zn ₂ SiO ₄	-0.62		0.71			-1.37	
Zn(OH) ₂	-2.43		-1.75		1.24	-2.91	-5.72

²Abril 2005

³Agosto 2005

⁴Septiembre 2005

⁵Enero 2006

De la Tabla 5.4, se observa que la distribución así como los estados de saturación de los minerales, se distribuyen de la siguiente manera: a) en la zona 1, el índice de saturación (IS) indica que los siguientes minerales se encuentran disueltos en el agua en orden decreciente: H₂S_(g) (-59.8),

esfalerita (-47.05), azufre (-44.15), hausmanita (-12.7), pirolusita (-11.1), pirocrosita (-6.06), manganita (-5.42), crisotilo (-5.03), sepiolita (-2.87), Zn(OH)_2 (-2.43); b) en la zona 2, el índice de saturación indica que los minerales que se encuentran disueltos en el agua son: crisotilo (-4.28 a -19.97), Fe(OH)_3 (-3.39), $\text{FeS}_{(\text{ppt})}$ (-83.48), $\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}$ (-87.37), hausmanita (-8.18 a -28.82), mackinawita (-82.74), manganita (-4.25 a -11.86), melanterita (-12.42), pirita (-137.51), pirocrosita (-5.87 a -10.91), pirolusita (-7.66 a -18.08), sepiolita (-3.87 a -14.5), SiO_2 (-0.65 a -1.36), esfalerita (-70.96), azufre (-66.59), talco (-1.33 a -17.21), willemita (-1.37) y Zn(OH)_2 (-1.75 a -2.91); c) por otro lado, en la zona de inundación se observa que hay solubilidad en los siguientes minerales: anglesita (-1.78), Cd(OH)_2 (-11.47), $\text{Cd(SO}_4)$ (-11.4), $\text{Fe(OH)}_{3(\text{a})}$ (-4.4), $\text{FeS}_{(\text{ppt})}$ (-40.17), hausmanita (-30.71), mackinawita (-39.44), manganita (-12.63), melanterita (-6.73), Pb(OH)_2 (-3.81), pirita (-57.58), pirocrosita (-11.04), pirolusita (-19.64), esfalerita (-31.64), azufre (-29.74) y Zn(OH)_2 (-5.72).

De los resultados incluidos en la Tabla 5.4, a continuación se discute la especiación geoquímica de los principales metales que se encuentran subsaturados en los escurrimientos superficiales y en concentraciones mayores al LMP:

Manganeso

Las principales especies que contienen Mn según la modelación hidrogeoquímica son: hausmanita (Mn_3O_4), manganita (MnO(OH)), pirocroita (Mn(OH)_2) y pirolusita (MnO_2). Se presentan en el siguiente orden de abundancia: manganita > pirocroita > pirolusita > hausmanita. Todas estas especies pueden ser disueltas en el agua. Su presencia puede deberse al intemperismo natural de las rocas (sulfuros), especialmente aquellas que se encuentran en contacto con los lixiviados ácidos que podrían migrar desde la presa de Jales. Este elemento suele estar asociado con minerales de sulfuros, el cual podría ser la pirita (Reinmann y Caritat, 1998).

Hierro

Las principales especies de Fe presentes según este análisis de modelación en orden de abundancia en las dos zonas de estudio son: Fe_2O_3 > FeO(OH) > Fe(OH)_3 > $\text{Fe(SO}_4) \cdot 7(\text{H}_2\text{O})$ > $(\text{Fe,Ni})\text{S}_{0.9}$ > FeS > FeS_2 . En la zona aparentemente fuera de la influencia de la migración del DAM, el agua se encuentra sobresaturada con respecto a las siguientes especies minerales: hematita (Fe_2O_3), goetita (FeO(OH)) e hidróxido de hierro (Fe(OH)_3). Bajo condiciones de pH ácido, las especies melanterita ($\text{Fe(SO}_4) \cdot 7(\text{H}_2\text{O})$), mackinawita ($(\text{Fe,Ni})\text{S}_{0.9}$), FeS y pirita (FeS_2) están

subsaturadas, especialmente en la zona de influencia del DAM. El Fe se encuentra en alta concentración (excediendo el LMP) casi en todos los puntos de agua superficial muestreados. Según Reinmann y Caritat (1998), el Fe es tóxico para los humanos en concentraciones > 200 mg/L. Sin embargo, las normas ambientales establecen que el LMP para consumo humano es 0.3 mg/L y, en la mayoría de los puntos analizados, las concentraciones superan este límite (Tablas 5.a, 5.b).

Zinc

El orden de abundancia de las principales especies minerales es el siguiente: esfalerita ($(\text{Zn,Fe})\text{S}$) $>$ willemita (Zn_2SiO_4). De acuerdo con la mineralogía (capítulo 4), la esfalerita es el mineral que aporta mayor cantidad de Zn disuelto. El Zn resultó ser el ión predominante en ambas zonas (zona de influencia y zona aparentemente fuera de la influencia de la migración del DAM). La presencia de este ión disuelto puede representar un riesgo de contaminación a los escurrimientos superficiales, debido a que en la mayoría de los puntos muestreados se encontró en altas concentraciones.

Fuerza iónica (I)

La fuerza iónica (I) del agua varía entre 9.303^{-4} y 8.057^{-2} . Según Appelo y Postma (1999), la fuerza iónica del agua dulce, sin afectación antropogénica de su calidad, normalmente es menor a 0.02 ; mientras que el agua de mar tiene una fuerza iónica de 0.7 . Deutsch (1997) reporta que la fuerza iónica del agua subterránea varía desde 10^{-2} a 10^{-3} . Esta comparación permite clasificar el agua superficial analizada en la zona de estudio como agua dulce, aunque con altos contenidos de elementos y compuestos en concentraciones contaminantes (Zn, Fe, As, Cd, Mn y SO_4^{2-}), especialmente en la zona de influencia del DAM. Los valores de la fuerza iónica de las muestras incluidas en la Tabla 5.4, indican capacidad para solubilizar las especies de Zn y Fe, principalmente (y a estos suelen estar asociados otros iones como el SO_4^{2-} , Cd, Mn, Pb, entre otros).

En las Figuras 5.9a, b y c se representa la distribución de los índices de saturación, la cual muestra a aquellos minerales que se encuentran subsaturados, en equilibrio o sobresaturados con el agua, según la Tabla 5.4. En la Figura 5.9a, la distribución de las fases minerales que se encuentran subsaturadas en agua ($\text{IS} < 1$) fueron las siguientes: $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$ $>$ esfalerita $>$ talco $>$ hausmanita $>$ pirolusita $>$ manganita = pirocrosita $>$ cuarzo $>$ crisotilo. El resto de los minerales se encuentran en equilibrio. Los índices de saturación indican una alta solubilización de estas fases minerales, especialmente en el agua de lluvia desviada de la presa de jales a través de una tubería (PJMA4).

Los valores de IS explican los altos contenidos de Mn, SO_4^{2-} , Fe, así como la difusión de oxígeno, factores que favorecen la formación de DAM.

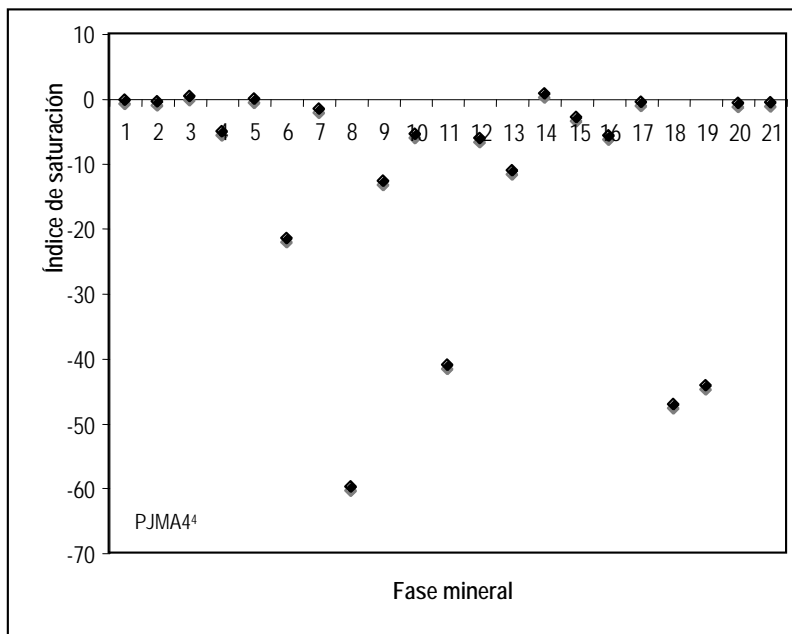


Figura 5.9a Distribución de especies minerales en la zona 2 (área de influencia de la migración del DAM). Las claves son: 1) Celestita, 2) Calcedonia, 3) Crisotilo, 4) Yeso, 5) $\text{H}_2(\text{g})$, 6) $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, 7) $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$, 8) Hausmanita, 9) Manganita, 10) $\text{O}_2(\text{g})$, 11) Pirocrosita, 12) Pirolusita, 13) Cuarzo, 14) Sepiolita, 15) Sepiolita_(d), 16) $\text{SiO}_2(\text{a})$, 17) Esfalerita, 18) Azufre, 19) Talco, 20) Willemita y 21) $\text{Zn}(\text{OH})_2$. PJMA4⁴: Agua de lluvia desviada de la presa a través de tubería (tomada en septiembre 2005)

En la Figura 5.9b, la distribución de las fases minerales que se encuentran subsaturadas en agua en la zona 1 fueron las siguientes:

Fue posible analizar con mayor detalle en esta zona el comportamiento de las fases minerales, especialmente al oeste y en el manantial localizado al norte de la presa de jales (PJMA7). En el punto PJMA2 se observa que durante la época de lluvias, minerales tales como el crisotilo, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, hausmanita, manganita, O_2 , pirocrosita, pirolusita y sepiolita, presentaron mayor solubilización; mientras que en época de sequía, los IS fueron menores. El Fe estuvo sobresaturado en la forma del $\text{Fe}(\text{OH})_3$ durante la época de estiaje. Esto confirma el comportamiento químico de los escurrimientos superficiales, donde el Mn estuvo presente en altas concentraciones, mientras que el Fe no fue tan alto como en la zona 1.

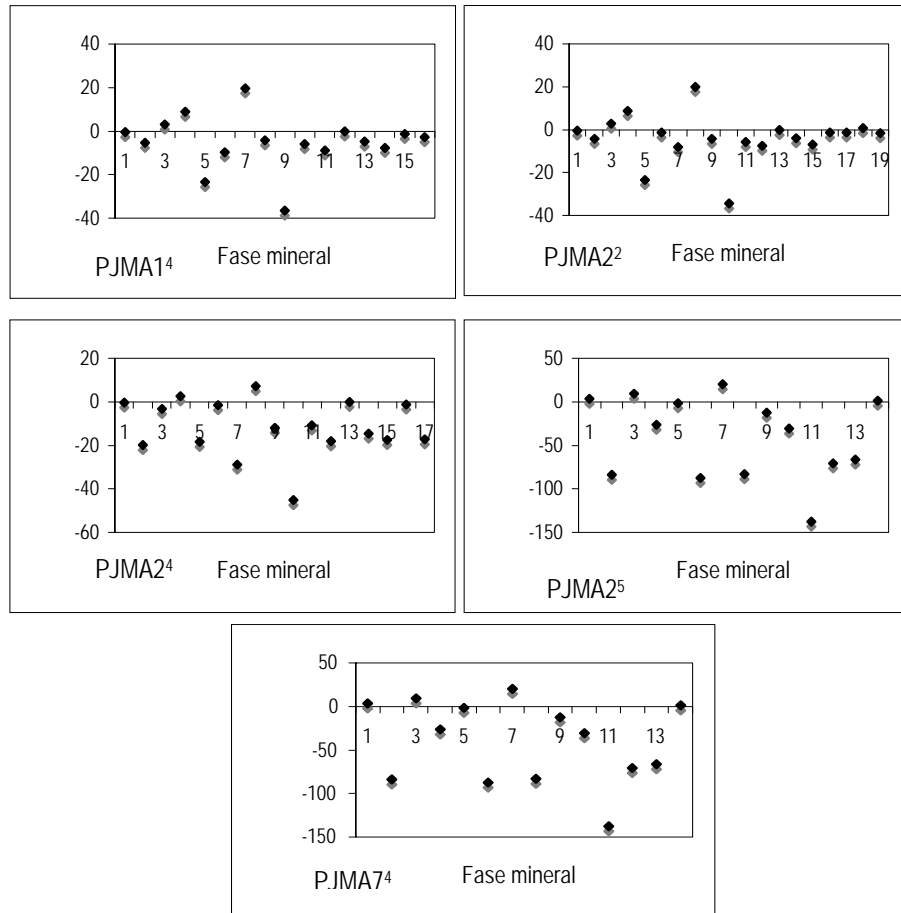


Figura 5.9b Distribución de especies minerales en la zona 1 (área aparentemente fuera de la influencia de la migración del DAM). 1) Calcedonia, 2) Crisotilo, 3) $\text{Fe}(\text{OH})_{3(a)}$, 4) $\text{FeS}_{(ppt)}$, 5) Goetita, 6) Yeso, 7) $\text{H}_2(\text{g})$, 8) $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$, 9) $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$, 10) Hausmanita, 11) Hematita, 12) Mackinawita, 13) Manganita, 14) Melanterita, 15) O_2 , 16) Pirita, 17) Pirocrosita, 18) Pirolusita, 19) Cuarzo. PJMA14⁴: Muestra de agua tomada en un bordo al poniente de la presa durante septiembre de 2005, PJMA22²: Muestra de agua tomada en un bordo aledaño a la presa de jales al poniente durante abril de 2005, PJMA24⁴: Tomada durante septiembre de 2005, PJMA25⁵: Enero de 2006, PJMA74⁴: Agua de manantial captada a través de tubería, septiembre de 2005

De la Figura 5.9c se observa lo siguiente: los minerales que se encuentran subsaturados en el agua fueron la pirita > $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$ > $\text{FeS}_{(ppt)}$ > mackinawita > esfalerita > sulfuro > pirolusita > manganita > $\text{Cd}(\text{OH})_2 = \text{CdSO}_4$ > pirocrosita > melanterita; mientras que aquellos que se encuentran sobresaturados fueron la hematita > goetita. A pesar de presentar altos contenidos de pirita en solución, es posible que el Fe se esté sobresaturando en las formas de hematita y goetita, y, debido

a esto, las concentraciones de Fe que son liberadas en el agua no sean tan altas.

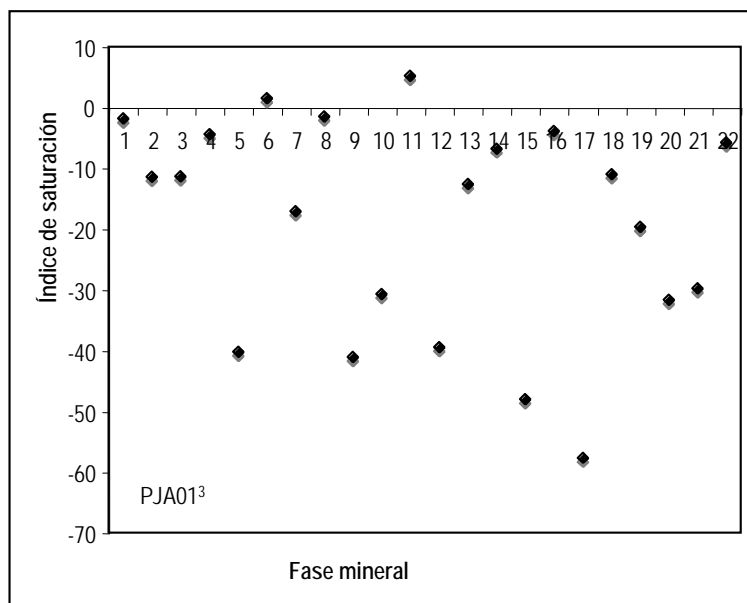


Figura 5.9c Distribución de especies minerales en la zona de inundación de la presa de jales. 1) Anglesita, 2) $\text{Cd}(\text{OH})_2$, 3) $\text{Cd}(\text{SO}_4)$, 4) $\text{Fe}(\text{OH})_{3(a)}$, 5) $\text{FeS}_{(\text{ppt})}$, 6) Goetita, 7) $\text{H}_2(\text{g})$, 8) $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, 9) $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$, 10) Hausmanita, 11) Hematita, 12) Mackinawita, 13) Manganita, 14) Melanterita, 15) O_2 , 16) $\text{Pb}(\text{OH})_2$, 17) Pirita, 18) Pirocrosita, 19) Pirolusita, 20) Esfalerita, 21) Azufre, 22) $\text{Zn}(\text{OH})_2$. PJA01³: Muestra de agua tomada en la zona de inundación de la presa de jales, al norte, durante agosto de 2005

De estos resultados, puede concluirse que los minerales crisotilo, cuarzo y sepiolita están asociados con la presencia de Mg y Si en los escurrimientos superficiales; el Fe puede estar sobresaturando en las formas de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, goetita y hematita, razón por la cual las concentraciones de este elemento no son tan altas en los escurrimientos como pudiera esperarse; mientras que la pirita y el H_2S pueden ser los responsables del Fe que está en solución; la esfalerita al parecer, es la responsable del Zn disuelto; por otro lado, la hausmanita, manganita, pirocroita y pirolusita, pueden asociarse a la presencia del Mn disuelto en los escurrimientos.

5.5 Discusión final

De los resultados obtenidos en los análisis, se observa que las variaciones químicas pueden deberse a dos factores principales: 1) la ubicación topográfica de los puntos muestreados respecto a

la presa de jales, debido a las direcciones de flujo y el área de influencia de las posibles filtraciones de la presa (a través de los sistemas de fracturamiento secundario de las rocas, que no fueron estudiados en esta investigación) y, 2) las variaciones estacionales (muestreos realizados en periodos de lluvia y periodos de estiaje), donde se observó que el proceso de disolución de los elementos contenidos en el agua estuvo presente a lo largo de todo el año.

Evaluando las concentraciones de los iones con distintas normas ambientales para consumo humano, se observó que los iones Zn, Fe, Mn, Pb y SO_4^{2-} , así como pH ácidos (hasta 2.5) se encuentran en valores que sobrepasan los LMP establecidos. En la zona 1, aparentemente fuera de la influencia de la migración del DAM, es posible que estos elementos estén asociados con el intemperismo natural de las rocas, así como con el posible transporte fluvial y eólico de las partículas finas del jal, que pueden ser depositadas fuera de la presa y contribuir a su composición química; mientras que la zona 2 (zona de influencia de la migración del DAM), se asocia a la posible migración del DAM que se forma en los jales depositados en la presa (a poco menos de 1.5 km).

Por otro lado, una vez que se identificó que hay contaminación por diversos iones, se evaluaron los metales base (explotados con fines comerciales y además su presencia es característica de este tipo de contaminación), donde fue posible identificar tres diferentes ambientes (que variaron en cada zona analizada), Figuras 5.5 y 5.10:

- En la zona 1 predomina el ambiente circumneutro, con alta concentración de metales base ($\text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cu}$). Además, aunque no están incluidos en este diagrama (Figura 5.5), la concentración de otros elementos también fue alta (Tabla 5.2a), ordenándose en forma decreciente de la siguiente forma: $\text{Ca} > \text{Na} > \text{Mg} > \text{K} > \text{Cl} > \text{Zn} > \text{Mn} > \text{Si} > \text{Fe} > \text{Pb} > \text{B} > \text{Sr} > \text{Li} > \text{Al} > \text{As} > \text{Cu}$. Esto coincide con la descripción citada anteriormente, donde se menciona que a pesar de no encontrarse en la dirección de migración del DAM, es muy probable que el transporte fluvial y eólico de partículas finas de jal, ocasione que haya alta concentración de ciertos metales característicos de DAM (Cd, Cu, Fe, Zn, Mn y Pb), sin ser muy nocivos para la calidad del agua, debido a su pH casi neutro.
- En la zona 2 se observó un ambiente circumneutro con alta concentración de metales base ($\text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cd} > \text{Cu}$). Además, aunque no están incluidos en este diagrama, la concentración de otros elementos también fue alta (Tabla 5.2b), ordenándose en forma decreciente de la siguiente forma: $\text{Na} > \text{Ca} > \text{Mg} > \text{K} > \text{Cl} > \text{Fe} > \text{Zn} > \text{Si} > \text{Mn} > \text{Pb} > \text{B} > \text{Sr} > \text{Li} > \text{Cd} > \text{As} > \text{Al} > \text{Cu}$. Cabe mencionar que, aunque este diagrama no toma en cuenta el SO_4^{2-} por no ser un metal

base, su alta concentración favorece la lixiviación de estos elementos, afectando la calidad del agua.

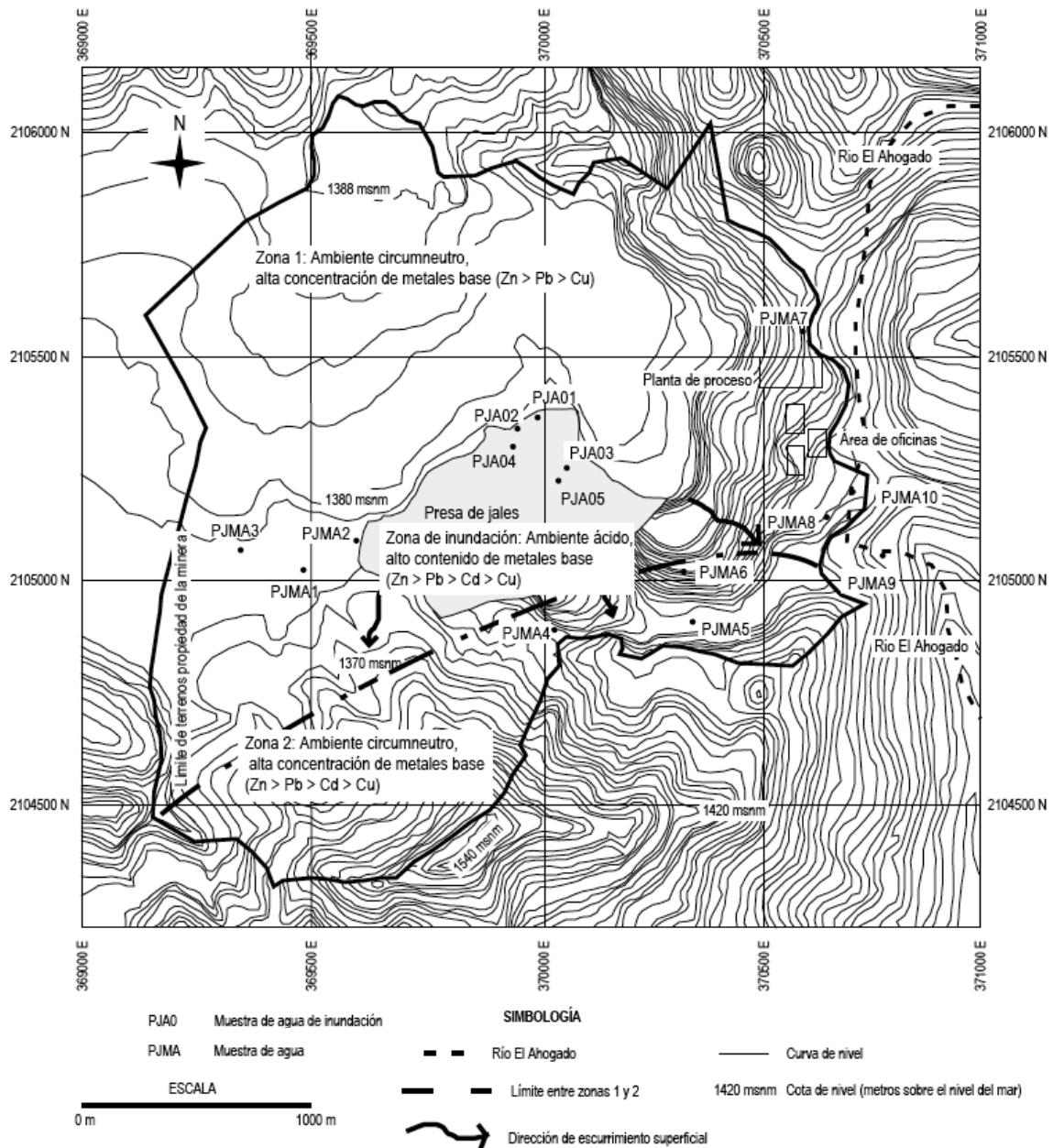


Figura 5.10 Localización de los tres distintos ambientes obtenidos según la metodología de Ficklin, tomando en cuenta los metales base cuantificados (ver Figura 5.5)

- En la zona de inundación se determinó alto contenido de metales ($Zn > Pb > Cd > Cu$), predominando el ambiente ácido, posiblemente por el contacto directo con el jal. Aunque no

están incluidos en este diagrama, la concentración de otros elementos también fue alta (Tabla 5.3), ordenándose en forma decreciente: Ca > Mg > B > Zn > Si > Mn > Fe > Pb > Sr > Li > Cd > Cu. Era de esperarse que este grupo de muestras presentara mayores concentraciones de los elementos, ya que se encuentra en contacto directo con el jal, que, como se describe en el capítulo anterior, tienen un alto contenido de minerales generadores de acidez (pirita y esfalerita, principalmente).

Aunque el diagrama de Ficklin (Figura 5.5) sólo considera a los metales base (Cu, Zn, Pb, Cd), también deberían tomarse en cuenta otros iones cuya presencia es característica de DAM, tales como el Mn, As, Al, SO_4^{2-} y Fe, por citar los más comunes. En zonas donde los desechos mineros contienen pirita, esfalerita, galena y arsenopirita, entre otros sulfuros, se produce el DAM debido a reacciones naturales de oxidación que involucran los sulfuros expuestos al aire, agua, así como a algunos microorganismos (Cánovas *et al.*, 2007). El alto potencial de generación de DAM (como es el caso de la zona de estudio), puede favorecer la disolución de las rocas, movilizar elementos incluyendo metales pesados, y por lo tanto, variar significativamente la calidad del agua en sistemas superficiales y subterráneos.

Los resultados incluidos en la Tabla 5.4 son todas aquellas especies minerales que posiblemente pudieran contribuir al aporte de los iones que han sido identificados en los cuerpos de agua y escurrimientos superficiales aledaños a la presa y en su zona de inundación. No es posible asegurar que todos los minerales aquí incluidos estén presentes en el jal, ya que los análisis semi-cuantitativos que fueron realizados en muestras de jal (difracción de rayos X, microanálisis EDS), sólo presentan contenidos de unos cuantos de estos minerales, pero el resto de los que están incluidos en esta tabla no pudieron ser determinados mediante las técnicas de análisis utilizadas. La fuerza iónica del agua varía de $9.303 \cdot 10^{-4}$ a $8.057 \cdot 10^{-2}$, permitiendo clasificarla como agua dulce, aunque con alta concentración de iones en niveles que resultan no aptos para consumo humano (Zn, Fe, As, Cd, Mn, SO_4^{2-}), especialmente en la zona de influencia de la migración del DAM, así como en la zona de inundación de la presa de jales, por encontrarse en contacto directo con el material de desecho minero.

De haberse analizado únicamente los metales disueltos producto del DAM, es decir, sin contar con aquellos que pudieron ser lixiviados de las rocas a través de las cuales se transportan los escurrimientos superficiales en dirección aguas abajo de la presa de jales, posiblemente la

composición química habría sido distinta. Se piensa que los escurrimientos pudieran tener valores de pH aún más ácidos (y no valores tan altos como los que se obtuvieron -pH 8- en ciertos puntos muestreados), ya que, tomando en cuenta que la zona de inundación en la presa de Jales está en contacto directo con el producto de la lixiviación, es en esta zona donde existe mayor acidez y se cuantificó la más alta concentración iónica. Por otra parte, aquellos puntos donde el pH fue más bien alcalino, se asocia a la posible influencia de rocas con silicatos que pudieran contrarrestar la acidez del medio, disminuyendo la capacidad de disolución del agua.

5.6 Literatura citada

- Appelo C.A.J., Postma D. (1999): *Geochemistry, groundwater, and pollution*. AA Balkema, 536 p. Rotterdam, Holanda.
- AquaChem (2003): A software package for aqueous geochemical analysis, plotting and modeling. Scientific Software Group. Utah, EEUU. www.scisoftware.com/products/aquachem.html
- Armienta M.A., Zamora V., Juárez-Sánchez F. (1987): Manual para el análisis químico de aguas naturales, en el campo y en el laboratorio. Ed. Cabral-Cano E. Comunicaciones Técnicas, Serie Docencia y Divulgación No. 4. Tercera reimpresión, diciembre de 2001. Instituto de Geofísica, UNAM. 86 p. México D.F. México.
- ARC (1969): *Acid Mine Drainage in Appalachia*. Appalachian Region Commission. Washington, D.C. EEUU.
- Azcué J.M. (1999): *Environmental impacts of mining activities. Emphasis on mitigation and remedial measures*. Springer-Verlag. 300 p. Berlín, Alemania.
- Bigham J.M., Schwertmann U., Traina S.J., Wnland R.L., Wolf M. (1996): Schwertmannite, and the chemical modeling of iron in acid sulfate waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 12:2111-2121.
- Blodau C. (2006): A review of acidity generation and consumption in acidic coal mine lakes and their watersheds. *Science of the Total Environment*, 369:307-332.
- Bonnissel-Gissiger P., Alnot M., Ehrhardt J.J., Behra P. (1998): Surface oxidation of pyrite as a function of pH. *Environment Science and Technology*, 32(19):2839-2845.
- Cánovas C.R., Olías M., Nieto J.M., Sarmiento A.M., Cerón J.C. (2007): Hydrogeochemical characteristics of the Tinto and Odiel Rivers (SW Spain). Factors controlling metal contents. *Science of the Total Environment*, 373:363-382.
- Caruccio F.T., Hossner L.R., Geidel G. (1989): *Pyritic materials: acid drainage, soil acidity, and liming*. Ed. Hossner. *Reclamation of Surface-Mined Lands*. CRC Press, 129-148 p. Boca Raton, FL. EEUU.
- Csuros M., Csuros C. (2002): *Environmental sampling and analysis for metals*. Lewis Publishers. 372 p. New York, EEUU.

- Deutsch W.J. (1997): Groundwater geochemistry. Fundamentals and applications to contamination. Lewis Publishers. 221 p. New York, EEUU.
- Dinelli E., Lombini L. (1996): Metal distribution in plants growing on copper mine spoils in Northern Apennines, Italy: the evaluation of seasonal variations. *Applied Geochemistry*, 11:375-385.
- EPA (1986): Method 9038. Sulphate (Turbidimetric), 6 p. Environmental Protection Agency. Washington D.C. EEUU. <http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pdfs/>
- EPA (1991): Method 3015A. Acid Digestion Of Waters for Total Recoverable or Dissolved Metals for Analysis by FLAA or ICP Spectroscopy. Revision 1. Environmental Protection Agency. Washington D.C. EEUU. <http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pdfs/>
- Evangelou V.P., Zhang Y.L. (1995): A review: Pyrite oxidation mechanisms and acid mine drainage prevention. *Environment Science and Technology*, 25:141-199.
- Fergusson F.E. (1990): The heavy elements: Chemistry, environmental impact, and health effects. Pergamon Press, New York, EEUU.
- Glover H.G. (1982): Mine water pollution: An overview of problems and control strategies in the United Kingdom. Ed. Odendaal P.E. Mine water pollution. Pergamon Press. pp. 59-70. New York, EEUU.
- Hem J.D. (1985): Study and interpretation of the chemical characteristics of natural waters. U.S. Geological Survey Water-Supply Paper 2254. 272 p. Washington, DC. EEUU.
- Herlihy A.T., Kaufmann P.R., Mitch M.E., Brown D.D. (1990): Regional estimates of acid mine drainage impact on streams in the Mid-Atlantic and Southeastern United States. *Water Air and Soil Pollution*, 50:91-107.
- Johnson C.A., Thornton I. (1987): Hydrological and chemical factors controlling the concentrations of Fe, Cu, Zn and As in a river system contaminated by acid mine drainage. *Water Research*, 21:359-365.
- Kempe J.O. (1982): Review of water pollution problems and control strategies in the South African mining industry. Ed. Odendaal PE. Mine water pollution. Pergamon Press, pp. 27-58. New York, EEUU.
- Letterman R.D., Mitsch W.J. (1978): Impact of mine drainage on a mountain stream in Pennsylvania. *Environmental Pollution*, 17:53-73.
- McCleskey R.B., Nordstrom D.K., Naus C.A. (2004): Questa baseline and pre-mining ground-water-quality investigation. 16. Quality assurance and quality control for water analyzes. U.S. Geological Survey, Open-File Report 2004-1341. 118 p. Boulder, Colorado, EEUU.
- Mian M.H., Yanful E.K. (2003): Tailings erosion and resuspension in two mine tailings ponds due to wind waves. *Advances in Environmental Research*, 7:745-765.
- National Primary Drinking Water Standards (2003): Office of Water (4606M). EPA 816-F 03-016. 6 p. Environmental Protection Agency. Washington, D.C. EEUU.
- National Research Council of Canada (2006): Natural water Standard. UAEH. Pachuca, Hidalgo. México.

- NMX-AA-014-1980 (1980): Cuerpos receptores.- Muestreo. Secretaría de Comercio y Fomento Industrial. Norma Oficial Mexicana. 8 p. México D.F. México.
- NOM-127-SSA1-1994 (1994): Norma Oficial Mexicana, "Salud ambiental, agua para uso y consumo humano- límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización". Secretaría de Salud, 6 p. México D.F. México.
- NOM-141-SEMARNAT-2003 (2004): Norma Oficial Mexicana, que establece el procedimiento para caracterizar los jales, así como especificaciones y criterios para la caracterización y preparación del sitio, proyecto, construcción y operación y postoperación de presas de jales. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales-2003. 30 p. México D.F. México.
- NOM-052-SEMARNAT-2005 (2006): Norma Oficial Mexicana, que establece las características, el procedimiento de identificación, clasificación y los listados de los residuos peligrosos. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. México D.F. México.
- Nordstrom D.K. (2000): Advances in the hydrogeochemistry and microbiology of acid mine waters. *International Geology Review*, 42:499-515.
- Parkhurst D.L., Appelo C.A.J. (1999): User's Guide to PHREEQC (Version 2)- A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. *Water Resources Investigations Report 99-4259*. Washington D.C. EEUU.
wwwbrr.cr.usgs.gov/projects/GWC_coupled/phreeqc/
- Plumlee G.S., Smith K.S., Montour M.R., Ficklin W.H., Mosier E.L. (1999): Geologic controls on the composition of natural waters and mine waters draining diverse mineral-deposit types. Eds. Filipek L.H., Plumlee G.S. *The environmental geochemistry of mineral deposits, part B: Case studies and research topics*, Society of Economic Geologists, Vol. 6B. *Reviews in Economic Geology*: 373-432.
- Puls R.W., Barcelona M.J. (1989): Ground water sampling for metal analyses. *Superfund Ground Water Issue*. United States Environmental Protection Agency, report number: EPA/540/4-89/001. Washington, D.C. EEUU.
- Reimann C., Caritat P. (1998): *Chemical elements in the environment. Fact sheets for the geochemist and environmental scientist*. Springer, 218 p. Berlín, Alemania.
- Salomons W. (1995): Environmental impact of metals derived from mining activities: Processes, predictions, prevention. *Journal of Geochemical Exploration*, 52:5-23.
- Schwertmann U., Bigham J.M., Murad E. (1995): The first occurrence of schwertmannite in a natural stream environment. *Clay Mineralogy*, 40(1):63-66.
- Short T.M., Black J.A., Birge W.J. (1990): Effects of acid-mine drainage on the chemical and biological character of an alkaline headwater stream. *Archives on Environmental Contaminant Toxicology*, 19:241-248.

