



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AVENIDA DE  
MEXICO

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO  
EN INGENIERÍA**

FACULTAD DE QUÍMICA

**PROCESOS DE OXIDACIÓN DE SULFUROS EN  
UNA PRESA DE JALES**

**TESIS**

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

**DOCTORA EN INGENIERÍA**

**INGENIERÍA QUÍMICA- PROCESOS**

PRESENTA:

**CAND. DRA. MARÍA DEL REFUGIO GONZÁLEZ  
SANDOVAL**

TUTOR:

**DRA. ING. MARÍA DEL CARMEN DURÁN DE BAZÚA**



2010



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## JURADO ASIGNADO

- Presidente: Dra. Ofelia Morton Bermea (Instituto de Geofísica, UNAM)
- Secretario: Dr. José Antonio Barrera Godínez (Facultad de Química, UNAM)
- Vocal: Dr. Mikhail Ostrooumov Fink (Instituto de Investigaciones Metalúrgicas, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo)
- 1<sup>er</sup> Suplente: Dr. Juan Genescá Llongueras (Facultad de Química, UNAM)
- 2<sup>do</sup> Suplente: Dra. Ing. María del Carmen Durán Domínguez de Bazúa (Facultad de Química, UNAM)

Lugar donde se realizó la tesis:  
Laboratorios de Ingeniería Química Ambiental y de Química Ambiental (E-301 a 303), Conjunto E, Facultad de Química, UNAM

Tutor principal

---

Dra. Ing. María del Carmen Durán Domínguez de Bazúa

Sustentante

---

Cand. Dra. María del Refugio González Sandoval



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO  
PROGRAMA DE MAestrÍA Y DOCTORADO EN  
INGENIERÍA**

**VOTO APROBATORIO**

DR. JOAN GENESCÁ LLONGUERAS  
COORDINADOR DEL PROGRAMA  
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO  
P R E S E N T E

Por este medio comunicamos a usted que hemos leído la tesis intitulada

**PROCESOS DE OXIDACIÓN DE SULFUROS EN UNA PRESA DE  
JALES**

que, para obtener el grado de DOCTORA EN INGENIERÍA en el campo del conocimiento de Ingeniería Química (Procesos), presenta la alumna con número de cuenta 092501867, Ing. Química, Maestra en Ingeniería Ambiental

**GONZÁLEZ SANDOVAL MARÍA DEL REFUGIO**

De acuerdo con los requisitos del Programa, le otorgamos el voto asentado abajo.

Quedamos enterados(as) de que formaremos parte del jurado en la fecha y hora en que se nos comunicará posteriormente.

Atentamente,  
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"  
Ciudad Universitaria, D.F.

	FIRMA	FECHA	SÍ	NO
Presidente: Dra. Ofelia Morton Bermea		8/ Junio 2010	✓	
Vocal: Dr. Mikhail Ostrooumov Fink		19/Mar/2010	✓	
Secretario: Dr. José Antonio Barrera Godínez		31 de mayo de 2010	✓	
Primer Suplente: Dr. Juan Genescá Llongueras	Voto Firmado el	19/Mayo/2010	✓	
Segundo Suplente: Dra. María del Carmen Durán Domínguez de Bazúa		05/Mar/2010	✓	

c.c.p. SACC de Ingeniería Química

## RECONOCIMIENTOS

Este proyecto fue financiado en forma parcial por la mina cooperante a través de análisis químicos y mineralógicos realizados en su Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico. Se agradece también el apoyo recibido para la realización de los muestreos en la planta, particularmente se reconoce a los ingenieros Alfredo Santana, Daniel Torres y Carlos Lara por su disponibilidad y asistencia

Asimismo, se obtuvo financiamiento parcial por parte de la UNAM, a través del proyecto PAPIIT Clave 105407 y de los proyectos PAPIME Clave PE101709 y PE100807 otorgados por la DGAPA

Se reconoce también al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca de doctorado No. 161791

Se recibió apoyo económico del Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería para asistencia a un congreso nacional y uno en el extranjero

La autora agradece a su tutora, la Dra. Ing. Ma. del Carmen Durán Domínguez de Bazúa, por su asesoría y facilidades prestadas a lo largo de la realización de esta tesis. Asimismo agradece a su comité tutorial y jurado por el seguimiento y valiosas recomendaciones que enriquecieron este trabajo:

Dr. José Antonio Barrera Godínez  
Dra. Ofelia Morton Bermea  
Dr. Mikhail Ostrooumov Fink  
Dr. Juan Genescá Llongueras

Se reconoce al personal de la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI) de la Facultad de Química y del Instituto de Investigaciones Metalúrgicas de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo por la realización de los análisis de microscopía, fluorescencia y difracción de rayos X (USAI) y de espectroscopía de infrarrojo (UMICH) y a Tecnología Intercontinental, particularmente al Sr. José A. Primelles Williamson, director de la empresa y al Dr. Salvador A. Sánchez Tovar por las facilidades prestadas para la construcción de las celdas de humedad y análisis de aguas. Se agradece también al Cand. Dr. Ciro Márquez del Departamento de Ingeniería Química Metalúrgica por los análisis de metales totales

Se agradece el apoyo académico por parte de compañeros estudiantes de maestría, de licenciatura y estancias cortas de bachillerato en el montaje de las celdas y en los siguientes análisis: cuantificación de sulfatos, cálculos de especiación con el programa PHREEQC y tratamiento y estabilización de los residuos generados

## DEDICATORIAS

A Dios, Quien hace todo en todos y A la Sma. Virgen María, Madre del Dios. Gracias porque siempre se han hecho presentes en cada momento de mi vida

A Salvador mi esposo, compañero e inventor, por tu amor y por ayudarme a alcanzar esta meta ¡Gracias por todo lo que hemos compartido!

A mi madre y a la memoria de mi padre. ¡Todo lo bueno que haga en esta vida, llevará una dedicatoria especial para ustedes!

A la UNAM; ahora puedo decir con orgullo "HECHO EN CU", ¡En la Facultad de Química!

A la Dra. Durán por su guía, enseñanzas y paciencia en estos años, ¡Gracias por todo!

A mis compañeros y amigos, por su ayuda en el laboratorio, en los muestreos y por hacer más amenos estos años: Juan Luis, Guido, Ing. Santana, Benji, Lili, Sandra, Vianey, Luis, Marco, Jorge Luis, Lucy, Rol, Mari, Landy, Irenita, Leo, Amalia, Iván, Irina y a los que escapan a mi memoria ¡Gracias a todos!

## CONTENIDO

	Pág.
<b>RECONOCIMIENTOS</b>	4
<b>DEDICATORIAS</b>	5
<b>GLOSARIO</b>	10
<b>RESUMEN</b>	11
<b>ABSTRACT</b>	12
<b>Capítulo 1. GENERALIDADES</b>	13
1.1. Problemática	13
1.2. Hipótesis	16
1.3. Objetivo general	16
1.4. Metas	17
1.5. Alcances	17
<b>Capítulo 2. FUNDAMENTACIÓN Y ANTECEDENTES</b>	18
2.1. Algunos aspectos generales de la minería en México	18
2.2. Procesos de concentración de minerales en la mina	21
2.3. La oxidación de los sulfuros y la generación de drenajes ácidos de mina	24
2.4. Neutralización de los lixiviados o drenajes ácidos de mina	31
2.5. Pruebas estáticas y pruebas cinéticas	34
2.5.1. El método de prueba ASTM	36
2.5.2. Estudios comparativos en celdas de humedad y columnas	38
2.6. Disposición de los jales	42
<b>Capítulo 3. METODOLOGÍA</b>	43
3.1. Muestreo	43
3.1.1. Muestreo de jales	43
3.1.2. Muestreo de aguas	44
3.2. Métodos analíticos	44
3.2.1. Caracterización fisicoquímica del jal	45
3.2.2. Análisis de muestras de agua	47
3.2.3. Análisis de parámetros de seguimiento	48
3.3. Celdas de humedad	49
3.3.1. Diseño de los reactores de celdas de humedad	49
3.3.2. Condiciones de operación	51
3.3.3. Especiación de lixiviados y minerales secundarios	53
3.4. Pruebas en una columna inundada	55
3.5. Análisis estadísticos	55
<b>Capítulo 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	56
4.1. Muestreo	56
4.2. Análisis de aguas	57
4.3. Caracterización fisicoquímica de jales	61
4.3.1. Muestras tomadas en cárcamo de bombeo	61
Espectrometría de infrarrojo	66
Microscopía electrónica de barrido	68
4.3.2. Muestras tomadas en la presa de jales 1	70

4.4.	Celdas de humedad	72
4.4.1.	Concentración de metales en lixiviados	85
4.4.2.	Cambios mineralógicos en las celdas	89
4.4.3.	Especiación de lixiviados	93
4.5.	Pruebas de columna	95
<b>Capítulo 5</b>	<b>CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES</b>	96
5.1	Conclusiones	96
5.2	Recomendaciones y propuestas	98
<b>ANEXO I</b>	<b>TÉCNICAS ANALÍTICAS</b>	100
	Determinación de color	100
	pH y conductividad eléctrica	100
	Adaptación del método 3051 Digestión ácida de sedimentos, lodos, suelos y aceites	100
	Adaptación del método 3005a Digestión ácida de aguas para metales totales recuperables o disueltos para análisis por absorción atómica de flama o espectroscopía ICP	100
	Cuantificación de sulfatos por turbidimetría	101
	Disposición de los lixiviados residuales de las celdas de humedad	101
<b>ANEXO II</b>	<b>REGISTRO DE PARÁMETROS PROMEDIO DE SEGUIMIENTO DE CELDAS</b>	102
<b>ANEXO III</b>	<b>EJEMPLOS DE RESULTADOS DE ESPECIACIÓN DE LIXIVIADOS</b>	107
<b>ANEXO IV</b>	<b>ACERVO FOTOGRÁFICO</b>	112
<b>ANEXO V</b>	<b>PUBLICACIONES</b>	119
<b>REFERENCIAS</b>		172

### ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1.	Diagrama de flujo de proceso de la mina en estudio (Modificado de Anónimo, 1999)	22
Figura 2.2.	Esquemas de una celda de humedad y de columnas (Mills, 1998, en Redes internacionales)	35
Figura 3.1.	Medición de potencial redox en lixiviados de celdas	48
Figura 3.2.	Esquema de una celda de humedad para jales	50
Figura 3.3.	Celda vacía con medio de soporte	51
Figura 3.4.	Interior de celda con jal y difusor de aire	51
Figura 3.5.	Vista exterior de celda	51
Figura 4.1	Localización aproximada de los puntos de muestreo: A=Canal de salida PJ2; B=Orilla de acceso PJ2; PJ1=Punto de muestreo de agua en PJ1; ZB=Zona de muestreo de jal ZB-1 a 5; C=Zona de muestreo de jal C-1 a 5; TR=Tanques de Reproceso; CB=Cárcamo de bombeo en planta de proceso; III=Oficinas	56
Figura 4.2.	Espectro infrarrojo de muestra compuesta de jal	67
Figura 4.3.	Espectro de fracción MC100 (línea superior) y espectro de cuarzo (línea inferior)	68
Figura 4.4.	Imágenes MEB de muestra compuesta del jal: a) vista general; b) Granos de moscovita (1) y pirita (2), c) Granos de pirita con aluminosilicatos (3) e incrustación de galena, PbS (4)	69
Figura 4.5.	Observaciones MEB del concentrado de flotación de los jales a) Vista general de submuestra 1; b) Granos de pirita con incrustaciones de galena PbS (tono más claro) de la submuestras 1; c) Vista general de submuestra 2; d) granos de pirita (1) con incrustación de galena (2); mica con impurezas de bario (3) y grano de cuarzo (4)	70
Figura 4.6.	Valores de pH contra ciclo para las celdas con un día de periodo húmedo	74
Figura 4.7.	Valores de pH contra ciclo para las celdas con cuatro días de periodo húmedo y las celdas operadas según el método ASTM	74
Figura 4.8.	Celda 14-1-3: pH, conductividad eléctrica y concentración de sulfatos en función del tiempo	77

Figura 4.9.	Celda 14-1-3: Potencial redox en función del pH	77
Figura 4.10.	Celda 14-1-6: pH, conductividad eléctrica y concentración de sulfatos en función del tiempo	78
Figura 4.12.	Celda 14-1-6: Potencial redox en función del pH	77
Figura 4.13.	Celda 21-1-3: pH, conductividad eléctrica y concentración de sulfatos en función del tiempo	78
Figura 4.14.	Celda 21-1-3: Potencial redox en función del pH	78
Figura 4.15.	Celda 14-4-3: pH, conductividad eléctrica y concentración de sulfatos en función del tiempo	79
Figura 4.16.	Celda 14-4-3: Potencial redox en función del pH	79
Figura 4.17.	Celda 14-4-6: pH, conductividad eléctrica y concentración de sulfatos en función del tiempo	80
Figura 4.18.	Celda 14-4-6: Potencial redox en función del pH	80
Figura 4.19.	Celda 21-4-3: pH, conductividad eléctrica y concentración de sulfatos en función del tiempo	81
Figura 4.20.	Celda 21-4-3: Potencial redox en función del pH	81
Figura 4.21.	Celda 21-4-6: pH, conductividad eléctrica y concentración de sulfatos en función del tiempo	82
Figura 4.22.	Celda 21-4-6: Potencial redox en función del pH	82
Figura 4.23.	Diagrama de estabilidad de Eh-pH para óxidos e hidróxidos de Fe (Scheffer y Schachtschabel, 1989, en Redes internacionales)	83
Figura 4.24.	Concentraciones de Ca y Mg en función del tiempo para la celda 14-1-3	85
Figura 4.25.	Concentración de aluminio en función del pH en la celda 14-1-3	85
Figura 4.26.	Concentraciones de Ca y Mg en función del tiempo para la celda 21-1-3	86
Figura 4.27.	Concentración de aluminio en función del pH en la celda 21-1-3	86
Figura 4.28.	Concentraciones de Ca y Mg en función del tiempo para la celda 14-4-3	87
Figura 4.29.	Concentración de aluminio en función del pH en la celda 14-4-3	87
Figura 4.30a.	Superficie del jal antes de lixiviar (celda 21-4-3-A, 29/10/08)	89
Figura 4.30b.	Superficie del jal antes de lixiviar (celda 21-4-6-B, 29/10/08)	89
Figura 4.31.	Espectros IR de muestras de jal de las celdas 14-1-6-A (13/8/09), 21-4-3 y 21-4-6 (18/5/09)	90
Figura 4.32.	Muestra de celda 14-1-6-A (15/12/08). 1. Se detecta presencia de arsénico probablemente asociado a arsenopirita y zinc, como esfalerita. 2. Pirita y cuarzo	91
Figura 4.33.	Muestra 21-4-6-A (18/5/09). 1. Posible partícula de pirita, arsenopirita y cuarzo. 2. Se detectan elementos posiblemente asociados a moscovita, esfalerita y/o sulfatos de hierro y zinc	91
Figura 4.34.	Muestra 21-4-6-A (18/5/09). 3. Semejante a 2, se detectan elementos posiblemente asociados a moscovita, esfalerita y/o sulfatos de hierro y zinc. 4. Partícula de cuarzo y posibles depósitos de óxidos y sulfatos férricos	92
Figura 4.35.	Prueba de columna	94
Figura 4.36.	Capa de oxidación en la columna	94
Figura IV.1	Punto de muestreo de agua de Presa de Jales 1 (Sep07)	113
Figura IV.2	Vista de Presa de Jales 1 fuera de operación (Feb08)	113
Figura IV.3	Vista de Zona de inundación de Presa de Jales 1 (Feb08)	113
Figura IV.4.	Acercamiento de zona de inundación de PJ1, se observa Tonalidad rojiza del agua y ramas secas (materia orgánica) (Feb08)	113
Figura IV:5.	Punto de muestreo de agua Canal de salida de la Presa de Jales 2, PJ2 (Feb08)	113
Figura IV.6	Vista de la PJ2 desde orilla de acceso (punto de muestreo, Feb08)	113
Figura IV.7.	Punto de muestreo en Tanques de reproceso, TR (Feb08)	114

Figura IV.8.	Tuberías de descarga a Tanques de reproceso (Feb08)	114
Figura IV.9.	Muestreo de efluente de flotación y jales en Cárcamo de Bombeo (CB) a la presa de jales (Sep07)	114
Figura IV. 10	Lixiviado de una celda: Adición de agua desionizada	115
Figura IV.11.	Lixiviado de una celda: Celda inundada en reposo	115
Figura IV. 12:	Lixiviado de una celda: manguera de salida del lixiviado	115
Figura IV.13.	Lixiviado de una celda: Manguera y frasco de recuperación del lixiviado	115
Figura IV.14.	Aspecto del jal después de lixiviarse	115
Figura IV.15.	Difractograma de muestra de jal C-1 (0-10 cm) tomada de la PJ1 en la que se identificó yeso	116
Figura IV.16.	Difractogramas de las muestras C-1 a C-5 (0-10 cm) tomada de la PJ1 en la que se identificó yeso	116
Figura IV.17.	Difractograma de muestra de jal C-5 (0-10 cm) tomadas de la zona central de la PJ1 en la que se identificó yeso	117
Figura IV.18.	Difractogramas de las muestras ZB-1 a ZB-5 (0-10 cm) tomadas de la PJ1	117
Figura IV.19.	Difractograma de la fracción de malla 325 de la muestra compuesta	118
Figura IV.20.	Trituración de jal en un mortero de ágata	119
Figura IV.21.	Equipo de flotación	119
Figura IV.22.	Flotación de pirita	
Figura IV.23.	Agitación de muestras de jal para determinación de pH y CE	
Figura IV.24.	Medición de CE en extracto	
Figura IV.25.	Espectrómetro ICP-OES	

#### ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1.	Reacciones de disolución y neutralización de minerales (Ritchie, 1994, en Redes internacionales)	33
Tabla 3.1.	Condiciones de operación de las celdas de humedad	53
Tabla 4.1.	Resultados de análisis fisicoquímicos de muestras de agua del cárcamo de bombeo y tanques de reproceso	58
Tabla 4.2.	Concentraciones elementales de muestras de agua del cárcamo de bombeo (MACB) y tanques de reproceso (MATR) (mgL <sup>-1</sup> )	60
Tabla 4.3.	Parámetros medidos en campo y concentraciones elementales de muestras de agua tomadas en presas de jales y 2	61
Tabla 4.4.	Granulometría de la muestra compuesta de jales, MC-0307+0907	62
Tabla 4.5.	Color de las muestras de jales	63
Tabla 4.6.	Parámetros fisicoquímicos de las muestras de jal	63
Tabla 4.7.	Composición elemental de muestras de jal	65
Tabla 4.8.	Análisis semi-cuantitativo FRX de los elementos presentes en muestra compuesta y sus fracciones (200, 250, 325, +325)	65
Tabla 4.9.	Composición mineralógica de la muestra compuesta y las diferentes fracciones granulométricas	66
Tabla 4.10.	Características promedio de los lixiviados obtenidos en celdas con concentrado pirítico	75
Tabla 4.13.	Parámetros fisicoquímicos de columnas inundadas	75
Tabla 4.14.	Resultados de DRX de muestras tomadas de celdas de humedad	90
Tabla 4.15.	Parámetros fisicoquímicos de columnas inundadas	93

## GLOSARIO

ABA	Por sus siglas en inglés, balance ácido-base ( <i>acid-base accounting</i> )
ASTM	<i>American Standard Test Methods</i>
Celda de humedad o celda húmeda	Método de prueba cinética consistente en un procedimiento de “intemperización” de laboratorio que: (1) aumenta el transporte de los productos de reacción al lixiviado acuoso de una muestra de material sólido de una masa especificada (2) mide la liberación de los productos de “intemperización”.
CIDT	Centro de Investigación y Desarrollo
Circumneutro	Palabra que no existe en el diccionario de la RAE (Real Academia Española) pero que proviene del latín <i>circumdāre</i> , cercar, rodear, estar cerca del valor neutro
Criadero	Agregado de sustancias inorgánicas de útil explotación, que naturalmente se halla entre la masa de un terreno
DAM	Drenaje ácido de minas. Término usado para designar los lixiviados provocados por la oxidación de la piritas provenientes de presas de jales, minas o material expuesto por las actividades mineras
dph	Duración de periodos húmedos de operación de la celda húmeda
dtc	Duración total del ciclo de operación de la celda húmeda
FAU	Siglas en inglés para la unidad de turbidez <i>Formazin Attenuation Unit</i> , que es equivalente a las unidades de turbiedad nefelométrica ( <i>NTU</i> en inglés y <i>UNT</i> , en español)
ICP-OES	Siglas en inglés de <i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy</i> , espectrometría óptica de emisión inductivamente acoplada a plasma
IIM	Instituto de Investigaciones Metalúrgicas de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo
INE	Instituto Nacional de Ecología de México
IS	Índice de saturación
Intemperie	Del latín <i>intemperies</i> . Desigualdad del tiempo. A cielo descubierto, sin techo ni otra protección
Intemperización o Intemperismo	Palabras que no existen en el Diccionario de la RAE que fueron acuñadas para tipificar los procesos que ocurren sobre los materiales pétreos por efectos de los cambios climáticos (vientos, lluvia, diferencias de temperatura) y de los organismos (microorganismos, plantas, animales)
“Jales”	Del náhuatl “ <i>xalli</i> ”, arenas finas (Cabrera, 2002)
Kps	Constante de solubilidad
LIQAYQA	Laboratorios de Ingeniería Química Ambiental y de Química Ambiental
Lixiviado	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
Mena	Mineral metalífero, principalmente el de hierro, tal como se extrae del criadero y antes de limpiarlo
PA	Potencial máximo de producción de ácido
PHREEQC	pH REdox EQUilibrium in the C programming language. Programa de cómputo escrito en lenguaje de programación C diseñado para realizar una amplia variedad de cálculos geoquímicos acuosos de baja temperatura
PAI	Producto de actividad iónica
PN	Potencial máximo de neutralización
Qa	Gasto o flujo de aire en las celdas húmedas, L min <sup>-1</sup>
SEDESOL	Secretaría de Desarrollo Social de México
UMICH	Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo
UNAM	Universidad Nacional Autónoma de México
USAI	Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación de la Facultad de Química de la UNAM

## RESUMEN

La industria minera en México ha generado una gran cantidad de desechos y sitios contaminados a lo largo de todo el país. Entre estos se encuentran los jales (del náhuatl “xalli”, arenas finas). La norma oficial mexicana NOM-141-SEMARNAT-2003 define “jales” como “residuos sólidos generados en las operaciones primarias de separación y concentración de minerales” y “presa de jales” como “obra de ingeniería para el almacenamiento o disposición final de los jales, cuya construcción y operación ocurren simultáneamente”. La oxidación del sulfuro de hierro que contienen los jales, principalmente como pirita,  $\text{FeS}_2$ , ocurre en presencia de oxígeno y agua, produciendo ácido sulfúrico y sulfato férrico. Esto provoca la solubilización de cationes metálicos y metaloides “pesados” de los minerales circundantes, los cuales pueden lixivarse y llegar a los cuerpos de agua, causando daños a la flora y fauna acuáticas. A este tipo de contaminación se le conoce como drenaje ácido de mina, DAM o de roca, DAR. En el desarrollo de la presente investigación se tomó como caso de estudio una mina de sulfuros localizada en el Estado de México, la cual se encuentra en operación desde 1994 y produce por flotación concentrados de sulfuros de zinc, cobre y plomo. Los jales desechados tienen un alto contenido de pirita y escasa presencia de carbonatos. Esta mina cuenta con dos presas de jales, una fuera de operación desde fines de 2007 y una segunda presa en funcionamiento desde 2008, por lo que, es importante adquirir un mayor conocimiento y comprensión de los procesos geoquímicos que sufren estos residuos en las presas de jales en operación y al concluir su vida útil, desde un principio, para predecir de manera más acertada su comportamiento a largo plazo. Por tanto, el objetivo general de esta investigación fue evaluar los cambios fisicoquímicos de los residuos de flotación conocidos como “jales” sometidos a “intemperización” en un sistema de celdas de humedad. Se tomaron muestras de la descarga del proceso de concentrado de minerales por flotación y se caracterizaron los residuos por diferentes técnicas analíticas: análisis multielemental (ICP-OES), difracción de rayos X (DRX), fluorescencia de rayos X (FRX), microscopía electrónica de barrido (MEB), espectrometría de infrarrojo (EIR), medición de pH y conductividad eléctrica en pasta, color en húmedo y seco, extracción y cuantificación de sulfatos. Se identificaron los sulfuros presentes, pirita (71%), esfalerita (5%) y trazas de galena, así como los minerales con capacidad neutralizante: clinoclorita (5%) y calcita (3%) y trazas de moscovita y dolomita. Se muestreó el agua recuperada de las presas de jales en operación y se comparó con el agua de la descargas del proceso. Se observó que la acidificación del agua y las concentraciones de los metales y sulfatos se ve afectado por el aumento en el tiempo de residencia en la misma así como por dilución en época de lluvias. Se desarrolló un sistema experimental basado en el método de prueba ASTM D 5744-96 denominado “Método de prueba estándar para intemperización acelerada de materiales sólidos usando una celda de humedad modificada”. Mediante estas pruebas se analizó el efecto de tres variables de operación, sobre la rapidez de acidificación de los lixiviados que se generan: gasto de aire (3 y 6  $\text{Lmin}^{-1}$ ), duración del periodo húmedo (1 y 4 d) y duración de los ciclos de lixiviado (2 y 3 semanas). Se encontró que el flujo de aire es la variable más influyente seguida de la duración del ciclo, mientras que la duración del periodo húmedo no presentó diferencia significativa. La celda en la que se presentó la mayor acidificación en el menor número de ciclos y de tiempo fue la operada con un gasto de 3  $\text{Lmin}^{-1}$  de aire combinado con el ciclo de 3 semanas y un día de periodo húmedo. Los elementos potencialmente tóxicos más importantes y que se encuentran en mayores concentraciones son el zinc, hierro, arsénico y cadmio, seguidos del aluminio, plomo y cobre. Aún cuando se encuentran en bajas concentraciones, los aluminosilicatos y carbonatos presentes afectan la composición de los lixiviados, modificando el descenso de los valores de pH y aumentando las concentraciones de aluminio a valores de pH cercanos a 3. Por otra parte se utilizó una prueba de columna para simular la parte inundada de la presa, en la que se mantuvieron valores de pH alrededor de 7 durante la duración de la prueba, lo que indica que, durante el periodo de operación de las presas, en la parte inundada se mantiene limitada la oxidación de los jales y se confirma lo establecido en la literatura sobre la inundación como método de control de la generación de DAM. En relación con el seguimiento a los cambios mineralógicos de los jales por EIR, en los espectros se observaron ensanchamientos de las bandas indicativos de la formación de minerales secundarios. Los más importantes detectados por DRX fueron el yeso y la caolinita, formada por la disolución de aluminosilicatos. Finalmente, los resultados de la especiación usando el paquete computacional PHREEQC señalan la presencia de anglesita, anhidrita, yeso, goethita, hematita, magnetita, ferrita cúprica y cuprita precipitados como minerales secundarios.

## ABSTRACT

The mining industry in Mexico has generated a great amount of wastes and contaminated sites all along the country. Tailings are among these wastes (called “*jales*” in Mexico, from the Nahuatl “*xalli*”, silt or fine sand). The Official Mexican Standard NOM-141-SEMARNAT-2003 defines tailings as “solid wastes generated in the primary operations of minerals separation and concentration” and “tailings dam” as “engineering work for storage and final disposal of the tailings whose construction and operation occur simultaneously. The oxidation of iron sulfides, present in tailings mainly as pyrite,  $\text{FeS}_2$ , occurs in the presence of oxygen and water, producing sulfuric acid and ferric sulfate. The acid causes the solubilization of heavy metallic and metalloid cations from the surrounding minerals, which can leach reaching the water bodies, causing damages to aquatic flora and fauna. This type of contamination is known as acid mine drainage, AMD, or acid rock drainage, ARD. For the development of this research, a sulfide mine was taken as case study. It is located in the State of Mexico, Mexico, which operates since 1994 and produces zinc, copper and lead sulfides concentrates by flotation. The tailings disposed have a high content of pyrite and scarce carbonates. This mine has two tailings dams, one out of operation since the end of 2007, and a second one in use since 2008. For these reasons, it is important to have a greater knowledge and understanding of the geochemical processes occurring in the tailing dams in operation and abandoned from the beginning for a better prediction of their long term behavior. Thus, the general objective of this research was to assess the physicochemical changes occurring to these flotation wastes known as “*jales*” during weathering simulation using laboratory humidity cells. Tailings samples were taken from the minerals concentration by flotation process and they were characterized by different analytical techniques: multielemental analysis, X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF), scanning electron microscopy (SEM), infrared spectrometry (IRS), paste pH and electrical conductivity, color in dry and wet solids, and sulfates extraction and quantification. The main sulfides identified were pyrite (71%), sphalerite (5%), and traces of galena; the found minerals with neutralizing capacity were: clinocllore (5%) and calcite (3%), and traces of muscovite and dolomite. Water recovered from the tailings dam in operation was sampled and compared with the water discharged from the process. It was observed that water acidification and sulfates and metals concentrations were affected by the increase in residence time as well as by dilution during rainy season. An experimental design was also developed based on ASTM D 5744-96 test method named “Standard Test Method for Accelerated Laboratory Weathering of Solid Materials Using a Modified Humidity Cell”. The effect of three variables on the acidification rate of the cells leachates was assessed: air flow rate (3 and 6  $\text{Lmin}^{-1}$ ), wet period duration (1 and 4 d), and duration of leaching cycles (2 and 3 weeks). It was found that the air flow rate is the most influencing variable followed by the cycle duration, whereas the wet period duration is not significant. The cell which presented greater acidification in the lowest number of cycles during the test was the one operating with the lower air flow rate, 3  $\text{Lmin}^{-1}$ , cycle duration of three weeks and one day of wet period. The most important potentially toxic elements releases were zinc, iron, arsenic, and cadmium, followed by aluminium, lead, and copper. Even when present in low concentration, the aluminiumsilicates and carbonates affect the composition of the leachates, modifying the reduction of pH values and increasing the concentration of aluminium at pH values around 3. On the other hand, a column test was used to simulate the flooded area of the dam, during which pH hold values around 7. This indicates that during the operation period of the dams, this flooded parts have a limited oxidation confirming what is stated in the literature about this method for preventing the DAM generation. Regarding the follow-up to the mineralogical changes of the tailings by IRS, the spectra showed widening of the bands, indicating the formation of secondary minerals. The most important detected by DRX were gypsum and caolinite, formed by the dissolution of aluminiumsilicates. Finally, the results of PHREEQC speciation indicated the presence of anglesite, anhydrite, goethite, hematite, gypsum, magnetite, cupric ferrite, and cuprit as the secondary minerals precipitated.

# CAPÍTULO 1

## GENERALIDADES

### 1.1 Problemática

La minería es una de las actividades económicas de mayor tradición en México, que contribuye en gran medida con el desarrollo económico del país, suministrando insumos a una serie de industrias (construcción, metalúrgica, siderúrgica, química y electrónica). La industria minera nacional es mayoritariamente no metálica (coque, azufre, fluorita, yeso, carbón no coquizable, sal y barita) y la metálica se dedica principalmente a la producción de hierro, plata, cobre, zinc, y plomo (INEGI, 2004; INEGI, 2010, en Redes internacionales).

Debido al desarrollo y modernización en los procesos de extracción y procesamiento de los recursos minerales, así como a la generación de grandes cantidades de residuos provenientes de sus procesos, la industria metalúrgica en México ha generado por décadas una gran cantidad de desechos y sitios contaminados en todo de todo el país (INE, 2005, en Redes internacionales), constituyendo alrededor del 65% de los residuos industriales (SEDESOL, 1993). Entre estos se encuentran los jales (del náhuatl “xalli”, arenas finas), que son residuos sólidos minerales fluidificados en agua que contienen, metales y metaloides potencialmente tóxicos en elevadas concentraciones, además de las sustancias químicas empleadas para los procesos de beneficio.

La norma oficial mexicana NOM-141-SEMARNAT-2003 que establece el procedimiento para caracterizar los jales, así como las especificaciones y criterios para la caracterización y preparación del sitio, proyecto, construcción, operación y postoperación de las presas de jales (DOF, 2004), define “jales” como “residuos sólidos generados en las operaciones primarias de separación y concentración de minerales” y “presa de jales” como “obra de ingeniería para el almacenamiento o disposición final de los jales, cuya construcción y operación ocurren simultáneamente”. Las extensiones de las presas de jales son del orden de hectáreas y constituyen depósitos donde no es viable el desarrollo

saludable de la biota y suelen representar un foco de contaminación por dispersión de partículas ricas en metales pesados y por lixiviación de las mismas (García-Meza, 2003).

Uno de los problemas más serios que enfrenta la industria metalúrgica a nivel mundial es la contaminación de aguas y suelos debida a la oxidación del sulfuro ferroso, principalmente como pirita ( $\text{FeS}_2$ ) presente en los desechos minerales. La oxidación de la pirita, ocurre de manera natural en presencia de oxígeno y agua, produciendo ácido sulfúrico y sulfato férrico. Este proceso se acelera cuando se presentan bacterias capaces de catalizar estas reacciones y que pueden provocar la solubilización de cationes metálicos y metaloides “pesados” de los minerales circundantes o presentes en la pirita, los cuales pueden lixivarse y llegar a los cuerpos de agua (Audry y col., 2005), reduciendo sus valores de pH y dañando a la flora y fauna acuáticas. A este tipo de contaminación se le conoce como drenaje ácido de mina, DAM o de roca, DAR. El DAM se caracteriza típicamente por tener un pH de 2.5 a 5.0 (aunque se han reportado casos de valores de pH de cero), con altas concentraciones de metales pesados tales como Fe ( $10\text{--}2000 \text{ mg L}^{-1}$ ), Zn ( $2\text{--}1000 \text{ mg L}^{-1}$ ), Cu ( $0\text{--}100 \text{ mg L}^{-1}$ ), Pb ( $0\text{--}50 \text{ mg L}^{-1}$ ) y Al ( $0\text{--}200 \text{ mg L}^{-1}$ ) usualmente asociados con el ion sulfato  $\text{SO}_4^{2-}$  (Aubé y Payant, 1997; Lee y Lee, 2004).

Entre los residuos con potencial de generar ácido 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 las galerías asociadas con las minas subterráneas también tienen el potencial de generar drenajes ácidos de roca (EPA, 1994). La generación de los lixiviados ácidos está también relacionada con la proporción de minerales con potencial de generar lixiviados ácidos y la presencia de minerales con capacidad neutralizante. Entre ellos el más importante es el carbonato de calcio. Si el ácido generado es neutralizado por la disolución de carbonatos, los valores de pH permanecen estables y el impacto ambiental de la disposición de los jales se limita (Elberling y col., 2003).

El estudio de los fenómenos de generación de drenajes ácidos de mina se ha realizado principalmente en minas abandonadas y aún existen pocos estudios en presas en operación. El enfoque del estudio de estos fenómenos se

realiza mediante el análisis de los escurrimientos y el estudio de la mineralogía de los residuos y se han desarrollado pruebas de laboratorio para predecir el comportamiento de los residuos mineros en cuanto a la liberación de elementos potencialmente tóxicos.

En el desarrollo de la presente investigación se tomó como caso de estudio una planta de concentración de sulfuros localizada en el Estado de México, la cual se encuentra en operación desde 1994 y cuyos jales tienen un alto contenido de pirita y prácticamente nula presencia de carbonatos que neutralicen la acidez generada por la oxidación de la pirita. Actualmente, la planta cuenta con dos presas de jales: La presa de jales 1, de aproximadamente 132,800 m<sup>2</sup> de área, que contiene alrededor de 5.5 millones de toneladas de jal (Lizárraga-Mendiola, 2008) se encuentra al límite de su capacidad, por lo que la recientemente construida presa de jales 2 entró en operación a principios de 2008 (Anónimo, 2007). Dadas estas circunstancias, es importante adquirir un mayor conocimiento de los procesos geoquímicos en la presa de jales para predecir de manera más acertada su comportamiento a largo plazo y proponer las medidas necesarias para prevenir la liberación de estos residuos en el ambiente circundante.

Se han realizado estudios sobre esta planta con diferentes enfoques, tanto de proceso (Pacheco-Gutiérrez, 2006; Velasco-Martínez, 2000) como ambientales (Cruz y col., 2006; Lizárraga-Mendiola, 2007; Martínez-Villegas, 2000). Dentro de las investigaciones ambientales se encuentra también el estudio sobre la generación de lixiviados ácidos de estos jales (González-Sandoval, 2006) en el que se confirmó el potencial de generación de drenajes ácidos debido a su alto contenido de pirita y la ausencia práctica de carbonatos. Se realizaron pruebas cinéticas en celdas de humedad bajo diferentes condiciones de laboratorio considerando diferentes duraciones de periodos húmedos y volúmenes de agua. Dentro de los resultados de esta investigación, se encontró que, en su fase inicial, cuando se tienen condiciones de humedad mínima prolongada, seguidas de precipitaciones fuertes se acelera el proceso de oxidación, no sólo de la pirita, principal causante de la acidez, sino también de la esfalerita, ZnS, que contribuye también al aumento de concentraciones de zinc, otros elementos traza y sulfatos en el agua, con efectos potencialmente tóxicos para el ambiente. Este fenómeno se explica porque dichas condiciones favorecen el transporte del oxígeno en el jal, que es el

reactivo imprescindible en la oxidación de la pirita. En consecuencia, conforme pasa el tiempo, mientras sea posible la transporte del oxígeno, incluso como oxígeno disuelto en agua, se presentará la oxidación de la pirita.

En las pruebas de celdas de humedad realizadas en el estudio citado se observó también que el pH no desciende de manera continua sino que tiene ligeros aumentos y nuevamente descensos o desciende de manera escalonada. Esto hace interesante un estudio a mayor profundidad de los fenómenos que pudieran estar ocurriendo en las presas de jales, ya que estos residuos mineros, contienen algunos otros minerales como los aluminosilicatos provenientes de la mena que podrían contribuir a la neutralización de la acidez generada en las primeras etapas de la oxidación de los jales. Esto es trascendente debido a que en la zona no hay bancos cercanos ricos en carbonatos sino que son de tipo arcilloso y, por tanto, son la única fuente local de material potencialmente neutralizante. Para ello se hizo uso de celdas de humedad para favorecer la oxidación de los sulfuros y estudiar su interacción con los minerales potencialmente neutralizantes. Por otro lado, hasta ahora no se han estudiado los cambios que ocurren en estos residuos cuando permanecen inundados en la presa por lo que también se consideró como un punto importante en esta investigación.

## **1.2. Hipótesis**

Las fases minerales con capacidad neutralizante presentes en los jales, aún cuando son escasas, contribuyen en la neutralización parcial del ácido producido por la oxidación de la pirita, modificando las características de los lixiviados obtenidos en celdas de humedad.

## **1.3. Objetivo general**

El objetivo de esta investigación es evaluar los cambios fisicoquímicos de los residuos de flotación cuando se someten a “intemperización” en un sistema de celdas de humedad a escala de laboratorio.

#### **1.4. Metas**

Las metas propuestas para alcanzar el objetivo planteado son:

1. Caracterización fisicoquímica de los residuos utilizados.
2. Muestreo del efluente del proceso y del agua recuperada en la presa de jales para comparar las características de ambas corrientes en función del tiempo y de los resultados de laboratorio.
3. Desarrollo de un sistema experimental basado en los resultados ya existentes de pruebas cinéticas de los jales, tomando las condiciones más favorables para la oxidación de la pirita y, como referencia, el método de prueba ASTM D 5744-96 denominado "Método de prueba estándar para intemperización acelerada de materiales sólidos usando una celda de humedad modificada" (ASTM, 2000).
4. Simulación de la parte inundada de la presa en una prueba de columnas.
5. Estudio de los cambios sufridos en la mineralogía de los jales a lo largo de las pruebas.
6. Especiación de los lixiviados de las celdas de humedad utilizando un programa de geoquímica denominado PHREEQC (pH REdox EQUilibrium in the C programming language) (Parkhurst y Appelo, 1999).

#### **1.5. Alcances**

Esta investigación se aplica exclusivamente a los residuos mineros de una planta localizada en el Estado de México, en muestras no intemperizadas y no se consideran efectos microbiológicos. La investigación se realiza a escala de laboratorio.

## CAPÍTULO 2

### FUNDAMENTACIÓN Y ANTECEDENTES

En este capítulo se hace una breve reseña sobre el desarrollo de la minería en México. Asimismo, se describen el proceso de flotación de la mina en estudio, las reacciones de oxidación de la pirita, las reacciones de neutralización con carbonatos y silicatos así como la utilización de las celdas de humedad como pruebas cinéticas para el estudio de la calidad de los efluentes ácidos que generan los residuos mineros ricos en sulfuros de hierro como la pirita.

#### **2.1 Algunos aspectos generales de la minería en México**

La riqueza de los yacimientos minerales de México es uno de los aspectos que más han influido en la historia económica del país a partir de la colonización española, puesto que lo han colocado en un primer plano en el contexto mundial (Coll-Hurtado y col., 2002). Anteriormente, la minería prehispánica era una actividad realizada a pequeña escala y tenía como fin principal la elaboración de objetos suntuarios dedicados al culto religioso.

Los antiguos mexicanos explotaban diversos minerales que encontraban en estado nativo como el oro, la plata y el cobre, entre otros. La plata y el oro eran fundidos en pequeños hornos, utilizaban crisoles de arcilla y la aplicación del método de la cera perdida era una práctica común. Mediante martillado producían láminas de oro, plata y cobre que luego eran repujadas o labradas, Además hacían aleaciones de dos o más metales: oro-cobre, plata-cobre, plomo-cobre, que utilizaban sobre todos para fabricar cascabeles (Hosler, 1997).

La minería ha constituido también un factor de gran importancia en la apropiación del territorio: apertura de nuevas tierras al dominio del hombre y fundación de los principales centros urbanos del país durante la colonia, así como la creación del tejido ferroviario durante el porfiriato (Coll-Hurtado y col., 2002). Al finalizar la Segunda Guerra Mundial, la minería perdió el carácter de columna vertebral de la economía nacional que desempeñó durante cuatro siglos y las

nuevas políticas económicas del país favorecieron, en primer lugar, el crecimiento de la agricultura comercial y de la industria y del turismo años más tarde. Las siguientes décadas se caracterizaron por el declive de las actividades extractivas, la cada vez menor participación de la minería a pequeña y mediana escala en la actividad, con el advenimiento de las grandes empresas, ahora muchas de ellas transnacionales y la pérdida del papel preponderante en la balanza comercial y, desde luego, la casi nula participación en el producto interno bruto (PIB) (Coll-Hurtado y col., 2002).

Los bajos precios internacionales de la plata y otros minerales obligaron al cierre de diversas minas e incluso la oferta de licenciaturas tales como la de ingeniería de minas y de geología, estrechamente relacionadas con la minería, se vio drásticamente reducida ante las pocas expectativas de trabajo. Fue hasta los últimos años pasados que el repunte en los precios internacionales de metales como el cobre o el zinc (debido en parte a la gran demanda de la pujante economía china), dio un nuevo auge a la industria minera (Lomelín-Guillén, 2007). El sector minero aporta entre el 1.17 y 1.5% al producto interno bruto nacional y de manera estimada representa el 2.4% de la producción minera mundial. México ocupa el 9º lugar en la producción minera mundial y el 4º lugar en la producción minera de Latinoamérica (INEGI, 2004, en redes internacionales).

Actualmente, desde el punto de vista técnico, la explotación minera se ha convertido en un trabajo de alta especialización, sumamente mecanizado y computarizado, por lo que sólo pueden competir en la explotación las empresas con capacidad para realizar grandes inversiones en exploración y en explotación. Por ello, la minería actual en México está controlada por unas cuantas grandes compañías y ha dejado de ser una actividad meramente extractiva, para convertirse en una industria integrada verticalmente y se habla indistintamente de los minerales extraídos como de los productos beneficiados a partir de ellos, es decir, la minería y la industria minero-metalúrgica conforman un todo coherente (Coll-Hurtado y col., 2002).

La concentración financiera que sufre la minería se aceleró después de la salida del capital estatal debido a la aplicación de las políticas neoliberales. Son pocas las empresas mineras mexicanas y se ha abierto la inversión en explotación

minera a capitales extranjeros tales como el capital canadiense, chino, japonés y español (Anónimo, 2007; Costero, 2004, en Redes Internacionales; Hernández, 2007, en Redes Internacionales). El riesgo que se corre es el descuido de la conservación del ambiente y la seguridad laboral, ya que muchas empresas extranjeras realizan en México prácticas que en su país de origen se encuentran prohibidas o estrictamente reglamentadas, aprovechando la laxitud de la normativa<sup>1</sup> mexicana (Gastélum, 2007, en Redes Internacionales; Poy-Solano, 2006, en Redes Internacionales).

Desde el punto de vista económico, la minería depende de una serie de factores totalmente ajenos a la naturaleza de los recursos no renovables, como son la demanda del mercado y los precios internacionales del producto. La demanda sufre cambios constantes por las modificaciones tecnológicas de la producción industrial, la incorporación de procesos de reciclaje de metales y por la aparición de nuevos materiales sintéticos que compiten con los minerales. Los precios internacionales, fijados generalmente por los países compradores y no por los productores, oscilan según sea la producción en diferentes partes del mundo o según sean las condiciones geopolíticas del concierto internacional (Coll-Hurtado y col., 2002).

La minería en México explota depósitos a cielo abierto o subterráneos, mas no aprovecha el mineral presente en la plataforma marina (200 millas continentales), afortunadamente, dado su impacto ambiental. En general, todas las etapas que conforman un proceso minero, con excepción de la prospección, que implica estudios preliminares, generan problemas ambientales de alto impacto. Para separar el mineral de todos aquellos materiales sin valor se utilizan básicamente dos métodos: La flotación y la hidrometalurgia (Pacheco-Gutiérrez, 2006). En todas las etapas se generan aguas residuales, residuos peligrosos y, en algunos casos, emisiones a la atmósfera. Debido al desarrollo y modernización en los procesos de extracción y procesamiento de los recursos minerales, así como a la generación de grandes cantidades de residuos provenientes de sus procesos, la industria minera en México ha generado una gran cantidad de desechos y sitios contaminados a lo largo de todo el país (INE, 2005, en Redes internacionales), constituyendo alrededor del 65% de los residuos industriales (SEDESOL, 1993). Se desconoce el número de sitios mineros, pero se estima que hay de 10,000 a 50,000 sitios abandonados o inactivos (Carrillo-Chávez y col., 2003). En la

---

<sup>1</sup> Normatividad es una palabra derivada del anglicismo *normativity* que no existe en español. El vocablo correcto es *normativa*

siguiente sección se describe el proceso de concentración de minerales en la mina en estudio para comprender cómo se generan estos residuos.

## **2.2 Procesos de concentración de minerales en la planta en estudio**

La empresa minera cooperante, ubicada en Zacazonapan, Estado de México, se encuentra en operación desde 1994 y produce concentrados de sulfuros de zinc, plomo y cobre a partir de un yacimiento subterráneo de sulfuros masivos de origen volcánogénico. Los sulfuros metálicos más significativos son, en orden ascendente por su abundancia, la calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ), la galena ( $\text{PbS}$ ), la esfalerita ( $\text{ZnS}$ ) y la pirita ( $\text{FeS}_2$ ).

El proceso de concentración que se emplea en la planta es el de flotación, método que se acompaña de otras cinco etapas: Trituración, molienda, clasificación, espesamiento y filtración. En la última etapa se obtiene el concentrado con un contenido de humedad del 8%, forma en la cual se transporta al sitio de entrega. En la Figura 2.1 se presenta un diagrama de flujo general de este proceso, el cual ha sido descrito con detalle por Pacheco-Gutiérrez (2006), presentando a continuación un resumen del mismo.

El acondicionamiento para llevar a cabo la flotación de una mena de sulfuros es un proceso complejo que involucra varios fenómenos tanto físicos como químicos. En la mayoría de los casos, los minerales de interés no siguen el mismo comportamiento cuando se encuentran solos que cuando se encuentran en la mena. El proceso de acondicionamiento comienza en la molienda y termina en la celda de flotación cuando la partícula se adhiere a la burbuja de aire.

El mineral extraído se somete a un proceso de trituración para alcanzar un tamaño de partícula menor a 9.5 mm ( $3/8''$ ) (eficiencia del 95-97%). La siguiente etapa es la molienda, en donde se lleva a cabo la reducción de partícula de 9.5 mm ( $3/8''$ ) a 53 micrómetros (que es el tamaño de corte de la malla 270). A la salida de cada molino se cuenta con bombas centrífugas horizontales, las cuales envían la pulpa a 3 hidrociclones de 25 cm ( $10''$ ) de diámetro para separar los finos

(75% a 270 mallas) de los gruesos. Para lograr dicha clasificación se utiliza agua de dilución hasta lograr una pulpa de 65% sólidos. Los finos resultantes de la clasificación (20-35% sólidos) son enviados por gravedad al circuito de flotación y los gruesos (86% sólidos) descargan sobre el cajón que alimenta al molino para formar el circuito cerrado de molienda. Con este tamaño se asegura una adecuada recuperación de valores en el área de flotación.

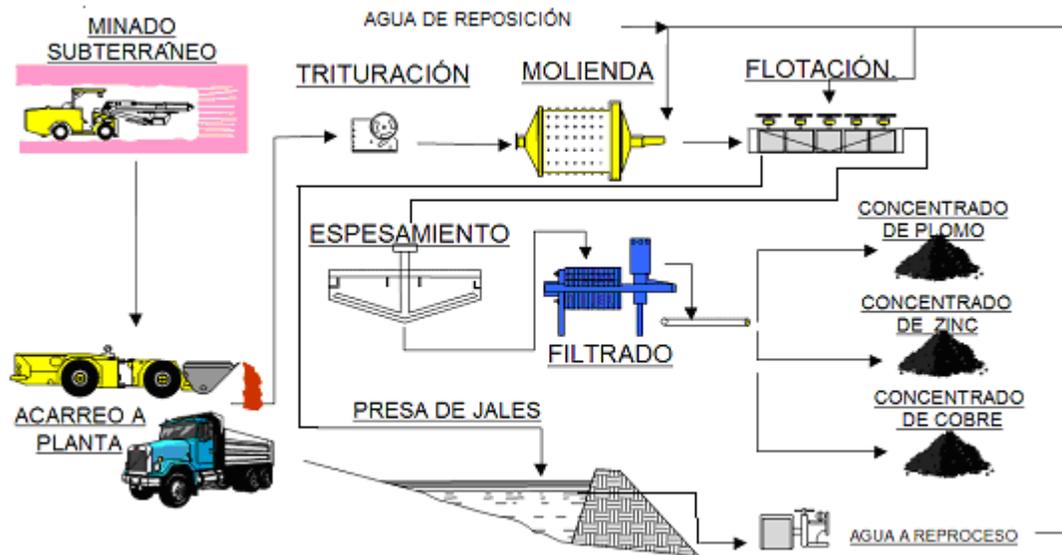


Figura 2.1 Diagrama de flujo de proceso de la planta bajo estudio (Modificado de Anónimo, 1999)

Los finos son acondicionados con oxígeno para deprimir la pirita y se adiciona “aerofina 3418” (diisobutil-ditiofosfinato) y un agente espumante “CC530 MIBC” (metil-isobutil-carbinol) y se introducen al circuito de flotación de plomo. La galena (PbS) y la calcopirita ( $CuFeS_2$ ) generalmente se separan primero en el proceso de flotación en un circuito de plomo, después de la depresión de la esfalerita y pirita por medio del cianuro, sulfito de sodio, sulfito de zinc, ferrocianuros y cianuros en combinación con sulfato de zinc o dextrina. El mineral recuperado en la espuma formada se analiza para saber la relación Pb:Cu. Si esta relación es de 4:1 se le agrega dióxido de azufre líquido y dextrina en un tanque acondicionador, con el fin de separar la mezcla Cu-Pb llevándose a un circuito donde las colas son el concentrado de plomo y la espuma el concentrado de cobre (Anónimo, 1999).

Las colas del banco agotativo de plomo-cobre son la alimentación al circuito de zinc, al cual se le agregan  $1300 \text{ g ton}^{-1}$  de cal, elevando el pH para deprimir la pirita, sulfato de cobre y xantato isopropílico en los tanques acondicionadores para activar al zinc, obteniéndose así el concentrado de zinc y las colas (Anónimo, 1999).

Cada uno de los productos de flotación mencionados se llevan por separado a un espesador en donde se adiciona el agente floculante para ayudar a la sedimentación. La cantidad adicionada es de  $2 \text{ g ton}^{-1}$ . De allí pasa, posteriormente, a un filtro para eliminar la humedad en el producto hasta aproximadamente un 8%. Los concentrados se depositan en un patio techado y de aquí se realiza su embarque posterior a las distintas fundiciones. La producción mensual promedio de cada uno de los productos es de 2,000 ton de concentrado de plomo, 4,500 ton de concentrado de zinc y 150 ton de concentrado de cobre (Anónimo, 1999).

Por otra parte, se desechan mensualmente alrededor de 40,000 ton de colas o jales, los cuales se bombean, como una mezcla sólido-acuosa o "*slurry*" (lodo o suspensión en inglés), a la presa de jales, construida sobre un enrocamiento de basalto y una cama de arcilla, la cual tiene una profundidad máxima de alrededor de 100 m (Anónimo, 1999).

Las colas o jales, se decantan en la presa de jales y el agua se recupera, junto con los aditivos químicos residuales y se bombea nuevamente al proceso de flotación por lo que, en principio, no existen aguas residuales en esta fase del proceso.

Los jales de esta mina tienen la particularidad de tener concentraciones muy altas de pirita (alrededor del 50%) y presencia prácticamente nula de carbonatos, que son los principales minerales amortiguadores de la acidez provocada por la oxidación de la pirita, lo que aumenta su potencial generador de drenajes ácidos. Existen otros minerales, sin embargo, presentes en los jales que podrían contribuir a la neutralización de la acidez generada por la pirita (González-Sandoval, 2006). En las siguientes secciones se describen las reacciones de oxidación de la pirita y otros sulfuros así como las de neutralización.

### 2.3 La oxidación de los sulfuros y la generación de drenajes ácidos de mina

El hierro es un elemento relativamente abundante en el universo y es el cuarto elemento más abundante en la corteza terrestre. Se forma en las estrellas masivas, las cuales pasan a través de varias etapas de fusión nuclear más allá del helio, creando nuevos y más pesados elementos hasta llegar al hierro, el elemento más pesado que puede crearse por reacciones de fusión. Los minerales de hierro se encuentran principalmente en forma de óxidos (hematita,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , magnetita  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y limonita  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , de donde se obtiene comercialmente), sulfuros (pirita,  $\text{FeS}_2$ , principalmente) y carbonatos ( $\text{FeCO}_3$ ) (Pilchin y Eppelbaum, 2006). Por su parte, la esfalerita, la galena y la calcopirita de los yacimientos minerales de sulfuros son las principales fuentes de los metales de base del mundo (Zn, Pb y Cu, respectivamente) y la pirita es virtualmente un mineral ubicuo en los depósitos minerales de sulfuros (Craig y Vaughan, 1994).

A diferencia de lo que ocurre con los óxidos de hierro, que se presentan en los dos estados de oxidación del hierro (II) y (III), en el caso de los sulfuros, sólo los sulfuros ferrosos pueden ser estables en un amplio intervalo de condiciones de potencial "redox" (oxidación-reducción) y pH, mientras que los sulfuros férricos no pueden formarse debido a que el  $\text{Fe}^{3+}$  es la especie dominante bajo condiciones altamente oxidantes y ácidas. Entre los sulfuros ferrosos que pueden formarse están el FeS (amorfo), la pirrotita, la mackinawita, la troilita, la pirita y la marcasita. Sin embargo, los más estables son la pirrotita ( $\text{Fe}_{0.95}\text{S}$ ) y la pirita ( $\text{FeS}_2$ ) (Faure, 1998). Por otra parte, en contraste con los minerales no sulfurados, los sulfuros se caracterizan por su reactividad química con el agua y oxígeno disuelto. Ésta se debe a la inestabilidad del ion sulfuro que presenta el estado de oxidación más bajo del azufre, -2, que puede oxidarse fácilmente a los estados de oxidación 0, +2, +4 y +6 dependiendo de la actividad de los agentes oxidantes del sistema. Por ejemplo, la oxidación puede ocurrir por la transferencia de electrones desde el azufre al oxígeno, un mecanismo de transferencia de carga (Rao y col., 1992). Se ha observado también, combinando diferentes técnicas de microscopía electrónica y espectroscopía, que la presencia simultánea de oxígeno y vapor de agua oxidan más agresivamente la superficie de la pirita en comparación con la presencia aislada de oxígeno (Rosso y col., 1999).

En campo, la oxidación de la pirita, ocurre en presencia de oxígeno y agua, produciendo ácido sulfúrico y sulfato férrico. Este proceso se acelera cuando se presentan bacterias capaces de catalizar estas reacciones y que pueden provocar la solubilización de cationes metálicos y metaloides “pesados” de los minerales circundantes, los cuales pueden lixivarse y llegar a los cuerpos de agua (Audry y col., 2005) provocando una reducción de su valor de pH causando daños a la flora y fauna acuáticas. A este tipo de contaminación, como ya se mencionó, se le conoce como drenaje ácido de mina, DAM o de roca, DAR.

La oxidación de los minerales de sulfuros de hierro consta de varias reacciones. Cada mineral tiene una rapidez de oxidación diferente. Las reacciones involucradas en la oxidación de la pirita se describen en los siguientes párrafos (Bullock y Bell, 1994; EPA, 1994):

En un principio, la pirita reacciona con el agua y el oxígeno:



En esta etapa, el azufre se oxida produciendo iones hidronio y sulfato, los productos de disociación del ácido sulfúrico en solución y se encuentra el ión  $\text{Fe}^{2+}$  libre en solución lo que permite que siga reaccionando. Por otra parte, existe evidencia de que en esta etapa, la catálisis microbiana puede incrementar entre 25 y 34 veces la rapidez de la reacción (Younger y col., 2002). La oxidación del ión ferroso a ión férrico ocurre más lentamente a valores más bajos de pH:



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

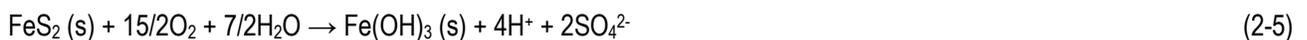


Esta reacción genera más ácido. Experimentos de oxidación de pirita en solución ácida demuestran que la cantidad de sulfato producido es muy similar, tanto bajo condiciones oxigenadas como en ausencia de oxígeno, lo que sugiere el rol predominante del ión  $\text{Fe}^{3+}$  en comparación con el oxígeno disuelto (Mazumdar y col., 2008). 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 también precipita como hidróxido de hierro como se indica en la siguiente reacción:



Este hidróxido precipitado se puede identificar en los fondos de las corrientes de agua como un depósito amorfo, amarillo, conocido como “niño amarillo” (del inglés, *yellow boy*). La precipitación del hidróxido férrico ocurre principalmente cuando el valor del pH del medio se mantiene por encima de 4.5 (Martín y col., 2008). Cuando el valor del pH es menor a 3.0, se considera que el ión férrico es el único agente oxidante de los sulfuros (Nordstrom, 1982). Langmuir y Whittetmor (1971) sugieren que el hidróxido férrico y la goethita pobremente cristalizada son las primeras fases férricas que precipitan en corrientes de agua impactadas por aguas ácidas de mina, aunque con el tiempo llegan a convertirse en fases más estables, goethita cristalina y lepidocrocita.

Las reacciones anteriores se pueden resumir en la siguiente, a valores de pH menores a 6.4 (Mendoza-Amézquita y col., 2006):



Debido a la relativa insolubilidad del  $\text{Fe}^{3+}$ , la mayor parte del Fe en solución a valores de pH mayores que 3.5 está presente como  $\text{Fe}^{2+}$ . Las soluciones de drenajes ácidos de mina comúnmente tienen valores de pH y potencial redox (Eh) a lo largo o cerca del límite entre las especies  $\text{Fe}^{2+}$ - $\text{Fe}(\text{OH})_3$  en un diagrama Eh-pH. Las soluciones cercanas al valor pH neutro (pH 5-6) 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 sulfatos), pueden presentarse mayores

cantidades de  $\text{Fe}^{3+}$  (Rose y Cravotta, 2004, en Redes internacionales). La presencia de oxihidróxidos de hierro así como de aluminio (Denimal y col., 2005, Ranville y col. 2004) y la formación de complejos con radicales oxhidrilos y sulfatos (Swedlund y col., 2003; Widerlund y col., 2005) pueden afectar positivamente la calidad de los lixiviados o DAM al favorecer la inmovilización de cationes de metales y metaloides potencialmente tóxicos. Entre estos minerales se encuentran (Younger, 2000): La melanterita ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), römerita ( $\text{Fe(II),Fe(III)}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ ), la coquimbita ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ), la copiapita ( $\text{Fe(II)Fe(III)}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ ) y la jarosita (p.ej. jarosita de potasio,  $\text{KFe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ ).

Lu y col. (2005) encontraron secuencias progresivas de capas de alteración o de precipitados con distintas conformaciones de óxidos férricos óxido férrico en muestras intemperizadas de pirita. Ellos proponen que la adsorción y/o la coprecipitación son los principales mecanismos de inmovilización de elementos como el As, Cu y Zn en los productos de intemperización de la pirita y, por tanto, su liberación desde las fases más superficiales se debe a la disolución de estas capas de alteración y a la desorción a bajos valores de pH.

La rapidez de oxidación de la pirita se incrementa conforme aumenta la temperatura, lo que ocurre en la superficie de las presas de jales durante los días soleados. En el caso del clima tipo mediterráneo en la península ibérica, en el que se alternan largos periodos cálidos y secos con periodos de lluvias cortos pero intensos, se ha encontrado que la generación de drenajes ácidos de mina se presenta durante todo el año (Álvarez-Valero y col., 2007). La oxidación también se ve afectada por la estructura cristalina de la pirita, por ejemplo, la pirita framboidal y la marcasita (dimorfo de la pirita), que son menos cristalinas, se oxidan más rápidamente que la pirita debido a que tienen una mayor área específica (Weber y col., 2004). Asimismo, el tamaño del grano, la interacción de la superficie del mineral y las especies  $\text{O}^-$  y  $\text{OH}^-$ , es el paso que controla la rapidez de oxidación tanto en contacto directo con el aire como en medio acuoso; por lo tanto, a menor tamaño de grano, la oxidación será más rápida (Almeida y Giannetti, 2002).

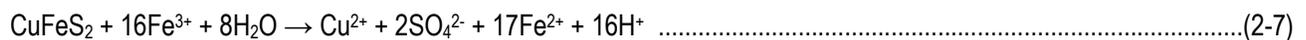
Tanto el ión férrico como las bacterias actúan como catalizadores de las reacciones de oxidación jugando un rol significativo en la cinética de oxidación (Belzile y col., 2004; Edwards y col., 1998). La formación de ácido sulfúrico en la reacción inicial de oxidación y la consecuente disminución del 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 (Younger y col., 2002). La rapidez de oxidación por el ión férrico es mucho mayor que la que ocurre a valores mayores de pH y genera también más acidez y también se acelera más en presencia de bacterias como *Thiobacillus ferrooxidans* (conocida actualmente como *Acidithiobacillus ferrooxidans*), *Leptospirillum ferrooxidans* y *Thiobacillus thiooxidans*, pudiendo incrementar la rapidez de oxidación en factores de  $10^5$  o  $10^6$  (Bigham y Nordstrom, 2000; Lacey y Lawson, 1979). Estas bacterias acidófilas litotróficas generalmente se detectan en los residuos de minas y lixiviados (Johnson y Hallberg, 2003). A valores de pH “circumneutros”, los productos intermedios de la oxidación de los sulfuros metálicos tales como el tiosulfato, politionato o azufre elemental pueden ser oxidadas biológicamente a ácido sulfúrico por bacterias moderadamente acidófilas oxidantes de azufre o compuestos azufrados tales como *T. thioparus*, *T. neapolitanus*, *T. novellus* y *Thiomonas intermedia* (Schippers y col., 2000).

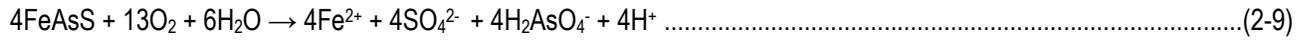
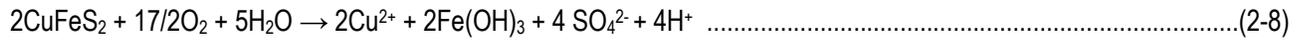
Otros ejemplos de sulfuros ferrosos son la calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ), y la arsenopirita ( $\text{FeAsS}$ ). La calcopirita es considerada como uno de los sulfuros más resistentes a la oxidación. Su tasa de oxidación es 1 a 2 órdenes de magnitud menor que la pirita (Ramos-Arroyo, 2004) y, en principio, al oxidarse no genera acidez:



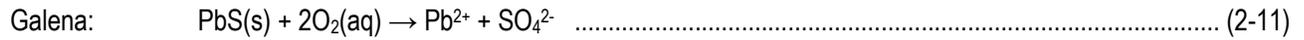
Como el ión ferroso no permanece estable en un ambiente expuesto a la atmósfera, se produce la hidrólisis y precipitación de la ferrhidrita ( $\text{Fe}_3\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), que también genera ácido (Ramos-Arroyo, 2004). El ion férrico actúa como un potente agente oxidante de la calcopirita y la arsenopirita. En el caso de la calcopirita, la reacción de oxidación con ión férrico es (Higueras y Oyarzun, 2007, en Redes internacionales):



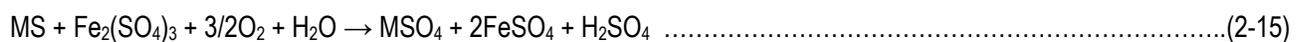
Las reacciones de oxidación total de la calcopirita y arsenopirita son (Pérez-Martínez, 2005):



Por otra parte, existen otros sulfuros metálicos no ferrosos que no necesariamente producen acidez sino que liberan otros iones metálicos solubles. A continuación se presentan algunos ejemplos (Younger y col., 2002):

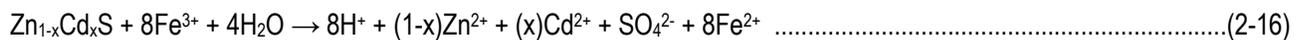


La oxidación de la galena, por ejemplo, produce el sulfato de plomo (anglesita) casi instantáneamente, ya que tiene un producto de solubilidad muy bajo y se forman costras de precipitados secundarios que protegen a la galena de posterior oxidación (Plumlee, 1999). Sin embargo, la presencia de altas concentraciones de ion férrico puede ocasionar la disolución de estos sulfuros, a la vez que se genera más acidez (Malström y col, 2006). La ecuación general de estas reacciones es (Ritchie, 1994):



Cabe señalar también que en estudios de lixiviación en medio ácido se ha demostrado que la rapidez de disolución de los sulfuros metálicos en sistemas de minerales mixtos puede ser afectada dramáticamente por efectos galvánicos, incrementándose la rapidez hasta en treinta veces en algunos casos, tales como en sistemas de pirita-galena (Abraitis y col., 2004).

El zinc es uno de los cationes encontrados en más altas concentraciones en las aguas afectadas por el DAM así como en pruebas cinéticas de laboratorio (Desbarats y Dirom, 2005; González-Sandoval, 2006). El cadmio se encuentra generalmente asociado a la esfalerita ya que sustituye al zinc, debido a que tiene la misma carga y radio iónico similar (Ramos Arroyo, 2004) y presenta la siguiente reacción de disolución (Higueras y Oyarzun, 2007, en Redes internacionales):



La oxidación de los sulfuros metálicos en los jales, generalmente es muy limitada durante la operación y se desarrolla lentamente a lo largo del tiempo, después que cesa la acumulación en el depósito y que la porosidad en el mismo permite el transporte del oxígeno atmosférico. Se ha reportado que el espesor de la zona de oxidación en los jales inactivos va de 50 a 200 cm, debido a la formación de capas de baja permeabilidad que impiden el transporte vertical de los agentes oxidantes hacia los niveles inferiores de los jales (Elberling y col., 2003; Romero, 2004).

Este proceso puede analogarse con lo que sucede en los yacimientos de sulfuros en contacto con aguas subterráneas:

La interacción electroquímica entre el yacimiento y el agua subterránea tiene el mismo tipo de mecanismo que ocurre en la corrosión de metales. Es decir, el proceso involucra la oxidación anódica del sulfuro, una reacción que proporciona electrones al mineral, estos electrones son liberados nuevamente por la reducción catódica del oxígeno. Debido a que el yacimiento de sulfuros es semiconductor, los procesos anódicos y catódicos pueden ocurrir en diferentes puntos. Por lo tanto, cuando el mineral está expuesta a procesos de intemperismo, se presenta un arreglo zonal de asociaciones de diferentes minerales, lo que se refleja en diferentes grados de oxidación. El oxígeno del aire se disuelve en el agua

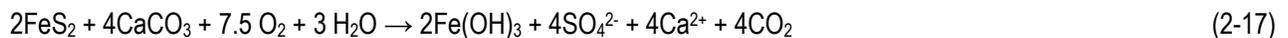
subterránea y se difunde hacia la superficie de los sulfuros metálicos donde puede reducirse. Esta reacción catódica toma los electrones liberados por la oxidación anódica de los sulfuros en el cuerpo subyacente del mineral y permite que el proceso tenga lugar. De ahí que los electrones fluyan hacia la superficie haciendo que su potencial sea más positivo que a mayor profundidad. Por lo tanto, la alteración de la composición del yacimiento será mayor en la superficie ya que las distancias para el traslado de las cargas es menor (Woods, 2004, en Redes internacionales).

Asimismo, se han hecho esfuerzos para proponer modelos de predicción del comportamiento de los jales. Todos se basan en la oxidación de la pirita y dan énfasis a la disponibilidad de oxígeno y sus mecanismos de transporte desde la superficie de los jales a todo el cuerpo del depósito (Ramos-Arroyo, 2004).

#### **2.4 Neutralización de los lixiviados o drenajes ácidos de mina**

El factor principal que afecta la naturaleza de los lixiviados es la presencia de minerales con capacidad neutralizante, siendo los de mayor importancia los carbonatos, cuya disolución es más rápida que la de la pirita. Algunos aluminosilicatos como la moscovita, albita y el feldespato-K también pueden neutralizar la acidez aún cuando son menos eficientes que los carbonatos, ya que su disolución es más lenta (Sánchez-España y col., 2005).

La reacción 2.17 muestra la neutralización del carbonato de calcio y en la Tabla 2.1 pueden verse las reacciones de neutralización de algunos aluminosilicatos y el hidróxido de hierro (Ritchie, 1994, en Redes internacionales):



Jambor y col. (2002) realizaron pruebas estáticas, las cuales se describen en la siguiente sección, para determinar la capacidad de neutralizar la acidez generada que tienen diferentes minerales de las clases de los feldespatos, piroxenos, olivinos, micas, etc.

Tabla 2.1. Reacciones de disolución y neutralización de minerales (Ritchie, 1994, en Redes internacionales)

<b>Disolución de la moscovita</b>	
$KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2(s) + H^+ + \frac{3}{2}H_2O \rightarrow K^+ + \frac{3}{2}Al_2Si_2O_5(OH)_4(s)$	(2-18)
<b>Disolución de la biotita</b>	
$KMg_{1.5}Fe_{1.5}AlSi_3O_{10}(OH)_2(s) + 7H^+ + \frac{1}{2}H_2O \rightarrow K^+ + 1.5 Mg^{2+} + 1.5 Fe^{2+} + H_4SiO_4 + \frac{1}{2}Al_2Si_2O_5(OH)_4(s) \dots\dots$	(2-19)
<b>Disolución de la albita</b>	
$NaAlSi_3O_8(s) + H^+ + \frac{9}{2}H_2O \rightarrow Na^+ + 2H_4SiO_4 + \frac{1}{2}Al_2Si_2O_5(OH)_4(s) \dots\dots\dots$	(2-20)
<b>Disolución de la anortita</b>	
$CaAl_2Si_2O_8(s) + 2H^+ + H_2O \rightarrow Ca^{2+} + Al_2Si_2O_5(OH)_4(s) \dots\dots\dots$	(2-21)
<b>Disolución de K-feldspato</b>	
$KAlSi_3O_8(s) + H^+ + \frac{9}{2}H_2O \rightarrow K^+ + 2H_4SiO_4 + \frac{1}{2}Al_2Si_2O_5(OH)_4(s) \dots\dots\dots$	(2-22)
<b>Disolución del hidróxido de hierro</b>	
$Fe(OH)_3(s) + 3H^+ \rightarrow Fe^{3+} + 3H_2O \dots\dots\dots$	(2-23)

Ellos encontraron que, aunque existen variaciones entre las diferentes clases de muestras, los miembros de calcio de las plagioclasas, pertenecientes a la clase de los feldspatos, tienen mayor potencial de neutralización que las especies de sodio. Por otra parte, las micas como la moscovita (presente en los jales de estudio) presentan bajo potencial de neutralización. También observaron que trazas de carbonatos pueden alterar las pruebas estáticas aumentando aparentemente el potencial de neutralización.

