



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**“MOVILIDAD AMBIENTAL DE METALES EN RESIDUOS MINEROS
DE LA REGIÓN DE ZIMAPÁN, HIDALGO”**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
“QUÍMICA”**

PRESENTAN

**MÓNICA LORENA HERNÁNDEZ RUIZ GAYTÁN
CLAUDIA MÓNICA PADILLA CARRILLO**



MÉXICO D.F.

2010



Universidad Nacional
Autónoma de México



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	PROF. LILIANA VIRGINIA RAQUEL SALDIVAR Y OSORIO
VOCAL	PROF. JOSEFINA ELIZALDE TORRES
SECRETARIO	PROF. MARÍA AURORA ARMIENTA HERNÁNDEZ
1ER. SUPLENTE	PROF. ROSA ISELA DEL VILLAR MORALES.
2DO. SUPLENTE	PROF. MARÍA DEL CARMEN VIRGINIA ORTEGA ALFARO

SITIO EN DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

❖ INSTITUTO DE GEOFÍSICA, LABORATORIO DE QUÍMICA ANALÍTICA

ASESOR MARÍA AURORA ARMIENTA HERNÁNDEZ

SUSTENTANTES MÓNICA LORENA HERNÁNDEZ RUIZ GAYTÁN

CLAUDIA MÓNICA PADILLA CARRILLO

Agradecimientos

Un especial agradecimiento a todas las personas que nos brindaron su apoyo para la realización de la tesis, nuestra asesora la Dra. Ma. Aurora Armienta Hernández y a todos los que integran el laboratorio de Química Analítica del Instituto de Geofísica, Olivia, Alejandra, Nora y Aure; de igual forma agradecemos la colaboración y el tiempo dedicado de la Profesora Guadalupe Villaseñor, de la Dra. Teresa Pi, de Flor Árcega y Azucena Dótor.

Mónica Lorena Hernández Ruiz Gaytan

Claudia Mónica Padilla Carrillo

Agradecimientos

Principalmente este proyecto profesional lo dedico a mi familia la cual ha estado a mi lado en todo momento, agradezco a mis padres por haberme enseñado a valorar las cosas verdaderamente importantes de la vida y a esforzarme en todo lo que hago, a mis hermanos, Lili y Jarvis, los cuales siempre me han brindado su ayuda incondicional en mi vida académica y emocional.

También le doy las gracias a la persona que amo, José, por haberme comprendido y tenido paciencia en el tiempo que no compartí con él en la realización de esta tesis.

Así mismo le agradezco a mi compañera y sobre todo amiga Claudia a la cual conocí en el momento adecuado de mi estancia en la Universidad por haber emprendido junto conmigo esta etapa profesional.

Y finalmente a la UNAM por haberme dado la oportunidad de recibir una excelente educación científica y una formación humanística invaluable.

Mónica Lorena Hernández Ruíz Gaytan

Agradecimientos

A mis padres: Rafael Y Estela

Por todo su cariño, apoyo, dedicación, y por enseñarme a valorar las pequeñas cosas que me han hecho crecer cada día. Por todo su esfuerzo para ayudarme alcanzar este logro.

A mis hermanos: Ari, Aideé, Edgar y Gaby

Por su cariño especial, comprensión y por la maravillosa vida que me han compartido.

A mis Abuelos: Luis y Juana

Los mejores del mundo, por todo su cariño tan especial y la confianza de siempre.

A Salvador

Por todo el tiempo compartido, tu comprensión y paciencia para superar tantos momentos difíciles y que hasta el día de hoy sigues dándome ánimo para seguir adelante. Te quiero mucho.

A Mónica

Por ser un pilar importante en la elaboración de este trabajo y en mi vida académica, por ser mi mejor amiga. Gracias.

A Mi Escuela

A la UNAM por permitirme ser parte de ella.

Claudia Mónica Padilla Carrillo.

Índice **1***Temático*

Resumen.....i

Capítulo 1 “Marco Teórico”

1.1 *Origen de los jales mineros*.....1

1.2 *Concentración de los minerales*.....2

- *Etapas de un proceso de concentración*3

- *Métodos de concentración*.....3

 - a) *Flotación*.....4

 - b) *Lixiviación*5

1.3 *Características de los jales mineros*6

1.4 *Clasificación Mineralógica de los Jales Minero*6

- *Minerales primarios*6

- *Minerales secundarios*7

1.5 *Riesgo ambiental provocado por los jales mineros*.....8

1.6 *Geoquímica de los jales*.....10

- *Reactividad de Minerales*.....10

- *Oxidación-Reducción*.....11

- *Productos de la alteración de los sulfuros*.....15

- *Disolución de sulfatos*.....15

- *Precipitación y sorción*.....16

- *Solubilidad*17

• Drenaje Ácido de Mina.....	18
• Procesos de neutralización.....	20
• Disolución de carbonato	21
• Disolución de hidróxidos	22
• Secuencia de Ácido-Neutralización.....	22
• Lixiviación dentro de los jales.....	23
1.7 <i>Estrategias de Remediación</i>	24
• Recolección y tratamiento	24
• Control de la Infiltración.....	24
• Control de la oxidación de sulfuros.....	25
1.8 <i>Caracterización de jales mineros</i>	25
• <i>Extracción secuencial</i>	26
• Espectroscopía de Absorción Atómica.....	32
• Difracción de Rayos X (DRX).....	36
Capítulo 2 “Jales de Zimapán, Hidalgo”	
2.1 <i>Municipio de Zimapán</i>	40
• Localización geográfica del municipio	40
• Orografía	41
• Clima	42
• Principales ecosistemas	42
2.2 <i>Historia Minera del Municipio de Zimapán</i>	42
2.3 <i>Yacimientos minerales del Municipio de Zimapán</i>	44
• Yacimientos del área “El Monte”	45
• Yacimientos del área “El Carrizal”	45

Capítulo 3 “Metodología de análisis de jales”

3.1 Muestreo	49
3.2 Tratamiento de la muestra	51
• Secado.....	51
• Homogenización	51
• Molienda	52
3.3 Análisis Preliminares	53
• Determinación de pH	53
• Determinación de carbonatos.....	54
• Determinación de materia orgánica.....	56
3.4 Determinación del fraccionamiento geoquímico de los jales	58
• Extracción secuencial	58
• Espectroscopía de Absorción Atómica	65
• Difracción de Rayos X (DRX)	66

Capítulo 4 “Resultados Experimentales y Discusión”

4.1 Análisis Preliminares.....	67
• Determinación de pH	67
• Determinación de carbonatos.....	68
• Determinación de materia orgánica	68
4.2 Determinación del fraccionamiento geoquímico de los jales	69
• Espectroscopía de Absorción Atómica	69
• Difracción de Rayos X (DRX).....	80

Capítulo 5 “Conclusiones”

<i>Determinación de pH</i>	109
<i>Determinación de carbonatos</i>	109
<i>Determinación de materia orgánica</i>	110
<i>Fraccionamiento geoquímico de los jales</i>	110
• Movilidad de metales en los jales del municipio de Zimapán, Hidalgo	
❖ Fe	110
❖ Zn y Cu	111
❖ As	112
❖ Pb	113
❖ Ni	115
<i>Generalidades</i>	115
Anexo I	117
Bibliografía	127

Índice **2***Tablas*

Tabla 1. Características del muestreo realizado en campo.....	51
Tabla 2. Fracciones acuosas y sólidas resultantes de la extracción secuencial realizada en las muestras.....	64
Tabla 3. Concentración de Zn (mg/Kg) presente en las distintas fracciones de la extracción secuencial de cada muestra	70
Tabla 4. Concentración de Fe (mg/Kg) presente en las distintas fracciones de la extracción secuencial de cada muestra	70
Tabla 5. Concentración de Cu (mg/Kg) presente en las distintas fracciones de la extracción secuencial de cada muestra	70
Tabla 6. Concentración de Ni (mg/Kg) presente en las distintas fracciones de la extracción secuencial de cada muestra	70
Tabla 7. Concentración de Pb(mg/Kg) presente en las distintas fracciones de la extracción secuencial de cada muestra	71
Tabla 8. Concentración de As (mg/Kg) presente en las distintas fracciones de la extracción secuencial de cada muestra	71
Tabla 9. Resultados de las difracciones realizadas a cada una de las fracciones de la muestra CM1Z	81
Tabla 10. Resultados de las difracciones realizadas a cada una de las fracciones de la muestra CM4Z	87
Tabla 11. Resultados de las difracciones realizadas a cada una de las fracciones de la muestra CM5Z	91
Tabla 12. Resultados de las difracciones realizadas a cada una de las fracciones de la muestra CM8Z	94