Singer P.C., Stumm W. (1970): Acidic mine drainage: the rate-determining step. *Science*, 167:1121-1123.

Stoltz E., Greger M. (2006): Accumulation properties of As, Cd, Cu, Pb and Zn by four wetland plant species growing on submerged mine tailings. *Environmental and Experimental Botany*, 47:271-280.

Winland R.L., Traina S.J., Bigham J.M. (1991): Chemical composition of ochreous precipitates from Ohio coal mine drainage. *Journal of Environmental Quality*, 20:452-460.

Capítulo 6

SUELO

6.1 Introducción

La depositación de desechos mineros (jales) con contenido de sulfuros constituyen una amenaza ambiental muy importante, tanto en sitios extensos como en zonas mineras más pequeñas (Ferreira da Silva *et al.*, 2006). Los jales tienen alto contenido de metales pesados, metaloides y algunos compuestos y representan una fuente de contaminación por metales disueltos, incluso mucho tiempo después de que han cesado las actividades mineras (Álvarez *et al.*, 2006; Ferreira da Silva *et al.*, 2006). La oxidación de sulfuros tales como la pirita, forman reacciones ácidas, favoreciendo el intemperismo químico de otros minerales, dando lugar a la formación de DAM, comúnmente, con alto contenido de metales disueltos (Hudson-Edwards *et al.*, 1999; Alakangas y Öhlander, 2006). Los sulfatos de hierro son productos comunes del intemperismo de minerales sulfurosos en ambientes mineros, y tienen la capacidad de formar DAM (Cravotta, 1994; Jennings *et al.*, 2000). Los iones liberados pueden ser transportados por escurrimientos superficiales y subterráneos a través de grandes distancias desde su lugar de origen, y sus concentraciones pueden ser controladas a través de reacciones de precipitación-disolución, de co-precipitación y adsorción-desorción, así como sustituciones de sólido-solución (Blowes y Jambor, 1990; Anderson *et al.*, 1991; Levy *et al.*, 1997).

La acumulación de estos iones en el suelo está controlada por un número de factores ambientales que incluyen a los valores de pH, potenciales redox (Eh), entradas por actividades antropogénicas, tipo y concentración de compuestos orgánicos e inorgánicos y el área superficial disponible para la adsorción causada por la variación en la distribución de tamaños de partículas (Atxmann y Luoma, 1991; Davies *et al.*, 1991; Sondi *et al.*, 1994; Wakida *et al.*, 2007). En 1988, Nriagu y Pacyna estimaron volúmenes de alrededor de 635×10^6 kg/año de plomo y 35×10^6 kg/año de As que se liberaron al ambiente en el mundo (atmósfera, sistemas acuáticos y suelo), provenientes de las industrias minero-metalúrgicas. Estos volúmenes representan 35 y 22%, respectivamente, del total de Pb y As que son liberados al ambiente. El clima, específicamente el viento y fuertes tormentas, tienen un gran impacto en la dispersión de metales provenientes de los jales depositados, normalmente en condiciones expuestas. La erosión eólica puede ser una causa importante de la pérdida y dispersión de material contenido en el jal (Razo *et al.*, 2004).

Este capítulo aborda el estudio de la concentración de metales y metaloides transportados por los

escurrimientos superficiales alrededor de la presa de jales y depositados en el suelo. No es posible cuantificar la variación temporal en la concentración de los iones presentes en el suelo, ya que solamente se realizó una campaña de muestreo. El objetivo de esta parte de la investigación pretende evaluar solamente la posible contaminación producida por el DAM en la zona de estudio a través del análisis del enriquecimiento de distintos elementos contenidos en el suelo.

6.2 Metodología

6.2.1 Muestreo

Se tomaron muestras de suelo en distintos puntos y a profundidades entre 0 y 50 cm, y tamaños menores a la malla 200 (0.074 mm), siguiendo la metodología establecida por la ASTM para muestreo de suelo y sedimentos (1990; 1997), la *Canadian Soil Quality Guidelines for the Protection of Environmental and Human Health* (1996) y la norma mexicana PROYNMX-AA-132-SCFI-2006 (2006) para los puntos P1 a P5 localizados en la Figura 6.1. Todas las muestras de suelo fueron tomadas por duplicado. Las muestras de suelo P1 a P4 fueron tomadas a lo largo del cauce del río El Ahogado, fuera de la zona de estudio (al norte-noroeste). Esto permitió comparar la composición química del suelo natural (es decir, sin aparente contaminación por causas antropogénicas) respecto al P5 que se encuentra en la zona de estudio (muy cercano a la fuente de contaminación, al este). Las muestras de suelo fueron secadas en horno durante 48 h a temperatura de 40°C para minimizar la volatilidad de los elementos (Alloway, 1995). Debido a que no existe una norma mexicana que establezca límites para determinar la calidad del suelo, los resultados se compararon con la reglamentación canadiense para suelos y sedimentos (*Canadian Soil Quality Guidelines for the Protection of Environmental and Human Health*, 1996).

6.2.2 Análisis químicos

Como indica la literatura, la concentración de contaminantes presentes en el suelo aumenta conforme disminuye el tamaño de partícula, ya que aumenta el área superficial expuesta al contacto con los contaminantes (Wilber y Hunter, 1979). Por lo tanto, el énfasis en este tipo de estudios se concentra en la fracción fina, por ejemplo, en los limos y arcillas (Striegl, 1987). La caracterización química de las muestras de suelo se realizó a través de un análisis de elementos totales (ICP-OES). Las muestras de suelo fueron separadas en su fracción fina, utilizando mallas tipo Tyler (tamaño de partícula menor a la malla 200). Se realizó la digestión de 0.5 g de cada muestra con 3 mL de 3:1:2

HCl:HNO₃:H₂O a 95°C durante una h, y después fueron diluidas a 10 mL con agua destilada. En todas las muestras se cuantificaron el pH y las concentraciones de iones tales como Ag, As, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mo, Pb, SO₄²⁻, Sb, Sn y Zn por ICP-OES. El valor de pH medido en el suelo se determinó conforme al método D 4972-95a (ASTM, 1997), utilizando parte de la muestra de suelo a la que se le agregó agua destilada y solución de CaCl₂ en una relación de 1:1.

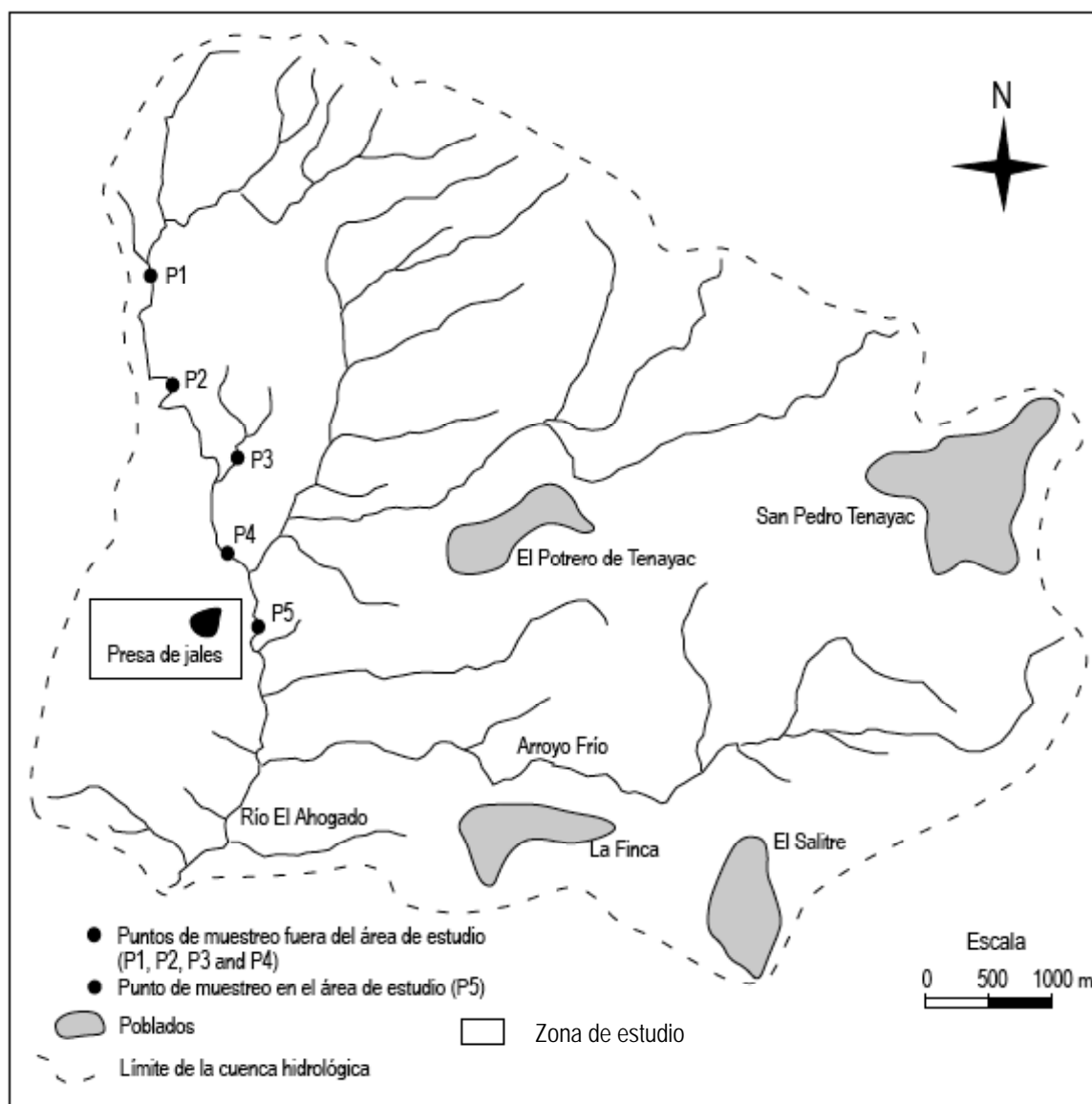


Figura 6.1 Localización de puntos de muestreo en suelo en los costados a lo largo del río El Ahogado. P1 a P4 están al norte-noroeste, fuera de la zona de estudio. P5 se localiza en la zona de estudio, al este de la presa. La estación meteorológica se localiza dentro de los terrenos de la mina

Se utilizó un equipo de campo Corning Checkmate II Model. Para establecer valores de referencia, se compararon las concentraciones de las muestras P1 a P4, debido a que parecen no estar afectadas por alguna causa antropogénica respecto a la muestra P5, que pudiera tener influencia por la contaminación del DAM generado en la zona de estudio, como lo establece la norma mexicana PROY-NMX-AA-132-SCFI-2006. Para realizar esta comparación, las muestras deben presentar características texturales y mineralógicas muy similares entre sí (Salomons y Förstner, 1984; Hornung *et al.*, 1989).

Como esto no era un objetivo de la investigación, en este estudio no se analizaron características texturales de las muestras de suelo, pero sí fueron consideradas las características químicas y mineralógicas (Tablas 6.1 y 6.2). Además, se corroboró en campo que las muestras se localizaran lejos de alguna fuente de contaminación antropogénica que pudiera alterar su composición química y mineralógica naturales (la presa de jales, descargas de aguas residuales, depósitos de basura, entre otros).

Este método de comparación resulta más confiable en los resultados obtenidos que utilizando la comparación de los elementos identificados y su variación respecto a la composición media de la corteza terrestre, debido a que la composición química de las rocas varía dependiendo de su ubicación y las características geológicas propias del sitio. La selección del área y los puntos de muestreo están en función de: a) la litología del sitio, para que los valores reflejen la composición de las rocas madre, b) la localización del sitio, en caso de ubicarse en algún arroyo, las muestras de fondo o base deben ser tomadas aguas arriba del mismo y c) el reconocimiento visual, que indique que el suelo no ha sido afectado, es decir, que no exista otra fuente de contaminación de tipo antropogénico.

Como se mencionó anteriormente en el capítulo 3, en la zona predominan los sulfuros masivos volcanogénicos, por lo que se espera que la composición mineralógica sea similar a la de los jales, aunque en concentraciones menores, por ser suelo que no está afectado directamente por actividad antropogénica. El objetivo de esta fase de la investigación consiste en evaluar el suelo fuera de la zona de estudio (P1 a P4) y el suelo cercano a la presa de jales (P5), que permita la comparación de las características químicas y mineralógicas. Además, mediante métodos de análisis, se pretende observar el nivel de enriquecimiento que existe en las muestras de suelo analizadas.

6.2.3 Mineralogía

Se determinó la composición mineralógica del suelo mediante un análisis semi-cuantitativo de difracción de rayos X (DRX), en los laboratorios de la empresa minera mediante un espectrofotómetro de Rayos X marca Rigaku, RIX 3100. La mineralogía del suelo puede ayudar a identificar qué minerales pueden estar liberando metales pesados y metaloides (en el caso de la zona aparentemente sin contaminar, P1 a P4), así como identificar qué metales pesados y metaloides están siendo agregados a estos, como consecuencia de su contaminación a través del DAM.

6.2.4 Determinación del factor de enriquecimiento (FE)

Para estimar el impacto antropogénico sobre suelo posiblemente contaminado, se utilizó el cálculo de un factor de enriquecimiento (FE) respecto a las concentraciones de metales que se encuentran en sitios que aún no han sido contaminados (Salomons y Föstner, 1984; Hornung *et al.*, 1989; Dickinson *et al.*, 1996). El método del FE estandariza los contenidos de metales pesados medidos respecto a un metal de referencia como el Fe, Al o Zn (Ravichandran *et al.*, 1995). En este cálculo, el Fe, Al o Zn se consideran como una aproximación del contenido de arcilla. Para el caso específico de este estudio, se consideró el Fe como elemento conservativo. El factor de enriquecimiento (FE) se calcula utilizando la siguiente ecuación:

$$FE = (M_x)(Fe_b)/(M_b)(Fe_x) \quad (6-1)$$

donde M_x y Fe_x representan la concentración de los metales pesados y el hierro en la muestra de suelo contaminado (P5), respectivamente, mientras que M_b y Fe_b son sus concentraciones respecto a un material de referencia (en este caso, los valores para P1 a P4, que aún no han sido aparentemente contaminados). Cuando $FE > 1$, indica que existe contaminación para el elemento cuantificado y es necesario tomar medidas de remediación; cuando $FE < 1$, indica que no existe problema de contaminación aparente.

6.2.5 Determinación del índice de geoacumulación (I_{geo})

Para estimar el enriquecimiento en las concentraciones de metales respecto a niveles base, otro método que ha sido utilizado es el índice de geoacumulación (I_{geo}), propuesto por Müller (1969). Este método analiza el grado de contaminación por metales, comparando siete niveles de

enriquecimiento, basados en el aumento numérico del valor del índice. Este valor se calcula de la siguiente forma:

$$I_{geo} = \log_2 C_n / 1.5 B_n \quad (6-2)$$

donde C_n es la concentración del elemento en la muestra enriquecida (que ha sido contaminada) y el B_n es el valor o nivel base del elemento que aún no ha sido contaminado. El factor 1.5 se utiliza para minimizar el efecto de las posibles variaciones en los niveles base, los cuales pueden deberse a variaciones litológicas en el suelo (Stoffers *et al.*, 1986).

6.3 Resultados y discusión

En la Tabla 6.1 se observan los resultados de la composición multi-elemental y valores de pH obtenidos para las muestras de suelo analizadas. Elementos tales como la Ag, estuvo presente sólo para la muestra P4, mientras que el Cd, Sb y Sn sólo fueron encontrados en la muestra P5.

Tabla 6.1 Resultados de las concentraciones de elementos totales en muestras de suelo (Figura 6.1)

Muestra	pH	Ag	As	Ba	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Mo	Pb	SO ₄ ²⁻	Sb	Sn	Zn
Suelo (mg/kg)															
P1 ⁵	6.8		31			78.0	46.0	2.31			20.0				51.0
P2 ⁵	7.5		10			187.0	19.0	1.14		9					79.0
P3 ⁵	6.0		21			149.0	182.0	3.66			63.0	0.16			159.0
P4 ⁵	5.5	7	33.0	49.4		113.0	64.0	1.22	0.5	6	73.0				83.0
P5 ⁵	4.5		33.0	70.1	0.117		16.0	40.01	0.4		36.0	0.62	0.14	0.2	214.0
LMP ^a			5.9				35.7		1		35				123

Las casillas en blanco indican que los valores fueron menores al límite de detección del equipo

a: LMP en sedimentos en mg/kg (*Canadian Soil Quality Guidelines for the Protection of Environmental and Human Health*, 1996)

⁵Enero 2006

La razón de que estos iones hayan sido encontrados en forma aislada, se debe al límite de detección del equipo, que indica que las concentraciones de estos iones en las demás muestras pudieron estar presentes, pero en concentraciones muy bajas. El As, Cu, Pb y Zn excedieron los límites máximos permisibles establecidos por la *Canadian Soil Quality Guidelines for the Protection of Environmental and Human Health* (1996). Respecto a sus valores de pH, las muestras P1 y P2 tienen valores casi neutros (6.8 a 7.5, respectivamente), mientras que las muestras P3, P4 y P5 contienen valores ácidos a muy ácidos conforme la distancia a la zona de estudio fue menor (6.0 a 4.5, respectivamente). En cuanto a su mineralogía, en todas las muestras se encontró alto contenido de

pirita (desde 55 a 45%), siendo el punto de muestreo más cercano a la presa de jales el que presentó el mayor contenido (69%). En menor concentración se encuentran la sanidina > caolinita > muscovita > cristobalita > cuarzo > hematita = esfalerita (Tabla 6.2).

Tabla 6.2 Composición mineralógica determinada en muestras de suelo (tomadas durante el 2006) por medio de difracción de rayos X

Clave Especie mineral	P1 ⁵	P2 ⁵	P3 ⁵ (%)	P4 ⁵	P5 ⁵
FeS ₂ (Pirita)	45	55	50	55	69
SiO ₂ (Cristobalita)		5	5		
KAlSi ₃ O ₈ (Sanidina)	35	35	32	5	
K _{0.42} Na _{0.58} Ca _{0.03} (AlSi ₃ O ₈) (Sanidina)					
Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ (Caolinita)	20	5	10	15	
(Mg,Fe) ₆ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₈ (Clinocloro)					5
(K, Na)(Al,Mg,Fe)(Si _{3.1} Al _{0.09})O ₁₀ (OH) ₂ (Moscovita)				25	5
SiO ₂ (Cuarzo)					4
Fe ₂ O ₃ (Hematita) "Posible"			3		
ZnS (Esfalerita)					3

Las casillas en blanco indican que los valores fueron menores al límite de detección del equipo

⁵Enero 2006

Es en esta dirección predominante del transporte eólico donde se localizan los puntos muestreados fuera de la zona de estudio (P1 a P4) (Figura 6.2) y, parte de estas partículas de granulometría fina, así como el material de intemperismo *in situ*, pueden favorecer la composición química y mineralógica determinadas.

6.3.1 Enriquecimiento de metales pesados y metaloides

Se determinó el nivel de enriquecimiento presente en el suelo de la zona de estudio al entrar en contacto con los escurrimientos superficiales, los cuales transportan el DAM formado en la presa de jales. Para ello, fue necesario comparar suelo contaminado (P5) respecto a suelo que, aparentemente, no ha sido afectado por esta u otras fuentes de contaminación tales como descargas de aguas residuales, depósitos de basura, entre otros (P1 a P4), y que, al mismo tiempo, sirvan como material de referencia o de base. La contaminación puede medirse como la cantidad del metal enriquecido en las concentraciones determinadas en el material de referencia (P1 a P4) respecto al material contaminado (P5) (Abraham y Parker, 2007).

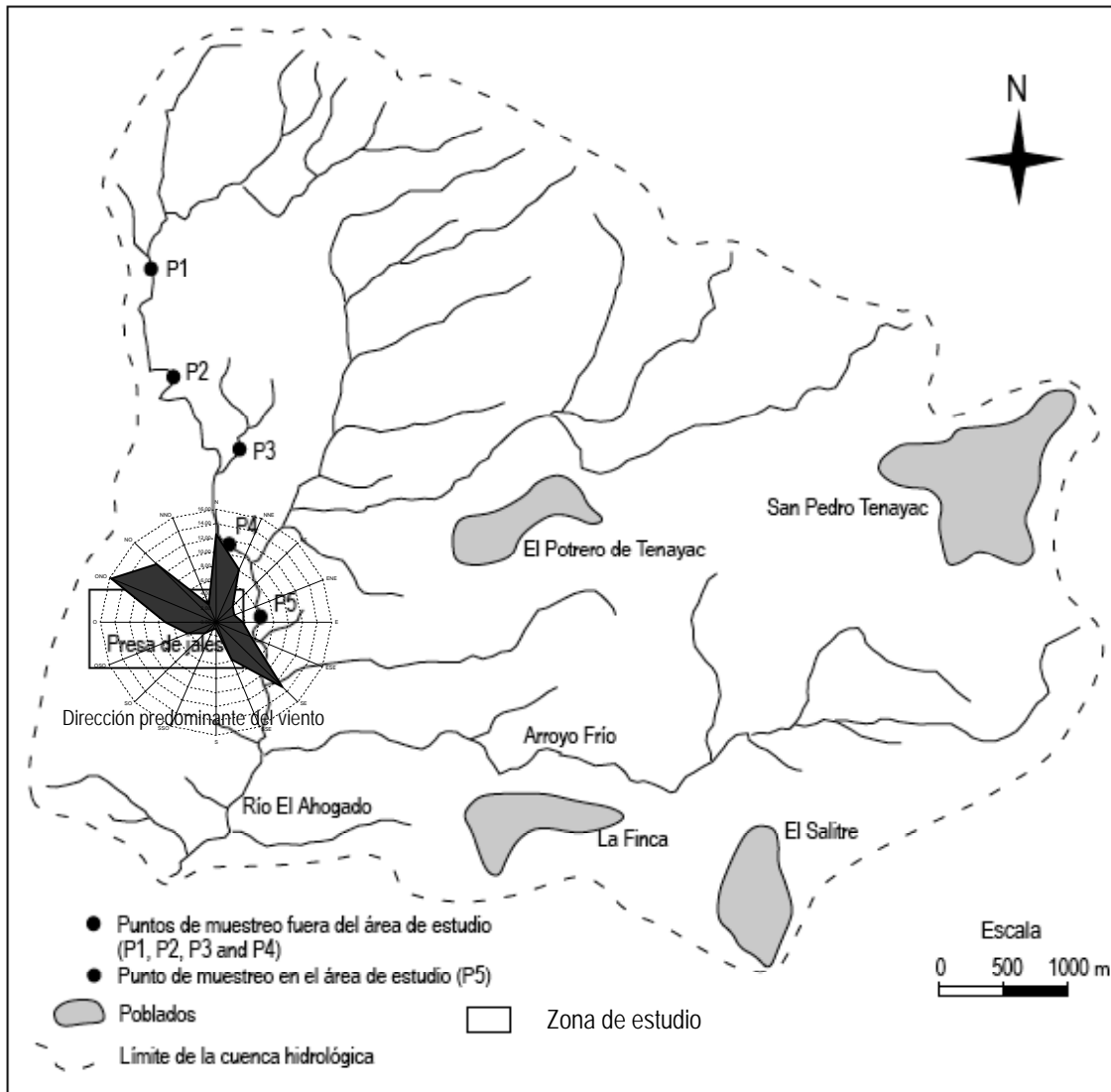


Figura 6.2 Localización de los puntos donde se tomaron muestras de suelo para evaluar el nivel de enriquecimiento, así como la dirección predominante del viento, misma dirección en la que probablemente sean transportadas partículas finas del jal

Al realizar el cálculo de los factores de enriquecimiento, se sustituyó el Zn por el Al propuesto en la ecuación original, debido a que este elemento no pudo ser cuantificado (Salomons y Förstner, 1984), Tabla 6.3. Como elemento de comparación, se tomó en cuenta la concentración promedio en la corteza terrestre del Zn (0.0005 - 0.02%), de acuerdo con Wedepohl (1995). Según Sinex y Helz (1981), normalmente el factor de enriquecimiento no resulta muy sensible al valor de referencia. De

los resultados incluidos en la Tabla 6.3, se observa que el Fe presenta un enriquecimiento con respecto al nivel de referencia (1.0), mientras que, elementos tales como el As, Ba, Cu, Pb y Zn, muestran valores menores al límite de enriquecimiento para esos metales, lo que indica que no existe contaminación por la presencia de estos.

Tabla 6.3 Concentración de iones en muestras de referencia (no contaminadas, P1 a P4) y muestra de suelo contaminada (P5). Ver Figura 6.1 para su localización. El muestreo se realizó en muestras de suelo tomadas a través de diferentes localizaciones en el río El Ahogado

Ion	Nivel de referencia (suelo sin contaminar)				Suelo contaminado	Nivel promedio de referencia ^a	FE (zona de estudio)
	Suelo (mg/kg)				P5		
	P1	P2	P3	P4			
As	31.0	10.0	21.0	33.0	33.0	23.75	0.42
Ba	n.c.	n.c.	n.c.	49.4	70.1	12.35	1.72
Cu	46.0	19.0	182.0	64.0	16.0	77.5	0.06
Fe	2.31	1.14	3.66	1.22	40.01	2.08	5.84
Pb	20.0	n.c.	63.0	73.0	36.0	39.0	0.28
Zn	51.0	79.0	159.0	83.0	214.0	93.0	0.69

n.c.: no cuantificado

FE: Factor de enriquecimiento (Ecuación 6.1)
a: Wedepohl (1995)

6.3.2 Índice de geoacumulación (I_{geo})

Este método fue utilizado para calcular los niveles de contaminación por metales pesados en suelo cercano a la presa de jales. El valor negativo de I_{geo} indica que existen bajos niveles de contaminación respecto al As, Cu, Pb y Zn. Por otro lado, el I_{geo} indica que existe contaminación moderada con respecto al Fe. El I_{geo} no puede compararse con el FE, debido a la naturaleza del cálculo de este segundo método. El I_{geo} involucra una función logarítmica y un factor de 1.5 para niveles de referencia, que evitan realizar cálculos exagerados de este índice (Abraham y Parker, 2007). Además, para el primer método, el Ba se encontró como elemento contaminante, mientras que en el segundo método presenta una nula capacidad para contaminar. Sin embargo, en los dos métodos solamente coincidió la presencia del hierro en niveles contaminantes. En la Tabla 6.4 se incluyen los resultados obtenidos para estos cálculos. En la Figura 6.2 se indica la dirección predominante de los vientos, la cual coincide con la ubicación de estas muestras de suelo.

Tabla 6.4 Resultados del índice de geoacumulación (I_{geo}) obtenido en muestras de suelo tomadas en un trayecto del río El Ahogado (Ecuación 6.2)

Metal	C_n P5 (mg/kg)	B_n (P1+P2+P3+P4)/4 (mg/kg)	I_{geo}	Clase I_{geo}	Calidad del suelo
As	0.33	15.58	-0.07	0-1	No contaminado– Moderadamente contaminado
Ba	70.1	12.35	0.33	0	No contaminado
Cu	0.16	0.368	-4.79	0-1	No contaminado– Moderadamente contaminado
Fe	40.01	2.08	1.70	1-2	Moderadamente contaminado
Pb	0.36	0.39	-2.52	0-1	No contaminado– Moderadamente contaminado
Zn	2.14	9.3	0.08	0-1	No contaminado – Moderadamente contaminado

Los niveles de referencia promedio (P1, P2, P3 y P4) se calcularon de la siguiente forma: $(P1+P2+P3+P4)/4$

Esto puede explicarse de la siguiente manera: la pirita resultó ser el mineral predominante tanto en jales como en las muestras de suelo y el potencial de los jales para generar acidez fue alto (González-Sandoval, 2006). Por otro lado, aunque en menor concentración que la pirita, la esfalerita resultó ser el mineral con mayor facilidad de lixiviación, liberando al Zn disuelto en el agua. Por lo tanto, el drenaje ácido que se forma en la presa de jales libera metales pesados que, al parecer, están siendo retenidos en el suelo en la zona (P5). Respecto a las altas concentraciones de metales en las muestras de suelo, P1 a P4, éstas pueden asociarse posiblemente al transporte eólico de las partículas finas del jal.

6.4 Discusión final

Los valores del factor de enriquecimiento resultaron ser poco confiables para determinar niveles de contaminación en suelo en la zona de estudio, ya que al comparar concentraciones en suelo no contaminado (P1 al P4) respecto a aquellas muestras que están contaminadas (P5), se tomó en cuenta un valor de referencia promedio relativo a la corteza terrestre (Zn) (Salomons y Föstner, 1984; Hornung *et al.*, 1989; Dickinson *et al.*, 1996). Este método indicó que solamente existe contaminación respecto al Fe para la zona de estudio, mientras que otros iones característicos de problemas de DAM (Zn, Pb, Cd, SO_4^{2-}) resultaron estar en concentraciones por debajo del nivel de contaminación establecido. Esto le resta confiabilidad al método, al menos para esta investigación, ya que la composición de la corteza terrestre presenta variaciones debidas a la geología de cada sitio. Por otro lado, el segundo método utilizado (I_{geo}), al parecer, resulta más aproximado a las condiciones reales de la zona de estudio, ya que considera como nivel base o de referencia, la composición química del suelo en la zona estudiada (Abraham y Parker, 2007). Los resultados de este método indicaron que existe contaminación moderada en suelo de la zona de estudio respecto

a metales como el Ba, Fe y Zn, siendo el Fe el elemento que mayor riesgo de contaminación representa. Además, la influencia del transporte eólico también puede contribuir como una fuente de aporte de algunos de los elementos detectados en la zona norte. Es muy importante realizar estudios sobre el transporte de contaminación eólica que puede representar este sitio en estudio. Las partículas del jal son de tamaño muy fino y, por lo tanto, es muy fácil que éstas sean transportadas por los vientos a grandes distancias.

6.5 Literatura citada

- Abraham G.M.S., Parker R.J. (2007): Assessment of heavy metal enrichment factors and the degree of contamination in marine sediments from Tamaki Estuary, Auckland, New Zealand. *Environmental Monitoring and Assessment*, en prensa:1-12.
- Alakangas L., Öhlander B. (2006): Formation and composition of cemented layers in low sulfide mine tailings, Lavern, northern Sweden. *Environmental Geology*, 50(6):809-819.
- Alloway B.J. (1995): Heavy metals in soils. 2a edición. Chapman Hall. Londres, Gran Bretaña.
- Álvarez R., Ordóñez A., Loredó J. (2006): Geochemical assessment of an arsenic mine adjacent to a water reservoir (León, Spain). *Environmental Geology*, 50(6):873-884.
- Anderson M.A., Bertsch P.M., Feldman S.B., Zelazny L.W. (1991): Interactions of acidic, metal-rich coal pile runoff with a subsoil. *Environment Science and Technology*, 25(12):2038-2046.
- ASTM (1990): Standard guide for collection, storage, characterization, and manipulation of sediments for toxicological testing. American Society for Testing Materials. ASTM Designation: E 1391-90. 15 p. Baltimore, EEUU.
- ASTM (1997): Standards on Environmental Sampling. American Society for Testing Materials, 1009 p. Baltimore, EEUU.
- Atxmann E., Luoma S. (1991): Large-scale distribution of metal contamination in the fine-grained sediments of the Clark Fork River, USA. *Applied Geochemistry*, 6(1):75-88.
- Blowes D.W., Jambor J.L. (1990): The pore-water geochemistry and the mineralogy of the vadose zone of sulfide tailings, Waite Amulet, Quebec, Canada. *Applied Geochemistry*, 5(3):327-346.
- Canadian Soil Quality Guidelines for the Protection of Environmental and Human Health (1996): Guidance Manual for Developing Site-Specific Soil Quality Remediation Objectives for Contaminated Sites in Canada. Canadian Council of Ministers of the Environment. The National Contaminated Sites Remediation Program. March, 1996. 30 p. Toronto, Canadá.
- Cravotta C.A. (1994): Secondary iron-sulfate minerals as sources of sulfate and acidity: Geochemical evolution of acidic groundwater at a reclaimed surface coal mine in Pennsylvania. Eds. Alpers C.N., Blowes

- D.W. Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation. American Chemistry Society:345-364. Washington, D.C, EEUU.
- Davies C.A., Tomlinson K., Stephenson T. (1991): Heavy metals in River Tees estuary sediments. *Environmental Technology*, 12(11):961-972.
- Dickinson W.W., Dunbar G.B., McLeod H. (1996): Heavy metal history from cores in Wellington Harbour, New Zealand. *Environmental Geology*, 27(1):59-69.
- Ferreira-da-Silva E., Patinha C., Reis P., Cardoso-Fonseca E., Matos J.X., Barrosinho J., Santos-Oliveira J.M. (2006): Interaction of acid mine drainage with waters and sediments at the Corona stream, Lousal mine (Iberian Pyrite Belt, Southern Portugal). *Environmental Geology*, 50(7):1001-1013.
- González-Sandoval M.R. (2006): Generación de lixiviados ácidos de jales ricos en pirita. Tesis de Maestría, Facultad de Química, Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería Ambiental, Sustancias y Residuos Peligrosos, UNAM. México D.F. México.
- Hornung H., Karm M. D., Cohen Y. (1989): Trace metal distribution on sediments and benthic fauna of Haifa Bay, Israel. *Estuarine and Coastal Shelf Science*, 29(1):43-56.
- Hudson-Edwards K.A., Schell C., Macklin M.G. (1999): Mineralogy and geochemistry of alluvium contaminated by metal mining in the Rio Tinto area, southwest Spain. *Applied Geochemistry*, 14(8):1015-1030.
- Jennings S.R., Dollhopf D.J., Inskeep W.P. (2000): Acid production from sulfide minerals using hydrogen peroxide weathering. *Applied Geochemistry*, 15(2):235-243.
- Levy D.B., Custis K.H., Casey W.H., Rock P.A. (1997): A comparison of metal attenuation in mine residue and overburden material from an abandoned copper mine. *Applied Geochemistry*, 12(2):203-211.
- Müller G. (1969): Index of geoaccumulation in the sediments of the Rhine River. *Geojournal*, 1(2):108-118.
- Nriagu J.O., Pacyna J.M. (1988): Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature*, (333):134-139.
- PROYNMX-AA-132-SCFI-2006 (2006): Muestreo de suelos para la identificación y la cuantificación de metales y metaloides, y manejo de la muestra. Comité Técnico de Normalización Nacional de Medio Ambiente y Recursos Naturales. 32 p. México D.F. México.
- Ravichandran M., Baskaran M., Santschi P.H., Bianchi T. (1995): History of trace metal pollution in Sabine-Neches Estuary, Beaumont, Texas. *Environmental Science and Technology*, 29(6):1495-1503.
- Razo I., Carrizales L., Castro J., Díaz-Barriga F., Monroy M. (2004): Arsenic and heavy metal pollution of soil, water and sediments in a semi-arid climate mining area in Mexico. *Water, Air, and Soil Pollution*, (152):129-152.
- Salomons W., Förstner U. (1984): *Metals in the Hydrocycle*. Springer-Verlag. New York, EEUU.
- Sinex S.A., Helz G.R. (1981): Regional geochemistry of trace elements in Chesapeake Bay. *Environmental Geology*, 3(6):315-323.