Como resultado de los procesos de oxidación de la pirita, neutralización de la acidez y, por tanto, de alteración de los jales, se forman nuevos minerales por lo que para distinguir su origen se tiene la siguiente clasificación y definiciones propuestas por Jambor y Blowes (1994):

- Minerales primarios: Son los que provienen de los procesos metalúrgicos de extracción de metales (minerales de ganga y algunos minerales de mena) que sólo han sido afectados por los procesos físicos y subsecuentemente fueron depositados en la presa sin presentar otro cambio.

- Minerales secundarios: Se forman dentro de la presa, como resultado de la precipitación de los constituyentes derivados de las reacciones de oxidación e hidrólisis dentro de la presa. Los minerales secundarios típicos son los oxihidróxidos de hierro tales como goethita ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ) y sulfatos como la jarosita ( $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ) y el yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) que pueden derivarse de la oxidación de los compuestos que participaron en los procesos mineros acuosos y cristalizar *in situ*. Los minerales secundarios no se encuentran restringidos a una zona superficial sino que también pueden presentarse a profundidad, formando sitios de oxidación. Los minerales secundarios tienden a secuestrar metales y/o retener acidez ya sea a corto o largo plazo. Los óxidos férricos hidratados pueden sorber metales de manera más o menos refractaria, mientras que las eflorescencias de sales de sulfatos metálicos, tales como la melanterita ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), sirven como medio de almacenamiento de metales y acidez de manera temporal durante periodos de sequía. Estas sales se disuelven fácilmente durante las tormentas y liberan tanto metales como acidez (Álvarez-Valero y col, 2007; Seal II y col, 2004, en Redes internacionales).

- Minerales terciarios: Son aquellos que cristalizan cuando los jales comienzan a drenarse en la presa. Ejemplo de ellos son el yeso y el sulfato ferroso, que precipitan en los poros del jal dándole cohesión y cementándolo rígidamente. Estos precipitados forman normalmente superficies blancas donde afloran los minerales de sulfatos como el yeso.

En resumen, en el desarrollo de esta investigación se denominan minerales primarios a los depositados en condiciones iniciales en los jales, secundarios a los que cristalizan como productos de las reacciones químicas de oxidación y neutralización, principalmente y minerales terciarios a las fases que se forman durante el secado de los jales y que afloran en la superficie de la presa.

## 2.5 Pruebas estáticas y pruebas cinéticas

Los métodos utilizados para la predicción del potencial de generación de drenaje ácido de mina se clasifican en estáticos y cinéticos. Las pruebas estáticas predicen la calidad del drenaje 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 (Coastech Research Inc., 1991). Algunos ejemplos de estos métodos son los publicados por la EPA, así como también el método de extracción secuencial de Tessier y col. (1979).

Una vez que se ha determinado que los residuos mineros son potenciales generadores de acidez, generalmente se someten a pruebas cinéticas. Estas pruebas requieren un mayor volumen de muestra y un periodo o lapso de tiempo más largo y proporcionan información acerca de la rapidez de oxidación del mineral y, por tanto, de la producción de ácido así como de las características del agua del drenaje. Los métodos de pruebas cinéticas más utilizados son las pruebas de celdas de humedad y las pruebas de columna.

De acuerdo con Sobek y col. (1978), la prueba de celda de humedad lixivia una muestra de 200 g molida a menos 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 destilada y pueden medirse pH, alcalinidad, conductividad eléctrica, potencial de óxido-reducción, sulfatos y metales disueltos. En 1996, la ASTM publicó un método de prueba, D 5744-96, denominado "Método de prueba estándar para intemperización acelerada de materiales sólidos usando una celda de humedad modificada" y establece algunas

diferencias, como por ejemplo, la duración de la prueba debe ser de 20 semanas, la muestra debe ser de 1 kg y el volumen de agua de lixiviado es de 500 mL o un 1000 mL (ASTM, 2000).

Las pruebas de columna se utilizan también para complementar las pruebas anteriormente descritas; sin embargo, no existe prácticamente ninguna 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 jales y se sujetan también a ciclos de humedecimiento y secado para favorecer la oxidación y lixiviado del material para su posterior análisis (Ian Wark <sup>Research Institute</sup>, 2002), tal como ocurre con las celdas. 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. La Figura 2.2 muestra algunos esquemas típicos de estos sistemas.

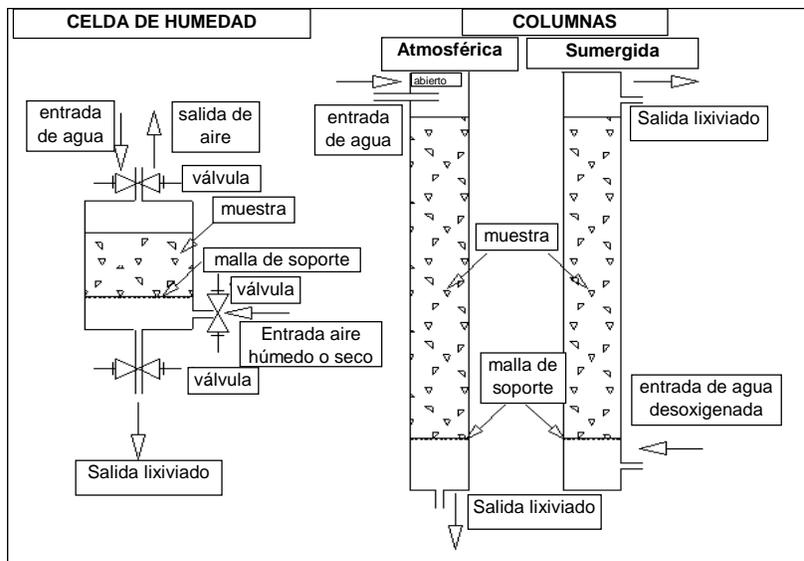


Figura 2.2. Esquemas de una celda de humedad y de columnas (Mills, 1998, en Redes internacionales)

Una técnica para complementar estas pruebas ha sido propuesta por Cruz y col. (2006) y consiste en el uso de la voltamperometría cíclica para evaluar la reactividad de los sulfuros permitiendo comprender los procesos que afectan la oxidación de las muestras. Esta técnica ya había sido utilizada desde hace años para determinación de especies superficiales en minerales de sulfuro pero desde el punto de vista del proceso de flotación (Griffin y col., 1992): Asimismo, sigue utilizándose también en investigación el diseño experimental de Sobek y colaboradores (1978) e,

incluso, otros investigadores han hecho modificaciones experimentales basadas en estos métodos para mejorar el desarrollo de las investigaciones en celdas de humedad.

### **2.5.1 El método de prueba ASTM**

El método de prueba estándar ASTM D 5744-96 para la intemperización acelerada de materiales sólidos utilizando una celda de humedad modificada (ASTM, 2000) es un procedimiento que acelera la rapidez natural de “intemperización” de una muestra de material sólido, de manera que los productos diagnósticos de la intemperización se puedan producir, coleccionar y cuantificar.

Este método fue desarrollado en el Centro de Investigación Salt Lake City de la Oficina de Minas de Estados Unidos (U.S. Bureau of Mines Salt Lake City Research Center) con objeto de proporcionar un protocolo bien definido de prueba cinética, conducido bajo condiciones controladas de reacción de modo que puedan obtenerse resultados reproducibles. El método sugiere dimensiones de celdas, medio filtrante para retener sólidos y un método para cargar la celda. Asimismo, describe el tamaño máximo de partícula, duración de los ciclos de aire húmedo y seco, flujos, temperatura y humedades relativas del aire seco y húmedo, masa de agua retenida en la celda después del lixiviado semanal y la calidad del agua adicionada para el lavado de los productos de reacción del residuo bajo prueba. El método ha demostrado un alto grado de replicación de los resultados intralaboratorio e interlaboratorios y requiere de costos moderados de capital y personal (White y Lapakko, 2000).

Los productos solubles del intemperismo se remueven mediante la adición de un volumen fijo de agua para lixiviado, el cual se analiza semanalmente. La cantidad de muestra es de 1000 g y se utilizan 500 o 1000 mL de agua desionizada para la obtención de los lixiviados, la prueba tiene una duración mínima de 20 semanas.

El propósito de este procedimiento es determinar lo siguiente: (1) Si el material produce efluentes ácidos, alcalinos o neutros; (2) Si el efluente contiene cationes diagnósticos (incluyendo metales traza) y aniones que representen

productos solubilizados de la intemperización formados durante un periodo específico de tiempo y (3) La rapidez a la que se liberan estos cationes y aniones bajo las condiciones controladas de la prueba.

Cada ciclo semanal consta de tres días en los que se hace circular aire seco (menos de 10% de humedad relativa) a través del material y otros tres días en que se utiliza aire saturado (95% de humedad relativa), seguidos del lixiviado con agua en el día siete. El propósito de circular aire seco durante tres días es evaporar el agua remanente en los poros de la muestra después del lixiviado semanal. Durante este periodo, la rapidez de transporte del oxígeno a través de la muestra puede incrementarse en varios órdenes de magnitud en comparación con la rapidez de transporte bajo condiciones más saturadas y, por tanto, ayudan a acelerar la oxidación abiótica de los sulfuros de hierro. Por otra parte, durante la etapa en que se adiciona aire saturado, aumenta la oxidación catalizada por bacterias al proveer un microambiente húmedo por toda el área superficial de la muestra. Este microambiente promueve la redisolución de los productos de oxidación precipitados y los subproductos metabólicos (por ejemplo, el ion férrico) entre los microorganismos y el sustrato sin saturar la muestra y afectar negativamente la transporte de oxígeno. En la nueva versión del método, ahora denominado únicamente como D 5744-07 Método de prueba estándar para intemperización en laboratorio de materiales sólidos utilizando una celda de humedad (ASTM, 2007), se ha omitido la mención a los posibles efectos microbiológicos, manteniéndose el enfoque en las reacciones químicas.

La prueba sugiere el análisis de los siguientes parámetros en los lixiviados:

- pH: El valor de pH de un ambiente mide su capacidad de proporcionar protones (iones hidrógeno) a una base o de tomar protones a un ácido. Este método supone también que el pH de cada lixiviado refleja la interacción progresiva del agua intersticial con la capacidad amortiguadora del material sólido bajo las condiciones específicas de laboratorio
- Potencial redox (Eh): El potencial redox mide la capacidad de un ambiente para oxidar o reducir las especies presentes. La dificultad en la medición de este parámetro radica en que algunas reacciones que determinan el potencial redox son lentas, de manera que una lectura instantánea no da valores del potencial en equilibrio.

Muchas reacciones en las que interviene el oxígeno se llevan a cabo por etapas y una de ellas es muy lenta. De allí que los potenciales redox medidos en ambientes que contienen oxígeno son generalmente más bajos que los valores de equilibrio y no hay una manera simple de aplicar un factor de corrección. Esto significa que los valores de potencial redox medidos proporcionan información cualitativa o semicuantitativa; sin embargo, siempre es útil realizar cálculos con los valores medidos y con potenciales teóricos ya que permiten establecer límites a los procesos que pueden esperarse en el ambiente estudiado (Krauskopf y Bird, 1995). El potencial redox ha sido investigado y utilizado como una variable de proceso importante en la flotación sulfuros desde hace décadas reportándose diferentes formas de medirlo con sus ventajas desventajas (Rand y Woods, 1984).

- Conductividad eléctrica
- Oxígeno y dióxido de carbono gaseosos disueltos
- Alcalinidad
- Acidez
- Concentraciones de aniones y cationes y concentraciones de metales y metales traza

Entre estos parámetros, dos determinaciones críticas son las concentraciones de sulfatos y de hierro porque su rapidez de liberación son medidas de la oxidación de los minerales de sulfuros de hierro y, en los casos en que se determinan los isótopos del azufre, confirman su procedencia mineral (Edraki y col., 2005). La determinación de metales normalmente se realiza mediante técnicas de absorción atómica y plasma aunque también se ha experimentado con técnicas de voltametría para su determinación, incluso en campo (Brown y col., 2005).

### **2.5.2 Estudios comparativos en celdas de humedad y columnas**

La prevención de los drenajes o lixiviados ácidos de mina o bien la remediación en los sitios donde ya hay contaminación importante debida a este fenómeno no tienen una respuesta o solución únicas. Para encontrar las opciones más adecuadas se requiere del estudio detallado de cada sitio ya que se deben tomar en cuenta diversos factores tales como la hidrología del sitio, las condiciones climáticas, la mineralogía de los yales, etc. A continuación se presentan los resultados de algunas investigaciones realizadas en celdas de humedad con el objeto de comparar los resultados obtenidos.

Frostad y col. (2002) realizaron un estudio comparativo utilizando cinco protocolos de pruebas cinéticas (las celdas de humedad normalizadas, celdas no aireadas, celdas altas, celdas agitadas y columnas de agotamiento de potencial de neutralización, PN) evaluando por comparación, la liberación del sulfato y rapidez de agotamiento del potencial de neutralización y predijeron el tiempo requerido para que se presentara acidez (definido como  $\text{pH}=6$ ). Sus pruebas indicaron que la celda de humedad normalizada crea un ambiente de oxidación antinatural debido a los ciclos extremos de humedad y secado y que, por tanto, produce resultados erráticos. Las celdas no aireadas (aunque sí con ventilación natural) crean un ambiente de oxidación que representa más cercanamente las condiciones naturales, produciendo resultados más consistentes y, por lo tanto, una mejor estimación de la rapidez de oxidación de los sulfuros. La práctica de las celdas agitadas para promover un lavado más eficiente de los productos de oxidación perturba el ambiente de oxidación y puede retardar la oxidación. Asimismo, la adición de agua acidificada para acelerar el agotamiento del potencial de neutralización crea un ambiente de lixiviación antinatural, produciendo resultados que no son consistentes con los obtenidos mediante el uso de otros protocolos de prueba más naturales.

Sapsford y Williams (2005) realizaron un estudio basado en el método de ASTM pero haciendo la comparación entre celdas aireadas y no aireadas, encontrando que las variaciones en el flujo de aireación afectaban las características del lixiviado: En las celdas aireadas, se redujo el tiempo requerido para alcanzar las concentraciones pico de hierro y sulfatos.

Otro método para la realización de pruebas cinéticas basado en el método ASTM fue propuesto por Kargbo y He (2004), en el cual se sometieron celdas a una humedad continua en una cámara conjunta a fin de asegurar que la humedad fuera homogénea en todas las celdas y lixiviando al día séptimo. La duración de las pruebas fue de solamente 14 semanas. Los autores concluyeron que esta propuesta podía utilizarse en lugar del método de ASTM ya que correlaciona fuertemente con el método estático ácido-base, que ha demostrado ser correcto en el 90% de los casos de predicción de AMD además de proporcionar información sobre la cinética de la generación de ácidos.

Por otra parte, Benzaazoua y col. (2004) realizaron pruebas cinéticas para diferentes muestras con el objetivo de determinar la capacidad de generación de ácido de los jales para la recuperación del sitio (*"reclamation"*, en inglés), así como comparar las pruebas cinéticas de celdas de humedad y de columna para comprender el comportamiento geoquímico de los jales bajo diferentes condiciones de prueba. Benzaazoua y sus colaboradores encontraron que las concentraciones de sulfatos liberados eran mayores en las celdas que en las columnas, lo cual es consistente con el hecho comprobado en la mayoría de los estudios de que las celdas de humedad normalizadas presentan condiciones de operación más severas. Por otra parte, considerando la relación entre los productos de oxidación y los de neutralización, el comportamiento geoquímico de los jales es muy semejante a valores cercanos a pH neutro para ambas pruebas.

También se han utilizado las pruebas en celdas de humedad para observar el efecto de la presencia de carbonatos en los jales ya que es muy importante en la calidad de los lixiviados o drenajes que resultan de la oxidación de los sulfuros. Holmström y col. (1999) encontraron, utilizando pruebas en celdas de humedad con residuos de dos minas de Suecia, Laver y Stekenjokk, que en los jales de sulfuros que no contienen carbonatos o que contienen muy pequeñas cantidades el potencial de generar lixiviados ácidos con altos contenidos de metales en solución es muy alta. El ejemplo de los jales de Laver muestra cómo la rapidez de intemperización se incrementa con el tiempo como resultado del descenso de pH lo que se evidencia por el aumento de concentraciones de cobre, zinc, cadmio, plomo, níquel y cobalto. En contraste, los jales de Stekenjokk, donde los jales tienen un contenido de sulfuros de alrededor del 35%, pero con un alto contenido de calcita, 14%, la conductividad y el contenido de azufre en los lixiviados fue disminuyendo, indicando una reducción de la rapidez de oxidación en función del tiempo.

Otro factor importante para la calidad de los lixiviados son las condiciones climáticas y las celdas de humedad permiten estimar la calidad de los lixiviados en climas húmedos pero que pueden resultar no adecuados para sitios con climas áridos (Schwartz y col., 2006).

Cabe señalar que, en distintos estudios (Frostad y col., 2002; González-Sandoval, 2006; Newbrough y Gammons, 2002), se ha encontrado que se alcanza un pH mínimo entre las semanas 16 a 24 de prueba y después vuelva a incrementarse

gradualmente, lo que reafirma la importancia de realizar las pruebas por periodos prolongados, más allá de las 20 semanas señaladas por la prueba ASTM (2000).

Como ejemplo de pruebas en columnas, Acero y col. (2007) desarrollaron experimentos en columnas expuesta al calor de una lámpara de infrarrojo para observar la evolución de la intemperización de jales piríticos saturados conforme se evapora el agua al estar expuestos a la intemperización. Estos investigadores encontraron que se induce un flujo vertical ascendente del agua, aumentando paulatinamente el espesor de la costra superficial de minerales precipitados formada por sulfatos de Fe(II)-Mg-Al.

Por otra parte, Hecht y Kölling (2002) realizaron pruebas en columnas simulando condiciones de no saturación con goteo de agua periódico y seguimiento de la concentración de oxígeno a diferentes profundidades sobre residuos de minas de lignita. Estos autores concluyeron que el transporte de oxígeno era un factor de control crítico para la oxidación de la pirita así como la capacidad amortiguadora de sistema y la velocidad de infiltración del agua.

Malström y col. (2006), realizaron pruebas en columnas saturadas con agua, simulando las condiciones de campo encontradas en algunas minas de Suecia. Los resultados de este estudio indicaron que la rapidez de descarga de cationes básicos era inducida por la rapidez de producción de acidez, mientras que la importancia de los valores de pH y tiempo de residencia en las celdas es mínima. Asimismo encontraron que se crean canalizaciones preferentes en los jales a través de los que fluye el agua, señalando la relevancia de realizar estudios sobre la hidráulica del flujo de agua a través de los jales.

Navarro-Flores y Martínez-Sola (2008) han usado también las pruebas de columnas para evaluar la efectividad de los lodos municipales como barrera reactiva para mejorar la calidad de los lixiviados de los jales. Estos investigadores encontraron que este tipo de lodos son capaces de inmovilizar elementos como el Pb, Cu y Fe y movilizándolo otros como el Ni y el Zn, el primero de los cuales se encuentra presente en los lodos.

## 2.6 Disposición de los jales

La disposición de los jales mineros en una forma ambientalmente correcta y costeable puede controlar la generación de DAM. Este control de su impacto ambiental es un reto importante para la industria minera (Elberling y col., 2003). Se han propuesto diversas opciones para el abatimiento y el tratamiento del DAM. Algunos métodos están enfocados en el tratamiento por neutralización de los lixivados resultantes (Chtaini y col., 2001; Gibert y col., 2005; Nyavor y Egiebor, 1995). También se han desarrollado métodos microbiológicos para el tratamiento del DAM tales como el uso de bacterias inmovilizadas para oxidar el  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  y así favorecer su precipitación con la posterior adición de carbonatos (Wood y col., 2001). Otros son los reactores con bacterias sulfato-reductoras, la aplicación de humedales artificiales (Woulds y Ngwenya, 2004), humedales de “compost” anaerobio (Viñas y López-Fernández, 1994) y la remoción de metales en fase acuosa utilizando biomasa “peletizada” de alfalfa (Tiemann y col., 1998).

En el caso de las minas en operación o próximas a su cierre, la prevención es de suma importancia para evitar la oxidación de los jales. La mejor forma de hacerlo depende de las condiciones climáticas del sitio, la posible aplicación de otros residuos y los recursos disponibles, tanto materiales como económicos, así como las exigencias legislativas de la zona. A continuación se presentan algunos ejemplos: Una de las formas más comunes para disponer de los jales es su inundación ya sea en presas expresamente construidas (Peacey y Yanful, 2003) o en ambientes marinos (Powell y Powell, 2001). El congelamiento es otra forma de reducir la oxidación de los jales (Elberling, 2001). Se han realizado también múltiples investigaciones sobre cubiertas aislantes para los jales con variados materiales como por ejemplo, barro, lodos municipales, mezclas comerciales de jales, bentonita, polímeros (Alakangas y Öhlander, 2006), ganga de la fundición del acero (Ziemkiewicz, 1998), revegetación utilizando biosólidos municipales (McNearney, 1998), entre otros. Se ha propuesto también el uso de bacterias como *Leptospirillum ferrooxidans* para eliminar la piritita presente en los residuos de las minas de carbón (Vardanyan y Akopyan, 2003).

Después de este breve resumen, en el próximo capítulo se presenta la metodología aplicada en esta investigación.

## CAPÍTULO 3

# METODOLOGÍA

### 3.1 Muestreo

#### 3.1.1. Muestreo de jales

Se consideraron dos campañas de muestreo (marzo y septiembre de 2007) para tomar muestras compuestas de las colas de flotación en el cárcamo de donde se bombean a la presa de jales (área denominada en la planta como Cárcamo de bombeo “ash.”).

Se seleccionó dicho punto debido a que, siendo la parte final del proceso de concentración, los residuos aún no han sufrido una intemperización importante. Las muestras de jal se decantaron previamente en un tambo y se recolectaron en cubetas nuevas de 20 L. Dichas muestras se utilizaron en el desarrollo de las pruebas en celdas de humedad y de columnas.

De las tres campañas de 2008, en la de febrero se tomaron muestras de jales en la en la zona “seca” de la presa de jales 1, fuera de operación desde diciembre de 2007, para detectar si hay cambios en los jales a partir del cese de su operación. Las muestras de jal se tomaron en la superficie de 0 a 10, 10 a 20 cm y así sucesivamente hasta 50 cm de profundidad en puntos distintos de la presa, según las posibilidades de acceso y se formaron muestras compuestas siguiendo la metodología aceptada por la norma NOM-141-SEMARNAT-2003 (DOF, 2004) y recomendaciones publicadas por el Centro Nacional de Prevención de Desastres (Navarrete-Rodríguez y Becerril-Albarrán, 1996) y se almacenaron cada una por separado en bolsas herméticas.

### **3.1.2. Muestreo de aguas**

Con el objetivo de determinar los cambios sufridos en el efluente líquido del circuito de flotación debido a la intemperización en la presa de jales, se tomaron muestras de agua de las colas de flotación y del agua decantada en la presa de jales, la cual se recircula al circuito de flotación. Las muestras de agua del efluente de flotación, se tomaron de la decantada en la separación de los jales, tal como se explicó en el inciso anterior. El agua recuperada de la presa de jales, se muestreó en los denominados tanques de reproceso, desde los que se retorna el agua de la presa de jales al proceso de flotación. Estas muestras se tomaron en cinco visitas a la mina (marzo y septiembre de 2007, febrero, agosto y octubre de 2008).

Al cierre de operaciones de la presa de jales 1, se tomaron también muestras del agua de esta presa durante las visitas técnicas de febrero y agosto de 2008. Asimismo, se tomaron muestras en el canal de salida de la presa nueva, llamada presa de jales 2 y en otro punto de acceso. Las muestras de agua fueron colectadas en frascos de plástico de 1 L previamente lavados, enjuagados con ácido nítrico y tres veces con agua desionizada. Los frascos fueron también enjuagados 3 veces con agua del punto de muestreo antes de tomar la muestra. Se midieron en campo los valores de pH, conductividad eléctrica y temperatura con un equipo de campo Corning Checkmate II (Corning, 1999), cada uno por duplicado, siguiendo el instructivo del fabricante y fueron preservadas con ácido nítrico concentrado hasta un valor de pH de 2.

## **3.2 Métodos analíticos**

### **3.2.1 Caracterización fisicoquímica del jal**

Todas las muestras se secaron a temperatura ambiente, evitando calentar las muestras, para evitar la posible descomposición de algunos minerales y se verificó su humedad remanente. Las muestras se tamizaron a malla 100 para

eliminar residuos como restos de plásticos y separar el jal seco aglomerado. Posteriormente, se homogenizaron manualmente y se almacenaron nuevamente en bolsas de plástico herméticas hasta su análisis.

En el caso de las muestras de jal que se utilizaron en las celdas de humedad, después de tamizarlas, se traspalearon, siguiendo las recomendaciones de la norma mexicana NMX-AA-015-1985 (DOF, 1985) y de Richardson (1993) y se cuartearon con un separador rápido tipo Jones (Gerlach y col, 2007, en Redes internacionales). De una de las fracciones separadas para cada muestra, se pesaron un poco más de 10 kg, se incorporaron nuevamente por traspaleo y se dividieron en el separador rápido tipo Jones. Finalmente, se empacaron 20 muestras compuestas de un kilogramo en bolsas de cierre hermético y 2 bolsas de cada muestra individual para los análisis posteriores.

A fin de facilitar la identificación de las fases minerales, especialmente aquellas con potencial neutralizante, se sometió a flotación una submuestra de 500 g para separar en mayor medida los sulfuros presentes de la ganga no sulfurosa. Los sulfuros se concentraron en una celda de flotación de laboratorio marca Denver (Denver Equipment Co., 1961), utilizando xantato isopropílico como colector. En las colas se concentraron los minerales no sulfurosos. La preparación de la muestra y la flotación se llevaron a cabo en el Laboratorio del Departamento de Ingeniería Química Metalúrgica de la Facultad de Química de la UNAM, con la asesoría del Dr. José Antonio Barrera Godínez. Mediante el mismo proceso de flotación se obtuvieron las muestras de pirita concentrada para su utilización en las celdas de humedad.

Para caracterizar las muestras de jales se realizaron los siguientes análisis:

- Se obtuvo la granulometría de la muestra compuesta (Raigoza-Maceda, 2004) en el Laboratorio de Ingeniería Química Metalúrgica de la Facultad de Química de la UNAM.
- Los jales, en submuestras previamente molidas en un mortero de ágata, hasta tomar la textura de talco, se analizaron por difracción de rayos X (DRX) en tres laboratorios para intercalibración: En la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI) de la Facultad de Química de la UNAM (difractor Siemens D-5000 con tubo de cobre,  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ); en el Departamento de Geología y Mineralogía del Instituto de Investigaciones Metalúrgicas

(IIM) de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, UMICH (difractómetro Siemens D-5000) y en el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico (CIDT) de la empresa minera (difractómetro Bruker D8 Advance).

- En el CIDT se realizó también un análisis semicuantitativo de fluorescencia de rayos X, para la determinación de elementos mayoritarios. A partir de estos resultados y los análisis de difracción de rayos X, el CIDT reportó la composición mineralógica de los jales.
- Las muestras fueron analizadas por espectrometría de infrarrojo en el Instituto de Investigaciones Metalúrgicas (IIM) de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo (UMICH) en un espectrómetro de infrarrojo por Transformada de Fourier Bruker Tensor 27. Las pastillas se prepararon con 0.3 g de yoduro de potasio y 0.003 g de muestra, bajo la dirección del Dr. Mikhail Ostrooumov.
- Se realizaron observaciones directas de las muestras en el microscopio electrónico de barrido (MEB) JEOL Mod. JSM-5900LV de la USAI.
- Las concentraciones de metales totales se determinaron mediante espectrometría óptica de emisión inductivamente acoplada a plasma (*ICP-OES, inductively coupled plasma-optical emission spectrometry*, por sus siglas en inglés) en los laboratorios del CIDT y en el Departamento de Ingeniería Química Metalúrgica de la Facultad de Química de la UNAM a cargo del Cand. Dr. Ciro Márquez. En ambos casos se utilizaron equipos modelo Optima 4300 DV de Perkin Elmer (2002). La muestras fueron previamente digeridas de acuerdo al método EPA 3051 (1991).

En los Laboratorios de Ingeniería Química Ambiental y de Química Ambiental, LIQAYQA se analizaron las siguientes propiedades de los jales:

- Concentraciones de sulfatos en los jales de acuerdo con las indicaciones de la NOM-141-SEMARNAT-2003 (DOF, 2004).
- Color, de acuerdo a la tabla de colores para suelos de Munsell (Macbeth Division of Kollmorgen Co., 1975)
- Valores de pH y conductividad eléctrica, siguiendo la metodología establecida en la literatura (Richards, 1974) y adaptada por García-Meza (2003) para la obtención del extracto, las mediciones fueron hechas con el equipo de campo Corning Checkmate II (Corning, 1999)

### 3.2.2 Análisis de muestras de agua

En las muestras de agua del efluente del proceso de flotación y del agua recuperada de la presa de jales que se envía al circuito de flotación, se cuantificaron los siguientes parámetros:

- Sulfatos por turbidimetría conforme a lo indicado en la norma NOM-141-SEMARNAT-2003, empleando el método EPA 9038 de cuantificación de sulfatos por turbidimetría (EPA, 1986) en los laboratorios de la empresa minera cooperante
- Metales totales mediante ICP-OES, al igual que en las muestras de jales, digiriendo las muestras previamente por duplicado con el método de digestión 3005a (EPA, 1992) en los laboratorios del CIDT de la empresa minera

En el laboratorio de investigación de Tecnología Intercontinental, SA. De C.V. se analizaron los siguientes parámetros bajo la dirección del Dr. Salvador Alejandro Sánchez Tovar:

- Demanda química de oxígeno, con reactivos Hach
- Nitrógeno total, con reactivos Hach
- Sólidos suspendidos totales
- Sólidos disueltos totales
- Color, medido en el espectrofotómetro Hach 800-01E
- Turbidez, medido en el espectrofotómetro Hach 800-01E

En lo que respecta a las muestras de agua de la presa de jales 1 y 2, además de los parámetros medidos en campo (pH, conductividad eléctrica y temperatura), se realizó el análisis multi-elemental ICP-OES. Las técnicas analíticas se describen en el Anexo I.

### 3.2.3 Análisis de parámetros de seguimiento

Tanto en los reactores de celdas de humedad como en las pruebas de columna se midieron los valores de pH y conductividad eléctrica, tomando submuestras en frascos de polietileno de 125 mL con el equipo de campo Corning Checkmate II (Corning, 1999). Los valores de pH se tomaron por triplicado y el electrodo se calibró con soluciones amortiguadoras (*buffer* en inglés) a valores de pH de 7 y 4.01 antes de iniciar cada serie de mediciones, realizando también calibraciones intermedias cada 15 mediciones. En el caso de la conductividad eléctrica, el electrodo fue calibrado a cero en el aire y con un estándar Corning de  $1413 \mu\text{Scm}^{-1}$ , antes de iniciar cada serie de mediciones, las cuales se tomaron por duplicado para cada muestra. El potencial redox se midió con un electrodo modelo 97-78 que combina en un solo cuerpo, un electrodo redox de platino y electrodo de referencia de plata/cloruro de plata (Thermo-Orion, 2001), en las mismas submuestras en las que se midieron los valores de pH y conductividad eléctrica (Figura 3.1).



Figura 3.1. Medición de potencial redox en lixiviados de celdas

En los lixiviados de las celdas de humedad, adicionalmente, se determinaron las concentraciones de sulfatos mediante el método EPA 9038 en los laboratorios del LIQAYQA. Los lixiviados se analizaron también en el Departamento de Ingeniería Química Metalúrgica de la Facultad de Química de la UNAM, por espectrometría óptica de emisión inductivamente acoplada a plasma (ICP-OES) para determinar concentraciones de Fe, Cu, Zn, Pb y otros elementos potencialmente tóxicos como As, Cd, Mn, Ni, Sb, Se y Sr asociados a los sulfuros. Se cuantificaron también Al, Ca y Mg como posibles indicadores de la disolución de minerales neutralizantes. Periódicamente se tomaron muestras superficiales de las costras formadas en las celdas de humedad para su análisis por difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido para detectar cambios en la composición de los jales debido a la intemperización. Los análisis se realizaron de la misma manera que para las muestras de jales tomadas en campo.

### **3.3 Celdas de humedad**

#### **3.3.1. Diseño de los reactores de celdas de humedad**

Las celdas de humedad, se construyeron, según el esquema de la Figura 3.2 con las siguientes características:

- Dimensiones del espacio libre interior: 192 mm de diámetro por 200 mm de alto
- Medio de soporte del jal: Malla de polietileno sobre una capa de algodón (Figura 3.3)
- Sistema de aireación superficial: Difusor superficial de polietileno en forma de “dona”<sup>1</sup> (3.4)

En cada reactor se adicionó una muestra de jal de un kilogramo. En el caso de la celda operada con pirita como testigo, se adicionó medio kilogramo, obtenida como concentrado por flotación. En la Figura 3.5 se ilustra el montaje de las celdas.

---

<sup>1</sup> Dona es un anglicismo derivado de *doughnut* en inglés, que no existe en el diccionario de la RAE. Su traducción sería rosca, aunque en México no tienen la misma connotación dona y rosca

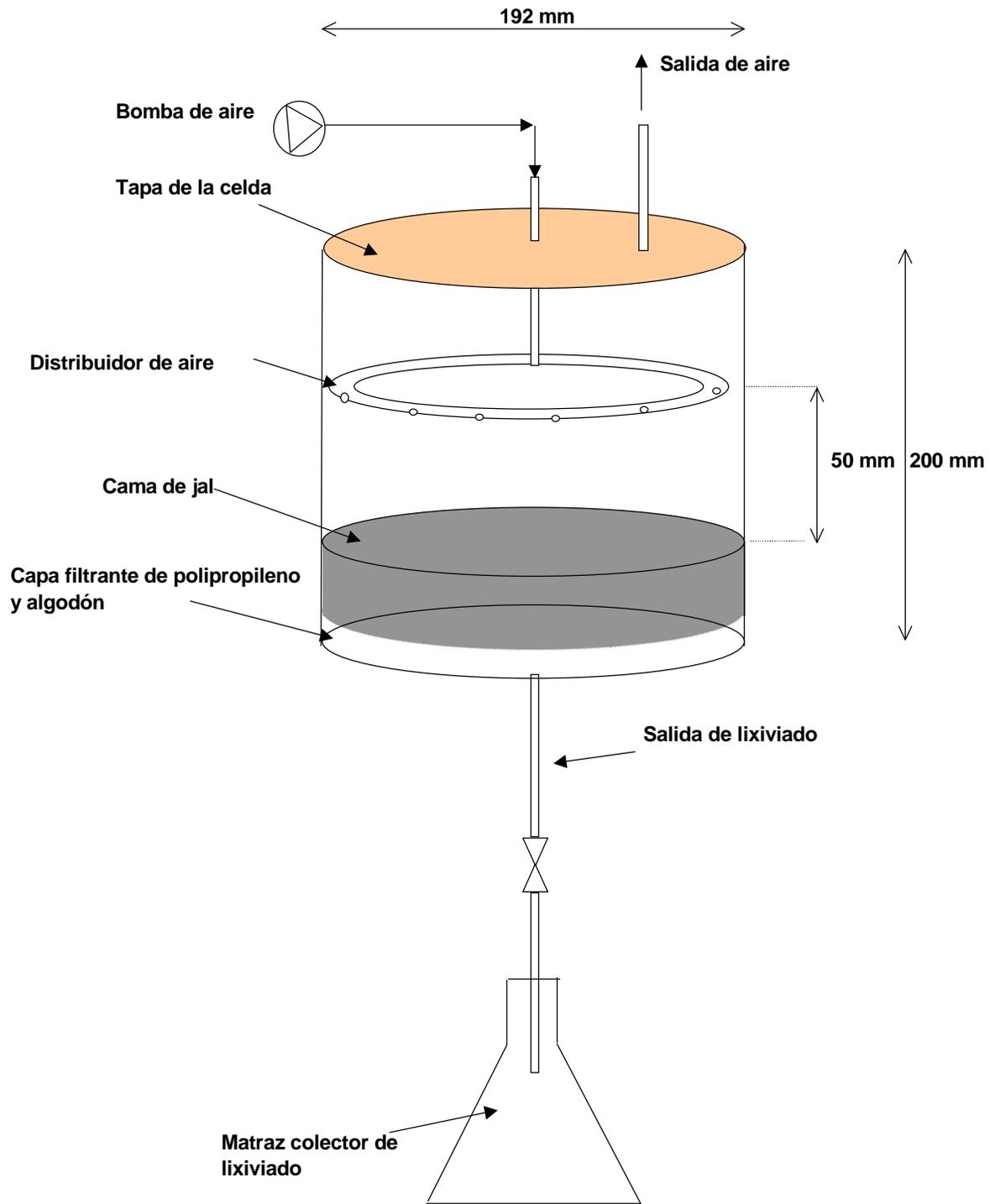


Figura 3.2. Esquema de una celda de humedad para jales



Figura 3.3. Celda vacía con medio de soporte



Figura 3.4. Interior de celda con jal y difusor de aire



Figura 3.5. Vista exterior de celda

### 3.3.2. Condiciones de operación

Las condiciones de operación se definieron con base en los resultados obtenidos por González-Sandoval (2006) en celdas de humedad a escala de laboratorio. En dicha investigación, se consideraron tres posibles combinaciones de ciclos anuales de sequía y lluvias que van desde un año muy seco con escasas precipitaciones de poco volumen en un corto periodo, hasta un año con un largo periodo de copiosas lluvias, tomando en cuenta el clima de la zona.

Como resultado del seguimiento se encontró que un volumen mínimo de adición de agua con el número de días de “lluvia” mínimo aceleraba el proceso de acidificación, obteniéndose el valor de pH más bajo, de 3.1, en la semana 16. Asimismo, haciendo una aproximación sobre la producción de iones hidronio se observó que la celda en la que se utilizó el volumen y días de riego intermedios generaba más iones hidronio, estimados a partir de la aproximación de que el pH en los lixiviados era  $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$  y el volumen obtenido de cada lixiviado, en el tiempo total que duró el experimento (20 semanas). Con base en estos antecedentes y el objetivo de evaluar de manera sistemática el efecto de las condiciones de operación de las celdas sobre las características de los lixiviados y los jales, para esta investigación se realizó el escalamiento de las condiciones descritas utilizando como referencia el modo de operación de las celdas ASTM. Para facilitar el análisis de los datos se propuso utilizar un diseño factorial  $2^3$ , es decir, tomando tres factores con dos niveles (alto y bajo) para cada uno.

Para la duración total del ciclo (dtc) se plantearon tomar 14 días, como en la investigación precedente y 21 días, presuponiendo que este tiempo puede favorecer la oxidación de la pirita y la observación del efecto de los minerales con capacidad neutralizante. Los niveles de duración de periodos húmedos (dph) son: 1 y 4 días, de acuerdo con la investigación antecedente, con los que se obtuvieron los lixiviados más ácidos. El volumen de agua que se adiciona se mantiene constante, 50 mL. Se proponen también dos niveles para el flujo de aire (qa):  $6 \text{ Lmin}^{-1}$  y  $3 \text{ Lmin}^{-1}$  ya que el transporte de oxígeno en los jales es una variable crítica en la oxidación de los sulfuros. En todos los casos, se realiza el lavado del jal con 1000 mL de agua desionizada en el último día del ciclo, dejando reposar el agua durante una hora antes de retirar el lixiviado y reiniciando la aireación.

Como control, se operó paralelamente una celda bajo el protocolo de operación de la prueba ASTM, con ciclos de siete días conformados por un periodo seco de tres días y un periodo húmedo de tres días en el que se hace circular aire previamente humidificado en un recipiente con agua desionizada a temperatura ambiente ( $22 \pm 2^\circ\text{C}$ ). En el día siete se suspende la aireación y se obtiene el lixiviado y se deja reposar la celda todo el día sin aireación. En los lixiviados se miden las variables de respuesta: pH, conductividad eléctrica, concentraciones elementales y sulfatos.

Finalmente, se opera una celda con una muestra de pirita para utilizarse como testigo. Las condiciones de operación se establecen con base en el análisis de los primeros ciclos de operación del conjunto de celdas. En la Tabla 3.1 se resumen las variables de operación señaladas.

**Tabla 3.1. Condiciones de operación de las celdas de humedad**

Clave de la celda (C-dtc-dph-qa)	Duración del ciclo (dtc), d	Periodos húmedos (dph), d	Flujo de aire (qa), Lmin <sup>-1</sup>	Volumen de agua (Va), mLd <sup>-1</sup>
C-14-1-3	14	1	3	50
C-14-1-6	14	1	6	50
C-14-4-3	14	4	3	50
C-14-4-6	14	4	6	50
C-21-1-3	21	1	3	50
C-21-1-6	21	1	6	50
C-21-4-3	21	4	3	50
C-21-4-6	21	4	6	50
<i>C-ASTM</i>	7	3	6	0*

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

### 3.3.3 Especiación de lixiviados

El concepto de especiación ha sido definido como la distribución en equilibrio de las especies (iones libres, pares iónicos y complejos) presentes en una solución (Nordstrom y Muñoz, 1986). La especiación geoquímica se basa en la aplicación de principios fisicoquímicos al estudio e interpretación de sistemas hidrogeoquímicos y su uso actual abarca prácticamente todos los campos donde existen interacciones agua-roca, tal como sucede con los jales expuestos a

intemperismo. Los sistemas naturales se caracterizan por una elevada complejidad tanto en número de componentes como de fases involucradas. Esto implica que para realizar estos cálculos es necesario un conjunto considerable de datos sobre las características fisicoquímicas de la fase acuosa y de las fases con las que se encuentra en contacto. Es debido a esta complejidad que se han desarrollado programas de cómputo a partir de modelos químicos, que son construcciones teóricas que permiten predecir las propiedades termodinámicas de las soluciones.

En esta investigación, con el objeto de estimar la especiación que puede presentarse en fase acuosa en los lixiviados y la posible precipitación de minerales secundarios en los jales, se utilizó el programa denominado PHREEQC, desarrollado y publicado por el Servicio Geológico de los Estados Unidos (Parkhurst y Appelo, 1999) con la base de datos de especiación MINTEQV4. Los datos de entrada para la aplicación del programa fueron los parámetros medidos en los lixiviados: valores de pH, temperatura, potencial redox, concentraciones de metales totales y sulfatos. El programa calcula a partir de estos datos la fuerza iónica de las soluciones, la actividad y distribución de especies en solución y los índices de saturación, IS, con respecto a cada fase mineral, definidos de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$IS = \log(PAI/Kps) \quad (3.1)$$

donde:

PAI = producto de la actividad iónica

Kps = constante termodinámica del producto de solubilidad a la temperatura de la muestra

El índice de saturación indica el grado de saturación con respecto a una fase mineral particular, está relacionado con el cambio de energía libre de Gibbs de cristalización y es, por tanto, una medida del gradiente termodinámico de la reacción. El cálculo del producto de actividad iónica requiere de un conocimiento detallado de la especiación química de los iones en solución. Cuando el IS es positivo, indica que la solución está sobresaturada con respecto a una fase sólida determinada; cuando el IS es negativo, 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  $\pm 0.5$ . Este intervalo se

establece con base en la posible existencia de imprecisiones termodinámicas en los valores de las constantes de equilibrio manejadas (derivadas de la dificultad de obtener datos para determinados minerales, de la existencia de fases cristalinas y amorfas con igual composición estequiométrica), lo que puede disminuir la fiabilidad de la interpretación de los índices de saturación obtenidos. Este tipo de inconvenientes se intenta superar considerando este margen de incertidumbre (López-Julián y Auqué-Sanz, 1998).

### **3.4. Pruebas en una columna inundada**

Con el objeto de observar las transformaciones que sufre el jal y el agua sobrenadante cuando permanece inundado, como probablemente ocurre en la zona de nivel más bajo de la presa de jales, se montó una prueba de columna. El montaje del experimento se basó en las investigaciones de García y col. (2005). Las dimensiones de la columna y su duplicado, construidas en acrílico transparente, fueron de 150 mm de diámetro por 0.60 m de altura. Se llenó cada columna con jal fresco hasta una altura de 20 cm, se inundó con un espejo de agua de 30 cm de la misma solución con que se descarga en la presa y se mantuvieron tapadas con una cubierta plástica semipermeable.

A lo largo de experimento se observa la disminución del nivel del agua. Cada 30 días, se miden en la solución los valores de pH, de conductividad eléctrica y de potencial redox. Hacia el final de la prueba, después de 8 meses, se determinan sulfatos, sulfuros, metales totales y se muestrea la superficie del jal de cada columna para obtener una muestra compuesta para su análisis por microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X.

### **3.5. Análisis estadístico**

Para la validación de los resultados obtenidos, se aplican pruebas estadísticas usuales como el análisis de la varianza para la serie de celdas de humedad, utilizando el programa Statgraphics Plus 5.1.

## CAPÍTULO 4

# RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1 Muestreo

Se realizaron un total de cinco visitas técnicas a las instalaciones de la mina entre 2007 y 2008. Durante las visitas se obtuvieron muestras de jal y agua en el Cárcamo de Bombeo (CB) a la presa; muestras de agua en los Tanques de Reproceso (TR), muestras de agua y jal (ZB-1 a ZB-5 y C-1 a C-5) en la presa de jales 1 (PJ1) y muestras de agua (canal de salida y orilla de acceso) en la presa 2 (PJ2), de acuerdo con las posibilidades de acceso de las presas. La localización aproximada de los puntos de muestreo se muestra en la Figura 4.1.

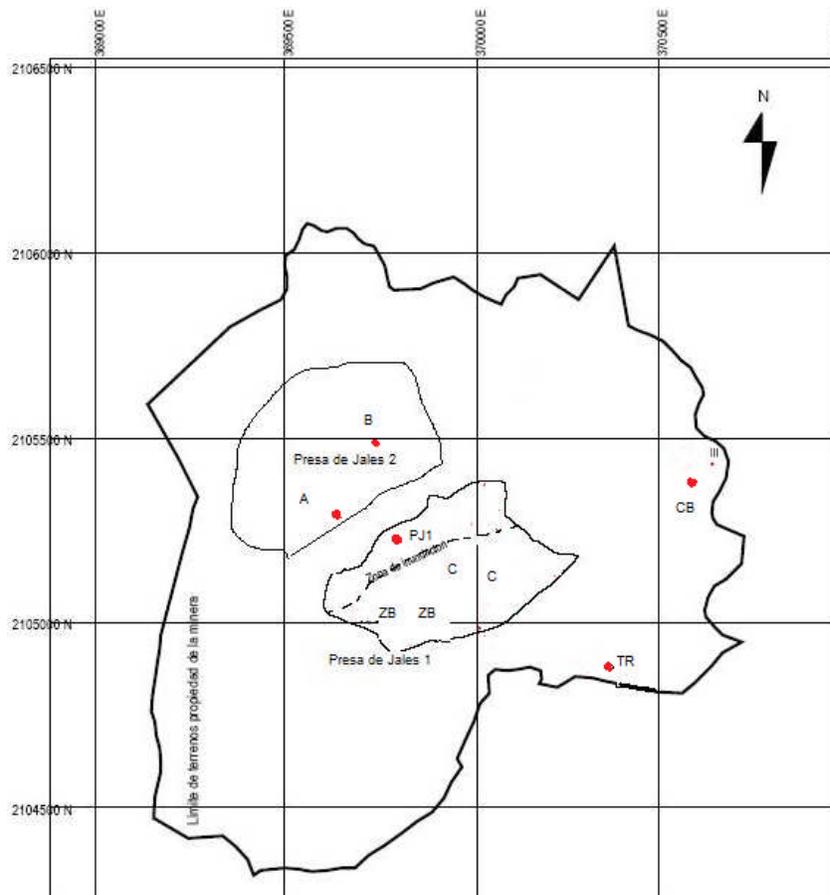


Figura 4.1. Localización aproximada de los puntos de muestreo: A=Canal de salida PJ2; B=Orilla de acceso PJ2; PJ1=Punto de muestreo de agua en PJ1; ZB=Zona de muestreo de jal ZB-1 a 5; C=Zona de muestreo de jal C-1 a 5; TR=Tanques de Reproceso; CB=Cárcamo de bombeo en planta de proceso; III=Oficinas

## 4.2 Análisis de aguas

En la Tabla 4.1 se encuentran los resultados de parámetros fisicoquímicos de las muestras tomadas en las visitas tanto en el cárcamo de bombeo (CB) a la presa de jales, como en los tanques de reproceso (TR). El objetivo de estos muestreos fue verificar el efecto del intemperismo en las características del agua del efluente de flotación (CB) por comparación con el agua que se recircula al proceso (TR). A partir de estos análisis se pueden hacer las siguientes observaciones sobre los cambios que sufre el agua en la presa:

- Valores de pH:
  - o En todos los casos, los valores de pH del tanque de reproceso son menores que los del cárcamo de bombeo, es decir, hay una acidificación del agua en la presa
  - o Comparando los valores de pH en el cárcamo de bombeo con los de tanques de reproceso, es notable que, en marzo de 2007, el pH bajó de 6.7 a 3.3, mientras que en febrero de 2008, sólo descendió 0.3 unidades. Esta diferencia se debe a que en diciembre de 2007 se inició la operación de la nueva presa y el tiempo de residencia en ella es menor que el de la presa 1. Puede verse que en los siguientes muestreos, va aumentando la diferencia de valores de pH, conforme se incrementa también el espejo de agua en la presa nueva.
- Conductividad eléctrica:
  - o Los valores más altos se presentan durante el estiaje. Se presentan variaciones de ligeras a moderadas entre el efluente del cárcamo de bombeo y los tanques de reproceso.
- Sólidos:
  - o En todos los casos, más del 50% se encuentran como sólidos disueltos. El aumento de los sólidos en el último muestreo con respecto a los anteriores se debe a que se filtró en campo antes de acidificar, mientras que en los otros casos el filtrado se realizó en el laboratorio.

Tabla 4.1. Resultados de análisis fisicoquímicos de muestras de agua del cárcamo de bombeo y tanques de reproceso

Fecha de muestreo	mar-07		sep-07		feb-08		ago-08		oct-08	
Clave de muestra	CB	TR	CB	TR	CB	TR	CB	TR	CB	PJ2
pH	6.7	3.3	6.8	3.5	6.6	6.3	6.6	5.5	7.3	5.9
T (°C)	23.0	27.2	24.0	27.6	28.8	27.0	29.6	28.0	28.2	25.8
CE ( $\mu\text{Scm}^{-1}$ )	7080	7520	5190	5660	7070	7090	6850	6780	6390	6145
Color (u. Pt-Co)	100.3	14.5	ND	ND	550	320	ND	ND	ND	ND
Turbidez (unids. FAU)	15.5	2.5	ND	ND	122	100	ND	ND	ND	ND
Sólidos Totales ( $\text{mgL}^{-1}$ )	7055	7760	ND	ND	9490	8870	ND	ND	10335	16790
SST ( $\text{mg L}^{-1}$ )	455	435	ND	ND	598	20	ND	ND	4285	7330
SDT ( $\text{mg L}^{-1}$ )	6600	7325	ND	ND	8892	8850	ND	ND	6050	9460
DQO total ( $\text{mg L}^{-1}$ )	1150	770	ND	ND	727	720	ND	ND	535	767
DQO soluble ( $\text{mg L}^{-1}$ )	990	700	ND	ND	661	630	ND	ND	154	197
Sulfatos ( $\text{mg L}^{-1}$ )	3820	4660	5219	4281	4585	4733	6140	5730	2340	1857
Nitrógeno total ( $\text{mg/L}$ )	8	5	ND	ND	6	5	ND	ND	7	26

CB=Cárcamo de bombeo; TR=Tanques de reproceso; PJ2=Presa de jales 2; ND=No determinado

- DQO:
  - o De igual manera que en el caso de los sólidos, la mayor parte se encontró como disueltos dado el tratamiento de la muestra. En el último muestreo se aprecia que la DQO soluble realmente es muy baja debido también a que el filtrado se hizo en campo y probablemente indica cambios en el contenido de reactivos residuales del proceso de flotación.
  
- Nitrógeno total:
  - o En las muestras de marzo de 2007 y febrero de 2008 se determinó el nitrógeno total. Su presencia puede deberse a la adición de cianuro y otros reactivos de flotación que contienen nitrógeno. En

octubre de 2008 aparece un valor poco usual que podría deberse a la contaminación de la muestra o a algún cambio de reactivos en el proceso.

- Sulfatos:

- o Se observa claramente que, en los muestreos realizados durante la época de lluvias, las concentraciones de sulfatos disminuyen en los tanques de reproceso por efecto de la dilución del agua y, en el caso de los muestreos durante el periodo de estiaje, aumentan ligeramente. Esto puede deberse tanto a la evaporación como a la oxidación de los sulfuros en la presa. Al igual que con las muestras de nitrógeno, hay un cambio en la muestra del agua de reproceso para octubre de 2008.

En la Tabla 4.2 se presentan las concentraciones de metales totales en el cárcamo de bombeo y en el tanque de reproceso. Se observa que los cationes en mayor concentración son el calcio, el magnesio y el sodio, asociados con la cal adicionada para control de pH en el proceso, a los mismos minerales primarios y los reactivos de proceso, respectivamente.

En cuanto a los cationes relacionados con los sulfuros metálicos, el que se encuentra en mayor proporción es el zinc, seguido del hierro, el plomo y el cobre. Algunas observaciones sobre los cambios en las concentraciones de los otros cationes de las características del efluente a los tanques de reproceso, son las siguientes:

Aluminio: Aumentan ligeramente en las muestras del tanque de reproceso. Arsénico: Se detecta en muestras de temporada de lluvias. Boro: Su concentración permanece en el mismo intervalo: Calcio: Se mantiene o aumenta ligeramente. Cadmio: Aumenta ligeramente en temporada de lluvias. Cobre: Tiene valores desde menores al límite de detección a aproximadamente 0.20 ppm. Hierro: Aumenta casi en un orden de magnitud en los tanques de reproceso. Potasio: se mantiene prácticamente constante. Litio: Su concentración permanece en el mismo intervalo. Mg y Mn: Se incrementan ligeramente. Na: Permanece prácticamente constante. Ni: Se eleva ligeramente. Pb: Se duplica. Si: Sube ligeramente, especialmente en temporada de lluvias; Sr: Disminuye en las muestras de los tanques de reproceso.

Finalmente se observa que las concentraciones de sulfatos se incrementan mayormente en los tanques de reproceso en las muestra tomadas durante el estiaje, mientras que en las tomadas durante el verano se tienen mayores variaciones.

Tabla 4.2 Concentraciones elementales de muestras de agua del cárcamo de bombeo (MACB) y tanques de reproceso (MATR) (mgL<sup>-1</sup>)

Fecha de muestreo	mar-07		sep-07		feb-08		ago-08		oct-08	
Clave de muestra	CB	TR	CB	TR	CB	TR	CB	TR	CB	PJ2
<b>Al</b>	ND	ND	0.130	0.690	0.340	<0.20	0.025	0.330	0.100	0.112
<b>As</b>	<0.10	<0.10	<0.10	0.180	<0.20	<0.20	0.111	0.097	0.016	<0.01
<b>B</b>	2.800	3.200	1.900	1.600	2.940	2.440	2.650	2.970	1.877	1.446
<b>Ca</b>	ND	ND	650	611	605	624	ND	ND	ND	ND
<b>Cd</b>	0.260	0.200	0.490	0.300	0.250	<0.200	0.382	0.439	0.164	0.188
<b>Cu</b>	0.21	0.04	<0.10	<0.10	<0.20	0.24	0.099	0.042	0.128	0.098
<b>Fe</b>	1.300	9.600	1.500	8.000	2.900	0.770	0.075	2.820	0.382	1.236
<b>K</b>	ND	ND	84.00	74.00	113.30	105.10	79.70	77.92	52.00	51.10
<b>Li</b>	1.500	1.600	1.700	1.100	3.400	2.800	1.350	1.860	1.369	1.050
<b>Mg</b>	529.4	592.4	283.0	333.0	528.6	530.2	489.4	488.6	404.8	377.2
<b>Mn</b>	9.300	12.000	8.000	9.800	13.600	16.100	17.200	18.560	8.600	10.300
<b>Na</b>	ND	ND	327.0	394.0	558.6	563.6	564.8	553.8	582.5	535.8
<b>Ni</b>	0.140	0.160	0.150	<0.100	0.200	0.200	0.305	0.348	0.088	0.153
<b>Pb</b>	1.200	4.600	1.800	4.000	1.800	3.000	1.470	4.830	0.548	3.229
<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	3820.0	4660.0	5219.0	4281.0	4590.0	4730.0	4780	4950	ND	ND
<b>Si</b>	6.8	7.3	3.8	5.4	3.6	4.1	19.64	30.84	1.33	2.256
<b>Sr</b>	1.9	2.2	2.3	2	3.3	3	3.24	3	2.811	2.363
<b>Zn</b>	43.9	34	ND	ND	36.5	62.8	46.1	75.38	7.506	19.98

ND = No determinado

En las visitas a la mina de febrero y agosto de 2008 fue posible muestrear la presa de jales 1 y la orilla de la presa de jales 2. En la Tabla 4.3 se registran comparativamente los datos de los parámetros en ambas presas, incluyendo los del muestreo de octubre de 2008 en el canal de salida de la presa de jales 2.

Tabla 4.3. Parámetros fisicoquímicos y concentraciones elementales (mgL<sup>-1</sup>) de muestras de agua de las presas de jales

PARÁMETRO	PRESA DE JALES NO.1		PRESA DE JALES NO. 2. Orilla de acceso		PRESA DE JALES no. 2. Canal de salida		
	feb-08	ago-08	feb-08	ago-08	feb-08	ago-08	oct-08
Fecha	feb-08	ago-08	feb-08	ago-08	feb-08	ago-08	oct-08
pH	2.9	3.3	5.6	5.0	5.4	5.3	5.9
T (°C)	26.5	28.5	26	27.6	25.9	27.6	25.8
C.E. (μS/cm)	8630	6640	7150	6800	7210	6770	6145
Sulfatos (mg L <sup>-1</sup> )	5993	5210	4791	4860	4766	5460	4300
Al	6.76	0.821	0.21	0.189	<0.20	0.257	0.112
As	0.22	0.523	<0.20	0.115	<0.20	0.089	<0.01
B	2.6	2.44	2.17	2.56	2.43	2.50	1.446
Ca	570.6	ND	600.7	ND	573.6	ND	ND
Cd	0.26	0.293	0.36	0.410	0.33	0.384	0.188
Cu	<0.20	0.023	0.2	0.040	0.21	0.036	0.098
Fecha	feb-08	ago-08	feb-08	ago-08	feb-08	ago-08	oct-08
Fe	26.4	15.52	0.45	1.68	0.44	1.95	1.236
K	152.3	76.02	110.5	78.36	106.5	78.36	51.100
Li	3.3	1.14	3.1	1.40	2.7	1.81	1.050
Mg	622.2	438.8	539.4	480.8	518	493.8	377.200
Mn	22.9	16.52	16.5	18.64	15.7	18.70	10.300
Na	692	503.8	569.8	529.2	552.4	527.8	535.800
Ni	0.23	0.260	<0.20	0.321	0.21	0.296	0.153
Pb	2.5	6.31	3.2	3.93	3	4.12	3.229
Si	23.1	45.86	3.6	29.20	3.8	30.12	2.256
Sr	4	2.57	2.9	2.88	2.6	3.60	2.363
Zn	69.4	57.80	63.3	75.58	61.1	76.50	19.980

Las concentraciones elementales en la presa de jales 1 son mayores para prácticamente todos los elementos analizados excepto para el Ca, Cd, Cu y Pb. Esto podría deberse a la precipitación de yeso y otros minerales secundarios así como a fenómenos de adsorción sobre la superficie de los precipitados o coprecipitación.

### 4.3. Caracterización fisicoquímica de jales

#### 4.3.1. Muestras tomadas en cárcamo de bombeo

De los muestreos de marzo y septiembre de 2007 se obtuvo la muestra compuesta utilizada en las pruebas de celdas de humedad. Las claves que se utilizarán en adelante para identificar las Muestras de Jal del Cárcamo de Bombeo (MJCB)

son: MJCB-0307 para la muestra de marzo, MJCB-0907 para la de septiembre y MC-0307+09-07 para la muestra compuesta. En primer término, se determinó la granulometría de la muestra compuesta obtenida en el Laboratorio de Ingeniería Química Metalúrgica de la Facultad de Química. Los resultados se presentan en la Tabla 4.4. Puede observarse en la tabla que prácticamente todas las partículas pasan la malla 100 y el 60% de los granos tienen un tamaño menor a 0.074 mm.

Tabla 4.4. Granulometría de la muestra compuesta de jales, MC-0307+0907

Malla ASTM	Fracción (mm)	Masa (g)	Porcentaje de la fracción	Porcentaje acumulado
100	Mayor a 0.149	3.8	2.9	2.9
100	Menor a 0.149	7.0	5.3	8.2
150	Menor a 0.104	16.4	12.4	20.5
200	Menor a 0.074	27.1	20.5	41.0
250	Menor a 0.063	38.5	29.1	70.0
325	Menor a 0.044	39.7	30.0	100.0
	Total:	132.5	100.0	

Se observó que el aspecto de las distintas fracciones es diferente, sobre todo en las fracciones más gruesas, por lo que se analizó cada una por difracción de rayos X en los laboratorios del Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico de la empresa minera cooperante y por espectroscopía de infrarrojo en el Laboratorio de Análisis Químico del Instituto de Investigaciones Metalúrgicas de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo para determinar la composición de cada fracción, como se muestra más adelante en el capítulo. En relación con los colores de las muestras (Tabla 4.5), se encontró que los colores de las muestras tanto húmedas como secas eran muy similares observándose ligeramente más oscuras las muestra húmedas. El color de las tres muestras coincidió siendo negro verdoso estando secas y de negro verdoso a gris oscuro verdoso cuando están húmedas.

Tabla 4.5. Color de las muestras de jales

Muestra	Color seco	Color húmedo
MJCB-0307	Gris verdoso oscuro, 10Y – 3/1	Entre negro verdoso y gris verdoso oscuro, 10Y – 2.5/1 ; 10y – 3/1
MJCB-0907	Gris verdoso oscuro, 10Y – 3/1	Entre negro verdoso y gris verdoso oscuro, 10Y – 2.5/1 ; 10y – 3/1
MC-0307+09-07	Gris verdoso oscuro, 10Y – 3/1	Entre negro verdoso y gris verdoso oscuro, 10Y – 2.5/1 ; 10y – 3/1

Se determinaron en los jales los valores de pH, conductividad eléctrica, sólidos disueltos totales y salinidad. Los resultados se resumen en la Tabla 4.6. Los valores de pH, de las muestras tomadas en temporada de estiaje y la correspondiente a la temporada de lluvias, fueron de 5.78 y 5.46, respectivamente. La mayor lectura de pH correspondió a la muestra MJCB-0907 obtenida en septiembre, durante la temporada de lluvias y la lectura menor, 5.29 correspondió a la muestra compuesta MC-0307+0907 aunque se hubiera esperado un valor intermedio entre las muestras MJCB-0307 y MJCB-0907. Esto posiblemente es debido a la presencia de trazas de carbonatos que podrían no estar distribuidos uniformemente, dando lugar a variaciones en el pH de la pasta de jal.

Tabla 4.6. Parámetros fisicoquímicos de las muestras de jal

Muestra	T (°C)	pH	C.E. (µS/cm)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (%)	Sólidos disueltos totales (mgL <sup>-1</sup> )	Salinidad (adim.)
MJCB-0307	24.0	5.46	679	0.433	393	0.3
MJCB-0907	22.9	5.78	574	0.274	332	0.3
MC-0307+0907	22.9	5.29	604	0.324	350	0.3

La conductividad eléctrica de las muestras varía entre 683 y 562 µScm<sup>-1</sup>. El valor más alto se registró en la muestra obtenida antes de la temporada de lluvias y la lectura menor correspondió a la muestra obtenida durante el tiempo de lluvias. La conductividad de la muestra compuesta tuvo un valor intermedio entre éstas. Los sólidos disueltos totales, estimados a partir de la conductividad, presentan el mismo comportamiento, con valores entre 395 y 325 mg/L. La salinidad fue uniforme con un valor de 0.3 para todas las muestras.

Las concentraciones elementales de estas muestras determinadas en los laboratorios del Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico (CIDT) de la empresa cooperante, se reportan en la Tabla 4.7, junto con el promedio de las muestras de marzo y septiembre. La concentración de Fe en las muestras es de alrededor del 37% por lo que se estima, a partir de este dato, que la concentración de pirita puede ser de hasta el 75%, si se considera que todo el hierro se encuentra presente como pirita. La concentración de zinc es de alrededor del 3% por lo que, después de la pirita, la esfalerita es el sulfuro más importante detectado en los análisis de difracción de rayos X (DRX). Asimismo, se encontraron plata (46.78-50.79 gton<sup>-1</sup>) y oro (2.0-3.4 gton<sup>-1</sup>) en concentraciones que los harían atractivos para su

explotación futura, cuando se cuente con la tecnología adecuada para ello. Se presentan también concentraciones importantes de otros elementos potencialmente tóxicos como arsénico, cadmio, cobre y plomo cuya presencia se asocia a los minerales encontrados en los análisis de DRX y microscopía, como se verá más adelante.

Asimismo, en el CIDT se realizó un análisis elemental semicuantitativo por fluorescencia de rayos X de los jales y las fracciones más abundantes obtenidas en el análisis granulométrico. En la Tabla 4.8 se muestran los resultados y en la Tabla 4.9 se reportan los contenidos calculados para cada especie mineral, con base en los resultados de estos análisis elementales y de difracción de rayos X. Estos análisis coinciden básicamente con los obtenidos en los laboratorios de la USAI y el IIM de la UMICH. En este último se analizaron las muestras MJCB-0307 y MJCB-0907 y se obtuvieron difractogramas muy semejantes, en los que el contenido estimado de pirita fue de alrededor del 70%, 10% de cuarzo y entre 5-10% de esfalerita. Estos resultados son consistentes con los reportados en investigaciones precedentes sobre la composición de estos jales (González-Sandoval y col., 2008, Lizárraga-Mendiola y col., 2009).

Tabla 4.7. Composición elemental de muestras de jal

Elemento	Composición (%masa)			
	MJCB-307	MJCB-0907	Promedio	MC-0307+0907
Ag (gton <sup>-1</sup> )	49.29	46.78	48.04	50.79
Al	0.539	0.806	0.673	0.625
As	0.281	0.274	0.278	0.276
Au (gton <sup>-1</sup> )	2.6	3.4	3.0	2.0
B	0.004	0.041	0.023	0.039
Ca	0.461	0.504	0.483	0.496
Cd	0.027	0.021	0.024	0.024
Cu	0.249	0.015	0.132	0.211
Fe	37.05	36.55	36.80	37.05
K	0.146	0.214	0.180	0.175
Li	<0.001	0.001	<0.001	<0.001
Mg	0.293	0.367	0.330	0.311
Mn	0.022	0.025	0.024	0.024
Na	0.057	0.059	0.058	0.059
Ni	0.002	0.001	0.002	0.001
Pb	0.404	0.333	0.369	0.377
Si	2.53	4.38	3.45	3.69
Sr	0.002	0.003	0.003	0.002
Zn	3.33	2.48	2.90	2.93

Tabla 4.8. Análisis Semi-Cuantitativo FRX de los elementos presentes en muestra compuesta y sus fracciones (200, 250, 325, +325)

ELEMENTO	MC-03/09-07	MC200	MC250	MC325	MC+325
Oxígeno (O)	10.10	14.70	9.20	5.00	5.60
Magnesio (Mg)	0.21	1.00	0.71	0.63	0.79
Aluminio (Al)	0.51	0.73	0.23	0.47	0.22
<b>Silicio (Si)</b>	<b>7.30</b>	<b>11.00</b>	<b>6.30</b>	<b>4.90</b>	<b>5.20</b>
<b>Azufre (S)</b>	<b>41.50</b>	<b>34.30</b>	<b>41.80</b>	<b>44.30</b>	<b>44.10</b>
Potasio (K)	0.37	<b>0.46</b>	<b>0.27</b>	0.27	<b>0.35</b>
<b>Calcio (Ca)</b>	0.94	<b>1.50</b>	<b>0.93</b>	0.77	<b>0.64</b>
<b>Fierro (Fe)</b>	<b>35.90</b>	<b>26.00</b>	<b>38.00</b>	<b>40.00</b>	<b>38.00</b>
Cobre (Cu)	0.24	0.38	0.38	0.27	0.15
<b>Zinc (Zn)</b>	<b>3.10</b>	<b>5.10</b>	<b>4.50</b>	<b>3.50</b>	<b>2.20</b>
Arsénico (As)	0.30	0.22	0.30	0.35	0.34
Cadmio (Cd)	0.06	0.08	-	0.07	0.07
Plomo (Pb)	0.41	0.47	0.48	0.37	0.43

**Nota:** Los elementos con número atómico menor a 12 (C) no s detectables con la técnica de FRX

Tabla 4.9. Composición mineralógica de de la muestra compuesta y las diferentes fracciones granulométricas

COMPUESTO	MC-0307+0907	MC200	MC250	MC325	MC+325
FeS <sub>2</sub> (Pirita)	71%	59%	78%	81%	86%
ZnS (Esfalerita)	5%	7%	2%	5%	3%
SiO <sub>2</sub> (Cuarzo)	16%	20%	12%	10%	11%
(Mg,Fe) <sub>6</sub> (Si,Al) <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>8</sub> (Clinoclora)	5%	7%		4%	
CaCO <sub>3</sub> (Calcita)	3%	4%	3%		
KAl <sub>2</sub> [AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> ](OH) <sub>2</sub> (Moscovita)		3%	5%		

Por otra parte, en las muestras de jales separadas por flotación, analizadas por DRX tanto en la USAI como en el IIM de la UMICH, se identificaron los siguientes minerales:

- En el concentrado de pirita se identificó únicamente pirita,
- En la cola de “ganga no sulfurosa” se identificaron:

- Cuarzo ( $\text{SiO}_2$ )
- Clinoclora ( $(\text{Mg,Fe})_6(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ )
- Moscovita ( $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH,F})_2$ )
- Moscovita con impurezas de bario y vanadio ( $(\text{K,Ba,Na})_{0.75}(\text{Al, Mg, Cr, V})_2(\text{Si,Al,V})_4\text{O}_{10}(\text{OH,O})_2$ )
- Dolomita ( $\text{Ca}(\text{Mg,Fe})(\text{CO}_3)_2$ , férrica)
- Pirita ( $\text{FeS}_2$ )
- Esfalerita con impurezas de cobalto ( $\text{Zn}_{0.7544}\text{Co}_{0.2456}\text{S}$ )
- Hidroxisilicato de potasio, magnesio y aluminio ( $\text{K}(\text{Mg, Al})_{2.04}(\text{Si}_{3.34}\text{Al}_{0.6})$ )

Comparando con los análisis de la muestra compuesta, mediante esta separación se identificaron adicionalmente la dolomita, la esfalerita con cobalto, la moscovita con impurezas de bario y vanadio y el hidroxisilicato de potasio, magnesio y aluminio. Como complemento a la DRX, se realizó un análisis cuantitativo de FRX de las muestras en la USAI. El contenido en óxidos (% masa) para el concentrado de pirita y en la ganga no sulfurada respectivamente es el siguiente:  $\text{SiO}_2$ : 0.5130 y 66.7403;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 1.3139 y 8.9680;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ : 64.2168 y 10.8647;  $\text{MnO}$ : 0.0409 y 0.2774;  $\text{MgO}$ : 0.0 y 3.7690;  $\text{CaO}$ : 0.1064 y 2.4271;  $\text{Na}_2\text{O}$ : 1.8679 y 0.1106;  $\text{K}_2\text{O}$ : 0.0273 y 1.1114; pérdidas por calcinación: 31.78 y 6.29, debidas principalmente a la formación de  $\text{SO}_2$  gaseoso. Se confirma también el escaso contenido de calcio, potasio y sodio en las muestras, el predominio del hierro en el concentrado de pirita y de los demás elementos en la ganga no sulfurada

### ***Espectrometría de infrarrojo***

En cuanto a los resultados de espectrometría de infrarrojo, los espectros de las muestras MJCB-0307, MJCB-0907 y la muestra compuesta MC-0307+0907 (Figura 4.2) presentan una forma análoga, con bandas pronunciadas típicas de los grupos OH asociados con el agua ( $3800\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ ), debidas posiblemente a la humectación ambiental de las muestras, así como a la precipitación superficial de hidróxidos.

También. tienen semejanza con algunas de las bandas de la dolomita, que caracteriza por las siguientes bandas de absorción - 1825, 1440, 880, 729 y  $412\text{ cm}^{-1}$ , lo cual es un dato importante para el seguimiento de las celdas de humedad, por su capacidad neutralizante.