Tabla 13. Resultados de las difracciones realizadas a cada una de las fracciones de la muestra CM9Z.....98

Tabla 14. Resultados de las difracciones realizadas a cada una de las fracciones de la muestra CM10Z.....102

Índice **3****Figuras**

Figura 1. Diagrama de bloques del funcionamiento del espectrofotómetro de absorción atómica	32
Figura 2. Esquema de las partes fundamentales de la llama del espectrofotómetro de absorción atómica	33
Figura 3. Diagrama de bloques del funcionamiento del espectrofotómetro de absorción atómica con generación de hidruros	36
Figura 4. Ejemplo de un difractograma	38
Figura 5. Situación geográfica del municipio de Zimapán, Hidalgo	41
Figura 6. Situación geográfica de los jales del Municipio de Zimapán	46
Figura 7 . Fotografías de los jales Preisser	47
Figura 8. Fotografías de los jales Pal	48
Figura 9. Fotografías de los jales de San Miguel Viejo; (1) jales Rojos, (2) jales Grises	48
Figura 10. Esquema del muestreo de los jales	49
Figura 11. Fotografías del muestreo de los jales, (1) jales Preisser, (2) jales Pal, (3) jales San Miguel Viejo “Rojos” y (4) jales San Miguel Viejo “Grises”	50
Figura 12. Cuarteador utilizado para la homogeneización	52
Figura 13. Pulverizador de anillos de carburo de tungsteno; (1) equipo cerrado,(2) equipo abierto, (3) sistema de anillos dentro del equipo, (4) anillos cerrados y (5) anillos abiertos	53
Figura 14. Diagrama de la extracción secuencial realizada en las muestras	63
Figura 15. Montaje de las muestras para difracción de rayos X	66

Figura 16. Difractogramas de la CM1Z ; totales, fracciones FX1 y FX282

Figura 17. Difractogramas de la CM1Z ; fracciones FX3, FX4 y FX683

Figura 18. Difractogramas de CM10Z : difracción total , FX1 y FX2103

Figura 19. Difractogramas de CM10Z : FX3, FX4 y FX5104

Figura 20. Difractograma de CM10Z : FX6105

Figura 21. Difractogramas de CM4Z : Totales y FX1117

Figura 22. Difractogramas de CM4Z : FX2y FX3118

Figura 23. Difractogramas de CM4Z : FX4 y FX6119

Figura 24. Difractogramas de CM5Z : Totales, FX1 y FX2120

Figura 25. Difractogramas de CM5Z : FX4, FX5 y FX6121

Figura 26. Difractogramas de CM8Z : Totales, FX1 y FX2122

Figura 27. Difractogramas de CM8Z : FX3,FX4 y FX6123

Figura 28. Difractogramas de CM9Z : Totales, FX1 y FX2124

Figura 29. Difractogramas de CM9Z : FX3 y FX4125

Figura 30. Difractogramas de CM9Z : FX5 y FX6126

Índice 4

Gráficas

Gráfica 1. Resultados de la determinación del pH de las muestras de jales.....67

Gráfica 2. Resultados de la determinación de carbonatos de las muestras de jales.....68

Gráfica 3. Resultados de la determinación de la materia orgánica de las muestras de jales.....69

Gráfica 4. Porcentaje de zinc presente en cada una de las fracciones de las muestras de jales.....71

Gráfica 5. Porcentaje de fierro presente en cada una de las fracciones de las muestras de jales.....72

Gráfica 6. Porcentaje de cobre presente en cada una de las fracciones de las muestras de jales.....72

Gráfica 7. Porcentaje de níquel presente en cada una de las fracciones de las muestras de jales.....73

Gráfica 8. Porcentaje de plomo presente en cada una de las fracciones de las muestras de jales.....73

Gráfica 9. Porcentaje de arsénico presente en cada una de las fracciones de las muestras de jales.....74

Resumen

La introducción en México del proceso de flotación para el beneficio de los minerales a inicios del siglo XX permitió explotar mayores volúmenes de metales, generando importantes beneficios económicos para el país, no obstante, a la par de estos grandes beneficios, se generaron grandes cantidades de desechos mineros, a los que se les denomina **jales**.

Estos jales, fueron depositados en los alrededores de las minas sin ninguna consideración ambiental, por lo que representan fuentes de contaminación, convirtiéndose así en un peligro potencial para el entorno natural debido a su alta probabilidad de contener concentraciones elevadas de diferentes metales tóxicos, esto, lógicamente dependiendo del tipo de mineralización explotada.

La minería es una actividad tradicional en Zimapán, ya que la explotación de sus minas por generaciones ha sido el punto vital de su existencia. Actualmente se producen algunos metales como plata, plomo y zinc. El distrito minero de Zimapán está dividido de acuerdo a su distribución geográfica en cuatro áreas: Santa Gorgonia-San Pascual, La Luz-La Cruz; El Carrizal y El Monte-San Francisco (García y Querol en Salas, 1988)⁸. Estas dos últimas áreas son las que se encuentran en explotación en la actualidad.

Aunque esta actividad es muy importante para el municipio, también es necesario considerar que produce residuos provenientes del tratamiento y beneficio del mineral. Los **jales** se depositan por lo general cerca de las plantas de beneficio y en algunos casos cerca de las minas. Cuando estos

desechos se ponen en contacto con el medio ambiente donde son depositados, comienzan a llevarse a cabo diversas reacciones físico-químicas y biológicas; estas reacciones pueden crear condiciones contaminantes al medio ambiente que los rodea.

Sin embargo, para evaluar el riesgo potencial que representan los jales para el ambiente, no es suficiente saber cuánto arsénico, cuánto plomo, o cuánto cobre contienen, sino que es necesario saber también en qué forma química se encuentran en el mismo con la finalidad de conocer su movilidad debido a que ésta regulará la distribución del contaminante, y por tanto, su transporte a otros sistemas. Es necesario entonces investigar las fracciones o componentes del material sólido a los que se encuentra asociado un determinado metal, debido a que la cantidad total de éste constituye una medida poco representativa del posible riesgo del mismo ya que no todas las formas de un contaminante tienen los mismos efectos y disponibilidad sobre el ecosistema.

Por ello el presente trabajo tiene como **objetivo** conocer la movilidad ambiental de metales en cuatro jales (Preisser, Pal, San Miguel Viejo “Rojos” y “Grisés”) de la región de Zimapán, Hidalgo.

Para cumplir con el objetivo propuesto se empleó la técnica de **extracción secuencial** aunada a la **difracción de rayos X** y **espectroscopía de absorción atómica**, así mismo se determinaron pH, carbonatos y materia orgánica como análisis preliminares.

Las **extracciones secuenciales** se utilizaron para fraccionar los metales en los materiales sólidos, empleando reactivos químicos con distinto poder lixivante para producir extractos en disolución en los que se cuantifican las concentraciones de los metales, determinando con ello su distribución en diversas fases. En este trabajo se obtuvieron 7 fracciones (FX1-FX7) que corresponden a distintos grados de movilidad de los metales (Fracción 1 FX1 “Soluble en agua”; Fracción 2 FX2 “Intercambiable y asociada a carbonatos”,

Fracción 3 FX3 “Fe(III) Oxihidróxidos”, Fracción 4 FX4 “Fe(III) Óxidos”, Fracción 5 FX5 “Materia orgánica”, Fracción 6 FX6” Sulfuros primarios” y Fracción 7 FX7 “Residual”).

Se estudiaron 4 jales con distintas características: jales oxidados, jales no oxidados, jales con y sin materia orgánica. Las muestras se colectaron de los depósitos denominados Jales Preisser, Jales Pal, Jales San Miguel Viejo; dentro de estos últimos existen dos jales diferentes: Jales rojos y Jales Grises.