- Sondi Y., Juracic M., Prohic M.E., Pradvdic V. (1994): Particulates and the environmental capacity for trace metals. A small river as a model for land-sea transfer system. The Rasa River Estuary. *Science of the Total Environment*, 155(2):173-185.
- Stoffers P., Glasby G.P., Wilson C.J., Davis K.R., Walter P. (1986): Heavy metal pollution in Wellington Harbour. *New Zealand Journal of Marine Freshwater Resources*, (20):495-512.
- Striegl R.G. (1987): Suspended sediment and metals removal from urban runoff by a small lake. *Water Resources Bulletin*, 23(6):985-996.
- Wakida F.T. Lara-Ruiz D., Temores-Peña J., Rodríguez-Ventura J.G., Díaz C., García-Flores E. (2007): Heavy metals in sediments of the Tecate River, Mexico. *Environmental Geology* (en prensa).
- Wedepohl K.H. (1995): The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(7):1217-1232.
- Wilber W.G., Hunter J.V. (1979): The impact of urbanization on the distribution of heavy metals in the bottom sediments of the Saddle River. *American Water Research Association*, 15(3):790-800.

Capítulo 7

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

7.1 Conclusiones

Con base en las hipótesis propuestas, el objetivo de esta investigación, así como en las metas planteadas, se obtuvieron las siguientes conclusiones:

En lo que respecta a la capacidad del jal para generar drenaje ácido de mina, se concluyó mediante pruebas estáticas, cinéticas y el análisis mineralógico, que la composición de los jales presenta muy altos contenidos de sulfuros (principalmente piritita). Por otro lado, el material neutralizante que pudiera contrarrestar la acidez que generan los sulfuros, por ejemplo, los carbonatos, estuvieron ausentes en el área de estudio. Debe estudiarse la capacidad de otros minerales tales como los silicatos, que fueron cuantificados en los jales, para determinar si éstos tienen capacidad para neutralizar la acidez.

En cuanto al transporte de este drenaje ácido hacia los escurrimientos superficiales aledaños a la presa de jales, se definieron dos zonas: 1) zona probablemente fuera de la influencia de la migración del DAM, donde se encontraron cantidades mayores a los LMP en metales y metaloides tales como el As, Cd, Fe, Mn, Pb, Zn, así como el ion sulfato. Los cuerpos de agua superficial localizados en esta zona no muestran una influencia directa de los lixiviados ácidos, ya que se encuentran en niveles topográficos más elevados que la presa. Posiblemente los niveles de estos elementos presentes en el agua pueden estar asociados mayormente al intemperismo natural de las rocas (donde predominan los sulfuros masivos volcanogénicos, SMV), así como al probable transporte fluvial y eólico de partículas muy finas del jal, 2) zona de influencia de la probable migración del DAM, donde se confirma la hipótesis de que posiblemente existe una influencia de los lixiviados ácidos generados en la presa. En esta zona, metales como el Fe, Mn, Pb, Cd y Zn, así como el ión sulfato, se encontraron en niveles de concentración muy altos respecto a la zona anterior (excedieron los LMP para consumo humano). La composición química de los cuerpos de agua superficial localizados en esta zona, posiblemente está asociada al drenaje ácido de mina (DAM) formado en la presa de jales. El transporte del DAM desde la presa de jales hacia los escurrimientos superficiales pudiera deberse a un intemperismo secundario de las rocas, aunque es necesario

realizar estudios mineralógicos y químicos a las rocas para su confirmación. Su localización topográfica en el camino de los escurrimientos superficiales, así como su semejanza con la composición química de la zona inundada en la presa, permiten suponer que hay influencia del DAM hacia esta zona.

Por otro lado, el estudio de la composición mineralógica del jal, así como pruebas cinéticas de celdas de humedad, confirmaron que minerales tales como la pirita y esfalerita, principalmente, experimentan oxidación en condiciones de intemperismo (lluvias intensas de corta duración, seguidas por periodos de sequía prolongados). El tamaño de partícula del jal, así como su exposición al intemperismo químico y los bajos contenidos de humedad en los poros, favorecen la formación del DAM. Respecto al enriquecimiento de metales y metaloides encontrados en el suelo, la mineralogía indicó que incluso fuera de la zona de estudio, minerales como la pirita se encuentran en alta concentración. Se utilizaron dos métodos para cuantificar el grado de contaminación en el suelo: factor de enriquecimiento e índice de geoacumulación, mediante los cuales se determinó que el Fe se encuentra en niveles contaminantes. Esto puede deberse al posible transporte eólico de partículas finas de jal, ya que, como lo indican las direcciones del viento (de marzo a septiembre), coincide con la ubicación de los puntos analizados fuera de la zona de estudio e, incluso, la zona de dispersión podría ser aún más amplia.

De acuerdo con el objetivo general de esta investigación, se observó que en la presa de jales ocurren procesos químicos y físicos que parecen afectar la distribución de elementos traza en la zona de estudio. El jal depositado en la parte superior de la presa contiene concentraciones muy variables de elementos traza, debido al origen tan complejo del yacimiento (SMV). Además, en toda la historia de la presa de jales ubicada en la zona de estudio, este material de desecho ha permanecido expuesto a la intemperie, al carecer de una cubierta que evite la generación de lixiviados o drenaje ácido. En la Figura 7.1, derivada de la Figura 1.1, se engloban las principales contribuciones científicas obtenidas del estudio hidrogeoquímico y mineralógico de la presa de jales.

Los distintos procesos físico-químicos que ocurren en la presa juegan un papel importante, ya que influyen en la distribución de los elementos traza, incluyendo además otros factores tales como: 1) proximidad de la zona afectada a la presa de jales, 2) la variación en el tamaño de grano con la

profundidad (de unos cuantos micrómetros de diámetro), 3) concentración variable de As, Fe, Mn y Zn, 4) valores bajos y muy variables de pH, 5) intemperismo químico, y 6) reactividad general de iones que se encuentran bajo condiciones de acidez, al mantener una entrada libre de oxígeno por carecer de una cubierta impermeable en su superficie. Consecuentemente, las muestras que fueron colectadas indican una variabilidad química notoria, lo que podría interpretarse como una corroboración de que los mecanismos geoquímicos son muy complicados, debido a la variación de todos los elementos determinados.

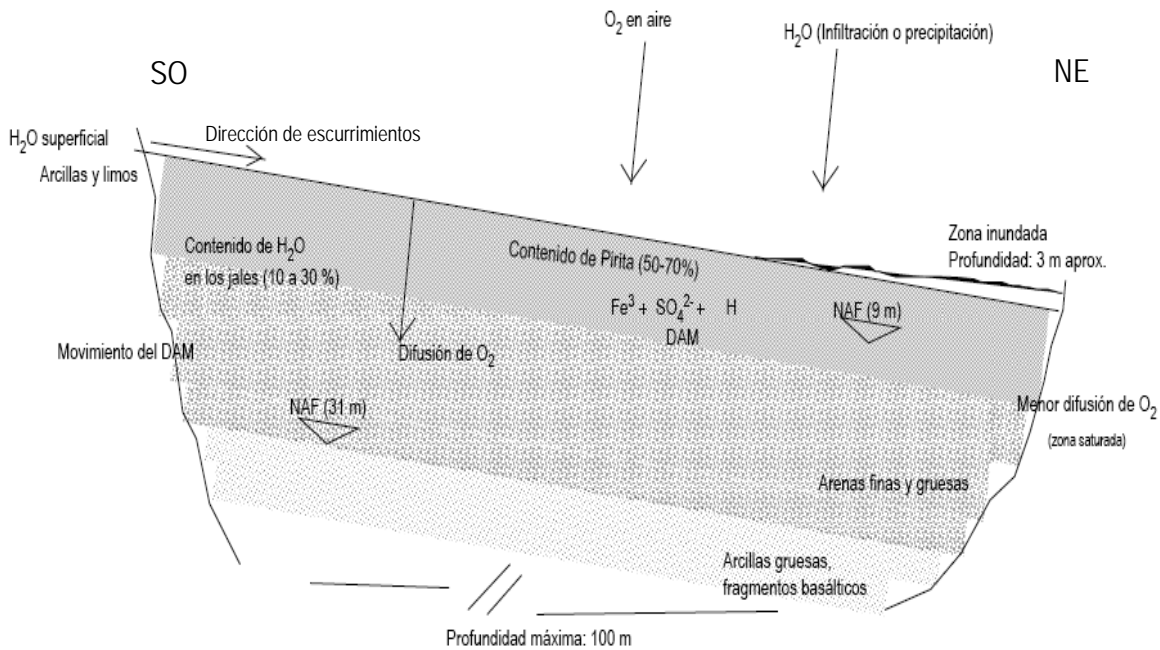


Figura 7.1 Las características físicas, mineralógicas y granulométricas, favorecen las condiciones para la formación del drenaje ácido de mina (DAM), mientras que el fracturamiento secundario de las paredes de la presa (basalto) parece permitir la migración de este hacia los escurrimientos superficiales localizados al sur de la presa

Los índices de saturación (IS) calculados (capítulo 5), indican que existe una proporción grande de elementos traza que probablemente estén siendo movilizados o lixiviados desde la presa de jales. Esto parece ocurrir especialmente durante los periodos de mayor intemperismo químico (bajo contenido de humedad en los poros del jal, periodos de lluvias intensas después de prolongados periodos de sequía, como lo estableció el método de celdas de humedad, realizado a escala de laboratorio). Aunque los metales de transición (Co, Cu, Ni y Zn) podrían estar absorbidos por óxidos

de Fe, esta absorción es dependiente del pH, así que mientras éste tenga valores menores a 6, posiblemente se observará mejor esta dependencia. Por lo tanto, lo que puede observarse de la mineralogía determinada, así como de la modelación hidrogeoquímica, existe un efecto de movilización o solubilización de elementos traza desde su fuente -la presa de jales- hacia los escurrimientos superficiales aledaños y el suelo.

Existen condiciones de DAM en la zona de estudio, observándose a través de valores de pH muy amplios (desde 2 hasta 8), siendo los valores más bajos los que ayudan a mantener a los elementos traza en solución, especialmente en los cuerpos de agua y escurrimientos aledaños a la presa (hacia el S y SE). Por ello, se encuentra una gran movilización de estos elementos y una distribución espacial amplia. Los índices de saturación negativos confirman que los elementos predominantes pueden ser fácilmente detectados como especies subsaturadas (en solución).

7.2 Recomendaciones

Cuando se quiere predecir la posible formación del DAM, deben tomarse en cuenta características del jal tales como:

- 1.- La cantidad de piritita y otros sulfuros presentes.
- 2.- El grado de liberación de los sulfuros producidos conforme el tamaño de partícula se reduce.
- 3.- La variabilidad del contenido de humedad en la zona de saturación respecto a la profundidad.
- 4.- La asociación de los sulfuros con elementos y compuestos químicos liberados en escurrimientos superficiales y subterráneos, así como en el suelo.

Debido a que las partículas finas del jal pueden transportarse lejos de su lugar de origen (en este caso, la presa de jales que origina el DAM), su concentración en los escurrimientos superficiales y subterráneos debe controlarse. Esto puede llevarse a cabo a través de la precipitación de los minerales, a través de reacciones de co-precipitación, así como realizando la sustitución sólido-solución (Blowes y Jambor, 1990). La extensión que puede alcanzar la remoción de estos metales dependerá, entre otros factores, del valor del pH en solución, la presencia o ausencia de iones que favorezcan la neutralización de los minerales oxidados (para el caso del área de estudio este factor se descarta, debido a la nula presencia de carbonatos), así como de la mineralogía del jal.

Debe recordarse que el análisis hidrogeoquímico del agua superficial realizado en esta investigación, representa a los iones totales, es decir, los iones disueltos que pueden asociarse con la contaminación debida al DAM, pero también aquellos iones que fueron disueltos por el contacto de lixiviados ácidos (ya que durante el muestreo de los cuerpos de agua, las muestras no fueron filtradas antes de agregar los agentes reactivos para su preservación hasta el momento de su análisis, como se mencionó en el capítulo 5). Estos resultados permiten conocer también aquellos iones que pueden deberse al intemperismo natural de las rocas, ya que el drenaje ácido de rocas también pudiera representar un problema de contaminación en la zona. Por esta razón, se recomienda realizar nuevos estudios a la calidad del agua superficial, donde se aplique la metodología indicada para cuantificar únicamente los metales y metaloides que se encuentran disueltos en el agua (como se indica en el capítulo 5). De esta manera, se conocerá la concentración de aquellos iones que únicamente deben su presencia al problema del DAM y pueda hacerse una diferenciación de los orígenes de los elementos presentes en escurrimientos superficiales.

La presencia de los elementos y compuestos químicos que se encuentran en cantidades que afectan la calidad del agua está muy relacionada con el comportamiento del pH. Entre más bajo era este valor, mayor solubilización de los minerales sulfurosos existía. La mineralogía fue otro factor determinante para delimitar si la velocidad de oxidación y generación del drenaje ácido de mina era alta: la forma cristalina de la piritita indicó que su grado de solubilidad es muy lento; por otro lado, cuando los valores del pH no eran tan ácidos, es decir, cuando eran mayores a 3 (casi todas las muestras tuvieron valores un poco mayores a 3), también se favorecían las condiciones para que los niveles de oxidación fueran más lentos.

Es muy importante realizar otros estudios que permitan reforzar los resultados que se han obtenido en esta investigación. Es necesario realizar la especiación de los principales elementos que han sido detectados en la zona, tales como el Fe, Zn, S, Pb, Al, Mn, entre otros. Esto permitirá determinar las especies que presentan solubilización, lo cual facilitará la integración de la mayor cantidad de información posible, que permita proponer las medidas específicas para esta zona. Estas futuras determinaciones también favorecerán el control del DAM, el cual muy posiblemente está migrando a través del agua superficial, especialmente en aquellos escurrimientos y cuerpos de agua más cercanos aguas abajo a la presa de jales.

También se requiere realizar estudios sobre la microbiología del jal, puesto que la identificación de los microorganismos presentes y el conocimiento de su comportamiento bajo las condiciones locales, podrían facilitar la propuesta de alternativas de remediación en la zona de estudio.

Como medidas preventivas para frenar la oxidación del jal al cierre de esta presa se sugiere:

- Realizar un estudio hidrológico a detalle para detectar la presencia del agua subterránea y superficial que pudieran encontrar su paso a través de la presa de jales y, en el caso de que se presente y no sea posible desviarlas, se recomienda establecer barreras neutralizantes, las cuales permitirán evitar la contaminación del agua. Este estudio debe incluir la aplicación de isótopos estables (S, O) para poder determinar de manera más eficiente las principales direcciones de transporte de los contaminantes presentes en los escurrimientos, así como las posibles velocidades de flujo.
- Desarrollar planes de muestreo y análisis a mayor detalle, que incluyan la cartografía de la presa de jales a distintas profundidades, así como el análisis físico, químico y mineralógico de los distintos horizontes granulométricos.
- Diseñar y colocar una cubierta impermeable sobre la superficie de la presa, que evite la difusión del oxígeno y agua de lluvia a través del jal. De acuerdo con la literatura, se reporta que esta alternativa pudiera ser adecuada para minimizar el proceso de oxidación, que es el causante de la liberación de metales pesados y metaloides al agua.
- En cuanto a la construcción de la nueva presa de jales, es necesario considerar las recomendaciones realizadas por Pacheco-Gutiérrez (2006), respecto a la deshidratación del jal antes de ser depositado en la presa y tratar el agua recuperada. De esta manera, además de contribuir a la mejor operación del proceso de flotación, se disminuirían las cantidades de pirita y esfalerita, principalmente, que actualmente se están depositando en la presa.
- Realizar estudios para tratar algunos de los elementos más importantes en la generación del DAM, mediante la aplicación de reactivos químicos alternativos a los que actualmente son utilizados en el procesamiento del mineral con fines de explotación.
- Realizar obras de ingeniería en la presa de jales y en sus alrededores, que tomen en cuenta la captación más eficiente del agua de lluvia que es desviada para su reutilización, así como el agua contenida en el jal cuando éste es descargado sobre la presa.

- Aún cuando este sitio esté casi al final de su vida útil, se recomienda la instalación de piezómetros en puntos estratégicos que faciliten el seguimiento del comportamiento del agua subterránea en la zona, considerando las medidas de control al cierre de la presa (NOM-141-SEMARNAT-2003, 2004). Estos pudieran ser colocados principalmente en la dirección en la que escurre el agua superficialmente debido a la topografía del lugar.
- Realizar muestreos periódicos (mensuales si es posible) de los escurrimientos y de las corrientes subterráneas (una actividad que no pudo realizarse en esta investigación), para conocer su composición química con mayor detalle, enriqueciendo la información generada en la presente investigación. El aforo de los escurrimientos y el seguimiento de su comportamiento químico pueden facilitar la propuesta de otras alternativas que contribuyan a disminuir el impacto que este sitio origina en la zona.
- Debido a que en el sitio no existen rocas de tipo alcalino en cantidad suficiente para contrarrestar la acidez que el jal produce, se recomienda realizar estudios con otros minerales presentes en las proximidades, capaces de aportar alcalinidad al medio.
- Se recomienda además la utilización de técnicas alternativas que permitan la recuperación de algunos metales base contenidos en el jal (Pb, Zn, Cu, Ag) que, a pesar de ser considerado como material de desecho, contiene valores que tal vez puedan resultar atractivos con fines comerciales.

Particularmente se recomienda realizar una revisión sobre las distintas técnicas que se emplean en México y otras partes del mundo, dirigidas a la reutilización del jal. El jal aún es considerado un residuo minero; sin embargo, se desarrollan tecnologías para utilizarlo como material industrial, e incluso, recuperar algunos metales base a través de la fitoextracción y técnicas alternativas de explotación minera. Por ejemplo, Hernández-Ávila *et al.* (2006) estudiaron el jal generado por la actividad minera en Hidalgo, con el objetivo de definir su posible aplicación como material industrial alternativo, particularmente en jal con altos contenidos de cuarzo; Haboshi (1986) menciona que la caracterización mineralógica y geoquímica de los desechos mineros es fundamental para determinar su viabilidad como material reutilizable. Además, se considera que el jal no debe ser visto únicamente como material de desecho, sino que es posible desarrollar tecnologías que permitan considerarlos como una alternativa de reserva mineral, ya que, en ocasiones, aún en el jal es posible cuantificar cantidades considerables de oro y plata, principalmente (Moreno-Tovar *et al.*, 1999).

Existen otras alternativas donde la utilización de ciertas plantas pueden contribuir a través de la fitoextracción a recuperar elementos comercialmente atractivos para las empresas mineras; mientras que, además, a través de la fitorremediación también pueden lograrse cambios importantes en el nivel de contaminación que se presenta en el suelo cercano a zonas donde se deposita el jal. En el caso de la fitorremediación, el tipo de planta a seleccionar va a depender del nivel de remoción que se espera lograr, la inmovilización de los metales presentes en el suelo, si el contaminante es orgánico o inorgánico, así como el nivel de degradación que este sustrato (el suelo) presenta al momento de intentar contrarrestar un problema de contaminación (EPA, 1998; 2000; Stoltz y Greger, 2006). La fitoextracción consiste en la absorción de contaminantes a través de la raíz de la planta, así como en el estudio del movimiento del contaminante en cuestión a través de las diferentes partes de la planta. Los contaminantes generalmente son removidos a través de la cosecha de las plantas utilizadas para este método. Esta técnica de fitoextracción es comúnmente utilizada en metales pesados presentes en suelo y sedimento. Sin embargo, es necesario realizar pruebas para determinar el tipo de planta más adecuado para las condiciones ambientales de la zona donde se planeen utilizar.

7.3 Literatura citada

- Blowes D.W., Jambor J.L. (1990): The pore-water chemistry and the mineralogy of the vadose zone of sulphide tailings, Waite Amulet, Quebec. *Applied Geochemistry*, 5:327-346.
- EPA (1998): A Citizen's Guide to Phytoremediation. Office of Solid Waste and Emergency Response, Environmental Protection Agency. Washington, D.C. EEUU.
- EPA (2000): Introduction to Phytoremediation. Office of Research and Development, EPA/600/R99/107. Environmental Protection Agency, Washington, D.C. EEUU.
- Haboshi P. (1986): Principles of extractive metallurgy, Volume 3. Gorgon and Breach Science Publisher. Washington, D.C. EEUU.
- Hernández-Ávila J., Salinas-Rodríguez E., Patiño-Cardona F., Rivera-Landero I., Yta M., Pérez-Labra M. (2006): Caracterización de los jales del distrito Pachuca-Real del Monte, Hidalgo, y su posible uso como material industrial. *Boletín de Mineralogía*, 17:129-134.
- Moreno-Tovar R., Yta M., Viladevall S.M. (1999): Caracterización mineralógica y química de desechos mineros (jales) derivados de yacimientos tipo Skarn y Epitermal. En 4º Taller Internacional sobre Protección del Medio Ambiente y los Geo-recursos. Moa, Cuba.

- Pacheco-Gutiérrez, L.A. 2006. Propuesta de reaprovechamiento integral del agua de proceso de una empresa minera empleando sistemas biológicos anaerobios. Tesis de maestría, Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería Química (Procesos). UNAM, PMyDI. México, D.F. México.
- Stoltz E., Greger M. (2006): Accumulation properties of As, Cd, Cu, Pb and Zn by four wetland plant species growing on submerged mine tailings. *Environmental and Experimental Botany*, 47:271-280.

Anexo 1

METODOLOGÍAS UTILIZADAS

A1.1 Métodos físicos

Determinación de la humedad (Richards, 1974)

La humedad en un sólido es determinada secando una cantidad conocida de una muestra representativa a una temperatura de 103 a 105°C en un horno de laboratorio. Después de secada la muestra, esta se enfría en un desecador, se pesa y se calcula su porcentaje de humedad con la siguiente fórmula:

$$\% \text{ humedad} = \frac{(\text{gramos.de.sólido} - \text{gramos.de.sólido.seco}) * 100}{\text{gramos.de.sólido}}$$

(A1-1)

Determinación de color (Krasilnikov, 2005)

1. Colocar 0.5 g de muestra (aproximadamente) en una placa de porcelana
2. Comparar el color con la tabla de colores Munsell (Munsell Color Soil Charts, 1975) hasta encontrar el color adecuado; anotar la clave del mismo y buscar el nombre correspondiente en la lista de nombres de colores
3. Humedecer la muestra y determinar el color nuevamente

Textura (método de campo) (Richards, 1974)

1. Se humedece la muestra secada previamente y se amasa manualmente formando un cilindro y se observa su consistencia
2. Se sostiene el cilindro verticalmente por un extremo y se observa su cohesión
3. A continuación, se coloca el cilindro en la mano y, en caso de haberse roto, se amasa nuevamente y se presiona con las yemas de los dedos para observar su resistencia a la presión
4. Finalmente, se vuelve a amasar en cilindro y se rosca para formar un anillo, observando si se rompe o si su plasticidad varía
5. Con base en las observaciones, se determina su textura

Densidad real

1. Pesar 10 g de muestra (dato w) y vaciar en un matraz de 100 mL
2. Llenar una probeta analítica con 100 mL de agua
3. Aforar a 100mL el matraz con la muestra
4. Medir el volumen de agua que quedó en la probeta (dato V)
5. Obtener la densidad real (ρ_r) con la siguiente fórmula:

$$\rho_r = w/V \quad (A1-2)$$

Densidad aparente

1. Pesar una probeta de 10 mL completamente seca (dato P)
2. Agregar muestra hasta que se compacte lo más posible (golpeando); medir el volumen que ocupa la muestra en la probeta (dato V)
3. Pesar la probeta con la muestra (dato Pm)
4. Calcular la densidad aparente (ρ_a) con la siguiente fórmula:

$$\rho_a = (Pm-P)/V \quad (A1-3)$$

Porosidad

1. Calcular a partir de los datos de densidades real y aparente, mediante la fórmula:

$$\text{Porosidad} = (\rho_r - \rho_a) / \rho_r \quad (A1-4)$$

pH y conductividad eléctrica

1. Pesar 10 g de muestra y verter en un vaso de precipitados de 100 mL
2. Añadir 10 mL de agua destilada (pH 7); sellar vaso. Agitar durante 30 minutos
3. Registrar las lecturas

A1.2 Métodos de análisis químicos

Porcentaje de materia orgánica por pérdida de peso por calcinación

1. Tomar la misma muestra utilizada para la determinación de humedad e introducirla en una mufla
2. Hornear por 30 minutos a 350°C
3. Dejar enfriar y pesar la muestra y determinar pérdida de peso de muestra por calcinación
4. Calcular el porcentaje de peso perdido como:

$$\% \text{ M.O. por calcinación} = (g \text{ de sólido seco} - g \text{ de sólido calcinado}) / g \text{ de sólido seco} * 100$$

(A1-5)

Presencia de carbonatos por efervescencia con ácido

1. Colocar una muestra de 2 a 5 g en un vidrio de reloj
2. Humedecer con agua destilada para desplazar el aire de los poros de la muestra
3. Adicionar unas gotas de ácido clorhídrico concentrado
4. Observar si se produce efervescencia y si ésta es baja, media o abundante

Análisis elemental (porcentajes de C, H, O, N y S totales)

1. Iniciar el ascenso de temperatura en el horno del analizador elemental hasta 1020°C. Abrir llaves de gases (oxígeno y helio) , ajustar presión a 150 kPa y flujo a 120 mL/min
2. Pesar 1-3 mg de muestra seca, perfectamente homogeneizada en un crisol de aluminio. Colocar el crisol en el automuestreador del analizador elemental e iniciar la calcinación de la muestra cuando se alcancen los 1020°C.
3. Registrar los porcentajes de C, H y N (dados automáticamente por el analizador elemental)
4. Pesar 5-10 mg de muestra seca en el crisol, pesar 10-20 mg de pentóxido de vanadio (V_2O_5); mezclar perfectamente bien
5. Colocar el crisol en el automuestreador del analizador elemental e iniciar la calcinación a 1020°C
6. Registrar el porcentaje de C, H, N y S totales

Adaptación del método 30051 Digestión ácida de sedimentos, lodos, suelos y aceites

1. Tomar una muestra de jal seco de 0.200 ± 0.001 g de jal (previamente mezclado para homogeneizar) y vaciar en una celda de teflón de digestión para microondas (Behrgoff mod. MWS-1)
2. Adicionar lentamente 9 mL de ácido nítrico concentrado, 4 mL de ácido clorhídrico concentrado y 2 mL de ácido fluorhídrico agitando para liberar los gases producidos por la reacción
3. Una vez que ha cesado efervescencia, tapar la celda y se introducen en el horno programado al 80% de potencia, a una temperatura de 180°C por 10 minutos, con una rapidez de calentamiento de 2°C/s
4. Preparar solución saturada de ácido bórico, la solubilidad del ácido bórico en agua a 20°C es de 5 g por cada 100 mL de agua, calentando la suspensión hasta la total disolución del ácido
5. Cuando termina el ciclo de digestión, dejar enfriar la muestra antes de destapar la celda para posteriormente adicionar 6 mL de solución saturada de ácido bórico (3 mL por cada mL de ácido fluorhídrico adicionado)
6. Introducir la muestra nuevamente al microondas programado al 60% de potencia, a 150°C por 10 minutos a una rapidez de calentamiento de 2°C por segundo
7. Enfriar y aforar la muestra a 50 mL con agua desionizada

Adaptación del método 3005a Digestión ácida de aguas para metales totales recuperables o disueltos para análisis por absorción atómica de flama o espectroscopía ICP

1. Tomar una alícuota de 50 mL (previamente mezclado para homogeneizar) y vaciar en un vaso de precipitados (previamente enjuagado con ácido nítrico 1:1 para evitar contaminación)
2. Adicionar 20 mL de ácido nítrico concentrado y 10 mL de ácido clorhídrico concentrado
3. Cubrir con vidrio de reloj, calentar alrededor de 90°C y dejar concentrar hasta un volumen de 15 a 20 mL
4. Enfriar y aforar la muestra a 50 mL con agua desionizada

Cuantificación de sulfatos por turbidimetría

1. Preparación de reactivo acondicionador: En un vaso de precipitados de 600 mL, disolver 75 g de cloruro de sodio en 300 mL de agua desionizada (ASTM tipo II), agregar 100 mL de etanol al 95% o isopropanol y finalmente, adicionar lentamente 30 mL de ácido clorhídrico concentrado
2. Curva de calibración:
Disolver 147.9 mg de sulfato de sodio anhidro previamente secado por 2 hrs a 110°C en un litro de agua
Con esta solución, preparar por dilución soluciones con concentraciones de 0 a 40 mg/L de sulfato a intervalos de 5 mg/L (por encima de 50 mg/L la exactitud disminuye y la suspensión pierde estabilidad) y proceder conforme al inciso 3 y graficar la curva de calibración
3. Formación y medición de la turbidez de sulfato de bario
Tomar 10 mL de muestra y colocar en un matraz Erlenmeyer de 50 mL
Adicionar 1 mL de solución acondicionadora y mezclar en equipo de agitación
Mientras se agita, agregar 0.50 g de cloruro de bario
Agitar exactamente 1 minuto a velocidad constante
Inmediatamente después de agitar, vaciar la solución en una celda de absorbancia
Medir la turbidez a intervalos de 30 s por 4 minutos
Registrar la lectura máxima obtenida en los 4 minutos e interpolar con la curva de calibración
Leer blancos cada cambio de muestra y correr una curva de calibración por serie de muestras leídas

A1.3 Balance ácido-base de jales

Objetivo

Determinar el balance entre los minerales que son potenciales productores de acidez (sulfuros) y aquellos que son potenciales consumidores de acidez (principalmente, carbonatos de calcio).

La prueba se basa en la determinación de:

El Potencial de neutralización (PN)

El Potencial de acidez (PA)

Procedimiento

Equipo

Agitador orbital o agitador magnético

Balanza analítica con una sensibilidad de ± 0.1 mg

Reactivos

Reactivos grado analítico

Agua destilada

Muestreo, preservación y manejo de las muestras

El muestreo debe realizarse de acuerdo a los criterios señalados en esta norma haciendo muestras compuestas (copiar de norma). La distribución del tamaño de las partículas sólidas en la muestra debe ser representativa de la granulometría de los jales

Cada muestra de jales colectada debe tener un peso de aproximadamente 2 kg y debe prepararse con un mínimo de 5 incrementos (submuestras tomadas a diferentes tiempos)

Las muestras se deben conservar en contenedores apropiados que eviten la contaminación de las mismas y transportarse tan pronto como sea posible al laboratorio. En ningún caso se le deben agregar sustancias para preservar la muestra

Se secan las muestras a temperatura de $104 \pm 2^\circ\text{C}$. Si es necesario la muestra puede decantarse antes del secado

Se homogeniza la muestra mediante cuarteo para obtener una muestra homogénea de 200 g

Del peso total de la muestra ya homogeneizada, se separa una porción de 20 g para realizar las determinaciones de azufre total y azufre de sulfatos, y que se debe conservar a 4°C evitando el contacto con aire y luz. Además se debe tomar otra porción de 10 g para determinación del balance ácido-base. Estos 10 g se muelen finamente y se tamizan a un tamaño < 0.74 mm (malla 200)

Determinación del Potencial de Neutralización (PN)

En primer término se realiza la medición cualitativa de carbonatos: se colocan de 1 a 2 gramos

de muestra finamente molida sobre un papel aluminio o un vidrio de reloj, se agregan unas gotas de agua para humedecer la muestra y liberar el aire que contiene; se agregan unas gotas de HCl al 25%. Se observa el grado de efervescencia que produce la transformación de carbonatos en dióxido de carbono (gas), y se califica como "nulo", "bajo", "moderado" o "fuerte"

Medición del potencial de neutralización

- a. Se pesan 2 gramos de muestra homogeneizada y secada a temperatura ambiente
- b. Se colocan en un matraz Erlenmeyer de 250 mL y se agregan 90 mL de agua destilada (mezcla 1). Al inicio de la prueba "Tiempo 0" se agrega el volumen de HCl 1 N indicado en la Tabla 1, de acuerdo al grado de reacción (mezcla 2). Se registra el volumen añadido (Va)
- c. Se agita la mezcla 2, a temperatura ambiente durante 2 horas. Se agrega el volumen de HCl 1 N indicado en la Tabla 1 para el "tiempo 2 horas" (mezcla 3). Se registra el volumen añadido (Vb)
- d. Se agita la mezcla 3 durante 22 horas y al término de este periodo se mide el pH, si es mayor a 2.5 se añade HCl 1.0 N para disminuir la acidez hasta un valor de 2 a 2.5 y se continúa la agitación durante 2 horas más. Se registra el volumen añadido (Vc). Si el pH medido a las 24 horas de agitación resulta ser menor a 2.0, es necesario repetir la medición del poder de neutralización, pues al inicio de la prueba se adicionó demasiado HCl
- e. Se adiciona agua destilada al matraz hasta un volumen final aproximado de 125 mL y se titula con una solución de NaOH de 0.1 N, hasta un pH final de 8.3

Tabla a.1 Cálculo del volumen de HCl para determinar el PN

Grado de reacción (neutralización carbonatos)	HCl solución 1.0 N (mL)	
		"Tiempo 0"

Nulo	1.0	1.0
Bajo	2.0	1.0
Moderado	2.0	2.0
Fuerte	3.0	2.0

Se calcula el total de mL gastados de HCl 0.1 N

$$V_f = V_a + V_b + V_c \quad (A1-6)$$

Se calcula el Potencial de Neutralización (PN) expresado como kg CaCO₃/t de jales, utilizando la siguiente fórmula:

$$PN = \frac{V_f \text{ en mL de HCl} - (0.1 \times \text{vol en mL de NaOH})}{\text{peso de la muestra (g)}} \times 50 \quad (A1-7)$$

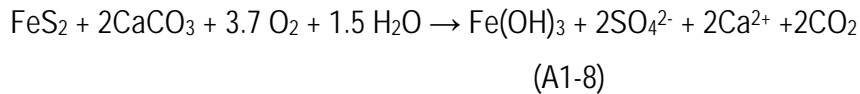
Determinación del Potencial de acidez

Se determina el azufre total

Combustión del S en un ambiente rico en oxígeno, con la detección del dióxido de azufre por IR u otras técnicas

Se determina el azufre que está en forma de sulfatos. Se realiza la extracción de los sulfatos de acuerdo a lo señalado en el punto 7.1.1 de la NMX-B-021-1982 y se cuantifican los sulfatos por el método turbidimétrico EPA-9038

Se calcula el Potencial de Acidez como la diferencia entre el azufre total (Stotal) y el azufre como sulfatos y se multiplica por 31.25; valor que se obtiene de la siguiente reacción de neutralización de los sulfuros:



De acuerdo a la estequiometría de esta reacción, 1 t de jales que contiene 10 kg de S (1%) requiere 31.25 kg de CaCO_3 para no producir acidez. Por lo anterior, el Potencial de Acidez (PA) expresado como kg requeridos de CaCO_3/t de jales, se calcula utilizando la siguiente fórmula:

$$\text{PA} = \% \text{S}^{2-} \times 31.25$$

(A1-9)

$$\% \text{S}^{2-} = (\% \text{S}_{\text{total}} - \% \text{S}_{\text{sulfatos}})$$

(A1-10)

Interpretación de los resultados de la prueba de Balance Ácido-Base

La relación entre los valores de Potencial de Neutralización (PN) y el Potencial de Acidez (PA) expresados ambos como kg de carbonato de calcio por tonelada de jales, permite evaluar si los jales contienen o no suficientes carbonatos de calcio para neutralizar a los sulfuros (potenciales generadores de ácido):

Cuando $\text{PN}/\text{PA} \leq 1.2$; los jales son potenciales generadores de drenaje ácido

Cuando $\text{PN}/\text{PA} > 1.2$; los jales no son potenciales generadores de drenaje ácido

Literatura citada

American Society for Testing and Materials (1996): Standard Test Method for Accelerated Weathering of Solid Materials Using a Modified Humidity Cell. ASTM Designation: D 5744 - 96. En Mills, C. 2005. Kinetic Test Work Procedures. West Conshohocken, PA, EEUU.