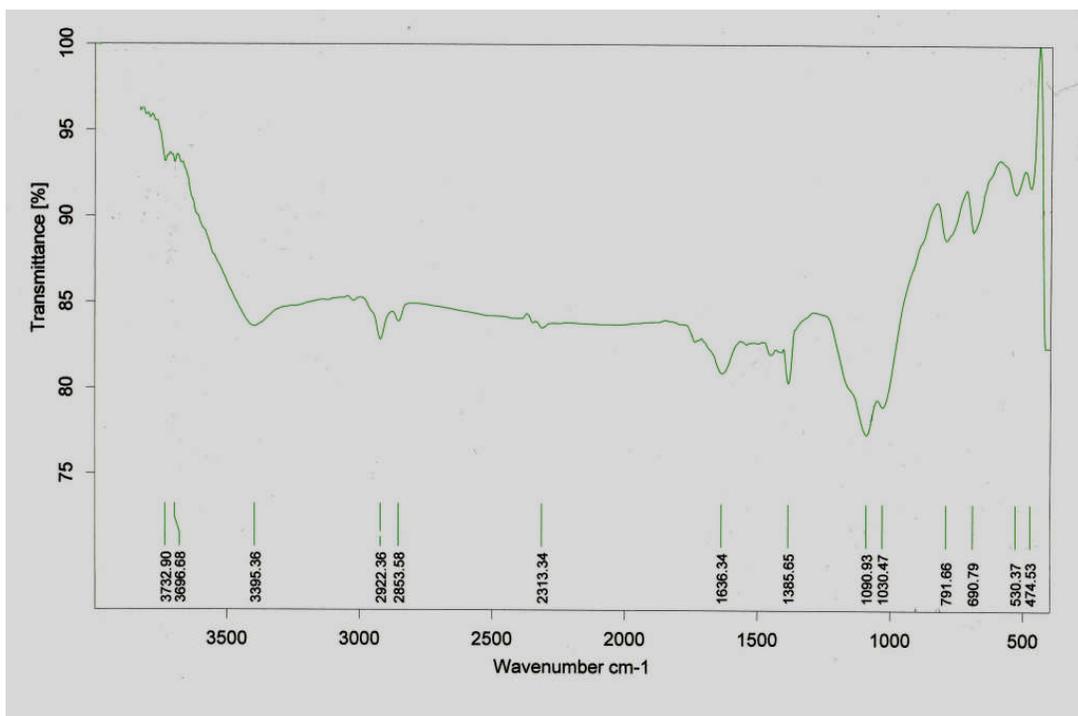


Figura 4.2. Espectro infrarrojo de muestra compuesta del jal

Asimismo, se encuentran varias bandas asociadas con los silicatos (1600-900  $\text{cm}^{-1}$ ). El cuarzo, se caracteriza por las siguientes bandas de absorción - 1185, 1150, 1082, 802, 783, 726, 698, 518, 460  $\text{cm}^{-1}$ ; sin embargo, en el espectro presenta sub-bandas que indican la presencia de otros silicatos debidos a la presencia de clinoclora ( $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ ) y moscovita ( $\sim 1060 \text{ cm}^{-1}$ ) en las muestras y, adicionalmente, coincide con la única banda visible en el infrarrojo cercano de la pirita (1090  $\text{cm}^{-1}$ ). En 1380  $\text{cm}^{-1}$ , se observa una banda pequeña asociada a nitratos y entre 1500 y 1390 otras bandas aún menores asociadas con el grupo amonio,  $\text{NH}_4$ , las cuales pueden atribuirse a los reactivos utilizados para la flotación como cianuro de sodio o nitrato de plomo y sales de amonio.

En los análisis de las diferentes fracciones granulométricas se identificaron características semejantes a las señaladas arriba, con la particularidad de que, en los granos retenidos en la malla 100, se detectó la mayor concentración de cuarzo. Se comparó su espectro con el de un patrón de cuarzo, encontrándose una gran coincidencia en las bandas

diferiendo principalmente en la banda principal que presenta en la muestra una bifurcación debida a la presencia de los aluminosilicatos (Figura 4.3).

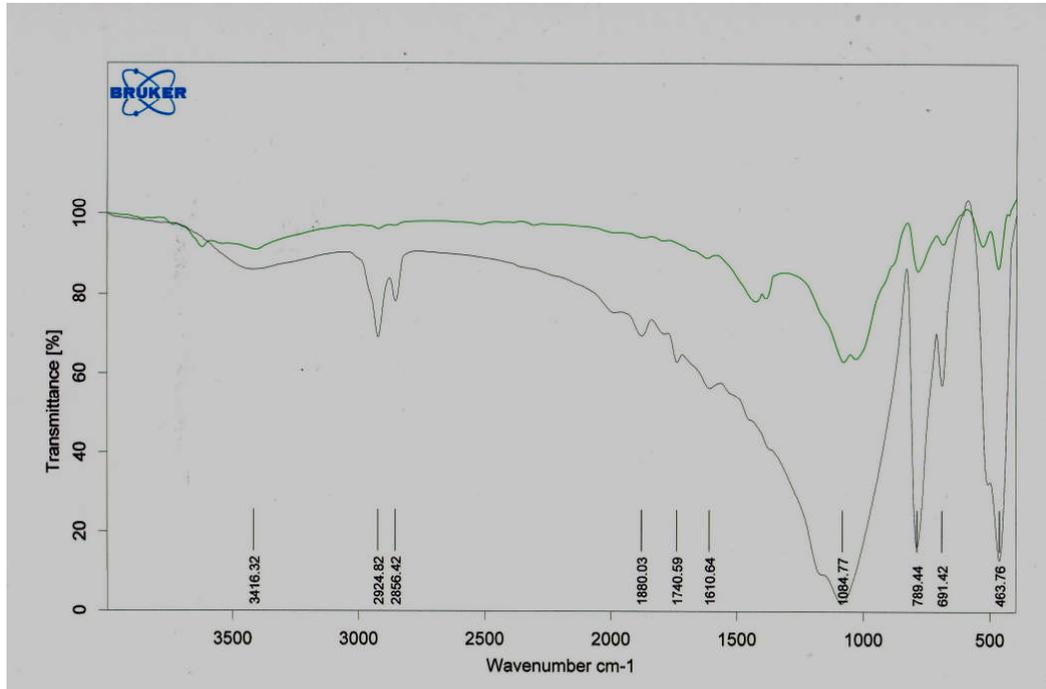


Figura 4.3. Espectro de fracción MC100 (línea superior) y espectro de cuarzo (línea inferior)

En el espectro de concentrado de pirita, la banda principal se encuentra en  $1090\text{ cm}^{-1}$  que corresponde al cuarzo y a la pirita y aparecen otras bandas menores asociadas al cuarzo ( $695\text{ cm}^{-1}$ ) y la dolomita ( $2936, 2850\text{ cm}^{-1}$ ). Finalmente, en el espectro de la ganga no sulfurosa se acentúan y aparecen nuevas bandas de cuarzo ( $796\text{-}778, 517\text{ cm}^{-1}$ ), moscovita ( $3621, \text{cm}^{-1}$ ) y clinoclora ( $3575, 1460, 1080, 463\text{ cm}^{-1}$ ) además de las bandas comunes a los aluminosilicatos y cuarzo.

### ***Microscopía electrónica de barrido***

En la Figura 4.4 se muestran las micrografías de la muestra compuesta MC-0307+0907. Al igual que en los resultados de la granulometría, se observa que alrededor del 50% de las partículas tienen un tamaño menor o igual a  $0.1\text{ mm}$ . Se distinguen claramente las partículas de minerales como la pirita, moscovita y galena y algunas de aluminosilicatos.

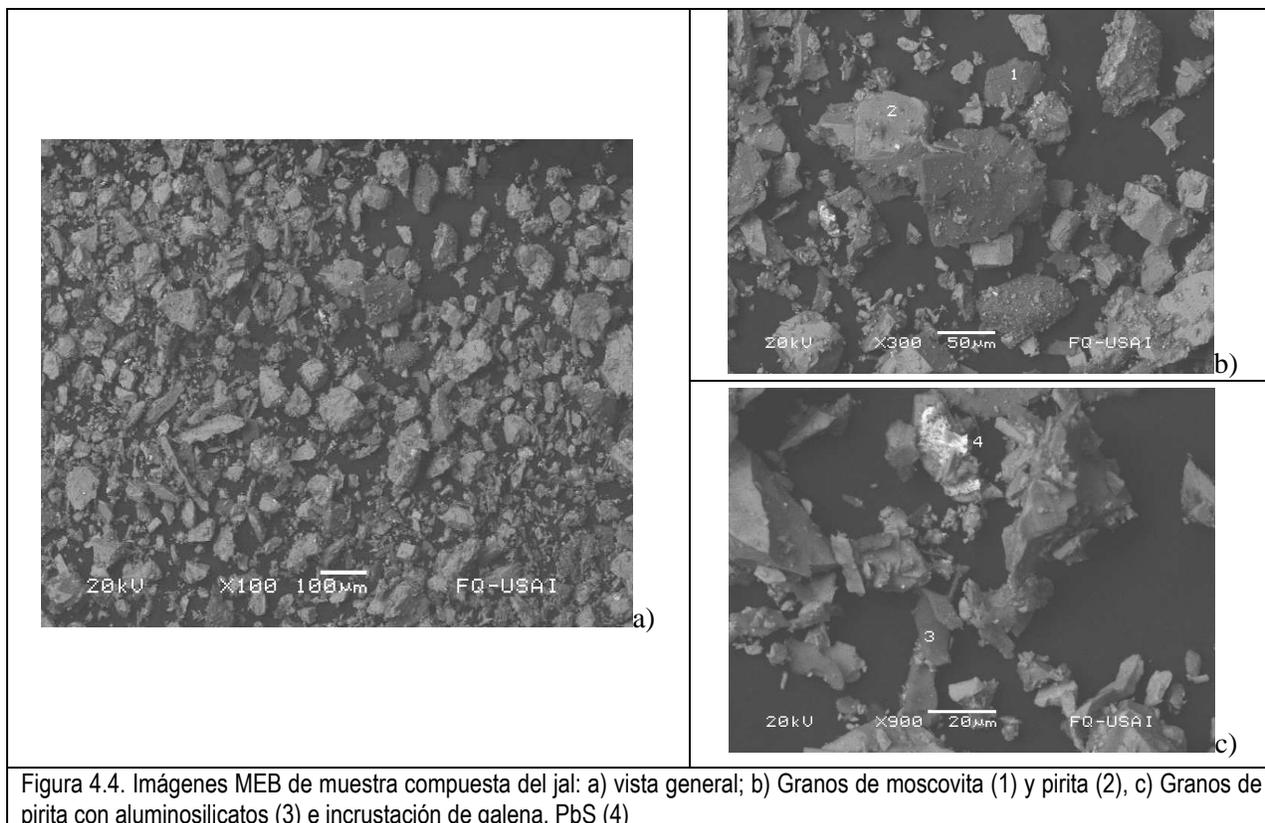
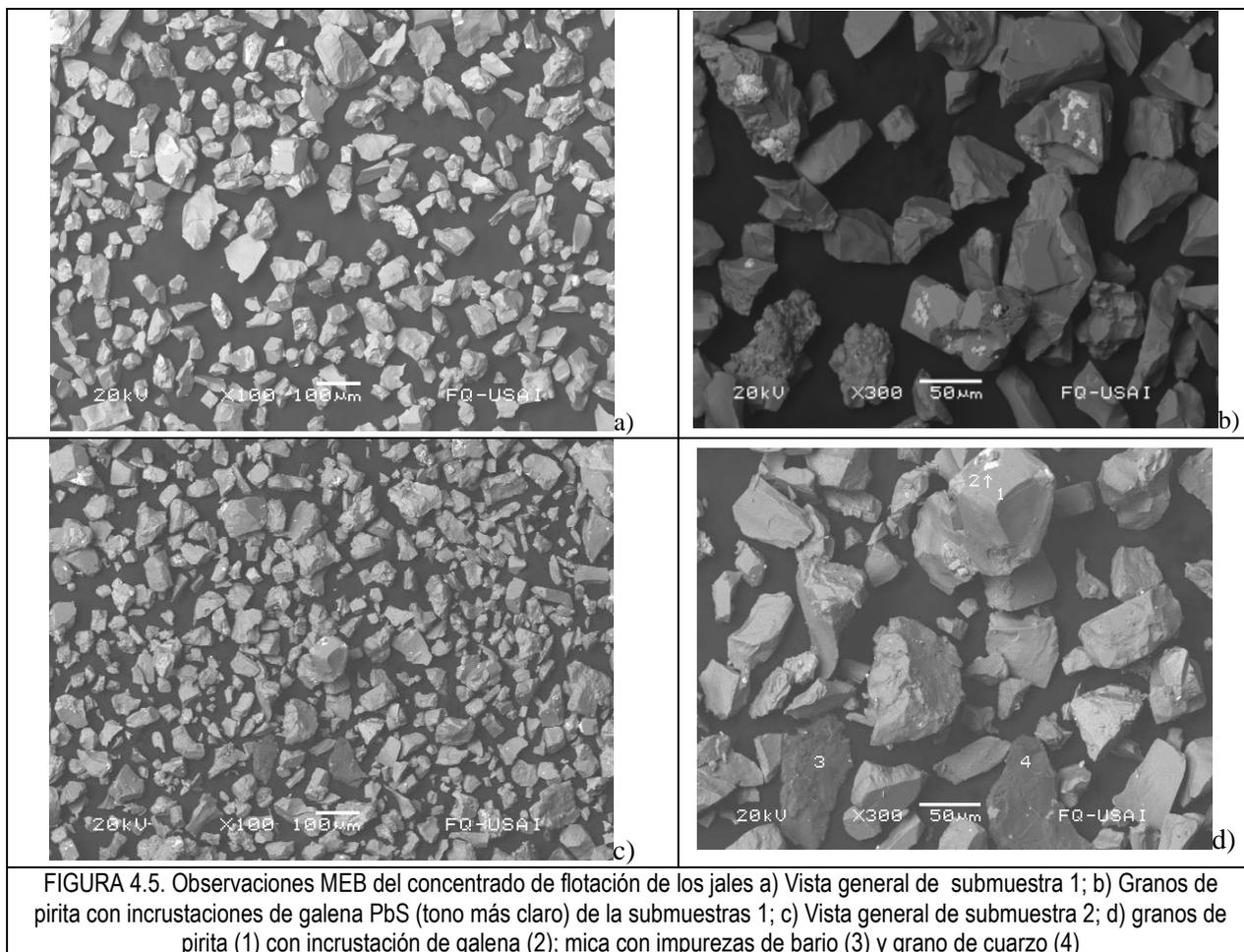


Figura 4.4. Imágenes MEB de muestra compuesta del jal: a) vista general; b) Granos de moscovita (1) y pirita (2), c) Granos de pirita con aluminosilicatos (3) e incrustación de galena, PbS (4)

Posteriormente, en la Figura 4.5, se presentan los resultados de las observaciones de los sulfuros concentrados por flotación. En la vista general (a y c) se observan las partículas libres de lamas, las cuales fueron eliminadas por el lavado previo a la flotación, predominando las de pirita. En algunos granos se aprecian inclusiones visibles de galena (b y d). Persisten aún algunos granos de cuarzo y micas con impurezas de bario. En las micrografías de las colas de flotación, en las que se concentró la ganga no sulfurosa, fue posible identificar claramente algunos de estos minerales, como clorita, moscovita e inclusive el sulfuro de zinc que no se había observado en las micrografías del concentrado y que presenta impurezas de hierro, lo que implica que puede contribuir en la generación de lixiviados ácidos.



#### 4.3.2. Muestras tomadas en la presa de jales 1

Las muestras de jales se tomaron de 0 a 50 cm de profundidad en intervalos de 10 cm en dos zonas de la presa 1 (fuera de operación desde 2 meses antes de la toma de las muestras en febrero de 2008): En la zona de superficie blanca (ZB) cercana al borde frente a la presa de jales 2 y en la zona central de la presa (C).

El análisis elemental de las muestras por ICP-OES, al igual que en el caso de las muestras del cárcamo de bombeo, evidenció la presencia de plata, en concentraciones entre 13 y 46 g/T y de oro, entre 0.4 y 3 g/T. Las concentraciones de Fe en las muestras es de 39 a 45%; las concentraciones de zinc están entre 1.7-2.8%, el plomo entre 0.3-0.6% y el cobre entre 0.07 y 0.17%. Estos últimos no son detectados en los análisis de difracción pero se asocian a la galena y la

calcopirita. El elemento potencialmente tóxico más importante es el arsénico el cual se encuentra como arsenopirita, la cual fue detectada en análisis MEB de muestras de jales intemperizados en las celdas de jales.

En el CIDT se efectuó un “barrido” por fluorescencia de rayos X y análisis de difracción de rayos X para estimar el contenido mineralógico de las muestras, las cuales fueron en el caso de las muestras cercanas al borde de la presa (ZB): pirita (63-78%), esfalerita (2-3%), cuarzo (8-15%), clinocloro (6-8%), moscovita (8%) en la muestra ZB3 (entre 20 y 30 cm de profundidad) y en ZB5 (entre 40 y 50 cm de profundidad), calcita en ZB5, yeso (6%) en muestras ZB2 y ZB3 y anhídrita ( $\text{CaSO}_4$ , 2%) en la muestra ZB4.

En el caso de la zona central de la presa, los resultados resultaron prácticamente en el mismo intervalo: pirita (68-75%), esfalerita (2%), cuarzo (12-15%), clinocloro (6-8%), moscovita (4-7%), calcita (3-4%), yeso (6%) en la muestra C2 (entre 10 y 20 cm de profundidad) y albita (2%) en la muestra C3, entre 20 y 30 cm de profundidad.

Se obtuvieron también los difractogramas de rayos X y los espectrogramas de infrarrojo en el IIM de la Universidad Michoacana. Los resultados de la difracción de rayos X mostraron, al igual que en los análisis anteriores, que en todas las muestras, la pirita es el mineral más abundante. Se observan presencia de cuarzo y esfalerita así como de yeso como mineral secundario.

En cuanto a los análisis de espectrometría de infrarrojo, estas muestras presentan espectros semejantes con las bandas características de silicatos, disminuye y en algunos casos desaparece la banda relacionada con nitratos y carbonatos, como corresponde a la calcita y presentándose en algunas de las muestras la banda asociada a sulfatos, correspondiente al yeso. Estos resultados pueden deberse al poco tiempo que tenía de haber salido de operación la presa por lo que no se apreció la formación de un perfil definido con variaciones en su composición, además de los límites de detección de las técnicas de DRX e IR y, porque la composición de las colas de flotación resultan muy semejantes en función del tiempo.

#### 4.4 Celdas de humedad

Se montaron un total de 18 celdas de humedad, para evaluar los cambios fisicoquímicos de jales sometidos a “intemperización” según el diseño experimental propuesto, incluyendo la celda operada de acuerdo con el método ASTM y una réplica de cada sistema. De acuerdo con la metodología, se utilizaron como factores la duración de los ciclos (14 y 21 días), la duración del periodo húmedo (1 y 4 días) y el flujo de aire (3 y 6 Lmin<sup>-1</sup>), cada uno con dos niveles.

En las Figuras 4.6 y 4.7 se presentan los valores de pH en función del número consecutivo de los ciclos de lixiviado. que en caso de las celdas C-14-1-3 y 6 y C-14-1-1-3 y 6 cada ciclo equivale a dos semanas en las otras a tres semanas (celdas 21-4-3- y 6 así como 21-1-3 y 6), al final de las cuales se lavan los jales con un litro de agua que se lixivia a través de estos residuos al cabo de una hora de estar en reposo. Para los datos obtenidos en los primeros trece lixiviados para los periodos húmedos de un día y para los de cuatro días junto con los de las celdas operadas conforme a la metodología de la ASTM, respectivamente. En las gráficas se observa que prácticamente en todas las celdas en las que se mantuvo flujo de aire de 3 Lmin<sup>-1</sup> los valores de pH resultaron menores que para sus equivalentes de 6 Lmin<sup>-1</sup>. Asimismo, el valor mínimo de pH se alcanzó primeramente, en función de los ciclos de lixiviado, en el ciclo 11 de la celda 21-1-3; es decir, con ciclos de 21 días, 1 día de periodo húmedo y 3 Lmin<sup>-1</sup> de flujo de aire y, posteriormente, en la celda 21-4-3, con ciclo de 21 días, 4 días de periodo húmedo y 3 Lmin<sup>-1</sup> de flujo de aire. En función del tiempo, equivalen a 33 y 39 semanas respectivamente; mientras que en sus equivalentes con ciclo de 2 semanas, en la 32, tanto la celda 14-1-3 como la celda 14-4-3, el pH mínimo alcanzado fue de 3.35.

Estos datos fueron utilizados para el análisis de la varianza (ANDEVA) al 95% de confianza del diseño experimental. El resultado de dicho análisis indica que, tanto la duración del ciclo ( $p=0.0425$ ) como el flujo de aire ( $p=0.0059$ ), tienen un efecto significativo sobre la evolución del pH, encontrándose que con los niveles bajos de duración de ciclo y flujo de aire, se acelera la oxidación de la pirita y, por tanto, la acidificación de los lixiviados. La duración del periodo húmedo no presentó un efecto significativo sobre esta variable ni se encontraron tampoco interacciones entre los factores utilizados.

Por otra parte, se observa que los valores de pH de la celda operada conforme a lo establecido en el método ASTM, tienen valores intermedios en comparación con las demás celdas pero presentan algunos picos de mayor pH. A fin de obtener más información sobre el comportamiento de las celdas, se realizaron también los siguientes análisis por subconjunto de datos:

Se analizaron de manera independiente los datos para las celdas con periodo húmedo de un día, así como para las celdas con periodo húmedo de cuatro días. El ANDEVA para los factores de duración del ciclo y flujo de aire con dos niveles, mostró que no existía diferencia significativa entre los valores de pH para ninguno de los dos subconjuntos de datos.

Asimismo, considerando que los lixiviados de las celdas con ciclos de 14 días y los de las celdas de 21 días se obtienen a tiempos diferentes, se realizaron los ANDEVA, tomando el flujo de aire y el tiempo como factores y el pH como respuesta, para cada duración de periodo húmedo. De esta forma se encontró que el flujo de aire tiene un efecto sobre el pH ( $p=0.0015$  para las celdas con ciclos de 2 semanas,  $p<0.0000$ , para las celdas de 3 semanas de ciclo), de manera que el flujo de aire bajo ( $3 \text{ Lmin}^{-1}$ ) incrementa la oxidación de pirita.

Este efecto se atribuye a que el agua es uno de los reactivos en la oxidación de la pirita (ecuación 2.1). El gasto de aire mayor reseca excesivamente el jal retrasando así la oxidación por limitación del agua como reactivo. Estos resultados son consistentes con los encontrados por Lappakko y Berndt (2009), quienes realizaron pruebas cinéticas en celdas tapadas y sin tapar, dentro de un cuarto con temperatura y humedad controladas. Las celdas fueron lixiviadas semanalmente. Los resultados mostraron que hubo una mayor acidificación y liberación de sulfatos y metales en los reactores tapados, ya que en los destapados terminaban secos aproximadamente a la mitad de cada ciclo.

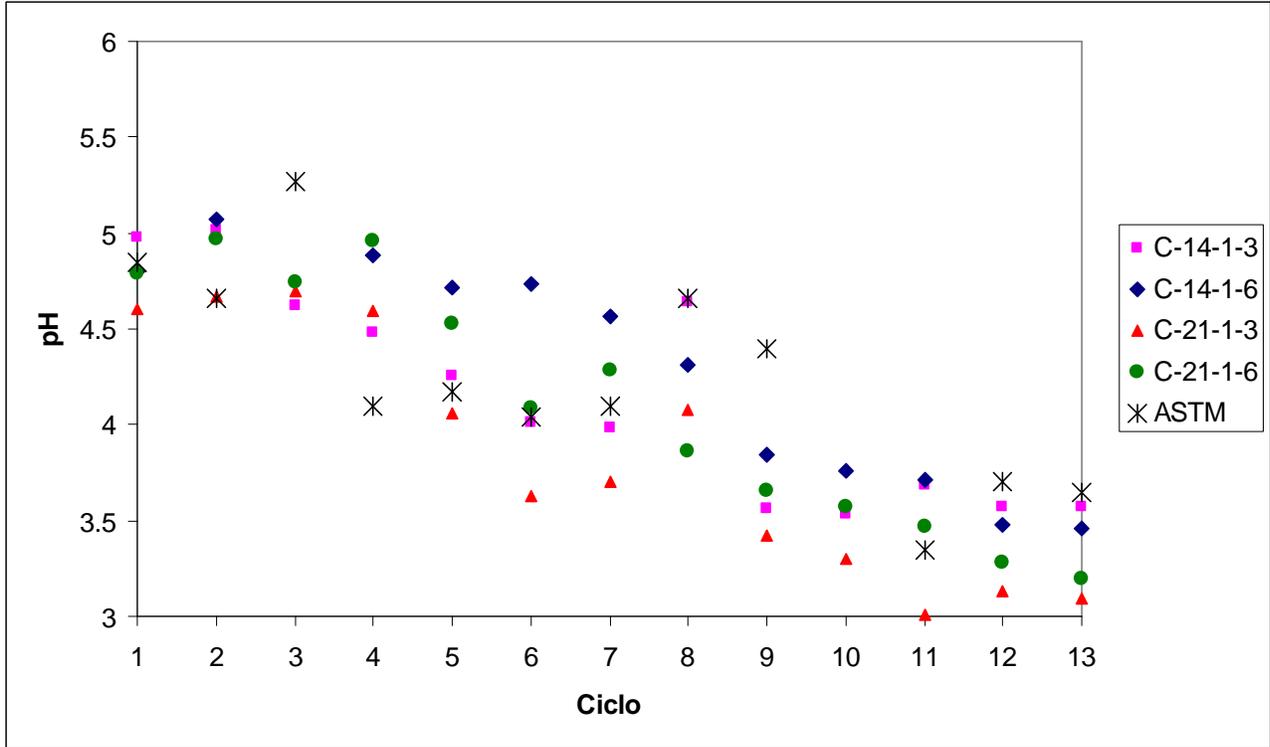


Figura 4.6. Valores de pH contra ciclo (cada periodo consecutivo de 14 o 21 días al final de los cuales se obtienen los lixiviados) para las celdas con un día de periodo húmedo

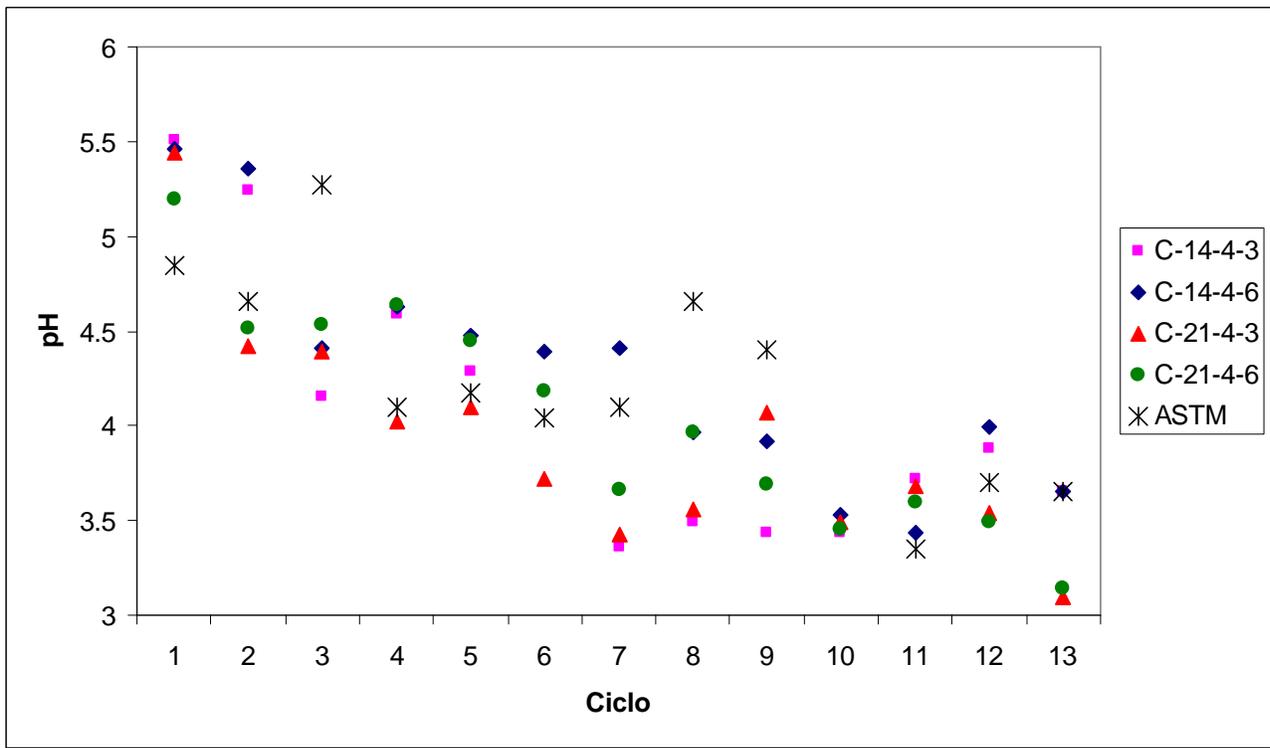


Figura 4.7. Valores de pH contra ciclo (cada periodo consecutivo de 14 o 21 días al final de los cuales se obtienen los lixiviados) para las celdas con cuatro días de periodo húmedo y las celdas operadas según el método ASTM

El montaje de las celdas a operarse con el concentrado de pirita, como un “control” para ver el efecto de la presencia de los otros minerales de la ganga no sulfurada, se obtuvo por flotación. Con base en los resultados anteriores se decidió utilizar las condiciones de ciclos de 14 días, con un día de periodo húmedo y flujo de aire de 3 Lmin<sup>-1</sup>.

Se observa en los lixiviados obtenidos que, desde el principio, los valores de pH son menores que para la celda comparativa de jal (14-1-3), en la que el valor promedio de pH para el tercer ciclo fue de 4.62 mientras que para la celda de concentrado de pirita es de 4.15.

Con el descenso de pH se observa un notable incremento en la conductividad eléctrica, lo cual indica que se están reaccionando y disolviéndose los minerales. Sin embargo, los valores de conductividad eléctrica obtenidos siguen siendo menores que los de la celda comparativa, aún cuando los valores de pH sean menores. Esto indica que hay todavía una cantidad importante de sólidos retenidos en los intersticios del jal desde el inicio de las pruebas de intemperismo. Los resultados se muestran en la Tabla 4.10.

Tabla 4.10. Características promedio de los lixiviados obtenidos en celdas con concentrado pirítico

Ciclo	Concentrado pirítico pH	Celda comparativa pH	T (°C)	Concentrado pirítico C.E., $\mu\text{Scm}^{-1}$	Celda comparativa C.E., $\mu\text{Scm}^{-1}$	Concentrado pirítico Eredox, mV	Celda comparativa Eredox, mV
0	4.60	ND	24.55	235.50	ND	257.40	ND
1	4.80	4.98	23.85	266.50	3793	217.20	ND
2	4.18	5.02	24.10	1009.00	2555	ND	173.2
3	4.15	4.62	23.90	1246.00	2893	256.20	222.6
4	4.89	4.48	22.80	676.75	2785	ND	245.9

ND=No determinado

Por otra parte, se analizaron los valores de pH, conductividad eléctrica ( $\mu\text{Scm}^{-1}$ ) y sulfatos ( $\text{mgL}^{-1}$ ) (estos dos últimos sobre el eje secundario) en función del tiempo así como el potencial redox en función del pH, los resultados se presentan graficados en las Figuras 4.8 a 4.21.

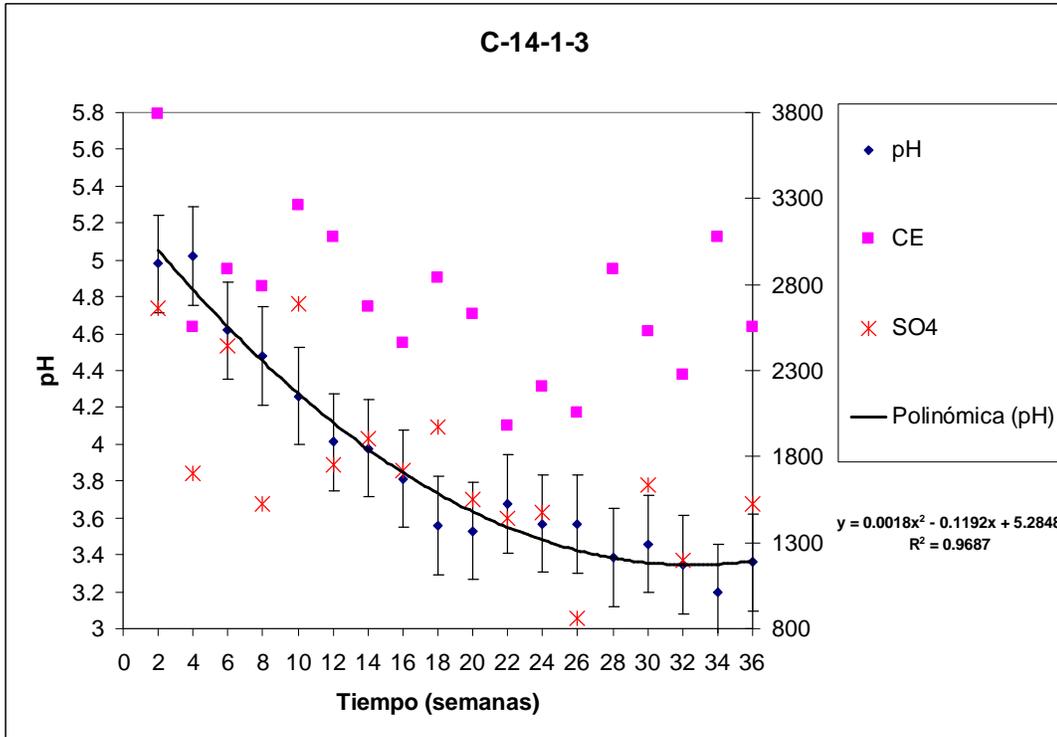


Figura 4.8. Celda 14-1-3: pH, CE y concentración de sulfatos en función del tiempo

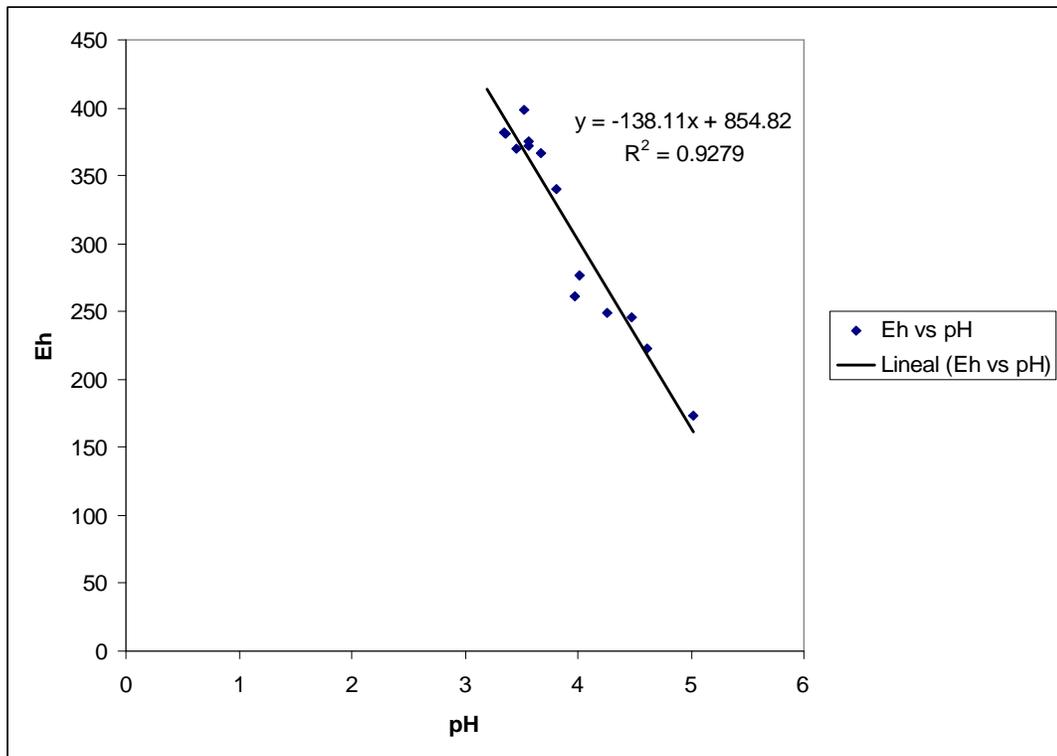


Figura 4.9. Celda 14-1-3: potencial redox en función del pH

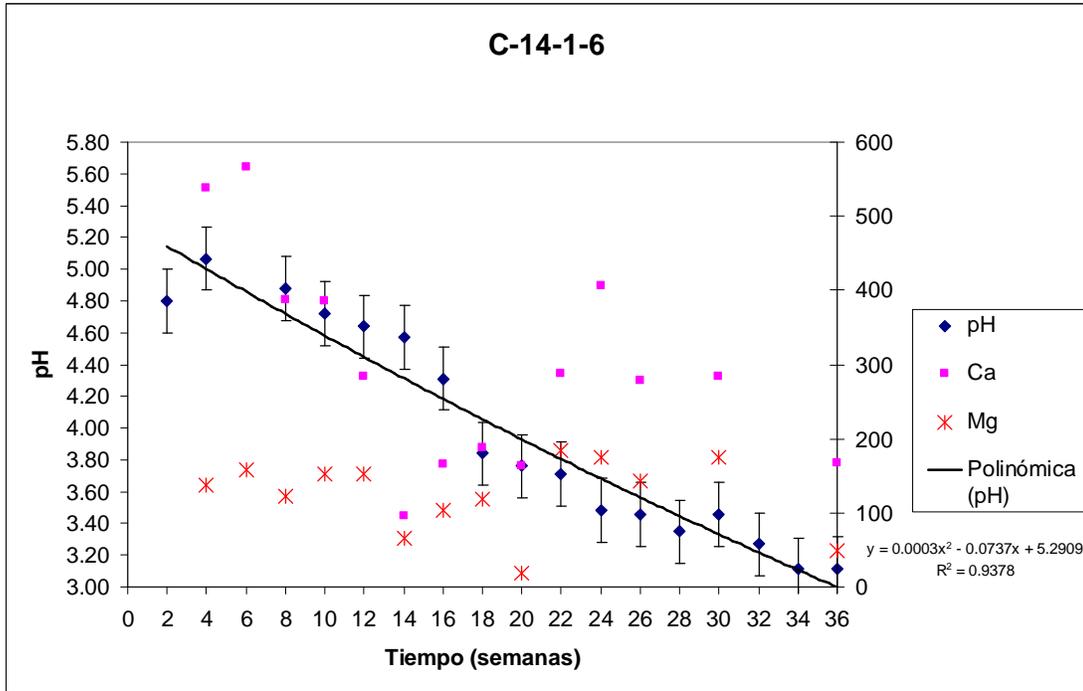


Figura 4.10. Celda 14-1-6: pH, CE y concentración de sulfatos en función del tiempo

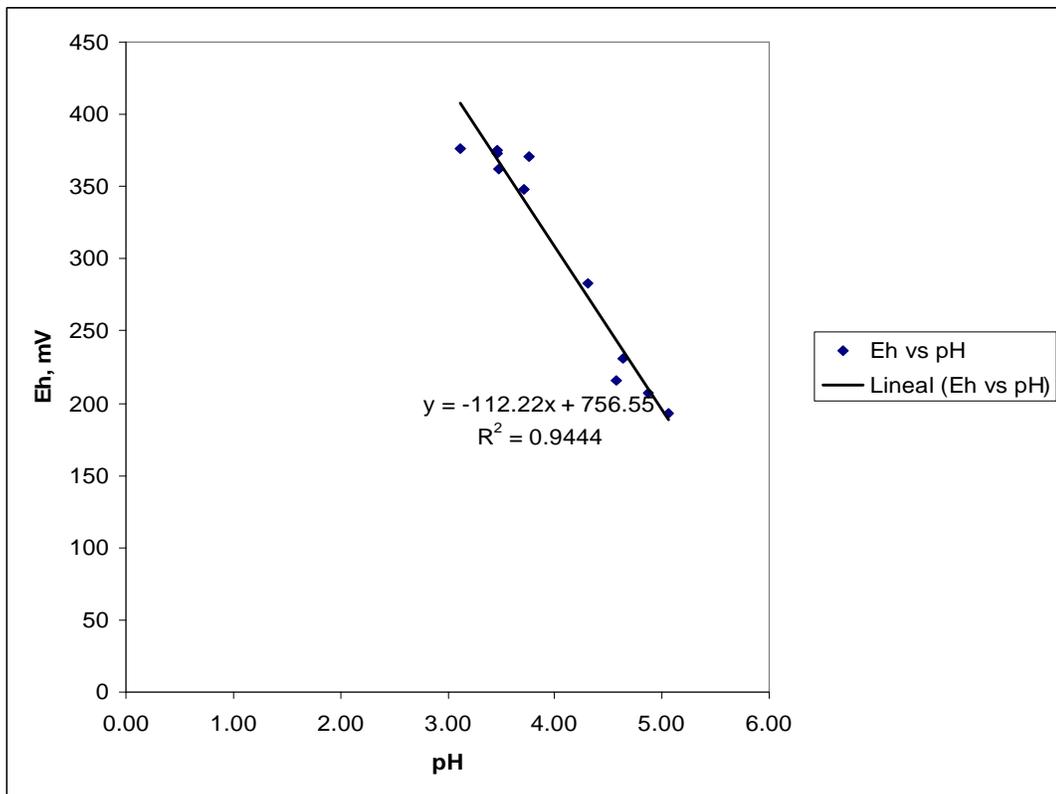


Figura 4.11. Celda 14-1-6: potencial redox en función del pH

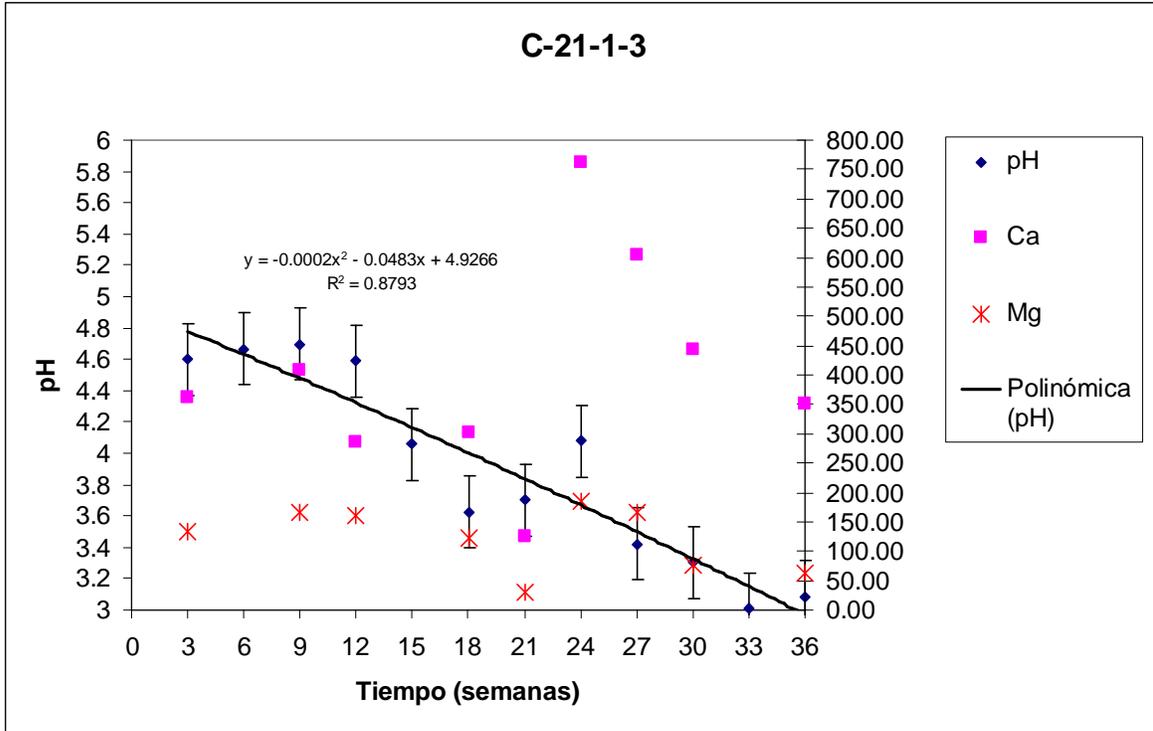


Figura 4.12. Celda 21-1-3: pH, CE y concentración de sulfatos en función del tiempo

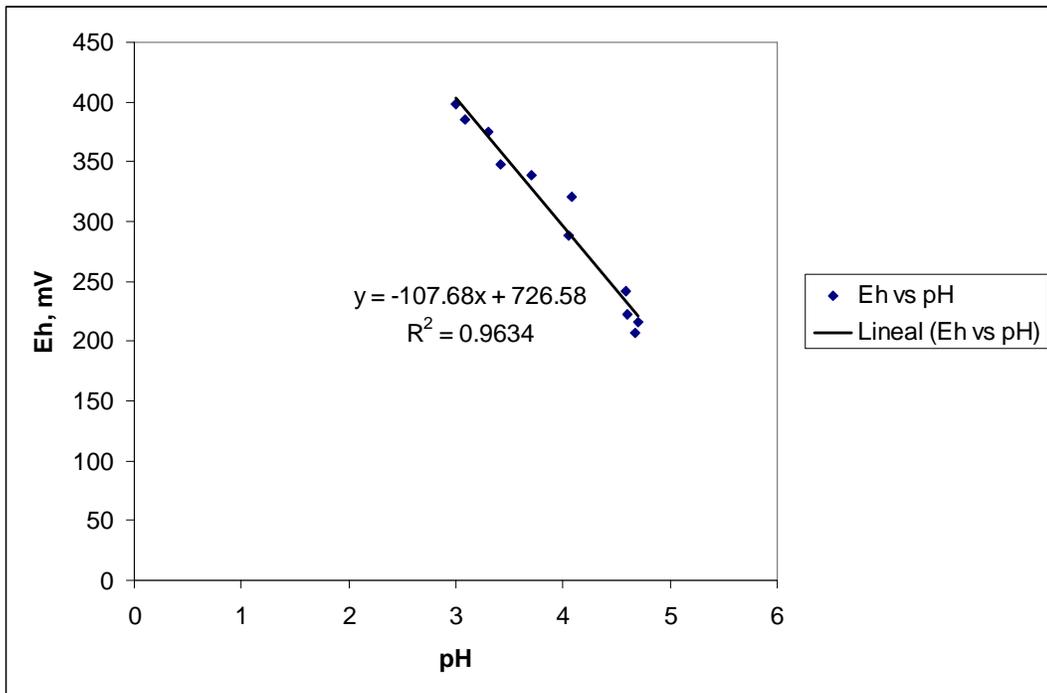


Figura 4.13. Celda 21-1-3: potencial redox en función del pH

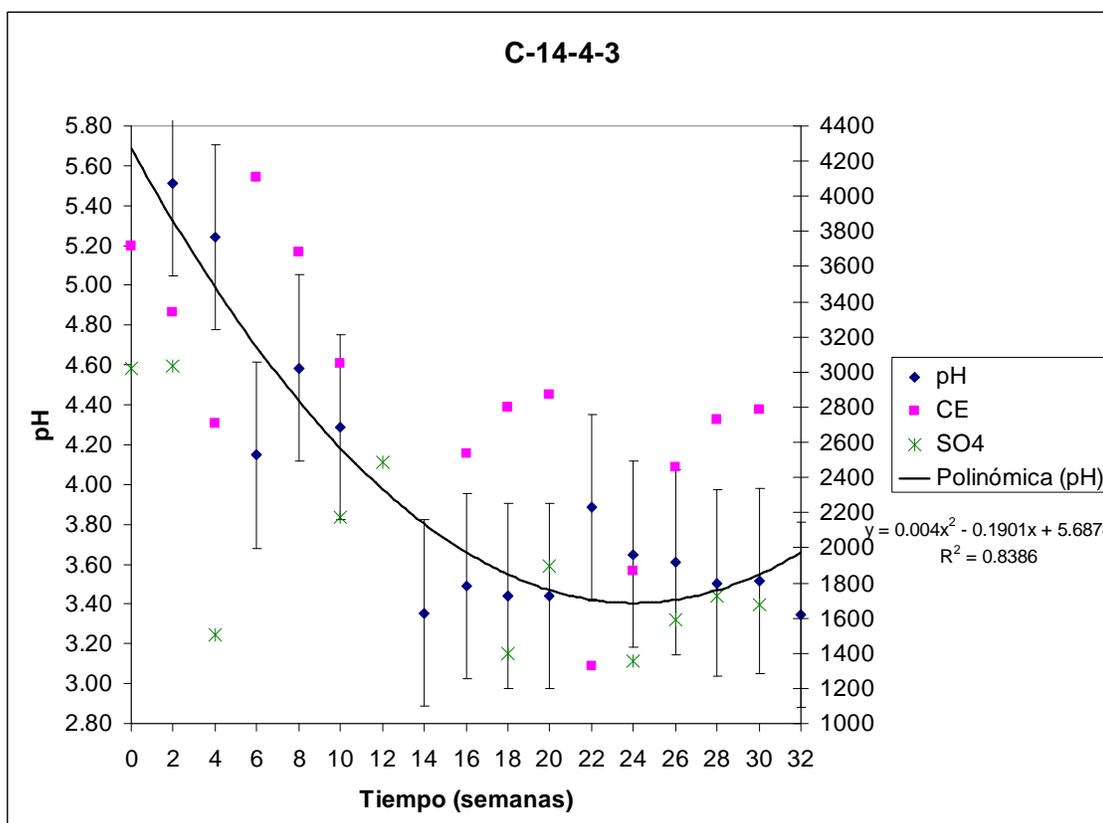


Figura 4.14. Celda 14-4-3: pH, CE y concentración de sulfatos en función del tiempo

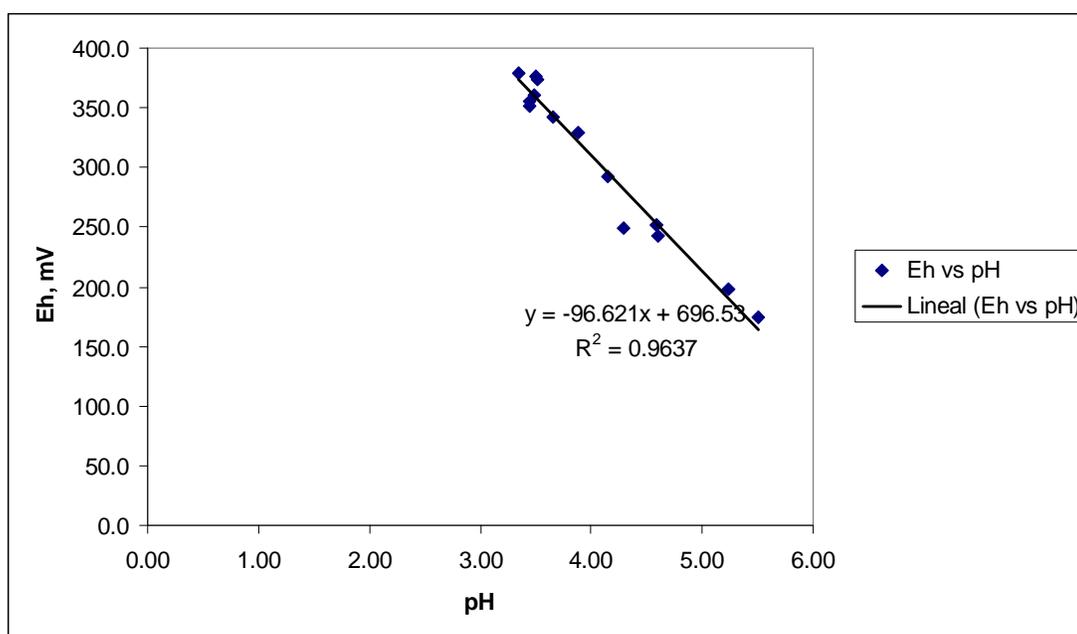


Figura 4.15. Celda 14-4-3: potencial redox en función del pH

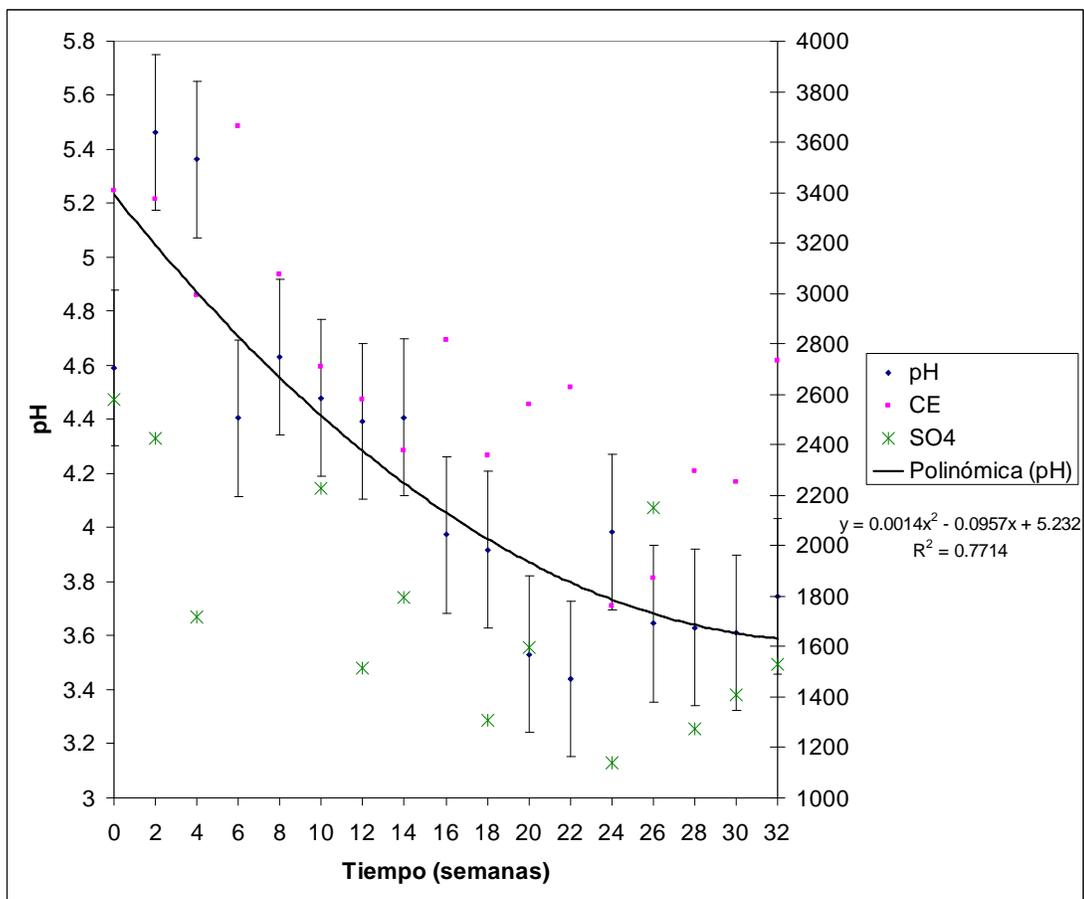


Figura 4.16. Celda 14-4-6: pH, CE y concentración de sulfatos en función del tiempo

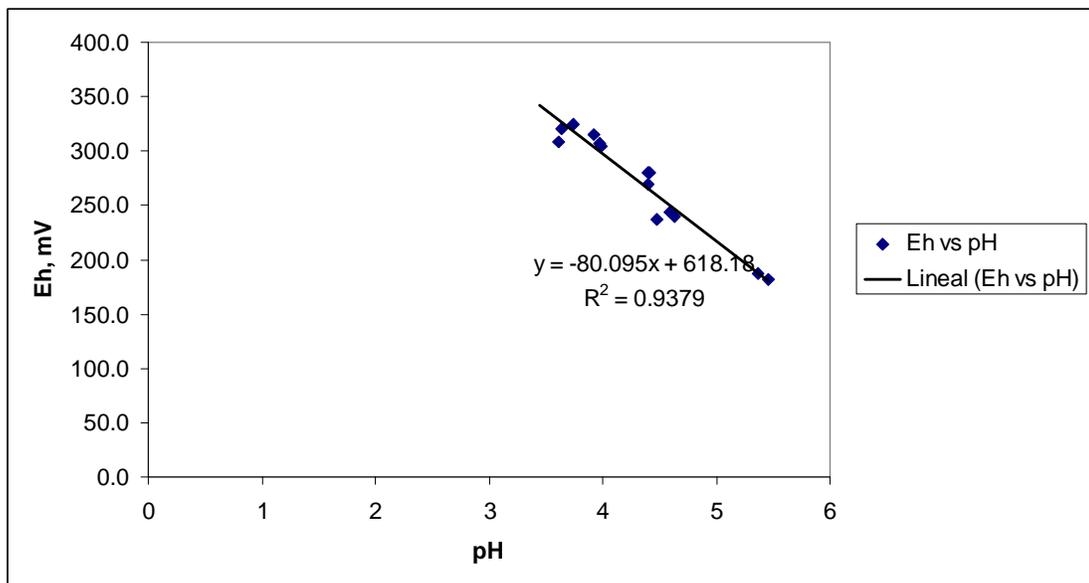


Figura 4.17. Celda 14-4-6: potencial redox en función del pH

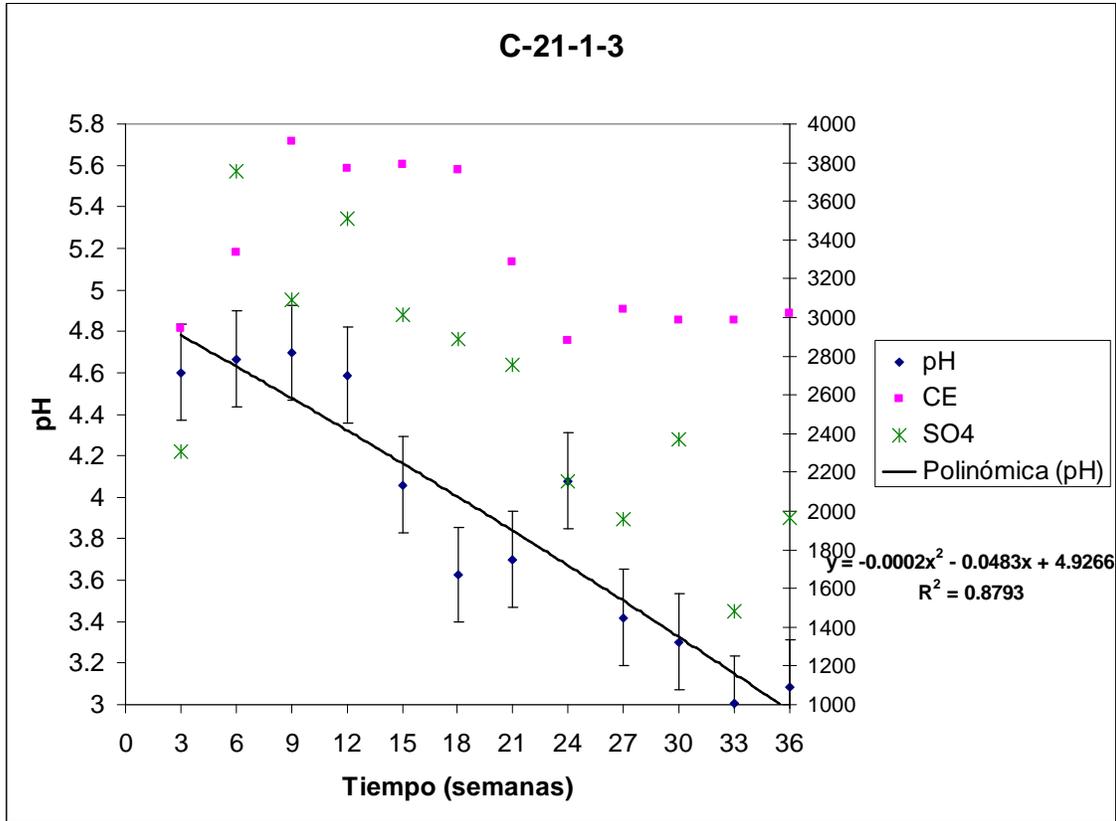


Figura 4.18. Celda 21-4-3: pH, CE y concentración de sulfatos en función del tiempo

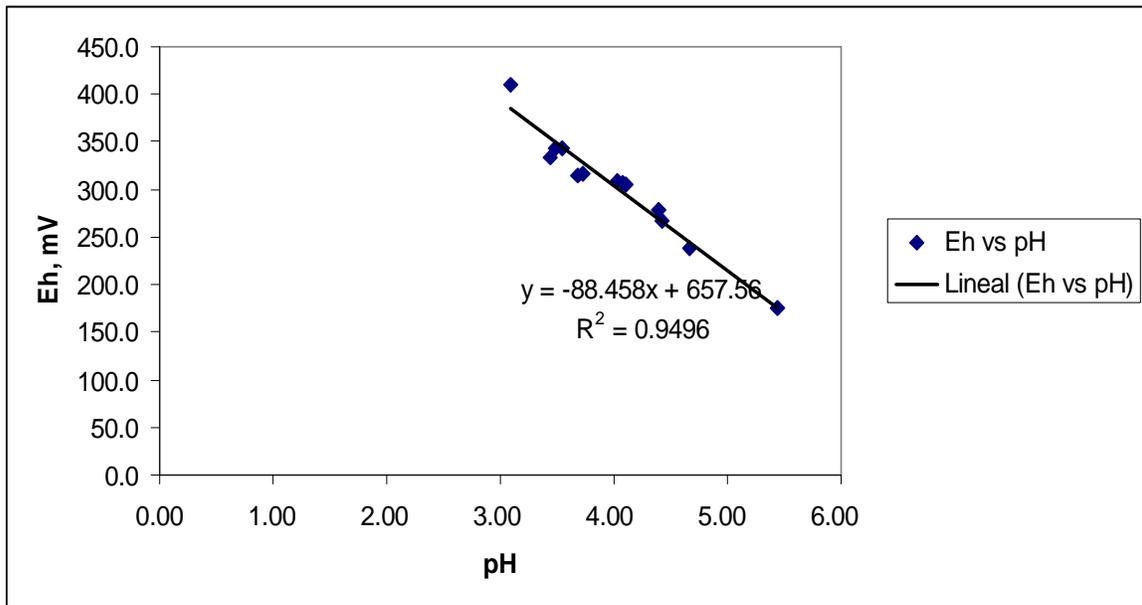


Figura 4.19. Celda 21-4-3: potencial redox en función del pH

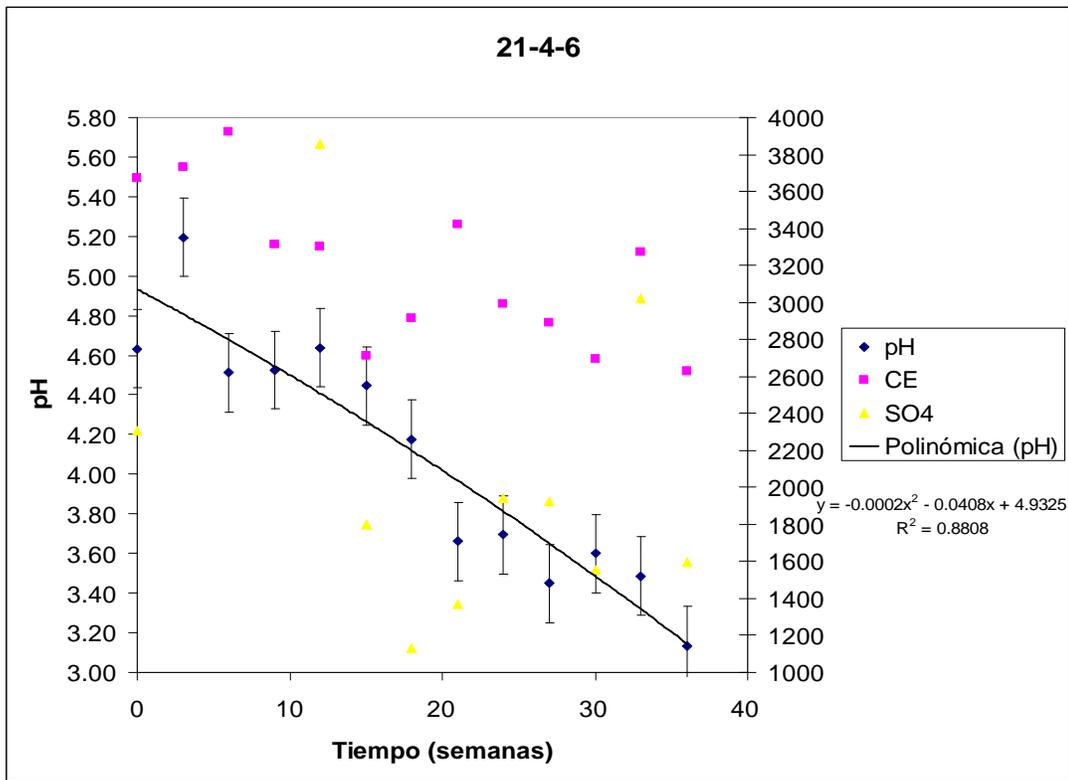


Figura 4.20. Celda 21-4-6: pH, CE y concentración de sulfatos en función del tiempo

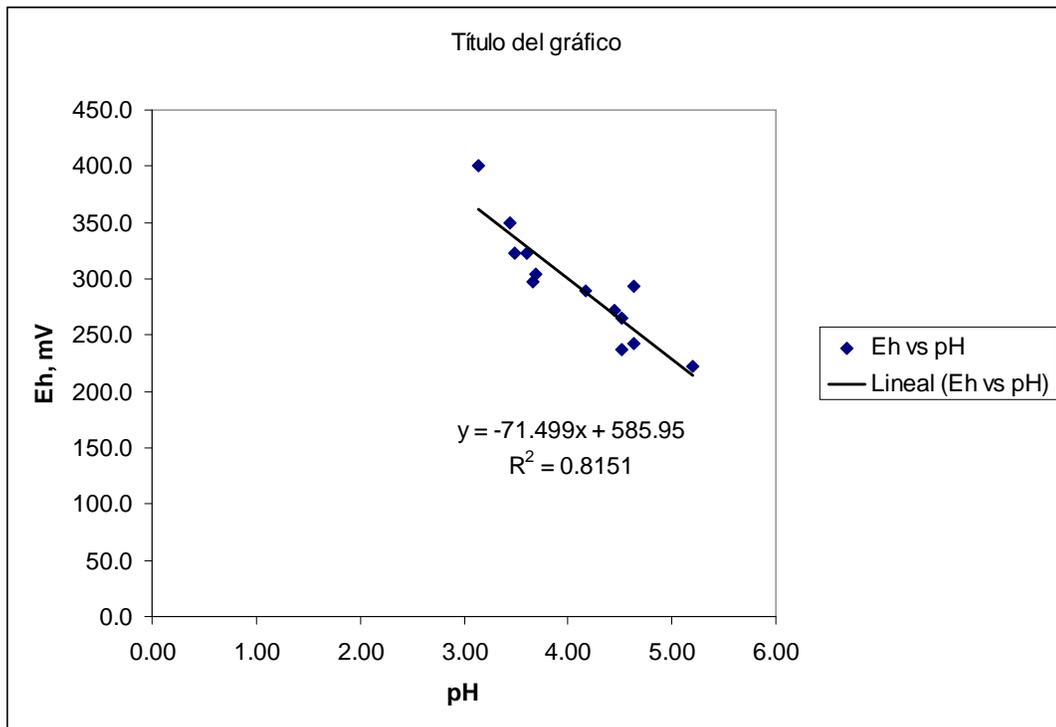


Figura 4.21. Celda 21-4-6: potencial redox en función del pH

Las gráficas anteriores muestran una correlación alrededor de 0.8 a 0.9 para los valores de pH en función del tiempo, lo cual puede ser indicativo de la cinética de oxidación de los sulfuros. Se observa, en general, que los valores de pH descienden gradualmente pero los puntos en que aumenta se atribuyen a la neutralización de la acidez generada. Por otra parte, no existe correlación de los valores de pH con respecto a las concentraciones de sulfatos ni a la conductividad eléctrica. Este resultado se debe principalmente a que, además de los sulfatos producto de la oxidación y los iones liberados por la neutralización, hay una contribución importante de los sulfatos y otras sales contenidos originalmente en la muestra y a que pueden también estar formando parte de otros complejos. Esta explicación concuerda con los resultados obtenidos en la celda operada con concentrado de pirita como se ve más adelante.

Con respecto a las gráficas de potencial redox en función del pH, estos presentan una proporción lineal inversa (aunque se ajusta ligeramente mejor en la regresión polinomial), propia de los sistemas oxidantes. Sin embargo no se encuentra una explicación clara con respecto a los valores de sus pendientes, aunque podría deberse a las dificultades experimentales en la medición del potencial redox y a que en los lixiviados existen, además del par Fe(II)/Fe(III) podría verse afectado por otros pares redox de otros elementos, como Cu(I)/Cu(II). Con respecto al hierro, como se presenta más adelante en los resultados de la especiación calculados con los valores experimentales del potencial redox, la especie predominante en estos sistemas es el  $Fe^{2+}$ , tal como se ejemplifica con el diagrama Eh-pH de la Figura 4.22.

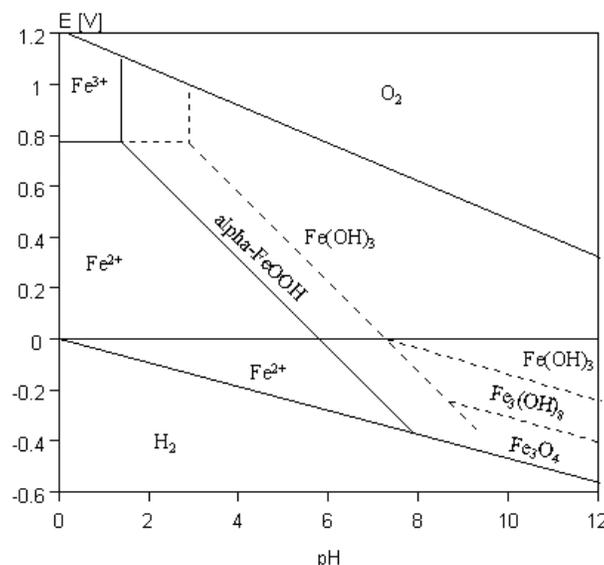


Figura 4.22. Diagrama de estabilidad de Eh-pH para óxidos e hidróxidos de hierro (Scheffer y Schachtschabel, 1989, en Redes internacionales)

## Concentraciones de metales en los lixiviados

Los elementos utilizados como indicadores de las reacciones de neutralización fueron Ca, Mg y Al. La presencia del calcio se debe, en un principio, al uso de la cal para control del pH del proceso de flotación y, conforme se intemperiza la muestra, a la disolución de la calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) y las trazas de dolomita ( $\text{Ca}(\text{Mg,Fe})(\text{CO}_3)_2$ , férrica) presentes en los jales.

En el caso del magnesio, su presencia se atribuye principalmente a la misma disolución de la dolomita y de la clinoclora  $(\text{Mg,Fe})_6(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ , cuya capacidad de neutralización es considerablemente mayor a la de la moscovita  $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$  (Cicarelli y col., 2009). Finalmente, se considera el aluminio como evidencia de la disolución de estos aluminosilicatos. En las Figuras 4.23 a 4.28 se muestran los gráficos para estos elementos en función del pH y el tiempo para algunas de las celdas.

Se observa en los casos analizados que la concentración de calcio es superior a los  $200 \text{ mgL}^{-1}$  en las primeras 12 semanas y, posteriormente, disminuye presentando aumentos en un caso, al disminuir el valor de pH y, en otro, al aumentar. Esta aparente contradicción posiblemente se deba a la competencia entre la rapidez de disolución y neutralización de la calcita y la dolomita y la de los sulfuros, debida también al área expuesta de los minerales neutralizantes al medio acuoso (Paktunc, 1999; Sánchez-España y col., 2005).

En cuanto a la concentración del magnesio con respecto a la del calcio, se observa en todos los casos que, aunque permanece siempre menor, permanece proporcional, es decir, al aumentar la concentración del calcio, aumenta también la del magnesio. Esto puede indicar que dicho magnesio proviene de la disolución de la dolomita (Ritichie, 1994, en Redes internacionales).