Debido a resultados generados de estudios previos de residuos mineros de la región de Zimapán (altas concentraciones de As) y a la información recabada referente a la explotación de minerales en las minas de dicha región (como es la galena, pirita, calcopirita y la esfalerita); los metales expuestos a estudio fueron: Fe, Zn, Cu, As, Pb y Ni.

La información obtenida mediante la extracción secuencial junto con la difracción de rayos X permitió conocer las trazas metálicas unidas a las distintas fases del sólido y su posible movilización dentro de los jales. De esta forma se estableció lo siguiente:

La mayor parte del **Fe** en jales oxidados se encuentra en la fracción FX4 (Fracción 4 “Fe (III) óxidos”) formando minerales como magnetita y hematita; mientras que en los jales no oxidados dicho metal está presente en mayor concentración en la fracción FX6 (Fracción 6 “Sulfuros primarios”) en minerales como la pirita y arsenopirita. La concentración de Fe en todos los jales en estudio en las fracciones más móviles de la extracción secuencial (FX1 fracción soluble en agua y FX2 fracción intercambiable y asociada a carbonatos) no sobrepasa el 15 %.

El Zn y el Cu en la parte media de los jales oxidados se encuentran en la fracción FX4, es decir, asociados con los óxidos de Fe (III).

En los jales en donde existe material orgánico, oxidados o no oxidados, la mayor cantidad de estos metales está ligada a la fracción FX5 (Fracción "Materia Orgánica"). En la parte inferior de los jales oxidados sin materia orgánica la mayor cantidad de Zn y Cu está presente en la fracción FX6. En jales no oxidados el Zn se encuentra casi en la misma concentración en las fracciones FX5 y FX6; en esta última fracción se observó mediante DRX la presencia de esfalerita, sulfuro primario del Zn.

La concentración de Zn en los jales oxidados presente en las fracciones FX1 y FX2 se encuentra entre el 30% y 43%. El Cu tiene un comportamiento similar, sólo que éste presenta para estas fracciones concentraciones del 25% al 40%.

El As en la parte media de los jales oxidados se encuentra en mayor concentración en la fracción FX4, principalmente en la beudantita.

En la parte inferior de los jales oxidados sin materia orgánica la mayor cantidad de As se encuentra asociada a la fracción FX2 (asociada a los carbonatos); cabe mencionar que la concentración de As en esta fracción junto con la contenida en FX1 representan el 50% del total del metal.

En la parte inferior de los jales oxidados con materia orgánica la mayor concentración de As está asociada a la fracción FX3 que corresponde a los oxihidróxidos de Fe, este comportamiento es el esperado ya que los oxhidróxidos como la ferrihidrita tienen gran afinidad con este metal.

En los jales no oxidados este metal está en mayor concentración en la fracción FX6, es decir se encuentra aún como sulfuro primario, específicamente como arsenopirita..

La mayor concentración de Pb en la parte media de los jales oxidados se encuentra en la fracción FX6 seguida por Fx4. lo que indica que el Pb de la fracción 6 se encuentra presente aún como sulfuro primario y el Pb presente en

FX4 es el que está asociado a los óxidos de Fe; sin embargo no se ve vemos mediante DRX ningún mineral primario de este metal (presencia de galena, PbS); no obstante se ha demostrado en estudios recientes que la pirita puede encapsular trazas de galena haciendo que la DRX no la detecte.

El único mineral de este metal que se observó mediante la DRX fue la plumbojarosita, siendo este un mineral secundario producto de la oxidación de los jales.

En la parte inferior de los jales oxidados sin materia orgánica la mayor cantidad de Pb está en la fracción FX4 asociada a los óxidos de Fe (III). En la parte inferior de los jales oxidados con materia orgánica el Pb está en mayor concentración en la fracción FX6 esto se atribuye a que se encuentra presente aún como sulfuro primario. En jales no oxidados la máxima concentración de Pb se encuentra en FX2 debido a que este metal se encuentra asociado a carbonatos presentes en el jal, comportamiento atribuido a la presencia de calcita como se vió mediante la difracción de rayos X.

En todos los jales la fracción FX7(Fracción Residual) tiene la mayor cantidad de Ni, lo que indica que este metal no tiene mucha movilidad.

Con todo lo anterior se concluyó que los metales más movibles son As, Zn, Cu y Pb lo cual implica que estos residuos sean una fuente importante de los mismos hacía el ambiente; así mismo, tomando como base la NOM-052-SEMARNAT-2005, la cual establece las características , el procedimiento de identificación, clasificación y los listados de los residuos peligrosos se encuentra que sólo dos metales que se estudiaron en este trabajo pueden considerarse como un peligro, este es el caso del As y del Pb, siendo esto debido a su toxicidad y a la concentración de metal que es lixiviable dentro de un residuo. La comparación de las concentraciones obtenidas en las fracciones más móviles FX1 y FX2 con el límite máximo permisible (LMP) establecido en dicha norma, el cual es de 5 mg/L tanto para el As como para el Pb, indicó que el As sobrepasa este límite en todos los jales que se estudiaron y que el Pb

sólo sobrepasa el LMP en los jales identificados como CM8Z (“Jales San Miguel Viejo Rojos/ parte media”); por lo que se concluye que estos metales dentro de estos residuos están siendo una fuente de contaminación latente para el entorno natural.

Capítulo 1

Marco Teórico

1.1. Origen de los jales mineros

México es uno de los países de Latinoamérica que se encuentra localizado en una región volcánica rica en minerales. La tradición minera se remonta a la época prehispánica, como lo muestra la explotación de yacimientos ubicados principalmente en las zonas de Taxco, Pachuca, Guanajuato y la sierra Gorda, en Querétaro. Sin embargo, no es sino hasta el periodo de la colonia cuando la minería adquiere una gran relevancia económica y social.

México es un importante productor mundial de plata, celestita, sulfato de sodio, bismuto, cadmio, mercurio, barita, grafito, antimonio, arsénico, fluorita, plomo, zinc, molibdeno, feldespato, azufre, manganeso, yeso y cobre. (<http://www.mitecnologico.com/Main/MineriaEnMexico>)¹

Las actividades mineras en México han generado importantes beneficios económicos, no obstante, los diferentes residuos después de la extracción de los metales constituyen fuentes potenciales de contaminación en muchas zonas del país. Estos residuos, denominados **jales**, son el producto de la trituración y molienda del mineral, una vez que se han recuperado los metales comerciales mediante procesos físicos y químicos.

La introducción en México del proceso de flotación a inicios del siglo XX permitió explotar mayores volúmenes de minerales metálicos; y a la vez generar grandes cantidades de jales que contienen metales en concentraciones que puedan representar algún interés económico. Por otro lado, en el pasado los jales fueron depositados en los alrededores de las

minas sin ninguna consideración ambiental, por lo que son un riesgo potencial para el entorno natural, ya que la oxidación de los sulfuros metálicos contenidos en los jales, puede generar drenaje ácido, contaminando fuentes de agua utilizadas para la agricultura, la ganadería o para consumo humano.

La composición de los jales depende del contenido de especies tóxicas de los yacimientos y los reactivos que se emplean. En general, no hay cambios notables en su composición química durante el beneficio, por lo que los metales pesados están en formas insolubles, pero contienen muchas sales que pueden contener vestigios solubles de ciertos elementos derivados de la oxidación de los jales, como arsénico o selenio entre otros. Muchos de los impactos no se deben a los metales pesados sino a las sales solubles y partículas suspendidas que afectan a los suelos cuando se riegan zonas agrícolas con agua de la presa de jales o a los cuerpos de agua receptores (especialmente los ríos). (Cortinas, 2004)⁵

La mayoría de los jales se encuentran en forma de lodos o de una mezcla líquida de materiales finos (Cortinas, 2004)⁵; los cuales son transportados a los depósitos mediante ductos.

En muchos sitios mineros los jales son depositados en presas construidas con materiales de los mismos desechos mineros de roca o jales de grano grueso. (Blowes et al, 2003)³

Como se mencionó anteriormente los jales son la parte residual de los procesos de concentración empleados para separar los minerales de interés económico, por lo que a continuación se detallarán algunos de estos procesos para entender mejor su generación.