<http://technology.infomine.com/enviromine/ard/Kinetic%20Tests/kinetic%20procedures.htm#ASTM%201996>

CE Instruments (1996): Elemental Analyzer EA 1110. Milán, Italia.

Corning Incorporated (1999): Science Products Division. Corning, New York, EEUU.

Environmental Protection Agency (1992): Method 3005A. Acid Digestion Of Waters for Total Recoverable or Dissolved Metals for Analysis by FLAA or ICP Spectroscopy. Revision 1. Washington, D.C. EEUU.

Environmental Protection Agency (1986): Method 9038 Sulfate (Turbidimetric). Office of Solid Waste. Special

Waste Branch., 20460. Washington, DC EEUU.
<http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pdfs/>
Krasilnikov P. (2005): Laboratorio de Edafología, Facultad de Ciencias, UNAM. En González-Sandoval, 2006.
México D.F. México.
Munsell Color Soil Charts (1975): <http://www.cspoutdoors.com/munsoilcolch.html>
Richards L.A. (1974): Diagnóstico y rehabilitación de suelos salinos y sódicos. Noriega Editores-Editorial
Limusa. México D.F. México.

Anexo 2

BASE DE DATOS DE LAS PRUEBAS CINÉTICAS DE CELDAS DE HUMEDAD

Tabla a1 Resumen de parámetros analizados en las celdas de humedad (González-Sandoval, 2006)

Semana	Fecha	Volumen (mL)	pH	moles totales H ⁺	CE (μS/cm)	Eh (mV)	Fe (ppm)	mg Fe	Zn (ppm)	mg Zn	Pb (ppm)	mg Pb	Cu (ppm)	mg Cu
CELDAS 1 (50 ml / 1 d)														
2	21/10/2005	171	6.0	3.30E-07	2530	184.6	1.9	0.3	82.1	13.8	0.7	0.1	1.1	0.2
4	04/11/2005	167.5	6.0	3.37E-07	2064	173.4	1.0	0.2	34.8	5.7	1.3	0.2	<LD	<LD

6	19/11/2005	163	5.8	4.47E-07	2330	113.3	1.0	0.2	104.8	16.9	1.4	0.2	1.2	0.2	
8	05/12/2005	131	4.7	2.61E-06	2800	192.5	0.6	0.1	137.1	18.0	1.7	0.2	2.2	0.3	
10	20/12/2005	146	5.0	1.80E-06	2600	186.2	0.9	0.1	172.3	25.5	1.5	0.2	1.7	0.2	
12	04/01/2006	152	4.6	4.98E-06	2375	198.7	2.8	0.4	220.6	33.2	2.9	0.4	4.1	0.6	
14	17/01/2006	170	5.0	1.70E-06	2280	209.6	5.9	1.0	232.5	39.5	3.5	0.6	6.8	1.2	
16	01/02/2006	151	3.7	2.75E-05	2006	190.0	18.7	2.8	262.5	39.7	3.4	0.5	9.7	1.5	
18	15/02/2006	164	3.8	2.75E-05	2085	251.9	24.5	4.0	243.7	39.6	3.2	0.5	9.5	1.5	
20	28/02/2006	160	3.7	3.58E-05	1916	287.1	38.8	6.2	237.0	37.8	2.1	0.3	10.7	1.7	
				Total:	1.03E-04			15.3		269.8		3.4		7.2	
CELDA 2 (50 ml / 4 d)															
2	21/10/2005	180	6.7	3.83E-08	1555	81.6	0.9	0.2	20.1	3.6	0.8	0.2	<LD	0	
4	04/11/2005	315	6.5	1.03E-07	2321	102.0	0.4	0.1	17.3	5.5	0.8	0.3	<LD	0	
6	19/11/2005	355	6.2	2.81E-07	1790	103.0	2.2	0.8	61.1	21.6	1.6	0.6	0.3	0.0	
8	05/12/2005	291.5	6.1	2.68E-07	1886	2.2	2.8	0.8	56.7	16.4	1.6	0.5	0.2	0.1	
10	20/12/2005	291	5.6	1.04E-06	1706	127.7	5.1	1.5	79.1	23.0	1.6	0.5	1.0	0.3	
12	04/01/2006	283	4.9	1.10E-05	1688	216.3	11.6	3.2	76.1	21.0	1.6	0.4	1.8	0.5	
14	17/01/2006	316.5	4.7	1.63E-05	1145	201.3	16.7	5.3	88.7	28.1	3.4	1.1	1.3	0.4	
16	01/02/2006	390	4.0	9.26E-05	1133	233.9	26.7	11.2	147.6	58.9	3.9	1.6	3.5	1.5	
18	15/02/2006	252	4.1	3.00E-05	955	220.3	38.3	9.4	138.5	34.6	3.1	0.8	4.4	1.1	
20	28/02/2006	285	3.9	4.09E-05	886	235.7	34.6	9.7	133.0	37.6	2.5	0.7	5.0	1.4	
				Total:	1.93E-04			42.1		250.3		6.5		5.2	
CELDA 3 (50 ML / 7 d)															
2	21/10/2005	312	7.0	3.36E-08	2144	206.4	0.2	0.0	10.5	2.0	0.1	0.0	<LD	<LD	
4	04/11/2005	335.45	6.8	4.87E-08	1393	103.0	0.6	0.2	93.0	36.7	1.3	0.5	<LD	<LD	
6	19/11/2005	390	6.2	2.21E-07	1129	48.1	1.5	0.6	35.7	13.9	1.1	0.4	<LD	<LD	
8	05/12/2005	412	6.3	2.30E-07	1697	18.3	1.3	0.5	46.5	18.7	1.6	0.7	<LD	<LD	
10	20/12/2005	391	5.7	9.70E-07	1010	96.9	3.3	1.3	26.5	10.3	1.0	0.4	0.1	0.0	
12	04/01/2006	388.5	6.0	6.82E-07	915	101.6	4.1	1.6	16.1	6.2	1.3	0.5	0.1	0.04	
14	17/01/2006	467	5.9	1.08E-06	467	112.0	4.6	2.2	19.9	9.3	1.8	0.9	0.1	0.04	
16	01/02/2006	474	5.1	7.30E-06	461	119.8	8.2	4.0	25.3	12.1	2.7	1.3	0.3	0.1	
18	15/02/2006	462	4.5	1.46E-05	423	142.8	6.8	3.2	18.5	8.6	3.2	1.5	0.2	0.1	
20	28/02/2006	460	4.6	2.67E-05	461	226.3	8.0	3.7	35.0	16.2	3.6	1.7	0.6	0.3	
				Total:	5.19E-05			17.3		134.0		7.8		0.6	
CELDA 4 (30 ML / 1 d)															
2	21/10/2005	135.5	5.61	4.82E-07	3145	238.9	0.6	0.1	211.3	28.8	1.9	0.3	<LD	<LD	
4	04/11/2005	136	5.25	7.74E-07	3160	211.4	0.7	0.1	41.5	5.6	0.5	0.1	<LD	<LD	
6	19/11/2005	134	5.03	1.37E-06	3400	203.5	0.4	0.1	198.7	26.6	1.3	0.2	0.9	0.1	
8	05/12/2005	122	4.52	4.10E-06	3505	215.6	10.9	1.3	227.4	27.8	2.7	0.3	6.7	0.8	
10	20/12/2005	123	4.07	1.09E-05	2895	238.8	10.3	1.2	226.3	27.9	2.4	0.3	7.3	0.9	
12	04/01/2006	118	3.79	1.94E-05	2555	205.4	25.8	3.0	337.1	39.9	3.5	0.4	14.6	1.7	
14	17/01/2006	159	3.77	2.70E-05	2265	253.6	27.9	4.4	272.9	43.1	2.7	0.4	9.3	1.5	
16	01/02/2006	127	3.19	8.67E-05	2340	301.1	40.9	5.1	426.6	54.0	3.2	0.4	16.8	2.1	
18	15/02/2006	159	3.5	5.10E-05	2110	295.4	33.3	5.3	351.8	55.7	2.7	0.4	17.5	2.7	
20	28/02/2006	152	3.45	5.39E-05	2240	290.9	34.3	5.2	325.1	49.1	2.3	0.3	23.5	3.5	
				Total:	2.56E-04			25.9		358.5		3.1		13.4	
CELDA 5 (30 ML / 4 d)															
2	21/10/2005	132.5	6.15	1.05E-07	5030	178.1	<LD	<LD	222.2	8.4	0.6	0.1	<LD	<LD	
4	04/11/2005	226.5	6.03	2.11E-07	2595	133.8	<LD	<LD	8.8	1.9	0.3	0.1	<LD	<LD	
6	19/11/2005	250	5.91	3.12E-07	2445	121.8	3.4	0.9	98.5	24.7	1.0	0.2	0.3	0.1	
8	05/12/2005	184.5	5.3	1.23E-06	2990	164.9	3.2	0.6	159.6	29.0	1.4	0.3	0.8	0.1	
10	20/12/2005	208	4.79	5.57E-06	2445	205.5	11.5	2.5	159.4	32.9	1.2	0.3	1.7	0.4	
12	04/01/2006	194	4.17	1.47E-05	2235	208.0	40.1	7.8	242.7	47.1	2.1	0.4	3.6	0.7	
14	17/01/2006	253	4.15	2.58E-05	1648	258.1	27.8	7.0	126.3	31.8	1.8	0.5	2.3	0.6	
16	01/02/2006	229	3.25	1.67E-04	1675	245.8	36.5	8.6	269.7	62.2	2.7	0.6	10.1	2.3	
18	15/02/2006	202	3.67	5.01E-05	1633	272.5	59.5	11.9	229.1	45.7	1.9	0.4	8.7	1.7	
20	28/02/2006	223	3.75	4.43E-05	1373	302.1	56.7	12.4	178.1	38.7	1.6	0.4	9.5	2.0	
				Total:	3.09E-04			51.6		322.3		3.1		7.8	
Semana	Fecha	Volumen (mL)	pH	moles totales H+	CE (µS/cm)	Eh (mV)	Fe (ppm)	mg Fe	Zn (ppm)	mg Zn	Pb (ppm)	mg Pb	Cu (ppm)	mg Cu	
CELDA 6 (30 ML / 7 d)															
2	21/10/2005	200	6.7	4.84E-08	1550	171.9	<LD	<LD	79.5	15.9	0.9	0.2	<LD	<LD	

4	04/11/2005	225	6.6	1.07E-07	1471	108.4	0.2	0.0	45.3	10.4	0.7	0.2	<LD	<LD
6	19/11/2005	265	6.7	1.15E-07	1134	2.2	0.3	0.1	20.7	5.3	0.6	0.1	<LD	<LD
8	05/12/2005	240	6.7	5.56E-08	961	57.4	<LD	<LD	8.8	2.0	0.4	0.1	<LD	<LD
10	20/12/2005	292	6.0	2.79E-07	1066	97.2	0.1	0.0	25.5	7.5	0.4	0.1	<LD	<LD
12	04/01/2006	267	6.4	1.22E-07	1084	137.9	0.3	0.1	28.7	7.8	0.6	0.2	<LD	<LD
14	17/01/2006	229	6.5	8.89E-08	595	70.1	0.2	0.0	12.3	3.0	0.3	0.1	<LD	<LD
16	01/02/2006	309	6.1	2.63E-07	674	97.9	0.3	0.1	20.0	6.1	0.5	0.1	<LD	<LD
18	15/02/2006	281.5	6.4	1.27E-07	519	73.8	0.1	0.0	9.0	2.6	0.3	0.1	<LD	<LD
20	28/02/2006	301	6.3	1.65E-07	491	113.0	0.1	0.0	16.0	4.7	0.4	0.1	<LD	<LD
				Total:	1.37E-06		0.4		65.1		1		<LD	
CELDA 7 (10 ML / 17 d)														
2	21/10/2005	160	6.0	1.53E-07	3150	181.3	0.12	0.01	113.5	14.3	0.5	0.1	<LD	<LD
4	04/11/2005	122	5.9	2.09E-07	3440	177.0	0.355	0.04	126.9	15.48	1.17	0.143	<LD	<LD
6	19/11/2005	125	5.0	1.36E-06	3585	189.5	1.0	0.1	211.0	26.4	2.5	0.3	1.6	0.2
8	05/12/2005	120	4.1	9.37E-06	3295	231.4	23.1	2.8	200.5	24.1	4.3	0.5	10.1	1.2
10	20/12/2005	116	4.0	1.64E-05	2915	246.6	15.1	1.8	204.5	23.7	2.7	0.3	7.9	0.9
12	04/01/2006	121	3.7	3.09E-05	2465	240.4	28.9	3.5	256.8	31.1	3.8	0.5	11.7	1.4
14	17/01/2006	136	3.7	2.66E-05	2470	290.8	24.9	3.4	299.5	40.4	2.9	0.4	12.1	1.6
16	01/02/2006	122	3.1	9.59E-05	2660	272.0	48.7	5.9	406.5	49.7	4.5	0.5	20.8	2.5
18	15/02/2006	125	3.4	4.75E-05	2460	295.6	42.7	5.3	412.5	51.6	3.2	0.4	26.3	3.3
20	28/02/2006	124	3.4	5.63E-05	2515	321.5	54.8	6.8	377.5	46.8	2.6	0.3	34.9	4.3
				Total:	2.85E-04		26.9		323.6		3.5		15.6	
CELDA 8 (10 ML / 4 d)														
2	21/10/2005	163.5	6.5	1.22E-07	2995	161.7	0.3	0.0	101.3	15.0	0.7	0.1	<LD	<LD
4	04/11/2005	157.5	6.4	2.09E-07	2744	145.6	<LD	<LD	5.7	0.8	0.7	0.1	<LD	<LD
6	19/11/2005	160	5.7	7.00E-07	3430	156.6	0.2	0.0	87.7	14.9	0.5	0.1	<LD	<LD
8	05/12/2005	148.5	4.9	3.36E-06	3710	183.2	3.2	0.5	266.3	39.5	2.4	0.4	2.8	0.4
10	20/12/2005	172	4.8	1.20E-05	2579	170.2	13.9	2.1	177.7	27.2	1.7	0.3	5.8	0.9
12	04/01/2006	141	4.4	2.63E-05	2785	242.0	28.6	4.0	370.3	52.1	2.8	0.4	11.0	1.5
14	17/01/2006	158	4.4	2.69E-05	2575	245.9	29.0	4.4	339.4	53.0	3.3	0.5	17.5	2.6
16	01/02/2006	147	3.6	8.42E-05	2475	286.5	46.8	6.7	418.3	60.9	3.8	0.6	33.1	4.7
18	15/02/2006	143	3.8	3.64E-05	2395	287.1	45.9	6.6	410.0	58.8	3.5	0.5	47.7	6.9
20	28/02/2006	161	3.7	3.48E-05	2385	310.0	48.5	7.6	364.5	58.5	2.3	0.4	50.5	7.8
				Total:	2.25E-04		32.0		380.6		3.3		25.0	
CELDA 9 (10 mL / 7 d)														
2	21/10/2005	195	6.5	8.03E-08	2495	178.9	1.5	0.3	96.2	18.8	1.3	0.3	<LD	<LD
4	04/11/2005	170	6.4	8.50E-08	1974	153.5	<LD	<LD	9.01	1.532	0.475	0.081	<LD	<LD
6	19/11/2005	183	6.5	6.01E-08	2870	40.1	1.0	0.2	114.9	20.9	1.5	0.3	<LD	<LD
8	05/12/2005	152.7	5.8	2.25E-07	3600	153.1	0.664	0.1	238.3	36.5	2.6	0.4	0.122	0.019
10	20/12/2005	144	5.6	3.45E-07	3555	186.7	2.1	0.3	294.4	42.1	2.5	0.4	4.4	0.6
12	04/01/2006	144	4.6	3.68E-06	2975	280.9	11.2	1.6	356.9	51.3	1.751	0.245	17.5	2.5
14	17/01/2006	180.5	4.4	9.26E-06	2150	241.7	15.4	2.8	215.6	38.6	2.8	0.5	11.1	2.0
16	01/02/2006	178	3.3	8.42E-05	2045	273.4	32.1	5.7	349.6	62.2	3.1	0.5	20.9	3.7
18	15/02/2006	183	3.7	3.79E-05	1530	283.5	34.2	6.3	194.9	35.7	2.5	0.5	6.0	1.1
20	28/02/2006	167	3.5	5.52E-05	1942	316.5	40.5	6.8	329.8	54.7	2.5	0.4	27.8	4.5
				Total:	1.91E-04		23.9		362.4		3.5		14.5	
CELDA 10 (4 d aire seco / 3 d aire húmedo)														
1	14/10/2005	176	6.6	4.29E-08	1984	64.2	<LD	<LD	48.9	8.9	0.8	0.1	<LD	<LD
2	21/10/2005	176	5.9	3.39E-06	1713	201.0	<LD	<LD	70.4	12.3	1.8	0.3	NC	NC
3	28/10/2005	145	5.7	3.24E-07	1845	168.8	<LD	<LD	7.3	1.1	1.4	0.2	<LD	<LD
4	04/11/2005	167.5	6.5	1.04E-07	1675	122.3	<LD	<LD	138.4	23.4	1.3	0.2	0.2	0.0
5	11/11/2005	192.5	4.7	8.68E-06	1599	113.9	0.2	0.0	53.1	10.3	2.1	0.4	0.2	<LD
6	19/11/2005	158	6.2	1.28E-07	1593	109.3	<LD	<LD	25.9	4.1	1.5	0.2	<LD	<LD
7	25/11/2005	150	5.2	4.90E-06	1680	179.2	0.77	0.10	125.0	16.9	2.4	0.3	0.5	0.1
8	05/12/2005	150	5.6	1.09E-06	2570	133.1	0.50	0.07	123.7	17.4	2.6	0.4	0.6	0.1
9	12/12/2005	143	5.1	1.98E-06	2019	ND	0.56	0.08	106.4	15.2	3.3	0.5	0.8	0.1
10	20/12/2005	163	5.5	1.04E-06	1471	132.7	0.84	0.13	24.0	3.9	2.3	0.4	0.4	0.1
11	26/12/2005	170	5.48	1.332E-06	1075	118.3	1.27	0.21	15.6	2.6	2.7	0.4	0.2	0.0
12	04/01/2006	182	5.6	1.24E-06	1009	168.5	1.55	0.28	13.0	2.3	2.7	0.5	0.2	0.0
13	11/01/2006	180	5.48	1.49E-06	1075	118.3	2.01	0.36	12.2	2.2	2.1	0.4	0.1	0.0

Semana	Fecha	Volumen (mL)	pH	moles totales H ⁺	CE (μS/cm)	Eh (mV)	Fe (ppm)	mg Fe	Zn (ppm)	mg Zn	Pb (ppm)	mg Pb	Cu (ppm)	mg Cu
14	17/01/2006	176	5.6	3.00E-06	683	154.7	3.05	0.55	10.8	1.9	2.0	0.3	0.1	0.0
15	26/01/2006	142	5.24	1.072E-05	991	165.5	9.05	1.54	116.4	19.6	2.5	0.4	6.2	1.1
16	01/02/2006	171	5.0	1.93E-05	645	195.1	11.69	2.01	35.0	6.0	1.6	0.3	1.3	0.2
17	08/02/2006	164.5	5.2	3.41E-06	568	106.3	7.66	1.26	30.0	4.9	2.3	0.4	0.7	0.1
18	15/02/2006	172	5.0	1.80E-05	468	169.9	7.72	1.33	25.7	4.4	3.1	0.5	0.6	0.1
19	23/02/2006	160.5	4.07	3.438E-05	869	236.5	6.58	1.04	99.7	16.0	4.8	0.8	1.4	0.2
20	28/02/2006	177	4.9	1.42E-05	476	214.1	9.21	1.61	33.3	5.9	3.8	0.7	0.6	0.1
			Total:	1.29E-04				10.6		179.4		7.8		2.3

Tabla a2 Resumen de parámetros analizados en las celdas de humedad (metales)

Semana	Fecha	Fe	Zn	Pb	Cu	As	Ca	Cd	Co	Cr	Mg	Mn	Ni	Sb	Se	Sr
CELDAS 1 (50 ml / 1 d)																
2	21-10-05	1.9	82.1	0.7	1.1	<LD	ND	0.8	0.0	0.0	87.4	10.3	0.2	<LD	NC	ND
4	4-11-05	1.0	34.8	1.3	<LD	0.1	ND	0.3	0.3	0.0	42.2	5.9	0.0	1.3	0.1	ND
6	19-11-05	1.0	104.8	1.4	1.2	<LD	268.8	0.7	NC	<LD	120.9	16.9	<LD	ND	<LD	0.5
8	5-12-05	0.6	137.1	1.7	2.2	0.2	310.7	1.0	NC	NC	161.6	21.3	<LD	ND	<LD	0.4
10	20-12-05	0.9	172.3	1.5	1.7	0.2	247.4	1.3	<LD	0.0	150.2	19.7	0.1	<LD	0.1	0.8
12	4-1-06	2.8	220.6	2.9	4.1	0.3	356.7	2.0	<LD	0.0	165.6	20.8	0.2	<LD	0.2	0.3
14	17-1-06	5.9	232.5	3.5	6.8	0.3	316.0	2.3	<LD	<LD	123.3	13.2	0.1	<LD	0.2	0.3
16	1-2-06	18.7	262.5	3.4	9.7	0.7	270.5	2.5	<LD	<LD	107.2	10.4	0.1	<LD	0.2	0.2
18	15-2-06	24.5	243.7	3.2	9.5	0.9	314.0	2.5	<LD	<LD	69.7	6.3	0.1	<LD	0.2	0.3
20	28-2-06	38.8	237.0	2.1	10.7	1.0	216.3	2.5	<LD	NC	33.0	3.4	NC	<LD	<LD	0.3
CELDAS 2 (50 ml / 4 d)																
2	21-10-05	0.9	20.1	0.8	<LD	0.02	ND	0.2	<LD	0.0	18.3	3.5	0.0	<LD	NC	ND
4	4-11-05	0.4	17.3	0.8	<LD	0.03	ND	0.2	0.2	0.0	40.5	4.9	0.0	0.8	0.1	ND
6	19-11-05	2.2	61.1	1.6	0.3	<LD	262.7	0.5	NC	<LD	67.9	8.5	<LD	ND	<LD	0.5
8	5-12-05	2.8	56.7	1.6	0.2	<LD	263.4	0.4	<LD	<LD	81.8	9.5	<LD	ND	<LD	0.6
10	20-12-05	5.1	79.1	1.6	1.0	<LD	211.6	0.6	<LD	<LD	78.2	8.5	0.1	<LD	0.0	0.4
12	4-1-06	11.6	76.1	1.6	1.8	0.1	130.3	0.6	<LD	<LD	47.6	4.9	0.0	<LD	0.1	0.7
14	17-1-06	16.7	88.7	3.4	1.3	0.1	150.4	0.8	<LD	<LD	57.6	5.7	0.0	<LD	0.0	0.2
16	1-2-06	26.7	147.6	3.9	3.5	0.3	116.4	1.3	<LD	<LD	56.2	5.3	0.1	<LD	NC	0.2
18	15-2-06	38.3	138.5	3.1	4.4	0.3	69.1	1.2	<LD	<LD	40.9	4.0	0.1	<LD	NC	0.2
20	28-2-06	34.6	133.0	2.5	5.0	0.2	36.1	1.3	<LD	NC	25.4	2.8	<LD	<LD	<LD	0.2
CELDA 3 (50 ML / 7 d)																
2	21-10-05	0.2	10.5	0.1	<LD	<LD	ND	0.1	<LD	0	17.5	2.2	0.0	<LD	<LD	ND
4	4-11-05	0.6	93.0	1.3	<LD	0.1	ND	0.9	0.86	0.03	115.6	15.9	0.1	1.3	0.1	ND
6	19-11-05	1.5	35.7	1.1	<LD	<LD	226.8	0.3	<LD	<LD	44.5	5.7	0.0	ND	<LD	0.5
8	5-12-05	1.3	46.5	1.6	<LD	<LD	238.3	0.3	<LD	<LD	75.9	9.0	<LD	ND	<LD	0.6
10	20-12-05	3.3	26.5	1.0	0.1	<LD	139.5	0.2	<LD	<LD	39.4	4.2	0.0	<LD	0.1	0.2
12	4-1-06	4.1	16.1	1.3	0.1	<LD	76.4	0.1	<LD	<LD	27.1	3.0	0.0	<LD	0.0	0.9
14	17-1-06	4.6	19.9	1.8	0.1	<LD	57.2	0.2	<LD	<LD	24.0	2.4	0.01	<LD	0.02	0.4
16	1-2-06	8.2	25.3	2.7	0.3	0.1	54.2	0.2	<LD	<LD	25.7	2.6	0.02	<LD	0.05	0.8
18	15-2-06	6.8	18.5	3.2	0.2	0.1	36.0	0.2	<LD	<LD	19.3	1.8	0.01	<LD	0.03	0.7
20	28-2-06	8.0	35.0	3.6	0.6	0.1	34.7	0.3	<LD	NC	18.9	2.0	<LD	<LD	<LD	0.1
CELDA 4 (30 ML / 4 d)																
2	21-10-05	0.6	211.3	1.9	<LD	0.1	ND	1.9	0.1	0.0	209.6	36.4	0.4	<LD	0.1	ND
4	4-11-05	0.7	41.5	0.5	<LD	0.1	ND	0.4	0.4	0.0	68.0	8.8	0.1	0.5	0.1	ND
6	19-11-05	0.4	198.7	1.3	0.9	0.1	314.2	1.4	0.1	NC	199.3	30.4	0.2	ND	0.1	0.6
8	5-12-05	10.9	227.4	2.7	6.7	0.4	340.9	2.2	0.0	NC	181.1	24.9	0.1	ND	0.2	0.2
10	20-12-05	10.3	226.3	2.4	7.3	0.7	275.5	2.1	<LD	0.0	154.0	18.1	0.2	<LD	0.3	0.5
12	4-1-06	25.8	337.1	3.5	14.6	1.4	361.9	3.4	<LD	0.0	139.8	14.8	0.2	<LD	0.3	0.6
14	17-1-06	27.9	272.9	2.7	9.3	0.9	327.3	2.8	<LD	<LD	73.5	6.8	0.1	<LD	0.2	0.4
16	1-2-06	40.9	426.6	3.2	16.8	1.2	276.5	4.6	<LD	<LD	53.0	5.2	0.2	<LD	0.2	0.2
18	15-2-06	33.3	351.8	2.7	17.5	0.9	280.5	4.0	<LD	<LD	28.8	3.6	0.1	<LD	0.1	0.6
20	28-2-06	34.3	325.1	2.3	23.5	0.8	247.1	3.8	<LD	NC	16.6	2.9	<LD	<LD	<LD	0.7
CELDA 5 (30 ML / 4 d)																
2	21-10-05	<LD	222.2	0.6	<LD	NC	ND	2.5	0.2	0.0	205.6	37.8	0.5	0.0	0.1	ND
4	4-11-05	<LD	8.8	0.3	<LD	NC	ND	0.1	0.1	0.0	24.9	3.4	0.0	0.3	0.1	ND
6	19-11-05	3.4	98.5	1.0	0.3	NC	335.2	0.7	NC	<LD	105.7	13.7	<LD	ND	<LD	0.8
8	5-12-05	3.2	159.6	1.4	0.8	0.1	394.3	1.3	NC	<LD	151.8	19.6	<LD	ND	0.1	0.8
10	20-12-05	11.5	159.4	1.2	1.7	0.2	306.9	1.4	<LD	<LD	109.4	12.0	0.1	<LD	0.2	0.3
12	4-1-06	40.1	242.7	2.1	3.6	0.5	381.7	2.3	<LD	<LD	110.4	11.1	0.1	<LD	0.2	0.4
14	17-1-06	27.8	126.3	1.8	2.3	0.4	283.1	1.4	<LD	<LD	48.4	4.1	0.1	<LD	0.1	0.3
16	1-2-06	36.5	269.7	2.7	10.1	0.9	214.6	2.6	<LD	<LD	42.2	3.9	0.1	<LD	0.1	0.3
18	15-2-06	59.5	229.1	1.9	8.7	0.6	217.3	2.3	<LD	<LD	33.3	3.8	0.1	<LD	0.1	0.3
20	28-2-06	56.7	178.1	1.6	9.5	0.4	135.3	1.8	<LD	NC	17.2	2.6	<LD	<LD	<LD	0.5

Semana	Fecha	Fe	Zn	Pb	Cu	As	Ca	Cd	Co	Cr	Mg	Mn	Ni	Sb	Se	Sr
CELDA 6 (30 ML / 7 d)																
2	21-10-05	<LD	79.5	0.9	<LD	0.1	ND	0.8	0.7	0.0	107.1	14.4	0.1	0.7	0.0	ND
4	4-11-05	0.2	45.3	0.7	<LD	0.1	ND	0.7	0.7	0.0	95.4	12.7	0.1	0.7	0.1	ND
6	19-11-05	0.3	20.7	0.6	<LD	<LD	203.8	0.1	<LD	<LD	35.1	5.0	<LD		<LD	0.4
8	5-12-05	<LD	8.8	0.4	<LD	<LD	158.4	0.1	<LD	<LD	32.1	4.0	<LD	<LD	<LD	0.4
10	20-12-05	0.1	25.5	0.4	<LD	<LD	153.8	0.2	<LD	<LD	41.2	5.0	0.03	<LD	0.07	0.2
12	4-1-06	0.3	28.7	0.6	<LD	<LD	168.5	0.2	<LD	<LD	48.3	5.6	0.04	<LD	0.03	0.2
14	17-1-06	0.2	12.3	0.3	<LD	<LD	90.0	0.1	<LD	<LD	27.8	3.0	0.01	<LD	0.01	0.9
16	1-2-06	0.3	20.0	0.5	<LD	<LD	93.7	0.1	<LD	<LD	32.3	3.6	0.02	<LD	0.03	0.5
18	15-2-06	0.1	9.0	0.3	<LD	<LD	67.8	0.1	<LD	<LD	25.0	2.5	0.01	<LD	0.06	0.7
20	28-2-06	0.1	16.0	0.4	<LD	<LD	60.7	0.1	<LD	NC	23.7	2.8	<LD	<LD	<LD	0.1
CELDA 7 (10 ML / 17 d)																
2	21-10-05	0.12	113.5	0.5	<LD	0.13	ND	1.0	0.1	NC	119.3	15.8	0.2	0.12	NC	ND
4	4-11-05	0.355	127	1.17	<LD	0.15	ND	1.04	1.04	0.04	114.6	17.5	0.1	1.17	0.12	ND
6	19-11-05	1.0	211.0	2.5	1.6	0.3	379.1	1.6	0.0	NC	190.9	30.1	0.2	ND	0.2	0.5
8	5-12-05	23.1	200.5	4.3	10.1	0.4	404.9	2.1	NC	<LD	163.1	22.3	<LD	ND	0.2	0.2
10	20-12-05	15.1	204.5	2.7	7.9	0.7	262.7	1.7	<LD	<LD	163.4	19.4	0.2	<LD	0.2	0.7
12	4-1-06	28.9	256.8	3.8	11.7	0.8	308.5	2.1	<LD	<LD	147.1	16.2	0.2	<LD	0.2	0.4
14	17-1-06	24.9	299.5	2.9	12.1	0.9	307.8	2.9	<LD	<LD	122.1	13.1	0.2	<LD	0.3	0.5
16	1-2-06	48.7	406.5	4.5	20.8	1.4	358.9	4.5	<LD	<LD	81.5	7.9	0.2	<LD	0.2	0.5
18	15-2-06	42.7	412.5	3.2	26.3	1.0	274.4	4.6	<LD	<LD	48.4	5.1	0.1	<LD	0.2	0.7
20	28-2-06	54.8	377.5	2.6	34.9	0.9	234.3	4.9	<LD	NC	27.0	3.7	NC	<LD	<LD	0.7
CELDA 8 (10 ML / 4 d)																
2	21-10-05	0.3	101.3	0.7	<LD	0.1	ND	0.8	0.1	0.0	108.5	13.9	0.1	0.3	0.1	ND
4	4-11-05	<LD	5.7	0.7	<LD	0.0	ND	0.1	0.1	0.0	30.0	3.1	0.0	0.7	0.0	ND
6	19-11-05	0.2	87.7	0.5	<LD	<LD	206.8	0.7	0.0	<LD	66.7	10.4	0.1	ND	<LD	0.3
8	5-12-05	3.2	266.3	2.4	2.8	0.3	463.3	2.5	0.0	NC	188.1	26.8	0.1	ND	0.2	0.6
10	20-12-05	13.9	177.7	1.7	5.8	0.5	346.5	2.0	<LD	<LD	93.6	10.0	0.1	<LD	0.2	0.4
12	4-1-06	28.6	370.3	2.8	11.0	0.8	337.2	3.9	<LD	<LD	118.0	14.5	0.2	<LD	0.2	0.3
14	17-1-06	29.0	339.4	3.3	17.5	0.6	337.2	3.8	<LD	<LD	91.1	10.6	0.1	<LD	0.2	0.4
16	1-2-06	46.8	418.3	3.8	33.1	0.7	279.8	5.1	<LD	<LD	69.4	7.5	0.2	<LD	0.1	0.4
18	15-2-06	45.9	410.0	3.5	47.7	0.7	256.5	4.9	<LD	<LD	57.9	6.1	0.1	<LD	0.2	1.0
20	28-2-06	48.5	364.5	2.3	50.5	0.6	233.0	4.6	<LD	NC	28.8	3.5	NC	<LD	<LD	0.8
CELDA 9 (10 mL / 7 d)																
2	21-10-05	1.5	96.2	1.3	<LD	0.05	ND	0.8	0.5	0.02	110.6	14.9	0.1	0.42	0.04	ND
4	4-11-05	<LD	9.01	0.48	<LD	0.03	ND	0.12	0.12	0.01	28.12	3.28	0	0.48	0.04	ND
6	19-11-05	1.0	114.9	1.5	<LD	<LD	335.0	0.8	NC	<LD	132.1	19.5	<LD	ND	<LD	0.7
8	5-12-05	0.664	238.3	2.6	0.12	0.07	456.5	1.8	0.1	NC	202.0	30.7	0.1	ND	0.09	0.8
10	20-12-05	2.1	294.4	2.5	4.4	0.2	347.3	3.0	ND	ND	189.5	25.4	0.2	ND	0.2	0.4
12	4-1-06	11.2	356.9	1.75	17.5	0.5	343.7	4.2	<LD	NC	177.4	21.1	0.2	<LD	0.19	<LD
14	17-1-06	15.4	215.6	2.8	11.1	0.4	313.2	2.3	<LD	<LD	92.7	8.8	0.1	<LD	0.2	0.3
16	1-2-06	32.1	349.6	3.1	20.9	0.8	227.2	3.6			68.7	6.3	0.1		0.2	0.4
18	15-2-06	34.2	194.9	2.5	6.0	0.6	210.1	1.9	<LD	<LD	40.1	4.6	0.1	<LD	0.1	0.9
20	28-2-06	40.5	329.8	2.5	27.8	0.9	156.6	3.9	<LD	NC	25.5	4.1	NC	<LD	NC	0.5
CELDA 10 (4 d aire seco / 3 d aire húmedo)																
1	14-10-05	<LD	48.9	0.8	<LD	<LD	ND	0.5	0.03	<LD	20.4	3.1	0.1	<LD	0.04	ND
2	21-10-05	<LD	70.4	1.8	NC	NC	ND	0.7	0.03	<LD	63.2	8.7	0.1	<LD	0.08	ND
3	28-10-05	<LD	7.3	1.4	<LD	<LD	ND	0.1	<LD	<LD	27.6	4.4	NC	<LD	0.08	ND
4	4-11-05	<LD	138.4	1.3	0.2	0.2	ND	1.2	0.1	<LD	117.9	17.7	0.2	<LD	0.1	ND
5	11-11-05	0.2	53.1	2.1	0.2	0.2	258.6	0.4	<LD	NC	60.1	7.8	<LD	<LD	<LD	0.4
6	19-11-05	<LD	25.9	1.5	<LD	<LD	250.3	0.3	<LD	<LD	56.5	6.2	<LD	ND	<LD	0.5
7	25-11-05	0.77	125.0	2.4	0.5	0.4	340.0	0.8	C<0.0	<LD	94.4	12.7	<LD	ND	<LD	0.24
8	5-12-05	0.50	123.7	2.6	0.6	0.2	325.7	0.9	NC	<LD	122.5	16.3	<LD	ND	0.09	0.32
9	12-12-05	0.56	106.4	3.3	0.8	0.1	257.9	1.0	NC	<LD	89.4	10.7	<LD	ND	<LD	0.2
10	20-12-05	0.84	24.0	2.3	0.4	0.1	285.2	0.3	<LD	<LD	64.6	6.6	0.0	<LD	0.1	0.4
11	26-12-05	1.27	15.6	2.7	0.2	0.1	231.8	0.2	<LD	<LD	42.9	4.4	0	<LD	0.07	0.64
12	4-1-06	1.55	13.0	2.7	0.2	0.1	192.4	0.1	<LD	<LD	44.5	4.2	0.0	<LD	NC	0.4
13	11-1-06	2.01	12.2	2.1	0.1	0.1	139.3	0.1	<LD	<LD	29.0	3.1	0.0	<LD	NC	0.42
14	17-1-06	3.05	10.8	2.0	0.1	0.1	117.4	0.1	<LD	<LD	26.4	2.4	0.0	<LD	0.1	0.3
15	26-1-06	9.05	116.4	2.5	6.2	0.6	109.1	0.9	<LD	<LD	40.6	4.1	0.1	<LD	NC	0.3
16	1-2-06	11.69	35.0	1.6	1.3	0.2	81.0	0.3	<LD	<LD	36.2	3.0	0.0	<LD	NC	0.4
17	8-2-06	7.66	30.0	2.3	0.7	0.2	55.5	0.2	<LD	NC	28.4	3.1	<LD	<LD	<LD	0.2
18	15-2-06	7.72	25.7	3.1	0.6	0.2	40.5	0.2	<LD	NC	21.9	2.2	<LD	<LD	<LD	0.2
19	23-2-06	6.58	99.7	4.8	1.4	0.3	72.3	0.8	<LD	NC	37.8	4.5	<LD	<LD	<LD	0.08
20	28-2-06	9.21	33.3	3.8	0.6	0.2	37.5	0.3	<LD	NC	20.7	2.0	<LD	<LD	<LD	0.2

Anexo 3

BASE DE DATOS DE LA MODELACIÓN HIDROGEOQUÍMICA, UTILIZANDO EL PROGRAMA PHREEQCE

Modelación hidrogeoquímica

La mayoría de los modelos empleados para el cálculo del equilibrio químico toman en cuenta algunas de las interacciones que ocurren entre las fases iónicas en el agua y aquellas que ocurren en la superficie. Programas empleados para la modelación hidrogeoquímica (tales como el programa PHREEQCE) calculan el equilibrio químico en fases minerales, utilizando ecuaciones como la de Debye-Hückel, que calcula el coeficiente de actividad de especies acuosas. El programa PHREEQCE (Parkhurst y Appelo, 1999) propone utilizar la interacción iónica desarrollada por Pitzer (1979), la cual utiliza coeficientes empíricos para describir el comportamiento iónico por medio de la fuerza iónica ($I > 0.3 \text{ M}$).