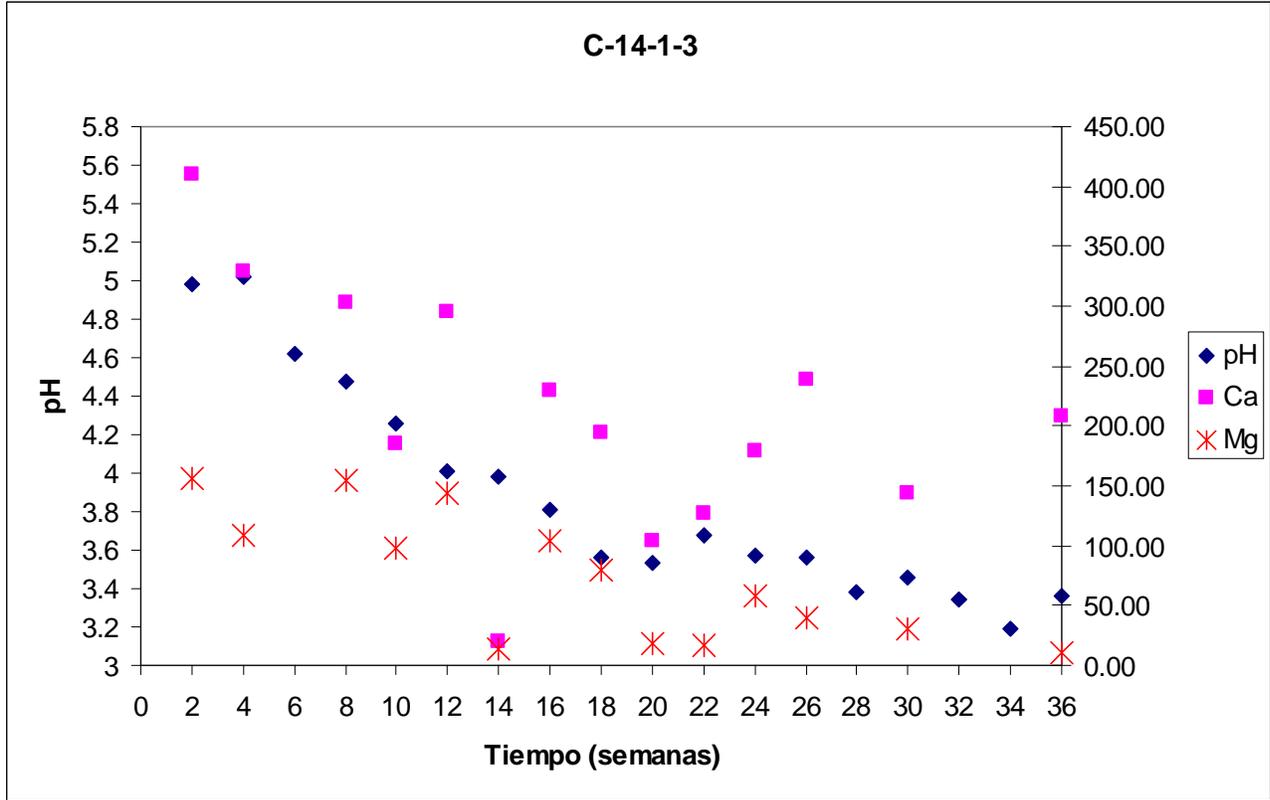


Figura 4.23. Concentraciones de Ca y Mg en función del tiempo para la celda 14-1-3

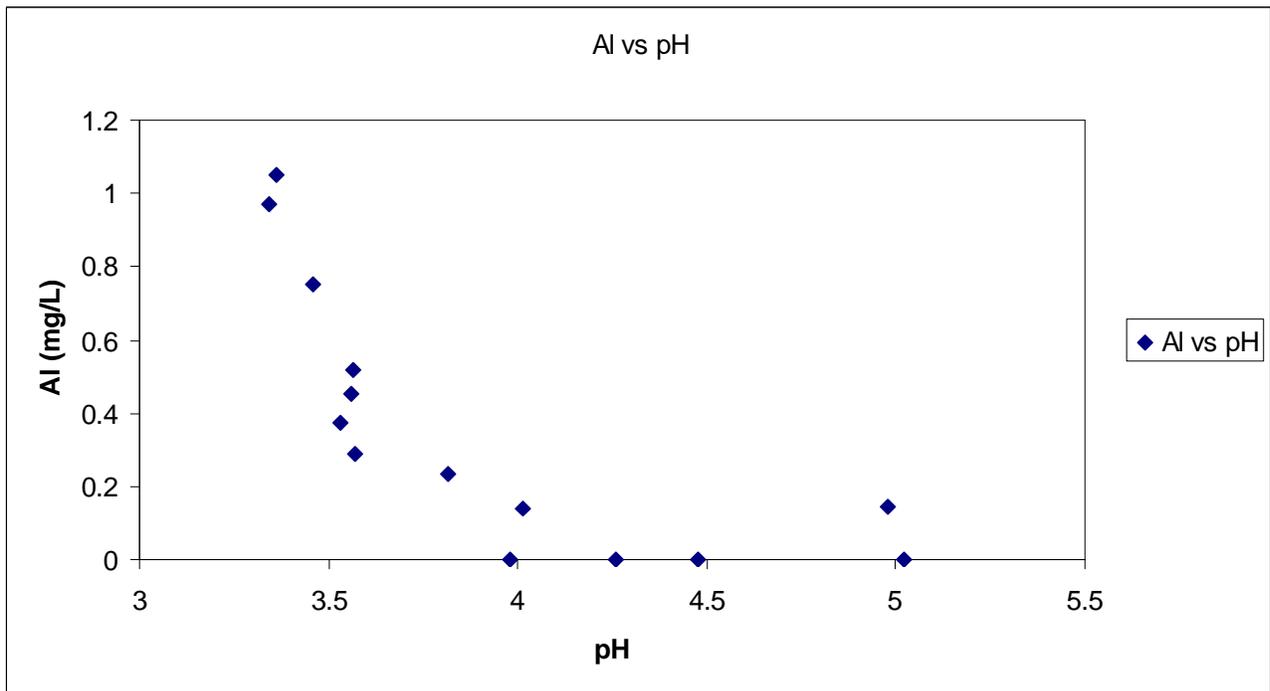


Figura 4.24. Concentración de aluminio en función del pH en la celda 14-1-3

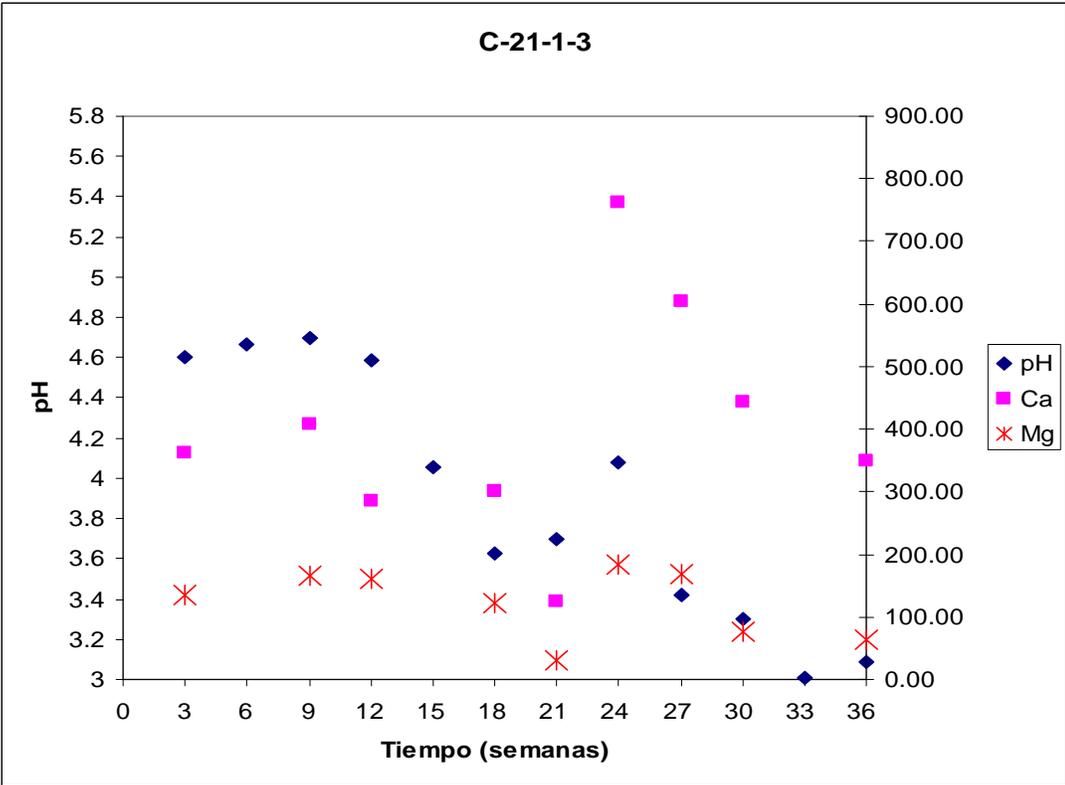


Figura 4.25. Concentraciones de Ca y Mg en función del tiempo para la celda 21-1-3

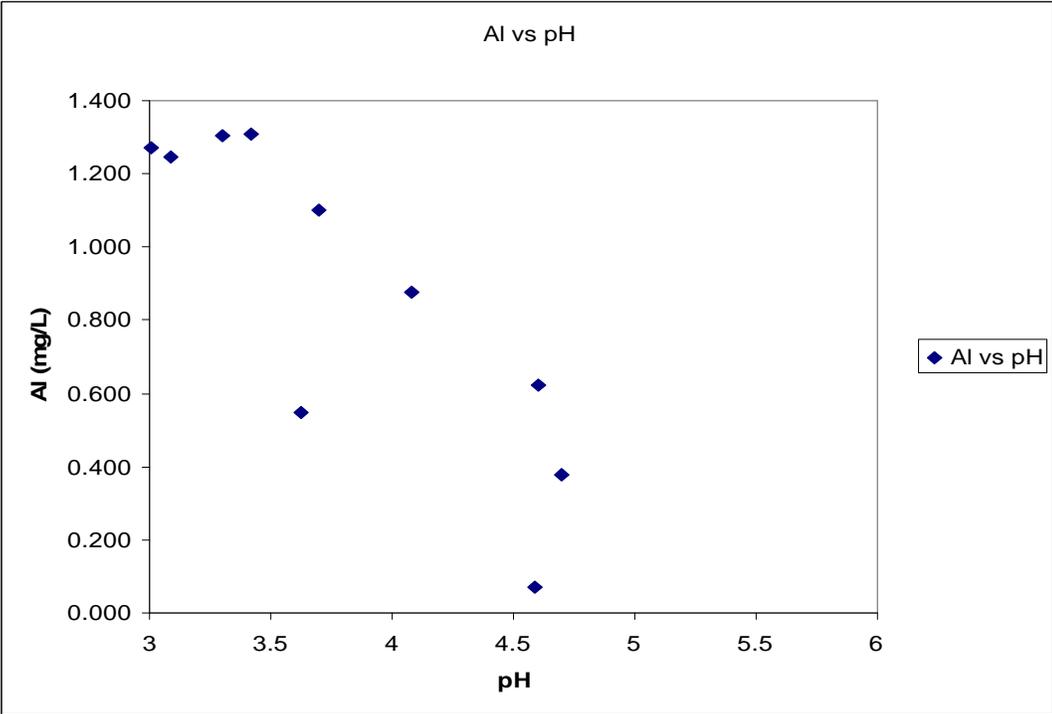


Figura 4.26. Concentración de aluminio en función del pH en la celda 21-1-3

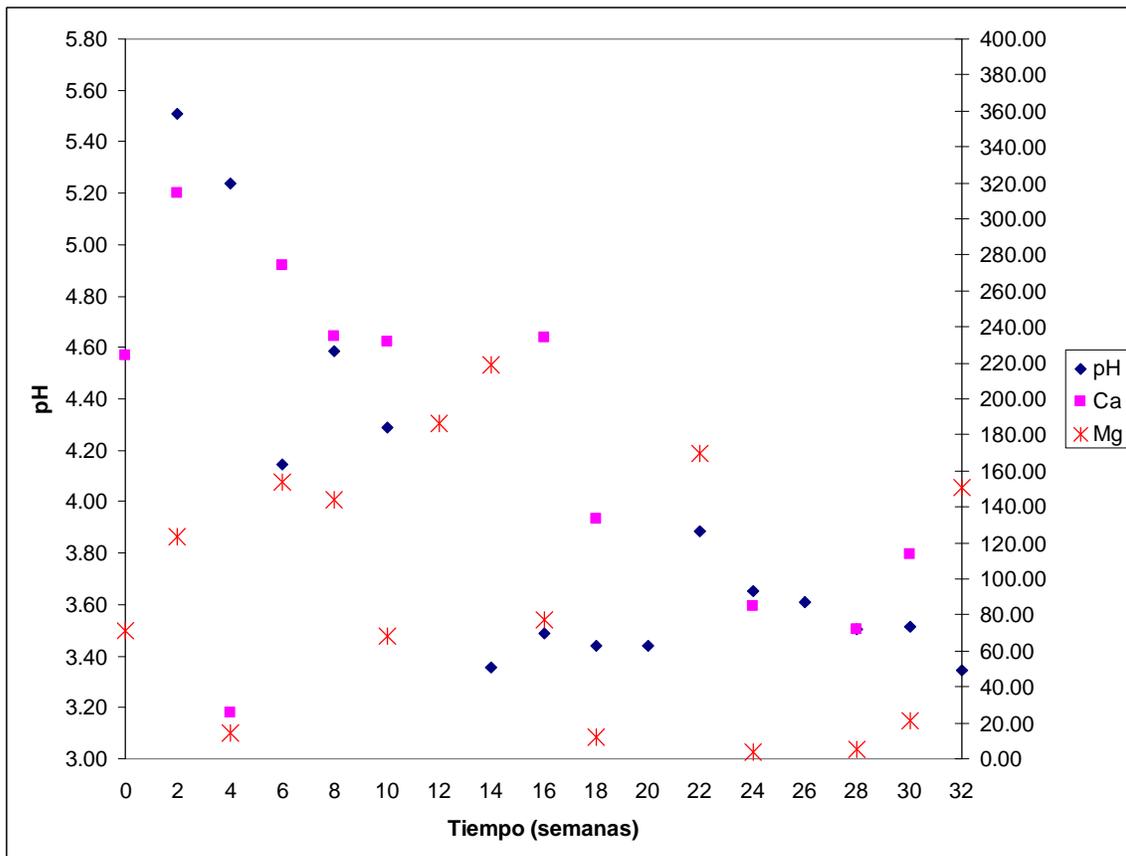


Figura 4.27. Concentraciones de Ca y Mg en función del tiempo para la celda 14-4-3

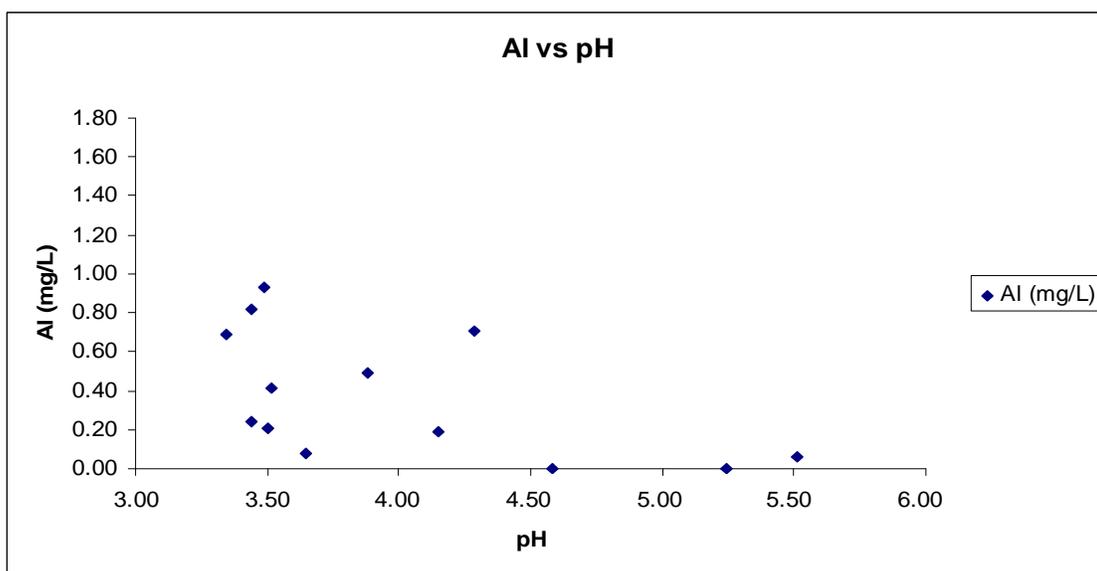


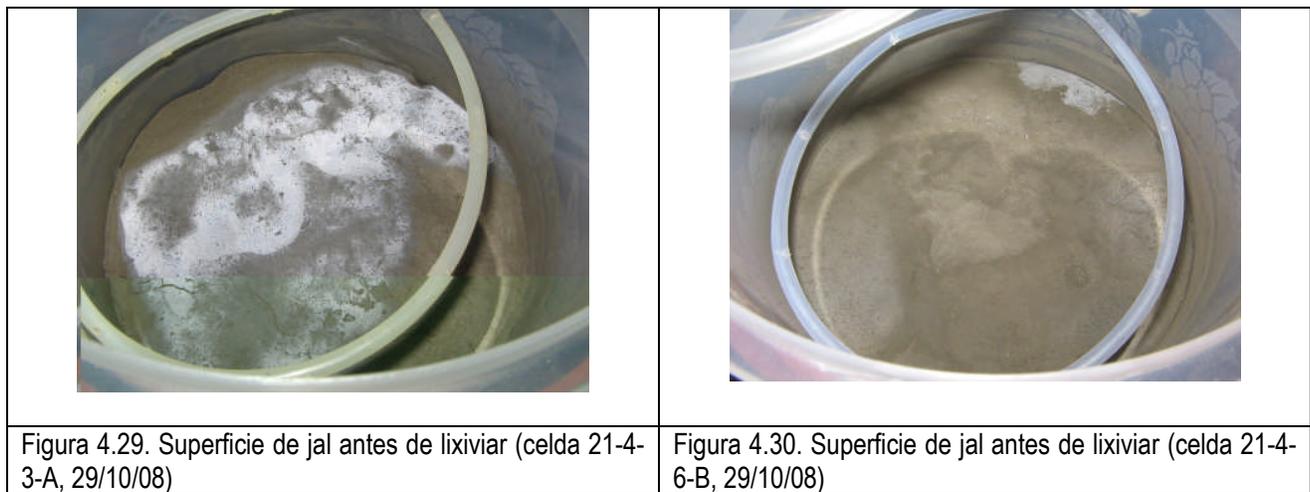
Figura 4.28. Concentración de aluminio en función del pH en la celda 14-4-3

En cuanto a las concentraciones de metales pesados en los lixiviados, se determinó que el sulfuro que más aporta metales es la esfalerita ya que el zinc es el elemento más abundante a lo largo de las pruebas (hasta alrededor de 400 mgL<sup>-1</sup> en algunos casos). Las concentraciones de cadmio son proporcionales a las del zinc, por lo que este dato confirma que se encuentra sustituyendo al zinc en la esfalerita (Higuera y Oyarzun, 2007, en Redes internacionales; Ramos Arroyo, 2004). En la mayor parte de los lixiviados se excede el LMP de 1 ppm indicado para extractos de elementos potencialmente tóxicos de residuos peligrosos de la NOM-052-SEMARNAT-2005 (DOF, 2006) aunque no existe límite máximo permitido para agua para consumo humano en México. El arsénico es el otro elemento potencialmente tóxico más importante (hasta 1.2 ppm), aunque su concentración no excede la establecida en la NOM-052-SEMARNAT-2005 (DOF, 2006) de 5 ppm, sí excede considerablemente el requerido para el consumo humano, de 0.05 ppm (DOF, 1995). También se encontraron en los lixiviados, aunque en menor proporción, Cu y Pb, debidos a la disolución de la calcopirita y la galena, respectivamente. Sin embargo, en este caso, no se considera que su disolución genere acidez, dado que las condiciones de potencial redox y pH presentadas en los ensayos permiten aseverar que la especie dominante del hierro es Fe<sup>2+</sup>.

### **Cambios mineralógicos en las celdas**

En cuanto a los cambios sufridos por los jales en el transcurso de las pruebas, las Figuras 4.29 y 30 muestran el aspecto de las celdas después de un ciclo, antes de lixiviarse. Se observa el aspecto blanquecino visible también en la superficie de las presas de jales en estudio, con variaciones de tonalidades. En la Tabla 4.11 se presentan los resultados de los análisis de difracción de rayos X para varias muestras tomadas de la superficie de las celdas a diferentes tiempos. En general, se observan los principales minerales primarios presentes, la pirita y el cuarzo, así como algunos detectados en las muestras no intemperizadas como la moscovita y la calcita y, en algunas, también aparecen la biotita y albita. El mineral terciario más evidente es el yeso. Se detectan también caolinita en varias de las muestras, que podría haber derivado de la descomposición de la moscovita por la reacción de neutralización de la acidez así como de la albita o la biotita (Ritchie, 2004). También existe la posibilidad de que se encuentren montmorillonita y gismondina, que son arcillas

que se encuentran comúnmente. Sin embargo, en las muestras de diferentes celdas tomadas en la misma fecha no se aprecian diferencias en la composición. Esto puede deberse a que la técnica de DRX no detecta minerales en concentraciones menores al 1%, aproximadamente, pero también a que puede tratarse de minerales secundarios amorfos que tampoco son detectables por esta técnica. Por estas razones, se decidió utilizar la espectrometría de infrarrojo para verificar si había cambios en los espectros con los diferentes tratamientos.



Los resultados de los análisis de espectroscopía de infrarrojo mostraron un ensanchamiento de las bandas en los picos, los cuales indican que hay cambios en las muestras probablemente debidas a la presencia de minerales secundarios. De acuerdo con los resultados del modelado hidrogeoquímico, como se discutirá más adelante, se encuentran precipitados de distintos minerales por lo que estos minerales podrían estar ocasionando la deformación de las bandas (Figura 4.31).

Finalmente, en las Figuras 4.32 a 4.34 se presentan muestras de jales intemperizados en las celdas. Adicionalmente a la información proporcionada en los análisis de DRX, los análisis de microscopía muestran la presencia de Zn, presente como esfalerita, así como arsénico, el cual se presume se encuentra como arsenopirita. Se encuentran también partículas que, debido a su composición, podrían ser precipitados de minerales secundarios como sulfatos y oxihidróxidos férricos, así como aluminosilicatos.

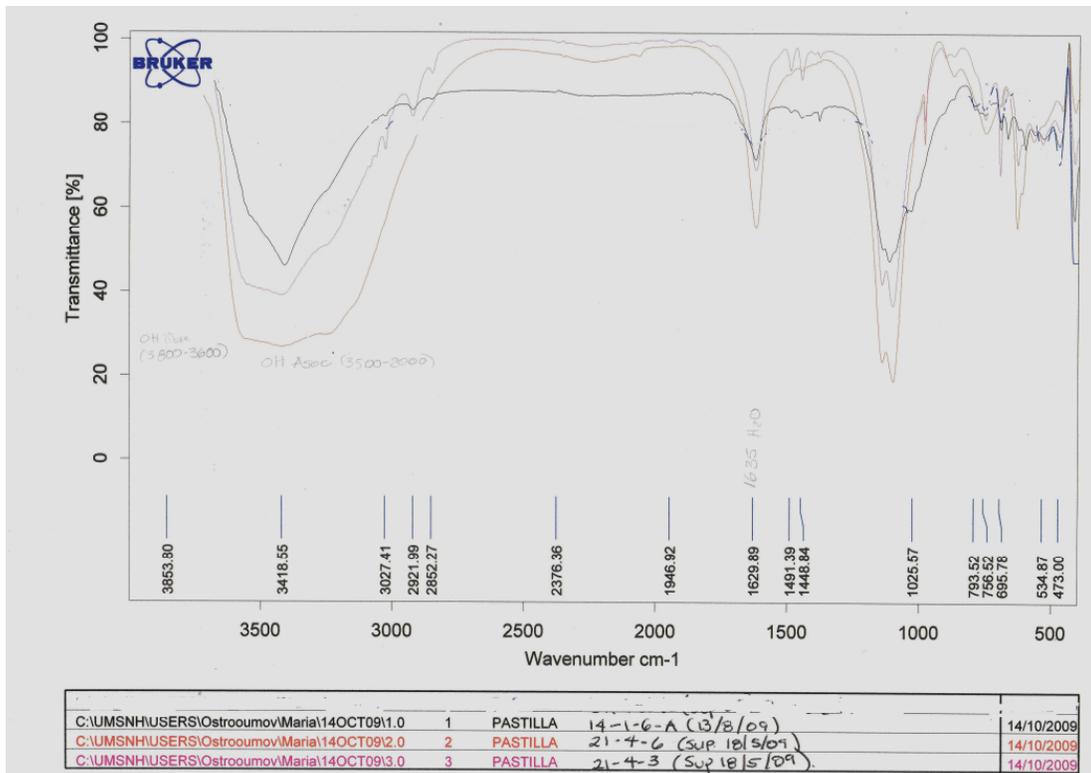


Figura 4.31. Espectros IR de muestras de jal de las celdas 14-1-6-A (13-8-09), 21-4-3 y 21-4-6 (18/5/09)

Tabla 4.11. Resultados de DRX de muestras tomadas de celdas de humedad

CELDA	14-1-6-A	14-4-3-A/B	14-4-6-A/B	21-4-3-A/B	21-4-6-A/B	21-4-6-A	21-4-6-B	21-4-6-A
<b>FECHA MUESTREO</b>	13/8/08	18/9/08	18/9/08	18/9/08	18/9/08	29/10/08	29/10/08	31/10/08
<b>ESPECIE MINERAL</b>								
Yeso, CaSO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O								
Óxido férrico, Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>								
Caolinita-1Md, Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>								
Albita, (Na,Ca)(Si,Al) <sub>4</sub> O <sub>8</sub> (cálcica, desordenada)								
Gismondina, CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> .4H <sub>2</sub> O								
Biotita, KMg <sub>3</sub> (Si <sub>3</sub> Al)O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>								
Biotita-2M1, KMg <sub>3</sub> (Si <sub>3</sub> Al)O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>								
Montmorillonita, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .4SiO <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O.xH <sub>2</sub> O								
Calcita, CaCO <sub>3</sub>								
Moscovita, (K, Na)(Al,Mg,Fe) <sub>2</sub> (Si <sub>3.1</sub> Al <sub>0.9</sub> )O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>								
Moscovita-3T, (K, Na)(Al,Mg,Fe) <sub>2</sub> (Si <sub>3.1</sub> Al <sub>0.9</sub> )O <sub>10</sub> (OH)								
Cuarzo, SiO <sub>2</sub>								
Pirita, FeS <sub>2</sub>								

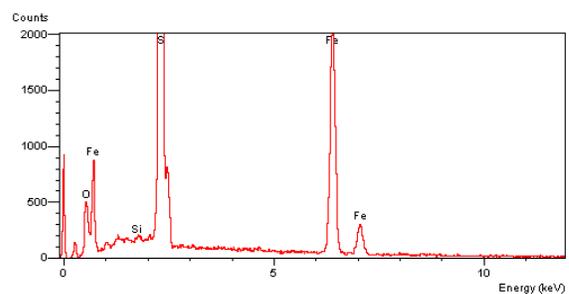
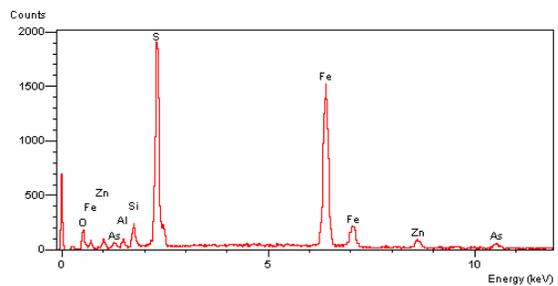
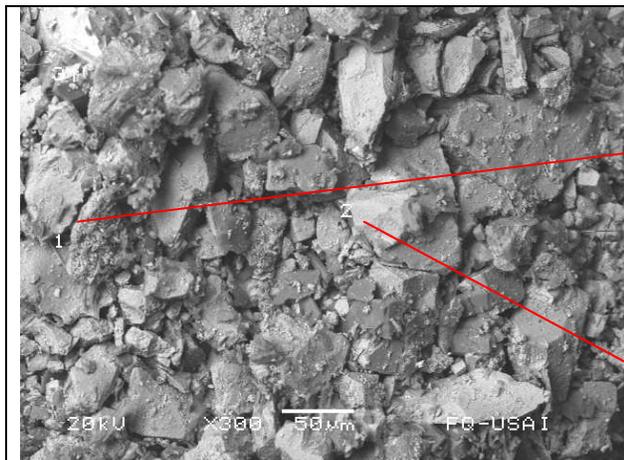
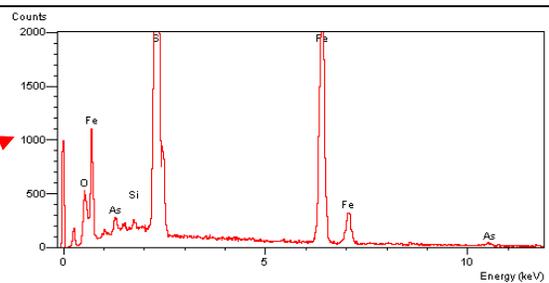
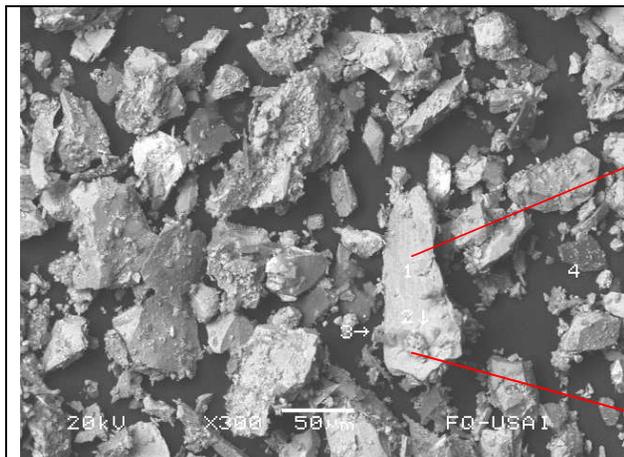
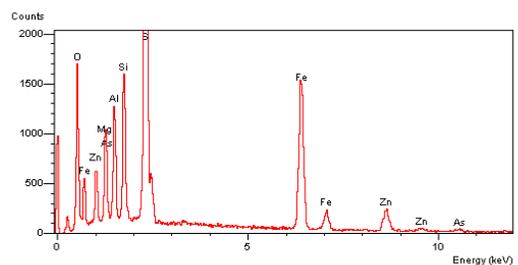


Figura 4.32. Muestra de celda 14-1-6-A (15/12/08). 1. Se detecta presencia de arsénico probablemente asociado a arsenopirita y zinc, como esfalerita. 2. Pirita y cuarzo

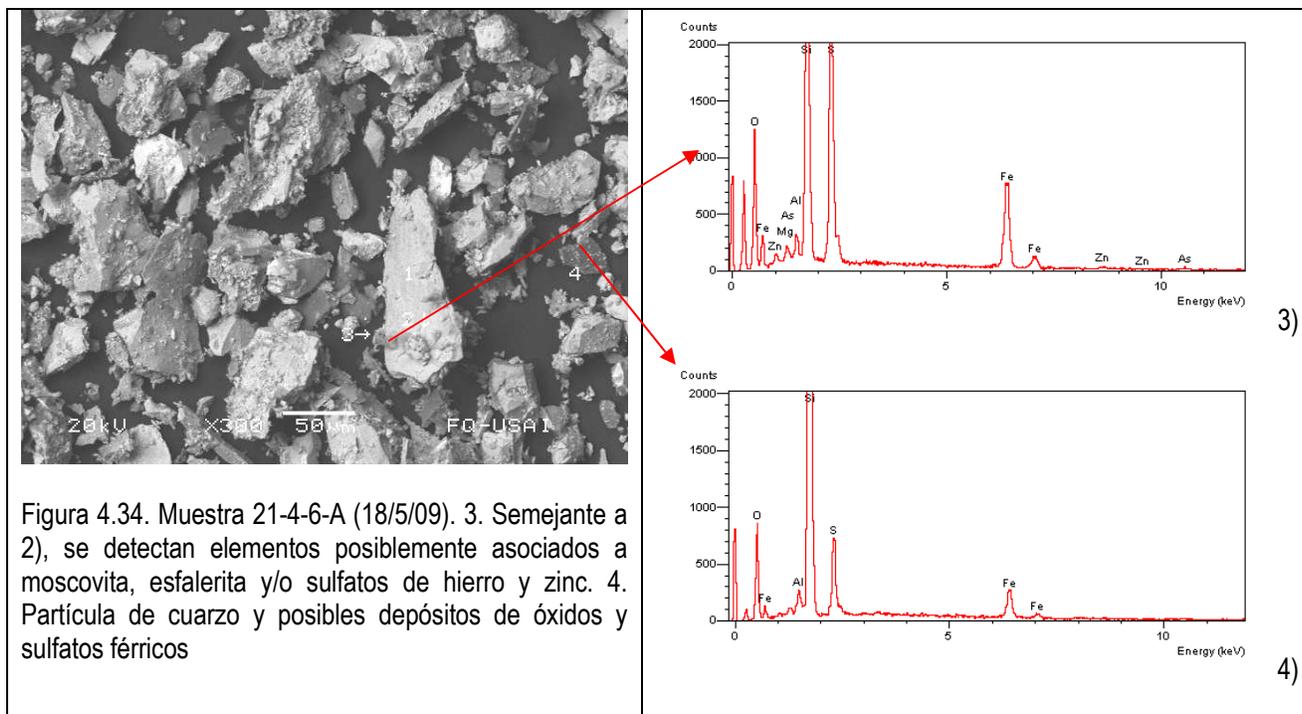


1)



2)

Figura 4.33. Muestra 21-4-6-A (18/5/09). 1. Posible partícula de pirita, arsenopirita y cuarzo. 2. Se detectan elementos posiblemente asociados a moscovita, esfalerita y/o sulfatos de hierro y zinc



#### 4.4.3. Especiación de lixiviados

De acuerdo con los resultados obtenidos de la aplicación del programa PHREEQC (Parkhurst y Appelo, 1999) utilizado para los cálculos de especiación los valores de fuerza iónica de los lixiviados se mantuvieron en general en un intervalo aproximado entre 0.040 y 0.070. 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  $10^{-3}$ . Dada esta comparación, podrían equipararse los lixiviados a muestras de agua dulce con afectación antropogénica, con altas concentraciones de metales y sulfatos. En el caso específico de los lixiviados obtenidos en la celda donde se obtuvo el valor menor de pH (en la celda de duración de ciclo de 3 semanas con periodo húmedo de 1 día y flujo de aire de  $3 \text{ Lmin}^{-1}$ ), los valores de fuerza iónica calculados fueron de 0.0566 inicialmente, aumentando arriba de 0.072 aun a valores de pH arriba de 4 en corridas subsecuentes y disminuyendo gradualmente hasta 0.0394 0.0492 al acercarse a pH 3. El aumento de la fuerza iónica en las primeras corridas se atribuye al exceso de sales retenidos en el jal que se van redisolviendo principalmente con los primeros lixiviados.

En relación con el cálculo de la distribución de especies en solución, para la mayoría de los casos, los metales se encuentran en forma iónica en una fracción del 70% de su concentración total y la fracción restante se encuentra complejada con un ion sulfato o bien se encuentra en equilibrio o precipitando en forma de minerales secundarios, como se discute más adelante basándose en los índices de saturación. Algunas de las principales especies en solución para los elementos más representativos son los siguientes para cada caso:

Hierro: Se encuentra predominantemente como Fe(II) en todos los lixiviados, sus especies se presentan en el siguiente orden de abundancia:  $\text{Fe}^{2+} > \text{FeSO}_4 > \text{FeOH}^+$ .

Zinc: Se encuentran las especies como  $\text{Zn}^{2+} > \text{ZnSO}_4 > \text{Zn}(\text{SO}_4)_2^{2-}$

Cobre: Predomina como cobre divalente en las formas de  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{CuSO}_4$

Plomo: Se encuentra en ligeramente e mayor proporción como  $\text{PbSO}_4$  que como  $\text{Pb}^{2+}$  y en tercer término como  $\text{Pb}(\text{SO}_4)_2^{2-}$

Arsénico: A valores de pH cercanos a 3 se encuentra principalmente como As(V) en la forma de  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  y su segunda especie en abundancia está como As(III)  $\text{H}_3\text{AsO}_3$

Manganeso: Se encuentra predominantemente como  $\text{Mn}^{2+}$  y le sigue en abundancia el  $\text{MnSO}_4$

Silicio: En las muestras en que se cuantificó, este se encuentra como  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ .

Aluminio: Se presenta predominantemente como  $\text{AlSO}_4^+$  y en menor proporción como  $\text{Al}^{3+}$  y  $\text{Al}(\text{SO}_4)^-$

El análisis de saturación mineral indica la presencia de varias especies en equilibrio o precipitando típicas de la afectación por drenajes ácidos de mina, en general, los principales minerales secundarios que pueden estar precipitando en las celdas de humedad son: anglesita ( $\text{PbSO}_4$ ), anhidrita ( $\text{CaSO}_4$ ), yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), goethita ( $\text{FeOOH}$ ), hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), ferrita cúprica ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ) y cuprita ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ). Algunos casos de especies en equilibrio para la celda en la que se obtuvo el pH mínimo (21-1-3) en el primer ciclo de lixiviado, a  $\text{pH}=4.52$  y  $\text{pe}=3.77$ , fueron: anhidrita,  $\text{CaSO}_4$  (-0.39); yeso,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (-0.14); alunita,  $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$  (0.10); anglesita,  $\text{PbSO}_4$  (0.10); diáspora,  $\text{AlOOH}$  (0.18). En la misma celda se obtuvieron valores de IS que indican sobresaturación para las siguientes especies: Magnetita,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (1.49); hematita,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (1.49); ferrita cuprosa,  $\text{CuFeO}_2$  (7.7). En el ciclo de lixiviado 4 se presentó un

ligero incremento en el valor de pH, a 4.75 y un pe de 3.54, en esta caso los índices de saturación fueron los siguientes: lepidocrocita, FeOOH (-0.86); alunita, goethita, FeOOH (-0.06);  $Ka_3(SO_4)_2(OH)_6$  (0.18); anglesita,  $PbSO_4$  (0.18); diáspora, AlOOH (0.61); hematita,  $Fe_2O_3$  (2.26); magnetita,  $Fe_3O_4$  (2.64); ferrita cuprosa,  $CuFeO_2$  (8.43). Al descender el valor de pH a 3.24 y pe de 6.07, los valores de los índices de saturación toman valores negativos, es decir, hay subsaturación con respecto a las especies minerales, salvo para los casos de la anglesita,  $PbSO_4$  (-0.58), anhidrita,  $CaSO_4$  (-0.50), ferrita cuprosa,  $CuFeO_2$  (3.27). En el Anexo II se muestran algunos ejemplos de las corridas realizadas.

#### 4.5 PRUEBAS DE COLUMNA

En la Tabla 4.12 se muestran los valores de pH, CE y potencial redox determinados mensualmente. El valor de pH determinado en noviembre, al inicio de la prueba, 6.54, es ligeramente menor al del efluente de flotación determinado en campo, 7.3 debido al tiempo de almacenaje. Se observa que el pH aumenta gradualmente hasta el séptimo mes al igual que la conductividad eléctrica. Los valores de potencial redox son, en consecuencia, también bajos. En pocas semanas se formó una capa de oxihidróxido férrico, probablemente goethita o lepidocrocita, que aparentemente aisló el resto de los jales, por lo que se evitó la acidificación del sobrenadante, además de la limitación del oxígeno por el uso de una capa plástica permeable para evitar un resecamiento excesivo (Figuras 4.35, 4.36).

**Tabla 4.15 Parámetros fisicoquímicos de columnas inundadas**

Fecha (mes-año)	pH	T (°C)	CE, $\mu S/cm$	T (°C)	Eredox, mV
11-08	6.54	21.7	2180	21.4	150
12-08	6.86	22.4	2275	22.2	145
01-09	6.99	21.6	2385	21.3	138
02-09	7.09	19.6	2485	19.3	ND
03-09	6.91	23.8	2610	23.3	137
04-09	7.36	ND	2970	ND	120
05-09	7.54	ND	3215	24.8	102
06-09	7.44	25	3275	25	ND
07-09	7.28	22.7	3275	22.7	ND

ND = No determinado



Figura 4.35. Prueba de columna



Figura 4.36. Capa de oxidación en la columna

Se determinó la concentración inicial de sulfuros, así como en la muestra tomada en el mes de julio de 2009, presentando concentraciones de 18.0 y de 16.6 mgL<sup>-1</sup> respectivamente, lo cual indica que no hubo una actividad microbiológica reductora. Se observó una muestra del jal superficial (costra rojiza) al microscopio electrónico de barrido, sin embargo, no fue posible detectar los hidróxidos de hierro a los que se atribuye la coloración roja, sólo se observaron los minerales presentes en la muestra original.

Los resultados de estas pruebas confirman lo establecido en la literatura sobre la efectividad de la inundación como forma de prevenir la oxidación de los jales. Por otra parte, también permite establecer que, en el caso particular de las presas en estudio, mientras se mantienen en operación, la saturación limita la oxidación de los jales y es debido a esto, además de la constante dilución debida a las descargas continuas que no se presentan concentraciones tan altas de metales como ocurrió en los experimentos de celdas de humedad. Otro dato que ratifica este hecho es que, en el muestreo de agua que fue posible realizar en la presa de jales 1, ya fuera de operación, se encontraron concentraciones altas de hierro y aluminio y bajo pH, como principales indicadores de los procesos de acidificación y disolución de aluminosilicatos.

## CAPÍTULO 5

# CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

### 5.1 CONCLUSIONES

Recordando la hipótesis de esta investigación, de que las fases minerales con capacidad neutralizante presentes en los jales, aún cuando son escasas, contribuyen en la neutralización parcial del ácido producido por la oxidación de la pirita, modificando las características de los lixiviados obtenidos en celdas de humedad y el objetivo general planteado, de evaluar los cambios fisicoquímicos de los residuos de flotación cuando se someten a “intemperización” en un sistema de celdas de humedad a escala de laboratorio, puede concluirse lo siguiente:

Se corroboró a través de la experimentación realizada en las celdas de humedad que los aluminosilicatos presentes en los minerales de los jales sí contribuyen a la capacidad neutralizante que se pudo observar por el aumento de las concentraciones de aluminio cuando el valor de pH es cercano a 3.0.

En cuanto a la evaluación de la caracterización fisicoquímica de los residuos, la combinación de técnicas analíticas y mineralógicas permitió verificar de manera consistente su composición. Los jales de esta mina presentan una alta concentración de pirita, aproximadamente de 71%, mientras que los principales minerales neutralizantes encontrados, calcita (3%) y clinoclorita (5%) además de moscovita y dolomita, se encuentran en concentraciones insuficientes para neutralizar la cantidad presente de pirita.

Por otra parte, mediante el desarrollo y seguimiento del sistema experimental de pruebas cinéticas, con los resultados obtenidos en las celdas de humedad, bajo las condiciones establecidas, se demostró que el flujo de aire es el factor más importante que afecta la oxidación de los jales y, por tanto, la acidificación de los lixiviados. En este estudio el flujo de

aire de 3 Lmin<sup>-1</sup> dio como resultado una mayor acidificación que la de las celdas en las que se suministraron 6 Lmin<sup>-1</sup> de aire.

En la simulación de la parte inundada de la presa mediante la prueba de columnas, fue posible corroborar que la inundación permite mantener valores de pH cercanos a la neutralidad en el agua en contacto con los jales; es decir, para este caso de estudio, a las condiciones de laboratorio, una columna de aire de 30 cm, con una cubierta plástica parcialmente permeable, fue suficiente para inhibir la oxidación de los jales.

Por otra parte, del muestreo del efluente del proceso y del agua recuperada en la presa de jales se concluye que la intemperización que sufre el agua en la presa de jales en operación, aumenta en función del tiempo de residencia en la presa lo que se puede evaluar mediante la medición del pH, ya que a mayor tiempo de residencia en la presa menor es el valor del pH. Asimismo, las características el agua recuperada en la presa se ven afectadas por las temporadas de lluvia y de sequía, favoreciendo en el caso de la temporada de lluvias la disolución de algunas especies pero, también, mejorando su calidad por el efecto de dilución.

Los minerales secundarios detectados mediante los análisis de difracción de rayos X y espectrometría de infrarrojo son los sulfatos como el de calcio dihidratado, conocido como yeso así como hidróxidos de hierro y caolinita. Por otra parte, mediante el modelado hidrogeoquímico, se identificaron otras especies que pueden estar precipitando en los lixiviados como minerales secundarios tales como la anglesita (PbSO<sub>4</sub>), anhidrita (CaSO<sub>4</sub>), yeso (CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O), goethita (FeOOH), hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), ferrita cúprica (CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) y cuprita (Cu<sub>2</sub>O).

Para terminar, debe mencionarse que esta investigación contribuyó a la generación de conocimiento original para el estudio de los jales generados por la explotación de un yacimiento extraordinariamente rico en pirita, en comparación con lo que se encuentra en la literatura que no aborda esta problemática.

Adicionalmente, es importante mencionar que cada sitio minero debe ser estudiado en forma casuística<sup>1</sup>, ya que sus características particulares no pueden ser extrapoladas de un sitio a otro. Incluso en un mismo sitio, si la veta cambia de dirección los minerales pueden modificar su composición y, por ende, los jales tener diferentes características mineralógicas.

## **5.2 RECOMENDACIONES Y PROPUESTAS**

Esta investigación resalta la importancia de comenzar el estudio de los procesos de “intemperización” de los residuos mineros conocidos jales desde que las minas se encuentran en operación, ya que, además, existen pocas investigaciones de este tipo (Smuda y col., 2006). Se sugiere realizar muestreos periódicos y sistemáticos y relacionar los resultados con los cambios en los procesos de concentración de los minerales de interés económico.

El método de operación de celdas de humedad, junto con el diseño experimental factorial propuesto en esta investigación, permite evaluar de manera estadística y sistemática el efecto de diversas variables de operación sobre la oxidación de los jales. Actualmente, la norma oficial mexicana NOM-141-SEMARNAT-2003 (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) no plantea el desarrollo de estos métodos; sin embargo, a nivel internacional son pruebas que se solicitan para el otorgamiento de licencias para la explotación de yacimientos, por lo que se sugiere la promoción del desarrollo de estas pruebas tanto a nivel legislativo como de laboratorios certificados que las lleven a cabo.

Otra aportación más de esta investigación es la utilización de espectroscopía de infrarrojo para dar seguimiento a los cambios sufridos en los jales y se sugiere ampliar el número de técnicas aplicadas para obtener una visión más

---

<sup>1</sup> Consideración de los diversos casos particulares que se pueden prever en determinada materia

completa de los fenómenos involucrados. Entre ellas podría considerarse la espectroscopía Raman y técnicas de petrografía para la descripción de los minerales.

Finalmente, se sugiere como principal línea de investigación a seguir, el uso de cubiertas aislantes que impidan el contacto de los jales con el agua y el aire para prevenir la oxidación así como estudios hidrológicos de aguas subterráneas en la zona de estudio para verificar su afectación por la potencial lixiviación de los jales en la presa como en el interior de la misma mina.

## ANEXO I. TÉCNICAS ANALÍTICAS

### Determinación de color

1. Colocar 0.5 g de muestra (aproximadamente) en una placa de porcelana
2. Comparar el color con la tabla de colores Munsell (Macbeth División of Kollmorgen Co., 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

### 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 AD (pH 7); sellar vaso. Agitar durante 30 min
3. Hacer lecturas

### Adaptación del método 3051 Digestión ácida de sedimentos, lodos, suelos y aceites

1. Tomar una muestra de jal seco de  $0.200 \pm 0.001$  g de jal (previamente mezclado para homogeneizar) y vaciar en una celda de teflón de digestión para el microondas (marca Bergoff 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 la efervescencia, tapar la celda e introducirla 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 una 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.
8. Cuando ya no se requiere almacenar las muestras digeridas, se almacenan en frascos de vidrio para su envío a disposición final.

### 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.
5. Cuando ya no se requiere almacenar las muestras digeridas, se almacenan en frascos de vidrio para su envío a disposición final.

### **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, adicionar lentamente 30 mL de ácido clorhídrico concentrado y finalmente, 50 mL de glicerina
2. Curva de calibración:
  - 2.1 Disolver 147.9 mg de sulfato de sodio anhidro previamente secado por 2 horas a 110°C en un litro de agua.
  - 2.2 Con esta solución, preparar por dilución soluciones con concentraciones de 0 a 40 mg/L de sulfatos 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
  - 3.1 Tomar 10 mL de muestra y colocar en un matraz Erlenmeyer de 50 mL
  - 3.2 Adicionar 1 mL de solución acondicionadora y mezclar en equipo de agitación
  - 3.3 Mientras se agita, agregar 0.50 g de cloruro de bario
  - 3.4 Agitar exactamente 1 minuto a velocidad constante
  - 3.5 Inmediatamente después de agitar, vaciar la solución en una celda de absorbancia
  - 3.6 Medir la turbidez a intervalos de 30 s por 4 minutos
  - 3.7 Registrar la lectura máxima obtenida en los 4 minutos e interpolar con la curva de calibración,
  - 3.8 Leer blancos cada cambio de muestra y correr una curva de calibración por serie de muestras leídas

### **Disposición de los lixiviados residuales de las celdas de humedad**

1. En una cubeta se vacía los frascos que contienen los lixiviados y se adiciona el hidróxido de sodio grado industrial necesario para elevar el valor del pH hasta 12 a fin de precipitar la mayor cantidad posible de hidróxidos metálicos.
2. Se dejan reposar los lixiviados al menos 24 horas para lograr una mayor precipitación.
3. Se filtran los lixiviados con embudos de plástico grandes con papel filtro.
4. Los sólidos retenidos se secan a temperatura ambiente y se almacenan para enviar a disposición final.
5. El filtrado remanente se neutraliza con ácido y se deja reposar 24 horas más
6. Se filtra nuevamente, los sólidos retenidos en el papel filtro se tratan como se indica en el inciso 4 y el filtrado se desecha en la tarja.

## ANEXO II. REGISTRO DE PARÁMETROS PROMEDIO DE SEGUIMIENTO DE LAS CELDAS

### CELDA 14-1-3

Tiempo, semanas	pH	CE, $\mu\text{S/cm}$	Eredox mV	SO <sub>4</sub> , mg/L	Al	As	Ca	Cd	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	Pb	Sb	Se	Si	Sr	Zn
2	4.98	3793		2663	0.146	0.135	410.70	2.43	2.72	4.61	1.946	156.10	29.85		0.483	2.21	0.038	0.122	0	0.306	200.20
4	5.02	2555	173.2	1702	0.0	0.044	328.65	0.500	0.34	0.010	1.6	108.98	15.06	1.52	0.077	1.57	0.033	0.034	0.0	0.369	49.57
6	4.62	2893	222.6	2441																	
8	4.48	2785	245.9	1521	0	0.126	302.30	0.599	0.468	0.416	2.847	154.10	23.40	0.528	0.058	2.20	0.029	0.069	0	0.292	72.95
10	4.26	3263	249.1	2689	0	0.177	185.10	0.446	0.457	1.04	0.350	98.62	11.01	0.164	0	1.57	0.028	0.061	0	0.196	42.86
12	4.01	3075	276.6	1752	0.141	0.449	295.40	1.14	1.53	4.20	0.450	143.40	20.28	0.384	0.055	3.10	0.031	0.141	0	0.162	112.99
14	3.98	2670	261.5	1904	0	0.039	19.27	0.075	0.003	0.096	0.032	14.49	0.88	0	0	0.050	0.030	0.026	0	0.034	4.71
16	3.81	2460	340.8	1716	0.233	0.382	229.10	1.08	1.11	6.31	0.051	104.74	11.94	0.288	0.025	1.81	0.029	0.087	0	0.086	95.09
18	3.56	2840		1975	0.455	0.357	194.65	2.017	1.09	10.84	0	79.01	7.08	0.128	0.059	0.842	0.033	0.125	0		167.40
20	3.53	2625	399.0	1547	0.373	0.712	104.10	2.91	2.94	63.67		18.06	1.19	0	0.071	1.04	0.051	0.069		0.205	328.20
22	3.68	1981	366.4	1440	1.71	0.073	126.80	7.95	13.47	151.90		17.36	2.27	0	0.127	0.219	0.058	0.043		0.106	582.30
24	3.57	2205	372.0	1476	0.291	0.097	179.00	1.80	0.938	18.61		58.84	3.66	0	0.066	0.296	0.022	0.078		1.281	242.00
26	3.57	2053	375.0	857	0.516	0.00	238.40	3.53	3.01	53.61	0.0	39.96	2.51	0.521	0	0.048	0		2.08	0.014	407.75
28	3.39	2888																			
30	3.46	2525	370.4	1633	0.750	0.120	143.55	4.49	7.64	80.85		30.68	2.46	0	0.082	0.298	0.044	0.053		0.377	430.70
32	3.35	2275	382.0	1192	0.969	0.089		5.53	12.92	80.63			1.72		0.073	0.221	0.016	0.051	2.93		452.68
34	3.20	3075																			
36	3.36	2550	380.4	1522	1.05	0.216	208.20	5.78	22.12	126.80		10.73	1.58	0.00	0.070	0.204	0.039	0.040		0.178	495.20

CELDA 14-1-6

Tiempo semanas	pH	C.E., μS/cm	Eredox, mV	SO4, mg/L	Al	As	Ca	Cd	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	Pb	Sb	Se	Si	Sr	Zn
2	4.80	3293		2175																	
4	5.07	3115	193.4	1879	0.00	0.096	538.85	1.21	1.50	0.554	0.229	138.10	22.29	1.87	0.16	3.47	0.021	0.091	0.00	0.235	122.50
6		3148	143.8	2071	0.570	0.157	567.00	2.64	6.63	17.73	3.29	158.10	31.29		0.66	4.85	0.029	0.136	0.342	0.183	240.30
8	4.88	2558	207.4	1266	0.193	0.148	387.35	1.02	2.96	7.17	1.03	121.45	18.49	0.500	0.08	4.32	0.037	0.079	0.00	0.123	102.70
10	4.72	2535		1466	1.73	0.184	386.50	3.01	5.22	26.04	0.775	152.50	25.79	0.571	0.95	2.08	0.047	0.106	0.00	0.225	242.20
12	4.64	2773	230.5	1573	0.107	0.200	284.75	0.73	1.46	5.46	0.205	152.35	19.52	0.486	0.04	3.02	0.030	0.077	0.00	0.143	86.98
14	4.57	2695	215.5	1573	0.00	0.126	95.30	0.35	0.491	1.07	0.00	66.37	7.00	0.104	0.00	1.00	0.023	0.036	0.00	0.094	33.16
16	4.31	2848	283.4	1208	0.134	0.351	165.00	1.09	0.664	4.39	0.00	104.38	12.06	0.269	0.02	1.37	0.031	0.061	0.00	0.159	96.01
18	3.84	2993		1391	0.275	0.259	187.15	1.12	1.76	12.83	0.00	117.85	14.07	0.220	0.02	2.13	0.027	0.069	0.00	0.101	91.58
20	3.76	2340	371.1	1466	0.592	0.301	164.45	4.15	11.74	89.68		18.06	1.53	0.00	0.06	0.556	0.057	0.041	0.00	0.237	404.90
22	3.71	2510	348.0	1647	0.336	0.686	287.10	1.25	1.44	12.50		183.50	12.94	0.00	0.07	2.90	0.025	0.118	0.00	0.434	124.95
24	3.48	2215	362.2	1405	0.665	0.843	406.85	2.66	2.66	40.07	0.00	174.80	14.62	0.377	0.00	4.57	0.00	0.00	3.42		299.70
26	3.46	2380	372.6	1536	0.838	0.548	278.10	2.61	2.52	33.85	0.00	142.55	11.08	0.16	0.00	2.79	0.00	0.00	2.91		313.55
28	3.35	1858																			
30	3.46	1864	374.8	717	0.509	0.902	283.35	1.59	1.36	16.23		175.70	12.18	0.00	0.09	2.25	0.018	0.112		0.784	163.80
32	3.27	1747		559	0.660	0.400		2.48	4.03	44.67			3.01		0.08	1.17	0.020	0.031	2.10		285.10
34	3.11	2385																			
36	3.12	2019	376.6	664	1.24	0.549	168.00	3.39	7.05	75.77		49.53	2.94	0.00	0.11	1.12	0.060	0.045		0.566	363.65

**CELDA 21-1-3**

Tiempo semanas	pH	SO <sub>4</sub> , mgL <sup>-1</sup>	E.C., µS/cm	Eh, mV	Al	As	Ca	Cd	Cu	Fe	K	Mg	Na	Pb	Zn
3	4.61	2307	2943	221.8	0.62	0.10	362.10	2.27	5.88	14.81	0.64	134.05	4.25	4.55	179.05
6	4.67	3756	3335	206.8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
9	4.70	3091	3908	216.3	0.38	0.19	408.40	1.31	3.29	14.12	0.11	165.20	0.61	4.57	121.42
12	4.59	3511	3770	241.2	0.07	0.23	286.15	1.16	0.86	2.04	1.70	159.45	1.58	1.62	115.40
15	4.06	3011	3790	288.7	0.00	0.03	0.10	0.01	0.00	0.00	0.00	0.22	0.00	0.00	0.09
18	3.63	2886	3765	339.0	0.55	0.37	302.05	1.55	2.11	28.20	0.00	123.40	0.25	2.43	112.00
21	3.70	2752	3290	338.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
24	4.08	2154	2880	320.2	0.98	0.68	791.00	2.65	3.60	52.40	0.00	171.10	0.62	3.03	349.70
27	3.42	1957	3045	347.4	1.75	1.13	630.20	3.97	4.35	60.31	0.00	159.50	0.10	2.61	419.80
30	3.31	2368	2985	374.8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

**CELDA 21-1-6**

Tiempo semanas	pH	SO <sub>4</sub> , mgL <sup>-1</sup>	E.C., µS/cm	Eh, mV	Al	As	Ca	Cd	Cu	Fe	K	Mg	Na	Pb	Zn
3	4.79	2361	3538	230.1	0.60	0.11	593.65	3.58	6.62	10.23	1.09	156.35	-	2.59	295.40
6	4.97	3877	3485	206.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
9	4.74	2511	3208	215.3	0.48	0.24	552.70	1.70	3.81	17.35	0.57	197.00	1.05	5.68	167.00
12	4.96	2315	3345	220.9	0.04	0.19	242.15	0.74	0.82	1.56	1.06	132.55	0.38	2.02	67.48
15	4.53	2199	3160	255.5	0.00	0.03	0.04	0.01	0.00	0.00	0.00	0.10	0.00	0.00	0.22
18	4.09	2511	3325	287.5	0.25	0.03	38.35	0.02	0.04	0.45	2.54	38.18	-	0.00	0.41
21	4.28	1238	3020	278.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
24	3.86	2243	3053	305.0	0.76	1.16	705.60	2.67	3.38	38.47	0.00	269.15	0.64	6.72	282.55
27	3.66	2315	2815	333.9	0.82	1.10	694.50	2.59	3.36	44.58	0.00	226.70	0.45	5.95	269.70
30	3.57	1457	2360	357.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

**CELDAS 14-4-3**

Tiempo (Sem.)	pH	C.E., μS/cm	Eredox, mV	SO4, mg/L	Al	As	Ca	Cd	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	Pb	Sb	Se	Si	Sr	Zn
0	4.61	3720	242.4	3022	1.73	0.048	224.10	1.95	6.97	22.81	0.823	70.92	8.97		0.628	0.757	0.036	0.048	0.00	0.144	153.75
2	5.51	3338	174.8	3038	0.057	0.056	314.60	0.77	0.52	0.114	0.955	123.70	16.14	1.35	0.144	0.719	0.036	0.063	0.00		80.35
4	5.24	2705	198.5	1504	0.000	0.025	25.48	0.052	0.00	0.000	0.000	14.41	0.86	0.000	0.00	0.075	0.023	0.043	0.00	0.041	2.96
6	4.15	4105	292.5		0.188	0.181	274.00	1.48	1.01	7.73	0.021	153.55	24.46	0.548	0.052	1.926	0.041	0.057	0.00	0.314	98.22
8	4.59	3680	252.1		0.00	0.164	234.80	0.93	0.20	0.499	0.0205	144.20	21.14	0.521	0.032	1.172	0.032	0.112	0.00	0.311	75.76
10	4.29	3045	249.8	2176	0.71	1.04	231.70	2.87	3.67	68.43		68.01	4.03	0.00	0.103	1.543	0.042	0.071		0.809	304.85
12	3.49	2535	360.6		0.934	0.904	234.15	2.42	1.78	49.53		77.39	4.62	0.00	0.00	1.48	0.00	0.00	2.07	0.056	301.20
14	3.44	2802	351.3	1402	0.24	0.385	133.63	2.42	2.77	45.70		12.13	0.886	0.00	0.045	1.26	0.034	0.058		0.160	280.45
16	3.44	2870	355.7	1899	0.82	1.08		7.83	9.90	115.27			3.68		0.189	1.67	0.063	0.103	2.50		557.73
18	3.88	1328	329.6	646	0.49	0.705	361.50	1.48	1.80	32.08		170.05	13.21	0.00	0.088	2.87	0.029	0.104		1.40	154.85
20	3.65	1870	342.3	1353	0.08	0.219	84.73	2.21	3.82	23.42		4.01	0.598	0.00	0.033	1.27	0.028	0.031		0.120	279.55
22	3.61	2460	276.0	1592																	
24	3.51	2725	376.8	1726	0.20	0.079	71.82	7.23	33.69	74.93		5.42	1.65	0.00	0.055	0.359	0.031	0.051		0.096	549.60
26	3.52	2785	373.4	1675	0.41	0.228	113.67	7.27	30.35	86.79		20.93	2.35	0.00	0.079	0.298	0.040	0.062		0.128	574.25
28	3.35		378.7		0.69	1.12	391.35	2.72	2.38	46.54		150.87	9.90	0.00	0.112	1.76	0.041	0.109		1.59	262.90

**CELDAS 14-4-6**

Tiempo (Sem.)	pH	C.E., μS/cm	Eredox, mV	SO4, mg/L	Al	As	Ca	Cd	Cu	Fe	K	Li	Mg	Mn	Na	Ni	Pb	Sb	Se	Si	Sr	Zn
0	4.59	3408	243.7	2581	2.11	0.071	243.45	2.36	7.94	26.41	0.324	0.045	77.77	11.34	4.98	0.807	0.930	0.051	0.055	0.0	0.17	190.45
2	5.46	3372	181.8	2423	0.0	0.133	378.00	1.16	0.370	0.0	0.0	0.004	154.60	26.35	1.29	0.176	0.910	0.032	0.122	0.0		100.84
4	5.36	2992.5	186.9	1717	0.0	0.023	0.525	0.016	0.00	0.00	0.00	0.00	0.699	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.01	0.00	0.00	0.099
6	4.41	3665	280.8		0.058	0.187	285.95	1.27	0.555	3.40	0.068	0.001	135.40	20.54	0.40	0.037	1.79	0.0275	0.039	0.00	0.264	84.48
8	4.63	3075	239.2		0.00	0.154	223.05	0.908	0.265	2.64	16.47	0.001	115.10	16.02	0.24	0.016	1.92	0.032	0.065	0.00	0.161	65.07
10	4.48	2710	236.6	2230	0.291	0.524	210.30	4.08	4.17	44.71		0.00	41.00	2.96	0.00	0.087	0.806	0.032	0.087		0.533	381.35
12	4.39	2580	269.0	1516	0.00	0.042	338.00	0.921	0.00	0.788	0.00	0.001	215.50	25.24	0.44	0.00	2.18	0.00	0.00	1.04		112.30
14	4.41	2375	280.1	1794	0.00	0.23	429.90	1.52	0.148	3.03	0.00	0.001	197.50	22.05	0.37	0.00	3.14	0.00	0.00	1.59		150.90
16	3.97	2815	307.6		0.113	0.413	399.40	2.16	0.726	14.49	0.00	0.001	210.95	22.16	0.477	0.00	2.48	0.00	0.00	2.56		214.75
18	3.92	2360	315.5	1309	0.239	0.383	310.95	2.07	2.73	28.21		0.000	159.45	13.23	0.00	0.093	1.82	0.045	0.103		0.823	237.65
20	3.53	2560		1596	0.714	0.711		2.45	4.23	42.57				9.02		0.097	2.13	0.030	0.102	1.69		254.87
22	3.44	2630			0.466	0.783	323.80	1.89	1.31	15.31		0.022	135.45	10.24	0.00	0.083	1.90	0.034	0.130		1.302	191.05
24	3.99	1759	305.0	1138	0.015	0.291	356.85	0.983	0.188	0.642		0.006	191.90	17.33	0.00	0.063	2.26	0.031	0.064		0.946	92.46
26	3.65	1872	321.1	2152	0.820	0.398	123.55	3.66	9.55	80.10		0.01	21.67	1.66	0.00	0.070	0.48	0.051	0.053		0.257	391.63
28	3.63	2295		1272																		
30	3.61	2250	308.2	1409	0.290	0.285	116.20	3.76	11.89	53.67	0.00	0.003	21.95	1.80	0.00	0.069	0.326	0.029	0.036		0.152	399.50
32	3.75	2735	324.4	1532	0.286	0.239	148.90	6.06	15.44	48.01	0.00	0.00	24.57	2.32	0.000	0.090	0.360	0.037	0.093		0.212	523.700

**CELDAS 21-4-3**

Tiempo, Sems.	pH	C.E., μS/cm	Eredox, mV	SO4, mg/L	Al	As	Ca	Cd	Cu	Fe	K	Li	Mg	Mn	Na	Ni	Pb	Sb	Se	Si	Sr	Zn
0	4.67	3465	237.5	2328	4.01	0.101	533.40	4.71	14.27	58.63	1.43	0.113	130.55	24.09		1.83	2.69	0.06	0.07	0.00	0.280	386.85
3	5.44	3735	175.9																			
6	4.42	4710	266.3		0.124	0.197	291.50	1.62	0.726	4.29	0.012	0.005	180.70	33.12	0.68	0.100	1.67	0.03	0.08	0.00	0.254	106.40
9	4.39	3205	279.0	2016	0.367	0.413	270.90	1.77	2.38	41.24		0.00	79.57	5.12	0.00	0.08	1.20	0.02	0.10	0.00	0.717	224.65
12	4.02	3680	308.9	3107	0.094	1.206	938.50	4.13	0.486	5.27	0.00	0.002	416.95	64.88	1.51	0.00	4.63	0.00	0.00	5.14		357.10
15	4.10	2955	304.3	1690	0.277	0.715	423.75	2.10	0.427	9.65	0.00	0.001	197.80	19.36	0.35	0.00	1.65	0.00	0.00	2.62		214.50
18	3.72	3044	317.5	1856	0.777	0.943	427.80	3.53	3.50	49.88		0.013	268.30	23.40	0.00	0.17	1.68	0.03	0.136		0.952	309.65
21	3.43	3975	333.0	2922	1.74	1.337		6.27	7.94	93.73		0.00		12.72		0.22	1.24	0.04	0.140	2.57		443.35
24	4.07	2280	307.2		0.877	1.03	405.85	2.96	2.60	35.78		0.00	156.15	10.83	0.00	0.12	1.25	0.03	0.127		1.40	286.65
27	3.49	2930	344.1	1309	0.870	0.888	220.85	2.03	3.33	54.23		0.00	95.34	5.86	0.00	0.11	2.55	0.05	0.062		1.45	244.85
30	3.68	2690	315.0	1520	0.402	0.241	178.35	5.78	16.74	53.83		0.00	23.72	2.18	0.00	0.08	0.16	0.06	0.088		0.167	477.70
33	3.54	3175	343.1	2761	0.454	0.223	184.05	7.63	31.40	98.66		0.00	17.39	2.18	0.00	0.08	0.13	0.03	0.022		0.158	565.50
36	3.09	4005	410.5	4040	0.401	0.356	196.10	4.18	17.38	106.40		0.00	39.30	2.67	0.00	0.07	0.25	0.05	0.039		0.206	428.75

**CELDAS 21-4-6**

Tiempo, Sems.	pH	C.E., μS/cm	Eredox, mV	SO4, mg/L	Al	As	Ca	Cd	Cu	Fe	K	Li	Mg	Mn	Na	Ni	Pb	Sb	Se	Si	Sr	Zn
0	4.63	3673	242.4	2304	3.52	0.0	484.00	4.25	12.43	48.33	0.410	0.088	116	21.02		1.60	1.94	0.056	0.136	0.0	0.2	335.85
3	5.20	3730	221.8		0.029	0.027	81.70	0.322	0.180	3.7	0.0	0.0	70	5.8	0.150	0.008	0.364	0.0	0.039	0.0	0.115	23.26
6	4.51	3920	265.1		0.151	0.005	283.80	1.49	0.905	5.24	0.145	0.002	145.30	23.40	0.429	0.061	1.55	0.030	0.061	0.00	0.303	93.44
9	4.53	3315	236.6		0.626	0.672	348.90	2.49	2.29	27.80		0.00	139.81	10.04	0.00	0.116	1.40	0.036	0.11		1.40	272.10
12	4.64	3300	293.7	3857	0.00	0.00	473.65	0.979	0.00	0.153	0.00	0.001	234.70	29.40	0.558	0.00	1.76	0.00	0.00	2.09		115.10
15	4.45	2710	271.3	1798	0.00	0.39	653.40	1.93	0.235	1.58	0.00	0.001	221.75	27.19	0.46	0.00	3.21	0.00	0.00	3.68		196.75
18	4.18	2915	289.5	1133	0.675	0.775	436.80	3.56	4.03	48.41		0.00	176.90	15.49	0.00	0.143	1.60	0.055	0.093		0.802	298.74
21	3.66	3420	297.0	1368	0.628	0.833		3.87	3.01	26.58				17.85		0.148	1.81	0.029	0.175	2.30		313.49
24	3.69	2995	303.7	1945	0.117	0.412	394.10	2.38	1.01	14.85		0.00	132.71	10.80	0.00	0.076	1.07	0.023	0.088		1.02	247.45
27	3.45	2890	349.4	1925	0.391	0.329	130.95	6.43	24.60	82.86		0.00	15.88	2.00	0.00	0.069	0.4	0.053	0.070		0.165	524.05
30	3.60	2695	323.4	1556	0.567	0.580	264.85	4.02	10.43	63.78		0.00	59.12	4.12	0.00	0.088	0.586	0.044	0.105		0.436	394.35
33	3.49	3275	323.4	3020	0.917	1.13	167.63	7.63	27.74	176.31		0.00	57.30	4.57	0.00	0.104	0.280	0.051	0.08		0.145	576.70
36	3.14	2630	400.4	1595	0.636	0.575	380.35	2.15	2.14	29.18		0.00	125.20	9.03	0.00	0.089	1.95	0.021	0.085		1.13	229.80

## ANEXO III. EJEMPLOS DE RESULTADOS DE ESPECIACIÓN DE LIXIVIADOS

Notas:

1. Los cálculos se realizaron convirtiendo el potencial redox a la variable  $-\log_{10}$  de la actividad del electrón (pe) mediante la relación  $pe = pOR/0.0591$ , de manera análoga a la definición de pH.
2. De acuerdo con López-Julián y Auqué-Sanz (1998), se suele considerar aceptable hasta un porcentaje de error de balance de cargas (%EBC) de  $\pm 15\%$

-----  
Reading data base.  
-----

```
SOLUTION_MASTER_SPECIES
SOLUTION_SPECIES
SOLUTION_SPECIES
PHASES
PHASES
SURFACE_MASTER_SPECIES
SURFACE_SPECIES
END
```