1.2. Concentración de los minerales

El beneficio es el proceso posterior a la extracción del mineral y se divide en las siguientes etapas: trituración y molienda, clasificación, concentración, sedimentación y filtrado. De todo el proceso de beneficio y para los fines del

presente trabajo se da mayor importancia a la etapa de concentración ya que es en ésta donde se generan los jales que constituyen el principal residuo producido por la actividad minera.

En resumen, el objetivo principal de todos los métodos de concentración es separar selectivamente uno o varios minerales de interés económico, produciendo un concentrado de mineral y un residuo comúnmente conocido como jales, que son el tema de estudio de esta tesis.

El método de concentración utilizado depende de la naturaleza del mineral y de las propiedades de los minerales asociados (Kelly, 1990)¹³. El tamaño de partícula es un factor de gran importancia ya que de éste depende el tipo de concentración a emplear. Los minerales pueden separarse en base a sus propiedades físicas y químicas.

- **Etapas de un proceso de concentración**

El mineral que es extraído de la mina es necesario reducirlo de tamaño mediante la trituración y molienda, una vez que el mineral ha sido reducido a su tamaño mínimo es molido, en esta etapa se agrega agua al mineral con la finalidad de formar una pulpa. El tamaño de partícula después de la molienda debe ser tal que se libere el mineral económico de la ganga sin que se genere un exceso de partículas muy finas. De la molienda el mineral sale en forma de pulpa hacia clasificadores en los cuales las partículas gruesas se regresan al molino y las finas pasan a la concentración.

- **Métodos de concentración**

Debido a que las partículas minerales son de naturaleza diversa y su composición varía siendo de fácil o compleja separación, se han desarrollado varios métodos de concentración.

Los métodos de concentración se pueden dividir en físicos, químicos y físico-químicos. Los métodos físicos emplean las propiedades físicas de los minerales para su concentración, principalmente la densidad. Los métodos químicos emplean compuestos para disolver los minerales de interés y recuperarlos en forma iónica dentro de una solución que se llama lixiviado. Los métodos físico-químicos utilizan reactivos que modifican las características superficiales de las partículas de mineral para lograr la separación de los minerales (Kelly, 1990)¹³.

a) Flotación

La flotación es un proceso de separación catalogado como físico-químico en el cual las especies minerales contenidas en la mena son suspendidas en una solución acuosa y se mantienen en suspensión mediante una agitación continua. Este proceso aprovecha las condiciones hidrofóbicas que puede tener un mineral y éste se emplea cuando no es posible separar las partículas de interés debido a que el tamaño de liberación de partícula no es el óptimo para utilizar un método de concentración física.

La flotación utiliza sustancias químicas que producen reacciones surfactivas fisicoquímicas en el mineral. La clase más abundante de menas que se trata mediante la flotación es la que contiene minerales de cobre formados por sulfuro, le siguen las menas que contienen sulfuros de plomo y zinc, con o sin pirita.

La recuperación de un mineral por flotación consiste en recubrir el mineral de interés económico con una capa colectora que sea capaz de adherirse por sí sola a una burbuja separándola así de los minerales de ganga.

La flotación contempla la presencia de tres fases: Sólida, líquida y gaseosa. La fase sólida está representada por los minerales a separar, la fase líquida es el medio acuoso donde se lleva a cabo la separación y la fase

gaseosa generalmente es aire en el medio acuoso para formar burbujas donde se adhieren las partículas de mineral de valor económico.

b) Lixiviación

La lixiviación es un proceso de separación químico por medio del cual se disuelve el mineral deseado en el disolvente que ha sido seleccionado. Se entiende por lixiviación el ataque químico con un determinado reactivo que disuelve algún metal utilizando reacciones: ácidas o básicas, reductoras u oxidantes, complejantes o combinaciones de ellas.

La lixiviación depende de diversos factores:

- a) Tamaño de partícula. El objeto de reducir el tamaño del mineral antes de la lixiviación se debe a que facilita el contacto del disolvente con el mineral.
- b) Composición y concentración del disolvente.
- c) Tiempo de contacto.
- d) Temperatura del disolvente.

La materia prima de la lixiviación está conformada por el mineral, productos metalúrgicos intermedios a tratar así como el disolvente. Cuando el metal deseado se encuentra en forma de sulfuro, carbonato, silicato, óxido o sulfato y/o aún en estado libre, puede llegar a presentar dificultades en el proceso de lixiviación debido a que por lo general se presenta acompañado de impurezas que reaccionan de igual forma con los disolventes empleados, dentro de los cuales se utilizan tanto soluciones ácidas como soluciones alcalinas, aunque el ácido sulfúrico es el más empleado. El uso de éstos se encuentra asociado al tipo de ganga que tenga el mineral. Existen reactivos complementarios como el sulfato férrico y/o ferroso, sin ser el disolvente principal, que tiene por objeto activar las reacciones de disolución (Ballester, Antonio, et.al.2000).¹

1.3. Características de los jales mineros

Al ser los jales el producto de la trituración y molienda de los minerales, una vez que se han recuperado los metales económicos mediante procesos físicos y químicos, éstos reflejan la composición química y mineralógica del yacimiento de origen.

Dentro de las principales características de los jales se pueden mencionar las siguientes:

- Tienen altos contenidos de sulfuros
- Su tamaño de partícula puede ser menor que 0.1 mm
- Presentan valores de pH uniformes a lo largo de zonas horizontales
- El proceso de oxidación generalmente comienza después de que su depósito termina
- La filtración de oxígeno es lenta y uniforme

1.4. Clasificación Mineralógica de los Jales Mineros

Se utiliza para distinguir a los minerales que proceden de las plantas procesadoras de minerales que no han sido alterados químicamente y que se encuentran en un estado original, respecto a los minerales que precipitan cuando los jales ya han sido depositados.

Se ha propuesto la siguiente clasificación mineralógica de acuerdo con Jambor y Blowes (1994)¹¹:

- **Minerales primarios**

Son aquellos que provienen de los procesos metalúrgicos de extracción de metales que sólo han sido afectados por procesos físicos y subsecuentemente fueron depositados en los jales sin presentar otro cambio.

Los minerales metálicos primarios son poco numerosos, dentro de los cuales se pueden mencionar la pirita FeS_2 , calcopirita CuFeS_2 , galena PbS , esfalerita ZnS y arsenopirita FeAsS .

- **Minerales secundarios**

Estos se forman dentro de los jales, principalmente por precipitación de los constituyentes derivados de las reacciones de oxidación e hidrólisis cerca de la superficie. Estos minerales pueden clasificarse en distintas categorías: óxidos e hidróxidos, sulfatos, carbonatos, sulfuros. La cantidad y composición de este tipo de minerales varía de acuerdo a la composición mineralógica inicial.

Los minerales secundarios típicos son los oxihidróxidos de Fe, tales como la Goetita, $\text{FeO}(\text{OH})$, sulfatos tales como la Jarosita $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$ 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.

En resumen, los minerales depositados en condiciones iniciales en los jales se clasifican como primarios. Los que cristalizan por reacciones químicas, principalmente reacciones de oxidación dentro de los jales se les denomina secundarios.

1.5. Riesgo ambiental provocado por los jales mineros

Los jales pueden representar un riesgo para el medio ambiente si se conjuga una serie de factores que ocasionen su dispersión y la liberación de los elementos potencialmente tóxicos contenidos en ellos. Estos factores se relacionan con las características intrínsecas de los jales y con las condiciones de almacenamiento.

En el primer caso es de suma importancia conocer el contenido de elementos metálicos y no metálicos que por su naturaleza puedan ocasionar daño al medio ambiente, incluyendo la salud del hombre, en este tipo de elementos están, el plomo, arsénico, cadmio, mercurio y selenio, entre otros, que son tóxicos y que bajo ciertas condiciones pueden causar efectos negativos en los ecosistemas y a los seres vivos.

Como característica propia de los jales está su composición mineralógica, la cual influye de manera importante ya que a partir de las especies minerales y de las condiciones de óxido-reducción que prevalezcan en el ambiente, podrán ocurrir reacciones que permitan la liberación de los elementos potencialmente tóxicos.