Reacciones ácido-base y de óxido-reducción, así como de disolución/precipitación mineral se describen en este programa de modelación hidrogeoquímica. Se utilizan parámetros físicos obtenidos en campo (pH de la muestra) y los parámetros químicos cuantificados en laboratorio (metales y metaloides) para obtener la posible especiación de los minerales que pueden estar lixiviando o precipitando a esos elementos químicos determinados en la solución. Después de la especiación inicial de la solución (donde se calculan los coeficientes de actividad), se calcula el producto de actividad iónica (IAP, por sus siglas en inglés, *ionic activity product*) para cada especie mineral incluida en la base de datos del programa. El valor de IAP se compara con su constante de equilibrio (K) mediante el índice de saturación ($IS = IAP/K$). Este índice de saturación indica la dirección en la que ocurre una reacción que puede dar lugar al equilibrio de la solución. Cuando el valor de $IS > 1$ indica que está ocurriendo la precipitación o sobresaturación de una solución, mientras que si el $IS < 1$, está ocurriendo la solubilización o subsaturación de una solución.

Resultados de la modelación hidrogeoquímica

TITLE PJMA1_4: Muestra de agua tomada de un bordo de agua localizado al oeste de la presa de jales. Tomada durante septiembre de 2005

SOLUTION

units mg/L
pH 7.71
temp 24.4
density 0.9998
pe 4
Ca 20.2
Cu 0.03
Fe 1.2
Mg 4.8
Mn 0.05

Si 5.02
 Sr 0.1
 END

-----Solution composition-----

Elements	Molality	Moles
Ca	5.041e-04	5.041e-04
Cu	4.722e-07	4.722e-07
Fe	2.149e-05	2.149e-05
Mg	1.975e-04	1.975e-04
Mn	9.103e-07	9.103e-07
Si	8.357e-05	8.357e-05
Sr	1.142e-06	1.142e-06

-----Description of solution-----

pH = 7.710
 pe = 4.000
 Activity of water = 1.000
 Ionic strength = 1.411e-03
 Mass of water (kg) = 1.000e+00
 Total alkalinity (eq/kg) = 2.096e-05
 Total carbon (mol/kg) = 0.000e+00
 Total CO2 (mol/kg) = 0.000e+00
 Temperature (deg C) = 24.400
 Electrical balance (eq) = 1.409e-03
 Percent error, 100*(Cat-|An|)/(Cat+|An|) = 99.72
 Iterations = 4
 Total H = 1.110128e+02
 Total O = 5.550661e+01

-----Saturation indices-----

Phase	SI	log IAP	log KT	
Chalcedony	-0.52	-4.08	-3.56	SiO2
Chrysotile	-5.51	26.77	32.28	Mg3Si2O5(OH)4
Fe(OH)3(a)	2.94	7.83	4.89	Fe(OH)3
Goethite	8.83	7.83	-1.00	FeOOH
H2(g)	-23.38	19.72	43.10	H2
H2O(g)	-1.53	-0.00	1.53	H2O
Hausmannite	-9.84	51.34	61.18	Mn3O4
Hematite	19.63	15.67	-3.96	Fe2O3
Manganite	-4.32	21.02	25.34	MnOOH
O2(g)	-36.55	-39.44	-2.89	O2
Pyrochroite	-5.89	9.31	15.20	Mn(OH)2
Pyrolusite	-8.75	32.73	41.48	MnO2:H2O
Quartz	-0.12	-4.08	-3.97	SiO2
Sepiolite	-4.73	11.04	15.78	Mg2Si3O7.5OH:3H2O

Sepiolite(d) -7.62 11.04 18.66 Mg₂Si₃O₇.5OH:3H₂O
 SiO₂(a) -1.36 -4.08 -2.72 SiO₂
 Talc -2.86 18.61 21.47 Mg₃Si₄O₁₀(OH)₂

TITLE PJMA2_2: Muestra de agua tomada en un bordo de agua localizado al oeste de la presa de jales. Tomada durante abril de 2005

SOLUTION

units mg/L
 pH 7.76
 temp 30.5
 density 0.9998
 pe 4
 Ca 5.8
 Fe 1.93
 Mg 4
 Mn 0.04
 Si 7.6
 Sr 0.1
 Zn 0.14
 END

-----Solution composition-----

Elements	Molality	Moles
Ca	1.447e-04	1.447e-04
Fe	3.457e-05	3.457e-05
Mg	1.646e-04	1.646e-04
Mn	7.283e-07	7.283e-07
Si	1.265e-04	1.265e-04
Sr	1.142e-06	1.142e-06
Zn	2.142e-06	2.142e-06

-----Description of solution-----

pH = 7.760
 pe = 4.000
 Activity of water = 1.000
 Ionic strength = 6.303e-04
 Mass of water (kg) = 1.000e+00
 Total alkalinity (eq/kg) = 3.564e-05
 Total carbon (mol/kg) = 0.000e+00
 Total CO₂ (mol/kg) = 0.000e+00
 Temperature (deg C) = 30.500
 Electrical balance (eq) = 6.258e-04
 Percent error, 100*(Cat-|An|)/(Cat+|An|) = 98.69
 Iterations = 4
 Total H = 1.110130e+02
 Total O = 5.550683e+01

-----Saturation indices-----

Phase	SI	log IAP	log KT	
Chalcedony	-0.41	-3.90	-3.49	SiO2
Chrysotile	-4.28	27.26	31.53	Mg3Si2O5(OH)4
Fe(OH)3(a)	2.80	7.70	4.89	Fe(OH)3
Goethite	8.70	7.70	-1.00	FeOOH
H2(g)	-23.48	18.63	42.11	H2
H2O(g)	-1.37	-0.00	1.37	H2O
Hausmannite	-8.18	51.52	59.69	Mn3O4
Hematite	19.81	15.39	-4.42	Fe2O3
Manganite	-4.25	21.09	25.34	MnOOH
O2(g)	-34.32	-37.25	-2.93	O2
Pyrochroite	-5.87	9.33	15.20	Mn(OH)2
Pyrolusite	-7.66	32.85	40.52	MnO2:H2O
Quartz	-0.03	-3.90	-3.87	SiO2
Sepiolite	-3.95	11.67	15.62	Mg2Si3O7.5OH:3H2O
Sepiolite(d)	-6.99	11.67	18.66	Mg2Si3O7.5OH:3H2O
SiO2(a)	-1.23	-3.90	-2.67	SiO2
Talc	-1.33	19.45	20.78	Mg3Si4O10(OH)2
Willemite	0.71	15.60	14.89	Zn2SiO4
Zn(OH)2(e)	-1.75	9.75	11.50	Zn(OH)2

TITLE PJMA2_4: Muestra de agua tomada en un bordo de agua localizado al oeste de la presa de jales. Tomada durante septiembre de 2005

SOLUTION

units mg/L
 pH 5.19
 temp 29
 density 0.9998
 pe 4
 Ca 7.8
 Fe 0.46
 Mg 4.4
 Mn 0.05
 Si 5.97
 Sr 0.1
 END

-----Solution composition-----

Elements	Molality	Moles
Ca	1.947e-04	1.947e-04
Fe	8.239e-06	8.239e-06
Mg	1.810e-04	1.810e-04
Mn	9.103e-07	9.103e-07
Si	9.938e-05	9.938e-05
Sr	1.142e-06	1.142e-06

-----Description of solution-----

pH = 5.190
 pe = 4.000
 Activity of water = 1.000
 Ionic strength = 7.753e-04
 Mass of water (kg) = 1.000e+00
 Total alkalinity (eq/kg) = -6.650e-06
 Total carbon (mol/kg) = 0.000e+00
 Total CO2 (mol/kg) = 0.000e+00
 Temperature (deg C) = 29.000
 Electrical balance (eq) = 7.786e-04
 Percent error, 100*(Cat-|An|)/(Cat+|An|) = 100.00
 Iterations = 3
 Total H = 1.110128e+02
 Total O = 5.550661e+01

-----Saturation indices-----

Phase	SI	log IAP	log KT	
Chalcedony	-0.50	-4.00	-3.51	SiO2
Chrysotile	-19.97	11.75	31.71	Mg3Si2O5(OH)4
Fe(OH)3(a)	-3.39	1.51	4.89	Fe(OH)3
Goethite	2.51	1.51	-1.00	FeOOH
H2(g)	-18.34	24.01	42.35	H2
H2O(g)	-1.41	-0.00	1.41	H2O
Hausmannite	-28.82	31.24	60.05	Mn3O4
Hematite	7.32	3.01	-4.31	Fe2O3
Manganite	-11.86	13.48	25.34	MnOOH
O2(g)	-45.09	-48.01	-2.92	O2
Pyrochroite	-10.91	4.29	15.20	Mn(OH)2
Pyrolusite	-18.08	22.67	40.75	MnO2:H2O
Quartz	-0.11	-4.00	-3.90	SiO2
Sepiolite	-14.50	1.16	15.66	Mg2Si3O7.5OH:3H2O
Sepiolite(d)	-17.50	1.16	18.66	Mg2Si3O7.5OH:3H2O
SiO2(a)	-1.32	-4.00	-2.68	SiO2
Talc	-17.21	3.74	20.95	Mg3Si4O10(OH)2

TITLE PJMA2_5: Muestra de agua tomada en un bordo de agua localizado al oeste de la presa de jales. Tomada durante enero de 2006

SOLUTION

units mg/L
 pH 9.35
 temp 22.2
 density 0.9998
 pe 4
 As 0.1
 Fe 5.2
 S 11.88_SO4

Zn 4.8
END

-----Solution composition-----

Elements	Molality	Moles
Fe	9.313e-05	9.313e-05
S	1.237e-04	1.237e-04
Zn	7.344e-05	7.344e-05

-----Description of solution-----

pH = 9.350
pe = 4.000
Activity of water = 1.000
Ionic strength = 2.906e-04
Mass of water (kg) = 1.000e+00
Total alkalinity (eq/kg) = 3.146e-04
Total carbon (mol/kg) = 0.000e+00
Total CO2 (mol/kg) = 0.000e+00
Temperature (deg C) = 22.200
Electrical balance (eq) = -3.220e-04
Percent error, $100 \cdot (\text{Cat} - |\text{An}|) / (\text{Cat} + |\text{An}|) = -97.14$
Iterations = 4
Total H = 1.110129e+02
Total O = 5.550721e+01

-----Saturation indices-----

Phase	SI	log IAP	log KT	
Fe(OH)3(a)	3.35	8.24	4.89	Fe(OH)3
FeS(ppt)	-83.48	-87.39	-3.92	FeS
Goethite	9.24	8.24	-1.00	FeOOH
H2(g)	-26.65	16.81	43.46	H2
H2O(g)	-1.58	-0.00	1.58	H2O
H2S(g)	-87.37	-95.37	-8.00	H2S
Hematite	20.28	16.49	-3.79	Fe2O3
Mackinawite	-82.74	-87.39	-4.65	FeS
Melanterite	-12.42	-14.66	-2.24	FeSO4:7H2O
O2(g)	-30.75	-33.62	-2.87	O2
Pyrite	-137.51	-156.06	-18.56	FeS2
Sphalerite	-70.96	-82.63	-11.68	ZnS
Sulfur	-66.59	-61.64	4.95	S
Zn(OH)2(e)	1.24	12.74	11.50	Zn(OH)2

TITLE PJMA4_4: Muestra de agua de lluvia que es desviada de la presa de jales a través de tuberías tomada durante septiembre de 2005

SOLUTION

--

-----Solution composition-----

Elements	Molality	Moles
B	8.226e-03	8.226e-03
Ca	2.432e-02	2.432e-02
Cd	9.833e-07	9.833e-07
Cu	3.162e-07	3.162e-07
Fe	4.714e-05	4.714e-05
Li	2.853e-04	2.853e-04
Mg	1.024e-02	1.024e-02
Mn	4.682e-05	4.682e-05
Pb	1.285e-05	1.285e-05
S	3.381e-02	3.381e-02
Si	6.054e-05	6.054e-05
Sr	1.949e-05	1.949e-05
Zn	8.792e-05	8.792e-05

-----Description of solution-----

pH = 5.820
 pe = 4.000
 Activity of water = 0.999
 Ionic strength = 8.046e-02
 Mass of water (kg) = 1.000e+00
 Total alkalinity (eq/kg) = 9.012e-07
 Total carbon (mol/kg) = 0.000e+00
 Total CO2 (mol/kg) = 0.000e+00
 Temperature (deg C) = 26.700
 Electrical balance (eq) = 2.206e-03
 Percent error, $100 \cdot (\text{Cat} - |\text{An}|) / (\text{Cat} + |\text{An}|)$ = 2.74
 Iterations = 9
 Total H = 1.110374e+02
 Total O = 5.566639e+01

-----Saturation indices-----

Phase	SI	log IAP	log KT	
Anglesite	-0.08	-7.86	-7.78	PbSO4
Anhydrite	0.05	-4.32	-4.37	CaSO4
Cd(OH)2	-8.74	4.91	13.65	Cd(OH)2
CdSiO3	-8.29	0.70	8.99	CdSiO3
CdSO4	-8.67	-8.83	-0.16	CdSO4
Celestite	-0.77	-7.41	-6.64	SrSO4
Chalcedony	-0.68	-4.21	-3.53	SiO2

Chrysotile -13.33 18.66 31.99 Mg3Si2O5(OH)4
 Fe(OH)3(a) -1.31 3.58 4.89 Fe(OH)3
 FeS(ppt) -48.25 -52.17 -3.92 FeS
 Goethite 4.58 3.58 -1.00 FeOOH
 Gypsum 0.26 -4.32 -4.58 CaSO4.2H2O
 H2(g) -19.60 23.12 42.72 H2
 H2O(g) -1.47 -0.00 1.47 H2O
 H2S(g) -50.92 -58.90 -7.99 H2S
 Hausmannite -20.77 39.84 60.61 Mn3O4
 Hematite 11.29 7.15 -4.14 Fe2O3
 Mackinawite -47.52 -52.17 -4.65 FeS
 Manganite -8.79 16.55 25.34 MnOOH
 Melanterite -4.82 -7.01 -2.19 FeSO4.7H2O
 O2(g) -43.34 -46.24 -2.90 O2
 Pb(OH)2 -2.21 5.88 8.09 Pb(OH)2
 Pyrite -73.00 -91.43 -18.43 FeS2
 Pyrochroite -8.47 6.73 15.20 Mn(OH)2
 Pyrolusite -14.74 26.37 41.11 MnO2.H2O
 Quartz -0.28 -4.21 -3.93 SiO2
 Sepiolite -10.29 5.42 15.72 Mg2Si3O7.5OH:3H2O
 Sepiolite(d) -13.24 5.42 18.66 Mg2Si3O7.5OH:3H2O
 SiO2(a) -1.51 -4.21 -2.70 SiO2
 Sphalerite -40.40 -51.98 -11.58 ZnS
 Sulfur -37.14 -32.29 4.84 S
 Talc -10.97 10.24 21.21 Mg3Si4O10(OH)2
 Willemite -5.56 9.63 15.19 Zn2SiO4
 Zn(OH)2(e) -4.58 6.92 11.50 Zn(OH)2

TITLE PJMA7_4: Muestra de agua tomada de una tubería que conduce el agua desde un manantial. Tomada en septiembre de 2005

SOLUTION

units mg/L
 pH 7.19
 temp 26.5
 density 0.9998
 pe 4
 Ca 13.8
 Mg 10.8
 Mn 0.03
 Si 26.75
 Sr 0.10
 Zn 0.13
 END

-----Solution composition-----

Elements	Molality	Moles
Ca	3.444e-04	3.444e-04
Mg	4.443e-04	4.443e-04

Mn	5.462e-07	5.462e-07
Si	4.453e-04	4.453e-04
Sr	1.142e-06	1.142e-06
Zn	1.989e-06	1.989e-06

-----Description of solution-----

pH = 7.190
 pe = 4.000
 Activity of water = 1.000
 Ionic strength = 1.585e-03
 Mass of water (kg) = 1.000e+00
 Total alkalinity (eq/kg) = 1.300e-06
 Total carbon (mol/kg) = 0.000e+00
 Total CO2 (mol/kg) = 0.000e+00
 Temperature (deg C) = 26.500
 Electrical balance (eq) = 1.584e-03
 Percent error, 100*(Cat-|An|)/(Cat+|An|) = 99.84
 Iterations = 4
 Total H = 1.110142e+02
 Total O = 5.550800e+01

-----Saturation indices-----

Phase	SI	log IAP	log KT	
Chalcedony	0.18	-3.35	-3.53	SiO2
Chrysotile	-5.86	26.15	32.02	Mg3Si2O5(OH)4
H2(g)	-22.34	20.41	42.75	H2
H2O(g)	-1.47	-0.00	1.47	H2O
Hausmannite	-14.16	46.51	60.66	Mn3O4
Manganite	-6.11	19.23	25.34	MnOOH
O2(g)	-37.92	-40.83	-2.90	O2
Pyrochroite	-7.16	8.04	15.20	Mn(OH)2
Pyrolusite	-10.72	30.42	41.14	MnO2:H2O
Quartz	0.58	-3.35	-3.93	SiO2
Sepiolite	-3.87	11.85	15.72	Mg2Si3O7.5OH:3H2O
Sepiolite(d)	-6.81	11.85	18.66	Mg2Si3O7.5OH:3H2O
SiO2(a)	-0.65	-3.35	-2.70	SiO2
Talc	-1.78	19.45	21.23	Mg3Si4O10(OH)2
Willemite	-1.37	13.84	15.21	Zn2SiO4
Zn(OH)2(e)	-2.91	8.59	11.50	Zn(OH)2

TITLE PJA01_3: Muestra tomada al noreste en la zona inundada en la presa de jales SOLUTION

units mg/L
 pH 4.55
 temp 28.0
 density 0.9998
 pe 4

Cd 0.02
 Fe 5
 Mg 77.68
 Mn 0.91
 Pb 4.2
 S 4.17_SO4
 Zn 45.8
 END

-----Solution composition-----

Elements	Molality	Moles
Cd	1.780e-07	1.780e-07
Fe	8.956e-05	8.956e-05
Mg	3.196e-03	3.196e-03
Mn	1.657e-05	1.657e-05
Pb	2.028e-05	2.028e-05
S	4.342e-05	4.342e-05
Zn	7.009e-04	7.009e-04

-----Description of solution-----

pH = 4.550
 pe = 4.000
 Activity of water = 1.000
 Ionic strength = 8.093e-03
 Mass of water (kg) = 1.000e+00
 Total alkalinity (eq/kg) = -3.067e-05
 Total carbon (mol/kg) = 0.000e+00
 Total CO2 (mol/kg) = 0.000e+00
 Temperature (deg C) = 28.000
 Electrical balance (eq) = 7.991e-03
 Percent error, 100*(Cat-|An|)/(Cat+|An|) = 98.55
 Iterations = 4
 Total H = 1.110125e+02
 Total O = 5.550639e+01

-----Saturation indices-----

Phase	SI	log IAP	log KT
Anglesite	-1.78	-9.56	-7.77 PbSO4
Cd(OH)2	-11.47	2.18	13.65 Cd(OH)2
CdSO4	-11.40	-11.61	-0.21 CdSO4
Fe(OH)3(a)	-4.40	0.50	4.89 Fe(OH)3
FeS(ppt)	-40.17	-44.09	-3.92 FeS
Goethite	1.50	0.50	-1.00 FeOOH
H2(g)	-17.06	25.45	42.51 H2
H2O(g)	-1.43	-0.00	1.43 H2O
H2S(g)	-41.00	-48.98	-7.99 H2S

Hausmannite	-30.71	29.59	60.30	Mn3O4
Hematite	5.22	0.99	-4.23	Fe2O3
Mackinawite	-39.44	-44.09	-4.65	FeS
Manganite	-12.63	12.71	25.34	MnOOH
Melanterite	-6.73	-8.90	-2.17	FeSO4:7H2O
O2(g)	-47.98	-50.90	-2.91	O2
Pb(OH)2	-3.81	4.24	8.05	Pb(OH)2
Pyrite	-57.58	-75.97	-18.40	FeS2
Pyrochroite	-11.04	4.16	15.20	Mn(OH)2
Pyrolusite	-19.64	21.26	40.90	MnO2:H2O
Sphalerite	-31.64	-43.20	-11.56	ZnS
Sulfur	-29.74	-24.93	4.81	S

Literatura citada

- Parkhurst D.L., Appelo C.A.J. (1999): User's Guide to PHREEQC (Version 2)- A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. Water Resources Investigations Report 99-4259. Washington D.C. EEUU.
www.brr.cr.usgs.gov/projects/GWC_coupled/phreeqc/
- Pitzer K.S. (1979): Theory: ion interaction approach. In: Pytkowicz, R.M. (Ed.), Activity Coefficients in Electrolyte Solutions. CRC Press, 157-208 pp. Boca Raton, Fl. EEUU.

Anexo 4

PRODUCTOS GENERADOS A PARTIR DE ESTA INVESTIGACIÓN

Artículo aceptado para su publicación en la revista *Environmental Monitoring and Assessment*

Title: Geochemical behavior of heavy metals in a Zn-Pb-Cu mining area in the State of Mexico (central Mexico)

Lizárraga-Mendiola L.^{1,2}, González-Sandoval M.R.², Durán-Domínguez M.C.², Márquez-Herrera C.³

¹ Earth Sciences Postgraduate Program, Institute of Geophysics, National Autonomous University of Mexico. Coyoacán, C.P. 04510, México, D.F. Mexico.

² Program for Environmental Chemical Engineering and Chemistry, Faculty of Chemistry. National Autonomous University of Mexico. Coyoacán, C.P. 04510, Mexico, D.F. Mexico.

³ Department of Chemical Engineering and Metallurgy, Faculty of Chemistry. National Autonomous University of Mexico. Coyoacán, C.P. 04510, Mexico, D.F. Mexico.

Lizárraga-Mendiola L.: lililga@gmx.net

González-Sandoval M.R.: cuquisgssast@yahoo.com.mx

Durán-Domínguez M.C.: mcduran@servidor.unam.mx

Márquez-Herrera C.: ciromar@servidor.unam.mx

Name of Corresponding Author: Lizárraga-Mendiola Liliana

Complete Postal Address: Apartado Postal 1-26, Administración 1. Pachuca de Soto Hidalgo, Mexico.

Phone: (52) 55-5622-5300 to 04

Fax: (52) 55-5622-5303

E-mail: lililga@gmx.net

Alternate E-mail: lililga.lm@gmail.com

Abstract

The geochemical behavior of zinc, lead and copper from sulfidic tailings in a mine site (pyrite (55%) and sphalerite (2%)) with potential to generate acidic drainage is reported in this paper. The mining area is divided in two zones, considering the topographic location of sampling points with respect to the tailings pile: a) outer zone, out of the probable influence of acid mine drainage (AMD) pollution, and b) inner zone, probably influenced by AMD pollution. Maximum total ions concentrations (mg/L) measured in superficial waters found were, in the outer zone: As (0.2), Cd (0.9), Fe (19), Mn (39), Pb (5.02), SO_4^{2-} (4650), Zn (107.67), and in the inner zone are As (0.1), Cd (0.2), Fe (88), Mn (13), Pb (6), SO_4^{2-} (4880), Zn (46). The presence of these ions that exceed the permissible maximum limits for human consume, could be associated to tailings mineralogy and acid leachates generated in tailings pile.

Keywords: AMD, heavy metals, massive sulfide, tailings, superficial water pollution

1. Introduction

The pollution caused by heavy metals is a long term, irreversible process. Usually, the natural contamination by heavy metals originates from the weathering of minerals and rocks in aquatic environments. Extraction of metals from sulfide ores commonly results in 90% of the minerals being discarded as tailings (Moore and Luoma 1990). Rivers and other superficial waters, as well as soils located near operating and abandoned sulfide ore mines, are often affected by acid runoff from mine workings, tailings, and waste rock piles (Boularbah et al. 2006; Lee et al. 2005). This phenomenon is known as acid mine drainage (AMD), a common type of pollution in mining sites, which results from the oxidation of

sulfides, mainly pyrite (Rojas and Vandecasteele 2007). Tailings and associated overburden materials often contain elevated concentrations of metals (Cu, Zn, Cd, and Pb) and are a potential source of localized ground and surface water contamination. Pore water and drainage solutions from sulfide rich wastes are characterized by low pH values (2.0-3.0) and high concentrations of heavy metals, indicators of AMD contamination in mine sites (El Khalil et al. 2008; Lee et al. 2005; Levy et al. 1997).

Research on the environmental geochemistry of heavy metals has been performed all around the world with different approaches. For example, Neves and Matias (2008) and Zhou et al. (2008), among others, have considered the environmental geochemistry of one specific metal on mining sites, thallium and uranium, respectively; whereas some other authors work on the environmental geochemistry of several common AMD metals (Carrillo-Chávez et al. 2003; Ramos-Arroyo and Siebe-Grabach 2006). Authors, like Moon et al. (2008) and Salomons (1995), have focused on the potential acid-producing capacity of tailings; while others (Ghose and Majee 2007) have studied the hazardous airborne dust around coal mining areas.

In the study area, a volcanogenic massive sulfide deposit is exploited commercially. This mining region is a valuable source of metals, since the dominant mineral bodies are: zinc (7.9%), lead (1.8%), copper (0.7%), and in minor quantities, silver (325 g/t), and gold (1.9 g/t). The area had been studied with respect to the economic ore potential and the geology for prospecting, but in the last years, the environmental geochemistry perspective has also been considered (Lizárraga-Mendiola et al. 2008). The purpose of this study was to

examine the geochemical composition of superficial waters around the tailings pile and its relationship with mineralogy and geochemical composition of mining wastes.

2. Description of the study area

The study area is located south west of the State of Mexico, near the town of San Juan Zacazonapan (Figure 1a). The altitude is 1200 m.a.s.l., and the predominant climate is from temperate to warm with dry winter and rainy summer. During the months of July, August and September, the region receives the maximum precipitations. The annual average precipitation is 1500 mm. The temperature in summer exceeds 30°C, and the temperature in winter oscillates from 10 to 16°C.

At the processing plant, the extracted mineral is crushed and milled to 200-mesh particle size. The zinc, lead, and copper sulfides are concentrated by flotation, and the remnant materials, around 95% of the mineral (rich in pyrite, FeS₂), are pumped as water slurry to the tailings pile. The mineralogy of these tailings present high contents of potentially acidic drainage generating minerals: Pyrite (55%), sphalerite (2%), galena (0.7%), and chalcopyrite (0.6%). Studies have been made on the generation of acid leachates of these tailings, which confirmed the potential of acid drainage generation due to its high pyrite content and the absence of neutralizing material (González-Sandoval et al. 2008). Currently, this mine site is active, the tailings pile surface area is 132800 m² approximately, and contains around 5.5 millions of tons of tailings.

3. Materials and methods

3.1 Superficial water

Water and tailing samplings were done during several years (2004-2006). During 2004, 9 samples were taken, in 2005, 23 in dry (April) and humid (August and September) seasons, and 5 samples in 2006, during dry (March) season. All the samples were taken by duplicate. The sampling points location is shown in Figure 1b, and their description is in Table 1c. All the samples correspond to superficial waters, including sample PJMA8, since, although described as groundwater from the mine, it was monitored from superficial pools. Before sample collection (1L approximately for each sample), acid washed bottles were rinsed with the site water two or three times before taking the water sample.

The collected samples were measured in situ for physical parameters such as: temperature, pH, and electrical conductivity, using a Corning field equipment Model Checkmate II, according to the manual instructions. The samples were acidified with nitric acid until pH 2, and digested according to EPA method 3005A (1992) afterwards for elemental analysis (Al, As, B, Cd, Cu, Fe, Li, Pb, Mn, Si, Sr, and Zn), by Inductively Coupled Plasma with Optical Emission Spectroscopy -ICP-OES (Perkin Elmer 2002 mod. Optima 4300 DV)- in the Department of Metallurgical Chemical Engineering, Faculty of Chemistry, UNAM. Duplicates of these samples were sent for analysis to the mine laboratory for results intercalibration, using similar ICP-OES equipment. The detection limits ($\mu\text{g/L}$) of the equipment for the following elements are: Al (20), As (5), B (10), Cd (0.2), Cu (25), Fe (100), Pb (3), Mn (20), and Zn (20). Quality control was based on the use of a certified water sample (fresh water, SRLS-1: National Research Council of Canada, 2006). The digested blank (deionized water) showed a value less than detection limits. A blank and

standards used for calibration were tested periodically; in order to validate the analytical work, the reference water sample was analyzed also. Samples for alkalinity and anion determinations were stored at 4°C without preservatives until their analysis, in the Faculty of Chemistry, Department of Metallurgical Chemical Engineering, UNAM.

Sulfates were quantified by triplicate according to the methodology proposed by the norm NOM-141-SEMARNAT-2003 (2004). The results obtained were compared with environmental norms (NOM-127-SSA1 1994; US National Primary Drinking Water Standards 2003) to determine their quality for human use (Tables 1a and 1b). Distances from the sampling locations to the tailings pile are included in Tables 1a and 1b. Accuracy of the chemical analysis was verified by calculating the ionic balance error (Hem 1970), including the certified reference material; the values obtained were lower than 10%.

The study area was divided in two zones, inner and outer zone, as indicated in Figure 1b. This division was done according to the following criteria: All sampling points located in the inner zone (PJMA4, PJMA5, PJMA6, and PJMA9, south and southeast), are located downstream the tailings pile, with respect to the local topography. On the other hand, all the sampling points in the outer zone (PJMA1, PJMA2, PJMA3, PJMA7, PJMA8, and PJMA9, western, and northeastern), are located upstream or at the same level of the tailings pile, according to the local topography. Therefore, there is more probability that superficial water bodies located in the inner zone can be affected by the AMD originated in the tailings pile, due to natural runoff orientation.

3.2 Hydrogeochemical modeling

Speciation is a calculation of the equilibrium distribution of mass among complexes and redox couples (Parkhurst and Appelo 1999). The saturation index (SI) is defined as: $SI = \log(IAP/K_{sp})$, where IAP is ion activity product and K_{sp} is the solubility product for a given temperature. This means that when $IAP = K_{sp}$, then $SI = 1$, and water is at thermodynamic equilibrium with respect to the mineral. When $SI > 1$, water is supersaturated with respect to the mineral and can precipitate. On the other hand, if $SI < 1$, water is undersaturated with respect to the mineral and it should dissolve. PHREEQC was the hydrogeochemical modeling program used, and has the capability to handle environmental pollution problems (Table 2). Wateq4f was the database included in the modeling program utilized for the hydrogeochemical calculations (Parkhurst and Appelo 1999).

3.3 Tailings

Tailings mineralogical composition was determined through a semi-quantitative analysis by X Ray diffraction (XRD), and described previously by Lizárraga-Mendiola et al. (2008). Another technique used to determine the quantitative mineralogical and chemical composition of tailings was the Energy Dispersive Spectrometer (EDS-X ray microanalysis), using the X-ray dispersive energy technique (Table 3, Figures 2a-2g). The equipment used was a Thermo Electron JEOL Mod. JSM-6300 microscope (Scanning Microscope WDS/EDS System), with morphological observation of high resolution (3.0-4.0 nm), capable to detect elements from Na to U. This analysis was performed at the Department of Scanning Electron Microscopy, academic area of Materials and Metallurgy, UAEH.

Another technique used to determine the mineralogical characteristics of grains is a modal analysis through the optical polarized light microscopy and particles counting. Each sample was fractioned in a Warman Cyclosizer in ranges from 1 to 100 micrometers. The modal analysis consists in the observation through microscope and the record of a statistical number of mineral particles in a crushed sample. The objective of this modal analysis involves determining the relative proportions of liberated particles for each mineral species in the head mineral (before being processed) and in tailing samples, which were done in the mine laboratory (Figures 3a, b, and c).