DATABASE C:\Program Files\USGS\Phreeqc Interactive 2.15.0\minteq.v4.dat

C-21-1-3-A (10/06/08)	C-21-1-3-A (18/02/09)																																																																																																																		
<p>----- Reading input data for simulation 1. -----</p> <pre>SOLUTION 1 temp      25 pH        4.52 pe        3.77 redox     pe units     ppm density   1 Al        0.66 As        0.126 Ca        394 Cd        2.785 Cu        5.538 Fe        14.53 K         1.288 Li        0.037 Mg        149.2 Mn        28.15 Na        4.64 Ni        0.537 Pb        3.738 Sb        0.046 Se        0.105 Si        0 Sr        0.204 Zn        212.4 S(6)     2307 water    1 # kg</pre> <p>----- Beginning of initial solution calculations. ----- Initial solution 1. ----- -----Solution composition----- -----</p> <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left;">Elements</th> <th style="text-align: right;">Molality</th> <th style="text-align: right;">Moles</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>Al</td><td style="text-align: right;">2.454e-005</td><td style="text-align: right;">2.454e-005</td></tr> <tr><td>As</td><td style="text-align: right;">1.687e-006</td><td style="text-align: right;">1.687e-006</td></tr> <tr><td>Ca</td><td style="text-align: right;">9.862e-003</td><td style="text-align: right;">9.862e-003</td></tr> <tr><td>Cd</td><td style="text-align: right;">2.485e-005</td><td style="text-align: right;">2.485e-005</td></tr> <tr><td>Cu</td><td style="text-align: right;">8.742e-005</td><td style="text-align: right;">8.742e-005</td></tr> <tr><td>Fe</td><td style="text-align: right;">2.610e-004</td><td style="text-align: right;">2.610e-004</td></tr> <tr><td>K</td><td style="text-align: right;">3.305e-005</td><td style="text-align: right;">3.305e-005</td></tr> <tr><td>Li</td><td style="text-align: right;">5.347e-006</td><td style="text-align: right;">5.347e-006</td></tr> <tr><td>Mg</td><td style="text-align: right;">6.158e-003</td><td style="text-align: right;">6.158e-003</td></tr> <tr><td>Mn</td><td style="text-align: right;">5.140e-004</td><td style="text-align: right;">5.140e-004</td></tr> <tr><td>Na</td><td style="text-align: right;">2.025e-004</td><td style="text-align: right;">2.025e-004</td></tr> <tr><td>Ni</td><td style="text-align: right;">9.178e-006</td><td style="text-align: right;">9.178e-006</td></tr> <tr><td>Pb</td><td style="text-align: right;">1.810e-005</td><td style="text-align: right;">1.810e-005</td></tr> <tr><td>S(6)</td><td style="text-align: right;">2.409e-002</td><td style="text-align: right;">2.409e-002</td></tr> <tr><td>Sb</td><td style="text-align: right;">3.790e-007</td><td style="text-align: right;">3.790e-007</td></tr> <tr><td>Se</td><td style="text-align: right;">1.334e-006</td><td style="text-align: right;">1.334e-006</td></tr> <tr><td>Sr</td><td style="text-align: right;">2.336e-006</td><td style="text-align: right;">2.336e-006</td></tr> <tr><td>Zn</td><td style="text-align: right;">3.258e-003</td><td style="text-align: right;">3.258e-003</td></tr> </tbody> </table> <p>----- -----Description of solution----- -----</p> <pre>pH = 4.520 pe = 3.770 Activity of water = 0.999 Ionic strength = 5.662e-002 Mass of water (kg) = 1.000e+000 Total alkalinity (eq/kg) = -6.193e-005 Total carbon (mol/kg) = 0.000e+000 Total CO2 (mol/kg) = 0.000e+000 Temperature (deg C) = 25.000 Electrical balance (eq) = -7.419e-003 Percent error, 100*(Cat- An )/(Cat+ An ) = -13.07 Iterations = 10 Total H = 1.110137e+002</pre>	Elements	Molality	Moles	Al	2.454e-005	2.454e-005	As	1.687e-006	1.687e-006	Ca	9.862e-003	9.862e-003	Cd	2.485e-005	2.485e-005	Cu	8.742e-005	8.742e-005	Fe	2.610e-004	2.610e-004	K	3.305e-005	3.305e-005	Li	5.347e-006	5.347e-006	Mg	6.158e-003	6.158e-003	Mn	5.140e-004	5.140e-004	Na	2.025e-004	2.025e-004	Ni	9.178e-006	9.178e-006	Pb	1.810e-005	1.810e-005	S(6)	2.409e-002	2.409e-002	Sb	3.790e-007	3.790e-007	Se	1.334e-006	1.334e-006	Sr	2.336e-006	2.336e-006	Zn	3.258e-003	3.258e-003	<p>----- Reading input data for simulation 1. -----</p> <pre>temp      20.7 pH        3.24 pe        6.07 redox     pe units     ppm density   1 Al        0.557 As        0.544 Be        0.002 Ca        350.1 Cd        3.358 Co        0.025 Cr        0.008 Cu        6.976 Fe        57.2 Mg        40.42 Mn        3.006 Ni        0.105 Pb        0.755 Sb        0.059 Se        0.117 Sr        0.296 Zn        459.9 S(6)     1905.56 water    1 # kg</pre> <p>----- Beginning of initial solution calculations. ----- Initial solution 1. ----- -----Solution composition----- -----</p> <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left;">Elements</th> <th style="text-align: right;">Molality</th> <th style="text-align: right;">Moles</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>Al</td><td style="text-align: right;">2.070e-005</td><td style="text-align: right;">2.070e-005</td></tr> <tr><td>As</td><td style="text-align: right;">7.282e-006</td><td style="text-align: right;">7.282e-006</td></tr> <tr><td>Be</td><td style="text-align: right;">2.226e-007</td><td style="text-align: right;">2.226e-007</td></tr> <tr><td>Ca</td><td style="text-align: right;">8.760e-003</td><td style="text-align: right;">8.760e-003</td></tr> <tr><td>Cd</td><td style="text-align: right;">2.996e-005</td><td style="text-align: right;">2.996e-005</td></tr> <tr><td>Co</td><td style="text-align: right;">4.254e-007</td><td style="text-align: right;">4.254e-007</td></tr> <tr><td>Cr</td><td style="text-align: right;">1.543e-007</td><td style="text-align: right;">1.543e-007</td></tr> <tr><td>Cu</td><td style="text-align: right;">1.101e-004</td><td style="text-align: right;">1.101e-004</td></tr> <tr><td>Fe</td><td style="text-align: right;">1.027e-003</td><td style="text-align: right;">1.027e-003</td></tr> <tr><td>Mg</td><td style="text-align: right;">1.668e-003</td><td style="text-align: right;">1.668e-003</td></tr> <tr><td>Mn</td><td style="text-align: right;">5.487e-005</td><td style="text-align: right;">5.487e-005</td></tr> <tr><td>Ni</td><td style="text-align: right;">1.794e-006</td><td style="text-align: right;">1.794e-006</td></tr> <tr><td>Pb</td><td style="text-align: right;">3.654e-006</td><td style="text-align: right;">3.654e-006</td></tr> <tr><td>S(6)</td><td style="text-align: right;">1.989e-002</td><td style="text-align: right;">1.989e-002</td></tr> <tr><td>Sb</td><td style="text-align: right;">4.860e-007</td><td style="text-align: right;">4.860e-007</td></tr> <tr><td>Se</td><td style="text-align: right;">1.486e-006</td><td style="text-align: right;">1.486e-006</td></tr> <tr><td>Sr</td><td style="text-align: right;">3.388e-006</td><td style="text-align: right;">3.388e-006</td></tr> <tr><td>Zn</td><td style="text-align: right;">7.053e-003</td><td style="text-align: right;">7.053e-003</td></tr> </tbody> </table> <p>----- -----Description of solution----- -----</p> <pre>pH = 3.240 pe = 6.070 Activity of water = 0.999 Ionic strength = 4.974e-002 Mass of water (kg) = 1.000e+000 Total alkalinity (eq/kg) = -1.041e-003 Total carbon (mol/kg) = 0.000e+000 Total CO2 (mol/kg) = 0.000e+000 Temperature (deg C) = 20.700 Electrical balance (eq) = -1.264e-003 Percent error, 100*(Cat- An )/(Cat+ An ) = -2.51 Iterations = 10 Total H = 1.110147e+002 Total O = 5.558644e+001</pre>	Elements	Molality	Moles	Al	2.070e-005	2.070e-005	As	7.282e-006	7.282e-006	Be	2.226e-007	2.226e-007	Ca	8.760e-003	8.760e-003	Cd	2.996e-005	2.996e-005	Co	4.254e-007	4.254e-007	Cr	1.543e-007	1.543e-007	Cu	1.101e-004	1.101e-004	Fe	1.027e-003	1.027e-003	Mg	1.668e-003	1.668e-003	Mn	5.487e-005	5.487e-005	Ni	1.794e-006	1.794e-006	Pb	3.654e-006	3.654e-006	S(6)	1.989e-002	1.989e-002	Sb	4.860e-007	4.860e-007	Se	1.486e-006	1.486e-006	Sr	3.388e-006	3.388e-006	Zn	7.053e-003	7.053e-003
Elements	Molality	Moles																																																																																																																	
Al	2.454e-005	2.454e-005																																																																																																																	
As	1.687e-006	1.687e-006																																																																																																																	
Ca	9.862e-003	9.862e-003																																																																																																																	
Cd	2.485e-005	2.485e-005																																																																																																																	
Cu	8.742e-005	8.742e-005																																																																																																																	
Fe	2.610e-004	2.610e-004																																																																																																																	
K	3.305e-005	3.305e-005																																																																																																																	
Li	5.347e-006	5.347e-006																																																																																																																	
Mg	6.158e-003	6.158e-003																																																																																																																	
Mn	5.140e-004	5.140e-004																																																																																																																	
Na	2.025e-004	2.025e-004																																																																																																																	
Ni	9.178e-006	9.178e-006																																																																																																																	
Pb	1.810e-005	1.810e-005																																																																																																																	
S(6)	2.409e-002	2.409e-002																																																																																																																	
Sb	3.790e-007	3.790e-007																																																																																																																	
Se	1.334e-006	1.334e-006																																																																																																																	
Sr	2.336e-006	2.336e-006																																																																																																																	
Zn	3.258e-003	3.258e-003																																																																																																																	
Elements	Molality	Moles																																																																																																																	
Al	2.070e-005	2.070e-005																																																																																																																	
As	7.282e-006	7.282e-006																																																																																																																	
Be	2.226e-007	2.226e-007																																																																																																																	
Ca	8.760e-003	8.760e-003																																																																																																																	
Cd	2.996e-005	2.996e-005																																																																																																																	
Co	4.254e-007	4.254e-007																																																																																																																	
Cr	1.543e-007	1.543e-007																																																																																																																	
Cu	1.101e-004	1.101e-004																																																																																																																	
Fe	1.027e-003	1.027e-003																																																																																																																	
Mg	1.668e-003	1.668e-003																																																																																																																	
Mn	5.487e-005	5.487e-005																																																																																																																	
Ni	1.794e-006	1.794e-006																																																																																																																	
Pb	3.654e-006	3.654e-006																																																																																																																	
S(6)	1.989e-002	1.989e-002																																																																																																																	
Sb	4.860e-007	4.860e-007																																																																																																																	
Se	1.486e-006	1.486e-006																																																																																																																	
Sr	3.388e-006	3.388e-006																																																																																																																	
Zn	7.053e-003	7.053e-003																																																																																																																	

Total O = 5.560320e+001								-----Distribution of species-----					
-----Distribution of species-----								Species	Molality	Activity	Log Molality	Log Activity	Log Gamma
Species	Molality	Activity	Log Molality	Log Activity	Gamma	Log Gamma							
H+	3.709e-005	3.020e-005	-4.431	-4.520	-0.089		H+	6.993e-004	5.754e-004	-3.155	-3.240	-0.085	
OH-		4.149e-010	3.332e-010	-9.382	-9.477	-0.095	OH-	1.547e-011	1.258e-011	-10.811	-10.900	-0.090	
H2O		5.551e+001	9.994e-001	1.744	-0.000	0.000	H2O	5.551e+001	9.995e-001	1.744	-0.000	0.000	
Al	2.454e-005						Al	2.070e-005					
AlSO4+		2.074e-005	1.687e-005	-4.683	-4.773	-0.090	AlSO4+		1.733e-005	1.425e-005	-4.761	-4.846	-0.085
Al+3		1.989e-006	3.129e-007	-5.701	-6.505	-0.803	Al+3		2.209e-006	3.821e-007	-5.656	-6.418	-0.762
Al(SO4)2-		1.544e-006	1.256e-006	-5.811	-5.901	-0.090	Al(SO4)2-		1.157e-006	9.517e-007	-5.677	-6.021	-0.085
AlOH+2		2.286e-007	1.043e-007	-6.641	-6.982	-0.341	AlOH+2		1.061e-008	5.039e-009	-7.974	-8.298	-0.323
Al(OH)2+		3.359e-008	2.760e-008	-7.474	-7.559	-0.085	Al(OH)2+		1.118e-010	9.283e-011	-9.951	-10.032	-0.081
Al(OH)3		1.835e-010	1.835e-010	-9.736	-9.736	0.000	Al(OH)3		3.239e-014	3.239e-014	-13.490	-13.490	0.000
Al(OH)4-		6.463e-012	7.698e-012	-11.024	-11.114	-0.090	Al(OH)4-		3.119e-017	2.565e-017	-16.506	-16.591	-0.085
As(3)	7.581e-007						As(3)	1.568e-006					
H3AsO3		7.581e-007	7.581e-007	-6.120	-6.120	0.000	H3AsO3		1.568e-006	1.568e-006	-5.805	-5.805	0.000
H2AsO3-		1.702e-011	1.287e-011	-10.769	-10.890	-0.121	H2AsO3-		5.795e-010	4.470e-010	-9.237	-9.350	-0.113
H4AsO3+		1.499e-011	1.134e-011	-10.824	-10.945	-0.121	H4AsO3+		1.541e-012	1.189e-012	-11.812	-11.925	-0.113
HAsO3-2		1.187e-018	3.888e-019	-17.926	-18.410	-0.485	HAsO3-2		4.407e-021	1.560e-021	-20.356	-20.807	-0.451
AsO3-3		6.115e-027	4.963e-028	-26.214	-27.304	-1.091	AsO3-3		9.312e-031	8.997e-032	-30.031	-31.046	-1.151
As(5)	9.289e-007						As(5)	5.713e-006					
H2AsO4-		9.176e-007	6.942e-007	-6.037	-6.159	-0.121	H2AsO4-		5.322e-006	4.105e-006	-5.274	-5.387	-0.113
HAsO4-2		7.695e-009	2.520e-009	-8.114	-8.599	-0.485	HAsO4-2		3.891e-007	3.936e-007	-6.410	-6.405	0.005
H3AsO4		3.596e-009	3.643e-009	-8.444	-8.439	0.006	H3AsO4		2.171e-009	7.684e-010	-8.663	-9.114	-0.451
AsO4-3		2.051e-015	2.639e-016	-14.488	-15.579	-1.091	AsO4-3		3.953e-017	3.820e-018	-16.403	-17.418	-1.015
Ca	9.862e-003						Ca	2.226e-007					
Ca+2		5.803e-003	2.551e-003	-2.236	-2.593	-0.357	Ca+2		1.637e-007	7.506e-008	-6.786	-7.125	-0.339
CaSO4		4.059e-003	4.059e-003	-2.392	-2.392	0.000	CaSO4		5.553e-008	5.553e-008	-7.255	-7.255	0.000
CaOH+		2.051e-011	1.696e-011	-10.688	-10.771	-0.083	CaOH+		2.688e-009	9.512e-010	-8.571	-9.022	-0.451
Cd	2.485e-005						Be	2.226e-007					
Cd+2		1.294e-005	5.688e-006	-4.888	-5.245	-0.357	Be+2		1.637e-007	7.506e-008	-6.786	-7.125	-0.339
CdSO4		9.263e-006	9.263e-006	-5.033	-5.033	0.000	BeSO4		5.553e-008	5.553e-008	-7.255	-7.255	0.000
Cd(SO4)2-2		2.650e-006	8.679e-007	-5.577	-6.062	-0.485	Be(SO4)2-2		2.688e-009	9.512e-010	-8.571	-9.022	-0.451
CdOH+		1.990e-011	1.506e-011	-10.701	-10.822	-0.121	BeOH+		6.232e-010	5.226e-010	-9.205	-9.282	-0.076
Cd2OH+3		5.289e-015	4.293e-016	-14.277	-15.367	-1.091	Be2OH+3		3.175e-014	6.511e-015	-13.498	-14.186	-0.688
Cd(OH)2		3.166e-017	3.166e-017	-16.500	-16.500	0.000	Be(OH)2		5.767e-015	5.767e-015	-14.239	-14.239	0.000
Cd(SeO3)2-2		2.483e-019	8.132e-020	-18.605	-19.090	-0.485	Be3(OH)2+3		1.683e-020	3.451e-021	-19.774	-20.462	-0.688
Cd(OH)3-		8.519e-025	6.444e-025	-24.070	-24.191	-0.121	Be(OH)3-		3.021e-021	2.533e-021	-20.520	-20.596	-0.076
CdSeO4		6.551e-025	6.551e-025	-24.184	-24.184	0.000	Be(OH)4-2		5.653e-032	2.796e-032	-31.248	-31.554	-0.306
Cd(OH)4-2		1.073e-034	3.515e-035	-33.969	-34.454	-0.485	Ca	8.760e-003					
Cu(1)	2.417e-006						Ca+2		5.577e-003	2.557e-003	-2.254	-2.592	-0.339
Cu+		2.417e-006	1.828e-006	-5.617	-5.738	-0.121	CaSO4		3.184e-003	3.184e-003	-2.497	-2.497	0.000
Cu(2)	8.501e-005						CaOH+		7.320e-013	6.111e-013	-12.135	-12.214	-0.078
Cu+2		5.000e-005	2.198e-005	-4.301	-4.658	-0.357	Cd	2.996e-005					
CuSO4		3.498e-005	3.498e-005	-4.456	-4.456	0.000	Cd+2		1.752e-005	8.031e-006	-4.757	-5.095	-0.339
CuOH+		2.855e-008	2.316e-008	-7.543	-7.635	-0.092	CdSO4		1.014e-005	1.014e-005	-4.994	-4.994	0.000
Cu2(OH)2+2		4.114e-011	1.347e-011	-10.386	-10.870	-0.485	Cd(SO4)2-2		2.305e-006	8.159e-007	-5.637	-6.088	-0.451
Cu(OH)2		1.540e-012	1.540e-012	-11.813	-11.813	0.000	CdOH+		1.047e-012	8.073e-013	-11.980	-12.093	-0.113
Cu(OH)3-		1.391e-018	1.052e-018	-17.857	-17.978	-0.121	Cd2OH+3		3.547e-016	3.427e-017	-15.450	-16.465	-1.015
Cu(OH)4-2		8.427e-027	2.760e-027	-26.074	-26.559	-0.485	Cd(OH)2		1.231e-019	1.231e-019	-18.910	-18.910	0.000
Fe(2)	2.610e-004						Cd(SeO3)2-2		8.408e-022	2.976e-022	-21.075	-21.526	-0.451
Fe+2		1.675e-004	5.485e-005	-3.776	-4.261	-0.485	CdSeO4		1.575e-024	1.575e-024	-23.803	-23.803	0.000
FeSO4		9.353e-005	9.353e-005	-4.029	-4.029	0.000	Cd(OH)3-		1.705e-028	1.315e-028	-27.768	-27.881	-0.113
FeOH+		8.939e-010	7.276e-010	-9.051	-9.138	-0.087	Cd(OH)4-2		1.064e-039	3.766e-040	-38.973	-39.424	-0.451
Fe(OH)2		1.926e-016	1.926e-016	-15.715	-15.715	0.000	Co(2)	4.254e-007					
Fe(OH)3-		2.480e-020	2.029e-020	-19.605	-19.695	-0.087	Co+2		3.070e-007	1.086e-007	-6.513	-6.964	-0.451
Fe(3)	1.037e-009						CoSO4		1.184e-007	1.184e-007	-6.926	-6.926	0.000
Fe(OH)2+		1.018e-009	8.369e-010	-8.992	-9.077	-0.085	CoOH+		4.915e-014	3.791e-014	-13.308	-13.421	-0.113
FeOH+2		1.440e-011	6.455e-012	-10.841	-11.190	-0.349	Co(OH)2		5.267e-020	5.267e-020	-19.278	-19.278	0.000
FeSO4+		2.858e-012	2.338e-012	-11.544	-11.631	-0.087	Co2OH+3		2.137e-021	2.064e-022	-20.670	-21.685	-1.015
Fe(SO4)2-		4.590e-013	3.473e-013	-12.338	-12.459	-0.121	CoSeO4		5.341e-026	5.341e-026	-25.272	-25.272	0.000
Fe(OH)3		2.995e-013	2.995e-013	-12.524	-12.524	0.000	Co(OH)3-		2.383e-029	1.838e-029	-28.623	-28.736	-0.113
Fe+3		1.907e-013	3.000e-014	-12.720	-13.523	-0.803	CoOH+		1.286e-030	9.916e-031	-29.891	-30.004	-0.113
FeHSeO3+2		2.418e-016	7.921e-017	-15.616	-16.101	-0.485	Co(OH)4-2		1.439e-040	0.000e+000	-39.842	-40.293	-0.451
Fe(OH)4-		1.131e-017	9.292e-018	-16.947	-17.032	-0.085	Co(OH)4+4		0.000e+000	0.000e+000	-43.581	-45.385	-1.804
Fe2(OH)2+4		1.199e-019	1.380e-021	-18.921	-20.860	-1.939	Co(3)	1.305e-031					
Fe3(OH)4+5		1.787e-026	1.669e-029	-25.748	-28.778	-3.030	CoOH+2		1.276e-031	4.516e-032	-30.894	-31.345	-0.451
H(0)	3.676e-020						Co+3		2.937e-033	5.082e-034	-32.532	-33.294	-0.762
H2		1.838e-020	1.862e-020	-19.736	-19.730	0.006	Cr(2)	1.547e-021					
K	3.305e-005						Cr+2		1.547e-021	5.475e-022	-20.810	-21.262	-0.451
K+		3.151e-005	2.566e-005	-4.502	-4.591	-0.089	Cr(3)	1.543e-007					
KS04-		1.535e-006	1.262e-006	-5.814	-5.899	-0.085	CrSO4+		8.587e-008	6.623e-008	-7.066	-7.179	-0.113
Li+	5.347e-006						Cr+3		6.220e-008	6.009e-009	-7.206	-8.221	-1.015
LiSO4-		1.566e-007	1.282e-007	-6.805	-6.892	-0.087	Cr(OH)+2		4.787e-009	1.694e-009	-8.320	-8.771	-0.451
Mg	6.158e-003						CrOHSO4		1.439e-009	1.439e-009	-8.842	-8.842	0.000
Mg+2		3.958e-003	1.740e-003	-2.402	-2.759	-0.357	Cr(OH)2+		2.951e-012	2.276e-012	-11.530	-11.643	-0.113
MgSO4		2.199e-003	2.199e-003	-2.658	-2.658	0.000	Cr2(OH)2SO4+2		3.931e-016	1.391e-016	-15.406	-15.857	-0.451
MgOH+		2.778e-010	2.308e-010	-9.556	-9.637	-0.080	Cr2(OH)2(SO4)2		4.694e-017	4.694e-017	-16.329	-16.329	0.000
Mn(2)	5.140e-004						Cr(OH)3		1.496e-017	1.496e-017	-16.825	-16.825	0.000
Mn+2		3.659e-004	1.199e-004	-3.437	-3.921	-0.485	CrO2		1.601e-023	1.235e			

Pb(SO4)2-2	1.287e-006	4.216e-007	-5.890	-6.375	-0.485	MgSO4	5.231e-004	5.231e-004	-3.281	-3.281	0.000
PbOH+	3.276e-009	2.478e-009	-8.485	-8.606	-0.121	MgOH+	2.920e-012	2.449e-012	-11.535	-11.611	-0.076
Pb2OH+3	1.433e-012	1.163e-013	-11.844	-12.935	-1.091	Mn(2)	5.487e-005				
Pb(OH)2	2.611e-014	2.611e-014	-13.583	-13.583	0.000	Mn+2	4.098e-005	1.451e-005	-4.387	-4.838	-0.451
Pb(OH)3-	1.150e-020	8.701e-021	-19.939	-20.060	-0.121	MnSO4	1.389e-005	1.389e-005	-4.857	-4.857	0.000
Pb3(OH)4+2	1.230e-022	4.027e-023	-21.910	-22.395	-0.485	MnOH+	5.544e-013	4.594e-013	-12.256	-12.339	-0.083
Pb4(OH)4+4	8.229e-023	9.471e-025	-22.085	-24.024	-1.939	MnSeO4	3.785e-024	3.785e-024	-23.422	-23.422	0.000
Pb(OH)4-2	2.168e-027	7.101e-028	-26.664	-27.149	-0.485	MnSe	1.008e-024	1.008e-024	-23.996	-23.996	0.000
S(6)	2.409e-002					Mn(OH)3-	1.457e-030	1.205e-030	-29.837	-29.919	-0.083
SO4-2	1.580e-002	6.946e-003	-1.801	-2.158	-0.357	Mn(OH)4-2	1.455e-040	0.000e+000	-39.837	-40.167	-0.330
CaSO4	4.059e-003	4.059e-003	-2.392	-2.392	0.000	Mn(3)	2.329e-024				
MgSO4	2.199e-003	2.199e-003	-2.658	-2.658	0.000	Mn+3	2.329e-024	4.029e-025	-23.633	-24.395	-0.762
ZnSO4	1.215e-003	1.215e-003	-2.915	-2.915	0.000	Mn(6)	0.000e+000				
Zn(SO4)2-2	2.244e-004	7.351e-005	-3.649	-4.134	-0.485	MnO-2	0.000e+000	0.000e+000	-74.554	-74.884	-0.330
MnSO4	1.481e-004	1.481e-004	-3.830	-3.830	0.000	Mn(7)	0.000e+000				
FeSO4	9.353e-005	9.353e-005	-4.029	-4.029	0.000	MnO-4	0.000e+000	0.000e+000	-78.380	-78.472	-0.092
CuSO4	3.498e-005	3.498e-005	-4.456	-4.456	0.000	Ni	1.794e-006				
HSO4-	2.520e-005	2.050e-005	-4.599	-4.688	-0.090	Ni+2	1.195e-006	5.479e-007	-5.923	-6.261	-0.339
AlSO4+	2.074e-005	1.687e-005	-4.683	-4.773	-0.090	NiSO4	5.988e-007	5.988e-007	-6.223	-6.223	0.000
PbSO4	1.007e-005	1.007e-005	-4.997	-4.997	0.000	Ni(SO4)2-2	3.286e-010	1.163e-010	-9.483	-9.934	-0.451
CdSO4	9.263e-006	9.263e-006	-5.033	-5.033	0.000	NiOH+	1.152e-013	8.885e-014	-12.939	-13.051	-0.113
NaSO4-	7.216e-006	5.930e-006	-5.142	-5.227	-0.085	Ni(OH)2	1.676e-019	1.676e-019	-18.776	-18.776	0.000
NiSO4	3.474e-006	3.474e-006	-5.459	-5.459	0.000	NiSeO4	2.484e-025	2.484e-025	-24.605	-24.605	0.000
Cd(SO4)2-2	2.650e-006	8.679e-007	-5.577	-6.062	-0.485	Ni(OH)3-	3.800e-027	2.931e-027	-26.420	-26.533	-0.113
Al(SO4)2-	1.544e-006	1.256e-006	-5.811	-5.901	-0.090	O(0)	0.000e+000				
KSO4-	1.535e-006	1.262e-006	-5.814	-5.899	-0.085	O2	0.000e+000	0.000e+000	-49.994	-49.989	0.005
Pb(SO4)2-2	1.287e-006	4.216e-007	-5.890	-6.375	-0.485	Pb	3.654e-006				
SrSO4	8.842e-007	8.842e-007	-6.053	-6.053	0.000	PbSO4	1.941e-006	1.941e-006	-5.712	-5.712	0.000
LiSO4-	1.566e-007	1.282e-007	-6.805	-6.892	-0.087	Pb+2	1.525e-006	6.994e-007	-5.817	-6.155	-0.339
Ni(SO4)2-2	2.439e-009	7.990e-010	-8.613	-9.097	-0.485	Pb(SO4)2-2	1.873e-007	6.631e-008	-6.727	-7.178	-0.451
FeSO4	2.858e-012	2.338e-012	-11.544	-11.631	-0.087	PbOH+	3.983e-011	3.072e-011	-10.400	-10.513	-0.113
Fe(SO4)2-	4.590e-013	3.473e-013	-12.338	-12.459	-0.121	Pb2OH+3	3.525e-015	3.405e-016	-14.453	-15.468	-1.015
Sb(3)	2.802e-007					Pb(OH)2	1.699e-017	1.699e-017	-16.770	-16.770	0.000
Sb(OH)3	1.417e-007	1.417e-007	-6.849	-6.849	0.000	Pb(OH)3-	3.853e-025	2.972e-025	-24.414	-24.527	-0.113
HSbO2	1.384e-007	1.384e-007	-6.859	-6.859	0.000	Pb3(OH)4+2	5.765e-030	2.041e-030	-29.239	-29.690	-0.451
Sb(OH)2+	1.374e-010	1.039e-010	-9.862	-9.983	-0.121	Pb4(OH)4+4	8.473e-031	1.329e-032	-30.072	-31.876	-1.804
SbO+	4.740e-011	3.586e-011	-10.324	-10.445	-0.121	Pb(OH)4-2	3.596e-033	1.273e-033	-32.444	-32.895	-0.451
SbO2-	9.808e-015	7.420e-015	-14.008	-14.130	-0.121	S(6)	1.989e-002				
Sb(OH)4-	5.614e-015	4.247e-015	-14.251	-14.372	-0.121	SO4-2	1.236e-002	5.668e-003	-1.908	-2.247	-0.339
Sb(5)	9.881e-008					CaSO4	3.184e-003	3.184e-003	-2.497	-2.497	0.000
SbO3-	9.870e-008	7.467e-008	-7.006	-7.127	-0.121	ZnSO4	2.376e-003	2.376e-003	-2.624	-2.624	0.000
Sb(OH)6-	1.071e-010	8.718e-011	-9.970	-10.060	-0.089	MgSO4	5.231e-004	5.231e-004	-3.281	-3.281	0.000
SbO2+	2.583e-017	1.954e-017	-16.588	-16.709	-0.121	Zn(SO4)2-2	3.437e-004	1.216e-004	-3.464	-3.915	-0.451
Se(-2)	2.054e-011					HSO4-	3.403e-004	2.799e-004	-3.468	-3.553	-0.085
HSe-	1.744e-011	1.320e-011	-10.758	-10.880	-0.121	FeSO4	3.283e-004	3.283e-004	-3.484	-3.484	0.000
H2Se	3.093e-012	3.093e-012	-11.510	-11.510	0.000	CuSO4	3.976e-005	3.976e-005	-4.401	-4.401	0.000
MnSe	2.158e-016	2.158e-016	-15.666	-15.666	0.000	AlSO4+	1.733e-005	1.425e-005	-4.761	-4.846	-0.085
Se-2	1.334e-021	4.369e-022	-20.875	-21.360	-0.485	MnSO4	1.389e-005	1.389e-005	-4.857	-4.857	0.000
Se(4)	1.334e-006					CdSO4	1.014e-005	1.014e-005	-4.994	-4.994	0.000
HSeO3-	1.321e-006	9.991e-007	-5.879	-6.000	-0.121	Cd(SO4)2-2	2.305e-006	8.159e-007	-5.637	-6.088	-0.451
H2SeO3	1.287e-008	1.287e-008	-7.890	-7.890	0.000	PbSO4	1.941e-006	1.941e-006	-5.712	-5.712	0.000
SeO3-2	4.021e-010	1.317e-010	-9.396	-9.880	-0.485	Al(SO4)2-	1.157e-006	9.517e-007	-5.937	-6.021	-0.085
FeHSeO3+2	2.418e-016	7.921e-017	-15.616	-16.101	-0.485	SrSO4	1.121e-006	1.121e-006	-5.950	-5.950	0.000
Cd(SeO3)2-2	2.483e-019	8.132e-020	-18.605	-19.090	-0.485	NiSO4	5.988e-007	5.988e-007	-6.223	-6.223	0.000
Se(6)	1.506e-021					Pb(SO4)2-2	1.873e-007	6.631e-008	-6.727	-7.178	-0.451
SeO4-2	1.407e-021	6.185e-022	-20.852	-21.209	-0.357	CoSO4	1.184e-007	1.184e-007	-6.926	-6.926	0.000
ZnSeO4	7.659e-023	7.659e-023	-22.116	-22.116	0.000	CrSO4+	8.587e-008	6.623e-008	-7.066	-7.179	-0.113
MnSeO4	1.995e-023	1.995e-023	-22.700	-22.700	0.000	BeSO4	5.535e-008	5.535e-008	-7.255	-7.255	0.000
HSeO4-	1.237e-024	9.361e-025	-23.907	-24.029	-0.121	Be(SO4)2-2	2.688e-009	9.512e-010	-8.571	-9.022	-0.451
NiSeO4	7.251e-025	7.251e-025	-24.140	-24.140	0.000	Cr(OH)O4	1.439e-009	1.439e-009	-8.842	-8.842	0.000
CdSeO4	6.551e-025	6.551e-025	-24.184	-24.184	0.000	FeSO4-	1.392e-009	1.151e-009	-8.856	-8.939	-0.083
Zn(SO4)2-2	0.000e+000	0.000e+000	-42.834	-43.318	-0.485	Ni(SO4)2-2	3.286e-010	1.163e-010	-9.483	-9.934	-0.451
Sr	2.336e-006					Fe(SO4)2-	1.872e-010	1.444e-010	-9.728	-9.841	-0.113
Sr+2	1.451e-006	6.380e-007	-5.838	-6.195	-0.357	Cr2(OH)2SO4+2	3.931e-016	1.391e-016	-15.406	-15.877	-0.451
SrSO4	8.842e-007	8.842e-007	-6.053	-6.053	0.000	Cr2(OH)2(SO4)2	4.684e-017	4.684e-017	-16.329	-16.329	0.000
SrOH+	1.717e-015	1.405e-015	-14.765	-14.852	-0.087	Cr2SO4+2	0.000e+000	0.000e+000	-40.915	-41.366	-0.451
Zn	3.258e-003					Sb(3)	1.638e-007				
Zn+2	1.819e-003	7.995e-004	-2.740	-3.097	-0.357	Sb(OH)3	8.184e-008	8.184e-008	-7.087	-7.087	0.000
ZnSO4	1.215e-003	1.215e-003	-2.915	-2.915	0.000	HSbO2	7.999e-008	7.999e-008	-7.097	-7.097	0.000
Zn(SO4)2-2	2.244e-004	7.351e-005	-3.649	-4.134	-0.485	Sb(OH)2+	1.483e-009	1.144e-009	-8.829	-8.942	-0.113
ZnOH+	3.522e-008	2.664e-008	-7.453	-7.574	-0.121	SbO+	4.874e-010	3.759e-010	-9.312	-9.425	-0.113
Zn(OH)2	1.407e-012	1.407e-012	-11.852	-11.852	0.000	SbO2-	1.927e-016	1.486e-016	-15.715	-15.828	-0.113
Zn(OH)3-	3.106e-018	2.350e-018	-17.508	-17.629	-0.121	Sb(OH)4-	1.105e-016	8.526e-017	-15.956	-16.069	-0.113
ZnSeO4	7.659e-023	7.659e-023	-22.116	-22.116	0.000	Sb(5)	3.222e-007				
Zn(OH)4-2	9.517e-026	3.117e-026	-25.021	-25.506	-0.485	SbO3-	3.218e-007	2.482e-007	-6.492	-6.605	-0.113
Zn(SeO4)2-2	0.000e+000	0.000e+000	-42.834	-43.318	-0.485	Sb(OH)6-	3.523e-010	2.899e-010	-9.453	-9.538	-0.085
						SbO2+	3.058e-014	2.359e-014	-13.515	-13.627	-0.113
-----Saturation indices-----											
						Se(-2)	5.511e-017				
	Phase	SI	log IAP	log KT		H2Se	4.253e-017	4.253e-017	-16.371	-16.371	0.000
	Al(OH)3(am)	-3.75	7.05	10.80	Al(OH)3	HSe-	1.259e-017	9.708e-018	-16.900	-17.013	-0.113
	Al2O3	-5.54	14.11	19.65	Al2O3	MnSe	1.008e-024	1.008e-024	-23.996	-23.996	0.000
	Al4(OH)10SO4	-5.68	17.02	22.70	Al4(OH)10SO4	Se-2	3.588e-029	1.270e-029	-28.445	-28.896	-0.451
	AlAsO4·2H2O	-6.18	-1.38	4.80	AlAsO4·2H2O	Se(4)	1.486e-006				
	AlOHSO4	-0.91	-4.14	-3.23	AlOHSO4	HSeO3-	1.257e-006	9.692e-007	-5.901	-6.014	-0.113
	Alsb	-115.16	-49.53	65.62	Alsb	H2SeO3	2.294e-007	2.294e-007	-6.639	-6.639	0.000
	Alunite	0.10	-1.30	-1.40	KAl3(SO4)2(OH)6	SeO3-2	1.839e-011	6.510e-012	-10.735	-11.186	-0.451
	Anglesite	0.10	-7.69	-7.79	PbSO4	FeHSeO3+2	1.310e-013	4.636e-014	-12.883	-13.334	-0.451
	Anhydrite	-0.39	-4.75	-4.36	CaSO4	Cd(SeO3)2-2	8.408e-022	2.976e-022	-21.075	-21.526	-0.451
	Antlerite	-6.84	1.95	8.79	Cu3(OH)4SO4	Se(6)	2.660e-021				
	Arsenolite	-21.72	-24.48	-2.76	As4O6	SeO4-2	2.296e-021	1.053e-021	-20.639	-20.978	-0.339
	As2O5	-23.58	-16.88	6.71	As2O5	ZnSeO4	3.241e-022	3.241e-022	-21.489	-21.489	0.000
	Bianchite	-3.49	-5.26	-1.76	ZnSO4·6H2O	HSO4-	3.437e-023	2.651e-			

CdsO4:1H2O	-5.68	-7.40	-1.73	CdsO4:1H2O	Al2O3	-13.71	6.60	20.32	Al2O3
CdsO4:2.67H2O	-5.53	-7.40	-1.87	CdsO4:2.67H2O	Al4(OH)10SO4	-18.22	4.48	22.70	Al4(OH)10SO4
Celestine	-1.73	-8.35	-6.62	SrSO4	AlAsO4:2H2O	-7.90	-3.10	4.80	AlAsO4:2H2O
Chalcantinite	-4.18	-6.82	-2.64	CuSO4:5H2O	AlOH5O4	-2.19	-5.42	-3.23	AlOH5O4
Claudetite	-21.41	-24.48	-3.06	As4O6	AlSb	-125.27	-59.64	65.62	AlSb
Clausthalite	15.21	-11.89	-27.10	PbSe	Anglesite	-0.58	-8.40	-7.82	PbSO4
Cu(OH)2	-4.29	4.38	8.67	Cu(OH)2	Anhydrite	-0.50	-4.84	-4.34	CaSO4
Cu(SbO3)2	-21.37	23.84	45.21	Cu(SbO3)2	Antlerite	-11.55	-2.76	8.79	Cu3(OH)4SO4
Cu2Sb:3H2O	-18.54	-53.42	-34.88	Cu2Sb:3H2O	Arsenolite	-20.30	-23.22	-2.91	As4O6
Cu2Se(alpha)	27.96	-17.84	-45.80	Cu2Se	As2O5	-19.57	-12.81	6.76	As2O5
Cu2SO4	-11.68	-13.63	-1.95	Cu2SO4	Be(OH)2(alpha)	-7.54	-0.65	6.89	Be(OH)2
Cu3(AsO4)2:2H2O	-9.83	-3.73	6.10	Cu3(AsO4)2:2H2O	Be(OH)2(am)	-7.84	-0.65	7.19	Be(OH)2
Cu3Sb	-17.65	-60.24	-42.59	Cu3Sb	Be(OH)2(beta)	-7.14	-0.65	6.49	Be(OH)2
Cu3Se2	34.64	-28.85	-63.49	Cu3Se2	BeSeO4:4H2O	-25.16	-28.10	-2.94	BeSeO4:4H2O
Cumetal	-0.75	-9.51	-8.76	Cu	Bianchite	-3.19	-4.95	-1.76	ZnSO4:6H2O
CuOCuSO4	-12.74	-2.43	10.30	CuOCuSO4	Birnessite	-23.46	-5.37	18.09	MnO2
Cupricferrite	-1.53	4.46	5.99	CuFe2O4	Bixbyite	-29.03	-29.35	-0.33	Mn2O3
Cuprite	-1.03	-2.44	-1.41	Cu2O	Boehmite	-5.58	3.30	8.88	AlOOH
Cuprousferrite	7.74	-1.18	-8.92	CuFeO2	Breithauptite	-34.65	-53.42	-18.77	NiSb
CuSe	22.08	-11.02	-33.10	CuSe	Brochantite	-16.52	-0.77	15.74	Cu4(OH)6SO4
CuSe2	23.53	-9.84	-33.37	CuSe2	Bruceite	-13.94	3.20	17.14	Mg(OH)2
CuSeO3:2H2O	-6.65	-6.14	0.51	CuSeO3:2H2O	Bunsenite	-12.48	0.22	12.70	NiO
CuSeO4:5H2O	-23.43	-25.87	-2.44	CuSeO4:5H2O	Ca3(AsO4)2:4H2O	-23.45	-1.15	22.30	Ca3(AsO4)2:4H2O
CuSO4	-9.76	-6.82	2.94	CuSO4	Ca3Sb2	-259.08	-114.23	144.85	Ca3Sb2
Diaspore	0.18	7.05	6.87	AlOOH	CaCrO4	-42.03	-44.23	-2.20	CaCrO4
Epsomite	-2.79	-4.92	-2.13	MgSO4:7H2O	CaSeO3:2H2O	-8.23	-5.37	2.86	CaSeO3:2H2O
Fe(OH)2	-8.79	4.78	13.56	Fe(OH)2	CaSeO4:2H2O	-20.57	-23.57	-3.00	CaSeO4:2H2O
Fe(OH)4SeO3	-12.00	-10.45	1.55	Fe2(OH)4SeO3	Cd(OH)2	-12.50	1.38	13.89	Cd(OH)2
Fe2(SeO3)3:2H2O	-10.86	-31.49	-20.63	Fe2(SeO3)3:2H2O	Cd(OH)2(am)	-12.57	1.38	13.95	Cd(OH)2
Fe2(SO4)3	-29.79	-33.52	-3.73	Fe2(SO4)3	Cd3(OH)2(SO4)2	-20.01	-13.30	6.71	Cd3(OH)2(SO4)2
Fe3(OH)8	-15.37	4.85	20.22	Fe3(OH)8	Cd3(OH)4SO4	-27.13	-4.57	22.56	Cd3(OH)4SO4
FeAsO4:2H2O	-8.80	-8.40	0.40	FeAsO4:2H2O	Cd4(OH)6SO4	-31.59	-3.19	28.40	Cd4(OH)6SO4
Ferrihydrite	-3.15	0.04	3.19	Fe(OH)3	Cdmetal(alpha)	-30.94	-17.24	13.71	Cd
Ferroselite	9.16	-9.44	-18.60	FeSe2	Cdmetal(gamma)	-31.05	-17.24	13.81	Cd
FeSe	0.38	-10.62	-11.00	FeSe	Cdsb	-51.84	-52.25	-0.41	Cdsb
Gibbsite	-1.24	7.05	8.29	Al(OH)3	CdSe	1.53	-18.87	-20.39	CdSe
Goethite	-0.45	0.04	0.49	FeOOH	CdSeO4:2H2O	-24.22	-26.07	-1.85	CdSeO4:2H2O
Goslarite	-3.25	-5.26	-2.01	ZnSO4:7H2O	CdsO4	-7.30	-7.34	-0.04	CdsO4
Gypsum	-0.14	-4.75	-4.61	CaSO4:2H2O	CdsO4:1H2O	-5.70	-7.34	-1.65	CdsO4:1H2O
H-Jarosite	-10.19	-22.29	-12.10	(H3O)Fe3(SO4)2(OH)6	CdsO4:2.67H2O	-5.52	-7.34	-1.83	CdsO4:2.67H2O
H2Se(g)	-10.44	-15.40	-4.96	H2Se	Celestine	-1.60	-8.23	-6.63	SrSO4
Hausmannite	-29.10	31.93	61.03	Mn3O4	Chalcantinite	-4.08	-6.74	-2.66	CuSO4:5H2O
Hematite	-1.49	0.07	-1.42	Fe2O3	Claudetite	-20.01	-23.22	-3.21	As4O6
Hercynite	-4.00	18.89	22.89	FeAl2O4	Clausthalite	7.48	-19.93	-27.41	PbSe
K-Alum	-10.25	-15.42	-5.17	KAl(SO4)2:12H2O	Co(OH)2	-13.58	-0.48	13.09	Co(OH)2
K-Jarosite	-7.56	-22.36	-14.80	KFe3(SO4)2(OH)6	Co(OH)3	-21.50	-23.57	-2.07	Co(OH)3
K2SeO4	-29.66	-30.39	-0.73	K2SeO4	Co3(AsO4)2	-27.30	-14.26	13.03	Co3(AsO4)2
Langite	-11.16	6.33	17.49	Cu4(OH)6SO4:H2O	Co3O4	-37.41	-47.63	-10.22	Co3O4
Larnakite	-3.74	-4.18	-0.43	PbO:PbSO4	CoFe2O4	0.72	-2.40	-3.12	CoFe2O4
Lepidocrocite	-1.33	0.04	1.37	FeOOH	CoO	-14.34	-0.48	13.86	CoO
Lime	-26.25	6.45	32.70	CaO	CoSe	-4.54	-20.74	-16.20	CoSe
Litharge	-9.18	3.51	12.69	PbO	CoSeO3	-11.06	-9.74	1.32	CoSeO3
Maghemite	-6.31	0.07	6.39	Fe2O3	CoSeO4:6H2O	-26.41	-27.94	-1.53	CoSeO4:6H2O
Magnesianferrite	-10.51	6.35	16.86	Fe2MgO4	CoSO4	-12.22	-9.21	3.01	CoSO4
Magnetite	1.45	4.85	3.40	Fe3O4	CoSO4:6H2O	-6.74	-9.21	-2.48	CoSO4:6H2O
Manganite	-11.93	13.41	25.34	MnOOH	Cr(OH)2	-25.69	-14.78	10.91	Cr(OH)2
Massicot	-9.38	3.51	12.89	PbO	Cr(OH)3	-9.81	-8.40	1.41	Cr(OH)3
Melanterite	-4.21	-6.42	-2.21	FeSO4:7H2O	Cr(OH)3(am)	-7.65	-8.40	-0.75	Cr(OH)3
Mg(OH)2(active)	-12.51	6.28	18.79	Mg(OH)2	Cr2O3	-14.58	-16.81	-2.23	Cr2O3
Mg2Sb3	-190.44	-115.75	74.68	Mg2Sb3	Crmetal	-64.33	-33.44	30.92	Cr
MgSeO3:6H2O	-7.30	-4.24	3.06	MgSeO3:6H2O	Cro3	-44.92	-49.11	-3.20	CrO3
MgSO4:6H2O	-22.77	-23.97	-1.20	MgSO4:6H2O	Cu(OH)2	-6.83	1.99	8.82	Cu(OH)2
Minium	-46.41	27.11	73.52	Pb3O4	Cu(SbO3)2	-20.16	25.05	45.21	Cu(SbO3)2
Mirabilite	-8.64	-9.76	-1.11	Na2SO4:10H2O	Cu2Sb:3H2O	-30.13	-65.61	-35.48	Cu2Sb:3H2O
Mn2(SO4)3	-51.77	-57.48	-5.71	Mn2(SO4)3	Cu2Se(alpha)	16.80	-29.55	-46.35	Cu2Se
Mn2Sb	-115.72	-54.64	61.08	Mn2Sb	Cu2SO4	-16.12	-18.03	-1.90	Cu2SO4
Mn3(AsO4)2:8H2O	-14.02	-1.52	12.50	Mn3(AsO4)2:8H2O	Cu3(AsO4)2:2H2O	-12.95	-6.85	6.10	Cu3(AsO4)2:2H2O
MnSb	-65.62	-68.53	-2.91	MnSb	Cu3Sb	-33.51	-76.89	-43.38	Cu3Sb
MnSe	-13.78	-10.28	3.50	MnSe	Cu3Se2	16.55	-47.82	-64.36	Cu3Se2
MnSeO3	-6.53	-5.40	1.13	MnSeO3	CuCrO4	-40.68	-46.12	-5.44	CuCrO4
MnSeO3:2H2O	-6.38	-5.40	0.98	MnSeO3:2H2O	Cumetal	-5.02	-13.96	-8.94	Cu
MnSeO4:5H2O	-23.08	-25.13	-2.05	MnSeO4:5H2O	CuOCuSO4	-15.41	-4.75	10.66	CuOCuSO4
MnSO4	-8.66	-6.08	2.58	MnSO4	Cupricferrite	-6.46	0.07	6.53	CuFe2O4
Monteponite	-11.31	3.79	15.10	CdO	Cuprite	-8.21	-9.30	-1.09	Cu2O
Morenosite	-5.62	-7.76	-2.14	NiSO4:7H2O	Cuprousferrite	3.27	-5.61	-8.88	CuFeO2
Na-Jarosite	-10.37	-21.57	-11.20	NaFe3(SO4)2(OH)6	CuSe	15.15	-18.26	-33.41	CuSe
Na2SeO3:5H2O	-19.38	-9.08	10.30	Na2SeO3:5H2O	CuSe2	13.83	-19.90	-33.73	CuSe2
Na2SeO4	-30.09	-28.81	1.28	Na2SeO4	CuSeO3:2H2O	-7.87	-7.27	0.61	CuSeO3:2H2O
Na3Sb	-148.88	-54.42	94.45	Na3Sb	CuSeO4:5H2O	-23.03	-25.47	-2.44	CuSeO4:5H2O
NaSb	-62.45	-39.29	23.17	NaSb	CuSO4	-9.86	-6.74	3.13	CuSO4
Ni(OH)2	-9.36	3.44	12.79	Ni(OH)2	Diaspore	-3.84	3.30	7.14	AlOOH
Ni3(AsO4)2:8H2O	-22.26	-6.56	15.70	Ni3(AsO4)2:8H2O	Epsomite	-3.37	-5.53	-2.16	MgSO4:7H2O
Ni4(OH)6SO4	-29.44	2.56	32.00	Ni4(OH)6SO4	Fe(OH)2	-10.69	2.87	13.56	Fe(OH)2
NiSe	5.74	-11.96	-17.70	NiSe	Fe2(OH)4SeO3	-12.72	-11.17	1.55	Fe2(OH)4SeO3
NiSeO3:2H2O	-9.90	-7.08	2.81	NiSeO3:2H2O	Fe2(SeO3)3:2H2O	-9.05	-29.68	-20.63	Fe2(SeO3)3:2H2O
NiSeO4:6H2O	-25.29	-26.81	-1.52	NiSeO4:6H2O	Fe2(SO4)3	-24.98	-28.10	-3.11	Fe2(SO4)3
Nsutite	-21.16	-3.65	17.50	MnO2	Fe3(OH)8	-19.27	0.96	20.22	Fe3(OH)8
O2(g)	-49.93	33.16	83.09	O2	FeAsO4:2H2O	-7.76	-7.36	0.40	FeAsO4:2H2O
Pb(OH)2	-4.64	3.51	8.15	Pb(OH)2	FeCr2O4	-21.49	-13.93	7.56	FeCr2O4
Pb2O(OH)2	-19.17	7.02	26.19	Pb2O(OH)2	Ferrihydrite	-4.34	-0.96	3.38	Fe(OH)3
Pb2O3	-37.44	23.60	61.04	Pb2O3	Ferroselite	-0.30	-19.01	-18.72	FeSe2
Pb3(AsO4)2	-12.14	-6.34	5.80	Pb3(AsO4)2	FeSe	-6.37	-17.38	-11.01	FeSe
Pb3O2SO4	-11.35	-0.66	10.69	Pb3O2SO4	Gibbsite	-5.23	3.30	8.54	Al(OH)3
Pb4(OH)6SO4	-18.25	2.85	21.10	Pb4(OH)6SO4	Goethite	-1.60	-0.96	0.65	FeOOH
Pb4O3SO4	-19.03	2.85	21.88	Pb4O3SO4	Goslarite	-2.90	-4.95	-2.05	ZnSO4:7H2O
Pbmetal	-17.31	-13.07	4.25	Pb	Gypsum	-0.23	-4.84	-4.61	CaSO4:2H2O
PbO:0.3H2O	-9.47	3.51	12.98	PbO:0.3H2O	H-Jarosite	-8.82	-20.33	-11.51	(H3O)Fe3(SO4)2(OH)6
PbSeO4	-19.90	-26.74	-6.84	PbSeO4	H2Se(g)	-15.33	-20.25	-4.92	H2Se
Periclase	-15.30	6.28	21.58	MgO	Hausmannite	-38.57	23.54	62.11	Mn3O4
Plattnerite	-29.51	20.09	49.60	PbO2	Hematite	-0.83	-1.92	-1.09	Fe2O3
Portlandite	-16.36	6.45	22.80	Ca(OH)2	Hercynite	-14.22	9.48	23.70	FeAl2O4
Pyrochroite	-10.08	5.12	15.19	Mn(OH)2	Langite	-18.69	-0.77	17.91	Cu4(OH)6SO4:H2O
Pyrolusite	-19.68	21.70	41.38	MnO2	Larnakite	-7.70	-8.08	-0.38	PbO:PbSO4
Retgersite	-5.72	-7.76	-2.04	NiSO4:6H2O	Lepidocrocite	-2.33	-0.96	1.37	FeOOH
Sb(OH)3	0.26	-6.85	-7.11	Sb(OH)3	Lime	-29.31	3.89	33.20	CaO
Sb2O4	-0.52	2.88	3.40	Sb2O4	Litharge	-12.54	0.32	12.86	PbO
Sb2O5	-19.49	-29.16	-9.67	Sb2O5	Maghemite	-8.30	-1.92	6.39	Fe2O3
Sb2Se3	7.86	-59.89	-67.76	Sb2Se3	Magnesianferrite	-16.29	1.28	17.57	Fe2MgO4
Sb4O6(cubic)	-9.13	-27.39	-18.26	Sb4O6	Magnetite	-2.98	0.96	3.94	Fe3O4
Sb4O6(orth)	-9.49	-27.39	-17.90	Sb4O6	Manganite	-14.39	10.95	25.34	MnOOH
Sbmetal	-20.03	-31.72	-11.69	Sb	Massicot	-12.74	0.32	13.07	PbO
SbO2	4.96	-22.87	-27.82	SbO2	Melanterite	-3.59	-5.85	-2.26	FeSO4:7H2O
Semetal(am)	8.29	1.18	-7.11	Se	Mg(OH)2(active)	-15.59	3.20	18.79	Mg(OH)2
Senarmontite	-1.33	-13.70	-12.37	Sb2O3	Mg2Sb3	-210.57	-135.89	74.68	Mg2Sb3
SeO2	-10.64	-10.52	0.12	SeO2	MgCr2O4	-30.27	-13.61	16.66	MgCr2O4
SeO3	-51.29	-30.25	21.04	SeO3	MgCrO4	-50.52	-44.91	5.61	MgCrO4
					MgSeO3:6H2O	-9.10	-6.05	3.04	MgSeO3:6H2O

Spinel	-16.46	20.39	36.85	MgAl2O4	MgSeO4:6H2O	-23.06	-24.26	-1.20	MgSeO4:6H2O
SrSeO3	-9.98	-7.68	2.30	SrSeO3	Minium	-55.01	19.59	74.60	Pb3O4
SrSeO4	-23.00	-27.40	-4.40	SrSeO4	Mn2(SO4)3	-50.24	-55.53	-5.29	Mn2(SO4)3
Tenorite	-3.26	4.38	7.64	CuO	Mn2Sb	-130.05	-68.97	61.08	Mn2Sb
Thenardite	-10.08	-9.76	0.32	Na2SO4	Mn3(AsO4)2:8H2O	-20.39	-7.89	12.50	Mn3(AsO4)2:8H2O
Valentinite	-5.22	-13.70	-8.48	Sb2O3	Mnsb	-74.66	-77.62	-2.96	Mnsb
Zincite	-5.39	5.94	11.33	ZnO	MnSe	-22.36	-18.61	3.75	MnSe
Zincosite	-9.19	-5.26	3.93	ZnSO4	MnSeO3	-8.74	-7.61	1.13	MnSeO3
Zn(OH)2	-6.26	5.94	12.20	Zn(OH)2	MnSeO3:2H2O	-8.57	-7.61	0.96	MnSeO3:2H2O
Zn(OH)2(am)	-6.53	5.94	12.47	Zn(OH)2	MnSeO4:5H2O	-23.77	-25.82	-2.05	MnSeO4:5H2O
Zn(OH)2(beta)	-5.81	5.94	11.75	Zn(OH)2	MnSO4	-9.83	-7.09	2.75	MnSO4
Zn(OH)2(epsilon)	-5.59	5.94	11.53	Zn(OH)2	Monteponite	-13.98	1.38	15.37	CdO
Zn(OH)2(gamma)	-5.79	5.94	11.73	Zn(OH)2	Morenosite	-6.33	-8.51	-2.18	NiSO4:7H2O
Zn2(OH)2SO4	-6.81	0.69	7.50	Zn2(OH)2SO4	Ni(OH)2	-12.82	0.22	13.04	Ni(OH)2
Zn3(AsO4)2:2.5H2O	-12.70	0.95	13.65	Zn3(AsO4)2:2.5H2O	Ni3(AsO4)2:8H2O	-27.86	-12.16	15.70	Ni3(AsO4)2:8H2O
Zn3O(SO4)2	-23.48	-4.57	18.91	Zn3O(SO4)2	Ni4(OH)6SO4	-39.85	-7.85	32.00	Ni4(OH)6SO4
Zn4(OH)6SO4	-15.83	12.57	28.40	Zn4(OH)6SO4	NiSe	-2.33	-20.03	-17.70	NiSe
Znmetal	-36.43	-10.64	25.79	Zn	NiSeO3:2H2O	-11.93	-9.04	2.89	NiSeO3:2H2O
ZnO(active)	-5.25	5.94	11.19	ZnO	NiSeO4:6H2O	-25.72	-27.24	-1.52	NiSeO4:6H2O
ZnSb	-53.37	-42.36	11.01	ZnSb	Nsutite	-22.87	-5.37	17.50	MnO2
ZnSe	4.94	-9.46	-14.40	ZnSe	O2(g)	-47.32	37.24	84.55	O2
ZnSeO4:6H2O	-22.79	-24.31	-1.52	ZnSeO4:6H2O	Pb(OH)2	-7.98	0.32	8.30	Pb(OH)2
ZnSO4:1H2O	-4.62	-5.26	-0.64	ZnSO4:1H2O	Pb2O(OH)2	-25.54	0.65	26.19	Pb2O(OH)2
					Pb2O3	-41.77	19.27	61.04	Pb2O3
-----					Pb3(AsO4)2	-17.64	-11.84	5.80	Pb3(AsO4)2
End of simulation.					Pb3O2SO4	-18.64	-7.75	10.89	Pb3O2SO4
-----					Pb4(OH)6SO4	-28.53	-7.43	21.10	Pb4(OH)6SO4
					Pb4O3SO4	-29.66	-7.43	22.23	Pb4O3SO4
					PbCrO4	-35.08	-47.79	-12.71	PbCrO4
					Pbmetal	-22.54	-18.30	4.24	Pb
					PbO:0.3H2O	-12.66	0.32	12.98	PbO:0.33H2O
					PbSeO4	-20.25	-27.13	-6.88	PbSeO4
					Periclase	-18.77	3.20	21.97	MgO
					Plattnerite	-31.42	18.94	50.36	PbO2
					Portlandite	-19.25	3.89	23.13	Ca(OH)2
					Pyrochroite	-13.80	1.64	15.44	Mn(OH)2
					Pyrolusite	-21.82	20.26	42.08	MnO2
					Retgersite	-6.46	-8.51	-2.05	NiSO4:6H2O
					Sb(OH)3	0.10	-7.09	-7.19	Sb(OH)3
					Sb2O4	0.87	4.45	3.58	Sb2O4
					Sb2O5	-15.89	-25.55	-9.67	Sb2O5
					Sb2Se3	-6.29	-74.93	-68.64	Sb2Se3
					Sb4O6(cubic)	-9.93	-28.35	-18.42	Sb4O6
					Sb4O6(orth)	-10.35	-28.35	-18.00	Sb4O6
					Sbmetal	-23.11	-35.02	-11.90	Sb
					SbO2	5.74	-22.09	-27.82	SbO2
					Semetal(am)	5.50	-1.63	-7.14	Se
					Semetal(hex)	6.12	-1.63	-7.75	Se
					Senarmonite	-1.73	-14.17	-12.44	Sb2O3
					SeO2	-9.37	-9.25	0.12	SeO2
					SeO3	-48.88	-27.46	21.42	SeO3
					Spinel	-28.04	9.80	37.84	MgAl2O4
					SrCrO4	-42.99	-47.62	-4.62	SrCrO4
					SrSeO3	-11.06	-8.76	2.30	SrSeO3
					SrSeO4	-22.56	-26.96	-4.40	SrSeO4
					Tenorite	-5.82	1.99	7.81	CuO
					Valentinite	-5.64	-14.17	-8.53	Sb2O3
					Zincite	-7.79	3.78	11.56	ZnO
					Zincosite	-9.09	-4.95	4.14	ZnSO4
					Zn(OH)2	-8.42	3.78	12.20	Zn(OH)2
					Zn(OH)2(am)	-8.90	3.78	12.68	Zn(OH)2
					Zn(OH)2(beta)	-8.19	3.78	11.97	Zn(OH)2
					Zn(OH)2(epsilon)	-7.97	3.78	11.74	Zn(OH)2
					Zn(OH)2(gamma)	-7.96	3.78	11.73	Zn(OH)2
					Zn2(OH)2SO4	-8.67	-1.17	7.50	Zn2(OH)2SO4
					Zn3(AsO4)2:2.5H2O	-15.13	-1.48	13.65	Zn3(AsO4)2:2.5H2O
					Zn3O(SO4)2	-25.69	-6.12	19.58	Zn3O(SO4)2
					Zn4(OH)6SO4	-22.02	6.38	28.40	Zn4(OH)6SO4
					Znmetal	-41.02	-14.84	26.18	Zn
					ZnO(active)	-7.64	3.78	11.42	ZnO
					ZnSb	-61.01	-49.86	11.15	ZnSb
					ZnSe	-2.01	-16.47	-14.47	ZnSe
					ZnSeO4:6H2O	-22.16	-23.68	-1.52	ZnSeO4:6H2O
					ZnSO4:1H2O	-4.42	-4.95	-0.53	ZnSO4:1H2O
					-----				
					End of simulation.				
					-----				

## ANEXO IV. ACERVO FOTOGRÁFICO

### PUNTOS DE MUESTREO



Figura IV.1. Punto de muestreo de agua de Presa de Jales 1 (Sep07)



Figura IV.2. Vista de Presa de Jales 1 fuera de operación (Feb08)



Figura IV.3. Vista de Zona de inundación de Presa de Jales 1 (Feb08) de Jales 2



Figura IV.4. Acercamiento de zona de inundación de PJ1, se observa Tonalidad rojiza del agua y ramas secas (materia orgánica) (Feb08)



Figura IV.5. Punto de muestreo de agua Canal de salida de la Presa De Jales 2, PJ2 (Feb08)



Figura IV.6. Vista de la PJ2 desde orilla de acceso (punto de muestreo) (Feb08)



Figura IV.7. Punto de muestreo en Tanques de reproceso, TR (Feb08)



Figura IV.8. Tuberías de descarga a Tanques de reproceso (Feb08)



Figura IV.9. Muestreo de efluente de flotación y jales en Cárcamo de Bombeo (CB) a la presa de jales (Sep07)

## CELDAS DE HUMEDAD



Figura IV. 10. Lixiviado de una celda: Adición de agua Desionizada



Figura IV.11. Lixiviado de una celda: Celda inundada en reposo



Figura IV. 12. Lixiviado de una celda: Manguera de Salida del lixiviado



Figura IV.13. Lixiviado de una celda: Manguera y frasco de recuperación del lixiviado



Figura IV.14. Aspecto del jal después de lixiviarse

# DIFRACCIÓN DE RAYOS X

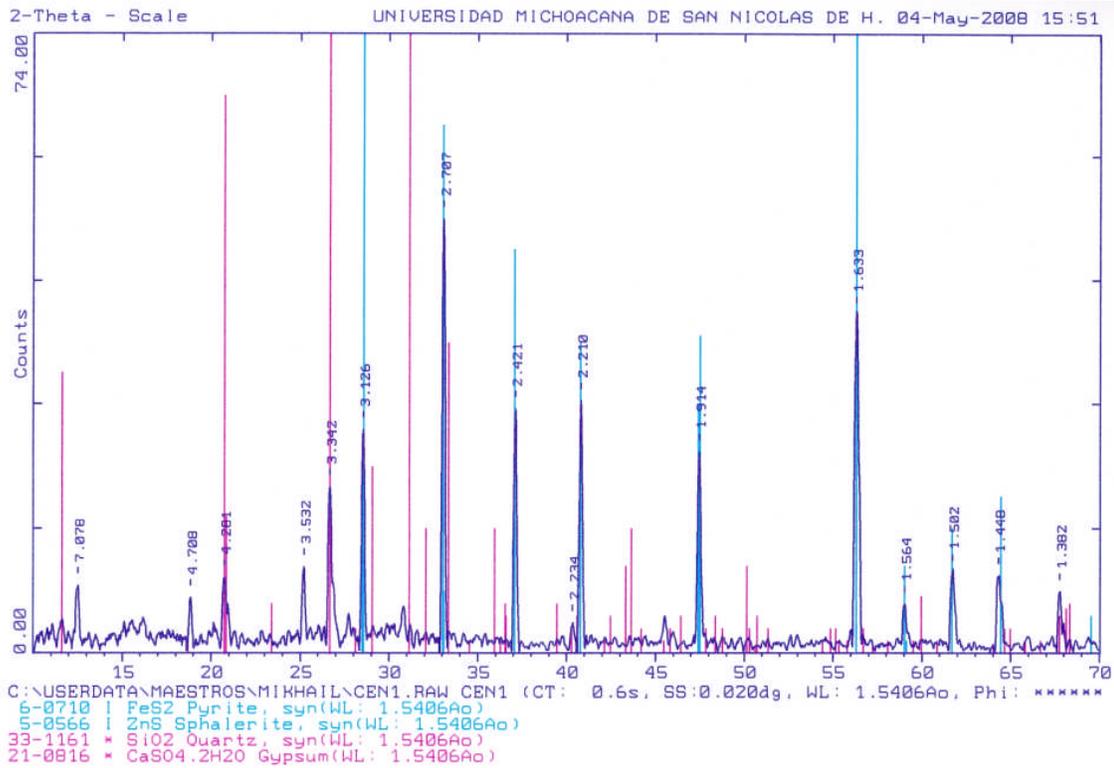


Figura IV.15. Difractograma de muestra de jal C-1 (0-10 cm) tomada de la PJ1 en la que se identificó yeso

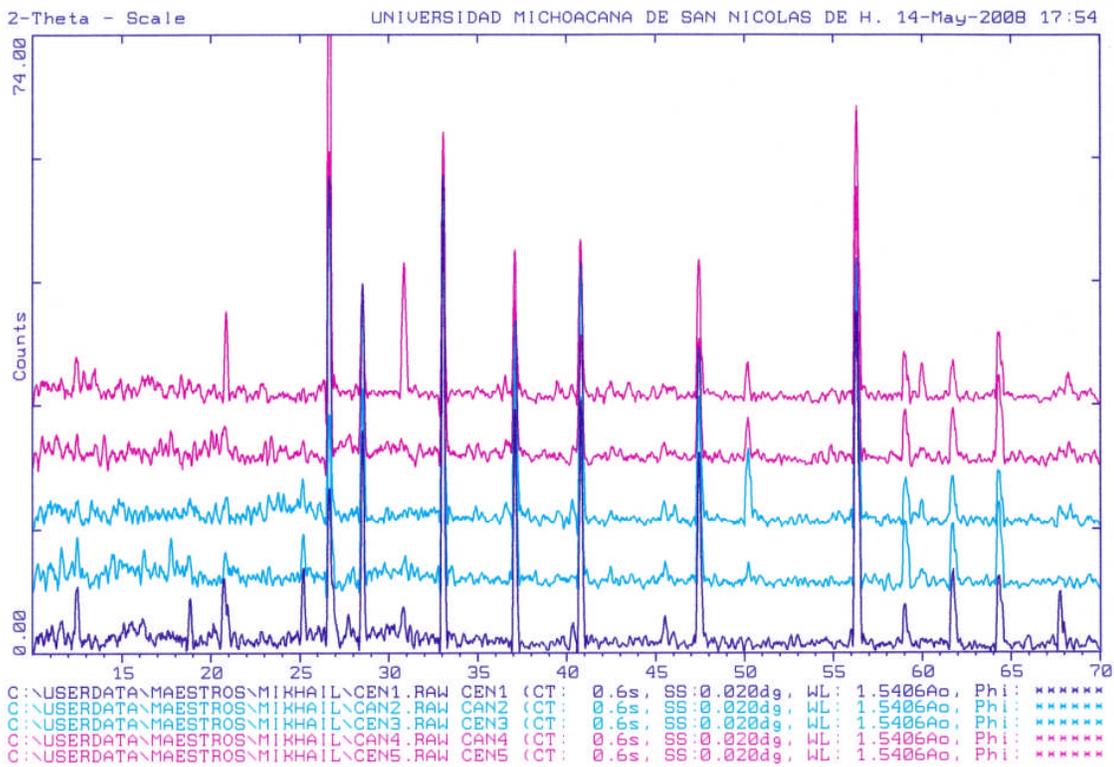


Figura IV.16. Difractogramas de las muestras C-1 a C-5 (0-10 cm) tomada de la PJ1 en la que se identificó yeso

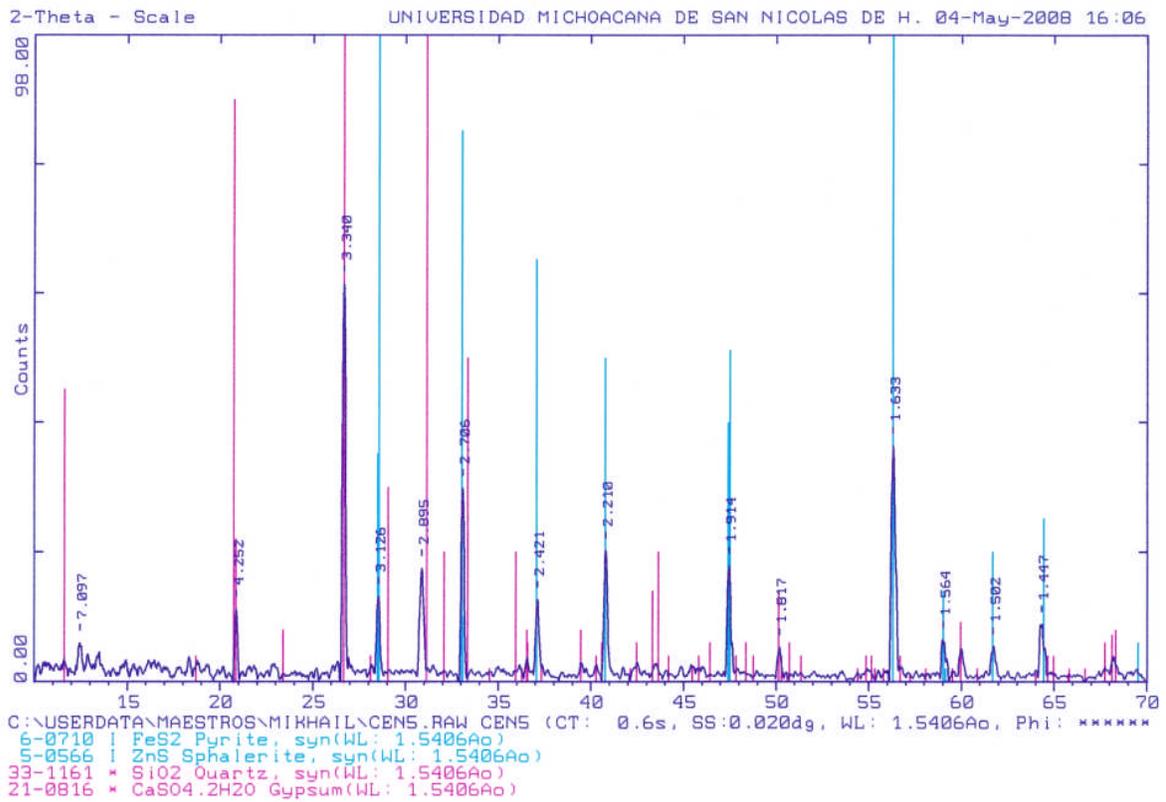


Figura IV.17. Difractograma de muestra de jal C-5 (0-10 cm) tomadas de la zona central de la PJ1 en la que se identificó yeso

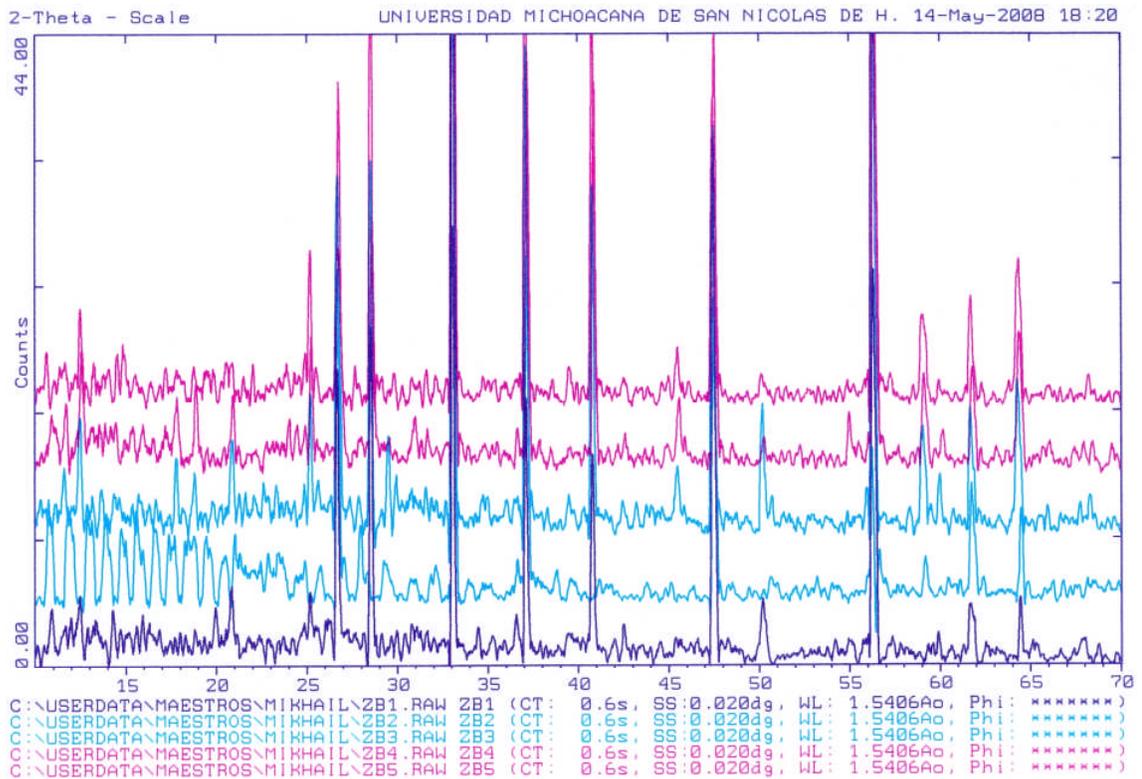


Figura IV.18. Difractogramas de las muestras ZB-1 a ZB-5 (0-10 cm) tomadas de la PJ1

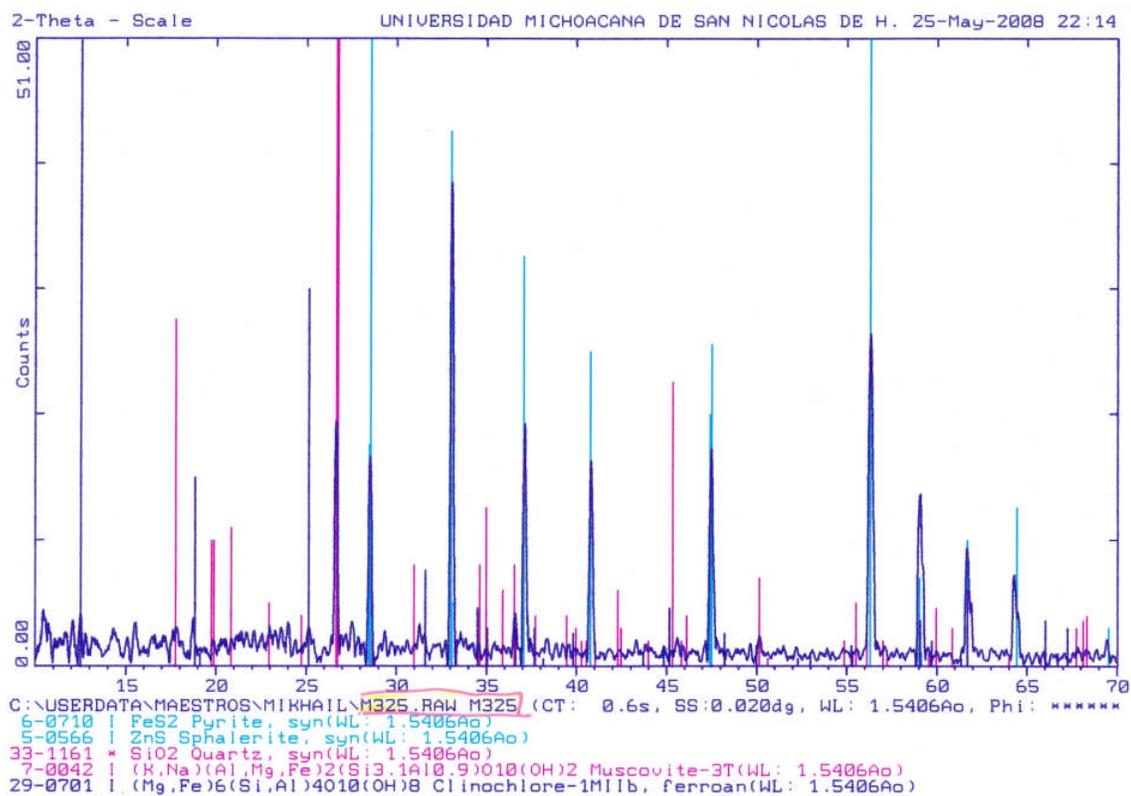


Figura IV.19. Difractograma de la fracción de malla 325 de la muestra compuesta

## PREPARACIÓN Y ANÁLISIS DE MUESTRAS



Figura IV.20. Trituración de jal en un mortero de ágata



Figura IV.21. Equipo de flotación



Figura IV.22. Flotación de pirita



Figura IV.23. Agitación de muestras de jal para determinación de pH y CE



Figura IV.24. Medición de CE en extracto



Figura IV.25. Espectrómetro ICP-OES

**ANEXO V. PUBLICACIONES**

CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA Y FISICOQUÍMICA DE JALES  
PROVENIENTES DE LA EXPLOTACIÓN DE UN YACIMIENTO DE SULFUROS  
MASIVOS DEL ESTADO DE MÉXICO

Título condensado:

Caracterización de jales provenientes de un yacimiento de sulfuros masivos

María-del-Refugio González-Sandoval<sup>1\*</sup>, Mikhail Ostrooumov<sup>2</sup>, José-Antonio Barrera-Godínez<sup>1</sup>, Ofelia Morton-Bermea<sup>3</sup>, María-del-Carmen Durán-Domínguez-de-Bazúa<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, Ciudad Universitaria, 04510 México, D. F., México.*

<sup>2</sup> *Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Instituto de Investigaciones Metalúrgicas, Departamento de Mineralogía, Ciudad Universitaria, Edificio U, 58000 Morelia, Michoacán, México.*

<sup>3</sup> *Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Geofísica, Ciudad Universitaria, 04510 México, D. F., México.*

\* *cuquisgast@hotmail.com*

**RESUMEN**

En esta investigación se utilizaron diferentes técnicas de análisis químicos y mineralógicos para caracterizar los residuos mineros, conocidos como jales, de una mina que explota un yacimiento de sulfuros masivos. Las técnicas utilizadas fueron difracción de rayos X, fluorescencia de rayos X, microscopía electrónica de barrido con microanálisis EDS, así como análisis elemental por ICP-OES, color, cuantificación de sulfatos, pH y conductividad eléctrica. De este yacimiento se obtienen concentrados de sulfuros de zinc, plomo y cobre pero tienen también un alto contenido de pirita. Por esta

razón, el objetivo del estudio fue determinar la composición general de los jales (71 % de pirita y 5% de esfalerita, aproximadamente), identificando las fases minerales con capacidad para neutralizar los drenajes ácidos de mina que pueden generar estos jales. Para facilitar su detección, los jales se sometieron a flotación para separar la ganga no sulfurada de los sulfuros. Los principales minerales no sulfurados identificados fueron: Cuarzo (~16%), calcita (~3%) y trazas de dolomita y, como aluminosilicatos, clinocloro (~5%) y moscovita. Los contenidos de estos minerales neutralizantes fueron muy bajos, por lo que los jales estudiados tienen un alto potencial de generación de drenajes ácidos.