La composición de los jales se determina por las especies mineralógicas que los constituyen y por los elementos químicos presentes. En México, las especies mineralógicas que predominan en los jales son los sulfuros metálicos, silicatos, carbonatos y óxidos.

La composición de los jales varía por ende de una mina a otra y estará en función de la mineralogía del yacimiento.

El riesgo que estos elementos representan para el ambiente, radica en la posibilidad de que se liberen a partir de los jales, incorporándose al agua y suelo, ocasionando posteriormente la contaminación de alguna especie del medio.

Para que los elementos potencialmente tóxicos se liberen de los jales es necesario que ocurran procesos físicos y químicos, como la dispersión, ya sea por viento o agua, la erosión y la lixiviación, principalmente esta última es quizá la de mayor importancia debido a que mediante este proceso los elementos metálicos se solubilizan facilitándose su transportación en forma iónica en un medio acuoso.

Los procesos de lixiviación se favorecen en ambientes ácidos, con un pH ácido los metales son más solubles. Esta condición es importante dado el proceso de generación de drenaje ácido de mina que se presenta en algunos jales por la oxidación de sulfuros metálicos, principalmente de la pirita, que en México es un mineral de ganga muy común.

El intemperismo juega un papel muy importante en la disponibilidad de los elementos ya que este mecanismo es el causante de la dispersión de los jales hacia el entorno. El intemperismo químico propicia, debido al aire y al agua, cambios a las partículas minerales mediante disolución, oxidación e hidrólisis. Los minerales presentan resistencia al intemperismo de acuerdo a su composición física y química, existen minerales que son solubles como la calcita, así como también minerales parcialmente solubles como los aluminosilicatos los cuales al interactuar con agua producen fases sólidas y líquidas. La reacción de hidrólisis ácida es el mecanismo mediante el cual la mayor parte de elementos son removidos de minerales silicatados.

Los jales quedarán expuestos a la erosión por la acción del viento o del agua pluvial, lo que ocasiona en muchos casos la dispersión de los jales hacia sitios aledaños. (Santos A., 2006)²³

Por lo anterior para evaluar el riesgo potenciado por los jales al medio ambiente, es necesario conocer las características del jal.

1.6. Geoquímica de los jales

La peligrosidad de los jales se relaciona con su composición química, con la disponibilidad de los elementos a partir de las especies mineralógicas y con la toxicología de los elementos presentes. Por otro lado, los factores ambientales como: precipitación, humedad, temperatura, presión y en general el clima, contribuyen de manera importante a la ocurrencia de procesos físicos y químicos, que dispersan los jales y liberan elementos contenidos en ellos. Dentro de los procesos geoquímicos que se presentan dentro de los jales se pueden mencionar óxido-reducción, la neutralización, la precipitación y la adsorción.

Los jales pueden contener grandes cantidades de sulfuros de Fe, principalmente pirita FeS_2 y pirrotita $\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$, también podemos encontrar esfalerita $(\text{Zn,Fe})\text{S}$, calcopirita CuFeS_2 , galena PbS y arsenopirita FeAsS .

La esfalerita, calcopirita y arsenopirita son menos abundantes que la pirita y la pirrotita pero son importantes porque son fuentes potenciales de metales y metaloides. En los jales del Municipio de Zimapán abunda la arsenopirita. (Villaseñor et. Al. 1987)²⁸

- **Reactividad de Minerales**

A través del tiempo los sulfuros primarios en el depósito son desplazados sucesivamente a diferentes profundidades. La oxidación en los jales ocurre en forma descendente a partir de la superficie.

Los depósitos de jales muestran un orden de alteración de los sulfuros siguiendo secuencia desde los más lábiles hasta los sulfuros más resistentes a la alteración. (Jambor y Blowes, 1994)¹¹:

pirrotita > galena > esfalerita > pirita > arsenopirita > calcopirita

Otros minerales como el cuarzo y magnetita en jales mineros ricos en sulfuros, son más resistentes que los sulfuros asociados. Los carbonatos son los primeros en ser afectados por la generación de ácido en los depósitos de jales además de los sulfuros.

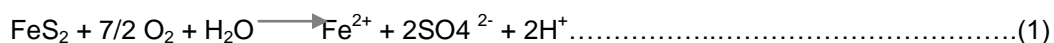
- **Oxidación-Reducción**

Los sulfuros metálicos en los jales se pueden oxidar al estar expuestos a los fenómenos de intemperismo, interacción con el agua y el oxígeno, originando la precipitación de minerales secundarios y la liberación de productos solubles. Es importante mencionar que cuando los jales presentan una coloración gris se dice que aun no están intemperizados por lo que los jales que sí lo están presentan un color café rojizo u ocre. Los minerales de sulfuros se transforman en óxidos e hidróxidos ricos en Fe. Los procesos de oxidación por alteración de minerales de sulfuros resultan de la conjunción de procesos químicos, físicos y biológicos (Blowes, et. Al. 2003)³, los cuales pueden efectuarse por el contacto con oxígeno atmosférico o por actividad microbiana.

A continuación se mostrarán algunos procesos que se efectúan en la oxidación de minerales sulfurosos:

- ❖ La *pirita* es el sulfuro más común y su oxidación se puede describir en tres etapas según Dold (2002)⁷

a) Oxidación del sulfuro



Esta reacción describe el proceso inicial de oxidación de la pirita en presencia del oxígeno atmosférico, liberando sulfatos, H⁺ y al ión ferroso (Fe²⁺).

b) Oxidación del ión ferroso



En esta reacción se da la oxidación del ión ferroso (Fe^{2+}) por oxígeno atmosférico originando con ellos al ión férrico (Fe^{3+}). Una vez que el ión férrico se produce por oxidación del ión ferroso el proceso de oxidación a pH bajo se acelera fuertemente por la actividad microbiana.

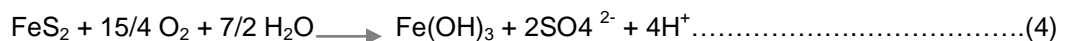
c) Hidrólisis y precipitación de complejos férricos y minerales



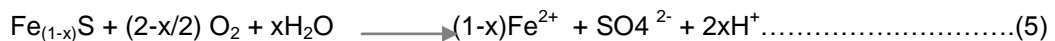
Por último el ión férrico se convierte en el oxidante primario de la pirita a $\text{pH} < 3$.

Cuando el Fe^{3+} remanente en condiciones ácidas reacciona con sulfuros que no han sido alterados completamente, como la pirita y pirrotita, se genera un gran incremento en la acidez por lo que el ión ferroso Fe^{2+} comienza a dominar en el agua de poro del jal y la solubilidad del Fe^{3+} se limita por el incremento del oxígeno. (Moncur et al.;2004)¹⁵

La reacción neta de la oxidación de la pirita produce 4H^+ por mol de pirita, por lo que es el proceso productor de acidez más eficiente de los sulfuros comunes. Sin embargo es importante observar que la hidrólisis es la etapa principal de generación de ácido:



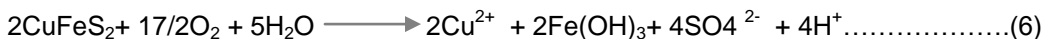
❖ La *pirrotita* $\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$ se presenta en los desechos de yacimientos ricos en sulfuros, asociada a la pirita. La oxidación de la pirrotita se presenta a través de la siguiente reacción (Dold, 2002)⁷:



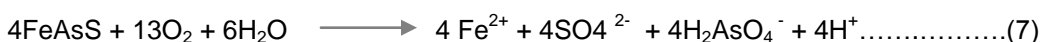
Los H^+ liberados varían dependiendo de la composición química de la pirrotita. El Fe^{2+} liberado por la oxidación de la pirrotita puede oxidarse a Fe^{3+} y precipitar a goetita. Cuando la oxidación de la pirrotita no es completa puede formar azufre elemental en la superficie del mineral: lo cual se puede observar en un estado de oxidación temprana del jal (Blowes et al., 2003)³.

- ❖ La *calcopirita* (CuFeS_2) junto con la molibdenita, es conocida como uno de los sulfuros más resistentes a la oxidación. El proceso de oxidación de este mineral se incrementa cuando aumenta la concentración del ión férrico Fe^{3+} .