4. Results and discussion

4.1 Water chemistry

From Tables 1a and 1b, the chemistry of superficial water bodies in the study area was divided in two zones. Description of each sampling location is included in Table 1c. These are based on the location of the sampling points with respect to the tailings pile and their topographical position (Figure 1b): 1) zone of influence of AMD contamination (inner zone) at the south and southeastern part of the tailings pile, where the sampling points PJMA4, PJMA5, PJMA6, and PJMA9 were characterized, and 2) zone out of influence of AMD contamination (outer zone) at the west and northeastern part of the tailings pile, where the sampling points PJMA1, PJMA2, PJMA3, PJMA7, PJMA8, and PJMA10 were characterized. In these two zones, some elements that exceeded the permissible maximum limits (PML) established by the environmental norms (NOM-127-SSA1-1994, and US National Primary Drinking Water Standards 2003) for human consume (Tables 1a and 1b). Considering there exists a river crossing near to the tailings pile (sampling points PJMA9

and PJMA10 through El Ahogado river), population located downstream this mining site could be affected after consuming this water.

4.1.1 Inner Zone

Table 1a gives ranges of the physical characteristics and the concentrations of metals in all superficial water bodies analyzed in this zone. The lowest pH value was 2.5 (PJMA9, El Ahogado river, downstream), whereas the highest pH value was 7.62 (in PJMA6, tailings water deviated through pipes). The medium to high electrical conductivity (205-8660 $\mu\text{S}/\text{cm}$) reflects medium to high content of dissolved ions. The highest concentration of these ions and distances from tailings pile were distributed as follows (units are in mg/L): In PJMA4, 140 m south (As = 0.1, Cu = 0.09, Mg = 678, and Sr = 3; this was the only sampling point where Pb was not quantified); in PJMA5, 400 m south (B = 3, Cd = 0.2, $\text{HCO}_3^- = 110$, and Zn = 46); in PJMA6, 350 m southeast (As = 0.01, $\text{HCO}_3^- = 110$, Mn = 13, Na = 732, Pb = 6, Si = 3349, and $\text{SO}_4^{2-} = 4880$); in PJMA9, 1300 m El Ahogado river downstream (pH = 2.5, Al = 0.1, Cl = 245, Fe = 88, Li = 2, and CE = 8660 $\mu\text{S}/\text{cm}$). Some of these values are of comparable magnitude as those found in mine water from Cu, Pb, and Zn producing mines in Canada: pH = 4 - 2, Mn = 21 - 0 mg/l, Pb = 58 - 0.4 $\mu\text{g}/\text{L}$, and Fe = 1830 - 79 mg/L. It was noted that these Canadian mine waters had a negative effect on aquatic ecosystems (Rojas and Vandecasteele 2007; Sengupta 1993). Other authors have reported low pH values in other mines (2 - 3) (El Khalil et al. 2008). From this chemical composition in the study area, it has been observed that dissolved ions exceeding the permissible maximum limits (PML) for human consume were: As (4 times), Cd (8 - 40 times), Fe (1 - 295 times), Mn (1 - 256 times), Pb (147 - 560 times), SO_4^{2-} (19.5 times), and Zn (9 times), as well as EC (86 times).

4.1.2 Outer zone

Table 1b shows the physical and chemical results obtained in this zone. The lowest pH value was 3.5, in PJMA8, the highest pH value was 8.7, in PJMA1. Electrical conductivity shows values from low to high (79 to 6250 $\mu\text{S}/\text{cm}$), indicating low to high content of dissolved ions. The highest concentration of these ions and distance from tailings pile was distributed as follows (values in mg/L): In PJMA1, 250 m west (Al = 0.4); in PJMA7, 1500 m northeast (Cl = 242, Si = 29); in PJMA8, mine groundwater sampled in superficial water pools, 1000 m east (EC = 6250 $\mu\text{S}/\text{cm}$, As = 0.2, B = 4, Ca = 724, Cd = 0.9, Cu = 0.16, Fe = 19, Li = 2, Mg = 607, Na = 762, Pb = 5, SO_4^{2-} = 4650, Sr = 3, Zn = 108); and in PJMA10, 950 m El Ahogado river upstream (HCO_3^- = 900, Mn = 39). The rest of the sampling points located in outer zone were lower than these concentrations. It has been observed that dissolved ions exceeding the permissible maximum limits (PML) for human consume were: As (4 - 8 times), Cd (72 - 180 times), Fe (10 - 63 times), Mn (790 times), Pb (13 - 502 times), SO_4^{2-} (19 times), and Zn (21 times), as well as EC (62 times).

Comparing the results of both zones, almost all the ions concentrations were higher in the inner zone, excepting for As, Cu and Zn, that were higher in the outer zone, and the highest SO_4^{2-} concentrations were almost the same in both zones. The low pH of PJMA8 water (3.54) was probably responsible for the high metals mobilization in this sampling point, suggesting a problem of acid mine drainage (because this is mine groundwater exposed to atmospheric conditions -or oxidation of rocks- when it is deposited in pools for its use).

Figure 4 represents the Ficklin's diagram for the results included in Tables 1a and 1b. Differences in the sum of the base metals (Cd, Cu, Pb, and Zn) allow to differentiate between several geological controls that influence the composition of water (Plumlee et al. 1999). From this diagram the following observations can be mentioned: a) in the inner zone, the base metals in the superficial runoffs are distributed from acid to near neutral environments, with high concentrations of dissolved metals, predominating an acid environment. It is necessary to mention that although this diagram does not take into account the SO_4^{2-} for not being a base metal, in Table 1a it is observed that this high concentration indicates the presence of these elements, and b) in the outer zone, the distribution of base metals in the superficial runoffs indicates an environment from near-neutral, with high concentrations of dissolved metals, to a near-neutral with low concentrations of dissolved metals, predominating the first type. This coincides with the description quoted previously, where it is mentioned that in spite of not being in the direction of AMD migration, it is very probable that natural weathering of rocks or eolian tailings particles transportation, causes this high concentration of certain metals typical of AMD (Fe, Zn, Mn, and Pb), without being very harmful to the water quality. It is possible that the chemical composition of these water bodies is influenced by the local geology (where volcanogenic massive sulfide deposit predominates), since, although it does not show indications of acidic drainage, the presence of Mn and Fe can be due to the natural weathering of rocks (rich in iron). Ingri et al. (1997) observed that dissolved Fe and Mn concentrations could be related with former low dissolved O_2 concentrations in mine water and bottom lakes water.

The relationship among sampling points distances to tailings pile and the maximum metals concentration was compared. In the inner zone (Figure 5a), metals such as Cd and Fe were in lower concentrations at short distances from the tailings pile (PJMA4, 150 m), and this was the only sampling point with no Pb concentration detected. At medium distances sampled (PJMA6, 350 m and PJMA5, 400 m), Cd, Mn, Pb, and Zn were quantified in higher concentrations. The waters from these sampling points are recirculated to the concentration process, and it is possible that this chemical behavior is due to direct contact with minerals exploited in the mine. On the other hand, long distance superficial water body sampled (PJMA9, 1300 m) showed low concentrations of all these ions, except for Fe, which is the only metal quantified in higher concentrations in this sampling point. This could indicate that although AMD is influencing the inner zone, natural weathering and eolian tailings particle transportation can also contribute to increase iron concentrations. From Figure 5b, Cd and Pb were quantified only in PJMA8 (1000 m). At short distances (PJMA1, 250 m; PJMA2, 50 m, PJMA3, 700 m), Mn was in lower concentration, it was not detected in PJMA7 (1500 m), and was in higher concentrations at long distance (PJMA10, 950 m). Fe was in its lowest concentration at long distance (PJMA7, 1500 m and PJMA10, 950 m) and highest in PJMA8 (1000 m), since pyrite is the most abundant mineral in the tailings (around 55%). The highest concentration of Zn was also found in PJMA8 (1000 m), probably due to the high solubility of zinc sulfide, whereas in all the other sampling points it was very low. The presence of these elements in high concentrations in PJMA8 could be explained by the fact that this water is extracted from underground mining activities and then deposited in superficial pools; where the water is exposed to atmospheric conditions, accelerating oxidation processes and liberation of metals are typical of AMD.

4.2 Chemical speciation

The distribution of the different mineral species in solid phase, as well as the secondary minerals which are precipitated, in equilibrium or dissolved, and the ionic strength of the water samples, are shown in Table 2. The characteristic metals from AMD problems, which are present in the superficial waters sampled, are discussed below:

4.2.1 Manganese

The major species of manganese in superficial waters in the study area could include hausmannite $[\text{Mn}^{++}\text{Mn}^{+++}2\text{O}_4]$, manganite $[\text{MnO}(\text{OH})]$, pyrochroite $[\text{Mn}(\text{OH})_2]$, and pyrolusite (MnO_2). The mean abundance is in the order: manganite > pyrochroite > pyrolusite > hausmannite. All these species are mobile in water (Reinmann and Caritat 1998). For this reason, Mn is dissolved in superficial water, and might be due to natural weathering of rocks. The low concentrations indicate that this metal does not pose a contamination problem in the area.

4.2.2 Iron

The mean abundance of iron species is in the order $\text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{FeO}(\text{OH}) > \text{Fe}(\text{OH})_3 > \text{Fe}(\text{SO}_4) \cdot 7(\text{H}_2\text{O}) > (\text{Fe},\text{Ni})\text{S}_{0.9} > \text{FeS} > \text{FeS}_2$. In the outer zone, water is saturated with respect to hematite (Fe_2O_3), goethite $[\text{FeO}(\text{OH})]$, and iron hydroxide $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$. Under low pH conditions, the species melanterite $[\text{Fe}(\text{SO}_4) \cdot 7(\text{H}_2\text{O})]$, mackinawite $[(\text{Fe},\text{Ni})\text{S}_{0.9}]$, FeS, and pyrite (FeS_2) are mobile, specially in the inner zone. Fe concentrations are the highest in almost all the superficial water bodies analyzed. According to Reinmann and Caritat

(1998), Fe is toxic to humans in drinking water at levels > 200 mg/L, but environmental norms indicate that PML for human consumption is 0.3 mg/L.

4.2.3 Zinc

The mean abundance of its speciation is in the order sphalerite (Zn,Fe)S > willemite (Zn₂SiO₄). Sphalerite seems to be the principal mineral liberating Zn. Zinc was the predominant dissolved metal in both inner and outer zones, and will pose contamination risk mainly to the superficial water in the study area.

4.2.4 Ionic strength (I)

The ionic strength (I) ranges between 9.303^{-4} and 8.057^{-2} . According to Alpers and Blowes (1994) and Appelo and Postma (1999), the ionic strength for freshwater is normally less than 0.02, while seawater has ionic strength of about 0.7. Also Deutsch (1997) reported that ionic strength of most ground waters is in the range of 10^{-2} to 10^{-3} . The values of the ionic strength show that superficial water samples from the area are fresh. Hence, the results of I indicate greater solubility and hence mobility of the dissolved species such as Zn and Fe in the study area (specially in inner zone).

4.3 Tailings mineralogy

Lizárraga-Mendiola et al. (2008) reported that the mineral average composition of tailings, in decreasing order is pyrite (55%), quartz (15%), chlorite (10%), muscovite (6%), cristobalite (5%), epidote (5%), gypsum (2%), and sphalerite (2%). Vega et al. (2004)

indicated that the extraction of metal ores causes generally a multi-elemental contamination (Mn, Fe, Cd, and SO_4^{2-}) of the environment, especially superficial and/or sub superficial runoffs located near the tailings pile. In the study area a multi-elemental contamination might be due to acid leachates generated from tailings (AMD).

The results of the EDS-X ray microanalysis in Table 3, and Figures 2a-g present the following: It is observed that the predominant elements in order of concentration are $\text{S} > \text{Fe} > \text{Si} > \text{Al} > \text{Na} > \text{Zn} > \text{Mg} > \text{Ca} > \text{As} > \text{Cu} > \text{K} > \text{Pb} > \text{Mn} > \text{Au} > \text{Ag}$. These results present variations in their concentrations. This is due to the following factors: 1) some samples were taken close to the saturated area of the pile (northern part of the tailings pile), whereas others were taken in the driest area (major exhibition to weathering conditions), 2) the samplings were taken in different times of the year (dry and rainy seasons), favoring also a major and minor exhibition of tailings to the natural weathering conditions, respectively (for location, see Figure 1b and Table 1c).

From the microanalysis results, the following can be mentioned: a) in the sample PJJ01-0404, it is observed that S and Fe (13 and 11%, respectively) are among the principal elements. Nevertheless, the peaks of (Zn 3%) and (Pb 1%) in the diffractogram also indicate the presence of minerals of sphalerite and galena, respectively. The mineral particles have a predominant cubic morphology type, with thicker particles (pyrite), and particles of minor size (possibly galena), b) in the sample PJJ02-0404, the predominant elements are S (22%), Fe (22%), Al (2%), and Zn (2%); in this sample, the presence of Pb was not detected, although it is not discarded that it also contains galena and in minor quantities some aluminosilicates, it is possible that their concentrations are minimal. Zn is

in lower percentage, therefore, possibly in this sample sphalerite is present, c) the sample PJMC-0404 is a composite of different points of the tailings pile (PJJ01, PJJ02, and PJJ03). Their chemical composition is more homogeneous, predominating S (22%), Fe (20%), Al (2%), Zn (2%), and Pb (1%); this is the only sample where As could not be quantified, d) the sample PJJ01-0405 in contrast to the previous ones, presents three predominant minerals in tailings: pyrite > sphalerite > galena. The latter mineral exists as incrustation in the contour of sphalerite particles, e) in sample PJJ05-0405, particles of pyrite have a laminated form, in contrast with the previous samples where particles have a predominant cubic morphology. A large quantity of galena particles was also observed, f) in sample PJJ06-0405 the cubic shape of pyrite particles is easily observed. As in the other samples, the particles of galena are much smaller than the particles of pyrite. On the other hand, the sphalerite particles size are larger than in the other samples; and g) sample PJJ02-0805 is the only one where the mineral particles of sphalerite are almost as large as those of pyrite; the elemental content of this microanalysis is: S (35%), Fe (34%), Al (6%), and Zn (2%). In accordance with the EDS-X ray analysis presented in this article, the most abundant sulfide minerals contained in these tailings are pyrite and sphalerite; this explains the prevalence of Fe and Zn, as well as SO_4^{2-} in the superficial runoff (product of the AMD migration).

4.4 Mineral liberation

In the original mineral (before being processed), it is observed that galena and sphalerite reached a liberation > 80% up to sizes of 8 micrometers (Figure 3a). In the case of galena, this low liberation is caused by the high association grade that it presents with sphalerite particles. Free chalcopyrite particles represent more than 35% at sizes less than 70 micrometers. In the case of pyrite and gangue (the commercially valueless material in

which ore is found during processing), the liberation grade is higher than 70 and 95%, respectively, at any particle size. In the tailings sample, it can be observed that pyrite has a liberation of 95% at any particle size (from 8 to 80 micrometers) (Figure 3b). The rest of the minerals, galena, sphalerite, and chalcopyrite, tend to reduce the liberation at diameters larger than 8 to 80 micrometers in 18, 30 and 42%, respectively.

The degree to which individual grains are exposed, depends to a great extent upon the size of the individual grains relative to the size of the rock sample in which they are contained. Atmospheric pyrite oxidation requires that part of the mineral grain is exposed or liberated by leaching, and so, the smaller the grain size, the larger the surface area exposed will be. As it observed in the microscope, the particle tends to be liberated when exposed to rainwater and oxygen diffusion due to the structure of the mineral grains (Figure 3c). It has been documented that in the upper part of tailings piles (non saturated zone) highly complex geochemical processes take place (dissolution, precipitation of secondary-tertiary phases, redox reactions, adsorption, etc.), due to the interaction between the fine grains of sulfide minerals (Alpers and Blowes 1994).

5. Conclusions

In the mining area studied, the release of zinc and lead mainly, is due to the presence of sphalerite and galena in the tailings, which become more reactive in the presence of pyrite, specially the galena. The extension of the natural removal of zinc, lead, copper and other metals can reach, depends, among other factors, on the pH in solution, the presence or absence of minerals that favor the neutralization of the oxidized minerals, as well as the tailings mineralogy, which in this case lack carbonates. The mineral grain size showed that smaller particle size could liberate more ions to the environment; in this specific research,

where pyrite and sphalerite are the most abundant sulfide minerals, these could be the mainly factors that contribute to accelerate the AMD process in tailings that are in contact with atmospheric oxygen and rainwater. On the other hand, maximum ions concentrations (mg/L) measured in superficial waters found were, in the outer zone: As, Cd, Fe, Mn, Pb, SO_4^{2-} , and Zn, and in the inner zone are As, Cd, Fe, Mn, Pb, SO_4^{2-} , and Zn. The presence of these ions that exceed the permissible maximum limits for human consume, could be associated to tailings mineralogy and acid leachates generated in tailings pile.

While the metals are transported far from its origin place (in this case, the tailings pile that causes the AMD), its concentration in the superficial runoff must be controlled and groundwater must be monitored. As preventive measurements to reduce the oxidation of tailings at the closure of this pile it is suggested: a) to develop monthly plans of sampling and analyses which include the cartography of the tailings pile at different depths and greater density. This can facilitate the proposal of other alternatives that might help to diminish the impact that this tailings pile causes in the zone, and b) to design and place an impermeable covering on the surface of the pile, which helps to avoid the oxygen and rainwater diffusion through the tailings.

Acknowledgements: Authors gratefully acknowledge the cooperating mine enterprise staff; the PECEC technical staff (Program for Environmental Chemical Engineering and Chemistry, Faculty of Chemistry, UNAM), as well as M.Sc. Juan Hernández-Ávila (Department of Materials and Metallurgy, UAEH) for analytical support. Project was partially financed by UNAM-DGAPA-PAPIIT Projects IN103403 and IN105407. First author thanks the UNAM Graduate Program on Earth Sciences and the Geophysics Institute, UNAM, for financial and academic support. First and second authors received doctoral (numbers 159971 and 54144) and M.S. (numbers 191790 and 167191) scholarships respectively, granted by the Mexican CONACYT (National Council for Science and Technology).

References

- Alpers, C.N., & Blowes, D. (Eds.) (1994). *Environmental geochemistry of sulfide oxidation*. (Boca Raton: ACS Symposium).
- Appelo, C.A.J., & Postma, D. (1999). *Geochemistry, groundwater and pollution*. (Rotterdam: AA Balkema).
- Boularbah, A., Schwartz, C., Bitton, G. & Morel, J.L. (2006). Heavy metal contamination from mining sites in South Morocco: 1. Use of a biotest to assess metal toxicity of tailings and soils. *Chemosphere*, 63, 802-810.
- Carrillo-Chávez, A., Morton-Bermea, O., González-Partida, E., Rivas-Solórzano, H., Oesler, G., García-Meza, V., Hernández, E., Morales, P. & Cienfuegos E. (2003). Environmental geochemistry of the Guanajuato Mining District, Mexico. *Ore Geology Reviews*, 23, 277-297.
- Deutsch, W.J. (1997). *Groundwater geochemistry. Fundamentals and applications to contamination*. (New York: Lewis Publishers).
- El Khalil, H., El Hamiani, O., Bitton, G., Ouazzani, N. & Boularbah, A. (2008). Heavy metal contamination from mining sites in South Morocco: Monitoring metal content and toxicity of soil runoff and groundwater. *Environmental Monitoring and Assessment*, 136, 147-160.
- EPA (1992) Method 3005A. Acid Digestion of Waters for Total Recoverable or Dissolved Metals for Analysis by FLAA or ICP Spectroscopy. Revision 1. Resource

- document. Environmental Protection Agency, USA.
<http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pdfs>. Accessed 20 September 2007.
- EPA (1994). Method 3051. Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges, Soils, and Oils. Resource document. Environmental Protection Agency, USA.
<http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pdfs>. Accessed 20 September 2007.
- Ghose, M.K. & Majee, S.R. (2007). Characteristics of hazardous airborne dust around an Indian surface coal mining area. *Environmental Monitoring and Assessment*, 130, 17-25.
- González-Sandoval, M.R., Sánchez-Tovar, S.A., Márquez-Herrera, C., Lizárraga-Mendiola, L.G. & Durán-Domínguez-de-Bazúa, M.C. (2008). Pyrite-rich tailings oxidation in a bench scale reactor. Special Edition, *Latinoamerican Journal of Natural Resources*, (in press).
- Hem, J.D. (1970). Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water. Geological Survey Water-Supply Paper 1473, Washington DC.
<http://www.usgs.gov>. Accessed 18 September 2007.
- Ingri, J., Torssander, P., Andersson, P.S., Mörth, C.M. & Kusakabe, M. (1997). Hydrogeochemistry of sulfur isotopes in the Kalix River catchment, northern Sweden. *Applied Geochemistry*, 12, 483-496.
- Lee, J.Y., Choi, J.C. & Lee, K.K. (2005). Variations in heavy metal contamination of stream water and groundwater affected by an abandoned lead-zinc mine in Korea. *Environmental Geochemistry and Health*, 27, 237-257.

- Levy, D.B., Custis, K.H., Casey, W.H. & Rock, P.A. (1997). A comparison of metal attenuation in mine residue and overburden material from an abandoned copper mine. *Applied Geochemistry*, 12, 203-211.
- Lizárraga-Mendiola, L., Durán-Domínguez, M.C. & González-Sandoval, M.R. (2008). Environmental assessment of an active tailings pile in the State of Mexico (Central Mexico). *Research Journal of Environmental Sciences*, 2(3), 197-208.
- Moon, Y., Song, Y. & Moon, H.S. (2008). The potential acid-producing capacity and factors controlling oxidation tailings in the Guryong mine, Korea. *Environmental Geology*, 53, 1787-1797.
- Moore, J.N. & Luoma, S.N. (1990). Hazardous wastes from large-scale metal extraction. *Environmental Science and Technology*, 24, 1278-1285.
- Neves, O. & Matias, M.J. (2008). Assessment of groundwater quality and contamination problems ascribed to an abandoned uranium mine (Cunha Baixa region, Central Portugal). *Environmental Geology*, 53, 1799-1810.
- NOM-127-SSA1-1994 (1994). Official Mexican Norm. Environmental Health, Water for Human Consume – permissible Limits of Water Quality and Water Treatments. <http://www.semarnat.gob.mx>. Accessed 11 August 2007.
- NOM-141-SEMARNAT-2003 (2004). Official Mexican Norm. Establishes the procedures for tailings characterization, as well as specifications for site preparation, project, construction, operation, and post-operation of tailings piles. Secretary of Environment and Natural Resources. Mexico, D.F., Mexico. <http://www.semarnat.gob.mx>. Accessed 11 August 2007.

- Parkhurst, D.L. & Appelo, C.A.J. (1999). User's Guide to PHREEQC (Version 2)- A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations. Water Resources Investigations Report 99-4259. <http://www.usgs.gov>. Accessed 18 August 2007.
- Plumlee, G.S., Smith, K.S., Montour, M.R., Ficklin, W.H. & Mosier E.L. (1999). Geologic controls on the composition of natural waters and mine waters draining diverse mineral-deposit types. In: Filipek L.H., Plumlee G.S. (Eds.). The environmental geochemistry of mineral deposits, part B: Case studies and research topics, Society of Economic Geologists, vol. 6B. *Reviews in Economic Geology*, 373-432.
- Ramos-Arroyo, Y.R. & Siebe-Grabach, C.D. (2006). Strategy for the identification of tailings with potential risk in a mining district: A case study -the Guanajuato District-, Mexico. *Mexican Journal of Geological Sciences*, 23(1), 54-74.
- Reimann, C. & Caritat, P. (1998). Chemical elements in the environment. Fact sheets for the geochemist and environmental scientist. (Berlin: Springer).
- Rojas, J.C. & Vandecasteele, C. (2007). Influence of mining activities in the North of Potosi, Bolivia on the water quality of the Chayanta River, and its consequences. *Environmental Monitoring and Assessment*, 132(1/3), 321-330.
- Salomons, W. (1995). Environmental impact of metals derived from mining activities: Processes, predictions, prevention. *Journal of Geochemical Exploration*, 52, 5-23.
- Sengupta, M. (1993). Environmental impact of mining. (Boca Raton: Lewis Publishers).
- US National Primary Drinking Water Standards (2003). Office of Water (4606M): EPA Report 816-F-03-016. <http://www.epa.gov/safewater>. Accessed 12 September 2007.

- Vega, F.A., Covelo, E.F., Andrade, M.L. & Marcel, P. (2004). Relationships between heavy metals content and soil properties in minesoils. *Analytica Chimica Acta*, 524 (1/2), 141-150.
- Zhou, T., Fan, Y., Yuan, F., Cooke, D., Zhang, X. & Li, L. (2008). A preliminary investigation and evaluation of the thallium environmental impacts of the unmined Xiangquan thallium-only deposit in Hexian, China. *Environmental Geology*, 54, 131-145.

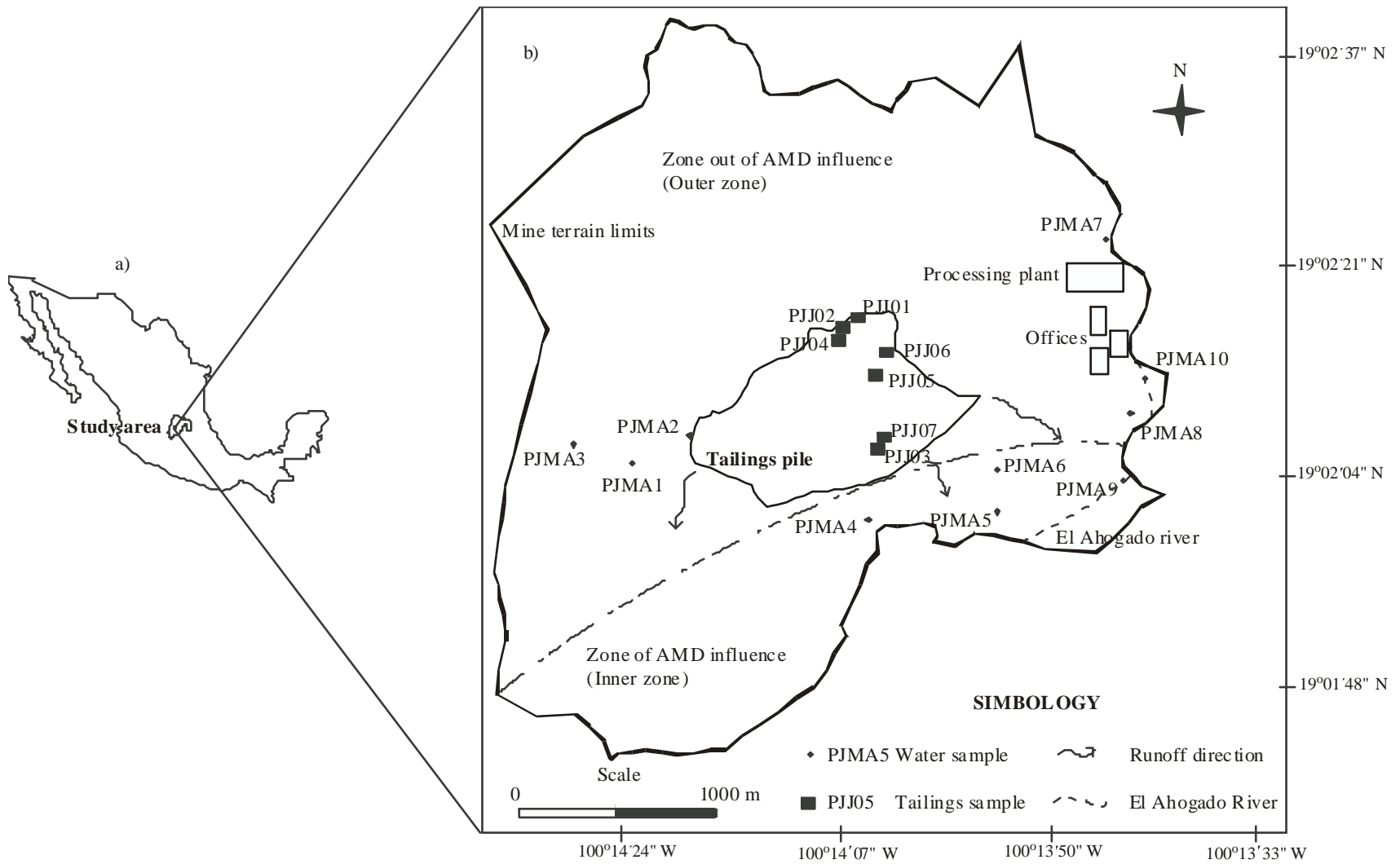
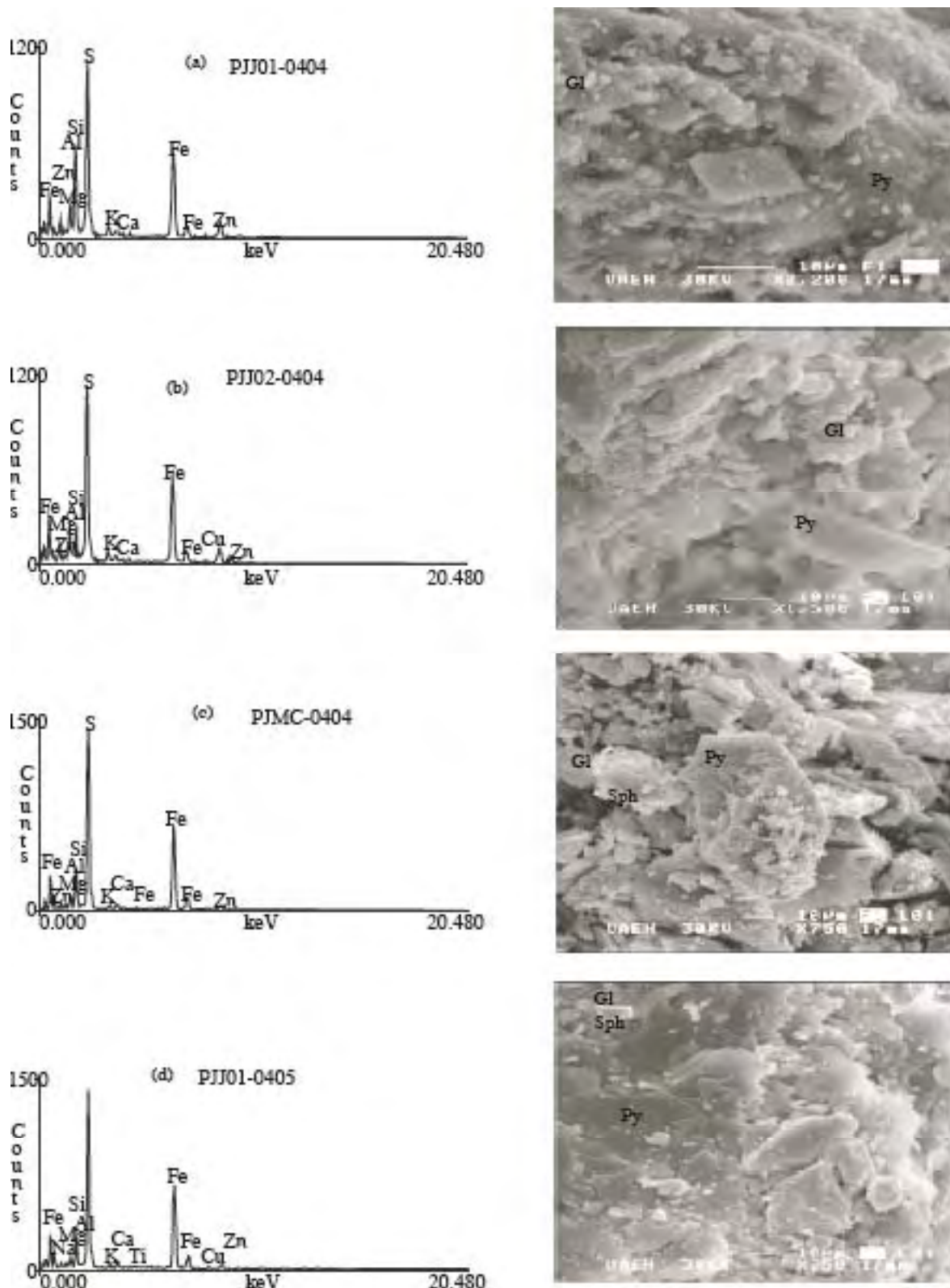
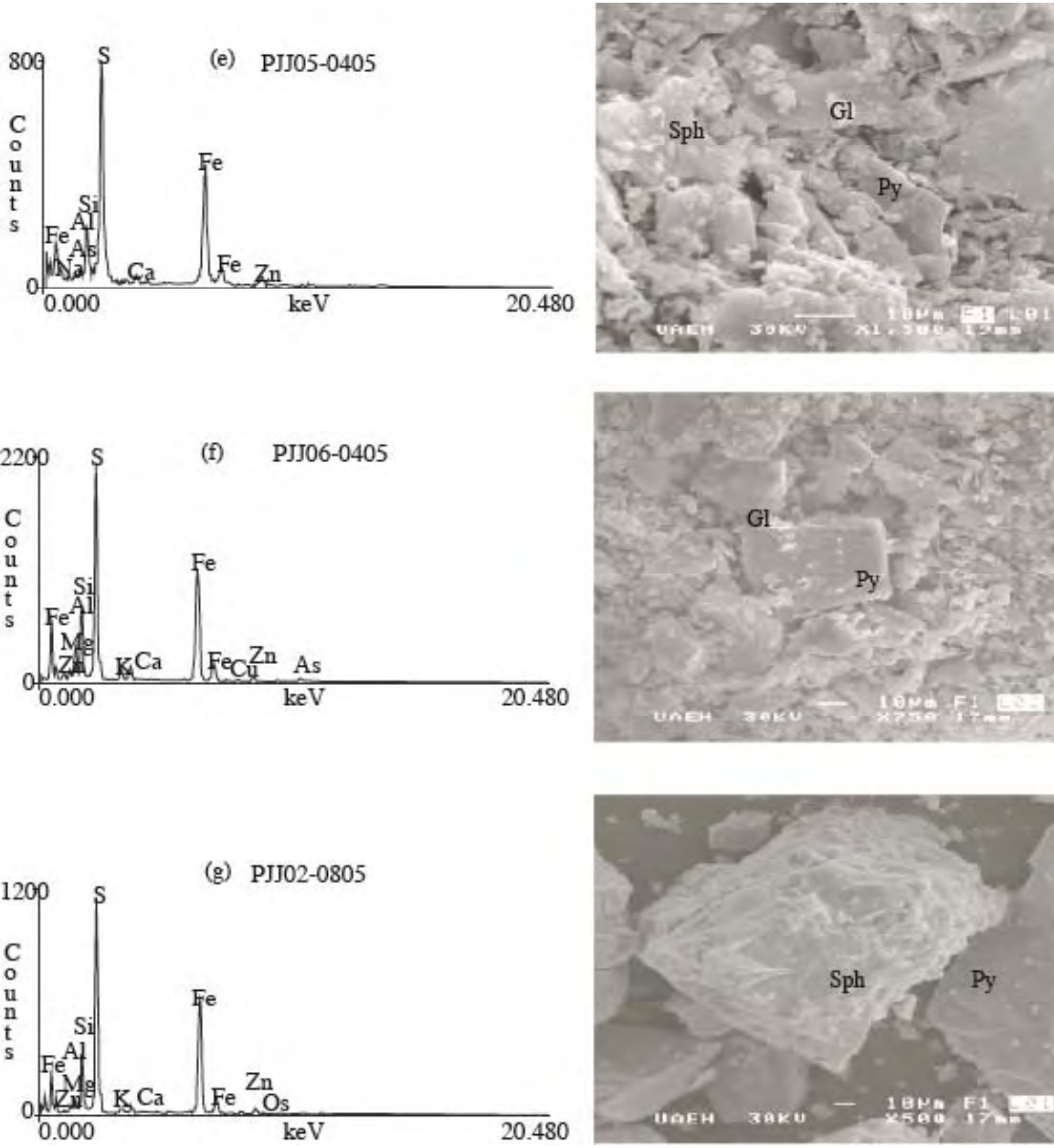