Palabras clave: sulfuros masivos, pirita, drenaje ácido de mina, minerales neutralizantes

**ABSTRACT**

In this research, different chemical and mineralogical analysis techniques were used to characterize the mining wastes, known as tailings, from a mine exploiting a massive sulfide ore. The techniques used were X-ray diffraction, X-ray fluorescence, SEM-EDS, as well as elemental analysis by ICP-OES, color, pH and electrical conductivity. From this ore, zinc, lead and copper sulfide concentrates are obtained but it also has a high content of pyrite. For this reason, the aim of the study was to determine the general composition of the tailings (71 % pyrite and 5% sphalerite, approximately), identifying the mineral with capacity to neutralize the acid mine drainage this tailings can generate. In order to facilitate detection, the tailings were submitted to flotation to separate the no-sulfide gangue from the sulfides. The main non-sulfide minerals identified were:

Quartz (~16%), calcite (~3%) and traces of dolomite, and as aluminosilicate s, clinocllore (~5%) and moscovite. The contents of these neutralizing minerals is very low, therefore, the tailings under study have a high potencial to generate acid mine drainage.

Key Words: massive sulfides, pyrite, acid mine drainage, neutralizing minerals

## INTRODUCCIÓN

La oxidación de la pirita y algunos otros sulfuros en contacto con agua y oxígeno produce ácido sulfúrico. Estos minerales se encuentran en residuos mineros tales como los jales (del náhuatl “xalli”, arenas finas). El ácido generado ocasiona la disolución de otros minerales que pueden tener elementos potencialmente tóxicos. Si estos lixiviados potencialmente contaminantes llegan a las corrientes de agua cercanas al sitio se produce el fenómeno conocido como drenaje ácido de mina (DAM) o drenaje ácido de roca (DAR) (Sapsford *et al.*, 2008). Una etapa primordial en la predicción y caracterización de los lixiviados que pueden provocar la generación de DAM es la caracterización mineralógica previa de los residuos.

La composición mineralógica es un factor crítico ya que indica las fuentes de potencial de neutralización, PN y potencial de acidificación, PA. Dependiendo de que se cumplan otras condiciones que puedan causar y/o influenciar al drenaje ácido de mina, DAM, una técnica de prueba estática, basada en la premisa de que la disolución a nivel global

sea completa e incorpore la composición mineralógica, debería proporcionar un estimado razonable del potencial de generación de ácido de muestras de rocas y jales (Paktunc, 1999).

El análisis mineralógico de muestras de jales puede resultar complejo ya que es difícil definir la composición mediante un solo análisis, por lo que la combinación de técnicas proporciona una caracterización más integral de la muestra, lo cual es de vital importancia en la predicción de la capacidad de generación de drenajes ácidos de los residuos.

En este caso de estudio particular, el objetivo de la caracterización fue conocer la composición general de los jales, identificando principalmente los minerales con potencial neutralizante que pudieran reaccionar con el ácido sulfúrico producido por la oxidación de la pirita y otros sulfuros.

## DESCRIPCIÓN DEL ÁREA DE ESTUDIO

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 (Lizárraga-Mendiola, 2008).

El yacimiento de donde provienen los jales forma parte de un grupo de yacimientos de sulfuros masivos pertenecientes al subterreno Teloloapan. Este subterreno, a su vez, es

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. La explotación de este yacimiento es de tipo subterránea y los sulfuros metálicos más significativos son, en orden ascendente por su abundancia, la calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ), la galena ( $\text{PbS}$ ), la esfalerita ( $\text{ZnS}$ ) y la pirita ( $\text{FeS}_2$ ).

La mina donde se generan los jales en estudio se localiza en el Estado de México dentro del municipio de Zacazonapan. El clima de la zona es entre cálido-subhúmedo con lluvias en verano y semicálido-subhúmedo con lluvias en invierno, con precipitaciones entre 1000 y 1500 mm; el periodo de lluvias va de mayo a septiembre, siendo los meses de mayor precipitación de julio a septiembre. La temperatura en verano supera los  $30^\circ\text{C}$  y en invierno oscila entre  $10$  y  $16^\circ\text{C}$ , siendo la temperatura media anual de  $24^\circ\text{C}$ .

El proceso por el que se concentran los minerales de valor económico es el de flotación, obteniéndose concentrados de sulfuros de zinc, plomo, cobre y también se recuperan plata y oro. El método, descrito por Pacheco-Gutiérrez (2006), consta de cinco etapas: Trituración, molienda, clasificación, espesamiento y filtración. Mediante las tres primeras etapas se separan los finos de malla 270, los cuales son enviados por gravedad al circuito de flotación. Con este tamaño se asegura una adecuada recuperación de valores en el área de flotación. El circuito de flotación consta de varias etapas en las que se separan los sulfuros de zinc, plomo y cobre quedando como residuos las colas ricas en pirita. Durante esta etapa y en el espesamiento y filtrado de los concentrados, se

utilizan aditivos orgánicos, entre ellos los denominados comercialmente como colectores, agentes espumantes y floculantes en proporciones de gramos por tonelada de mineral, además de otros reactivos inorgánicos como cianuros, sulfito de sodio, sulfato de zinc, sulfato de cobre, dióxido de azufre, hidróxido de calcio y el aire mismo que se burbujea en las celdas de flotación. Todos estos reactivos modifican la superficie de los minerales para que pueda llevarse a cabo su separación. Finalmente, las colas remanentes o jales son bombeadas a la presa de jales en operación. Actualmente, la mina cuenta con dos presas de jales, una presa llena, la presa de jales No. 1 y la presa de jales No. 2, en la que se descargan los jales desde 2008. La producción de material de mena desde 1994 ha sido de 1200 t/día, aproximadamente, por lo que la presa de jales No. 1 tiene alrededor de 5.5 millones de toneladas de jales.

## **METODOLOGÍA**

### **Muestreo y preparación de muestras**

Se realizaron dos visitas técnicas a la mina, en marzo y septiembre de 2007, para tomar muestras compuestas de las colas en el cárcamo de bombeo de donde se bombean las colas de flotación a la primera presa de jales, de modo que no hubiesen sufrido más intemperismo que el producido por el proceso mismo de concentración de minerales. Las muestras se secaron a temperatura ambiente para minimizar su alteración en las instalaciones de los Laboratorios de Ingeniería Química Ambiental y de Química Ambiental, LIQAyQA, de la Facultad de Química de la UNAM (Laboratorios 301, 302

y 303), y se tamizaron a malla 100 para eliminar impurezas y desintegrar los conglomerados formados. Las muestras ya tamizadas se traspalearon, siguiendo las recomendaciones de la norma mexicana NMX-AA-015-1985 (DOF, 1985) y de Richardson (1993) y se dividieron con un separador rápido tipo Jones. Se pesaron un poco más de 10 kg de cada muestra, se incorporaron nuevamente por traspaleo y se dividieron en el separador rápido tipo Jones hasta obtener una muestra compuesta de un kilogramo para la realización de los análisis. Se obtuvo la granulometría de la muestra compuesta (Raigoza-Maceda, 2004).

#### **Técnicas analíticas**

En las instalaciones de los LIQAYQA, se determinaron las siguientes propiedades del jal: Color, de acuerdo con la tabla de colores para suelos de Munsell (Macbeth Division of Kollmorgen Co., 1975); valores de pH y conductividad eléctrica, CE, siguiendo la metodología establecida en la literatura (Richards, 1974) y adaptada por García-Meza (2003) para la obtención del extracto. Las mediciones fueron hechas con el equipo de campo Checkmate II (Corning, 1999). La concentración de sulfatos en el jal se determinó en los LIQAYQA de acuerdo con las indicaciones de la NOM-141-SEMARNAT-2003 (DOF, 2004).

Las concentraciones totales de metales se determinaron en el Centro de investigación y Desarrollo Tecnológico (CIDT) de la empresa minera cooperante mediante espectrometría óptica de emisión inductivamente acoplada a plasma (*ICP-OES*, mod. Óptima 4300 DV de Perkin Elmer). Las muestras fueron previamente digeridas por

triplicado de acuerdo al método EPA 3051 de digestión total en microondas para suelos, sedimentos y lodos (EPA, 1991).

A fin de facilitar la identificación de las fases minerales, especialmente las no sulfurosas, se sometió a flotación una submuestra de 500 g para separar en mayor medida los sulfuros presentes de la ganga no sulfurosa. Los sulfuros se concentraron en una celda de flotación de laboratorio marca Denver (Denver Equipment Co., 1961), utilizando xantato isopropílico como colector. En las colas se concentraron los minerales no sulfurosos. La preparación de la muestra y la flotación se llevaron a cabo en el Laboratorio del Departamento de Ingeniería Química Metalúrgica de la Facultad de Química de la UNAM. Los jales se analizaron por difracción de rayos X (DRX) en tres laboratorios para intercalibración: En la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI) de la Facultad de Química de la UNAM (difratómetro Siemens D-5000 con tubo de cobre,  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ); en el Departamento de Geología y Mineralogía del Instituto de Investigaciones Metalúrgicas (IIM) de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, UMICH (difratómetro Siemens D-5000) y en el CIDT (difratómetro Bruker D8 Advance). En el CIDT se realizó también un análisis semicuantitativo de fluorescencia de rayos X, para la determinación de elementos mayoritarios a partir del cual se estimó la composición mineralógica de los jales. Las muestras fueron analizadas por espectrometría de infrarrojo en el IIM de la UMICH en un espectrómetro de infrarrojo por Transformada de Fourier Bruker Tensor 27. Las pastillas se prepararon con 0.3 g de yoduro de potasio y 0.003 g de muestra. Finalmente, se realizaron observaciones directas de las muestras en el microscopio electrónico de barrido (MEB) JEOL Mod. JSM-5900LV de la USAI.

## RESULTADOS

Los resultados de la granulometría de la muestra compuesta se presentan en la Tabla 1. Puede apreciarse en la tabla que prácticamente todas las partículas pasan la malla 100 y el 60% de los granos tienen un tamaño menor a 0.074 mm. Se observó que el aspecto de las distintas fracciones es diferente, sobre todo en las fracciones más gruesas, por lo que se analizó cada una por difracción de rayos X, ya que el tamaño de partícula de los sulfuros de hierro es un factor importante en la generación de los drenajes ácidos de mina. A menor tamaño de grano, la oxidación será más rápida (Almeida y Giannetti, 2002).

En relación con los colores de las muestras (Tabla 2), se encontró que los colores de las muestras, tanto húmedas como secas, eran muy similares observándose ligeramente más oscuras las muestra húmedas. El color determinado en las muestras de marzo y septiembre y en la muestra compuesta resultante, fue negro verdoso estando secas y, de negro verdoso a gris oscuro verdoso cuando estaban húmedas.

Los valores de pH, conductividad eléctrica, sólidos disueltos totales y salinidad, se resumen en la Tabla 3. Los valores de pH, de las muestras tomadas en temporada de estiaje y la correspondiente a la temporada de lluvias, fueron de 5.78 y 5.46, respectivamente. La mayor lectura de pH correspondió a la muestra MJ-0907 obtenida en la temporada de lluvias y la lectura menor, 5.29, correspondió a la muestra compuesta, aunque se hubiera esperado un valor intermedio entre las muestras MJCB-01-03071 y MJCB-01-0907. Esto posiblemente fue debido a que, como se verá en los

resultados de difracción de rayos X e infrarrojo, se detectó la presencia de carbonatos. La conductividad eléctrica (CE) de las muestras oscila entre 683 y 562  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . El valor más alto se registró en la muestra obtenida antes de la temporada de lluvias y la menor lectura correspondió a la muestra obtenida durante el tiempo de lluvias. La conductividad de la muestra compuesta tuvo un valor intermedio entre éstas. Los sólidos disueltos totales calculados a partir de la conductividad eléctrica, presentan el mismo comportamiento que ésta, con valores entre 393 y 332 mg/L. La concentración de sulfatos en las muestras fue mayor en la muestra de marzo (0.433%) que en la de septiembre (0.274%), lo cual podría deberse a la dilución que provoca la lluvia en el agua del efluente de flotación decantada en la presa de jales y recirculada al circuito de flotación. La muestra compuesta presenta un valor intermedio (0.324%).

Las concentraciones elementales de estas muestras se reportan en la Tabla 4, junto con el promedio de las muestras de marzo y septiembre. La concentración de Fe en las muestras fue de alrededor del 37% por lo que se podría estimar a partir de este dato, que la concentración de pirita puede ser de hasta el 75%, si se considera que todo el hierro se encuentra presente como pirita. La concentración de zinc es de alrededor del 3%; después de la pirita, la esfalerita es el sulfuro más importante detectado en los análisis de difracción de rayos X (DRX).

**Se presentan también concentraciones de otros elementos, como calcio, magnesio, arsénico, cadmio, cobre y plomo, la mayoría de los cuales fueron observados en los minerales detectados en los análisis de DRX y microscopía. Asimismo se encontraron plata (49-50 g/ton) y oro (2-3 g/ton), lo que hace de las presas de jales yacimientos**

tecnológicos atractivos para su explotación futura, una vez que se cuente con una tecnología rentable.

### ***Difracción y fluorescencia de rayos X***

En la Tabla 5 se muestran los resultados del análisis elemental semicuantitativo de los jales por fluorescencia de rayos X aplicados a la muestra compuesta MC-03/09-07 y a las fracciones obtenidas de la granulometría y en la Tabla 6 se reportan los contenidos calculados para cada especie mineral, con base en los resultados de estos análisis elementales y de difracción de rayos X. Estos análisis coinciden básicamente con los obtenidos en los laboratorios de la USAI y el IIM de la UMICH, en cuanto a las especies minerales detectadas. Asimismo, estos resultados son consistentes con los reportados en investigaciones precedentes sobre la composición de estos jales (González-Sandoval *et al.*, 2008, Lizárraga Mendiola *et al.*, 2009).

En cuanto a las muestras de sulfuros concentrados y colas de “ganga no sulfurosa” obtenidas por flotación, éstas fueron analizadas por DRX, tanto en la USAI como en el IIM de la UMICH con los siguientes resultados:

- En el concentrado de pirita se identificó únicamente pirita,
- En la cola de “ganga no sulfurosa” se identificaron los siguientes minerales:
  - o Cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ), como principal componente
  - o Clinoclora ( $(\text{Mg,Fe})_6(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ )
  - o Pirita ( $\text{FeS}_2$ )

- o Moscovita ( $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})(\text{OH})_2$ )
- o Moscovita con impurezas de bario y vanadio  
( $(\text{K,Ba,Na})_{0.75}(\text{Al, Mg, Cr, V})_2(\text{Si,Al,V})_4\text{O}_{10}(\text{OH},\text{O})_2$ )
- o Esfalerita con impurezas de cobalto ( $\text{Zn}_{0.7544}\text{Co}_{0.2456}\text{S}$ )
- o Dolomita férrica ( $\text{Ca}(\text{Mg,Fe})(\text{CO}_3)_2$ )

### ***Espectroscopía de infrarrojo***

En cuanto a los resultados de espectroscopía de infrarrojo, los espectros de las muestras MJ-0307, MJ-0907 y la muestra compuesta MC-03/09-07 (Figura 1) presentan una forma análoga, con bandas pronunciadas típicas de los grupos OH asociados con el agua ( $3800\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ ), así como con silicatos ( $3500\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ ). Esto podría deberse, en parte, a humectación ambiental de las muestras, así como a la precipitación superficial de hidróxidos. También tienen semejanza con algunas de las bandas de la dolomita ( $3436, 2936, 2850, 1443\text{ cm}^{-1}$ ), lo cual es un dato importante para el seguimiento de las celdas de humedad (que son pruebas cinéticas para evaluar las posibles características de los lixiviados que pueden liberar estos residuos) por su capacidad neutralizante.

**Asimismo, se encuentra la banda típica del cuarzo ( $1160\text{-}1080\text{ cm}^{-1}$ ), aunque presenta sub-bandas que indican la presencia de otros silicatos debidos a la presencia de clinoclora ( $\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ ) y moscovita ( $\sim 1060\text{ cm}^{-1}$ ) presentes en las muestras y, adicionalmente, coincide con la banda principal de la pirita ( $1090\text{ cm}^{-1}$ ). En  $1380\text{ cm}^{-1}$ , se observa una banda pequeña asociada a nitratos y entre  $1500$  y  $1390$  otras bandas aún menores asociadas con el grupo amonio,  $\text{NH}_4$ , las cuales pueden atribuirse a los**

reactivos utilizados para la flotación como cianuro de sodio o nitrato de plomo y sales de amonio.

En los análisis de las diferentes fracciones granulométricas se identificaron características semejantes a las señaladas arriba, con la particularidad de que en los granos retenidos en la malla 100 se detectó la mayor concentración de cuarzo. Se comparó su espectro con el de un patrón de cuarzo, encontrándose una gran coincidencia en las bandas difiriendo principalmente en la banda principal que presenta en la muestra una bifurcación debida a la presencia de los aluminosilicatos.

En el espectro de concentrado de pirita la banda principal se encuentra en 1090  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde a la pirita y aparecen otras bandas menores asociadas al cuarzo (695  $\text{cm}^{-1}$ ) y la dolomita (2936, 2850  $\text{cm}^{-1}$ ). Finalmente, en el espectro de la ganga no sulfurosa se acentúan y aparecen nuevas bandas del cuarzo (796-778, 517  $\text{cm}^{-1}$ ), moscovita (3621,  $\text{cm}^{-1}$ ) y clinoclora (3575, 1460, 1080, 463  $\text{cm}^{-1}$ ) además de las bandas comunes a los aluminosilicatos y cuarzo.

#### ***Microscopía electrónica de barrido***

En la Figura 2 se muestran las micrográficas de la muestra compuesta MC-03/09-07. Al igual que en los resultados de la granulometría, se observa que alrededor del 50% de las partículas tienen un tamaño menor o igual a 0.1 mm. Se distinguen claramente las partículas de minerales como la pirita, moscovita y galena y algunas de aluminosilicatos. Posteriormente, en la Figura 3, se presentan los resultados de las

observaciones de los sulfuros concentrados por flotación. En la vista general (a y c) se observan las partículas libres de lamas, las cuales fueron eliminadas por el lavado previo a la flotación, predominando las de pirita. En algunos granos se aprecian inclusiones visibles de galena (b y d). Persisten aún algunos granos de cuarzo y micas con impurezas de bario.

En las micrográficas de las colas de flotación, en las que se concentró la ganga no sulfurosa, fue posible identificar claramente algunos de estos minerales, como clorita, moscovita e inclusive el sulfuro de zinc, que presenta impurezas de hierro, lo que implica que puede contribuir en la generación de lixiviados ácidos (Figura 4).

#### **CONCLUSIONES**

El principal mineral encontrado en los jales es la pirita, con una concentración aproximada de 71%, la cual se concentra en los granos de menor tamaño de los jales. El segundo sulfuro cuantitativamente es la esfalerita (~5%), la cual presenta también impurezas de hierro, lo que la convierte en potencial generadora de drenajes ácidos. Los análisis MEB permitieron confirmar también la presencia de galena. Los minerales con potencial neutralizante más importantes son, de los carbonatos, la calcita (3%) y de los aluminosilicatos, la clinoclora (5%), sin embargo su disolución es más lenta por lo que su contribución como mineral neutralizante es menor que la de los carbonatos. Se detectaron también dolomita férrica y moscovita

El uso de diferentes técnicas de análisis aplicadas al estudio de los jales, difracción y fluorescencia de rayos X, microscopía electrónica de barrido con microanálisis EDS, así como análisis elemental por ICP-OES, color, cuantificación de sulfatos, pH y conductividad eléctrica, da certidumbre sobre la composición real de estos. Este tipo de análisis cruzados pueden contribuir a dar una mejor interpretación de los análisis de pruebas estáticas y de pruebas cinéticas como las celdas de humedad, al permitir identificar las fuentes minerales de los iones de elementos potencialmente tóxicos. En el caso de estudio, al confirmarse la homogeneidad de los jales, se podrá facilitar el análisis de las mejores alternativas para prevenir su oxidación.

## RECONOCIMIENTOS

Los autores agradecen a los ingenieros Alfredo Santana y Carlos Lara y a la empresa minera cooperante por su valioso soporte logístico y analítico; al personal del CIDT de la empresa cooperante, de la USAI-FQ-UNAM, del IIM de la UMICH, y de los LIQAyQA-FQ-UNAM por su apoyo para llevar a cabo los análisis. Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca de doctorado otorgada a la primera autora. Al proyecto PAPIIT-DGAPA IN105407 de la UNAM por el financiamiento parcial de esta investigación.

## REFERENCIAS

Almeida, C.M.V.B., Giannetti, B.F., 2002, Comparative study of electrochemical and thermal oxidation of pyrite: *Journal of Solid State Electrochemistry*, 6:111-118

Corning. 1999, Manual del fabricante. Nueva York, EEUU

Denver, 1961, Laboratory Froth Flotation Cell, Denver Equipment Company, Denver, Colorado, EEUU

Diario Oficial de la Federación (DOF), 2004, Norma Oficial Mexicana NOM-141-SEMARNAT-2003, 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, Diario Oficial de la Federación, México D.F. México

Diario Oficial de la Federación (DOF), 1985, Protección al ambiente - contaminación del suelo - residuos sólidos municipales - muestreo – método de cuarteo, Secretaría de Comercio y Fomento Industrial, Diario Oficial de la Federación, México, D.F. México

Environmental Protection Agency (EPA), 1991, Method 3051. Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges, Soils, and Oils, Revision 0, Environmental Protection Agency, EEUU

García-Meza, J.V., 2003, Caracterización fisicoquímica del desecho minero (jal) la Valenciana, Gto., previa y posterior a bioensayos diagnósticos enfocados a la generación de propuestas para su remediación, Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, Tesis doctoral en Ciencias Químicas, 183 pp.

González Sandoval, M.R., Lizárraga-Mendiola, L.G., Sánchez-Tovar, S.A., Durán-Domínguez, M.C., 2008, Caracterización fisicoquímica de los jales desechados en una mina de sulfuros masivos (resumen), en Instituto Nacional de Geoquímica, sesión Biogeoquímica y Geoquímica Ambiental, XVIII CONGRESO NACIONAL DE GEOQUÍMICA, Hermosillo, Son., México, Actas INAGEQ, 18(1), p. 14-15.

Lizárraga-Mendiola, L.G., 2008, Afectación de una presa de jales de sulfuros masivos a la hidrogeoquímica de los escurrimientos superficiales aledaños, Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Geofísica, tesis doctoral en Ciencias de la Tierra (Geología Ambiental), 246 pp.

Lizárraga-Mendiola, L., González-Sandoval, M.R., Durán-Domínguez-de-Bazúa, M.C., Herrera-Márquez, C., 2009, Geochemical behavior of heavy metals in a Zn-Pb-Cu mining area in the State of Mexico (Central Mexico): Environmental Monitoring and Assessment, 155 (1-4), 355-372.

Macbeth Division of Kollmorgen Co., 1975, Munsell soil color chart, Baltimore, Maryland, EEUU

Pacheco-Gutiérrez, L.A., 2006, Propuesta de reaprovechamiento integral del agua de proceso de una empresa minera empleando sistemas biológicos anaerobios, Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, tesis de maestría en Ingeniería Química (procesos), 118 pp.

Paktunc, A.D., 1999, Mineralogical constraints on the determination of neutralization potential and prediction of acid mine drainage: Environmental Geology, 39 (2), 103-112

Raigoza-Maceda, M.I., 2004, Técnicas de medición de composición, Paquete de apoyo al curso. Libros de texto y manuales de práctica. Material de apoyo a la docencia. UAM-Azcapotzalco. México, D.F. México

Richards, L.A., 1974, Diagnóstico y rehabilitación de suelos salinos y sódicos, No riega Editores-Editorial Limusa, México D.F. México

Richardson, J.M., 1993, A practical guide to field sampling for geological programs. Analysis of Geological Materials, Cap. 2, en Riddle, C. (ed.), Marcel Dekker, Inc., EEUU

Sapsford, D.J., Bowell, R.J., Dey, M., Williams, K.P., 2008, Humidity cell tests for the prediction of acid rock drainage: Minerals Engineering, 22, 25-36

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 Taxco, Mexico area to evaluate their potential environmental impact: Geofísica Internacional, 44(1), 49-64.

## Pies de figuras

Figura 1. Espectro infrarrojo de muestra compuesta del jal MC-03/09-07

Figura 2. Imágenes MEB de muestra compuesta del jal: a) vista general; b) Granos de moscovita (1) y pirita (2), c) Granos de pirita con aluminosilicatos (3) e incrustación de galena, PbS (4)

FIGURA 3. Observaciones MEB del concentrado de flotación de los jales a) Vista general de submuestra 1; b) Granos de pirita con incrustaciones de galena PbS (tono más claro) de la submuestras 1; c) Vista general de submuestra 2; d) granos de pirita (1) con incrustación de galena (2); mica con impurezas de bario (3) y grano de cuarzo (4)

FIGURA 4. Observaciones MEB de las colas de flotación de los jales **a)** Vista de submuestra 1 con granos de pirita (1, tono más claro), grano de mica con impurezas de bario (2), grano de dolomita (3) y grano de esfalerita con impurezas de hierro (4) ; **b)** Vista de submuestra 2 con granos de: Clorita, probable clinoclora (1); moscovita (2), pirita (3); esfalerita con impurezas de hierro (4) incrustada en partícula de posible sulfato-silicato (5)

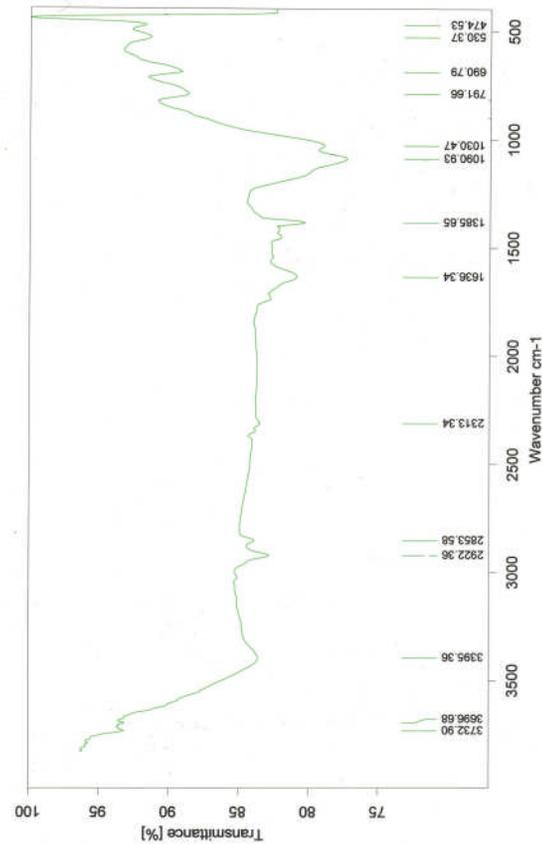


Figura 1. Espectro infrarrojo de muestra compuesta del jal

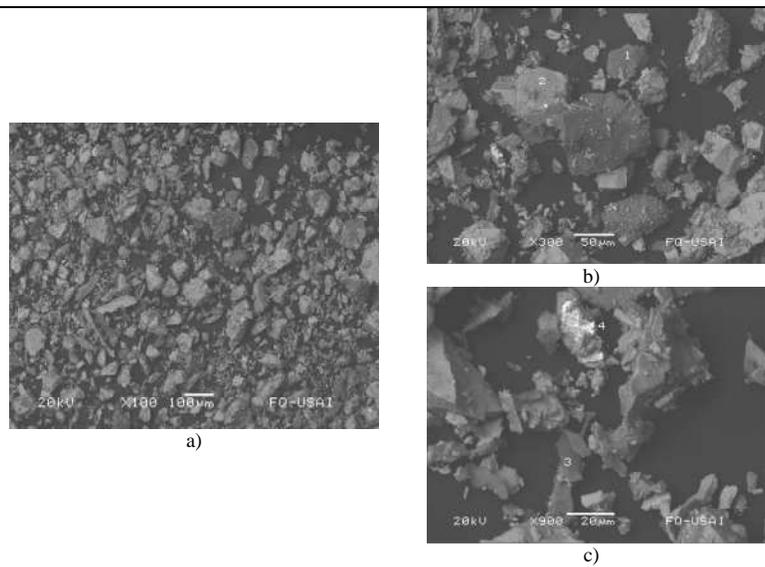


Figura 2. Imágenes MEB de muestra compuesta del jal: a) vista general; b) Granos de moscovita (1) y pirita (2), c) Granos de pirita con aluminosilicatos (3) e incrustación de galena, PbS (4)

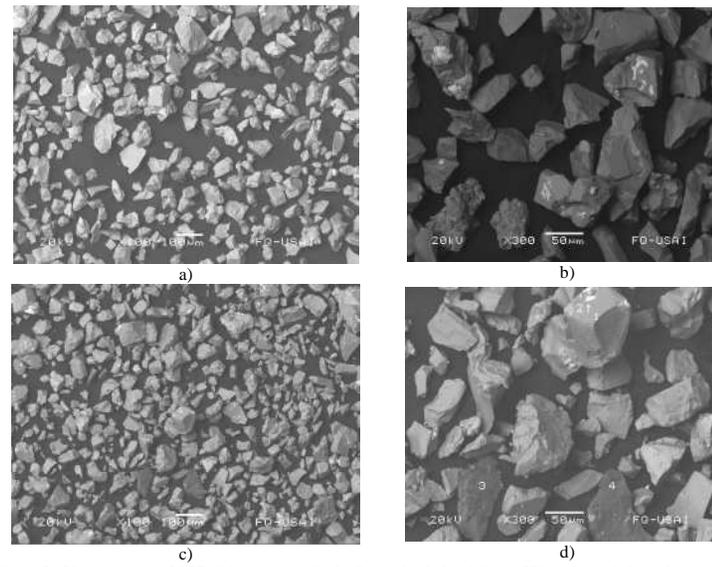


Figura 3. Observaciones MEB del concentrado de flotación de los jales a) Vista general de submuestra 1; b) Granos de pirita con incrustaciones de galena PbS (tono más claro) de la submuestras 1; c) Vista general de submuestra 2; d) grano de pirita (1) con incrustación de galena (2); mica con impurezas de bario (3) y grano de cuarzo (4)

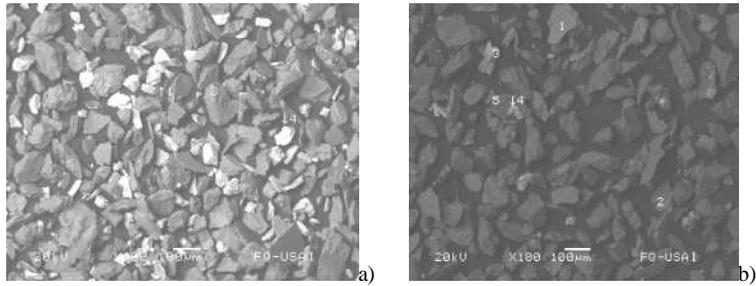


Figura 4. Observaciones MEB de las colas de flotación de los jales **a)** Vista de submuestra 1 con granos de pirita (1, tono más claro), grano de mica con impurezas de bario (2), grano de dolomita (3) y grano de esfalerita con impurezas de hierro (4) ; **b)** Vista de submuestra 2 con granos de: Clorita, probable clinocloro (1); moscovita (2), pirita (3); esfalerita con impurezas de hierro (4) incrustada en partícula de posible sulfato-silicato (5).

Tabla 1. Granulometría de la muestra compuesta de jales MC-03/09-07

Malla ASTM	Fracción (mm)	Masa (g)	Porcentaje de la fracción	Porcentaje acumulado
100	Mayor a 0.149	3.8	2.9	2.9
100	Menor a 0.149	7.0	5.3	8.2
150	Menor a 0.104	16.4	12.4	20.5
200	Menor a 0.074	27.1	20.5	41.0
230	Menor a 0.063	38.5	29.1	70.0
325	Menor a 0.044	39.7	30.0	100.0
	Total:	132.5	100.0	

Tabla 2. Color de las muestras de jales

Muestra	Color seco	Color húmedo
MJ-0307	Gris verdoso oscuro, 10Y – 3/1	Entre negro verdoso y gris verdoso oscuro, 10Y – 2.5/1 ; 10y – 3/1
MJ-0907	Gris verdoso oscuro, 10Y – 3/1	Entre negro verdoso y gris verdoso oscuro, 10Y – 2.5/1 ; 10y – 3/1
MC-03/09-07	Gris verdoso oscuro, 10Y – 3/1	Entre negro verdoso y gris verdoso oscuro, 10Y – 2.5/1 ; 10y – 3/1

Tabla 3. Parámetros fisicoquímicos de las muestras de jal

Muestra	T (°C)	pH	C.E. ( $\mu\text{S/cm}$ )	$\text{SO}_4^{2-}$ (% peso)	Sólidos disueltos totales (mg/L )	$\text{SO}_4^{2-}$ (% peso)
MJ-0307	24.0	5.46	679	0.433	393	0.433
MJ-0907	22.9	5.78	574	0.274	332	0.274
Valores promedio	23.45	5.62	626.5	0.3535	362.5	0.3535
MC-03/09-07	22.9	5.29	604	0.324	350.33	0.324

Tabla 4. Composición elemental de muestras de jal

Elemento	Composición (%peso)			
	MJ-0307	MJ-0907	Promedio	MC-03/09-07
<b>Al</b>	0.539	0.806	0.673	0.625
<b>As</b>	0.281	0.274	0.278	0.276
<b>B</b>	0.004	0.041	0.023	0.039
<b>Ca</b>	0.461	0.504	0.483	0.496
<b>Cd</b>	0.027	0.021	0.024	0.024
<b>Cu</b>	0.249	0.015	0.132	0.211
<b>Fe</b>	37.05	36.55	36.80	37.05
<b>K</b>	0.146	0.214	0.180	0.175
<b>Li</b>	<0.001	0.001	<0.001	<0.001
<b>Mg</b>	0.293	0.367	0.330	0.311
<b>Mn</b>	0.022	0.025	0.024	0.024
<b>Na</b>	0.057	0.059	0.058	0.059
<b>Ni</b>	0.002	0.001	0.002	0.001
<b>Pb</b>	0.404	0.333	0.369	0.377
<b>Si</b>	2.53	4.38	3.45	3.69
<b>Sr</b>	0.002	0.003	0.003	0.002
<b>Zn</b>	3.33	2.48	2.90	2.93

Tabla 5. Análisis semi-cuantitativo de los elementos presentes en muestra compuesta y fracciones granulométricas

ELEMENTO	MC-03/09-07	MC200	MC250	MC325	MC+325
Magnesio (Mg)	0.21	1.00	0.71	0.63	0.79
Aluminio (Al)	0.51	0.73	0.23	0.47	0.22
Silicio (Si)	7.30	11.00	6.30	4.90	5.20
Azufre (S)	41.50	34.30	41.80	44.30	44.10
Potasio (K)	0.37	0.46	0.27	0.27	0.35
Calcio (Ca)	0.94	1.50	0.93	0.77	0.64
Hierro (Fe)	35.90	26.00	38.00	40.00	38.00
Cobre (Cu)	0.24	0.38	0.38	0.27	0.15
Zinc (Zn)	3.10	5.10	4.50	3.50	2.20
Arsénico (As)	0.30	0.22	0.30	0.35	0.34
Cadmio (Cd)	0.06	0.08	-	0.07	0.07
Plomo (Pb)	0.41	0.47	0.48	0.37	0.43

**Nota:** Los elementos con número atómico menor a 12 (C) no es posible detectarlos con la técnica de FRX

Editorial Manager(tm) for Environmental Monitoring and Assessment  
Manuscript Draft

Manuscript Number: EMAS5402

Title: EFFECT OF HYDROLOGICAL VARIABLES ON THE ACCELERATION OF TAILINGS OXIDATION IN HUMIDITY CELLS

Article Type: Original Research

Keywords: Acid mine drainage, humidity cell tests, weathering conditions, pyrite oxidation, sulfide ores

Corresponding Author: Cand. Dr. Maria del Refugio Gonzalez-Sandoval, Ph. D. candidate

Corresponding Author's Institution: Faculty of Chemistry, Universidad Nacional Autónoma de México

First Author: Maria Gonzalez-Sandoval, PhD Candidate

Order of Authors: Maria Gonzalez-Sandoval, PhD Candidate; Liliana Lizárraga-Mendiola, Dr.; Luis A Pacheco-Gutiérrez, M. E.; Salvador A Sánchez-Tovar, Dr.; María del Carmen Durán Domínguez de Bazúa

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

## EFFECT OF HYDROLOGICAL VARIABLES ON THE ACCELERATION OF TAILINGS OXIDATION IN HUMIDITY CELLS

M. R. González-Sandoval<sup>1</sup>, L. Lizárraga-Mendiola<sup>2</sup>, L.A Pacheco-Gutiérrez<sup>1</sup>, S.A. Sánchez-Tovar<sup>3</sup>, M. C. Durán-Domínguez-de-Bazúa<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Program for Environmental Chemical Engineering and Environmental Chemistry (now Laboratory of Environmental Chemical Engineering and Environmental Chemistry), Faculty of Chemistry, National Autonomous University of Mexico, Coyoacán, C.P. 04510, Mexico, D.F. Mexico

<sup>2</sup>Academic Area of Engineering and Architecture, Institute of Basic Sciences and Engineering, Autonomous University of the State of Hidalgo, Pachuca, Hgo. 42184 MEXICO;

<sup>3</sup>Tecnología Intercontinental, S.A. de C.V., México, D.F. 06500 MEXICO

M.R González-Sandoval.: [cuquisgssast@hotmail.com](mailto:cuquisgssast@hotmail.com); phone: +52-55-5622-5301; fax: +52-55-5622-5303

### ABSTRACT

Kinetic tests are dissolution tests conducted to aid prediction of drainage quality from mine wastes. In the present job, of adapted humidity cells were used to determine, at lab scale, the effects of two hydrologic variables on the oxidation of pyrite rich tailings. The controlled variables were drought-rainy periods duration, simulated with different wet period duration and precipitation, which was simulated with different volumes of water dropped on the tailings as rain. The operation conditions of the cells were based on a factorial design 3<sup>2</sup>, with these two independent variables or factors at three levels and pH as dependent variable or response. To study the effects of wet period duration, periods of 1, 4, and 7 days were considered and the test cycle duration was extended from the standard 7

days to 14 days. The effect of the volume of water was assessed at three levels, 10, 30 and 50 mL added daily during the wet period on pH. Nine humidity cells with one duplicate were constructed, filled with a pyrite rich tailings sample and operated for 20 weeks. The cells were leached every two weeks. pH and other parameters were measured in the leachates. The response surface plot showed a minimum pH for the conditions of shortest wet period (1 d) and volume of water used (10 mL). According to the analysis of variance, until week 12, there was a significant difference in pH values with respect to the controlled factor of the wet period duration but not regarding the volume of water used. These results seem to be in agreement with field results for Mediterranean weather, where long drought periods and short rainy season cause the generation of AMD during all year.

Key Words: Acid mine drainage, humidity cell tests, weathering conditions, pyrite oxidation, sulfide ores

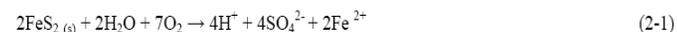
## INTRODUCTION

The extraction and processing of minerals is prerequisite for the lifestyle of all advanced societies (Younger et al, 2002). However, mining activities also have a strong impact on the environment. All types of mining, both open-pit and underground, mainly produce two types of waste: waste rock and mill tailings. Acid mine drainage (AMD) is a problem mainly arising from mining of sulfide ores all over the world. Sulfide-containing tailings are produced during the mineral extraction and processing when the sulfide ores are crushed and milled (Holmstrom et al, 1999). AMD is also named as Acid Rock Drainage (ARD), although it is also associated to mine galleries or natural drainages (Younger et al, 2002).

AMD consists of acidic, ferric sulfate solutions leached from mine wastes that frequently contain significant quantities of trace metals like Cu, As and Zn and the release of these solutions to receiving waters produces severe ecological problems. The negative impacts of

AMD are seen from an ecological as well as a human-based activity perspective. Ecologically, fish are unable to survive in streams where AMD has reduced the pH below 5 and the only plants that can survive below pH 4 are cattails. AMD also adversely affects human activities. It reduces water quality making water treatment more expensive. It increases the corrosion rates of metallic structures such as culverts, bridge supports, and barges so that they must be replaced more frequently, and it decreases the recreational value of rivers, lakes, and streams (Williamson et al, 2006).

The formation of AMD is related to the oxidation of pyrite and precipitation of Fe hydroxides as in the following equations (EPA, 1994; Weber et al, 2004):

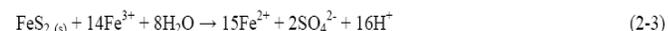


In this stage, the sulfide is oxidized producing hydrogen and sulfate ions, the dissociation product of sulfuric acid in solution and  $\text{Fe}^{2+}$  is free in solution to continue reacting.

The oxidation of the ferrous ion to ferric ion occurs slower at lower pH values:



If the ferric ion is in contact with pyrite, the following pyrite dissolution reaction can occur:



The former reaction generates more acid. The dissolution of pyrite by the ferric ion in conjunction with the oxidation of ferrous ion constitute the dissolution cycle of pyrite. Then the ferric ion can precipitate as iron hydroxide as indicated in the following reaction:



1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

This hydroxide precipitate can be identified in the bottom of water streams as an amorphous, yellow deposit known as “yellow boy”. Other precipitates can be formed depending on pH and redox conditions.

The task of prediction is often hindered by the complex rock types encountered and the proliferation of proposed test techniques to predict whether or not a specific rock type will produce acid. Nevertheless, a number of test techniques are commonly used to aid in the prediction of ARD (Sapsford et al, 2009).

The methods used to classify and predict the behavior of mining wastes according to their potential to generate AMD are the static and kinetic tests. Static tests are short term (usually measured in hours or days) and relatively low cost tests developed to provide an estimate of a mine waste's capacity to produce acid and its capacity to neutralize acid. These tests measure only the capacities for acid production and neutralization and do not consider 1) the availability of acid-producing and acid-neutralizing minerals or 2) differences between the respective dissolution rates of acid-producing and acid-neutralizing minerals. Thus, these tests are commonly used as a screening tool, and their implications are subject to further verification (Lapakko, 2002).

Kinetic tests are dissolution tests conducted to aid prediction of drainage quality from mine wastes. These tests subject mine-waste samples to dissolution either in the laboratory or field. Kinetic tests are distinguished from the static variety, which uses characteristics only of the solids as an indicator of mine-waste drainage quality. According to Morin and Hutt (1997), these tests provide data on the rates of metal leaching, acid generation and acid neutralization for a selected sample. In turn, these rates provide important information needed to predict drainage chemistry. The ultimate goal for static and kinetic tests, in conjunction with other methods of mine-waste evaluation, is to assist in developing strategies for the environmentally sound management of mine wastes (Lapakko, 2003).

The humidity cell test is the kinetic tests most widely used for predicting the quality of drainage from mine wastes. The development of this test can be traced back to 1962 with

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

the application of kinetic tests to coal-mine wastes (Lapakko, 2003) and it was further adapted by Sobek et al. (1978). In 1996, the ASTM D 5744-96-Standard Test Method for Accelerated Weathering of Solid Materials Using a Modified Humidity Cell was approved (ASTM, 2000).

According to Sobek et al. (1978), the humidity cell test leaches a 200 g sample ground to a particle size of less than 2.38 mm in a closed plastic container. The typical test lasts ten week divided in seven-day cycles. In each cycle, dry air is circulated in the cell during the first three days and then humid air for the following three days. In both cases air flows from the bottom of the cell through the tailings bed. On the seventh day, the sample is leached with 200 mL of deionized water which can stay in contact with the wastes for one hour before it is drained or drip trickled. Parameters such as pH, alkalinity, electrical conductivity, redox potential, sulfates and metals can be measured in the leachates.

ASTM D 5744-96 (ASTM, 2000) states that the test should take a minimum of 20 weeks, considers a mass sample of one kilogram and suggests dimensions for the cell; these are the main difference with the former method. The most recent version of this standard, ASTM D 5744-07, now named Standard Test Method for Weathering of Solid Materials Using a Humidity Cell (ASTM, 2007) has stated as a second option the possibility of maintaining the cells within a constant range of a controlled temperature and relative humidity by storing the cells in an environmentally controlled enclosure during the 6 days following the weekly 500- or 1000-mL leach. Another important change is that the method indicates that the duration of the test is determined by the user’s objectives of the test.

The present work proposes the use of adapted humidity cells to determine, at lab scale, the effects of hydrologic variables (drought-rainy period duration, precipitation) that accelerate the production of acid mine drainage from pyrite rich tailings

## DESCRIPTION OF THE STUDY AREA

The tailings used in these tests were taken from a mine exploding a volcanogenic massive sulfide ore to obtain zinc, lead and copper sulfide concentrates by flotation. This mine is located southwest of Mexico City, in the State of Mexico, at an altitude of 1200 m.a.s.l., and the predominant climate is from temperate to warm with dry winters and rainy summers. During the months of July, August and September, the region receives the maximum precipitation. The annual average precipitation is 1,500 mm. The temperature in summer exceeds 30°C, and the temperature in winter oscillates from 10 to 16°C (Lizárraga-Mendiola et al, 2009).

## MATERIALS AND METHODS

### Sampling

The solid-liquid effluent of the flotation process is pumped to the tailings dam where it is evenly distributed on the surface by discharging on one of the shores and maintaining a slope towards the lower part of the dam or flooded area where the decanted water is recovered and sent by gravity to two tanks known like “reprocessing tanks” from which water is sent back to the flotation circuit without prior treatment.

In this flooded area water samples were taken by duplicate in 1 L PE bottles previously washed with nitric acid and rinsed three times with water from the same sampling point. Temperature, pH and electrical conductivity were measured in-site with a Checkmate II portable equipment (Corning Inc.). Other sampling points were the “reprocessing tanks” and the piped spring water from the laboratory of the mine which is obtained from a source within the mining area. The samples were acidified to pH 2 with concentrated nitric acid and transported to the Laboratories of Program of Environmental Chemical Engineering and Environmental Chemistry (PECEEC) at the Faculty of Chemistry of the National Autonomous University of Mexico (UNAM) and stored at 4°C until they were analyzed.

The tailings samples were taken from the surface of the tailings dam to a depth of 50 cm at different points to obtain composite samples according to the Mexican standard NOM-141-SEMARNAT-2003 (DOF, 2004) y recommendations published by the National Center of Disasters Prevention (Navarrete-Rodríguez y Becerril-Albarrán, 1996).

Samplings were performed during two years before, during and after the rainy season to provide evidence of the changes in the characteristics due to climatic changes and references to compare with the results from the lab tests leachates.

## ANALYTICAL METHODS

### Water samples characterization

Sulfates were quantified by triplicate using EPA 9038 method (1991), as indicated in the standard NOM-141-SEMARNAT-2003. The samples were digested according to EPA 3005A method (1992) and total metals concentrations were determined by ICP-OES at the Metallurgical Chemical Engineering Department of the Faculty of Chemistry, UNAM. The detection limits were the following, in mgL<sup>-1</sup>: As (0.05), Cd (0.002), Cu (0.025), Fe (0.1), Mn (0.02), Ni (0.05), Pb (0.03), Zn (0.02).

### Tailings characterization

The tailings samples were digested by triplicate using an adaptation of EPA 3051 method (1991). Total metals concentrations were determined by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry ICP-OES with an Optima 4300 DV spectrometer (Perkin Elmer 2002) at the Metallurgical Chemical Engineering Department of the Faculty of Chemistry, UNAM.

The same samples were analyzed at the mining company laboratories with an equipment of the same model for intercalibration. Total sulfate concentrations in the tailings were also quantified in their facilities using the methodology indicated in the standard NOM-141-SEMARNAT-2003 (2004). The mineralogical composition was obtained by X Ray diffraction (X Ray Spectrophotometer Rigaku, RIX 3100).

The following parameters were analyzed at the laboratories of the PECEEC: Total sulfur, carbon and nitrogen were determined in an elemental analyzer mod EA-1110 of CE Instruments. Color in wet and dry were obtained with a Munsell soil color chart (1975). The paste pH and electrical conductivity were determined with a methodology used for soils (Richards, 1974). The texture was estimated with a field technique suggested by Krasilnikov from the Edafology Laboratory of the Faculty of Sciences (UNAM).

#### Acid-base balance static test for tailings

The aim of this test is to determine the balance between the potential acid producer minerals (sulfides) and the potential acid consumers (i.e. calcium carbonate). The test was performed as it is stated in the standard NOM-141-SEMARNAT-2003 which is based on the modified acid-base balance by Lawrence and Wang (1997), determining the acidity potential by difference between the total sulfur and sulfates concentrations; the neutralization potential by sequential additions of hydrochloric acid and pH determination after 2, 22 and 24 hours and finally making the balance between both potentials.

#### Humidity cell tests

The humidity cell units were constructed based on Sobek et al (1978) and adapted by Carrillo et al (2003). Figure 1a shows the basic scheme of a humidity cell and Figure 1b the humidity cell used in this study, where the main configuration differences with the standard procedures are that air flows over the surface of the tailings and water is dropped on the tailings, as it occurs in field conditions. The dimensions of the polyethylene cells were 7 cm diameter and 25 cm height and the filtering support consisted of cotton, previously tested to

confirm it did not affect the characteristics of the leachates. Each cell contained 200 g of sample, dry base, and the average thickness of the tailings bed was 2.5 cm. Air was supplied with a Hagen pump at an approximate flow rate of 0.6 Lmin<sup>-1</sup> at room temperature (20-25°C).

The operation conditions of the cells were based on a factorial design 3<sup>2</sup> with two independent variables or factors and one dependent variable or response. The factors were selected departing from two hydrological conditions the duration of rainy season, represented in humidity cells by the duration of the wet period and the volume of precipitations, simulated by dropping different volumes of water on the tailings.

To study the effects of wet period duration, periods of 1, 4, and 7 days were considered and the test cycle duration was extended from the standard 7 days to 14 days. During the wet period, water was carefully dropped on the surface of the tailings instead of applying humidified air, emulating rain. The effect of the volume of water was assessed at three levels, 10, 30 and 50 mL added daily during the wet period on pH. Air (1 Lmin<sup>-1</sup>) was circulated over the surface of the 200 g-tailings samples. A total of nine units with one duplicate were mounted. The cells were flooded on day 14 with 200 mL of deionized water for one hour; pH, electrical conductivity, redox potential and total metals concentrations were determined in the collected leachates. In order to state a comparison between the proposed experimental method of operation one cell with its duplicate was operated according to the methodology of Sobek et al. (1978), with seven-day cycles, a dry period of 3 days, followed by a wet period of 3 days, supplying air humidified by circulating it through a 250 mL Erlenmeyer flask with 150 mL deionized water.

The cells were operated for 20 weeks according to the time recommended in the ASTM D744-96 (ASTM, 2000). The operation conditions for all the cells are shown in Table 1. It is assumed that the pH of each of the leachates reflects the progressive interaction of the interstitial water with the acid generation or acid neutralizing capacity, or both, of the solid material under specified lab conditions (ASTM, 2007), therefore the analysis of variance at 95% of confidence and response surface plots were calculated considering pH as the

response variable, being the wet period duration and the water volume added the controlled factors.

## RESULTS AND DISCUSSION

### Water samples characterization

The Table 2 shows the values of the parameters measured for the water samples taken at the tailings dam, reprocessing tanks and the piped springwater.

Some common characteristics to all the samples taken at the dam are the lower pH values compared to the discharge values; while the flotation effluent discharged in the dam has a pH between 7 and 8, according to information provided by the mine personnel and verified by measuring the pH of the decanted supernatant of two tailings samples ( $pH_{PJ02-0805}=7.4$ ;  $pH_{PJ01-0106}=6.8$ ). In contrast, the pH of the weathered water samples ranges between 2 and 5.2, with lower values during the dry season and higher values in samples taken during rainy season due mainly to dilution by rain.

The electrical conductivity in the different sampling points are between 4300 y 5930  $\mu\text{S}/\text{cm}$  with values slightly lower in summer. The sulfates concentrations range between 1230 y 4515 ppm, these seem to be lower in the points closer to the tailings discharge.

The analysis of metals showed that calcium is the most abundant element (493 y 726 ppm). The presence of this element is also evident in the field since the aspect of the tailings dam surface in the areas where the tailings are already dry show a white color due to the precipitation of secondary minerals, mainly gypsum ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). This was confirmed by the XRD analysis of the crystals formed by the evaporation of a non-acidified sample. The presence of this mineral is explained basically because of the use of calcium hydroxide to control pH in the flotation circuit, the recirculation of the water recovered from the tailings

dam to the process without treatment (Pacheco-Gutiérrez y Durán-Domínguez, 2006) and the oxidation of sulfides to sulfates at the tailings dam.

The following element in abundance is magnesium, with concentrations between 200 to 300 ppm. Mg concentrations are slightly higher in samples taken during the rainy season. Iron concentrations vary between 1.6 and 4.6 ppm whereas Zn concentrations are higher in all samples (4.75 a 16.3 ppm). This can be due to the use of zinc sulfate as additive for flotation but also because zinc sulfide oxidizes faster than pyrite and remains in solution whereas iron may precipitate as hydroxide or with other secondary minerals.

The elements present in lower concentrations are manganese, lead, cadmium, lithium, strontium, copper and silicon, from which maximum limits permitted are only reported for lead and cadmium, 5 and 1 ppm in standard NOM-052-SEMARNAT-2005 (2006) for leachates obtained by the Toxic Constituents Extraction Procedure for hazardous wastes and are not exceeded in the samples taken.

In contrast, the piped spring water presents neutral pH, electrical conductivities between 146 and 185  $\mu\text{S}/\text{cm}$  as well as low sulfate concentrations (20-30  $\text{mgL}^{-1}$ ). The elemental concentrations are low compared with the samples from the tailings dam, however, arsenic (0.2), lead (0.02) and zinc (5.2) exceed the maximum permitted limits for drinking water, 0.025, 0.01 y 5  $\text{mg}/\text{L}$ , respectively (NOM-127-SSA1 (1994) and US National Primary Drinking Water Standards (2003)).

### Tailings characterization

Some of the physical characteristics of the different samples vary with the weathering time in the dam. Their colors are from brown tones to intense gray with abundant golden flashes. The texture ranges from silty clay loam to silty loam. The humidity reduces as the residence time increases. According to the elemental analysis, their carbon content is very low, 0.1-0.6% weight. In contrast the sulfur content is between 42 to 50%. The sulfates

1  
2  
3  
4 compositions are from 0.6 in recently discharged samples to 7.5% weight in the most  
5  
6 weathered samples.  
7

8  
9 The mineralogy of the tailings consists of: pyrite (FeS<sub>2</sub>, 67-90%), quartz (SiO<sub>2</sub>, 5-8%),  
10 sphalerite (ZnS, 5%), moscovite (KAl<sub>2</sub>[AlSi<sub>3</sub>O<sub>10</sub>](OH)<sub>2</sub>, 5%), clinocllore  
11 ((Mg,Fe)<sub>6</sub>(Si,Al)<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>8</sub>, 5%) and gypsum (CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, 1-3%). The average  
12 concentrations of majoritary elements in the tailings are (wt %): Fe(35%), Si (5.7%), Zn  
13 (1.8%), Ca (0.6%), Mg (0.5%), Pb (0.4%) y As (0.3%). The minority elements detected are  
14 the following (ppm, mg/kg): Mn (380), Sb (154.5Cd (137), B (110), Ga (95.6), Ba  
15 (65.5),Ni (8.6), Ag (55 g/ton), Au (1g/ton) (González-Sandoval et al, 2008).  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24

25 The characteristics of the sample used in the humidity cells test are the following: Color in  
26 dry: 5Y 4/3, olive; color wet: 5Y 4/2 to 3/2 olive gray to dark olive gray. Texture: silty  
27 loam; pH in paste: 5.6 and electric conductivity: 2200 µS/cm. Carbon content: .22%; total  
28 sulfur: 50%; and sulfur as sulfates: 0.6% wt. The mineralogical composition of the samples  
29 is as follows: pyrite (FeS<sub>2</sub>, 91%); sphalerite (ZnS, 3%), chalcopyrite (CuFeS<sub>2</sub>, 1%) and  
30 quartz cuarzo, (SiO<sub>2</sub>, 5%). This results are consistent with the high elemental concentration  
31 of iron (38.8%); zinc (2.2%) is the second element in abundance associated with sulfides  
32 followed by lead (0.4%) and copper (2300 ppm). The most abundant potentially toxic  
33 element found in these tailings is arsenic (0.3%) which could present as arsenopyrite,  
34 AsFeS. The Table 3 shows the concentration of other elements.  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44

#### 45 **Acid-base balance test**

46 Table 4 presents the results of the static test of acid-base balance which confirm the nule  
47 net neutralization potential of the tailings (NNP), 0.0033 kg CaCO<sub>3</sub>/ton of tailings, much  
48 lower than the minimal acceptable limit of 1.2 stated in the standard NOM-141-  
49 SEMARNAT-2003 (2004) to designate tailings as potentially acid drainage generator  
50 tailings.  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

#### 1 2 3 4 **Humidity cells test** 5 6 7

8 Figure 2 plots the pH values vs. time for the ten experimental systems. These results show  
9 that, from the beginning, the leachates of the cell 1d-10mL, with the shortest wet period of  
10 one day (or longest dry period) and the minimum water volume of 10 mL, presented lower  
11 pH values than the rest of the cells. On week 16, the lowest pH value of all the cells  
12 leachates, 3.1, was found for this cell, followed by the cell with also one day of wet period  
13 and a volume of water added of 30 mL, cell 1d-30mL.  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24

25 The response surface plot also showed a minimum for the conditions of shortest wet period  
26 and volume of water used. According to the analysis of variance, until week 12, there was a  
27 significant difference in pH values with respect to the controlled factor of the wet period  
28 but not regarding the volume of water used. It is also evident that the cells with longer wet  
29 periods and larger volumes of water added, as well as the reference cell operated according  
30 to Sobek et al (1978) method, held higher pH values along the test.  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44

45 The performance of this reference cell is compared to the cell 1d-10mL. The data for these  
46 two cells is presented in Table 5. The lowest pH value in the reference cell was 4.1 in week  
47 18; it is also observed that conductivities in this cell decrease quickly (between 1984 and  
48 156 µScm<sup>-1</sup>) whereas in cell 1d-10mL, conductivities vary within 3500 and 2500 µScm<sup>-1</sup>  
49 approximately, redox potential values increase with time in both cases but are higher in the  
50 leachates of the cell 1d-10mL. Sulfate concentrations in the leachates of cell 1d-10mL are  
51 between 2720 and 1545 mgL<sup>-1</sup> with respective weekly loads of 680 and 383 mgkg<sup>-1</sup>  
52 whereas in the reference cell the sulfates concentrations range between 1560 and 152 mgL<sup>-1</sup>  
53 and the respective weekly loads of 523 and 54 mgkg<sup>-1</sup> and the weekly load. It is evident that  
54 sulfates released in the first leachates where already contained in the samples as their  
55 concentrations reduce gradually and then increase again, from this points it can be  
56 considered that the oxidation of sulfides is activated.  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

66 Iron and zinc concentrations in cell 1d-10mL (0.12-54 and 113.4-412.5 mgL<sup>-1</sup>,  
67 respectively) are also higher than in the reference cell (<LD-11.69 and 7.3-138.4 mgL<sup>-1</sup>,  
68  
69  
70  
71  
72  
73  
74  
75

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

respectively. For the other metals, based on the maximum permitted limits (MPL) stated in Mexican standard NOM-052-SEMARNAT-2005 (2006), cadmium exceeds the MPL of 1 ppm in the weeks of lower pH, reaching concentration up 5 ppm in cell 1d-10mL. The metals concentrations in the cells leachates are, in general, higher than the concentration found in water sample from the tailings dam, except for Ca, Mg, Sr and also sulfates are more concentrated, which might mean that this ions are mainly present in the flotation effluent while the other elements are being leached from the tailings.

### CONCLUSIONS

The results obtained in this study imply that it is possible to use humidity cell tests in a versatile way to approach field conditions and get more accurate prediction of the quality of leachates. At the end of this test it was found that the minimum wet period and minimum volume of water watering period per cycle were the conditions that rendered the lower pH values faster in the cells leachates. These results seem to be in agreement with field results reported by Álvarez-Valero (2008) for Mediterranean weather, where long drought periods and short rainy season cause the generation of AMD during all year. Schwartz et al. (2006) concluded that humidity cells are adequate to estimate the quality of leachates in humid climates but may be inadequate for arid climates.

For the case of the study area, the lower pH values were reported during dry season but also in samples with longer residence time in the tailings dam. Sulfates and metals concentrations were also slightly lower in the summer samples. However, since the tailings dam was still in use, and water is recycled to the process without a prior treatment, the characteristics of this discharge has a strong effect in water samples and further follow up will be necessary after close up.

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

### ACKNOWLEDGMENTS

Authors gratefully acknowledge the cooperating mine enterprise staff; the PECEC technical staff (Program for Environmental Chemical Engineering and Chemistry, Faculty of Chemistry, UNAM). Project was partially financed by UNAM-DGAPA-PAPIIT Project IN103403.. The first three authors received scholarships granted by the Mexican National Council for Science and Technology (CONACYT).

### REFERENCES

ASTM (2000) Standard test method for accelerated weathering of solid material using a modified humidity cell. Designation: D 5744-96. *Annual Book of ASTM Standards*. Vol. 11.04. Environmental assessment; hazardous substances and oil spill responses; waste management. Section 11. Water and Environmental Technology. Washington, DC, USA

Carrillo-Chávez, A., O. 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, México. *Ore Geology Reviews*. 23, 277-297

Doepker, R., Drake, P. (1991) Laboratory study of submerged metalmine tailings (III): factors influencing the dissolution of metals. Proceedings of the Second International Conference on the Abatement of Acidic Drainage. MEND Program, vol. 1. CANMET, Montreal, Canada, pp. 139–155. September.

EPA (1986) Method 9038. Sulfate (turbidimetric). Revision 0. Environmental Protection Agency, USA

EPA (1994) Acid Mine Drainage Prediction. Office of Solid Waste. Special Waste Branch. Washington, DC, 20460. EEUU

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

EPA (1991) Method 3051. Microwave Assisted Acid Digestion Of Sediments, Sludges, Soils, and Oils. Revision 0. EEUU

EPA (1992) Method 3005A. Acid Digestion Of Waters for Total Recoverable or Dissolved Metals for Analysis by FLAA or ICP Spectroscopy. Revision 1. EEUU

García, C., Ballester, A., González, F., Blázquez, M.L. 2005. Pyrite behaviour in a tailing pond. *Hydrometallurgy*, 76, 26-36

González Sandoval, M.R., Lizárraga-Mendiola, L.G., Sánchez-Tovar, S.A. y Durán-Domínguez, M.C. Caracterización fisicoquímica de los jales desechados en una mina de sulfuros masivos. ACTAS INAGEQ, Vol. 18. Número especial dedicado al 18º Congreso Nacional de Geoquímica, celebrado en la Universidad de Sonora, Hermosillo, Son., del 6 al 10 de octubre del 2008 <http://www.inageq.org.mx/actas.html> <http://www.inageq.org.mx/Actas%20INAGEQ%202008/ACTAS%20INAGEQ%20V18-No1-2008.pdf> (Accessed January 30,2009)

Holmström, H., Ljungberg, J., Öhlander, B. 1999. Role of carbonates in mitigation of metal release from mining waste. Evidence from humidity cells tests. *Environmental Geology*, 37, 267-280

Lapakko, K. (2002) Metal mine rock and waste characterization tools: an overview. Mining, Minerals and Sustainable Development Working Paper no. 67. International Institute for Environment and Development. <http://www.iied.org/pubs/pdfs/G00559.pdf>. Accessed 9 April 2009

Lapakko, K. (2003) Developments in humidity-cell tests and their application. In J.L. Jambor, D.W. Blowes & A.I.M. Ritchie (eds) *Environmental Aspects of Mine Wastes* (pp.147-164) Mineralogical Association of Canada Short Course Vol. 31

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

Lawrence, R.W., and Y. Wang. 1997. Determination of neutralization methods. potential in the prediction of acid rock drainage. p. 451–464. In Proc. 4th Int. Conf. on Acid Rock Drainage, Vancouver, BC, Canada. 31 May–6 June 1997. Vol. 1. Mine Environment Neutral Drainage

Lizárraga-Mendiola, L., González-Sandoval, M. R. · Durán-Domínguez, M. C., Márquez-Herrera, · C. (2009). Geochemical behavior of heavy metals in a Zn–Pb–Cu mining area in the State of Mexico (central Mexico). *Environmental Monitoring and Assessment*, 155, 355–372

Macbeth División of Kollmorgen Co. 1975. Munsell soil color chart. Baltimore, Maryland. EEUU

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

NOM-052-SEMARNAT-2005 (2006) Official Mexican Norm. Establishes the characteristics, identification procedure, classification and the lists of hazardous wastes. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. 2006. Ministry for the Environment and Natural Resources. Diario Oficial de la Federación. México, D.F.