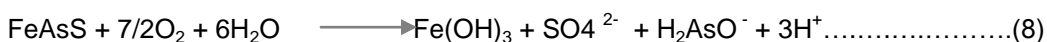
La reacción de oxidación total de la calcopirita es:



- ❖ La *arsenopirita* (FeAsS) puede ser oxidada por la siguiente reacción:

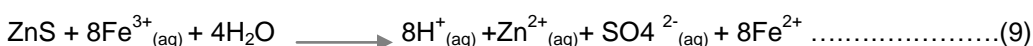


Combinada con la oxidación del ión férrico y la precipitación de la ferrihidrita, la reacción neta de oxidación de la arsenopirita es:



Si el ión férrico es oxidado, el grado de oxidación de la arsenopirita es similar al de la pirita.

- ❖ La *esfalerita* (ZnFeS) es un importante mineral de Zn, el cual puede sustituir al Fe y generar tanta acidez como la pirrotita al hidrolizarse el ión férrico Fe^{3+} .



La esfalerita alterada puede lixiviar Zn y algunas cantidades de Cd al ambiente ya que el Cd puede estar contenido en la estructura cristalina de la esfalerita.

La oxidación de los sulfuros metálicos en los jales está asociada a la generación de drenaje ácido de mina, formado por soluciones ácidas de metales y metaloides potencialmente tóxicos (MMPT) disueltos. Este fenómeno puede ser catalizado por microorganismos a pH ácidos.

La oxidación de los sulfuros metálicos en los jales se desarrolla lentamente a lo largo del tiempo, después que ha cesado la acumulación en el depósito y la porosidad en el mismo permite la difusión del oxígeno atmosférico.

De acuerdo a las reacciones planteadas en las ecuaciones (1)-(9), se puede decir que la problemática derivada de la oxidación de los sulfuros metálicos está asociada a la liberación al ambiente de sulfatos SO_4^{2-} , protones H^+ , arseniatos $\text{H}_n\text{AsO}_4^{3-n}$ y de los metales pesados principales que forman parte de la composición de los sulfuros metálicos.

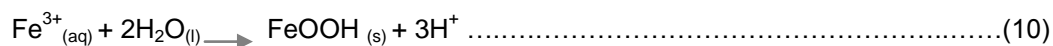
De los elementos que se pueden liberar durante la oxidación de los sulfuros metálicos Fe, Cu, Zn, Co, Ni son elementos esenciales para la vida pero en altas concentraciones pueden ser tóxicos. En el caso del Pb, Cd y Ti no es conocido que realicen alguna función bioquímica y junto con el As son considerados de naturaleza tóxica. No obstante el que un elemento sea de naturaleza tóxica, no significa necesariamente que provoque daños al ambiente, los ecosistemas o a la salud, porque para que esto ocurra es necesario que se encuentre “disponible” permitiendo con ello la difusión en el ambiente alterando la calidad del aire, suelo y agua; así como que entre en contacto con los organismos acuáticos o terrestres.

El daño que los metales y metaloides potencialmente tóxicos (MMPT) puedan causar a la salud o al ambiente en general depende de su biodisponibilidad, que está a su vez en función de la solubilidad de las fases minerales de dichos elementos. Como se ha venido mencionado la toxicidad de los MMPT varía ampliamente, aún para el mismo elemento, dependiendo de la especie química y mineralógica (Romero, 2004)²⁰.

- **Productos de alteración de los sulfuros**

El proceso de oxidación de los sulfuros genera precipitación de oxihidróxidos de Fe (III) u oxihidróxidos de sulfatos, sobre todo en la zona sobresaturada del depósito. Los minerales importantes de Fe incluyen a la ferrihidrita, schwertmannita, jarosita, y goetita.

- ❖ La *goetita* es abundante y muy común en depósitos de jales intemperizados. La precipitación de la goetita está dada por la siguiente reacción:

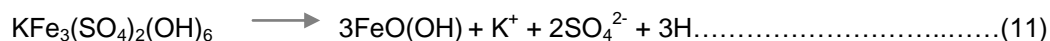


- ❖ La *jarosita* tiende a formarse en ambientes de pH bajo (1.5 - 3) y altas concentraciones de sulfatos (> 3000mg/L), la *schwertmannita* en acidez moderada, pH 3 a 4 y sulfatos moderados (1000 a 3000 mg/L) y la *ferrihidrita* en ambientes con pH neutro (>5).

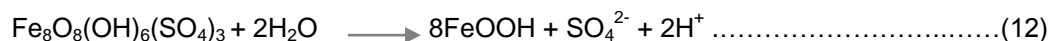
- **Disolución de sulfatos**

Los sulfatos de Fe son los minerales secundarios más comunes encontrados en los ambientes oxidados de los desechos mineros. Pueden componerse de Fe(II) o Fe(III) . En general tienen una alta solubilidad y pueden liberar ácido por su transformación (Dold, 2002)⁷:

Jarosita → *Goetita*



Schwertmannita → *Goetita*



Hay un amplio grupo de sulfatos altamente solubles, formados bajo condiciones oxidantes y altos grados de evaporación que pueden liberar grandes cantidades de metales y acidez con la lluvia (Dold, 2002)⁷.

Los hidróxidos de Fe pueden adsorber metales traza y removerlos de la solución, pero también liberarlos al disolverse. La depositación y sepultamiento de hidróxidos de Fe en condiciones anóxicas puede llevar a su destrucción por reducción de Fe, lo que liberará a los metales sorbidos (Seal y Hammarstrom, 2003)²⁴.

- **Precipitación y sorción**

En el control de la movilidad de los MMPT en jales destacan los procesos de precipitación y sorción (Romero, 2004)²⁰.

1. La precipitación de goetita FeOOH , ferrihidrita $\text{Fe}_5\text{O}_7(\text{OH}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, jarosita $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ y yeso $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ limita la movilidad del Fe y sulfatos liberados durante la oxidación de sulfuros metálicos.
2. La formación de minerales secundarios insolubles como la cerusita PbCO_3 en ambientes alcalinos y anglesita PbSO_4 y beudantita $\text{PbFe}_3(\text{AsO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$ en ambientes ácidos limita la movilidad del plomo. La movilidad del Pb en jales oxidados y ácidos está controlada por la coprecipitación en jarosita.
3. La precipitación de la covelita CuS , limita la movilidad del Cu. La movilidad del cobre puede estar controlada por la coprecipitación o adsorción en jarosita y goetita.
4. El control de la movilidad del Zn en jales se da vía adsorción y coprecipitación en goetita y jarosita.

5. Se ha observado que la precipitación de beudantita $\text{PbFe}_3(\text{AsO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$ en jales ácidos controla la movilidad del arsénico. Así mismo ha sido ampliamente reportado el control de la movilidad de arseniatos por procesos de adsorción en superficies minerales como oxihidróxidos de Fe.

La precipitación de los minerales secundarios, principalmente de Fe, puede ser el principal control de la dispersión de los MMPT ya que forman capas compactas que además de proporcionar estabilidad física al depósito, actúan como una zona de acumulación de los MMPT no permitiendo con ello el avance de la oxidación hacia las partes inferiores del depósito (Romero 2004)²⁰.

- **Solubilidad**

Muchos metales muestran mayor solubilidad a valores ácidos de pH. El bajo valor de pH generado por la oxidación de la pirita y pirrotita aumenta la solubilidad de los metales como Cu, Zn, Co, Ni y Pb, así como la capacidad para atacar los minerales de ganga como silicatos, liberando Al y Mn junto con otros elementos (Seal y Hammarstrom, 2003)²⁴.

El Fe^{2+} tiene una solubilidad moderada, mientras que para el Fe^{3+} es muy baja. Se precipita como hidróxido de Fe cuando el $\text{pH} > 3$ estabilizándose al formar coloides o complejos con materia orgánica. La solubilidad del Pb y el Cu es relativamente baja, restringida por la adsorción en óxidos de Fe y Mn. La solubilidad del As en ambientes oxidantes es controlada por la coprecipitación de óxidos de Fe, pero en ambientes reductores o pobres en Fe puede ser relativamente móvil (Rose et al, 1990)²¹.