Figure 1. Location map. a) Location of the study area, and b) Location of water and tailings sampling point

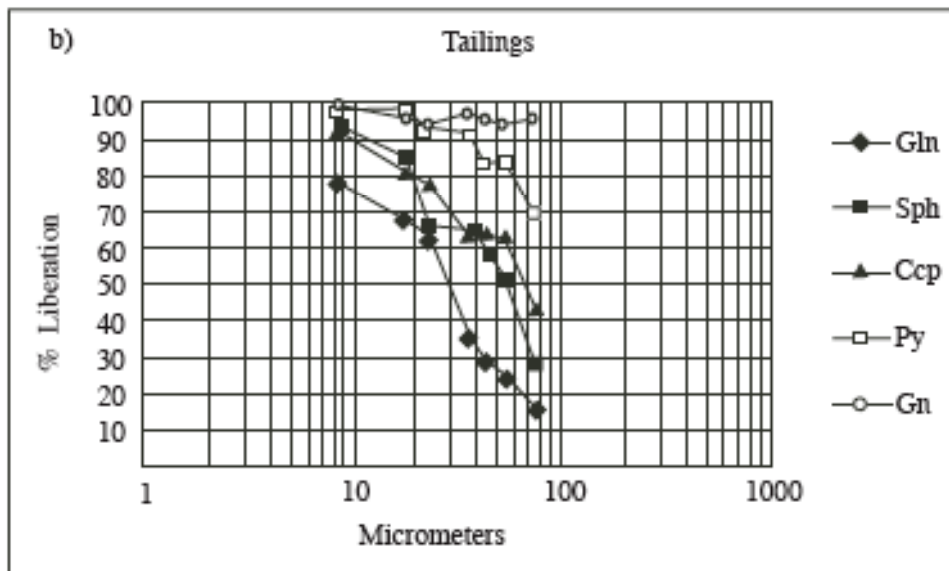
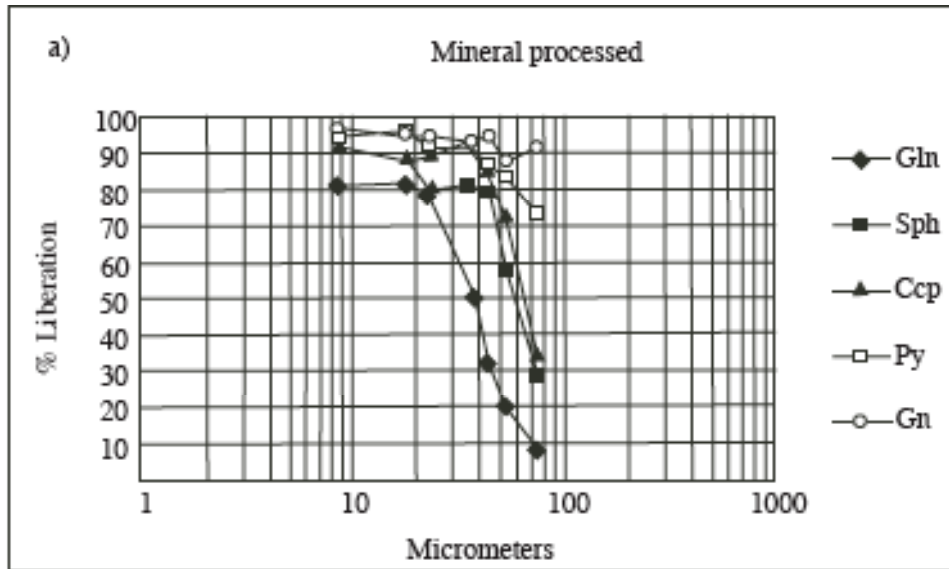


Figures 2a to 2d. EDS microanalysis of tailings samples. Microphotographs represent predominant mineral morphology. Gl: Galena, Py: Pyrite, Sph: Sphalerite. PJMC-0404= PJJ01, PJJ02 and PJJ03. 0404: April 2004, 0405: April 2005

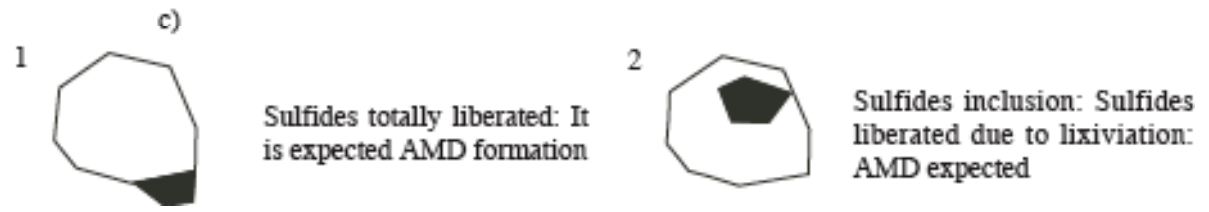


Figures 2e to 2g. EDS microanalysis of tailings samples. Microphotographs represent predominant mineral morphology. Gl: Galena, Py: Pyrite, Sph: Sphalerite. See location in Figure 1b. 0405: April 2005, 0805: August 2005

Cd + Cu + Pb + Zn (mg/L)



Gln: galena, Sph: sphalerite, Ccp: chalcopyrite, Py: pyrite, Gn: no sulfurous gangue



Figures 3a to 3c Mineral liberation. a) Mineral liberation from mineral processed, b) Mineral liberation from tailings, and c) Mechanisms of mineral liberation

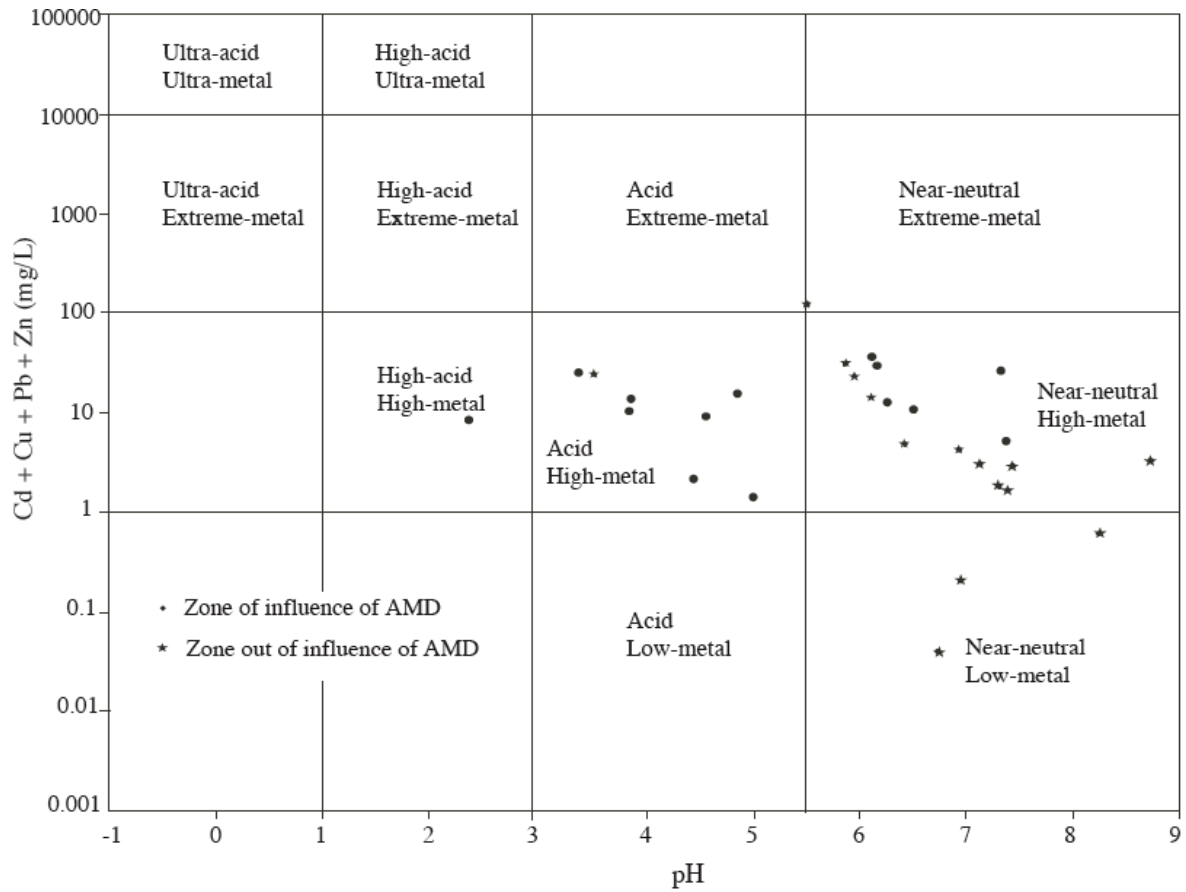


Figure 4. Base metal environments, based on Ficklin's diagram (From Plumlee et al., 1999)

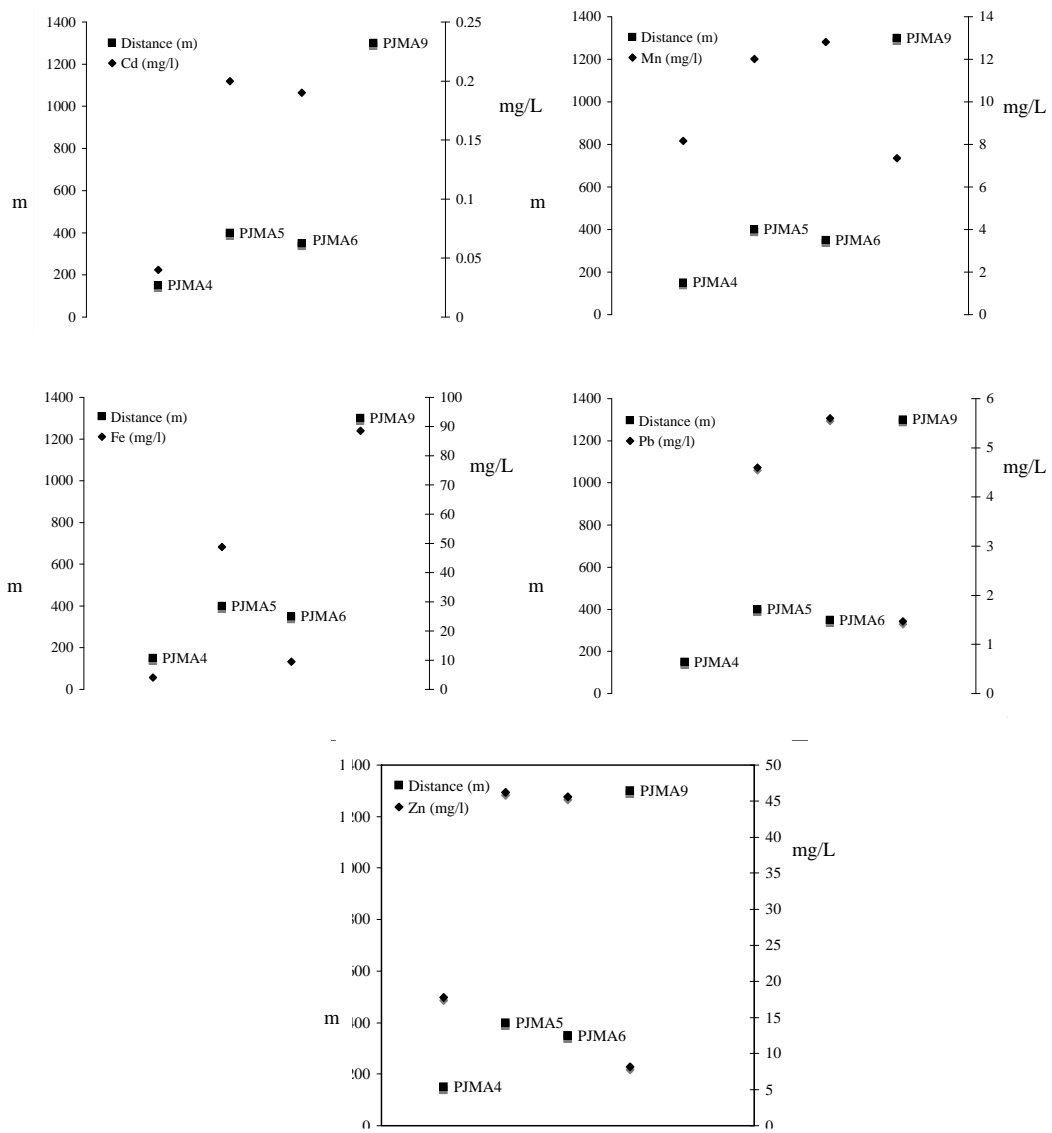


Figure 5a. Relation among sampling points distances to tailings pile and the metals concentration in inner zone

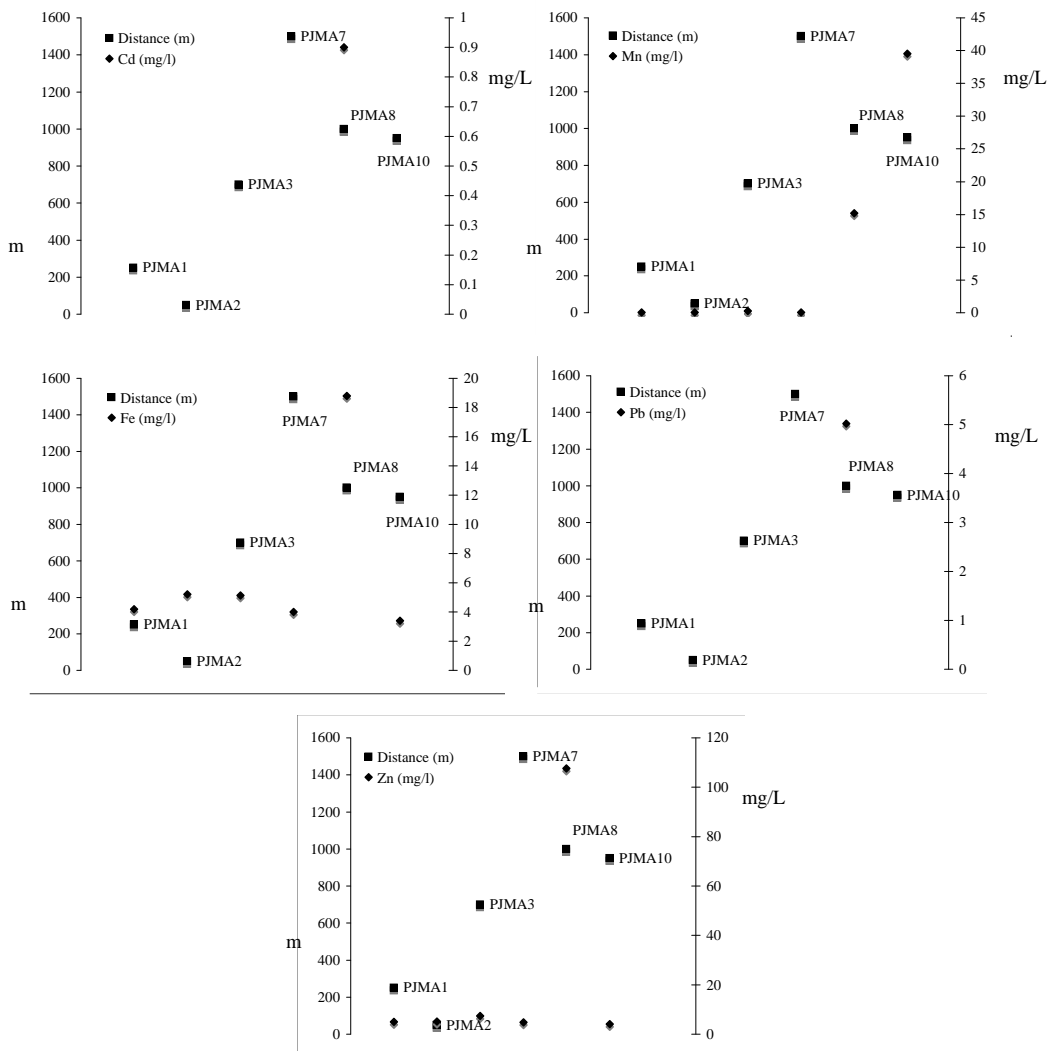


Figure 5b. Relation among sampling points distances to tailings pile and the metals concentration in outer zone

Table 1a. Water chemistry results obtained in samples located in the Inner Zone (units in mg/l). For location of samples, see Figure 1b

Parameter	PML ^a (mg/l)	Mean	Máx	Min	Mean	Max	Min	Mean	Max	Min	Mean	Max	Min	SRLS- 1 ^b
Location		PJMA4			PJMA5			PJMA6			PJMA9			
Distance (m)		150.00			400.00			350.00			1300.00			
pH	6.5-8.5	5.56	6.81	4.08	4.90	6.24	3.57	5.70	7.62	3.98	5.81	7.60	2.50	7.71
EC (uS/cm)	100	4327.50	5800.00	450.00	4457.50	6260.00	450.00	4532.50	6500.00	450.00	5221.67	8660.00	205.00	278.00
Alcalinity (CaCO ₃)		53.00	80.00	10.00	63.75	98.00	35.00	88.25	106.00	67.00	95.00	110.00	85.00	102.00
Al		0.05	0.09	0.02	0.07	0.08	0.05	0.08	0.09	0.08	0.05	0.10	0.03	
As	0.025	0.10	0.10	0.10		0.00	0.00	0.10	0.10	0.10				
B		1.24	2.02	0.60	2.35	3.24	1.80	2.30	3.19	1.80	3.00	3.00	3.00	0.31
C		29.12	29.12	29.12	30.09	30.09	30.09	38.42	38.42	38.42				47.07
Ca		522.73	560.00	501.00	667.80	722.40	560.00	669.47	723.00	576.40	298.70	588.20	9.20	25.30
Cd	0.005	0.04	0.04	0.04	0.11	0.20	0.06	0.15	0.19	0.11				
Cl	250	69.96	109.02	50.10	107.59	186.50	47.60	171.03	235.00	96.11	229.67	245.00	216.00	10.47
Cu	1	0.09	0.09	0.09	0.04	0.05	0.02	0.04	0.04	0.03				
Fe	0.3	2.29	4.10	0.48	17.67	48.80	5.90	7.05	9.57	5.60	30.94	88.56	0.46	0.35
H		10.54	10.54	10.54	13.86	13.86	13.86	10.42	10.42	10.42				10.23
HCO ₃ ⁻		91.25	100.00	75.00	96.25	110.00	80.00	71.00	110.00	34.00				120.00
K		32.46	118.00	1.31	68.09	265.00	1.45	70.76	277.00	1.15	2.34	2.54	2.15	5.80
Li		0.18	0.27	0.13	1.72	1.98	1.58	1.60	1.69	1.49	2.06	2.06	2.06	
Mg		624.87	678.20	596.40	372.73	592.40	251.00	374.53	600.60	252.00	153.20	303.20	3.20	13.56
Mn	0.05	6.65	8.16	4.50	7.05	12.01	3.18	7.37	12.81	3.18	3.71	7.35	0.06	0.17
Na		104.78	386.00	10.00	196.60	724.40	19.50	198.26	732.00	15.65	31.73	39.00	25.70	18.70
Pb	0.01				3.62	4.60	2.98	4.28	5.60	3.44	1.47	1.47	1.47	
Si		37.76	39.27	35.02	652.29	2594.02	3.59	1120.08	3348.82	4.38	18.62	24.73	12.50	24.03
SO ₄ ²⁻	250	3477.56	3830.00	2883.06	3938.85	4660.00	2806.55	2659.87	4880.00	5.00	2133.63	3786.85	20.00	
Sr		3.04	3.43	2.50	2.04	2.23	1.80	2.08	2.20	1.90	1.40	2.70	0.10	0.23
Zn	5	10.71	17.80	4.06	26.40	46.20	7.42	26.60	45.60	7.13	6.58	8.15	5.00	0.48

Blank spaces: Concentrations were no quantified.
Drinking Water Standards, 2003.

^aPML: Permissible Maximum Limits established by NOM-127-SSA1-1994 and US National
^bSRLS1: Certified Reference Material (for fresh water) from National Research Council of Canada (2006).

Table 1b. Water chemistry results obtained in samples located in the Outer Zone (units in mg/l). For location of samples, see Figure 1b

Parameter	PML ^a (mg/l)	Mean	Max	Min	Mean	Max	Min		Mean	Max	Min	Mean	Max	Min		SRLS-1 ^b
Location		PJMA1			PJMA2			PJMA3	PJMA7			PJMA8			PJMA10	
Distance (m)		250.00			50.00			700.00	1500.00			1000.00			950.00	
pH	6.5-8.5	7.91	8.76	7.27	7.43	9.35	5.19	6.73	7.21	7.54	6.90	5.40	6.20	3.54	7.79	7.70
EC (uS/cm)	100	103.13	132.10	79.60	90.97	94.30	85.70	120.70	146.43	152.30	141.00	4337.25	6250.00	749.00	205	352.00
Alcalinity (CaCO ₃)		92.00	110.00	76.00	51.00	83.00	25.00	106.00	99.33	100.00	98.00	100.00	100.00	100.00	98	106.00
Al		0.26	0.40	0.05	0.03	0.05	0.02	0.02	0.04	0.04	0.04	0.04	0.06	0.02		
As	0.025				0.10	0.10	0.10					0.20	0.20	0.20		
B									0.33	0.33	0.33	3.43	4.10	3.10		0.27
C									34.45	34.45	34.45	28.56	34.45	16.78		23.08
Ca		14.90	20.20	9.60	6.80	7.80	5.80	9.40	11.75	13.80	9.70	440.27	723.80	296.00		56.60
Cd	0.005											0.63	0.90	0.36		
Cl	250	64.67	77.00	52.00	63.07	78.00	53.20	48.30	136.82	242.00	4.45	194.07	236.00	98.26	245	7.03
Cu	1	0.03	0.03	0.03								0.12	0.16	0.07		
Fe	0.3	1.98	4.20	0.54	2.53	5.20	0.46	5.13	2.02	4.00	0.03	9.86	18.80	5.10	3.4	0.05
H									14.44	14.44	14.44	16.34	16.34	16.34		14.56
HCO ₃ ⁻									120.00	120.00	120.00				900	130.00
K		1.99	2.43	1.23	1.76	2.51	1.15	1.62	2.53	3.30	2.11	70.37	274.00	1.85	2.92	4.50
Li								0.02				1.78	2.15	1.58		
Mg		3.90	4.80	3.00	4.20	4.40	4.00	5.80	10.68	10.80	10.56	554.07	607.20	484.60		8.79
Mn	0.05	0.04	0.05	0.03	0.05	0.05	0.04	0.26	0.03	0.03	0.03	13.16	15.20	11.50	39.5	
Na		3.10	4.30	2.50	6.29	10.00	4.33	10.50	24.93	33.60	11.00	215.63	762.40	27.50		14.40
Pb	0.01											1.92	5.02	0.13		
Si		3.50	5.02	1.97	6.79	7.60	5.97	9.99	27.71	28.67	26.75	13.70	17.56	6.24	20	14.85
SO ₄ ²⁻	250	10.93	11.39	10.47	11.88	11.88	11.88	21.12	20.74	20.74	20.74	3506.99	4650.00	2216.39		
Sr		0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.12	0.13	0.10	1.92	2.57	1.50		0.36
Zn	5	2.70	4.99	0.62	2.92	5.08	1.27	7.46	1.73	4.81	0.07	67.60	107.67	37.50	4.15	0.06

Blank spaces: Concentrations were not quantified.

^aPML: Permissible Maximum Limits established by NOM-127-SSA1-1994 and US National Drinking

Water Standards, 2003.

^bSRLS1: Certified Reference Material (for fresh water) from National Research Council of Canada (2006).

Table 1c. Description of water samples. See Figure 1b for location

Water sample	Description (distance from tailings pile in m)
PJMA1	Small pond located (250 m) to the west of tailings pile
PJMA2	Small pond located (50 m) to the west of tailings pile
PJMA3	Small pond located (700 m) to the west of tailings pile
PJMA4	Rain water deviated (150 m) before reaching the tailings pile
PJMA5	Water recovered (400 m) from processing activities
PJMA6	Tailings water deviated through pipes (350 m) (used for reprocessing activities)
PJMA7	Spring water (1500 m) (conducted through pipes; considered superficial water sample)
PJMA8	Groundwater from mine activities deposited as superficial water in pools (1000 m)
PJMA9	El Ahogado river (1300 m) downstream from tailings pile
PJMA10	El Ahogado river (950 m) upstream from tailings pile

Table 2 Chemical speciation of most representative water samples. Wateq4f was the database used, and is included in the hydrogeochemical modeling program PHREEQC (Parkhurst and Appelo, 1999)

Mineral phase	Inner zone	Outer zone				
	PJMA4 ⁴	PJMA1 ⁴	PJMA2 ²	PJMA2 ⁴	PJMA2 ⁵	PJMA7 ⁴
Ionic strength	8.046 ⁻²	1.411 ⁻³	6.303 ⁻⁴	7.753 ⁻⁴	2.906 ⁻⁴	1.585 ⁻³
Anhydrite, CaSO ₄	-0.21					
Celestite, SrSO ₄	-0.46					
Calcedony	0.36	-0.52	-0.41	-0.5		0.18
Crisotile,	-5.03	-5.51	-4.28	-19.97		-5.86
Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄						
Fe(OH) ₃ (a)		2.94	2.8	-3.39	3.35	
FeS _(ppt)					-83.48	
Goethite, FeO(OH)		8.83	8.7	2.51	9.24	
Gypsum, CaSO ₄ ·2(H ₂ O)	0.02					
H ₂ S _(g)	-59.8				-87.37	
Hausmannite,	-12.7	-9.84	-8.18	-28.82		-14.16
Mn ⁺⁺ Mn ⁺⁺⁺ 2O ₄						
Hematite, Fe ₂ O ₃		19.63	19.81	7.32	20.28	
Mackinawite,					-82.74	
(Fe,Ni)S _{0.9}						
Manganite, MnO(OH)	-5.42	-4.32	-4.25	-11.86		-6.11
Melanterite,					-12.42	
Fe(SO ₄)·7(H ₂ O)						
Pyrite, FeS ₂					-137.51	
Pyrochroite, Mn(OH) ₂	-6.06	-5.89	-5.87	-10.91		-7.16
Pyrolusite, MnO ₂	-11.1	-8.75	-7.66	-18.08		-10.72
Quartz, SiO ₂ (a)	0.77	-0.12	-0.03	-0.11		0.52
Sepiolite,	-2.87	-4.73	-3.95	-14.5		-3.87
Mg ₄ Si ₆ O ₁₅ (OH) ₂ ·6(H ₂ O)						
SiO ₂ (a)	-0.49	-1.36	-1.23	-1.32		-0.65
Sphalerite, (Zn,Fe)S	-47.05				-70.96	
Willemite, Zn ₂ SiO ₄	-0.62		0.71			-1.37
Zn(OH) ₂	-2.43		-1.75		1.24	-2.91

²: April 2005, ⁴: September 2005, ⁵: January 2006 (These are the sampling dates)
Blank spaces indicate mineral could not be quantified

Table 3. Tailings mineralogy obtained through EDS semi-quantitative microanalysis, using the Scanning Microscope WDS/EDS System

Element	PJJ01 ¹	PJJ02 ¹	PJMC ¹	PJJ01 ² (%)	PJJ05 ²	PJJ06 ²	PJJ02 ³	Average
S	13.35	21.68	22.49	13.40	14.41	20.80	35.19	20.18
Si	12.97	5.08	4.52	8.90	10.14	5.72	11.80	8.44
Al	7.67	2.47	2.31	7.47	6.88	1.66	6.02	4.92
Zn	3.06	2.04	1.99	1.93	2.71	2.55	2.06	2.33
Cu	0.55	1.07	0.57	0.72	0.57	0.91	0.67	0.72
Pb	0.99		1.31	1.33	0.00	0.00		0.51
As	0.00	0.65		0.81	0.52	0.72	1.71	0.73
Au	0.00	0.61	0.00	0.00		0.00		0.08
Ag	0.00	0.00			0.00	0.00		0
Fe	10.74	22.06	20.14	12.95	13.87	22.23	34.47	19.49
Mn	0.16		0.09				0.18	0.14
Ca	0.61	0.76	0.55	1.31	0.78	0.64	2.48	1.01
K	1.16	0.56	0.39	0.55	0.29	0.37	1.56	0.69
Na	4.52	0.42	2.20	5.46	5.92	1.72	1.71	3.13
Mg	1.49	0.93	0.95	4.26	3.94	1.00	1.17	1.96
O	42.74	40.83	42.29	40.84	39.64	41.69		35.43

¹:April 2004, ²:April 2005, ³:August 2005 (These are the sampling dates)

Blank spaces indicate that concentrations were lower than the detection limit of the equipment

Environmental Assessment of an Active Tailings Pile in the State of Mexico (Central Mexico)

^{1,2}L. Lizárraga Mendiola, ²M.C. Durán Domínguez and ²M.R. González Sandoval
¹Earth Sciences Postgraduate Program, Institute of Geophysics,
²Program for Environmental Chemical Engineering and Chemistry,
Faculty of Chemistry, National Autonomous University of Mexico,
Coyoacán, C.P. 04510, México, D.F. Mexico

Abstract: As part of the assessment of an active tailings pile, water and sediment samples were collected in different locations (10 in water, 8 in tailings and 5 in sediments across the El Ahogado River) in dry and wet season of the years 2005, 2006 and 2007 to determine acid mine drainage pollution (AMD). Chemical composition of water differentiate between two zones: 1) Zone of influence of AMD (inner zone), where water is highly acidic (pH 2.5), metals (in mg L⁻¹) such as As (0.095-0.1), Cd (0.04-0.2), Fe (0.35-88.56), Mn (0.06-12.81), Pb (1.47-5.6), Zn (0.48-46.2), as well as sulfates (up to 4880 mg L⁻¹) are above the maximum permissible limits (MPL) for human consumption and 2) zone out of influence of AMD (outer zone), where waters are from less acidic to alkaline (pH 3.54-8.76) and metals such as As (0.1-0.2), Cd (0.36-0.9), Fe (0.03-18.8), Mn (0.03-39.5), Pb (0.13-5.02), Zn (0.06-307), as well as sulfates (up to 4650 mg L⁻¹) still exceed the MPL also. In the outer zone, chemical pollution can be related to natural weathering of rocks in the study area. On the other hand, two methods were applied to calculate sediment pollution: 1) Enrichment Factor (EF), which indicates that Fe and Ba were the metals in pollutant levels, while As, Zn, Cu and Pb were in lower concentrations in unpolluted sediments (P1, P2, P3 and P4) located upstream the tailings pile. 2) The geoaccumulation index (I_{geo}), indicates that there is null pollution with respect to Ba, while metals such as As, Cu, Pb and Zn showed null to moderate capacity to pollute superficial water. Only Fe showed to be consistent with the first method (EF) and has moderately capacity to pollute. This method is more reliable than the former, due to the fact that it considers local background levels.

Key words: Sediment pollution, enrichment factor, geoaccumulation index, El Ahogado River

INTRODUCTION

Sulfide mine waste disposal constitutes an important environmental threat, either in extensively mineralized areas or in localized spot sites (Ferreira da Silva *et al.*, 2006). The mining wastes contain high metal concentrations and represent a source of metal pollution for a long time after extraction (Alvarez *et al.*, 2006; Ferreira da Silva *et al.*, 2006). The oxidation of sulfides such as pyrite, is an acid producing reaction, which affects the weathering of other minerals, leading to the formation of Acid Mine Drainage (AMD), often with high concentration of metals (Hudson Edwards *et al.*, 1999; Alakangas and Öhlander, 2006). Iron sulfates are common weathering products of Fe sulfide oxidation in mining environments and some have the potential to form acid drainage (Cravotta, 1994; Jennings *et al.*, 2000). As the metals are transported away from their source, their concentrations in surface and ground waters may be controlled by precipitation-dissolution and co-precipitation

Corresponding Author: Lizárraga Mendiola Liliana, Apartado Postal 1-26, Administración 1. Pachuca Hidalgo, Mexico Tel: (52) 55-5622-5300-04 Fax: (52) 55-5622-5303

reactions, adsorption-desorption reactions and solid-solution substitutions (Blowes and Jambor, 1990; Anderson *et al.*, 1991; Levy *et al.*, 1997). The accumulation of metals in sediments is controlled by a number of environmental factors that include pH, redox potential (Eh), anthropogenic input, type and concentration of organic and inorganic ligands, hydraulic processes within the stream and available surface area for adsorption caused by the variation in grain size distribution (Atxmann and Luoma, 1991; Davies *et al.*, 1991; Sondi *et al.*, 1994; Wakida *et al.*, 2007).

This study aims to assess the metal concentrations in soils and surface waters around the active tailings pile located in the town of San Juan Zacazonapan (central Mexico) and the proximal El Ahogado River. The objectives of this study are: (1) To investigate the hydrogeochemical characteristics of the AMD originated at the tailings pile and (2) to evaluate the polluting extent of AMD.

MATERIALS AND METHODS

Location

The study area is located south west of the State of Mexico in the town of San Juan Zacazonapan (Fig. 1a). It is at an altitude of 1200 m.a.s.l. and the predominant climate is from temperate to warm with dry winter and rainy summer. During the months of July, August and September the region receives the maximum precipitations. The annual average precipitation is of 1500 mm. The temperature in summer exceeds 30°C and the temperature in winter oscillates between 10 to 16°C.

Study Area

The mining company in the study area is in operation since 1994. It exploits zinc, lead and copper from a volcano sedimentary massive sulfide deposit. The extracted mineral is put under a process of crushing and milling until the size of 200 µm. The concentrated minerals, that contain zinc sulfides, lead and copper, are recovered in the surface and the remnant, around 95% of the mineral (rich in pyrite, FeS₂), called tailings, is pumped as a slurry to the tailings pile. Studies have been made on the generation of acid leachates of these tailings which confirmed the potential of acid drainage generation due to its high pyrite content and the absence of neutralizing material (González Sandoval *et al.*, 2007). Currently, the tailings pile surface is of 132,800 m² and contains around five million tons of tailings deposited. On the other hand, to the east of the tailings pile, at 1300 m, El Ahogado River is located, which transports water through all the year. Water downstream to the east and to the south east of this river must be affected by the AMD.

Water Samples

Sampling of water, tailings and sediments (across the El Ahogado River upstream and downstream) were made during different times of the year, through several years (November 2004, April, August and September of the 2005, January of the 2006 and March of the 2007). Figure 1b and c show the location of sampling sites. Accuracy of the chemical analysis was verified by calculating the ionic balance error (Hem, 1970) and the values obtained were lower than 10% and with the certified reference material (for natural water) from the National Research Council of Canada (SRLS-1).

Samples ca. 1L, were collected in previously acid washed bottles, leaving a space of around 1% of their capacity to allow the thermal expansion (PROY-NMX-AA-003-SCFI, 2006). The collected water samples were measured for physical parameters such as: pH, temperature, electrical conductivity, total dissolved solids, dissolved oxygen and salinity, using the field equipment Corning Checkmate II Model. The samples were acidified with nitric acid until pH was equal or less than 2. The metals such as Al, Ag, As, B, Cd, Cr, Cu, Fe, Li, Mg, Mn, Pb, Si, Sr and Zn, were analyzed in ICP-OES (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometer, Perkin Elmer 2002 model Optima 4300 DV) in superficial waters as well as in sediments.