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

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

Natural Resources. Mexico, D.F., Mexico. <http://www.semarnat.gob.mx> . Accessed 11 August 2007

Pacheco-Gutiérrez, L.A., Durán-de-Bazúa, C. (2006) Uso del agua en la industria minera. Parte 1. Balances de materia en una empresa cooperante / Water use in the Mexican mining industry. Part 1. Mass balances in a cooperating industry. *Tecnol. Ciencia Ed. (IMIQ)*, 21(2), 96-102

Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. 2006. Norma Oficial Mexicana NOM-052-SEMARNAT-2005, Que establece las características, el procedimiento de identificación, clasificación y los listados de los residuos peligrosos. México, D.F. México

Richards, L.A. 1974. *Diagnóstico y rehabilitación de suelos salinos y sódicos*. Noriega Editores-Editorial Limusa. México D.F. México

Schwartz, M. O., Schippers A., Hahn, L. (2006) Hydrochemical models of the sulphidic tailings dumps at Matchless (Namibia) and Selebi-Phikwe (Botswana). *Environmental Geology*, 46, 504-510

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. Washington, DC, 20460. EEUU

Swedlung, P.J., Webster, J.G., Miskelly, G. M.2003. The effect of SO<sub>4</sub> on the ferrihydrite adsorption of Co, Pb and Cd: ternary complexes and site heterogeneity. *Applied Geochemistry*, 18, 1671-1689

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

Weber, P.A., Stewart, W.A., Skinner, W.M., Weisener, C.G., Thomas, J.E., Smart, R.St.C. (2004) Geochemical effects of oxidation products and framboidal pyrite oxidation in acid mine drainage prediction techniques. *Applied Geochemistry*, 19, 1953-1974

Williamson, M.A., Kirby, C.S., Rimstidt, D. (2006) Iron Dynamics in Acid Mine Drainage. In R.I. Barnhisel (Ed.) Proceedings of the 7th International Conference on Acid Rock Drainage and 23rd Annual Meetings of the American Society of Mining and Reclamation, March 26-30, 2006 St. Louis MO (pp. 2411-2423) American Society of Mining and Reclamation (ASMR), 3134 Montavesta Road, Lexington, KY 40502

Younger, P. L., Banwart, S. A., Hedin, R.S. 2002. Mine Water. Hydrology, Pollution, Remediation. Kluwer Academic Publishers. Bodmin, Cornwall, Reino Unido. P. 70



1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

Table 3. Total metal concentrations in tailings sample

<b>Fe</b> (%)	<b>Zn</b> (%)	<b>Pb</b> (%)	<b>Cu</b> (ppm)	<b>Ag</b> (g/ton)	<b>As</b> (%)	<b>B</b> (ppm)	<b>Ba</b> (ppm)	<b>Be</b> (ppm)	<b>Ca</b> (%)	<b>Cd</b> (ppm)	<b>Co</b> (ppm)
38.8	2.2	0.4	2300.0	90.5	0.3	206.0	21.0	NC	0.4	167.0	<LD
<b>Cr</b> (ppm)	<b>Ga</b> (ppm)	<b>Li</b> (ppm)	<b>Mg</b> (%)	<b>Mn</b> (ppm)	<b>Mo</b> (ppm)	<b>Ni</b> (ppm)	<b>Sb</b> (pppm)	<b>Si</b> (%)	<b>Sr</b> (ppm)	<b>Ti</b> (ppm)	
<LD	114.0	3.0	0.4	257.0	<LD	5.0	294.0	3.4	17.0	95.0	

Table 4. Acid-base balance test results

Total Sulfur (%)	Sulfates as sulfur (%)	Neutralization Potential, PN (kg CaCO <sub>3</sub> /ton)	Acid Potential, PA (kg CaCO <sub>3</sub> /ton)	de NetNeutralization Potential, PNN (kg CaCO <sub>3</sub> /ton jales)
50.0	0.62	5.35	1638.44	0.0033

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

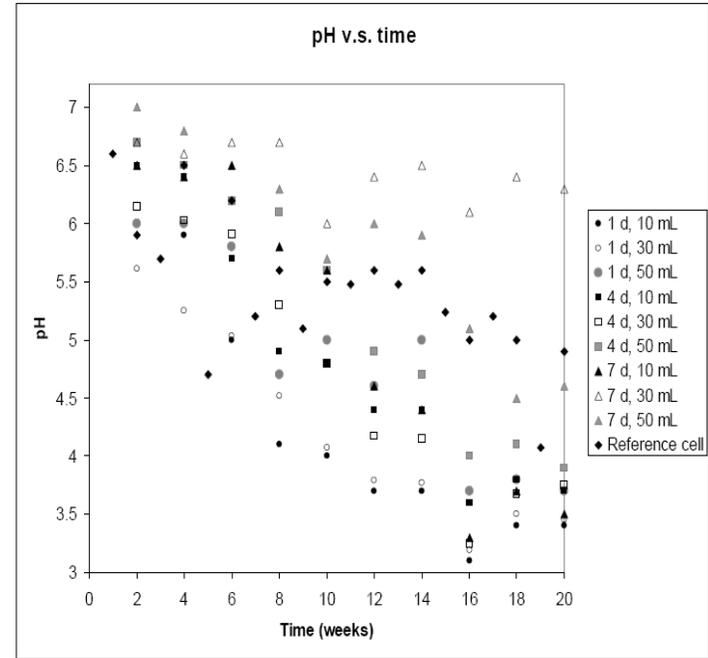


Figure 2. Values of pH vs. Time in humidity cells

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

Table 5. Leachates characteristics from cell 1d/10 mL and reference cell

Week	pH	CE µScm <sup>-2</sup>	Eh mV	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> mgL <sup>-1</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> mgkg <sup>-1</sup> wk	Metals concentrations (ppm)																	
						Fe	Zn	Pb	Cu	As	Ca	Cd	Mg	Mn	Ni	Sr							
<b>Cell 1d/10 mL</b>																							
2	6.0	3150	181.3	-	-	0.12	113.5	0.50	<LD	0.10	-	1.0	119.3	15.8	0.20	-							
4	5.9	3440	177.0	2720	664	0.36	126.9	1.17	<LD	0.20	-	1.04	115.0	17.0	0.10	-							
6	5.0	3585	189.5	2720	680	1.0	211.0	2.5	1.6	0.30	379.1	1.6	190.9	30.1	0.20	0.50							
8	4.1	3295	231.4	2263	543	23.1	200.5	4.3	10.1	0.40	404.9	2.1	163.1	22.3	<LD	0.20							
10	4.0	2915	246.6	1928	447	15.1	204.5	2.7	7.9	0.70	262.7	1.7	163.4	19.4	0.20	0.70							
12	3.7	2465	240.4	1789	433	28.9	256.8	3.8	11.7	0.80	308.5	2.1	147.1	16.2	0.20	0.40							
14	3.7	2470	290.8	1821	495	24.9	299.5	2.9	12.1	0.90	307.8	2.9	122.1	13.1	0.20	0.50							
16	3.1	2660	272.0	2257	551	48.7	406.5	4.5	20.8	1.4	358.9	4.5	81.5	7.9	0.20	0.50							
18	3.4	2460	295.6	1864	466	42.7	412.5	3.2	26.3	1.0	274.4	4.6	48.4	5.1	0.10	0.70							
20	3.4	2515	321.5	1545	383	54.8	377.5	2.6	34.9	0.90	234.3	4.9	27.0	3.7	<LD	0.70							
<b>Reference cell</b>																							
1	6.6	1984	64.2	-	-	<LD	48.9	0.80	<LD	<LD	-	0.50	20.4	3.1	0.10	-							
2	5.9	1713	201.0	1094	385	<LD	70.4	1.8	<LD	<LD	-	0.70	63.2	8.7	0.10	-							
3	5.7	1845	168.8	256	74	<LD	7.3	1.4	<LD	<LD	-	0.10	27.6	4.4	<LD	-							
4	6.5	1675	122.3	1560	523	<LD	138.4	1.3	0.20	0.20	-	1.2	117.9	17.7	0.20	-							
5	4.7	1599	113.9	836	322	0.2	53.1	2.1	0.20	0.20	258.6	0.40	60.1	7.8	<LD	0.40							
6	6.2	1593	109.3	1028	325	<LD	25.9	1.5	<LD	<LD	250.3	0.30	56.5	6.2	<LD	0.50							
7	5.2	1680	179.2	1060	318	0.77	125.0	2.4	0.50	0.40	340.0	0.80	94.4	12.7	<LD	0.24							
8	5.6	2570	133.1	1002	301	0.50	123.7	2.6	0.60	0.20	325.7	0.90	122.5	16.3	<LD	0.32							
9	5.1	2019	ND	1045	299	0.56	106.4	3.3	0.80	0.10	257.9	1.0	89.4	10.7	<LD	0.2							
10	5.5	1471	132.7	724	236	0.84	24.0	2.3	0.40	0.10	285.2	0.30	64.6	6.6	<LD	0.4							
11	5.48	1075	118.3	526	179	1.27	15.6	2.7	0.20	0.10	231.8	0.20	42.9	4.4	<LD	0.64							
12	5.6	1009	168.5	432	157	1.55	13.0	2.7	0.20	0.10	192.4	0.10	44.5	4.2	<LD	0.4							
13	5.48	1075	118.3	253	91	2.01	12.2	2.1	0.10	0.10	139.3	0.10	29.0	3.1	<LD	0.42							
14	5.6	683	154.7	227	80	3.05	10.8	2.0	0.10	0.10	117.4	0.10	26.4	2.4	<LD	0.3							
15	5.24	991	165.5	517	147	9.05	116.4	2.5	6.2	0.60	109.1	0.90	40.6	4.1	0.1	0.3							
16	5.0	645	195.1	171	58	11.69	35.0	1.6	1.3	0.20	81.0	0.30	36.2	3.0	<LD	0.4							
17	5.2	568	106.3	222	73	7.66	30.0	2.3	0.70	0.20	55.5	0.20	28.4	3.1	<LD	0.2							
18	5.0	468	169.9	156	54	7.72	25.7	3.1	0.60	0.20	40.5	0.20	21.9	2.2	<LD	0.2							
19	4.1	869	236.5	398	128	6.58	99.7	4.8	1.4	0.30	72.3	0.80	37.8	4.5	<LD	0.08							
20	4.9	476	214.1	162	57	9.21	33.3	3.8	0.6	0.20	37.5	0.30	20.7	2.0	<LD	0.2							

- = Not determined, <LD = below detection limit; MPL (ppm): As (5.0), Cd (1.0); Pb (5.0)

## Humidity Cell Tests: Effect of Air Flow and Cycle Duration in the Quality of Leachates<sup>1</sup>

María-del-Refugio González-Sandoval<sup>2</sup>, Liliana Lizárraga-Mendiola<sup>3</sup>, Salvador A. Sánchez-Tovar<sup>4</sup>, María-del-Carmen Durán-Domínguez<sup>5</sup>

<sup>2</sup> Graduate Program in Engineering and <sup>3</sup>Environmental Chemical Engineering Laboratory, Faculty of Chemistry (FQ), National Autonomous University of Mexico (UNAM), México, D.F. 04510 MEXICO; <sup>3</sup> Academic Area of Engineering and Architecture, Institute of Basic Sciences and Engineering, Autonomous University of the State of Hidalgo, Pachuca, Hgo. 42184 MEXICO; <sup>4</sup> Tecnología Intercontinental, S.A. de C.V., México, D.F. 06500 MEXICO

### ABSTRACT

A factorial experimental design was used for humidity cell tests conducted for 10 cycles on tailings containing 71% pyrite to determine if the rate of air flow (3 and 6 Lmin<sup>-1</sup>) and cycle duration (14 and 21 days) affected leachate pH, electrical conductivity, and Eh. The tailings composite sample for the tests was taken from Tizapa, a massive sulfide mine located southwest of Mexico City, Central Mexico. The method ASTM D 5744-96 was taken as the basis for the design of the cells with two modifications: 1) air was circulated across the surface of the tailings and 2) water was dropped directly emulating rain on a tailings dam. Examining drainage quality data by cycles indicated the four treatments did not significantly affect the pH, but it was found that the air flow rate had a significant effect in the quality of leachates. The higher air flow delayed acidification, probably due to excessive water loss that inhibited oxidation reactions.

Key words: Massive sulfide ore, tailings, AMD prediction, kinetic tests, leachate quality, humidity cell

### INTRODUCTION

Static and kinetic tests are commonly conducted to predict the acid generating behavior of mine wastes and classify these wastes based on the predictions. Static tests predict the quality of the drainage by comparison of the potentials of the sample to produce and neutralize acid. Kinetic tests take a larger volume of sample and time. They provide information about the rates of mineral dissolution and, therefore, about the acid production and quality of the drainage. The humidity cell test is the kinetic tests most widely used for predicting the quality of drainage from mine wastes. The development of this test can be traced back to 1962 with the application of kinetic tests to coal-mine wastes (Lapakko, 2003) and it was further adapted by Sobek et al. (1978). In 1996, the ASTM D 5744-96-Standard Test Method for Accelerated Weathering of Solid Materials Using a Modified Humidity Cell was approved (ASTM, 2000).

The Sobek humidity cell test, as well as the ASTM method for waste rock introduce air flow through the cell from the bottom and a cycle of seven days composed by two periods. First, a three-day dry period for dry air circulation through the tailing or waste bed and a second three-day period during which humid air is circulated through the waste. On the seventh day, the tailing or waste bed is leached with a fixed volume of water left in contact with the solids for one hour. Parameters such as pH, electrical conductivity, redox potential, sulfate and metals concentrations,

etc., are determined in the resulting leachate. Modifications to the humidity cell test continue to be made based on additional research (Bucknam et al., 2009).

It has been reported that differences in protocol variables affect the leachate quality. Frostad et al. (2002) performed a comparative study using five kinetic test protocols (standardized humidity cells, non-aerated cells and others). These authors indicated that the standardized humidity cell creates an unnatural oxidation environment due to the extreme humidity and dry periods, thus producing erratic results. They further reported that non-aerated cells (but naturally ventilated) have an oxidation environment closer to natural conditions, produce more consistent results and therefore, better estimate the rate of sulfide oxidation in the field. Sapsford and Williams (2005) conducted a study based on the ASTM method and compared aerated and non-aerated cells. They found that variations in air flow affected the leachate characteristics, and that less time was required to reach the peak iron and sulfates concentrations in the aerated cells.

Climatic conditions must also be considered in extrapolation of humidity cell results to the field. Schwartz et al. (2006) concluded that humidity cells are adequate to estimate the quality of leachates in humid climates but may be inadequate for arid climates. This scope was considered in the previous job developed in our research group and described in the following section.

### BACKGROUND TO THE STUDY

González-Sandoval (2006) used humidity cell tests to assess the effects of hydrologic variables (drought, rainy season duration, precipitation) on pyrite oxidation rate at the surface of a non-flooded tailings dam. The humidity cells were based on the Sobek et al. (1978) design. To study the effects of wet period duration, periods of 1, 4, and 7 days were considered and the test cycle duration was extended from the standard 7 days to 14 days. During the wet period, water was carefully dropped on the surface of the tailings instead of applying humidified air, emulating rain. The effect of the volume of water (10, 30 and 50 mL) added daily during the wet period on pH was also assessed. Air (1 Lmin<sup>-1</sup>) was circulated over the surface of the 250 g-tailings samples. The cells were flooded on day 14 with 250 mL of deionized water for one hour; pH, electrical conductivity and other parameters were determined in the collected leachates. The experimental duration was 20 weeks.

The results showed that there was a significant difference between the treatments for the wet period duration factor during the first twelve weeks and no significant difference for the volume of water used to drop on the tailings as "rain". The 1-day wet period cell, and therefore, the longest dry period for cycles, combined with the lowest water volume, resulted in the fastest pH drop among the different treatments (pH=3.1 on week 16) whereas the cells that remained more saturated with water held pH values above 4. These conclusions seem to be in agreement with field results reported by Álvarez-Valero (2008) for Mediterranean weather, where long drought periods and short rainy season cause the generation of AMD during all year.

Based on these results and the previous studies mentioned in the introduction, the present research proposes to determine the effects of air flow and cycle duration in the performance of adapted humidity cells for tailings from a massive sulfide ore, measuring pH and other parameters in the leachates obtained.

<sup>1</sup> Paper was presented at the 2009, Securing the Future and 8<sup>th</sup> ICARD, June 22-26, 2009, Skellefteå, Sweden

## METHODS

### Study area

The tailings used in the test were taken from Tizapa, a massive sulfide mine located south west of Mexico City, in the State of Mexico, near the town of San Juan Zacazonapan and approximately at 120 km from the city of Toluca, the capital of the state (Figure 1). The altitude is 1200 m.a.s.l., and the predominant climate is from temperate to warm with dry winters and rainy summers. During the months of July, August and September, the region receives the maximum precipitation. The annual average precipitation is 1,500 mm. The temperature in summer exceeds 30°C, and the temperature in winter oscillates from 10 to 16°C. The mine produces concentrates of zinc, lead and copper sulfides by flotation.

### Sample preparation and characterization

The composite sample of essentially unweathered tailings was collected from two samplings at the process discharge pumping station to the tailings dam. The samples were taken to the Environmental Chemical Engineering Laboratory of the Faculty of Chemistry of the National Autonomous University of Mexico (UNAM) and dried at room temperature. The samples were screened and homogenized according to recommendations of the Mexican standard NMX-AA-015-1985 (DOF, 1985) and Richardson (1993) and divided with a Jones riffle Splitter (Gerlach et al., 2007). Two equal amounts of each sample were weighed and incorporated following the former procedure. Finally, 1-kg samples for each cell were packed in hermetically sealed plastic bags. The composite sample was analyzed in the mining company laboratories by the following techniques: The sample was digested according to EPA method 3051 (1991) and analyzed for total metals concentrations by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES, Perkin Elmer 2002 mod. Optima 4300 DV); semiquantitative analysis by X-ray fluorescence (XRF) and mineralogical content by X-ray diffraction (XRD). The sulfates in the tailings were extracted according to Mexican standard NOM-141-SEMARNAT-2003 (2004) and then quantified by EPA 9038 turbidimetric method (1986).

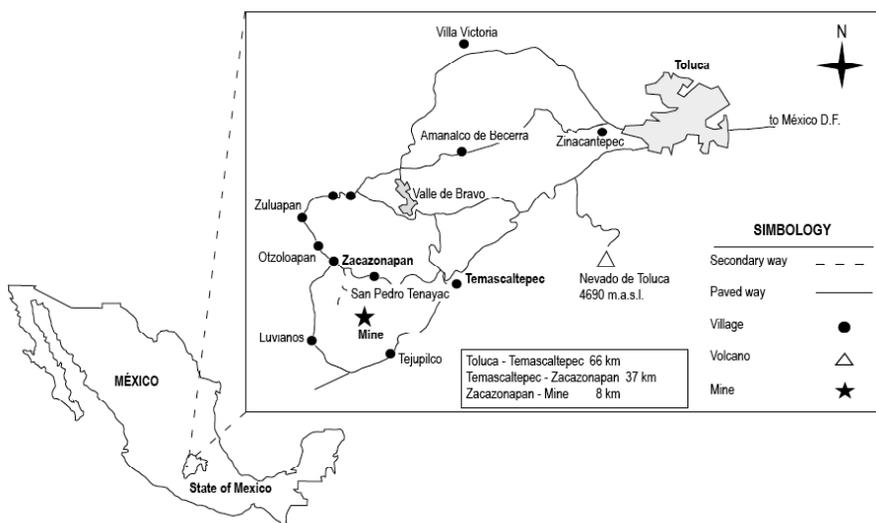


Figure 1. Mine location (Lizárraga Mendiola et al, 2008)

### Humidity cells construction

The cells were dimensioned according to method ASTM D 5744-96 (2000). They were constructed from polyethylene, as shown in Figure 2. Polyethylene mesh and compressed cotton were used above the perforated plate due to availability and because it was verified that cotton did not alter the pH and electrical conductivity of solutions (González-Sandoval, 2006). Air was supplied with Hagen Maxima air pump connected to a superficial round shape hose diffuser. Each cell was loaded with one kilogram of tailings (average bed height = 2 cm) and flood rinsed with 1 L of deionized water, which was left in contact with the tailings for one hour at the beginning of the tests.

### Experimental Design

In order to assess how the cycle duration and the air flow of humidity cells can affect the quality of the leachates, mainly pH and, by inference, the rate of pyrite oxidation, a 2<sup>2</sup> factorial experimental design was implemented in which the levels of the factors were: (1) cycle duration: 14 (as in previous study) and 21 days, were selected based on the observation that long dry periods favor pyrite oxidation and, (2) air flow rates above the tailings bed: 3 and 6 Lmin<sup>-1</sup> were used, considering the air flow rate interval stated in the method ASTM D 5744-96 (2000), 1 to 10 Lmin<sup>-1</sup>. The analyzed response variable was pH, electrical conductivity (EC) and redox potential (Eh), sulfate and metals concentrations were also quantified. Each treatment combination was replicated twice.

### Operation conditions

The operation conditions were defined based on the study conducted by González-Sandoval (2006) as described in the background to the study. The treatments used were as follows: (1) Cell operated with 14-d cycles and a constant air flow rate of 3 Lmin<sup>-1</sup>, (2) Cell operated with 14-d cycles and a constant air flow rate of 6 Lmin<sup>-1</sup>, (3) Cell operated with 21-d cycles and a constant air flow rate of 3 Lmin<sup>-1</sup> and (4) Cell operated with 21-d cycles and a constant air flow rate of 6 Lmin<sup>-1</sup>.

Air was circulated continuously across the surface of the tailings, the room temperature ranged from 20 to 25 °C, and the room humidity was not controlled. The wet period of all cells consisted of one day prior to leaching, in which 50 mL were evenly dropped on the surface of the tailings (it was observed in the previous study that the shortest the wet period, the faster pH drops). On day 14, the cells were flooded with 1 L of deionized water for a contact time of one hour after which the leachate was collected in a polyethylene vessel. The main response variable considered was pH as an indicator of pyrite oxidation. The values of pH and electrical conductivity were measured in the leachates with a Corning Checkmate II meter and redox potential with a Thermo-Orion electrode model 9678BN. The samples were split for sulfates and total metals analysis, acidified with concentrated nitric acid to pH 2 and preserved under refrigeration at 4°C. Sulfate concentrations were determined by turbidimetry (EPA, 1986). Samples were digested according to EPA method 3005A (1992) and analyzed by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES, Perkin Elmer 2002 mod. Optima 4300 DV) at the Department of Metallurgical Chemical Engineering of the Faculty of Chemistry, UNAM.

### Statistical analysis

The analysis of variance of the results was performed using Statgraphics 5.1 software for the leachate pH for a multifactorial design at a confidence level of 95%.

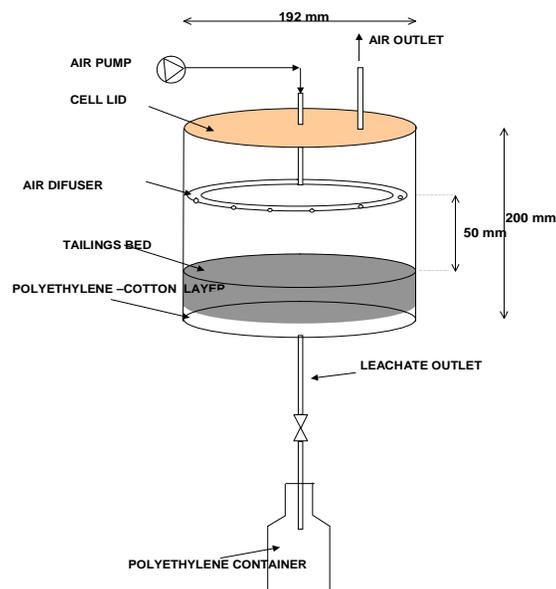


Figure 2. Humidity cell scheme

## RESULTS AND DISCUSSION

### Tailings characterization

Table 1 presents the mineralogical composition of the sample used in the cells. It is evident that the tailings have low buffering capacity from carbonates (2% calcite) relative to the pyrite content (71%). Samples of these tailings were previously analyzed by acid-base accounting static test (González-Sandoval, 2006), which showed their high potential to generate acid drainage ( $NNP < 0.03$ ). Table 2 shows the elemental composition of the tailings determined both by XRF and ICP-OES. It is expected that metals present in the tailings would likely occur in the leachates (e.g. zinc). The sulfate content of the tailings (0.32%) is attributed to slight oxidation of the sample and the use of zinc and copper sulfates in the flotation process.

Table 1. Mineralogical content of the tailings

MINERAL PHASE	COMPOSITION
$FeS_2$ (Pyrite)	71%
$ZnS$ (Sphalerite)	5%
$SiO_2$ (Quartz)	10%
$(Mg,Fe)_6(Si,Al)_4O_{10}(OH)_8$ (Clinocllore)	5%
$(K,Na)(Al,Mg,Fe)(Si_{3.1}Al_{0.09})O_{10}(OH)$ (Muscovite)	3%
$CaCO_3$ (Calcite)	2%
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (Gypsum)	1%

Table 2. Elemental composition of the tailings determined by XRF and ICP-OES (weight %)

ELEMENT	XRF (%)	ICP-OES (%)
Aluminum (Al)	0.51	0.539
Arsenic (As)	0.3	0.281
Boron (B)	-	0.004
Cadmium (Cd)	0.06	0.027
Calcium (Ca)	0.94	0.461
Copper (Cu)	0.24	0.249
Iron (Fe)	35.9	37.05
Lead (Pb)	0.41	0.404
Lithium (Li)	-	<0.001
Magnesium (Mg)	0.21	0.293
Manganese (Mn)	-	0.022
Nickel (Ni)	0.002	0.002
Oxygen (O)	10.1	-
Potassium (K)	0.37	0.146
Silicon (Si)	7.3	-
Sodium (Na)	-	0.057
Sulfur (S)	41.5	-
Zinc (Zn)	3.1	3.33

(-) Not determined

### Leachates quality

The values of the parameters measured in the leachates are shown in Table 3. The pH differences between duplicates range from 0 to 1.65 in the most extreme case, probably due to the dissolution of some mineral particles within the tailings. Regarding the evolution of pH, in the first four leaching cycles, pH decreased faster in the 14-days cycle cell with low air flow (4.80 to 4.48), but increased slightly in the cells with the same cycle duration and high air flow rate (4.79 to 4.96) while in the approximately equivalent time, up to the third leaching cycles of the 21-days cycle units, the pH was higher (4.7). From this point on, the acidification process was apparently triggered in all the cells, obtaining the lowest pH value in the 21-days cycles cells operated with lower air flow.

The analysis of variance, ANOVA, for the multifactorial design at an interval of confidence of 95%, for the factors of cycle duration and air flow rate and pH as response variable, showed there is no significant difference between the treatments. As a consequence, there was no significant difference for EC and redox potential since these parameters are pH dependant. Considering that the leachings of the 14-day cycle cells and the 21-day cycle cells are performed at different times, two additional ANOVAS were calculated for 14-day cycle cells and the 21-day cycle cells, independently, taking air-flow rate and time as the controlled factors. These ANOVAS showed that the air flow had a significant effect on pH in the course of time, so that the lower air flow rate increased the oxidation of pyrite.

Table 3. Parameters measured in the leachates (mean sulfate and elemental concentrations, mg/L)

Cycle no.	Date of leaching	pH a	pH b	A mean  µto-µto	pH mean	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> n/cm	E.C., µS/cm	Eh, mV	Al	As	Ca	Cd	Cu	Fe	K	Mg	Na	Pb	Zn
<b>Results for cells with 14-day cycles, 3 Lmin<sup>-1</sup> air flow rate</b>																			
1	03/06/2008	5.03	4.93	0.1	4.98	2663	3793	171.5	0.15	0.13	410.7	2.43	2.72	4.61	1.95	156.1	-	2.21	200.2
2	17/06/2008	4.96	5.08	0.12	5.02	1702	2555	173.2	0	0.04	328.65	0.5	0.34	0.01	1.61	108.98	1.52	1.57	49.57
3	01/07/2008	4.95	4.28	0.67	4.615	2441	2893	222.55	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4	15/07/2008	4.61	4.34	0.27	4.475	1521	2785	245.85	0	0.13	302.5	0.6	0.47	0.42	2.85	154.1	0.53	2.2	72.95
5	29/07/2008	4.43	4.09	0.34	4.26	2689	3263	266.05	0	0.1	92.55	0.23	0.52	1.02	49.31	0.08	0.79	21.45	
6	12/08/2008	4	4.02	0.02	4.01	1752	3075	276.6	0.14	0.45	295.4	1.14	1.53	4.2	0.45	143.4	0.38	3.1	112.99
7	26/08/2008	3.89	4.07	0.18	3.98	1904	2670	261.5	0	0.04	19.27	0.07	0	0.1	0.03	14.49	0	0.05	4.71
8	09/09/2008	5.46	3.81	1.65	4.635	1716	2460	340.75	0.23	0.38	229.1	1.08	1.11	6.31	0.05	104.74	0.29	1.81	95.09
9	23/09/2008	3.52	3.6	0.08	3.56	1975	2840	383.5	0.46	0.36	194.65	2.02	1.09	10.84	0	79.01	0.13	0.84	167.4
10	07/10/2008	3.46	3.6	0.14	3.53	1547	2625	398.95	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>Results for cells with 14-day cycles, 6 Lmin<sup>-1</sup> air flow rate</b>																			
1	03/06/2008	4.77	4.83	0.06	4.8	2175	3293	197	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	17/06/2008	5.13	5	0.13	5.07	1879	3115	193.4	0	0.1	538.85	1.21	1.5	0.55	0.23	138.1	1.87	3.47	122.5
3	01/07/2008	5.93	6.07	0.14	6	2071	3148	143.8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4	15/07/2008	4.85	4.9	0.05	4.88	1266	2558	207.4	0.19	0.15	387.35	1.02	2.96	7.17	1.03	121.45	0.5	4.32	102.7
5	29/07/2008	4.66	4.78	0.12	4.72	1466	2535	221	1.73	0.18	386.5	3.01	5.22	26.04	0.77	152.5	0.57	2.08	242.2
6	12/08/2008	4.49	4.97	0.48	4.73	1573	2773	230.5	0.11	0.2	284.75	0.73	1.46	5.46	0.2	152.35	0.49	3.02	86.98
7	26/08/2008	4.42	4.72	0.3	4.57	1573	2695	215.5	0	0.13	85.3	0.35	0.49	1.07	0	66.37	0.1	1	33.16
8	09/09/2008	4.2	4.42	0.22	4.31	1208	2848	283.4	0.13	0.35	165	1.09	0.66	4.39	0.02	104.38	0.27	1.37	96.01
9	23/09/2008	3.81	3.87	0.06	3.84	1573	2993	300	0.27	0.26	187.15	1.12	1.76	12.83	0	117.85	0.22	2.13	91.58
10	07/10/2008	3.75	3.77	0.02	3.76	1466	2340	371.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

(-) Not determined

Table 3. Parameters measured in the leachates (mean sulfate and elemental concentrations, mg/L) (Continued)

Cycle no.	Date of leaching	pH a	pH b	A mean  µto-µto	pH mean	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mgL <sup>-1</sup> ) µS/cm	E.C., µS/cm	Eh, mV	Al	As	Ca	Cd	Cu	Fe	K	Mg	Na	Pb	Zn
<b>Results for cells with 21-day cycles, 3 Lmin<sup>-1</sup> air flow rate</b>																			
1	10/06/2008	4.52	4.69	0.17	4.61	2307	2943	221.8	0.62	0.1	362.1	2.27	5.88	14.81	0.64	134.05	4.25	4.55	179.05
2	01/07/2008	4.62	4.71	0.09	4.67	3756	3335	206.8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3	22/07/2008	4.75	4.64	0.11	4.7	3091	3908	216.3	0.38	0.19	408.4	1.31	3.29	14.12	0.11	165.2	0.61	4.57	121.42
4	12/08/2008	4.68	4.5	0.18	4.59	3511	3770	241.2	0.07	0.23	286.15	1.16	0.86	2.04	1.7	159.45	1.58	1.62	115.4
5	02/09/2008	4.16	3.96	0.2	4.06	3011	3790	288.7	0	0.03	0.1	0.01	0	0	0	0.22	0	0	0.09
6	23/09/2008	3.71	3.54	0.17	3.63	2886	3765	339	0.55	0.37	302.05	1.55	2.11	28.2	0	123.4	0.25	2.43	112
7	14/10/2008	3.67	3.73	0.06	3.7	2752	3290	338.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
8	05/11/2008	4.83	3.33	1.5	4.08	2154	2880	320.2	0.98	0.68	791	2.65	3.6	52.4	0	171.1	0.62	3.03	349.7
9	25/11/2008	3.57	3.27	0.3	3.42	1957	3045	347.4	1.75	1.13	630.2	3.97	4.35	60.31	0	159.5	0.1	2.61	419.8
10	16/12/2008	3.29	3.32	0.03	3.31	2368	2985	374.8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>Results for cells with 21-day cycles, 6 Lmin<sup>-1</sup> air flow rate</b>																			
1	10/06/2008	4.69	4.89	0.2	4.79	2361	3538	230.1	0.6	0.11	593.65	3.58	6.62	10.23	1.09	156.35	-	2.59	295.4
2	01/07/2008	5.01	4.92	0.09	4.97	3877	3485	206.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3	22/07/2008	4.7	4.78	0.08	4.74	2511	3208	215.3	0.48	0.24	552.7	1.7	3.81	17.35	0.57	197	1.05	5.68	167
4	12/08/2008	4.99	4.94	0.05	4.96	2315	3345	220.9	0.04	0.19	242.15	0.74	0.82	1.56	1.06	132.55	0.38	2.02	67.48
5	02/09/2008	4.53	4.53	0	4.53	2199	3160	255.5	0	0.03	0.04	0.01	0	0	0	0.1	0	0	0.22
6	23/09/2008	4.13	4.04	0.09	4.09	2511	3325	287.5	0.25	0.03	38.35	0.02	0.04	0.45	2.54	38.18	-	0	0.41
7	14/10/2008	4.19	4.36	0.17	4.28	1238	3020	278.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
8	05/11/2008	3.96	3.75	0.21	3.86	2243	3053	305	0.76	1.16	705.6	2.67	3.38	38.47	0	269.15	0.64	6.72	282.55
9	25/11/2008	3.74	3.58	0.16	3.66	2315	2815	333.9	0.82	1.1	694.5	2.59	3.36	44.58	0	226.7	0.45	5.95	269.7
10	16/12/2008	3.62	3.51	0.11	3.57	1457	2360	357.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

(-) Not determined

Sulfate and metals concentrations had a similar behavior in all cells, being high in the first leaching cycles, due to the dissolution of the oxidation products remaining in the tailings. Most concentrations decreased in the intermediate cycles and increased in the last ones. It is considered that these increases correspond to the oxidation of sulfides and the dissolution of carbonates and probably aluminosilicates, as inferred by the presence of Al in the leachates. Zinc, iron and sulfate concentrations were higher in the 21-day cycle tests.

## CONCLUSIONS

The results obtained in this study demonstrate that there is no significant difference between the treatments tested, but it was possible to confirm that the air flow rate has a significant effect on the pH evolution. For the air flows used in the performed tests, 3 and 6 Lmin<sup>-1</sup>, the lower flow accelerated acidification. The inhibition of pyrite oxidation at the higher air flow is probably due to excessive water loss. This apparently limits the oxidation reactions, even though greater air diffusion through the tailings would be expected under the dryer conditions. It is important to continue research in kinetic test methods in order to obtain reliable results that predict with accuracy the long-term behavior of mining waste leachates under the environmental conditions of each particular site.

## ACKNOWLEDGEMENTS

Authors gratefully acknowledge the cooperating mine enterprise staff and the Environmental Chemical Engineering Laboratory, Faculty of Chemistry (FQ), UNAM, for logistical and analytical support; Cand. Dr. Ciro Márquez (Metallurgical Chemical Engineering Dept., FQ, UNAM) for the metals analysis as well as Dr. Antonio Barrera (Metallurgical Chemical Engineering Dept., FQ, UNAM) and Ofelia Morton (Geophysics Institute, UNAM) for their valuable comments. Project was partially financed by UNAM-DGAPA-PAPIIT Project IN105407. The first author receives doctoral scholarship no. 191790 granted by the Mexican National Council for Science and Technology.

## REFERENCES

- Álvarez-Valero, A. M., Pérez-López, R., Matos, J., Capitán, M. A., Nieto, J. M., Sáez, R., Delgado, J., Caraballo, M. 2008. Potential environmental impact at Sao Domingos mining district (Iberian Pyrite Belt, SW Iberian Peninsula): evidence from a chemical and mineralogical characterization. *Environmental Geology*. 55(8):1797-1809.
- ASTM. 2000. Standard test method for accelerated weathering of solid material using a modified humidity cell. Designation: D 5744-96. Annual Book of ASTM Standards. Vol. 11.04. Environmental assessment; hazardous substances and oil spill responses; waste management. Section 11. Water and Environmental Technology. Washington, DC, USA.
- Bucknam, C.H., White, W.W.III and Lapakko, K.A. 2009. Standardization of mine waste characterization methods by ADTI-MMS. Securing the Future and 8<sup>th</sup> ICARD, June 22-26, 2009, Skellefteå, Sweden.
- DOF. 1985. Protección al ambiente - contaminación del suelo - residuos sólidos municipales - muestreo - método de cuarteo. Secretaría de Comercio y Fomento Industrial. México, D.F. México.
- DOF. 2004. Norma Oficial Mexicana NOM-141-SEMARNAT-2003, 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. Sria. de Medio Ambiente y Recursos Naturales. México, D.F. México.
- EPA. 1986. Method 9838. Sulfate (turbidimetric). Revision 0. Environmental Protection Agency, USA.

- EPA. 1991. Method 3051. Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges, Soils, and Oils. Revision 0. USA.
- EPA. 1992. Method 3005A. Acid Digestion of Waters for Total Recoverable or Dissolved Metals for Analysis by FLAA or ICP Spectroscopy. Revision 1. Environmental Protection Agency, USA.
- Frostad, S., Klein, B., Lawrence, R.W. 2002. Evaluation of laboratory kinetic test methods for measuring rates of weathering. *Mine Water and the Environment*. 21:183-192.
- Gerlach, R.W., Dobb, D.E., Raab, G. A., Nocerino, J.M.. 2007. Gy Sampling Theory in Environmental Studies 1: Assessing Soil Splitting Protocols. Characterization and monitoring. Environmental Protection Agency. [www.epa.gov/esd/cmb/research/gy\\_jn102.pdf](http://www.epa.gov/esd/cmb/research/gy_jn102.pdf)
- González-Sandoval, M.R. 2006. Generación de lixiviados ácidos de jales ricos en piritita. Tesis de maestría en ingeniería ambiental (Sustancias y residuos peligrosos). Universidad Nacional Autónoma de México, PMYDI. México D.F. México.
- Lapakko, K.A. 2003. Developments in Humidity-Cell Tests and their Application. In *Environmental Aspects of Mine Wastes* (J.L. Jambor, D.W. Blowes, A.I.M. Ritchie, eds.). Mineralogical Association of Canada Short Course Volume 31. p. 147-164.
- Lizárraga-Mendiola, L., González-Sandoval, M.R., Durán-Domínguez-de-Bazúa, M.C., Herrera-Márquez, C. 2008. "Geochemical behavior of heavy metals in a Zn-Pb- Cu mining area in the State of Mexico (Central Mexico). *Env. Monitoring and Assessment*. Online.
- Richardson, J.M. 1993. A practical guide to field sampling for geological programs. Analysis of Geological Materials. Chap. 2. Riddle, C. Ed. Marcel Dekker, Inc. USA.
- Sapsford, D.J., Williams, K.P. 2005. Predominant kinetics in laboratory prediction of ARD. Proceedings of the 9th International Mine Water Congress. September 5- 7. Oviedo, Asturias, Spain.
- Schwartz, M. O., Schippers A., Hahn, L. 2006. Hydrochemical models of the sulphidic tailings dumps at Matchless (Namibia) and Selebi-Phikwe (Botswana). *Environmental Geology*. 46:504-510
- 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, in Environmental Protection Agency, 1994. Acid Mine Drainage Prediction. Office of Solid Waste. Special Waste Branch. P. 19. Washington, DC, USA.

## Oxidación de jales ricos en pirita en un reactor a escala de banco

M. R. González-Sandoval\*, S. A. Sánchez-Tovar, C. Márquez-Herrera, L.G. Lizárraga-Mendiola, M. C. Durán-Domínguez-de-Bazúa

Programa de Ingeniería Química y Química Ambiental, Facultad de Química, UNAM. Ciudad Universitaria, México, D.F.

Recibido 08 mayo 2007, revisado 22 septiembre 2007, aceptado 17 noviembre 2007

*Pyrite-rich tailings oxidation in a bench scale reactor*

### Abstract

The mining industry is a relevant economical activity in Mexico. However, it is also one of the industries that generate more wastes. Tailings ("jales" in Spanish from the aztec term "xalli", fine sands) figure among them. Mexican standards define tailings as "solid wastes generated in the primary operations of separation and concentration of minerals" and tailings pond or dam, the deposits where they are disposed of, as "engineering constructions for the storage and final disposal of the tailings, which are built and operated simultaneously". In the present study, essays to simulate the filling of a tailings pond or dam were performed. The follow up parameters used were taken from a previous study in which it was found that long periods of drought followed by strong precipitations, favor the oxidation of the pyrite in the tailings. The objective of the present research was to determine the effect of these conditions in the leachates characteristics that could be generated. During the tests, the maximum allowed limits for metals stated in Mexican standards where not exceeded and the values of pH and iron concentration were similar to the data analyzed from the tailings pond water samples and the humidity cell tests.

**Key Words:** Tailings, pyrite, acid mine drainage or leachates, bench scale reactor

### Resumen

La minería tiene un papel preponderante en la economía de México, sin embargo, es también una de las industrias que más generan residuos. Entre ellos destacan los jales (del náhuatl "xalli", arenas finas). La normatividad mexicana define "jales" como "residuos sólidos generados en las operaciones primarias de separación y concentración de minerales" y a los depósitos donde se desechan, llamados "presas de jales" como "obras de ingeniería para el almacenamiento o disposición final de los jales, cuya construcción y operación ocurren simultáneamente". En el presente estudio se realizaron ensayos en un reactor a escala de banco para simular el llenado de una presa de jales ricos en pirita. Los parámetros de operación fueron los utilizados en celdas de humedad de un estudio previo en el que se determinó que un periodo prolongado de sequía seguido de precipitaciones fuertes, favorece la oxidación de la pirita. El objetivo de la presente investigación fue determinar el efecto de estas condiciones en las características de los lixiviados que pudieran generarse. Se encontró que, durante estos ensayos, no se sobrepasan los límites máximos permisibles de metales establecidas por la normatividad para residuos peligrosos y que hay reproducibilidad en cuanto a la evolución de pH y concentraciones de hierro en comparación con el agua muestreada en la presa de jales y de las pruebas en celdas de humedad.

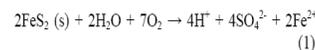
**Palabras Clave:** Jales o colas, pirita, drenajes o lixiviados ácidos de mina, reactor a escala de banco

### Introducción

La norma oficial mexicana NOM-141-SEMARNAT-2003 que establece el procedimiento para caracterizar los jales, así como las

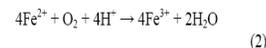
\* Autor de correspondencia  
E-mail: cuquisgssast@yahoo.com.mx

especificaciones y criterios para la caracterización y preparación del sitio, proyecto, construcción, operación y postoperación de las presas de jales, define "jales" como "residuos sólidos generados en las operaciones primarias de separación y concentración de minerales" y "presa de jales" como "obra de ingeniería para el almacenamiento o disposición final de los jales, cuya construcción y operación ocurren simultáneamente". Uno de los problemas ambientales que pueden generar estos residuos se debe a la presencia de sulfuro ferroso, FeS<sub>2</sub>, conocido como pirita. La oxidación de los jales que contienen pirita, ocurre lentamente, de manera natural en presencia de oxígeno y agua, produciendo ácido sulfúrico y sulfato férrico. Para desarrollar la presente investigación se toma como caso de estudio el análisis del jal de una mina productora de zinc, cobre y plomo (como sulfuros) que se encuentra en operación desde 1994 y que, por su alta concentración de pirita (alrededor del 50 por ciento) y ausencia práctica de carbonatos que neutralicen la acidez, podría estar generando drenajes ácidos de mina con el consecuente riesgo para el entorno, especialmente de contaminación de las corrientes de agua subterráneas y ríos de la zona. Las principales reacciones de oxidación de la pirita son las siguientes (Bullock y Bell, 1994; Younger et al., 2002):

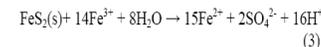


En esta reacción, el azufre se oxida produciendo iones de hidronio y sulfato, los productos de disociación del ácido sulfúrico en solución y se encuentra el ión Fe<sup>2+</sup> libre en solución lo que permite que siga reaccionando. Por otra parte, existe evidencia de que en esta etapa, la catálisis microbiana puede incrementar entre 25 y 34 veces la rapidez de la reacción (Younger et al., 2002).

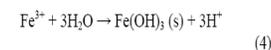
La oxidación del ión ferroso a ión férrico ocurre más lentamente a valores más bajos de pH:



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



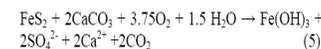
Esta reacción genera más ácido. La disolución de la pirita por el ión férrico, en conjunción con la oxidación del ión ferroso constituye un ciclo de disolución de la pirita. El ión férrico precipita como hidróxido de hierro como se indica en la siguiente reacción:



Debido a la relativa insolubilidad del Fe<sup>3+</sup>, la mayor parte del Fe en solución a valores de pH mayores que 3.5 está presente como Fe<sup>2+</sup>. A valores de pH menores a 3 (el valor exacto depende del contenido de hierro y sulfato), pueden presentarse mayores cantidades de Fe<sup>3+</sup> (Rose y Cravotta, 1998).

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 que se oxidan rápidamente mientras que la pirita cristalina que 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).

Un factor vital para el amortiguamiento de la acidez generada es la presencia de minerales neutralizantes en los mismos residuos. El carbonato de calcio es considerado el más importante, su reacción de neutralización es la siguiente:



Los métodos utilizados para predecir el potencial de generación de estos lixiviados ácidos se clasifican en estáticos y cinéticos. En las pruebas estáticas se hace la comparación entre el potencial máximo de producción de ácido (PA) de los sulfuros y el potencial máximo de neutralización (PN) debido a los minerales alcalinos para obtener el potencial neto de neutralización (PNN). En el caso de las muestras utilizadas en el reactor, su potencial neto de neutralización es de 0.015 kg de CaCO<sub>3</sub> Ton<sup>-1</sup> de jal. Dado que el límite para considerar a los

residuos mineros como potenciales generadores de acidez es de 1.2 o menor, los jales utilizados en este estudio de se consideran como potenciales generadores de acidez.

Por otra parte, las pruebas cinéticas se distinguen de las estáticas en que pretenden emular las reacciones de oxidación natural en el ambiente en que se encuentra el residuo, especialmente el lixiviado de metales pesados al ambiente (aguas subterráneas y/o suelos) y los procesos de producción y consumo de ácido en el ambiente natural, por lo que proporciona datos sobre la rapidez de lixiviación de metales, generación de ácido y neutralización del ácido de una muestra seleccionada. Una de las pruebas cinéticas más comunes son las pruebas de celdas de humedad. En estas pruebas se coloca una muestra del residuo en un recipiente cerrado y se le hace circular aire por la parte inferior, atravesando el jale para acelerar así la oxidación de los jales. En las pruebas más normalizadas (Sobek, 1978; ASTM, 1996) se hace circular por tres días aire seco y en los tres subsiguientes aire humidificado con agua desionizada. Al séptimo día se adiciona sobre el jale una cantidad de agua equivalente al 100 o 50% de la masa de jale y se deja reposar una hora. Posteriormente, se recolecta el lixiviado y se determinan el valor de pH, conductividad eléctrica, sulfatos, metales y potencial redox.

En el estudio precedente a esta investigación, González-Sandoval (2006) propuso un sistema de celdas en las que, en vez de utilizar aire humidificado, se adicionaran distintos volúmenes de agua, durante un número variable de días en ciclos de dos semanas en lugar de una, simulando así el periodo de lluvias anual y lixiviando en el último día del ciclo. De esta manera se puede hacer el proceso de "intemperización" acelerada más semejante a las condiciones reales de campo. Bajo este esquema se encontró que, independientemente del volumen de agua adicionado, lo que más acelera el proceso de oxidación son los periodos prolongados de sequía ya que de esta manera se facilita la difusión del oxígeno en el jale que, de acuerdo con las reacciones presentadas, es el reactivo limitante en la oxidación de la pirita a sulfato ferroso.

Actualmente, la presa de jales en estudio contiene alrededor de tres millones de toneladas de jale y está prácticamente al límite de su capacidad por lo que ya se encuentra en construcción una segunda presa que estará en funciones a principios de 2008. Por

esta razón es de suma importancia el conocimiento del comportamiento de la presa existente a fin de tomar las consideraciones necesarias en la operación de la nueva presa y realizar el cierre adecuado de la presa actual.

## Material y métodos

### Muestreo

La presa de jales muestreada pertenece a una mina localizada en el Estado de México, aproximadamente 120 km al noroeste de la Ciudad de México. La mezcla sólido-líquido (jal) se va distribuyendo homogéneamente sobre la superficie de la presa buscando mantener un ligero declive hacia una zona, que siempre permanece inundada aunque la extensión del área cubierta varía de acuerdo a la posición de la tubería de descarga del jal y la evaporación o precipitaciones sobre la presa aunque siempre alrededor de nivel mínimo donde se localiza la tubería de salida de agua de la presa. En esta zona se recupera el agua, que es enviada nuevamente al proceso sin ningún tratamiento. Se colectaron muestras de jales en la zona de descarga a la presa y de agua en la zona inundada de la presa en visitas realizadas abril, agosto y septiembre de 2005 y enero de 2006. Los muestreos se realizaron considerando cubrir los periodos anterior a la temporada de lluvias, durante la temporada de lluvias y posteriores a la temporada de lluvias para apreciar el efecto de los cambios climáticos sobre la calidad del agua de la presa. En las muestras de agua se midieron "in situ": Temperatura, pH y conductividad eléctrica usando un equipo de campo Coming Modelo Checkmate II, de acuerdo con el instructivo del fabricante (Coming, 1999). Las muestras de agua se acidificaron con ácido nítrico para el posterior análisis de metales totales y sulfatos. Por otra parte, las muestras de jal se mantuvieron inundadas a 4°C antes de su utilización.

### Análisis de aguas y jales

Las muestras de agua fueron digeridas adaptando las metodologías de la EPA para digestión ácida (EPA, 1992) para su posterior análisis multi-elemental ICP-OES en el Departamento de Ingeniería Química Metalúrgica de la Facultad de Ingeniería Química de la UNAM. Se cuantificaron los sulfatos por turbidimetría conforme a lo indicado en la norma NOM-141-SEMARNAT-2003 (DOF, 2004), basada en el método EPA 9038 de cuantificación de

sulfatos por turbidimetría. En el caso de los jales se determinó su composición mineralógica del jal mediante un análisis semi-cuantitativo de difracción de rayos X (DRX), en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación de la Facultad de Química de la UNAM. También se digirieron muestras adaptando las metodologías de la EPA de digestión total en microondas para suelos, sedimentos y lodos (EPA, 1991) y sus concentraciones de metales analizadas mediante espectrometría de emisión óptica inductivamente acoplada a plasma (ICP-OES, inductively coupled plasma-optical emission spectrometry, por sus siglas en inglés) en el Departamento de Ingeniería Química Metalúrgica de la Facultad de Química de la UNAM (Perkin-Elmer, 2002). Se analizaron también metales y sulfatos en los laboratorios analíticos de la empresa minera cooperante.

### Simulación de la presa de jales a escala de banco

Para el desarrollo de las pruebas es a escala de banco se consideró, además de los parámetros utilizados en las celdas de humedad, el proceso de llenado de la presa. La presa se va cubriendo por zonas, colocando la tubería de descarga a lo largo de la orilla sur de la presa hasta volver al área inicial aproximadamente un mes después, manteniendo siempre una pendiente para que el agua decantada se concentre en la parte más baja de la presa. Por esta razón se consideró la adición de capas secuenciales de jal en el reactor pero manteniendo las variables de operación de las celdas de humedad. El reactor utilizado para la simulación del llenado de la presa de jales está fabricado en acero inoxidable 316 y mide 1.2 x 0.5 x 0.6 m. Tiene un soporte de malla de acero inoxidable recubierto de algodón para retener el jal y al mismo tiempo permitir la circulación del lixiviado el cual es recolectado por el fondo. Se consideró una primera capa de 5 cm de espesor de la muestra de jal fresco tomada en la primera visita. Sobre esta capa se colocó una muestra subsiguiente de jal de la segunda visita y, finalmente, se adicionó una tercera capa de muestra de jal que se tomó en la última visita. El flujo de aire que se hizo circular sobre la superficie del jal fue de aproximadamente 12 l min<sup>-1</sup>. El volumen de agua de "lluvia" rociado sobre el jal correspondía, conforme al escalamiento de las celdas de humedad, al 5% de la masa total del jal después de adicionar las tres capas de jal (4 kg). Se realizaron dos "lixiviaciones" por capa de

jal utilizando un volumen de agua de 80 l, aproximadamente 80 kg de agua equivalentes a la misma masa del jal total. El reactor se mantuvo operando a temperatura ambiente durante 12 semanas, de enero a marzo de 2006. En los lixiviados se analizaron potencial de hidrógeno, conductividad, potencial redox y concentración de sulfatos por turbidimetría y metales totales por ICP-OES, obteniéndose 6 muestras en un total de 12 semanas de operación. Se compararon los resultados con la caracterización de muestras de agua de la presa y los resultados de las pruebas en celdas de humedad.

## Resultados y discusión

### Análisis de aguas y jales

En la tabla 1 se presentan los resultados promedio de los análisis de las muestras de agua recolectadas. De estos resultados se pueden hacer las siguientes observaciones:

Hay un descenso en el pH del agua en la presa entre 2 y 5.8, comparado con el pH de descarga del cual está entre 7 y 8, como se registró para el decantado del jal de las muestras tomadas en agosto de 2005 (7.4) y en enero de 2006 (6.8). Los valores más ácidos se presentan en la temporada de estiaje y los menos ácidos en la época de lluvias, como era de esperarse por la dilución del agua de lluvia.

Las conductividades eléctricas en los diferentes puntos de muestreo se encuentran en un intervalo entre 4300 y 6300  $\mu\text{S cm}^{-1}$  observándose una ligera disminución en el muestreo en temporada de lluvias debida también a la dilución del agua de lluvia. Como referencia, estas conductividades eléctricas corresponden aproximadamente a 40 a 50 veces la recomendada para el agua potable de hasta 100  $\mu\text{S cm}^{-1}$  (Bolaños et al., 2006).

Las concentraciones de sulfatos son proporcionales a las conductividades y sus valores se encuentran entre 2100 y 4200 ppm ( $\text{mg l}^{-1}$ ).

En lo que se refiere a las concentraciones de metales, con base en los límites máximos permisibles para los constituyentes tóxicos en el extracto PECT de la tabla 2 de la NOM-052-SEMARNAT-2005 (DOF, 2006), en ninguna de las muestras se exceden los límites máximos permisibles indicados. Por esta razón se presentan únicamente las concentraciones de hierro y zinc, correspondientes a los sulfuros más abundantes además de que, en el caso del zinc, su presencia se

Tabla 1. Parámetros determinados en muestras de agua de la presa de jales y de referencia.

Descripción de la muestra	Mes de muestreo	T (°C)	pH	González-Sandoval et al. / Revista Latinoamericana de Recursos Naturales, 4 (2): 130-138, 2008			
				C.E. (µS/cm <sup>2</sup> )	Sulfatos (ppm)	Fe (ppm)	Zn (ppm)
Agua presa	Abril 05	27	2	6113	3178	3.7	5.85
Agua presa	Agosto 05	29.63	5.03	5423	2848	2.3	15.95
Agua presa	Septiembre 05	25.70	4.66	4340	2151	5.3	14.9
Agua presa	Enero 06	24.70	5.82	6280	4170	3.1	35.1
Decantado de jal	Agosto 05	20.80	7.40	4770	ND	0.4	1.8
Decantado de jal	Enero 06	21.50	6.80	6260	ND	32.5	24.9
Agua de manantial (referencia)	Septiembre 05	23.80	6.75	185	<30	<LD	0.1
Agua de manantial	Enero 06	24.20	7.19	146	<20	4.0	5.2

debe también a la adición de sulfato de zinc como parte del proceso de flotación.

En la misma tabla 1 se incluyen como valores de referencia los mismo parámetros determinados en los decantados del jal de las muestras tomadas en agosto de 2005 y enero de 2006 así como de muestras de agua de un manantial que se encuentra en la propiedad de la mina y de donde se toma agua de reposición para la flotación.

Por otra parte, el aspecto de la presa en las partes donde el jal ya está reseco es de una coloración blanquecina debida a la precipitación de sulfatos, principalmente. Estos fueron separados en el laboratorio por evaporación del agua y analizados por difracción de rayos X (USAI-FQ-UNAM). Se determinó que se componen principalmente de sulfato de calcio dihidratado, conocido también como yeso, que se debe a la adición de cal para control de pH del proceso. En la tabla 2 se indican las concentraciones de metales en las muestras de jal utilizadas, sobresaliendo la alta concentración de hierro, 38% en promedio, que se encuentra en su mayor parte como pirita y que, de acuerdo con los estudios mineralógicos es el mineral mayoritario que conforma los jales (de 70 a 90%), así como también en la moscovita ((K.Na)(Al,Mg,Fe)(Si<sub>3</sub>.1Al<sub>0.09</sub>)O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>, 5%) y la clinocloro (Mg,Fe)<sub>6</sub>(Si,Al)<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>8</sub>, 5%). Por su parte el zinc se encuentra como esfalerita, sulfuro de zinc, que compone entre el 3 y 5% de los jales de acuerdo con los análisis de rayos X.

#### Simulación de la presa de jales a escala de banco

Los parámetros de seguimiento de los reactores, se reportan de manera análoga a los análisis de agua en la tabla 2 y se grafican en las Figs. 1 y 2. A continuación se analizan dichos resultados:

Se presentó un descenso prácticamente escalonado

y gradual del valor del pH partiendo de 6.12 hasta alcanzar un mínimo en la semana 10, de 3.8, repuntando ligeramente a 4.1 en la semana 12. Coincide este punto también con la mayor producción de iones hidronio, estimados a partir de la aproximación de que el descenso de pH se debe a la producción de ácido sulfúrico, que es un ácido fuerte y tomando el volumen recolectado de lixiviados. El descenso de pH se asemeja a los presentados en la presa de jales y en la celda a partir de al cual se realizó el escalamiento, lo que indica que, a pesar de la ausencia de carbonatos en los jales, estos presentan una débil capacidad amortiguadora, debida a otros minerales como la moscovita y la clinocloro que contienen grupos OH aun cuando su liberación no están inmediata como en el caso de los carbonatos. En la Fig. 3 se presentan los valores registrados de pH y conductividad para la celda de humedad de referencia.

En contraste, las conductividades eléctricas son menores a las registradas en las celdas de humedad y en el agua de la presa las concentraciones de sulfatos son proporcionales a los valores de conductividad eléctrica reportados, en una fracción que oscila entre el 45 y el 70% del valor de la conductividad. Usando este parámetro que se puede estimar el contenido de sulfatos en función de la conductividad e incluso, la concentración de metales.

En cuanto a las concentraciones de metales, el zinc se presenta en mayor abundancia (entre 50 y 200ppm), obteniéndose la concentración máxima en el primer lixiviado, lo que indica que ya había presente una gran cantidad de sulfuro de zinc oxidado en el jal original. En las muestras subsecuentes, se presume que se debe a la oxidación del sulfuro de zinc, favorecida bajo las condiciones experimentales.

Tabla 2. Composición elemental y concentración de sulfatos en los jales.

Fecha de muestreo				Conc. Promedio	Desv. estándar (s)	Coef. variación de conc. (CV, %)
	Abril 05	Agosto 05	Enero 06			
No. Loc. Plano	E	H	I			
Elemento (unidades)	Concentración elemental					
Fe (%)	36.0	38.8	40.0	38.3	2.05	5.36
Zn (%)	0.8	2.2	1.8	1.6	0.72	45.07
Pb (%)	0.4	0.4	0.3	0.4	0.06	15.75
Cu (ppm)	944.0	2300.0	2000.0	1748.0	712.26	40.75
Ag (g/ton)	71.3	90.5	<LD	53.9	13.58	25.17
As (%)	0.4	0.3	0.3	0.3	0.06	17.32
B (ppm)	89.0	206.0	ND	98.3	82.73	84.13
Ba (ppm)	65.0	21.0	70.1	52.0	27.00	51.88
Be (ppm)	NC	NC	ND	0.0	N/A	N/A
Ca (%)	1.0	0.4	0.6	0.7	0.31	45.83
Cd (ppm)	80.0	167.0	147.0	131.3	45.57	34.70
Co (ppm)	8.0	<LD	<LD	2.7	ND	ND
Cr (ppm)	4.0	<LD	3.5	2.5	0.35	14.14
Ga (ppm)	114.0	114.0	ND	76.0	0.00	0.00
Li (ppm)	15.0	3.0	ND	6.0	8.49	141.42
Mg (%)	0.6	0.4	0.3	0.4	0.15	35.25
Mn (ppm)	406.0	257.0	298.0	320.3	76.97	24.03
Mo (ppm)	3.0	<LD	<LD	1.0	ND	ND
Ni (ppm)	17.0	5.0	<LD	7.3	8.49	115.71
Sb (ppm)	201.0	294.0	150.0	215.0	73.01	33.96
Si (%)	5.4	3.4	ND	2.9	1.41	48.21
Sr (ppm)	31.0	17.0	34.0	27.3	9.07	33.20
Ti (ppm)	151.0	95.0	98.0	114.7	31.50	27.47
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (%)	1.7	0.6	0.6	1.0	0.61	63.16

Aún cuando éste no genera ácido sulfúrico, sí contribuye en el aumento de la conductividad. Las concentraciones de hierro en ningún caso exceden las 10 ppm, tal como ocurre en la presa de jales, debido principalmente a su reprecipitación y en el caso de los demás metales determinados no se exceden tampoco en ningún caso los límites señalados en la normatividad mexicana. Las concentraciones de sulfatos son proporcionales a las conductividades eléctricas por lo que la conductividad es un excelente parámetro de seguimiento de la oxidación de los sulfuros de zinc y hierro.

Tabla 3. Parámetros analizados en reactor de banco

Consecutivo de lixiviado	1	2	3	4	5	6
Semana	2	4	6	8	10	12
Capa de jal	1	1	2	2	3	3
Volumen (L)	46	45	53.5	59	65	61
T (°C)	22.7	18.1	18.3	20.8	24.4	20.1
Valor de pH	6.12	6.07	5.33	4.8	3.76	4.1
moles H <sup>+</sup>	3.489E-05	3.830E-05	2.502E-04	9.351E-04	1.130E-02	4.845E-03
C. E. (µS/cm)	2770	1538	1679	1256	2040	1279
Sulfatos (ppm)	2619	747	1045	607	981	576
Fe (ppm)	1.436	2.086	6.689	0.949	4.043	3.584
Zn (ppm)	188.112	76.204	75.786	60.008	68.001	39.542

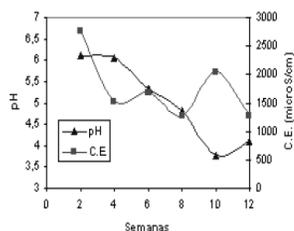


Figura 1. Registro de los valores de pH y la conductividad como función del tiempo en el reactor a escala de banco.

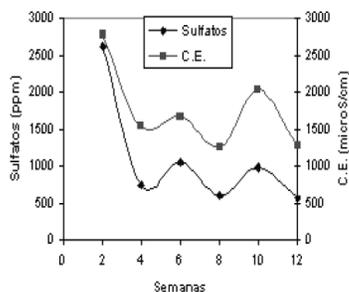


Figura 2. Comparación de la concentración de sulfatos con la conductividad eléctrica en los lixiviados del reactor.

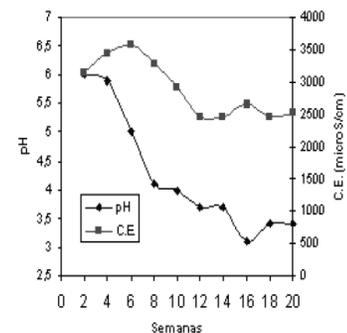


Figura 3. Registro de los valores de pH y la conductividad como función del tiempo en el reactor a escala de banco.

Conclusiones

La exposición de los jales de pirita al oxígeno del aire y el agua ocasionan su descomposición a ácido sulfúrico y sulfato férrico que precipita como oxihidróxidos de hierro. Las concentraciones de hierro disuelto encontradas, tanto en los ensayos realizados como en aguas de la presa, son muy bajas en comparación con las concentraciones de sulfatos debido a su precipitación como oxihidróxido. Este fenómeno contribuye a la adsorción de otros cationes de elementos potencialmente tóxicos, por lo que, a pesar de la presencia de elementos potenciales tóxicos en los jales, sus concentraciones son muy bajas en los lixiviados, lo que podría representar una forma de atenuación natural disminuyendo los riesgos al ambiente en caso de que estos lixiviados ácidos se liberaran en cuerpos de agua circundantes, siempre y cuando el pH se mantenga en el intervalo de valores en este estudio. Es necesario continuar los estudios de intemperización a más largo plazo para verificar que así sea.

Agradecimientos

Los autores agradecen las facilidades prestadas por la empresa cooperante para la realización de este proyecto, al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por las becas de posgrado de Ma. Del Refugio González-Sandoval y Liliana Lizárraga-Mendiola y al Proyecto IN-103403 por el financiamiento parcial para esta investigación

(PAPIIT-DGAPA-UNAM)

Bibliografía

ASTM. 1996. ASTM Designation: D 5744-96-Standard Test Method for Accelerated Weathering of Solid Materials Using a Modified Humidity Cell. West Conshohocken, PA, EEUU.

En Mills, C. 2005. Kinetoc test work procedures. Dirección electrónica: <http://technology.infomine.com/enviromine/ard/Kinetic%20Tests/kinetic%20Procedures.htm#ASTM%201996>

Belzile, N., Chen, Yu-Wei, C., Mei-Fang, C., Yuerong, L. 2004. A review on pyrrhotite oxidation. Journal of Geochemical Exploration Vol. 84. P. 65-75

Bolaños-Guillen, A., Pérez-López, M., Garza-Cano, E. 2006. Determinación de la conductividad eléctrica. Tutorial de análisis de agua. Educación asistida por computadora. Universidad Autónoma de Tamaulipas. Dirección: <http://www.avantel.net/~arbolag/conducti.htm>

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, Canada

Coming. 1999. Science Products Division. Coming Incorporated, Nueva York EEUU

DOF. 2004. Norma Oficial Mexicana NOM-141-SEMARNAT-2003, 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, México, D.F. México

DOF. 2006. Norma Oficial Mexicana NOM-052-SEMARNAT-2005, Que establece las características, el procedimiento de identificación, clasificación y los listados de los residuos 4 peligrosos. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, México, D.F. México

EPA. 1991. Method 3051. Microwave Assisted Acid Digestion Of Sediments, Sludges, Soils, and Oils. Revision 0. Environmental Protection Agency. Washington, DC. EEUU

- EPA. 1992. Method 3005A. Acid Digestion Of Waters for Total Recoverable or Dissolved Metals for Analysis by FLAA or ICP Spectroscopy. Revision 1. Environmental Protection Agency. Washington, DC. EEUU
- González-Sandoval, M.R. 2006. Generación de lixiviados ácidos de jales ricos en pirita. Tesis de maestría en ingeniería ambiental (Sustancias y residuos peligrosos). UNAM, PMyDI. México D.F. México
- Perkin Elmer. 2002. ICP-Optical Emission Spectrometer mod. Optima 4300 DV
- Rose, A. W., Cravotta, C. A. 1998. III. Geochemistry of Coal Mine Drainage. En Coal Mine Drainage Prediction and Pollution Prevention in Pennsylvania. Cap. 1. Pennsylvania Department of Environmental Protection. Dirección: <https://www.dep.state.pa.us/dep/deputate/mimres/districts/CM DP/chap01.html>
- 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. Washington, DC, 20460. EEUU. P. 19
- Younger, P. L., Banwart, S. A., Hedin, R.S. 2002. Mine Water. Hydrology, Pollution, Remediation. Kluwer Academic Publishers. Bodmin, Cornwall, Reino Unido. P. 70

## Geochemical behavior of heavy metals in a Zn–Pb–Cu mining area in the State of Mexico (central Mexico)

L. Lizárraga-Mendiola · M. R. González-Sandoval ·  
M. C. Durán-Domínguez · C. Márquez-Herrera

Received: 3 December 2007 / Accepted: 11 June 2008  
© Springer Science + Business Media B.V. 2008

**Abstract** The geochemical behavior of zinc, lead and copper from sulfidic tailings in a mine site with potential to generate acidic drainage (pyrite (55%) and sphalerite (2%)) 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),  $\text{SO}_4^{2-}$  (4650), Zn (107.67), and in the inner zone are As (0.1), Cd (0.2), Fe (88), Mn (13), Pb (6),  $\text{SO}_4^{2-}$  (4,880), Zn (46). The presence of these ions that exceeding 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

### 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.

### Description of the study area

The study area is located south west of the State of Mexico, near the town of San Juan Zacazonapan (Fig. 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 1,500 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,  $\text{FeS}_2$ ), 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 chalcocite (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 m<sup>2</sup> approximately, and contains around 5.5 millions of tons of tailings.

### Materials and methods

#### Superficial water

Water and tailing samplings were done during several years (2004–2006). During 2004, nine samples were taken, in 2005, 23 in dry (April) and humid (August and September) seasons, and five samples in 2006, during dry (March) season. All the samples were taken by duplicate. The sampling points location is shown in Fig. 1b, and their description is in Table 3. 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 (1 L approximately for each sample), acid washed bottles were rinsed with the

L. Lizárraga-Mendiola  
Earth Sciences Postgraduate Program,  
Institute of Geophysics, National Autonomous  
University of Mexico, Coyoacán, C.P. 04510,  
Mexico, Mexico

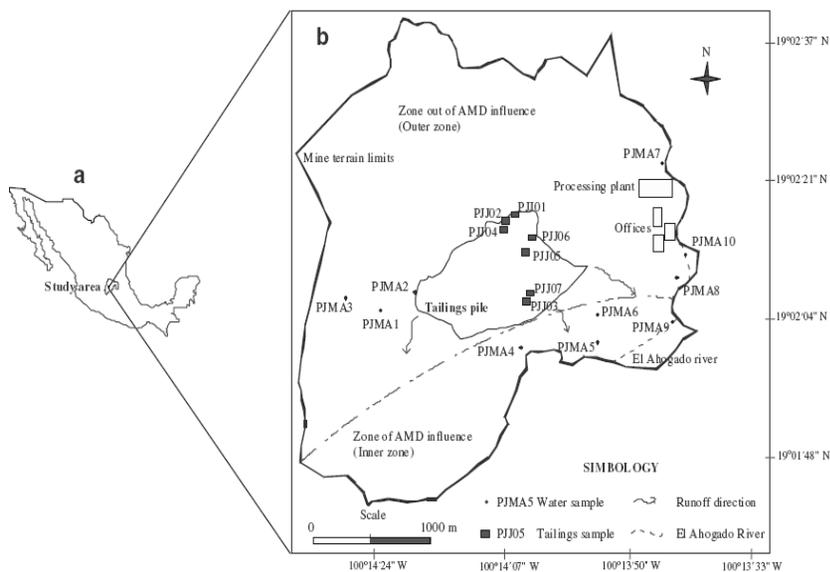
L. Lizárraga-Mendiola (✉)  
Apartado Postal 1-26, Administración 1, Pachuca de  
Soto Hidalgo, Mexico, Mexico  
e-mail: lililga@gmx.net

L. Lizárraga-Mendiola · M. R. González-Sandoval ·  
M. C. Durán-Domínguez  
Program for Environmental Chemical Engineering  
and Chemistry, Faculty of Chemistry,  
National Autonomous University of Mexico,  
Coyoacán, C.P. 04510, Mexico, Mexico

M. R. González-Sandoval  
e-mail: cuquisgast@yahoo.com.mx

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

C. Márquez-Herrera  
Department of Metallurgical Chemical Engineering,  
Faculty of Chemistry, UNAM, National Autonomous  
University of Mexico, Coyoacán, C.P. 04510,  
Mexico, Mexico  
e-mail: ciromar@servidor.unam.mx



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

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 1 and 2). 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%.