- **Drenaje Ácido de Mina**

El producto de la oxidación de los sulfuros minerales, que ocurre bajo la presencia de agua y oxígeno se conoce como drenaje ácido de mina. En este proceso la presencia de actividad bacteriana ayuda a incrementar la velocidad de oxidación del mineral, la bacteria principal es la *Thiobacillus ferrooxidans* que actúa como un catalizador.

El drenaje ácido de mina es una contaminación inorgánica de múltiples factores que se produce a partir de cierto tipo de minerales que se encuentran expuestos al aire y agua. Se trata de una contaminación múltiple, ya que se producen drenajes fuertemente ácidos, con altas concentraciones de sulfato y con niveles elevados de metales pesados, principalmente Fe, Mn y Al en forma de iones metálicos en solución y con precipitados de diferentes hidróxidos férricos. Debido a la alta cantidad de hierro oxidado, el drenaje ácido de mina es a menudo amarillo a rojizo.

Los jales son lugares ideales para la generación del drenaje ácido ya que el mineral molido tiene una gran superficie específica, se encuentra poco compactado y por consiguiente es muy permeable provocando la percolación del agua de lluvia favoreciendo con ello la oxidación de los sulfuros; por lo tanto el principal problema de la oxidación de sulfuros en jales mineros es el drenaje ácido de mina (DAM), así como la disolución y movilización de metales y minerales como ya se explicó en párrafos previos.

Los minerales de sulfuros como la pirita, pirrotita, calcopirita y esfalerita principales minerales primarios, contribuyen en gran medida a la generación de acidez. Los sulfatos metálicos secundarios productos intermedios de la oxidación de los sulfuros también pueden contribuir a la acidez (Seal y Hammarstrom, 2003)²⁴.

El drenaje asociado con depósitos de pirita y pirrotita, se encuentra dominado por gran acidez y disolución de Fe y Al; sin embargo los yacimientos en los cuales la esfalerita es un constituyente importante, tales como los depósitos de sulfuros masivos, la disolución del Zn disminuye en condiciones de pH básico durante los procesos de neutralización (Seal y Hammarstrom, 2003)²⁴.

Los ríos afectados por este tipo de contaminación se caracterizan por su acidez, así como por el alto contenido en sulfatos y metales pesados de sus aguas. Los daños producidos varían desde problemas de alteraciones subletales para algunos individuos de los ecosistemas afectados, en los casos de contaminación muy débil, hasta la desaparición de la fauna, así como de la pérdida de los recursos hídricos, al tornarse inservible el agua para el consumo humano, agrícola o industrial. Sin embargo, la importancia del drenaje ácido en nuestro caso de estudio radica en que éste es el mecanismo que permite la solubilización o lixiviación de los elementos metálicos tóxicos a partir de jales.

En resumen, en el drenaje ácido de mina (DAM) se desarrollarán los siguientes procesos:

1. Oxidación de sulfuros, generación de acidez y procesos de ácido-neutralización
2. Efectos redox que involucran Fe
3. Precipitación secundaria de hidróxidos e hidroxisulfatos
4. El DAM será afectado por:
 1. El tipo de procesamiento del mineral.
 2. El clima (agua o atmósfera húmeda, oxidante, principalmente el oxígeno del aire).

- **Procesos de neutralización**

A la capacidad de disminuir o eliminar la cantidad de ácido producido durante la oxidación de minerales de sulfuros se le conoce como neutralización; durante ésta se presentan dos fenómenos: la disolución y la alteración de minerales.

La oxidación de los sulfuros metálicos en los jales no siempre genera drenaje ácido de mina, ya que en la tendencia de los jales para generar este drenaje se presenta un balance entre minerales productores potenciales de ácido (sulfuros) y los minerales consumidores potenciales de ácido (carbonatos e hidróxidos).

De acuerdo con Jambor y Blowes (1994)¹¹, cuando los H^+ son liberados por la oxidación de sulfuros y entran en contacto con carbonatos, hidróxidos y otras bases, se presentan reacciones amortiguadoras del pH.

En general, cuando la capacidad consumidora de ácido en los jales, esto es el potencial de neutralización, excede al potencial de generación de ácido, se consumirán todos los protones y el agua que drene del depósito tendrá un pH cercano al neutro, este pH generará la precipitación de hidróxidos e hidrosulfatos metálicos que removerán metales disueltos del agua de poro en los jales.

Por lo anterior, al proceso mediante el cual se consume ácido se denomina neutralización.

Los principales mecanismos de las reacciones de ácido-neutralización, en jales mineros son:

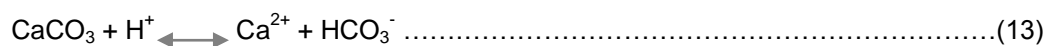
1. Disolución de carbonatos
2. Disolución de hidróxidos

- **Disolución de carbonatos**

La disolución de carbonatos libera cationes alcalinos y metálicos como Ca, Mg, Fe y Mn. Estos cationes participan en la formación de sólidos secundarios incluyendo hidróxidos simples, que posteriormente pueden disolverse y contribuir a la neutralización (Jambor y Blowes, 1994¹¹; Dold, 2002⁷).

Las reacciones que involucran la disolución de carbonatos en los jales, pueden mantener las condiciones de pH cercanas a la neutralidad y prevenir la excesiva liberación y transporte de metales disueltos.

Estas reacciones comienzan con el siguiente proceso general para la calcita:



Esta reacción consume minerales de carbonato y H^+ , liberando cationes disueltos al agua de poro e incrementando su alcalinidad. El orden en que son consumidos los carbonatos según Jambor y Blowes (1994) es:

calcita – dolomita –ankerita -siderita

La disolución de la calcita se efectúa rápidamente manteniendo condiciones cercanas al equilibrio y el pH del agua de poro entre 6.5 y 7.5. Esta disolución incrementa la cantidad de carbonatos en solución, así como el potencial de neutralización de la solución (Jambor y Blowes, 1994¹¹; Dold, 2002⁷). El HCO_3^- es la especie dominante y cuando los procesos de neutralización incrementan el pH, la calcita puede precipitar como un mineral secundario (Dold, 2002⁷; Jambor y Blowes, 1994¹¹, Jambor et al 2003¹²).

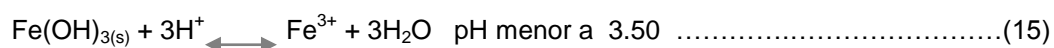
En un estado inicial de la oxidación de los sulfuros y generación de ácido, se favorece la solubilidad de los carbonatos. Bajo condiciones de pH

intermedio, desarrollado en la zona de disolución de carbonatos, hay precipitación de hidróxidos metálicos amorfos y cristalinos.

- **Disolución de hidróxidos**

Como resultado de la neutralización e incremento en el pH, existe la precipitación de hidróxidos e hidrosulfatos metálicos como gibbsita amorfa $\text{Al}(\text{OH})_3$, ferrihidrita, goetita. El ión férrico proviene de las reacciones de oxidación de los sulfatos y el Al disuelto proviene de la disolución de los aluminosilicatos.

Como la generación de ácido continúa y los carbonatos han sido consumidos, el pH baja abruptamente comenzando la disolución de $\text{Al}(\text{OH})_3$ a pH de 4.0 a 4.3. Cuando éste es consumido el pH baja, continuando la disolución del $\text{Fe}(\text{OH})_3$ con pH menores a 3.5 (Jambor y Blowes, 1994¹¹, Dold, 2002⁷). Estas reacciones pueden escribirse como:



- **Secuencia de Ácido-Neutralización**

Según Jambor et al. (2003)¹², los cambios abruptos en el pH coinciden con los cambios en la concentración de metales indicando la fuerte dependencia de la movilidad de los metales con el pH. El Zn, Ni y Co comienzan a movilizarse cuando el pH llega a 5.7 y la concentración de Al, Cr, V, Pb y Cd es baja hasta un pH de 4, aumentando en ese valor.