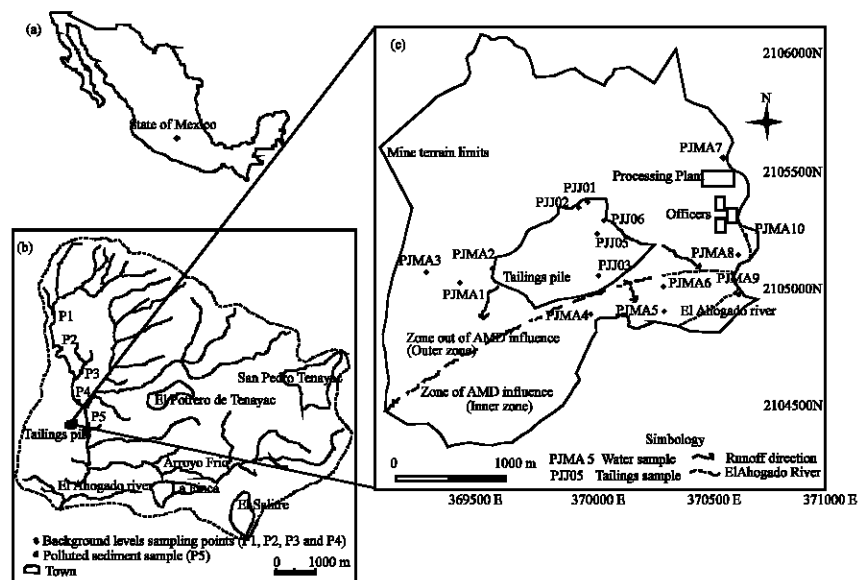


Fig. 1: (a) Location of the study area in the State of Mexico (central Mexico), (b) hydrological basin and sediment sampling location through El Ahogado River (P1, P2, P3, P4 and P5) and (c) water (PJMA) and tailings (PJJ) sampling locations in and around the tailings pile

Total metals concentrations were determined in the Faculty of Chemistry, Department of Chemistry-Metallurgy, UNAM. The samples were digested by triplicate modifying methodologies of the EPA 3051 (1991) by total digestion in microwave, following the fabricant instructions. Sulfates were quantified by triplicate in each sample and analyzed by turbidimetry according to the methodology proposed by the norm NOM-141-SEMARNAT-2003 (2004) and the method EPA 9038 (1986). The results obtained were compared with several environmental norms to determine its quality for human use (Table 1a, b).

Tailings Samples and Mineralogical Composition

Mixed tailings samples were done following the methodology accepted by the Mexican norm NOM-141-SEMARNAT-2003 (2004) as sampling preparation previous to mineralogical analysis. Mixed tailings samples are taken in different locations across the tailings pile at 0 to 50 cm in depth and size less than 200 micrometers (Fig. 1c). The mineralogical composition of tailings was determined through a semi-quantitative analysis by X Ray diffraction (XRD) in the laboratory of the mine company (X Ray Spectrophotometer, Rigaku, RIX 3100). The minerals identified helps to evaluate which minerals could be solubilized and mixed with superficial and groundwater, as well as which of them could be oxidized and generate acid drainage (Table 2, Fig. 1c).

Methods for Estimating Pollutant Impact

Surface soils have been sampled at a depth of 0-50 cm and size less than 200 micrometers following established methodologies of Canadian Soil Quality Guidelines, (1996) (P1 to P5). Local sediment background concentrations have been determined in samples collected in areas not affected by the mine wastes and mine drainage (P1 to P4, Fig. 1b), while polluted sediment (P5) located near the tailings pile was analyzed also. Soil samples were dried in an oven for 48 h at a temperature below 40°C to minimize volatility of elements (Alloway, 1995). It is commonly accepted that the

Table 1a: Water chemistry results obtained from samples taken in superficial waters around the tailings pile (inner zone)

Parameters	Zone of influence of AMD																
	PML	PJMA4 ²	PJMA4 ⁴	PJMA4 ⁵	PJMA4 ⁶	PJMA5 ²	PJMA5 ⁴	PJMA5 ⁵	PJMA5 ⁶	PJMA6 ²	PJMA6 ⁴	PJMA6 ⁵	PJMA6 ⁶	PJMA9 ²	PJMA9 ⁴	PJMA9 ⁵	SRLS-1
a		150.00				400.00				350.00				1300.00			
pH	6.5-8.5	4.55	6.78	4.08	6.81	4.76	5.03	6.24	3.57	3.98	5.01	6.19	7.62	2.50	7.32	7.60	7.71
EC ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	100	5800.00	5640.00	5420.00	450.00	5930.00	5190.00	6260.00	450.00	6000.00	5180.00	6500.00	450.00	6800.00	8660.00	205.00	278.00
Alcalinity (CaCO ₃)		55.00	67.00	10.00	80.00	75.00	98.00	35.00	47.00	67.00	80.00	100.00	106.00	110.00	85.00	90.00	102.00
Al		0.016	0.036	0.085		0.067	0.083	0.053			0.077	0.09		0.097	0.026	0.036	
As	0.025			0.10						0.095							
B		0.60	1.10		2.02	2.00	1.80		3.24	1.90	1.80		3.19	3.00			0.31
C					29.12				30.09				38.423				47.07
Ca		507.20	501.00		560.00	560.00	722.40		721.00	576.40	709.00		723.00	588.20	9.20		25.30
Cd	0.005				0.04	0.06	0.08		0.20		0.11		0.19				
Cl	250	56.70	50.10	64.00	109.02	47.60	98.00	186.50	98.26	153.00	200.00	235.00	96.11	228.00	216.00	245.00	10.47
Cu	1.0				0.09	0.05	0.02		0.04		0.03		0.04				
Fe	0.3			4.10	0.48	48.80	5.90	6.40	9.56	7.03	6.00	5.60	9.57	88.56	0.46	3.80	0.35
H					10.543				13.856				10.42				10.23
HCO ₃ ⁻		90.00	75.00	100.00	100.00	110.00	105.00	90.00	80.00	65.00	34.00	110.00	75.00				120.00
K		1.31	5.21	5.33	118.00	2.65	1.45	3.26	265.00	2.54	2.33	1.15	277.00	2.33	2.54	2.15	5.80
Li		0.13	0.15		0.27	1.98	1.59		1.58	1.69	1.49		1.63	2.06			
Mg		600.00	596.40		678.20	251.00	274.80		592.40	252.00	271.00		600.60	303.20	3.20		13.56
Mn	0.05	4.50	8.16		7.29	3.18	5.96		12.01	3.18	6.12		12.81	7.35	0.06		0.17
Na		11.00	10.00	12.10	386.00	20.00	22.50	19.50	724.40	19.70	15.65	25.70	732.00	30.50	25.70	39.00	18.70
Pb	0.01					2.98	3.29	3.60	4.60	3.57	3.44	5.60	4.50	1.47			
Si		39.00	35.02		39.27	3.59	4.30	2594.02	7.25	3348.82	4.38		7.05	24.73	12.50		24.03
SO ₄ ²⁻	250	2883.06	3830.00	3467.16	3730.00	2806.55	4350.00		4660.00	5.00	4250.00	1504.47	4880.00	3786.85	20.00	2594.03	
Sr		2.50	3.20		3.43	1.80	2.10		2.23	2.20	1.90		2.15	2.70	0.10		0.23
Zn	5.0	4.06	10.68	17.80	10.31	7.42	17.92	46.20	34.04	7.13	18.21	45.60	35.45	8.15		5.00	0.48

a: Distance (in m) from the tailings dam, Blank spaces indicate that concentrations could not be quantified, PML: Permissible maximum limits established by environmental norms, (Mexican official norm NOM-127-SSA1-1994; US National Primary Drinking Water Standards, 2003), Concentrations are in mg L⁻¹, ¹: April 2004, ²: April 2005, ³: August 2005, ⁴: September 2005 ⁵: January 2006, ⁶: March 2007, Values in bold indicate exceeding the PML for human consume, SRLS-1: Certified Reference Material (natural water) from the National Research Council of Canada

Table 1b: Water chemistry results obtained from samples taken in superficial waters around the tailings pile (Outer zone)

Zone out of influence of AMD																	
Parameters	PML	PJMA1 ²	PJMA1 ⁴	PJMA1 ⁵	PJMA2 ²	PJMA2 ⁴	PJMA2 ⁵	PJMA3 ²	PJMA7 ⁴	PJMA7 ⁵	PJMA7 ⁶	PJMA8 ²	PJMA8 ⁴	PJMA8 ⁵	PJMA8 ⁶	PJMA10 ⁵	SRLS-1
a		250.00			50.00			700.00	1500.00			1000.00				950.00	
pH	6.5-8.5	8.76	7.71	7.27	7.76	5.19	9.35	6.73	7.19	7.54	6.90	5.78	6.20	6.08	3.54	7.79	7.70
EC ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	100	97.70	79.60	132.10	85.70	92.90	94.30	120.70	146.00	141.00	152.30	6250.00	5320.00	5030.00	749.00	205.00	352.00
Alcalinity (CaCO_3)		110.00	90.00	76.00	83.00	25.00	45.00	106.00	98.00	100.00	100.00				100.00	98.00	106.00
Al		0.40	0.33	0.045	0.025	0.018	0.05	0.015	0.04	0.044		0.064	0.024	0.023			
As	0.025						0.10							0.20			
B											0.33	4.10	3.10		3.10		0.27
C											34.447				16.78		23.078
Ca		9.60	20.20		5.80	7.80		9.40	13.80		9.70	296.00	301.00		723.80		56.60
Cd	0.005											0.75	0.51	0.90	0.36		
Cl	250	65.00	77.00	52.00	58.00	78.00	53.20	48.30	242.00	164.00	4.45	236.00	225.00	217.00	98.26	245.00	7.03
Cu	1.0		0.03										0.16		0.07		
Fe	0.3	0.54	1.20	4.20	1.93	0.46	5.20	5.13		4.00	0.03	5.10	7.25	18.80	8.30	3.40	0.05
H											14.435				16.34		14.559
HCO ₃ ⁻											120.00					900.00	130.00
K		2.30	2.43	1.23	1.15	1.62	2.51	1.62	2.18	2.11	3.30	1.85	2.75	2.88	274.00	2.92	4.50
Li								0.02				2.15	1.62		1.58		
Mg		3.00	4.80		4.00	4.40		5.80	10.80		10.56	570.40	484.60		607.20		8.79
Mn	0.05	0.03	0.05		0.04	0.05		0.26	0.03			15.20	11.50		12.78	39.50	
Na		2.50	4.30	2.51	4.33	4.55	10.00	10.50	30.20	33.60	11.00	37.90	27.50	34.70	762.40		14.40
Pb	0.01												0.13	0.60	5.02		
Si		1.97	5.02		7.60	5.97		9.99	26.75		28.67	17.56	17.30		6.24	20.00	14.85
SO ₄ ²⁻	250	10.47		11.39			11.88	21.12		20.74		3691.55	3470.00	2216.39	4650.00		
Sr		0.10	0.10		0.10	0.10		0.10	0.10		0.13	1.70	1.50		2.57		0.36
Zn	5.0	0.62	2.50	4.99	2.42	1.27	5.08	7.46	0.31	4.81	0.07	107.67	68.39	56.82	37.50	4.15	0.06

a: Distance (in m) from the tailings dam, Blank spaces indicate that concentrations could not be quantified, PML: Permissible maximum limits established by environmental norms (Mexican official norm NOM-127-SSA1-1994; US National Primary Drinking Water Standards, 2003), Concentrations are in mg L⁻¹, ¹: April 2004, ²: April 2005, ³: August 2005, ⁴: September 2005 ⁵: January 2006, ⁶: March 2007, Values in bold indicate exceeding the PML for human consume, SRLS-1: Certified Reference Material (natural water) from the National Research Council of Canada

Table 2: Mineralogical composition in tailings samples taken from different zones in the tailings pile

Sample mineral	PJJ01 ¹	PJJ01 ²	PJJ02 ¹	PJJ02 ²	PJJ03 ²	PJJ05 ²	PJJ06 ²	PJJMC ³
	----- (%) -----							
FeS ₂ (Pyrite)	73	74	67	91	67	75	70	71
ZnS (Sphalerite)	5	5	5	3	5	5	5	5
CuFeS ₂ (Chalcopyrite)				1			1	
SiO ₂ (Quartz)	5	5	8	5	5	5	5	5
SiO ₂ (Cristobalite)			2		2			2
(K,Na)(Al,Mg,Fe)(Si _{5,1} Al _{0,09})O ₁₀ (OH) ₂ (Muscovite)	5	5	5		5	5	5	5
(Mg,Fe) ₆ (Si,Al) ₄ ° ₁₀ (OH) ₈ (Clinocllore)	5	5	5		5	5	8	5
NaAlSi ₃ O ₈ (Albite)	3	3	3		3	3	3	3
CaSO ₄ · 2H ₂ O (Gypsum)	3	3			8	2		
CaSO ₄ · ½H ₂ O (Bassanite)	1		5				3	4

¹April 2004, ²: April 2005, ³: August 2005, PJJMC: Composite sample (PJJ01², PJJ02², PJJ03²)

Table 3: Metal concentrations in unpolluted (background level) and polluted sediment samples. These background values were taken from the El Ahogado River, which can be considered reference concentrations, or unpolluted values

Metals	Sediment (mg kg ⁻¹)					Background average ^a	EF study area
	Background (Unpolluted)				Polluted		
	P1	P2	P3	P4	P5		
As	31.00	10.00	21.00	33.00	33.00	23.75	0.42
Ba	na	na	na	49.40	70.10	12.35	1.72
Cr	78.00	187.00	149.00	113.00	na	131.75	na
Cu	46.00	19.00	182.00	64.00	16.00	77.75	0.06
Fe	2.31	1.14	3.66	1.22	40.01	2.08	5.84
Pb	20.00	na	63.00	73.00	36.00	39.00	0.28
Zn	51.00	79.00	159.00	83.00	214.00	93.00	0.69

(Fig. 1b for location). na: not available, EF: Enrichment Factor a: Wedepohl (1995)

concentration of soil contaminants increases with decreasing particle size due to the large surface area of all the particles combined (Wilber and Hunter, 1979). Hence, the usual emphasis is on the finer fraction such as silts and clays, which have negative surface charges (Striegl, 1987). Chemical characterization of soil samples was performed by multi-elemental analysis of the soluble fraction resulting from a strong acid attack of the sample. Soil samples were separated in the fine fraction (size less than 200 µm). Samples of 0.5 g were digested with 3 mL of 3:1:2 HCl-HNO₃-H₂O at 95°C for 1 h and then diluted to 10 mL with distilled water. In all soil samples concentrations of metals such as As, Ba, Cr, Cu, Fe, Pb and Zn were determined by ICP-OES (Table 3).

The more recent approach to establish reference values is to compare concentrations of the target metals in contaminated and uncontaminated sediments that are mineralogically and texturally similar or identical (Salomons and Förstner, 1984; Hornung *et al.*, 1989). This method is much more reasonable than comparisons with average crustal values due to the textural, mineralogical and bulk chemical similarity between the compared sediment samples.

Enrichment Factor (EF)

A common approach to estimate the anthropogenic impact on sediments is to calculate an Enrichment Factor (EF) for metal concentrations above uncontaminated background levels (Salomons and Förstner, 1984; Dickinson *et al.*, 1996; Hornung *et al.*, 1989). The EF method normalizes the measured heavy metal content with respect to a sample reference metal such as Fe, Al or Zn (Ravichandran *et al.*, 1995). In this approach the Fe, Al, or Zn is considered to act as a proxy for the clay content. The EF is calculated according to the following equation: $EF = (M_x)(Fe_b) / (M_b)(Fe_x)$, where M_x and Fe_x are the concentrations of the heavy metal and Fe in the sediment sample (or other reference metal), while M_b and Fe_b are their concentrations in a suitable background or baseline reference material (Salomons and Förstner, 1984).

Geoaccumulation Index (I_{geo})

A common approach to estimate the enrichment of metal concentrations above background or baseline concentrations is to calculate the geoaccumulation index (I_{geo}) as proposed by Müller (1969). The method assesses the degree of metal pollution in terms of seven enrichment classes, based on the increasing numerical value of the index. This index is calculated as follows: $I_{geo} = \log_2 C_n / 1.5 B_n$, where C_n is the concentration of the element in the enriched samples and the B_n is the background or pristine value of the element. The factor 1.5 is introduced to minimize the effect of possible variations in the background values, which may be attributed to lithologic variations in the sediments (Stoffers *et al.*, 1986).

RESULTS AND DISCUSSION

Water

Based on the chemical composition of water samples analyzed (Fig. 1c), it is possible to differentiate between two zones: 1) Zone of influence of acid mine drainage contamination (inner zone) at the South and Southeastern part of the tailings pile, where the sampling points PJMA4, PJMA5, PJMA6 and PJMA9 (El Ahogado River downstream) are located and 2) zone out of influence of acid mine drainage contamination (outer zone) at the west and eastern part of the tailings pile, where the sampling points PJMA1, PJMA2, PJMA3, PJMA7, PJMA8 and PJMA10 (El Ahogado River upstream) were collected. It was observed that between these two zones there are some elements that exceeded the Permissible Maximum Limits (PML) established by the environmental norms (NOM-127-SSA1, 1994; US National Primary Drinking Water Standards, 2003) for human consumption.

The chemical characterization of sampling points indicate that in the inner zone, waters are highly acidic, with pH values ranging from 2.5 to 4.08, Electrical Conductivities (EC) up to $8660 \mu\text{s cm}^{-1}$ and also have several elements in high concentrations (exceeding the PML), such as As (0.095 to 0.1 mg L^{-1}), Cd (0.04 to 0.2 mg L^{-1}), Fe (0.35 to 88.56 mg L^{-1}), Mn (0.06 to 12.81 mg L^{-1}), Pb (1.47 to 5.6 mg L^{-1}), SO_4^{2-} (5 to 4880 mg L^{-1}) and Zn (0.48 to 46.2 mg L^{-1}), during the dry season (Table 1a). The results indicate that low pH values together with high concentrations of sulfate and iron and other metals are indicators of AMD. These metals can be transported through superficial water, polluting the environment. This can occur because of the secondary permeability of rocks (rock fracturing) could allow the migration of the acid leachates formed in the tailings pile, in combination of gravity, reaching the superficial waters near to this site.

On the other hand, the chemical characterization of sampling points indicate that in the outer zone water is still acidic, (pH 3.54), but alkaline water (pH 8.76) also exists in the western side of the tailings pile. With respect to Electrical Conductivities (EC) values are medium to high (79.6 to $6250 \mu\text{s cm}^{-1}$), with high metal concentrations that exceeded the PML in this zone were: As (0.1 to 0.2 mg L^{-1}), Cd (0.36 to 0.9 mg L^{-1}), Fe (0.03 to 18.8 mg L^{-1}), Mn (0.03 to 39.5 mg L^{-1}), Pb (0.13 to 5.02 mg L^{-1}), SO_4^{2-} (10.47 to 4650 mg L^{-1}) and Zn (0.06 to 307 mg L^{-1}), respectively (Table 1b). Observing the topographical location of these sampling points with respect to the tailings pile, it is no possible to expect an AMD pollution of these superficial waters, because all of them are located upward to this site, but the high values in this area could be due to natural rocks weathering.

Tailings Mineralogy

Eight samples taken from the tailings pile were analyzed for mineralogical composition (Fig. 1c). Pyrite is the predominant mineral (65 to 91%), followed by sphalerite (5%), galena (5%), chalcocopyrite (1%), quartz (5%), muscovite (5%), clinocllore (5%), albite (3%), gypsum (from 2 to 8%) and bassanite (from 1 to 5%) (Table 2). The chemical composition of tailings indicates that high concentrations of elements such as Mn, Cu, Fe and Zn, are similar to those that have been liberated

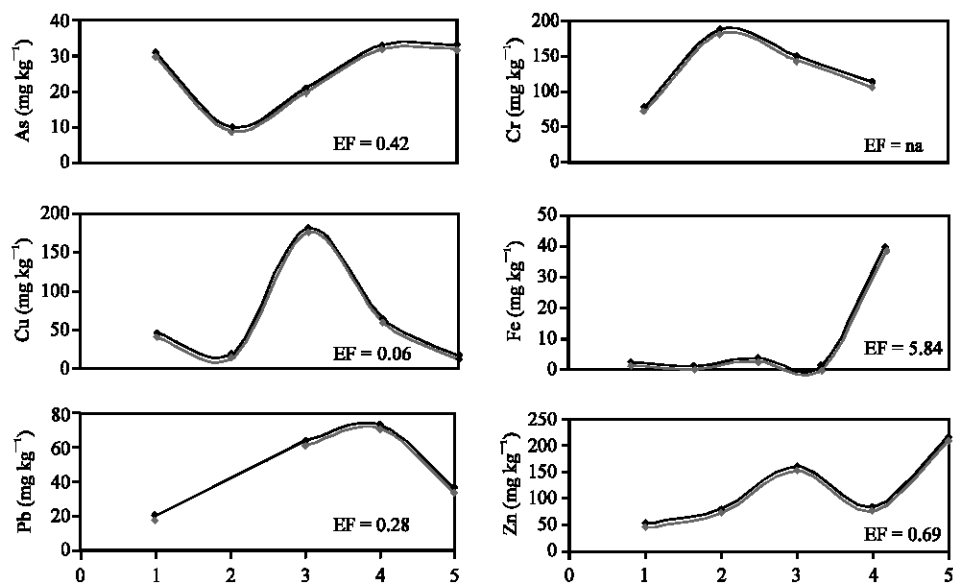


Fig. 2: Variation of metal concentrations with respect to unpolluted sediments (1, 2, 3 and 4) and polluted sediment (5) (Fig. 1b). EF represents the enrichment factor calculated for each metal (Table 3). na means not available

by the AMD, when in contact with superficial waters (in the outer zone). Vega *et al.* (2004) mentioned that the extraction of metal ores causes generally a multi-elemental contamination (Mn, Fe, Cd and Zn) of the environment, especially those located near to tailings piles. It can be expected that in the study area a multi-elemental contamination could be due to acid leachates generated from tailings.

Tailings mineralogy depends not only on the ore deposit mineralogy, but on the mineralogy of rocks as well. When sulfides are weathered, the presence of sulfates predominates. According to González Sandoval *et al.* (2007), tailings taken from the tailings pile in the study area were submitted to static and kinetic laboratory tests and showed no neutralizing potential with high capacity to generate acid leachates (pH<2.5). This indicates the potential of the tailings pile to generate AMD and to lixiviate through the rocks and reach the superficial waters near to the site. These mobilized metal-bearing tailings and waste, can be stored in alluvial sediment for considerable periods of time (tens to thousands of years) and constitute a long-term threat to river quality (Salomons and Förstner, 1984).

Heavy Metal Enrichment Enrichment Factor (EF)

In the study of polluted sample (P5), the determination of the extent or degree of pollution by a given heavy metal, requires that the pollutant metal concentration be compared with an unpolluted reference material (P1, P2, P3 and P4). Pollution will be measured as the amount (or ratio) of the sample metal enrichment above the concentrations present in the reference material (unpolluted) against the polluted material (P5) (Abraham and Parker, 2007) (Table 3, Fig. 2).

In calculating the Enrichment Factors (EF), the original Salomons and Förstner (1984) equation was substituted in the present study by Zn, because Al data was not available. For comparison, normalized EF values were calculated using the continental crust abundance of Zn (65%) (Wedepohl, 1995), as well as using the average concentration of Zn in the lower part of the studied

Table 4: Index of geoaccumulation (I_{geo}) in sediments of the El Ahogado River; the background average values (P1, P2, P3 and P4) were taken from four different samples in unpolluted sediments

Metals	River sediment	Background average ^a	I_{geo}	I_{geo} class	Sediment quality
As	33.00	23.75	0.14	0-1	Uncontaminated to moderately contaminated
Ba	70.10	12.35	-0.18	0	Uncontaminated
Cu	16.00	77.75	0.08	0-1	Uncontaminated to moderately contaminated
Fe	40.01	2.08	1.70	1-2	Moderately contaminated
Pb	36.00	39.00	0.03	0-1	Uncontaminated to moderately contaminated
Zn	214.00	93.00	0.05	0-1	Uncontaminated to moderately contaminated

(Fig. 1b for location), a: $(P1+P2+P3+P4)/4$

sediments (Table 3). According to Sinex and Helz (1981) the EF is generally not very sensitive to the choice of baseline. It is observed both Ba and Fe present an enrichment with respect to background level (1.72 and 5.84, respectively), while elements such as Cu, Pb, As and Zn indicate minor enrichment than background levels ($0.06 < 0.28 < 0.42 < 0.69$, respectively) (Table 3). From Fig. 2, we can mention that elements such as As, Fe and Zn were found in higher concentrations in polluted sediment (P5), possibly due to mining activities and the weathering of tailings (which predominant minerals content is pyrite). Elements such as Cr, Cu and Pb were present in higher concentrations in unpolluted sediments ($P2 > 3 > 4$, respectively). But this simple observation is not conclusive, because we have not taken into account the natural weathering of rocks through time. Another factor that can influence the composition of sediments is the wind transportation of very fine sediments.

Using the average continental crust Zn concentration as a normalizer, results are significantly higher than EF values (average = 5.84 for Fe), while for the rest of the metals evaluated, all of them were lower than 1, indicating that no heavy metal pollution (except Fe). In view of these features it is clear that normalized EF values calculated using the average concentration in continental crust, concentrations need to be interpreted with caution.

Geoaccumulation Index (I_{geo})

The geoaccumulation index (I_{geo}) method was used to calculate the metal contamination levels for the recovered sediments from the El Ahogado River (Table 4). The negative I_{geo} values found indicate low levels of contamination for Ba. The I_{geo} factor is not readily comparable to the Enrichment Factor (EF) due to the nature of the I_{geo} calculation, which involves a log function and a background multiplication of 1.5. It was found that exist several degrees of pollution, concerning to the classification for each metal evaluated (Abraham and Parker, 2007). Comparing the river sediment concentration (P5) with respect to the background average, it is observed that river sediment concentrations are higher for As, Ba, Fe and Zn than their respective background level (P1, P2, P3 and P4). But considering the I_{geo} values calculated, it is observed that it is moderately contaminated with respect to Fe, but for As, Cu, Pb and Zn it falls in uncontaminated to moderately contaminated classification. Only Ba was the element that showed no pollution capacity.

This can be explained because pyrite (FeS_2) is the predominant mineral in tailings (Table 2) and due to the fact that these tailings were classified as the potential source for acidity (González Sandoval *et al.*, 2007). Therefore, acid leachates are formed and can liberate heavy metals when pH is acid. The acid leachates are transported through secondary fracturing to superficial waters and they do affect their quality.

CONCLUSIONS

The Enrichment Factor (EF) calculations showed no reliable results because the comparison of background levels and polluted sediment concentrations. But it must be taken into account that every zone has variations in background levels. From these results, Fe and Ba showed to be the metals

causing pollution problems, while As, Zn, Cu and Pb showed to be in lower concentrations. The geoaccumulation index (I_{geo}) was used as a second method to evaluate the pollution capacity of some metals present in the study area. We observed that null pollution exists with respect to Ba, while metals such as As, Cu, Pb and Zn showed null to moderate capacity to pollute the superficial waters. Only Fe showed to be consistent with the first method applied (EF) and has moderately capacity to pollute superficial waters.

From the chemical characterization of superficial waters, it was concluded that there are two zones in the study area: 1) Zone of influence of AMD (inner zone) that is possibly polluted due to the AMD formed in the tailings pile and 2) zone out of influence of the AMD (outer zone). Topographical location of inner zone influences migration of AMD pollution through El Ahogado River downstream, while natural weathering of rocks is related to chemical pollution on the same river upstream of the study area.

ACKNOWLEDGMENTS

Authors gratefully acknowledge the following engineers: Carlos Lara, Alfredo Santana and Daniel Torres (cooperating mine enterprise staff) and Ciro Márquez (Laboratory of Metallurgy, Faculty of Chemistry, UNAM), as well as to the PECEC technical staff (Program for Environmental Chemical Engineering and Chemistry, Faculty of Chemistry, UNAM) for technical support. First author wants to thank Dr. Christina Siebe (Institute of Geology, UNAM) and Dr. Yann René Ramos Arroyo (University of Guanajuato) for their comments about this investigation. We also thanks to the journal anonymous referees of this manuscript for their helpful comments. Project was partially financed by UNAM-DGAPA-PAPIIT Projects IN103403 and IN105407. First author also thanks the UNAM Graduate Program on Earth Sciences and the Geophysics Institute, UNAM, for financial and academic support, as well as to the doctoral scholarship (number 159971 and number 54144) granted by the Mexican CONACYT (National Council for Science and Technology).

REFERENCES

- Abraham, G.M.S. and R.J. Parker, 2007. Assessment of heavy metal enrichment factors and the degree of contamination in marine sediments from Tamaki Estuary, Auckland, New Zealand. *Environ. Monit. Assess.*, pp: 1-12 (In Press).
- Alakangas, L. and B. Öhlander, 2006. Formation and composition of cemented layers in low sulfide mine tailings, Laver, Northern Sweden. *Environ. Geol.*, 50 (6): 809-819.
- Alloway, B.J., 1995. *Heavy Metals in Soils*. 2nd Edn. Chapman Hall, London.
- Alvarez, R., A. Ordóñez and J. Loredó, 2006. Geochemical assessment of an arsenic mine adjacent to a water reservoir (León, Spain). *Environ. Geol.*, 50 (6): 873-884.
- Anderson, M.A., P.M. Bertsch, S.B. Feldman and L.W. Zelazny, 1991. Interactions of acidic, metal-rich coal pile runoff with a subsoil. *Environ. Sci. Technol.*, 25 (12): 2038-2046.
- Atxmann, E. and S. Luoma, 1991. Large scale distribution of metal contamination in the fine-grained sediments of the Clark Fork River, USA. *Applied Geochem.*, 6 (1): 75-88.
- Blowes, D.W. and J.L. Jambor, 1990. The pore-water geochemistry and the mineralogy of the vadose zone of sulfide tailings, Waite Amulet, Quebec, Canada. *Applied Geochem.*, 5 (3): 327-346.
- Canadian Soil Quality Guidelines, 1996. For the protection of environmental and human health, 1996. Guidance manual for developing site specific soil quality remediation objectives for contaminated sites in Canada. Canadian Council of Ministers of the Environment. The National Contaminated Sites Remediation Program. March, pp: 30.

- Cravotta, C.A., 1994. Secondary Iron-Sulfate Minerals as Sources of Sulfate and Acidity: Geochemical Evolution of Acidic Groundwater at a Reclaimed Surface Coal Mine in Pennsylvania. In: Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation, Alpers C.N. and D.W. Blowes (Eds.). American Chemistry Society, Washington DC., pp: 345-364.
- Davies, C.A., K. Tomlinson and T. Stephenson, 1991. Heavy metals in River Tees estuary sediments. *Environ. Technol.*, 12 (11): 961-972.
- Dickinson, W.W., G.B. Dunbar and H. McLeod, 1996. Heavy metal history from cores in Wellington Harbour, New Zealand. *Environ. Geol.*, 27 (1): 59-69.
- EPA (Environmental Protection Agency), 1986. Method 9038. Sulphate (Turbidimetric). EEUU., pp: 6.
- EPA (Environmental Protection Agency), 1991. Method 3051. Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges, Soils and Oils. EEUU., pp: 14.
- Ferreira da Silva, E., C. Patinha, P. Reis, E.F. Cardoso, J.X. Matos, J. Barrosinho and J.M. Santos Oliveira, 2006. Interaction of acid mine drainage with waters and sediments at the Corona stream, Lousal mine (Iberian Pyrite Belt, Southern Portugal). *Environ. Geol.*, 50 (7): 1001-1013.
- González Sandoval, M.R., S.T. Sánchez, C.H. Márquez, L.M. Lizárraga and M.C. Durán Domínguez, 2007. Pyrite-rich tailings oxidation in a bench scale reactor. *Revista Latinoamericana de Recursos Naturales* (In Press).
- Hem, J.D., 1970. Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water. Geological Survey Water-Supply Paper 1473, Washington.
- Hornung, H., M.D. Karm and Y. Cohen, 1989. Trace metal distribution on sediments and benthic fauna of Haifa Bay, Israel. *Est Coast Shelf Sci.*, 29 (1): 43-56.
- Hudson Edwards, K.A., C. Schell and M.G. Macklin, 1999. Mineralogy and geochemistry of alluvium contaminated by metal mining in the Rio Tinto area, Southwest Spain. *Applied Geochem.*, 14 (8): 1015-1030.
- Jennings, S.R., D.J. Dollhopf and W.P. Inskeep, 2000. Acid production from sulfide minerals using hydrogen peroxide weathering. *Applied Geochem.*, 15 (2): 235-243.
- Levy, D.B., K.H. Custis, W.H. Casey and P.A. Rock, 1997. A comparison of metal attenuation in mine residue and overburden material from an abandoned copper mine. *Applied Geochem.*, 12 (2): 203-211.
- Müller, G., 1969. Index of geoaccumulation in the sediments of the Rhine River. *Geojournal*, 1 (2): 108-118.
- NOM-127-SSA1, 1994. Official Mexican Norm. Environmental Health, Water for Human Consumption-Permissible Limits of Water Quality and Water Treatments, pp: 6.
- NOM-141-SEMARNAT-2003, 2004. Official Mexican Norm that establishes the procedures for tailings characterization, as well as specifications for site preparation, project, construction, operation and post-operation of tailings piles. Secretary of Environment and Natural Resources. Mexico, D.F., México, pp: 30.
- PROY-NMX-AA-003-SCFI, 2006. Municipal, industrial and waste waters-sampling. México, D.F. Mexico, pp: 29.
- Ravichandran, M., M. Baskaran, P.H. Santschi and T. Bianchi, 1995. History of trace metal pollution in Sabine-Neches estuary, Beaumont, Texas. *Environ. Sci. Technol.*, 29 (6): 1495-1503.
- Salomons, W. and U. Förstner, 1984. *Metals in the Hydrocycle*. Springer-Verlag, New York.
- Sinex, S.A. and G.R. Helz, 1981. Regional geochemistry of trace elements in Chesapeake Bay. *Environ. Geol.*, 3 (6): 315-323.
- Sondi, Y., M. Juracic, M.E. Prohic and V. Pradvic, 1994. Particulates and the environmental capacity for trace metals. A small River as a model for land-sea transfer system. *The Rasa River Estuary. Sci. Total Environ.*, 155 (2): 173-185.

- Stoffers, P., G.P. Glasby, C.J. Wilson, K.R. Davis and P. Walter, 1986. Heavy metal pollution in wellington harbour. *N.Z. J. Mar. Freshwater Res.*, 20: 495-512.
- Striegl, R.G., 1987. Suspended sediment and metals removal from urban runoff by a small lake. *Water Resour. Bull.*, 23 (6): 985-996.
- US National Primary Drinking Water Standards, 2003. Office of Water (4606M): EPA 816-F-03-016, pp: 6. www.epa.gov/safewater.
- Vega, F.A., E.F. Covelo, M.L. Andrade and P. Marcel, 2004. Relationships between heavy metals content and soil properties in minesoils. *Anal. Chim. Acta*, 524 (1/2): 141-150.
- Wakida, F.T., D.R. Lara, J.P. Temores, Rodríguez J.G. Ventura, C. Diaz and E. García Flores, 2007. Heavy metals in sediments of the Tecate River, Mexico. *Environ Geol* (In Press).
- Wedepohl, K.H., 1995. The composition of the continental crust. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59 (7): 1217-1232.
- Wilber, W.G. and J.V. Hunter, 1979. The impact of urbanization on the distribution of heavy metals in the bottom sediments of the Saddle River. *Am. Water Res. Assoc.*, 15 (3): 790-800.