**Table 1** Water chemistry results obtained in samples located in the Inner Zone (units in mg/L)

Parameter	PML <sup>a</sup> (mg/L)	Mean	Max	Min	PJMA5	Mean	Max	Min	PJMA6	Mean	Max	Min	PJMA9	Mean	Max	Min	SRLS-1 <sup>b</sup>
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	4.50	5.70	7.62	3.98	4.50	5.81	7.60	2.50	7.71	7.71
EC ( $\mu\text{S/cm}$ )	100	4327.50	5800.00	450.00	4457.50	6260.00	450.00	4532.50	4532.50	6500.00	450.00	5221.67	5221.67	8660.00	205.00	278.00	278.00
Alcalinity ( $\text{CaCO}_3$ )		53.00	80.00	10.00	63.75	98.00	35.00	88.25	106.00	106.00	67.00	95.00	95.00	110.00	85.00	102.00	102.00
Al		0.05	0.09	0.02	0.07	0.08	0.05	0.08	0.09	0.09	0.08	0.05	0.05	0.10	0.03	0.03	0.03
As	0.025	0.10	0.10	0.10	0.10	0.00	0.00	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.05	0.05	0.05
B		1.24	2.02	0.60	2.35	3.24	1.80	2.30	3.19	3.19	1.80	1.80	3.00	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	38.42	38.42	298.70	588.20	9.20	25.30	47.07
Ca		522.73	560.00	501.00	667.80	722.40	560.00	669.47	723.00	723.00	576.40	576.40	298.70	588.20	9.20	25.30	47.07
Cd		0.04	0.04	0.04	0.11	0.20	0.06	0.15	0.19	0.19	0.11	0.11	229.67	245.00	216.00	10.47	10.47
Cl	250	69.96	109.02	50.10	107.59	186.50	47.60	171.03	235.00	235.00	96.11	96.11	229.67	245.00	216.00	10.47	10.47
Cu	1	0.09	0.09	0.09	0.04	0.05	0.02	0.04	0.04	0.04	0.03	0.03	30.94	88.56	0.46	0.46	0.35
Fe	0.3	2.29	4.10	0.48	17.67	48.80	5.90	7.05	9.57	9.57	5.60	5.60	30.94	88.56	0.46	0.46	0.35
H		10.54	10.54	10.54	13.86	13.86	13.86	13.86	10.42	10.42	10.42	10.42	30.94	88.56	0.46	0.46	0.35
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		91.25	100.00	75.00	96.25	110.00	80.00	71.00	110.00	110.00	34.00	34.00	30.94	88.56	0.46	0.46	0.35
K		32.46	118.00	1.31	68.09	265.00	1.45	70.76	277.00	277.00	1.15	1.15	2.34	2.54	2.15	2.15	5.80
Li		0.18	0.27	0.13	1.72	1.98	1.58	1.60	1.69	1.69	1.49	1.49	2.06	2.06	2.06	2.06	2.06
Mg		624.87	678.20	596.40	372.73	592.40	251.00	374.53	600.60	600.60	252.00	252.00	153.20	303.20	3.20	13.56	13.56
Mn	0.05	6.65	8.16	4.50	7.05	12.01	3.18	7.37	12.81	12.81	3.18	3.18	3.71	7.35	0.06	0.17	0.17
Na		104.78	386.00	10.00	196.60	724.40	19.50	198.26	732.00	732.00	15.65	15.65	31.73	39.00	25.70	18.70	18.70
Pb		37.76	39.27	35.02	652.29	2594.02	3.59	1120.08	3348.82	3348.82	4.38	4.38	18.62	24.73	12.50	24.03	24.03
Si		3477.56	3830.00	2883.06	3938.85	4660.00	2806.55	2659.87	4880.00	4880.00	5.00	2133.63	3786.85	20.00	20.00	20.00	20.00
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	250	3.04	3.43	2.50	2.04	2.23	1.80	2.08	2.20	2.20	1.90	1.90	6.58	8.15	5.00	5.00	5.00
Sr		10.71	17.80	4.06	26.40	46.20	7.42	26.60	45.60	45.60	7.13	7.13	6.58	8.15	5.00	5.00	5.00
Zn	5	10.71	17.80	4.06	26.40	46.20	7.42	26.60	45.60	45.60	7.13	7.13	6.58	8.15	5.00	5.00	5.00

For location of samples, see Fig. 1b  
 Blank spaces: Concentrations were not quantified  
<sup>a</sup> PML Permissible Maximum Limits established by NOM-127-SSA1 (1994) and US National Primary Drinking Water Standards (2003)  
<sup>b</sup> SRLS1 Certified Reference Material (for fresh water) from National Research Council of Canada (2006)

**Table 2** Water chemistry results obtained in samples located in the Outer Zone (units in mg/L)

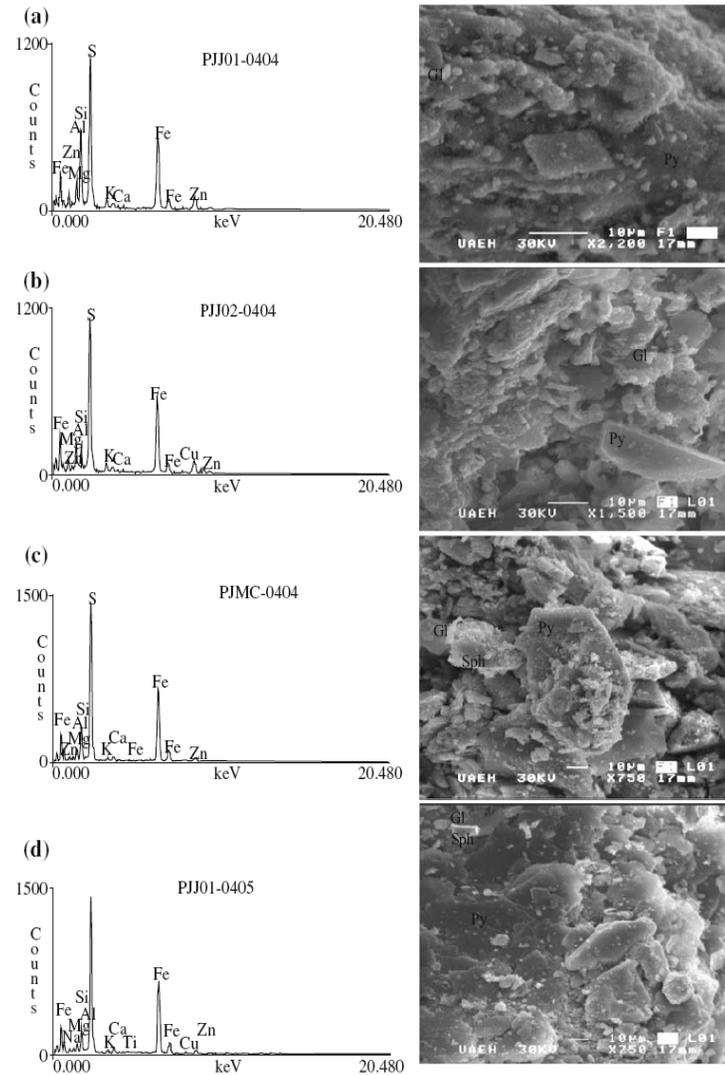
Parameter	PML <sup>a</sup> (mg/L)	PJMA1	PJMA2	PJMA3	PJMA7	PJMA8	SRLS-1 <sup>b</sup>
	Mean	Max	Min	Mean	Max	Min	
Location							
Distance (m)		250.00	50.00	700.00	1500.00	1000.00	PJMA10 950.00
pH	6.5–8.5	7.91	8.76	7.27	7.43	5.40	7.79
EC (µS/cm)	100	103.13	132.10	79.60	90.97	146.43	749.00
Alcalinity (CaCO <sub>3</sub> )		92.00	110.00	76.00	51.00	83.00	205
Al	0.025	0.26	0.40	0.05	0.03	0.04	98
As			0.10	0.10	0.10	0.20	100.00
B				0.33	0.33	0.33	0.02
C		14.90	20.20	9.60	6.80	34.45	0.20
Ca		64.67	77.00	52.00	63.07	28.56	3.10
Cd	0.005	0.03	0.03	0.03	0.03	0.12	16.78
Cl	1	1.98	4.20	0.54	2.53	9.86	296.00
Cu						0.63	56.60
Fe						194.07	7.03
H						0.16	0.07
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>						440.27	23.08
K		1.99	2.43	1.23	1.76	2.11	56.60
Li						70.37	7.03
Mg		3.90	4.80	3.00	4.20	1.78	4.50
Mn	0.05	0.04	0.05	0.03	0.05	0.03	1.58
Na		3.10	4.30	2.50	6.29	13.16	8.79
Pb	0.01					15.20	39.5
Si		3.50	5.02	1.97	6.79	215.63	14.40
S		10.93	11.39	10.47	11.88	13.70	14.85
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	250	0.10	0.10	0.10	0.10	0.12	20
Sr						1.92	0.36
Zn	5	2.70	4.99	0.62	2.92	4.81	4.15

For location of samples, see Fig. 1b

Blank spaces: Concentrations were not quantified

<sup>a</sup> PML Permissible Maximum Limits established by NOM-127-SSA1 (1994) and US National Primary Drinking Water Standards (2003)

<sup>b</sup> SRLS1 Certified Reference Material (for fresh water) from National Research Council of Canada (2006)



**Fig. 2** a to d. 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.

e to g. EDS microanalysis of tailings samples. Microphotographs represent predominant mineral morphology. *Gl* Galena, *Py* pyrite, *Sph* sphalerite. See location in Fig. 1b. 0405 April 2005, 0805 August 2005

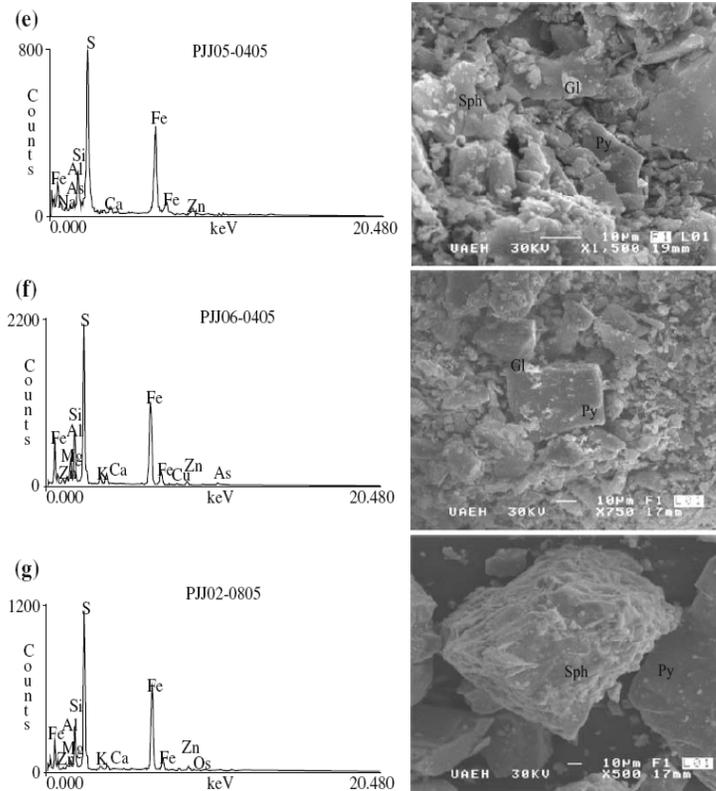


Fig. 2 (continued)

The study area was divided in two zones, inner and outer zone, as indicated in Fig. 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.

Hydrogeochemical modeling

Speciation is a calculation of the equilibrium distribution of mass among complexes and redox couples (Parkhurst and Appelo 1999). The satu-

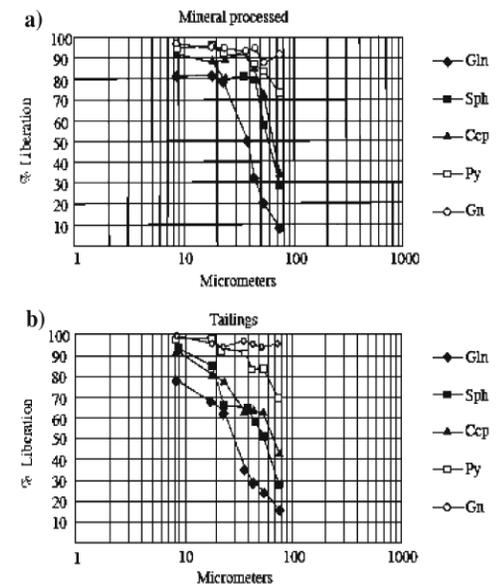
ration index (SI) is defined as:  $SI = \log(IAP / K_{sp})$ , where IAP is ion activity product and  $K_{sp}$  is the solubility product for a given temperature. This means that when  $IAP = K_{sp}$ , then  $SI = 1$ , and water is at thermodynamic equilibrium with respect to the mineral. When  $SI > 1$ , 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 4). Wateq4f was the database included in the modeling program utilized for the hydro-

geochemical calculations (Parkhurst and Appelo 1999).

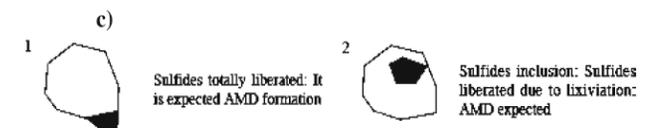
Tailings

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 5, Fig. 2a–g).

Fig. 3 a to c Mineral liberation. a Mineral liberation from mineral processed, b mineral liberation from tailings, and c mechanisms of mineral liberation



Gl: galena, Sph: sphalerite, Ccp: chalcocopyrite, Py: pyrite, Gn: no sulfurous gangue



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 µm. 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 (Fig. 3a, b, c).

**Results and discussion**

**Water chemistry**

From Tables 1 and 2, the chemistry of superficial water bodies in the study area was divided in two zones. Description of each sampling location is included in Table 3. These are based on the location of the sampling points with respect to the tailings pile and their topographical position (Fig. 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 1994, and US National Primary Drinking Water Standards 2003) for human consume (Tables 1 and 2). 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.

*Inner zone*

Table 1 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 (205–8,660 µS/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, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> = 110, and Zn = 46); in PJMA6, 350 m southeast (As = 0.01, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> = 110, Mn = 13, Na = 732, Pb = 6, Si = 3,349, and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> = 4,880); in PJMA9, 1300 m El Ahogado river downstream (pH = 2.5, Al = 0.1, Cl = 245, Fe = 88, Li = 2, and CE = 8,660 µS/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 µg/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 (four times), Cd (eight to 40 times), Fe (one to 295 times), Mn (one to 256 times), Pb (147–560 times), SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (19.5 times), and Zn (nine times), as well as EC (86 times).

*Outer zone*

Table 2 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 6,250 µS/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, 1,500 m northeast (Cl = 242, Si = 29); in PJMA8, mine groundwater sampled in superficial water pools, 1,000 m east (EC = 6250 µS/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<sub>4</sub><sup>2-</sup> = 4650, Sr = 3, Zn = 108); and in PJMA10, 950 m El Ahogado river upstream (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> = 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 (four to eight times), Cd (72–180 times), Fe (ten to 63 times), Mn (790 times), Pb (13–502

times), SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (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<sub>4</sub><sup>2-</sup> 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 1 and 2. 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<sub>4</sub><sup>2-</sup> for not being a base metal, in Table 1 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

**Table 3** Description of water samples

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 (1,500 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 (1,300 m) downstream from tailings pile
PJMA10	El Ahogado river (950 m) upstream from tailings pile

See Fig. 1b for location

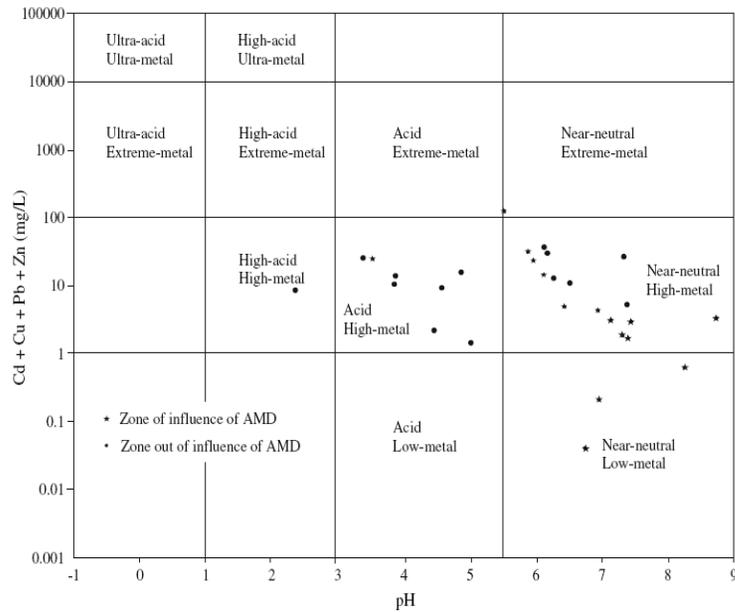


Fig. 4 Base metal environments, based on Ficklin's diagram (From Plumlee et al. 1999)

be due to the natural weathering of rocks (rich in iron). Ingrid et al. (1997) observed that dissolved Fe and Mn concentrations could be related with former low dissolved O<sub>2</sub> 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 (Fig. 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, 1,300 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 Fig. 5b, Cd and Pb were quantified only in PJMA8 (1,000 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 (1,000 m), since pyrite is the most abundant mineral in the tailings (around 55%). The highest concentration of Zn was also found in PJMA8 (1,000 m), probably due to the high solubility of zinc sulfide, whereas in all the other

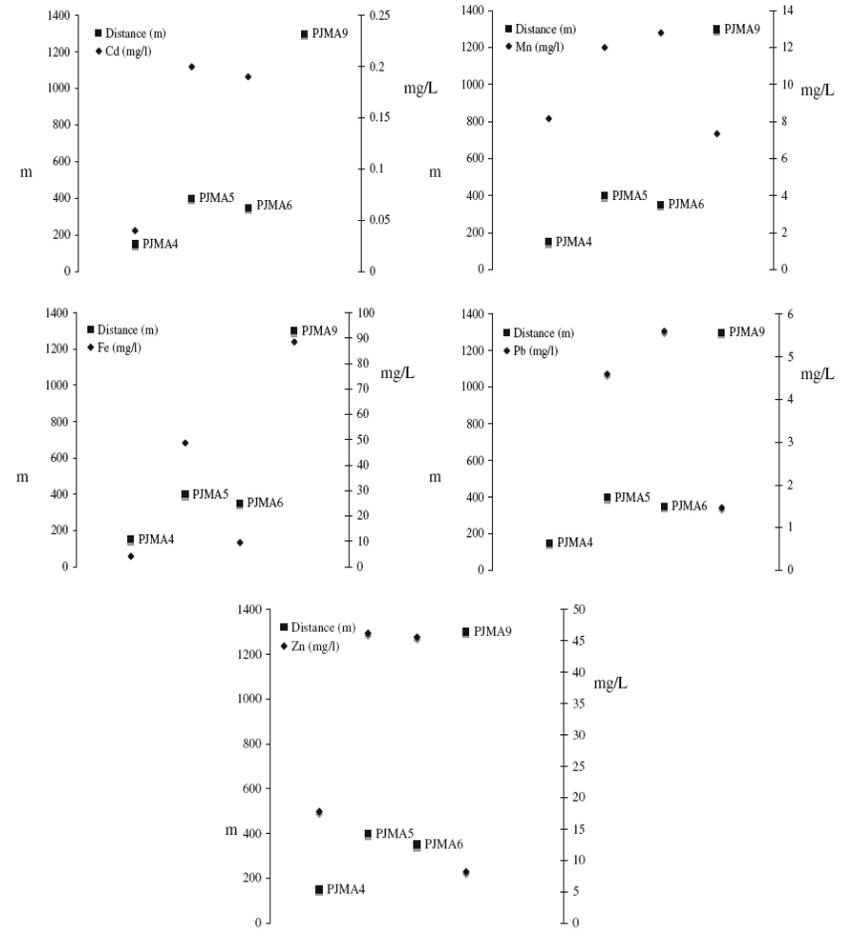


Fig. 5 a Relation among sampling points distances to tailings pile and the metals concentration in inner zone. b Relation among sampling points distances to tailings pile and the metals concentration in outer zone

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.

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 4. The characteristic metals from AMD problems, which are present

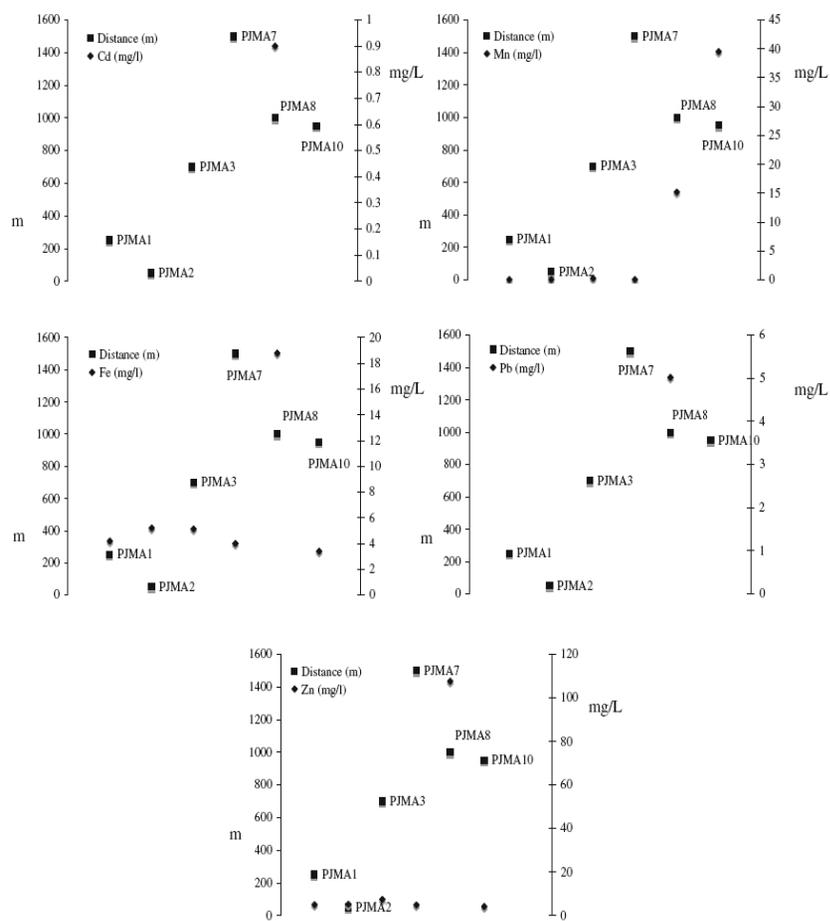


Fig. 5 (continued)

in the superficial waters sampled, are discussed below:

**Manganese**

The major species of manganese in superficial waters in the study area could include hausmannite [Mn<sup>++</sup>Mn<sup>+++</sup>2O<sub>4</sub>], manganite [MnO(OH)], pyrochroite [Mn(OH)<sub>2</sub>], and pyrolusite

(MnO<sub>2</sub>). The mean abundance is in the order: manganite > pyrochroite > pyrolusite > hausmannite. All these species are mobile in water (Reimann 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.

**Table 4** Chemical speciation of most representative water samples, saturation indexes (SI)

Mineral phase	Outer zone					
	PJMA4 <sup>b</sup>	PJMA1 <sup>b</sup>	PJMA2 <sup>a</sup>	PJMA2 <sup>b</sup>	PJMA2 <sup>c</sup>	PJMA7 <sup>b</sup>
Ionic strength	8.046 <sup>-2</sup>	1.411 <sup>-3</sup>	6.303 <sup>-4</sup>	7.753 <sup>-4</sup>	2.906 <sup>-4</sup>	1.585 <sup>-3</sup>
Anhydrite, CaSO <sub>4</sub>	-0.21					
Celestite, SrSO <sub>4</sub>	-0.46					
Calcledony	0.36	-0.52	-0.41	-0.5		0.18
Crisotile, Mg <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>	-5.03	-5.51	-4.28	-19.97		-5.86
Fe(OH) <sub>3(a)</sub>		2.94	2.8	-3.39	3.35	
FeS <sub>(ppt)</sub>					-83.48	
Goethite, FeO(OH)		8.83	8.7	2.51	9.24	
Gypsum, CaSO <sub>4</sub> ·2(H <sub>2</sub> O)	0.02					
H <sub>2</sub> S <sub>(g)</sub>	-59.8				-87.37	
Hausmannite, Mn <sup>++</sup> Mn <sup>+++</sup> 2O <sub>4</sub>	-12.7	-9.84	-8.18	-28.82		-14.16
Hematite, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		19.63	19.81	7.32	20.28	
Mackinawite, (Fe,Ni) <sub>5</sub> S <sub>9</sub>					-82.74	
Manganite, MnO(OH)						-6.11
Melanterite, Fe(SO <sub>4</sub> )·7(H <sub>2</sub> O)					-12.42	
Pyrite, FeS <sub>2</sub>					-137.51	
Pyrochroite, Mn(OH) <sub>2</sub>	-6.06	-5.89	-5.87	-10.91		-7.16
Pyrolusite, MnO <sub>2</sub>	-11.1	-8.75	-7.66	-18.08		-10.72
Quartz, SiO <sub>2(a)</sub>	0.77	-0.12	-0.03	-0.11		0.52
Sepiolite, Mg <sub>4</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>15</sub> (OH) <sub>2</sub> ·6(H <sub>2</sub> O)	-2.87	-4.73	-3.95	-14.5		-3.87
SiO <sub>2(a)</sub>	-0.49	-1.36	-1.23	-1.32		-0.65
Sphalerite, (Zn,Fe)S	-47.05				-70.96	
Willemite, Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	-0.62		0.71			-1.37
Zn(OH) <sub>2</sub>	-2.43		-1.75		1.24	-2.91

Wateq4f was the database used, and is included in the hydrogeochemical modeling program PHREEQC (Parkhurst and Appelo 1999)

Blank spaces indicate mineral could not be quantified

<sup>a</sup>April 2005 (sampling date)

<sup>b</sup>September 2005 (sampling date)

<sup>c</sup>January 2006 (sampling date)

**Iron**

The mean abundance of iron species is in the order Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > FeO(OH) > Fe(OH)<sub>3</sub> > Fe(SO<sub>4</sub>)·7(H<sub>2</sub>O) > (Fe,Ni)<sub>5</sub>S<sub>9</sub> > FeS > FeS<sub>2</sub>. In the outer zone, water is saturated with respect to hematite (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), goethite [FeO(OH)], and iron hydroxide [Fe(OH)<sub>3</sub>]. Under low pH conditions, the species melanterite [Fe(SO<sub>4</sub>)·7(H<sub>2</sub>O)], mackinawite [(Fe,Ni)<sub>5</sub>S<sub>9</sub>], FeS, and pyrite (FeS<sub>2</sub>) are mobile, specially in the inner zone. Fe concentrations are the highest in almost all the superficial water bodies analyzed. According to Reimann 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.

**Zinc**

The mean abundance of its speciation is in the order sphalerite (Zn,Fe)S > willemite (Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>). 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.

**Ionic strength (I)**

The ionic strength (I) ranges between 9.303<sup>-4</sup> and 8.057<sup>-2</sup>. 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 (especially in inner zone).

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 5, and Fig. 2a–g present the following: It is observed that the predominant elements in order of concentration are  $S > Fe > Si > Al > Na > Zn > Mg > Ca > As > Cu > K > Pb > Mn > Au > Ag$ . 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 Fig. 1b and Table 3).

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).

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  $\mu m$  (Fig. 3a). In the case of galena, this low liberation is caused by the high association grade that it presents with sphalerite particles. Free chalcopryrite particles represent more than 35% at sizes less than 70  $\mu m$ .

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  $\mu m$ ; Fig. 3b). The rest of the minerals, galena, sphalerite, and chalcopryrite, 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 (Fig. 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).

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 main factors that contribute to accelerate the AMD process in tailings that are in contact with atmospheric

**Table 5** Tailings mineralogy obtained through EDS semi-quantitative microanalysis, using the scanning microscope WDS/EDS system

Element	PJJ01 <sup>a</sup>	PJJ02 <sup>a</sup>	PJMC <sup>a</sup>	PJJ01 <sup>b</sup> (%)	PJJ05 <sup>b</sup>	PJJ06 <sup>b</sup>	PJJ02 <sup>c</sup>	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

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

<sup>a</sup>April 2004 (sampling date)

<sup>b</sup>April 2005 (sampling date)

<sup>c</sup>August 2005 (sampling date)

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,  $\text{SO}_4^{2-}$ , and Zn, and in the inner zone are As, Cd, Fe, Mn, Pb,  $\text{SO}_4^{2-}$ , 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: 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. doi:10.1016/j.chemosphere.2005.07.079.
- Carrillo-Chávez, A., Morton-Bermea, O., González-Partida, E., Rivas-Solórzano, H., Oesler, G., García-Meza, V., et al. (2003). Environmental geochemistry of the Guanajuato Mining District, Mexico. *Ore Geology Reviews*, 23, 277–297. doi:10.1016/S0169-1368(03)00039-8.
- Deutsch, W. J. (1997). *Groundwater geochemistry. Fundamentals and applications to contamination*. New York: Lewis.
- 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. doi:10.1007/s10661-007-9671-9.
- 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. doi:10.1007/s10661-006-9448-6.
- 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. doi:10.1016/S0883-2927(97)00026-7.
- 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. doi:10.1007/s10653-004-3480-7.
- 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. doi:10.1016/S0883-2927(96)00064-9.
- 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. doi:10.1007/s00254-007-0784-9.
- Moore, J. N., & Luoma, S. N. (1990). Hazardous wastes from large-scale metal extraction. *Environmental Science & Technology*, 24, 1278–1285. doi:10.1021/es00079a001.
- National Research Council of Canada (2006). Certified Reference Material (for fresh water), property of the Autonomous University of the State of Hidalgo (UAEH, Mexico).
- 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. doi:10.1007/s00254-007-0785-8.
- 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: L. H. Filipek & G. S. Plumlee (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.
- 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.

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

<sup>1</sup>L. Lizárraga Mendiola, <sup>2</sup>M.C. Durán Domínguez and <sup>3</sup>M.R. González Sandoval

<sup>1</sup>Earth Sciences Postgraduate Program, Institute of Geophysics,  
<sup>2</sup>Program 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<sup>-1</sup>) 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<sup>-1</sup>) 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<sup>-1</sup>) 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<sub>geo</sub>), 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 I. 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 (Atmann 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 Zaeazonapan (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 Zaeazonapan (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, FeS<sub>2</sub>), 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 m<sup>2</sup> 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 (Henri, 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 Coming 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.

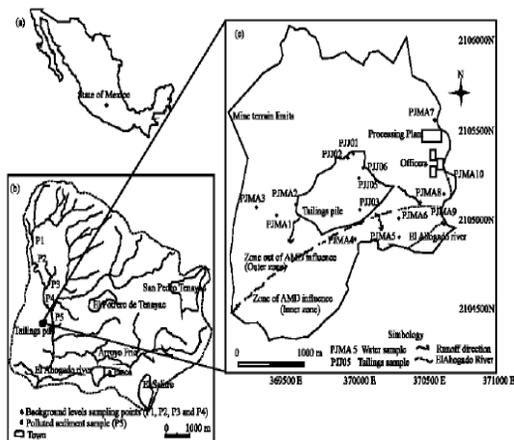


Fig. 1: (a) Location of the study area in the State of Mexico (central Mexico), (b) hydrological basin and sediment sampling location through El Ahogado River (P1, P2, P3, P4 and P5) and (c) water (PIMA) and tailings (PJ) sampling locations in and around the tailings pile

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																SRLS-1	
	PML	PIMA <sup>1</sup>	PIMA <sup>2</sup>	PIMA <sup>3</sup>	PIMA <sup>4</sup>	PIMA <sup>5</sup>	PIMA <sup>6</sup>	PIMA <sup>7</sup>	PIMA <sup>8</sup>	PIMA <sup>9</sup>	PIMA <sup>10</sup>	PIMA <sup>11</sup>	PIMA <sup>12</sup>	PIMA <sup>13</sup>	PIMA <sup>14</sup>	PIMA <sup>15</sup>		
a	150.00					400.00										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	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	
(µS cm <sup>-1</sup> )																		
Alkalinity (CaCO <sub>3</sub> )		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 <sub>3</sub> <sup>-</sup>		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 <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		250	2883.06	3830.00	3467.16	3730.00	2806.55	4350.00	4660.00	5.00	4250.00	1504.47	4880.00	3796.85	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<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>: April 2004; <sup>2</sup>: April 2005; <sup>3</sup>: August 2005; <sup>4</sup>: September 2005; <sup>5</sup>: January 2006; <sup>6</sup>: 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	PMA1 <sup>1</sup>	PMA1 <sup>1</sup>	PMA2 <sup>2</sup>	PMA2 <sup>2</sup>	PMA3 <sup>3</sup>	PMA3 <sup>3</sup>	PMA7 <sup>4</sup>	PMA7 <sup>4</sup>	PMA7 <sup>4</sup>	PMA8 <sup>5</sup>	PMA8 <sup>5</sup>	PMA8 <sup>5</sup>	PMA10 <sup>6</sup>	SRLS-1		
a	250.00			50.00			700.00	1500.00			1000.00				950.00		
pH	6.5-8.5	<b>8.76</b>	7.71	7.27	7.76	<b>5.19</b>	<b>9.35</b>	6.73	7.19	7.54	6.90	<b>5.78</b>	<b>6.20</b>	<b>6.08</b>	<b>3.54</b>	7.79	7.70
EC	100	97.70	79.60	<b>132.10</b>	85.70	92.90	94.30	<b>120.70</b>	<b>146.00</b>	<b>141.00</b>	<b>152.30</b>	<b>6250.00</b>	<b>5320.00</b>	<b>5030.00</b>	<b>749.00</b>	<b>205.00</b>	<b>352.00</b>
(µS cm <sup>-1</sup> )																	
Alkalinity (CaCO <sub>3</sub> )	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					<b>0.10</b>							<b>0.20</b>				
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										<b>0.75</b>	<b>0.51</b>	<b>0.90</b>	<b>0.36</b>			
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	<b>0.54</b>	<b>1.20</b>	<b>4.20</b>	<b>1.93</b>	<b>0.46</b>	<b>5.20</b>	<b>5.13</b>		<b>4.00</b>	0.03	<b>5.10</b>	<b>7.25</b>	<b>18.80</b>	<b>8.30</b>	<b>3.40</b>	0.05
H											14.435			16.34		14.559	
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>											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	<b>0.05</b>	0.04	<b>0.05</b>		<b>0.26</b>	0.03			<b>15.20</b>	<b>11.50</b>		<b>12.78</b>	<b>39.50</b>		
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										<b>0.13</b>	<b>0.60</b>	<b>5.02</b>				
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 <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	250	10.47		11.39			11.88	21.12		20.74	<b>3691.55</b>	<b>3470.00</b>	<b>2216.39</b>	<b>4650.00</b>			
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	<b>5.08</b>	<b>7.46</b>	0.31	4.81	0.07	<b>107.67</b>	<b>68.39</b>	<b>56.82</b>	<b>37.50</b>	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<sup>-1</sup>, <sup>1</sup>: April 2004, <sup>2</sup>: April 2005, <sup>3</sup>: August 2005, <sup>4</sup>: September 2005, <sup>5</sup>: January 2006, <sup>6</sup>: 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	PJM							
	PJ01 <sup>1</sup>	PJ01 <sup>2</sup>	PJ02 <sup>2</sup>	PJ02 <sup>2</sup>	PJ03 <sup>2</sup>	PJ05 <sup>2</sup>	PJ06 <sup>2</sup>	PJ06 <sup>2</sup>
FeS <sub>2</sub> (Pyrite)	73	74	67	91	67	75	70	71
ZnS (Sphalerite)	5	5	5	3	5	5	5	5
CuFeS <sub>2</sub> (Chalcocite)				1			1	
SiO <sub>2</sub> (Quartz)	5	5	8	5	5	5	5	5
SiO <sub>2</sub> (Cristobalite)			2		2			2
(K,Na)(Al,Mg,Fe)(Si <sub>3-4</sub> Al <sub>1-3</sub> )O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> (Muscovite)	5	5	5		5	5	5	5
(Mg,Fe) <sub>3</sub> (Si,Al) <sub>2-3</sub> (OH) <sub>2</sub> (Clinochlore)	5	5	5		5	5	8	5
NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> (Albite)	3	3	3		3	3	3	3
CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O (Gypsum)	3	3			8	2		
CaSO <sub>4</sub> · ½H <sub>2</sub> O (Bassanite)	1		5				3	4

<sup>1</sup>: April 2004, <sup>2</sup>: April 2005, <sup>3</sup>: August 2005, PJMC: Composite sample (PJ01<sup>1</sup>, PJ02<sup>2</sup>, PJ03<sup>2</sup>)

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	Background (Unpolluted)				Polluted	Background average <sup>a</sup>	EF study area
	P1	P2	P3	P4			
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-HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O 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; Horning *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; Horning *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<sub>s</sub>/F<sub>s</sub>) / (M<sub>b</sub>/F<sub>b</sub>), where M<sub>s</sub> and F<sub>s</sub> are the concentrations of the heavy metal and Fe in the sediment sample (or other reference metal), while M<sub>b</sub> and F<sub>b</sub> 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:  $I_{geo} = \log_2 C_e/1.5 B_n$ , where  $C_e$  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 PJMAA, 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  $0.1 \text{ mg L}^{-1}$ ), Cd ( $0.04$  to  $0.2 \text{ mg L}^{-1}$ ), Fe ( $0.35$  to  $88.56 \text{ mg L}^{-1}$ ), Mn ( $0.06$  to  $12.81 \text{ mg L}^{-1}$ ), Pb ( $1.47$  to  $5.6 \text{ mg L}^{-1}$ ),  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $5$  to  $4880 \text{ mg L}^{-1}$ ) and Zn ( $0.48$  to  $46.2 \text{ mg L}^{-1}$ ), 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  $0.2 \text{ mg L}^{-1}$ ), Cd ( $0.36$  to  $0.9 \text{ mg L}^{-1}$ ), Fe ( $0.03$  to  $18.8 \text{ mg L}^{-1}$ ), Mn ( $0.03$  to  $39.5 \text{ mg L}^{-1}$ ), Pb ( $0.13$  to  $5.02 \text{ mg L}^{-1}$ ),  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $10.47$  to  $4650 \text{ mg L}^{-1}$ ) and Zn ( $0.06$  to  $307 \text{ mg L}^{-1}$ ), respectively (Table 1b). Observing the topographical location of these sampling points with respect to the tailings pile, it is not 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

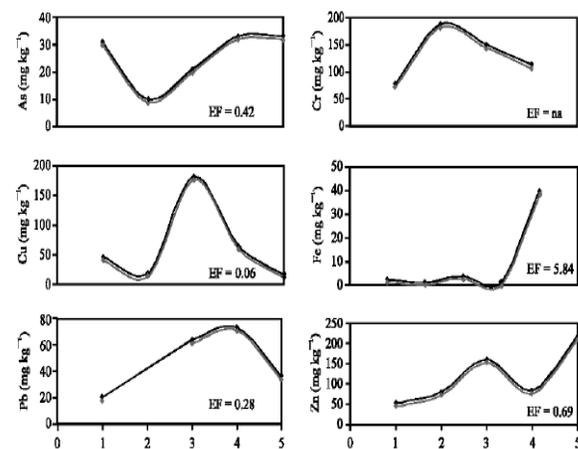


Fig. 2: Variation of metal concentrations with respect to unpolluted sediments (1, 2, 3 and 4) and polluted sediment (5) (Fig. 1b). EF represents the enrichment factor calculated for each metal (Table 3). na means not available

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 leachate 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 <sup>a</sup>	$I_{geo}$	$I_{geo}$ 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>P3>P4, 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<sub>2</sub>) 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. Loredo, 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.
- Atmann, 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. Jamboer, 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.
- Horning, H., M.D. Karn and Y. Cohen, 1989. Trace metal distribution on sediments and benthic fauna of Hatifa 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.
- Sonchi, Y., M. Juracic, M.E. Prohic and V. Pradyvic, 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](http://www.epa.gov/safewater).
- Vega, F.A., E.F. Covelc, M.L. Andrade and P. Marcel, 2004. Relationships between heavy metals content and soil properties in mine soils. *Anal. Chim. Acta.* 524 (1/2): 141-150.
- Wakida, F.T., D.R. Lara, J.P. Tamez, Rodriguez 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.

## REFERENCIAS

- Abratis, P. K., Patrick, R. A. D., Kelsall, G. H., Vaughan, D. J. 2004. Acid leaching and dissolution of major sulphide ore minerals: processes and galvanic effects in complex systems. Mineralogical Magazine. 68(2):343–351
- Acero, P., Ayora, C., Cama, J., Carrera, J. 2007. Weathering of pyritic tailings in unsaturated columns: experimental and reactive transport modeling. IMWA Symposium 2007: Water in Mining Environments, R. Cidu & F. Frau (Eds), 27th - 31st May 2007, Cagliari, Italia.
- Alakangas, L., Öhlander, B. 2006. Pilot-scale studies of different covers on unoxidised sulphide-rich tailings in Northern Sweden: The geochemistry of leachate waters. Mine Water and the Environment. 25:171–183
- Almeida, C.M.V.B., Giannetti, B.F. 2002. Comparative study of electrochemical and thermal oxidation of pyrite. Journal of Solid State Electrochemistry. 6:111-118
- Álvarez-Valero, A. M., Pérez-López, R., Matos, J., Capitán, M. A., Nieto, J. M., Sáez, R., Delgado, J., Caraballo, M. 2007. Potential environmental impact at Sao Domingos mining district (Iberian Pyrite Belt, SW Iberian Peninsula): evidence from a chemical and mineralogical characterization. Environmental Geology. En línea
- Anónimo. 1999. Planta de beneficio: Diagrama de proceso. Departamento de Exploraciones. Información proporcionada por la empresa en estudio, en Pacheco-Gutiérrez, L.A. 2006. Propuesta de reaprovechamiento integral del agua de proceso de una empresa minera empleando sistemas biológicos anaerobios. Tesis de Maestría en Ingeniería Química (Procesos). Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México. México, D.F. México
- Anónimo. 2007. Datos proporcionados por la empresa cooperante
- Appelo C.A.J., Postma D. 1999: Geochemistry, groundwater, and pollution. AA Balkema. Rotterdam, Holanda
- ASTM. 2000. Designation: D 5744-96. Standard test method for accelerated weathering of solid material using a modified humidity cell. Annual Book of ASTM Standards. Vol. 11.04. Environmental assessment; hazardous substances and oil spill responses; waste management. Sección 11. Water and Environmental Technology. Washington, DC, EEUU
- ASTM. 2007. Designation: D 5744-07. Standard Test Method for Laboratory Weathering of Solid Materials Using a Humidity Cell. ASTM Committee D34 on Waste Management, Subcommittee D34.01.04 on Waste Leaching Techniques. Noviembre, 2007. Conshohocken, Pennsylvania 19428-2959, United States
- Aubé, B., Payant, S. 1997. The Geco Process: A New High Density Sludge Treatment for Acid. Mine Drainage. Fourth International Conference on Acid Rock Drainage, Vancouver, British Columbia, May 31-June 6, Vol. 1, pp. 165–179, en Peacey, V., Yanful, E. K. 2003. Metal mine tailings and sludge co-deposition in a tailings pond. Water, Air, and Soil Pollution. 145:307–339.
- Audry, S., Blanc, G., Schäfer, J. 2005. The impact of sulphide oxidation on dissolved metal (Cd, Zn, Cu, Cr, Co, Ni, U) inputs into the Lot-Garonne fluvial system (France). Applied Geochemistry. 20:919–931
- Belzile, N., Chen, Yu-Wei, Cai, Mei-Fang, Li, Yuerong. 2004. A review on pyrrhotite oxidation. Journal of Geochemical Exploration. 84:65-75
- Benzaazoua, M., Bussière, B., Dagenais, A.M., Archambault, M. 2004. Kinetic tests comparison and interpretation for prediction of the Joutel tailings acid generation potential. Environmental Geology. 46:1086–1101

- Bigham, J.M., Nordstrom, D.K. 2000. Iron and aluminum hydroxysulfates from acid sulfate waters. En: Alpers, C.N., Jambor, J.L., Nordstrom, D.K. (eds). Sulfate minerals: crystallography, geochemistry, and environmental significance. Rev Mineral Geochem. 40: 351–403
- Brown, J., Sander, S., Craw, D., Hunter, K. 2005. Measurement of labile metals in acid rock drainage springs, New Zealand: Field application of anodic stripping voltammetry. Applied Geochemistry. 20:533–1545
- 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
- Cabrera, L. 2002. Diccionario de Aztequismos. 5ª. Ed. Colofón, S.A. ISBN 968-867-038-3. México D.F. México.
- Carrillo-Chávez, A., O. 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, México. Ore Geology Reviews. 23:277-297
- Chtaini, A., Bellaloui, A., Ballivy, G., Narasiah, S. 2001. Field investigation of controlling acid mine drainage using alkaline paper mill waste. Water Air and Soil Pollution. 125:357–374
- Cicarelli, J.M., Weber, P.A., Stewart, W.S., Li, J., Schumann, R., Miller, S.D., Smart, R. St. C. 2009. Estimation of long-term neutralisation of acid rock drainage. Proceedings of the 8th International Conference on Acid Rock Drainage and Securing the Future. Theme 2: Prediction and assessment. SveMin, Estocolmo, Suecia y The International Network for Acid Prevention. Junio 22-26, 2009. Skellefteå, Suecia.
- Coastech Research Inc. 1991. Acid rock drainage prediction manual, en Paktunc, A.D. 1999. Mineralogical constraints on the determination of neutralization potential and prediction of acid mine drainage. Environmental Geology. 39(2):103-112
- Coll-Hurtado, A., Sánchez-Salazar, M.A., Morales, J. 2002. La minería en México, geografía, historia, economía y medio ambiente. I.5.2. Temas selectos de Geografía de México. I. Textos monográficos: 5. Economía. Instituto de Geografía, Universidad Nacional Autónoma de México. México, D.F. México. 126 pp.
- Corning. 1999. Science Products Division. Corning Incorporated. Nueva York. EEUU
- Craig, J.R., Vaughan, D.J. 1994. Ore Microscopy and Ore Petrography. 2a. ed. Wiley Interscience, New York, en: Abraitis, P. K., Patrick, R. A. D., Kelsall, G. H., Vaughan, D. J. 2004. Acid leaching and dissolution of major sulphide ore minerals: processes and galvanic effects in complex systems. Mineralogical Magazine. 68(2):343–351
- Cruz, R., Monroy, M., González, I. 2006. Evaluación de la reactividad de sulfuros de hierro y residuos mineros: una metodología basada en la aplicación de la voltamperometría cíclica. Química Nova. 29(3):510-519
- Denimal, S., Bertrand, C., Mudry, J., Paquette, Y., Hochart, M., Steinmann, M. 2005. Evolution of the aqueous geochemistry of mine pit lakes – Blanzky–Montceau-les-Mines coal basin (Massif Central, France): Origin of sulfate contents; effects of stratification on water quality. Applied Geochemistry. 20:825–839
- Desbarats, A.J., Dirom, G.C. 2005. Temporal variation in discharge chemistry and portal flow from the 8-level adit, Lynx mine, Myra Falls operations, Vancouver Island, British Columbia. Environmental Geology. 47(3):445-456
- Deutsch W.J. 1997. Groundwater geochemistry. Fundamentals and applications to contamination. Lewis Publishers. New York, EEUU
- DOF. 1985. NMX-AA-015-1985 Protección al ambiente - contaminación del suelo - residuos sólidos municipales - muestreo – método de cuarteo. Secretaría de Comercio y Fomento Industrial. México, D.F. México

DOF. 1995. Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, "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. México, D.F. México

DOF. 2004. Norma Oficial Mexicana NOM-141-SEMARNAT-2003, 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. México, D.F. México

DOF. 2005. Norma Oficial Mexicana NOM-052-SEMARNAT-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

Edraki, M., Golding, S.D., Baublys, K.A., Lawrence, M.G. 2005. Hydrochemistry, mineralogy and sulfur isotope geochemistry of acid mine drainage at the Mt. Morgan mine environment, Queensland, Australia. Applied Geochemistry. 20:789–805

Edwards, K. J., Schrenk, M. O., Hamers, R., Banfield, J. F. 1998. Microbial oxidation of pyrite: Experiments using microorganisms from an extreme acidic environment. American Mineralogist. 83:1444–1453

Elberling, B. 2001. Environmental controls of the seasonal variations in oxygen uptake in sulfidic tailings deposited in a permafrost-affected area. Water Resources Research. 37:99–107

Elberling, B., Balić-Žunić, T., Edberg, A. 2003. Spatial variations and controls of acid mine drainage generation. Environmental Geology. 43:806–813

EPA. 1986. Method 9038. Sulfate (turbidimetric). Revision 0. Environmental Protection Agency, EEUU

EPA. 1991. Method 3051. Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges, Soils, and Oils. Revision 0. Environmental Protection Agency. EEUU

EPA. 1992. Method 3005A. Acid Digestion of Waters for Total Recoverable or Dissolved Metals for Analysis by FLAA or ICP Spectroscopy. Environmental Protection Agency. Revision 1. EEUU

EPA. 1994. Acid Mine Drainage Prediction. Environmental Protection Agency. Office of Solid Waste. Special Waste Branch. Washington, DC, 20460. EEUU

Faure, G. 1998. Principles and applications of geochemistry: A comprehensive textbook for geology students. Prentice-Hall. Upper Saddle River, New Jersey. EEUU

Frostad, S., Klein, B., Lawrence, R.W. 2002. Evaluation of laboratory kinetic test methods for measuring rates of weathering. Mine Water and the Environment. 21:183-192.

García, C., Ballester, A., González, F., Blázquez, M.L. 2005. Pyrite behaviour in a tailing pond. Hydrometallurgy. 76:26-36

García-Meza, J.V. 2003. Caracterización fisicoquímica 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. Universidad Nacional Autónoma de México. México DF. México

Gibert, O., de Pablo, J., Cortina, J. L., Ayora, C. 2005. Municipal compost-based mixture for acid mine drainage bioremediation: Metal retention mechanisms. Applied Geochemistry. 20:1648–1657

González-Sandoval, M.R. 2006. Generación de lixiviados ácidos de jales ricos en pirita. Tesis de maestría en ingeniería ambiental (Sustancias y residuos peligrosos). Universidad Nacional Autónoma de México, PMyDI. México D.F. México

González Sandoval, M.R., Lizárraga-Mendiola, L.G., Sánchez-Tovar, S.A., Durán-Domínguez, M.C. 2008. Caracterización fisicoquímica de los jales desechados en una mina de sulfuros masivos (resumen). en Instituto Nacional de Geoquímica, sesión Biogeoquímica y Geoquímica Ambiental, XVIII CONGRESO NACIONAL DE GEOQUÍMICA, Hermosillo, Son., México, Actas INAGEQ, 18(1), p. 14-15

Griffin, L., Johnson, N.W., Koch, D.F.A., Ramprakash, Y., Woods, R. 1992. Voltammetric determination of surface species on sulfide minerals in flotation pulps. En Woods, R., Richardson, P.E. (Eds.). Proceedings of the third International Symposium on Electrochemistry in Mineral and Metal Processing III. Industrial Electrolytic Division. Proceedings Volume 92-17. The Electrochemical Society Inc. Pennington, New Jersey, EEUU. p. 159-169

Hecht, H., Kölling, M. 2002. Investigation of pyrite-weathering processes in the vadose zone using optical oxygen sensors. Environmental Geology. 42:800–809

Holmström, H., Ljungberg, J., Öhlander, B. 1999. Role of carbonates in mitigation of metal release from mining waste. Evidence from humidity cells tests. Environmental Geology. 37:267-280

Hosler, D. 1997. Metalurgia en el occidente de México. V Reunión de Historiadores de la Minería Latinoamericana, México (manuscrito), en: Coll-Hurtado, A., Sánchez-Salazar, M.A., Morales, J. 2002. La minería en México, geografía, historia, economía y medio ambiente. I.5.2. Temas selectos de Geografía de México. I. Textos monográficos: 5.Economía. Instituto de Geografía, Universidad Nacional Autónoma de México. México, D.F. México. 126 pp.

Ian Wark Research Institute. 2002. ARD Test Handbook. Environmental Geochemistry International Pty Ltd. Project P387A. Prediction & Kinetics Control of Acid Mine Drainage. AMIRA International Ltd. Melbourne, Australia

Jambor, J.L., Blowes, D.W. 1994. Short course handbook on environmental geochemistry of sulfide mine wastes. Mineralogical Association of Canada. Pp. 58-292. en: Pérez-Martínez, I. 2005. Procesos de oxidación en una presa de jales en el distrito minero de Zimapán, Hidalgo. Tesis de Maestría en Ciencias (Geoquímica). Programa de Posgrado en Ciencias de la Tierra, Universidad Nacional Autónoma de México. México, D.F. México

Jambor, J.L., Dutrizac, J.E., Groat, L.A., Raudsepp, M. 2002. Static tests of neutralization potential of silicate and aluminosilicate minerals. Environmental Geology. 43:1-17

Johnson, D. B., Hallberg, K.B. 2003. The microbiology of acidic mine waters. Research in Microbiology. 154:466–473

Kargbo, D.M., He, J. 2004. A simple accelerated rock weathering method to predict acid generation kinetics. Environmental Geology 46:775-783

Krauskopf, K.B., Bird, D. K. 1995. Introduction to geochemistry. 3a. ed. WCB/McGraw-Hill. Pp. 224-225. Nueva York, EEUU.

Lacey, E.T., Lawson, F., 1979. Kinetics of the liquid-phase oxidation of acid ferrous sulfate by the bacterium Thiobacillus ferrooxidans. Biotechnology and Bioengineering. 12: 29–50.

Langmuir, D., Whittemor, D.O. 1971. Variations in the stability of precipitated ferric oxyhydroxides. In: Hem JD (ed) Nonequilibrium systems in natural waters chemistry. Adv Chem Ser 106:209–234 en Ferreira da Silva, Patinha, E.C., Reis, P., Cardoso Fonseca, E., Matos, J. X., Barrosinho, J., Santos Oliveira, J. M. Interaction of acid mine drainage with waters and sediments at the Corona stream, Lousal mine (Iberian Pyrite Belt, Southern Portugal). Environmental Geology (2006) 50:1001–1013

Lapakko, K., Berndt, M. 2009. Laboratory dissolution of tailings under three different test conditions. Proceedings of the 8th International Conference on Acid Rock Drainage and Securing the Future. Theme 2: Prediction and assessment. SveMin, Estocolmo, Suecia y The International Network for Acid Prevention. Junio 22-26, 2009. Skellefteå, Suecia.

Lee, Ch. H., Lee, H. K. 2004. Environmental impact and geochemistry of old tailing pile from the Sanggok mine creek, Republic of Korea. Environmental Geology. 47:727-740

Lizárraga-Mendiola, L.G. 2008. Afectación de una presa de jales de sulfuros masivos a la hidrogeoquímica de los escurrimientos superficiales aledaños. Tesis de doctorado. Posgrado en Ciencias de la Tierra. Universidad Nacional Autónoma de México. México D.F. México

Lizárraga-Mendiola, L., González-Sandoval, M.R., Durán-Domínguez-de-Bazúa, M.C., Herrera-Márquez, C. 2009. Geochemical behavior of heavy metals in a Zn-Pb-Cu mining area in the State of Mexico (Central Mexico). Environmental Monitoring and Assessment. 155 (1-4): 355-372

Lomelín-Guillén, J. Peñoles, una exitosa empresa minera mexicana. Conferencia, Agosto 30, 2007. Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México. México, D.F. México

López-Julián, P.L. y Auqué-Sanz, L.F. 1998. Estudio hidrogeoquímico de la red de drenaje del área de cabecera del río Cámaras. Teruel. 86(1):63-97

Lu, L., Wang, R., Chen, F., Xue, J., Zhang, P., Lu, J. 2005. Element mobility during pyrite weathering: implications for acid and heavy metal pollution at mining-impacted sites. Environmental Geology. 49: 82–89

Macbeth División of Kollmorgen Co. 1975. Munsell soil color chart. Baltimore, Maryland. EEUU

Malmström, M. E., Gleisner, M., Herbert, R. B. 2006. Element discharge from pyritic mine tailings at limited oxygen availability in column experiments. Applied Geochemistry. 21: 184–202

Martín, F., García, I., Díez, M., Sierra, M., Simon, M., Dorronsoro, C. 2008. Soil alteration by continued oxidation of pyrite tailings. Applied Geochemistry. 23: 1152-1165

Martínez-Villegas, 2000. Acumulación de Fe, Mn, Pb y Zn en suelos aledaños a una presa de jales. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Autónoma de San Luis Potosí. Tesis de Licenciatura. 96 pp. S.L.P., México

Mazumdar, A., Goldberg, T., Strauss, H. 2008. Abiotic oxidation of pyrite by Fe(III) in acidic media and its implications for sulfur isotope measurements of lattice-bound sulfate in sediments. Chemical Geology 253: 30–37

McNearny, R.L. 1998. Revegetation of a mine tailings impoundment using municipal biosolids in a semi-arid environment. Proceedings of the 1998 Conference on Hazardous Waste Research. Snowbird, Utah. Mayo 18-21, 1998

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

Navarro- Flores, A., Martínez-Sola, F. 2008. Effects of sewage sludge application on heavy metal leaching from mine tailings impoundments. Bioresource Technology 99: 7521–7530

Newbrough, P., Gammons, C.H. 2002. An experimental study of water-rock interaction and acid rock drainage in the Butte mining district, Montana. Environmental Geology. 41:705-719

Nordstrom, D.K. 1982. Aqueous pyrite oxidation and the consequent formation of secondary iron minerals. En: Kitrick, J.A., Fanning, D.S., Hossner, L.R. (Eds.), Acid Sulfate Weathering, Vol. 10. Soil Sci. Soc. Am. Madison, WI, pp. 37-56.

En Martín, F., García, I., Díez, M., Sierra, M., Simon, M., Dorronsoro, C. 2008. Soil alteration by continued oxidation of pyrite tailings. Applied Geochemistry. 23:1152-1165

Nordstrom, D.K. y Muñoz, J.L. 1986. Geochemical Thermodynamics, Blackwell Scientific Publication, Palo Alto, Ca., EEUU

Nyavor, K., Egiebor, N.O. 1995. Control of pyrite oxidation by phosphate coating. The Science of the Total Environment. 162:225-237

Pacheco-Gutiérrez, L.A. 2006. Propuesta de reaprovechamiento integral del agua de proceso de una empresa minera empleando sistemas biológicos anaerobios. Tesis de Maestría en Ingeniería Química (procesos). Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México. México, D.F. México

Paktunc, A.D. 1999. Mineralogical constraints on the determination of neutralization potential and prediction of acid mine drainage: Environmental Geology, 39 (2):103-112

Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J.. 1999. User's Guide to PHREEQC (Versión 2)- A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. Water-Resources Investigations Report 99-4259. U.S. Department of the Interior. U.S. Geological Survey. Denver, Colorado. EEUUA

Peacey, V., Yanful, E. K. 2003. Metal mine tailings and sludge co-deposition in a tailings pond. Water, Air, and Soil Pollution. 145:307-339

Pérez-Martínez, I. 2005. Procesos de oxidación en una presa de jales en el distrito minero de Zimapán, Hidalgo. Tesis de Maestría en Ciencias (Geoquímica). Instituto de Geofísica, Universidad Nacional Autónoma de México. México, D.F. México

Perkin Elmer. 2003. ICP-Optical Emission Spectrometer Mod. Optima 4300 DV. Connecticut, EEUU

Pilchin, A.L., Eppelbaum, L.V. 2006. Iron and its unique role in Earth evolution. Monografías del Instituto de Geofísica / 9. Universidad Nacional Autónoma de México. México, D.F. México. 68 pp.

Plumlee, G.S., 1999. The environmental geology of mineral deposits. En Plumlee, G.S., Logsdon, M.J. (eds.), The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits; Part A: Processes, Techniques, and Health Issues: Colorado, Society of Economic Geologists, Reviews in Economic Geology. 6A, 71-116.

Powell, J. H., Powell, R. E. 2001. Trace elements in fish overlying subaqueous tailings in the tropical West Pacific. Water, Air, and Soil Pollution. 125: 81-104

Raigoza-Maceda, M.I. 2004. Técnicas de medición de composición. Paquete de apoyo al curso. Libros de texto y manuales de práctica. Material de apoyo a la docencia. UAM-Azcapotzalco. México, D.F. México. 121 pp.

Ramos-Arroyo, Y.R. 2004. Caracterización geoquímica de depósitos de jales del distrito de Guanajuato. Tesis de Doctorado en Ciencias (Geoquímica). Instituto de Geología, Universidad Nacional Autónoma de México. México, D.F. México

- Rand, D.A.J., Woods, R. 1984. Eh measurements in sulphide mineral slurries. International Journal of Mineral Processing. 13:29-42
- Ranville, M., Rough, D., Flegal, A., R. 2004. Metal attenuation at the abandoned Spenceville copper mine. Applied Geochemistry. 19: 803–815
- Rao, S.R., Labonté, G., Finch, J.A. 1992. Electrochemistry in the plant. En Mavros, P. y Matis, K.A. (eds.). Innovations in Flotation Technology. Nato ASI Series. Series E, vol. 208. Kluwer Academic Publishers. Holanda. Pp. 57-100.
- Richards, L.A. 1974. Diagnóstico y rehabilitación de suelos salinos y sódicos. Noriega Editores-Editorial Limusa. México, D.F. México
- Richardson, J.M. 1993. A practical guide to field sampling for geological programs. Analysis of Geological Materials. Cap. 2. Riddle, C. Ed. Marcel Dekker, Inc. EEUU
- Ritchie, A. I. M.. 1994. Rates of Mechanisms that govern pollutant generatin from pyritic wastes. Environmental geochemistry of sulfide oxidation. Cap. 9. Alpers, C.N., Blowes, D.W., eds. American Chemical Society, Washington, D.C. EEUU
- Romero, F.M. 2004. Procesos geoquímicos que controlan la movilidad de metales y metaloides en jales de sulfuros metálicos. "EL Fraile", Taxco, Guerrero. Tesis de Doctorado en Ciencias. Instituto de Geofísica, Universidad Nacional Autónoma de México. México, D.F. México
- Rosso, K. M., Becker, U., Hochella Jr, M. F. 1999. The interaction of pyrite {100} surfaces with O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O: Fundamental oxidation mechanisms. American Mineralogist. 84:1549–1561
- Sánchez-España, J., López-Pamo, E., Santofimia, E., Aduvire, O., Reyes, J., Baretino, D. 2005. Acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt (Odiel river watershed, Huelva, SW Spain): Geochemistry, mineralogy and environmental implications. Applied Geochemistry. 20:1320–1356
- Sapsford, D.J., Williams, K.P. 2005. Predominant kinetics in laboratory prediction of ARD. Proceeding of the 9<sup>th</sup> International Mine Water Congress. Septiembre 5-7. Oviedo, Asturias, España
- Schippers, A., Jozsa, P.G., Sand, W. 2000. Microbiological pyrite oxidation in a mine talings heap and its relevance to the death of vegetation. Geomicrobiology Journal. 17:151-162
- Schwartz, M. O., Schippers A., Hahn, L. 2006. Hydrochemical models of the sulphidic tailings dumps at Matchless (Namibia) and Selebi-Phikwe (Botswana). Environmental Geology. 46:504-510
- SEDESOL. 1993. Informe de la situación general en materia de equilibrio ecológico y protección al ambiente 1991-1992. Secretaría de Desarrollo Social, en Mejía, J., Carrizales, L., Rodríguez, V.M., Jiménez-Capdeville, M.E., Díaz-Barriga, F. 1999. Un método para la evaluación de riesgos para la salud en zonas mineras. Salud Pública de México. Vol. 41, Suplemento 2, P. S132. México DF. México
- Smuda, J., Dold, B., Spangenberg, J. 2006. Mineralogical, geochemical and isotopic study of the active tailings impoundmente Carén from the porphyry copper deposit El Teniente, Chile. Proceedings of the 7<sup>th</sup> International Conference on Acid Rock Drainage and Securing the Future. American Society of Mining and Reclamation (ASMR). Pp. 2078-2083. Marzo 26-30. San Luis Mo. EEUU
- 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. P. 19. Washington, DC, EEUU

Swedlund, P.J., Webster, J. G., Miskelly, G. M. 2003. The effect of SO<sub>4</sub> on the ferrihydrite adsorption of Co, Pb and Cd: Ternary complexes and site heterogeneity. Applied Geochemistry. 18:1671–1689

Tessier, A., Campbell, P. G. C., Bisson, M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. Analytical Chemistry 51(7):844-851, en: Juárez-García, L. Determinación del potencial de generación de ácido en muestras de jales. 2007. Tesis de licenciatura en Ingeniería Química Metalúrgica. Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México. México, D.F. México

Thermo-Orion. 2001. Platinum redox electrodes. Beverly, Massachussets. EEUU

Tiemann, K.J., Gardea-Torresdey, J.L., Gamez, G., Dokken, K. 1998. Interference studies for multimetal binding by medicago sativa (alfalfa). Proceedings of the 1998 Conference on Hazardous Waste Research.. Mayo 18-21, 1998. Snowbird, Utah. EEUU

Vardanyan, N. S., Akopyan, V. P. 2003. Leptospirillum-Like Bacteria and Evaluation of Their Role in Pyrite Oxidation. Microbiology. 4:438–442

Velasco-Martínez, 2000. Evaluación y optimización del circuito de flotación de zinc en Minera Tizapa, S.A. de C.V. Estudios mineralógicos y de flotación. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Autónoma de San Luis Potosí. Tesis de Licenciatura. 237 pp. S.L.P., México

Viñas, L., López-Fernández, A. 1994. Corrección medioambiental de impactos de origen minero en la Cuenca del Odiel. Residuos. 3:67–71

Weber, P.A., Stewart, W.A., Skinner, W.M., Weisener, C.G., Thomas, J.E., Smart, R.St.C. 2004. Geochemical effects of oxidation products and framboidal pyrite oxidation in acid mine drainage prediction techniques. Applied Geochemistry. 19:1953-1974

White III, W.W., Lapakko, K.A. 2000. Preliminary Indications of Repeatability and Reproducibility of the ASTM 5744-96 Kinetic Test for Drainage pH and Sulfate Release Rate. Proceedings from the Fifth International Conference on Acid Rock Drainage. Society for Mining, Metallurgy, and Exploration Inc., SME, Littleton, CO. p. 621-630. Mayo 20-24, 2000. Denver, Colorado. EEUU

Widerlund, A., Shcherbakova, E., Carlsson, E., Holmström, H., Öhlander, B. 2005. Laboratory study of calcite–gypsum sludge–water interactions in a flooded tailings impoundment at the Kristineberg Zn–Cu mine, northern Sweden. Applied Geochemistry. 20:973-987

Wood, T. A., Murray, K. R., Burgess, J. G. 2001. Ferrous sulphate oxidation using Thiobacillus ferrooxidans cells immobilised on sand for the purpose of treating acid mine-drainage. Applied Microbiological Biotechnology. 56:560–565

Woulds, C., Ngwenya, B. T. 2004. Geochemical processes governing the performance of a constructed wetland treating acid mine drainage, Central Scotland. Applied Geochemistry. 19:1773–1783

Younger, P.L. 2000. Holistic remedial strategies for short- and long-term water pollution from abandoned mines. Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy (Section A: Mining Technology), 109:A210-A218

Younger, P. L., Banwart, S. A., Hedin, R.S. 2002. Mine Water. Hydrology, Pollution, Remediation. Kluwer Academic Publishers. P. 70. Bodmin, Cornwall, Reino Unido

Ziemkiewicz, P. 1998. Steel slag: applications for amd control. Proceedings of the 1998 Conference on Hazardous Waste Research. Mayo 18-21, 1998. Snowbird, Utah, EEUU

## CITAS DE LAS REDES INTERNACIONALES

Costero, C. 2004. Relaciones actuales México-Canadá en el sector minero. Revista Mexicana De Estudios Canadienses, nueva época. 1(7). Dirección: [http://revista.amec.com.mx/num\\_7\\_2004/Costero\\_Cecilia.htm](http://revista.amec.com.mx/num_7_2004/Costero_Cecilia.htm)

Gastélum, A. 2007. Contamina agua industria minera. Cananea registra alto índice de enfermedades crónico-degenerativas debido a la presencia de metales pesados en el agua potable. Primera Plana.com.mx. 23 de julio. Hermosillo, Sonora, México. Dirección: <http://www.primer-plana.com.mx/?c=128&a=3629>

Hernández, V. 2007. Invertirá industria minera 14 mil mdd en cinco años. El Siglo de Torreón. 21 de Sep de 2007. Dirección: <http://www.elsiglodetorreon.com.mx/noticia/298977.invertira-industria-minera-14-mil-mdd-en-cinc.html>

Gerlach, R.W., Dobb, D.E., Raab, G. A., Nocerino, J.M.. 2007. Gy Sampling Theory in Environmental Studies 1: Assessing Soil Splitting Protocols. Characterization and monitoring. Environmental Protection Agency. Dirección: [www.epa.gov/esd/cmb/research/gy\\_jn102.pdf](http://www.epa.gov/esd/cmb/research/gy_jn102.pdf)

Higueras, P., Oyarzun, R. 2007. Disolución de sustancias sólidas minerales en las minas. Departamento de cristalografía y mineralogía. Facultad de Ciencias Geológicas. Universidad Complutense, Madrid, España. Dirección: [http://www.ucm.es/info/crismine/HTML\\_Almaden/Solubilizacion\\_substancias.htm](http://www.ucm.es/info/crismine/HTML_Almaden/Solubilizacion_substancias.htm)

INE. 2005. Fuentes de contaminación en México. Instituto Nacional de Ecología. Dirección: <http://www.ine.gob.mx/ueajei/publicaciones/libros/372/fuentes.html>

INEGI. 2004. Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática. México D.F: México. Dirección : <http://cuentame.inegi.org.mx/impresion/economia/mineria.asp>

INEGI. 2010. Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática. México D.F: México. Dirección : <http://www.inegi.org.mx/inegi/contenidos/espanol/prensa/comunicados/minbol.asp>

Mills, C. 1998. Kinetic testwork procedures. Enviromine. Infomine, Inc. Dirección: <http://technology.infomine.com/enviromine/ard/Kinetic%20Tests/kinetic%20procedures.htm>

Poy-Solano, L. 2006. Procesos hidrometalúrgicos, fuente de contaminación de mantos freáticos. Entrevista a Icela Barceló-Quintal especialista en fisicoquímica, UAM-Azcapotzalco.. La Jornada en Internet. 18 de abril, 2006. México, D.F. Dirección: <http://www.jornada.unam.mx/2006/04/18/a03n1cie.php>

Ritchie, A.I.M. 1994. The waste-rock environment. En Environmental Geochemistry of Sulfide Mine-wastes. Mineralogical Association of Canada Shortcourse Handbook (J.L. Jambor and D.W. Blowes, eds.) Vol. 22, pp. 133-161, en Shaw, S., Mills, C. 1995. Petrology and mineralogy in ARD prediction. Enviromine. Infomine, Inc. Dirección: <http://technology.infomine.com/enviromine/ard/Mineralogy/Ritchie,%201994>

Rose, A. W., Cravotta III, C. A. 2004. Geochemistry of Coal Mine Drainage. En Coal Mine Drainage Prediction and Pollution Prevention in Pennsylvania. Cap. 1. Pennsylvania Department of Environmental Protection. Dirección: <https://www.dep.state.pa.us/dep/deputate/minres/districts/CMDP/chap01.html>

Seal II, R. R., Foley, N. K., Wanty, R. B. 2004. Introduction to geoenvironmental models of mineral deposits. En Progress on Geoenvironmental Models for Selected Mineral Deposit Types. Cap. A (R. R. Seal II and N. K. Foley, eds.). Open-File Report 02-195. Online Version 1.0 U.S. Geological Survey. Dirección: <http://pubs.usgs.gov/of/2002/of02-195/>

Scheffer F., Schachtschabel P. 1989. Lehrbuch der Bodenkunde. Enke Verlag. Stuttgart, Alemania. En: Grunwald, S. 1998. Soil morphology, classification, and mapping. Course web page. University of Wisconsin-Madison, Department of Soil Science. Dirección:

[http://images.google.com.mx/imgres?imgurl=http://www.soils.wisc.edu/courses/SS325/stabilityFe.gif&imgrefurl=http://www.soils.wisc.edu/courses/SS325/oxides.htm&usg=\\_\\_7BP6vTanGiT7bSrKRImFpdoMRIQ=&h=399&w=544&sz=6&hl=es&start=4&um=1&itbs=1&tbnid=7YFeuILDk6yjVM:&tbnh=98&tbnw=133&prev=/images%3Fq%3DEh-pH%2Bstability%2Bdiagram%26um%3D1%26hl%3Des%26sa%3DN%26rls%3Dcom.microsoft:\\*%26tbs%3Disch:1](http://images.google.com.mx/imgres?imgurl=http://www.soils.wisc.edu/courses/SS325/stabilityFe.gif&imgrefurl=http://www.soils.wisc.edu/courses/SS325/oxides.htm&usg=__7BP6vTanGiT7bSrKRImFpdoMRIQ=&h=399&w=544&sz=6&hl=es&start=4&um=1&itbs=1&tbnid=7YFeuILDk6yjVM:&tbnh=98&tbnw=133&prev=/images%3Fq%3DEh-pH%2Bstability%2Bdiagram%26um%3D1%26hl%3Des%26sa%3DN%26rls%3Dcom.microsoft:*%26tbs%3Disch:1)

Woods, R. 2004. Extracting metals from sulfide ores. Electrochemistry Encyclopedia. Nagy, Z. ed. Ernest B. Yeager Center for Electrochemical Sciences (YCES), the Chemical Engineering Department, Case Western Reserve University, Cleveland, Ohio. Dirección: <http://electrochem.cwru.edu/ed/encycl/art-m02-metals.htm>