Dentro del depósito de jales se tienen diferentes zonas donde el pH del agua de poro es característico para los diferentes minerales que se pueden encontrar. En la base de la presa de jales, el pH del agua de poro que existe en el jal se encuentra casi en equilibrio con respecto a la calcita con valores de 6.3 a 7. Pasando la zona de la calcita, el pH es de 5.5 a 6 y el agua de poro se encuentra en equilibrio con respecto a la siderita y sobresaturada con respecto a la calcita. En la siguiente zona el rango de pH va de 3.8 a 4.2 con altas concentraciones de Al ($> 300\text{mg/L}$) y se encuentra en equilibrio con respecto a la gibbsita. En la zona más superficial de la presa, el pH puede estar controlado por descomposición de la jarosita a ferrihidrita o goetita (Jambor et al, 2003)¹².

- **Lixiviación dentro de los jales**

La solubilidad de los diversos metales contenidos en los minerales que se encuentran en los jales, depende de la forma en la que éstos están presentes. La solubilidad de muchas especies metálicas aumenta a medida que el pH disminuye hacia niveles por debajo del neutro. De manera inversa, a medida que el pH aumenta, algunos de los metales en solución pueden precipitarse. En ciertos casos, el drenaje contaminado también servirá como lixiviante, promoviendo la disolución de los minerales oxidados que por lo general, pueden ser inertes o presentar baja solubilidad.

El ácido que se produce por medio de la oxidación de sulfuros es capaz de disolver metales pesados que se encuentran presentes y en caso de que el agua contenida en los jales se salga de éstos, puede causar la contaminación del suelo o de cuerpos superficiales o subterráneos de agua, estos últimos después de que el drenaje ácido se infiltre a través del suelo.

1.7. Estrategias de Remediación

Las diferentes técnicas de remediación utilizadas para evitar la posible contaminación por jales mineros, se pueden agrupar en tres categorías:

1. Recolección y tratamiento de aguas descargadas de los jales
2. Control de la infiltración
3. Control de la oxidación de sulfuros

- **Recolección y tratamiento**

En los métodos de recolección y tratamiento, se utilizan sistemas de tratamiento pasivo como limpieza aguas abajo o recolección de metales por medio de lodos, reforestación o turba. Estos sistemas pasivos de tratamiento, pueden mejorar con el uso de calcita en el agua antes de ser descargadas al sistema de lodos. Otro método de remediación es hacer reaccionar fases sólidas del carbón orgánico con el agua de los desechos, para inducir la reducción de sulfatos y precipitación de sulfuros metálicos.

- **Control de la Infiltración**

La estrategia más efectiva para el control del movimiento del agua de poro de los jales, es restringir la entrada del agua meteórica, agua superficial y el agua subterránea dentro del depósito: La infiltración del agua meteórica se puede evitar por medio de una cubierta superficial y emplazamientos de baja permeabilidad sobre los jales, hechos de materiales geológicos o materiales sintéticos. Una cubierta óptima puede constituir una barrera para la infiltración de agua meteórica y para el O₂. La infiltración del agua subterránea se puede controlar por medio de paredes, trincheras y barreras impermeables que dirijan el flujo subterráneo a zonas de tratamiento in-situ o sistemas de tratamiento en superficie.

- **Control de la oxidación de sulfuros**

Algunas técnicas para disminuir el proceso de alteración de los jales basadas en la oxidación de los sulfuros son: el control de los procesos por medio de bacterias, los precipitados que cubren la superficie de los sulfuros y las barreras de difusión de O₂.

Las primeras técnicas involucran la inhibición de la oxidación de sulfuros por bacterias a través de bactericidas, aplicándolos directamente a la superficie de los jales o en una mezcla con los jales del depósito. En ausencia de las bacterias la oxidación disminuye, el pH aumenta y la concentración de los metales remanentes decrece.

El segundo tipo de técnicas, controla la estructura de la superficie de los sulfuros con una cubierta insoluble de un precipitado no reactivo, aislando el mineral de sulfuro de los oxidantes.

El tercer tipo de técnicas que controlan la oxidación de sulfuros, restringe la entrada de O₂ dentro del depósito colocando una barrera de difusión entre la atmósfera y los jales de sulfuros que puedan reaccionar. Algunas barreras propuestas están hechas de cubiertas drenadas, compuestas de materiales de grano fino para mantener un alto contenido de agua y un bajo coeficiente de difusión del O₂ o de materiales sintéticos para provocar una baja difusividad de O₂ y también cubiertas de materiales consumidores de O₂ (Santos A. 2006)²³.

1.8. Caracterización de jales mineros

Como **movilidad** se entiende la velocidad con la que un contaminante se distribuye en un medio y viene determinada por la transferencia de una sustancia de un medio ambiental a otro. La movilidad regula la distribución del contaminante, y por tanto, su transporte a otros sistemas.

Otro concepto importante a entender es el de **biodisponibilidad** el cual se define como la fracción del metal que puede interactuar con un organismo

biológico y ser incorporado a su estructura. Como consecuencia de dicha asimilación se puede causar algún efecto negativo o positivo.

Ambos conceptos han de ser considerados dentro del análisis de los jales, ya que un riesgo importante en la acumulación de contaminantes en los jales se produce en aquellas situaciones en las que el contaminante no pierde su capacidad tóxica. Por esto, es necesario conocer la movilidad de los elementos y a partir de ésta evaluar su persistencia (Santos A. 2006)²³.

Para cumplir con el objetivo de este trabajo, se realizó un fraccionamiento geoquímico en las muestras de estudio con la finalidad de determinar la movilidad de los metales presentes en ellas, la metodología seguida fue la denominada **extracción secuencial**, así mismo se complementó con la realización de diferentes técnicas como son: la **espectroscopía de absorción atómica**, y **difracción de rayos X**.

- **Extracción secuencial**

La evaluación de las concentraciones de metales y metaloides en las diferentes fracciones sólidas generadas mediante una estrategia de utilización secuencial de reactivos extractantes, da lugar a lo que se conoce como **extracción secuencial**. Por lo general, dichos reactivos, poseen un poder extractante creciente con el objetivo de disolver, de la forma más selectiva posible, las porciones de metales pesados asociados a las diferentes fracciones definidas y presentes en el material estudiado.

Las fracciones obtenidas y aisladas corresponden a formas de los metales progresivamente menos disponibles. Dentro de dicha serie de extractantes, por lo general, se utilizan sales no hidrolizables, ácidos débiles, agentes reductores, agentes oxidantes y ácidos fuertes.

Dependiendo del objetivo del procedimiento de extracción, sus características dependerán de varios factores como: número de fracciones a estudiar y los metales asociados a éstas, el número de extractantes y su especificidad, la naturaleza de los metales considerados, la forma química en la

que se presentan, la matriz en la que se encuentran presentes y las técnicas analíticas utilizadas. (Sutherland, R.A., 2002)²⁶

Tomando en cuenta lo expuesto en los párrafos anteriores podemos decir que la extracción secuencial es una metodología de fraccionamiento. Dicho fraccionamiento busca la liberación de los metales asociados a las diferentes fases mineralógicas presentes en los materiales de origen geológico. Por lo anterior, **fraccionamiento** queda definido como la clasificación de un analito o grupo de analitos de una muestra determinada, de acuerdo a sus propiedades físicas o químicas (IUPAC 2000).

En este proyecto de investigación se aplicó la extracción secuencial propuesta por Dold B. et al. (2002)⁷, en la cual se ven implicadas siete diferentes fracciones que serán explicadas detalladamente.

1. Fracción soluble en agua
2. Fracción intercambiable
3. Fracción Fe(III) Oxihidróxidos
4. Fracción Fe(III) Óxidos
5. Fracción materia orgánica
6. Fracción sulfuros primarios
7. Fracción residual

1. Fracción soluble en agua

Esta fracción contiene las especies solubles en agua, fundamentalmente iones libres o complejados por la materia orgánica soluble y otros constituyentes. La extracción de esta fracción conforma la liberación de la mayor parte de las sales solubles y solutos atrapados y por lo tanto presentes en el agua contenida en los jales, o en forma de películas adheridas a las superficies del sustrato. Dada su naturaleza y la fácil lixiviación de dicha fracción, el contenido es estimado como el más móvil o potencialmente

disponible. Sin embargo, dicha fracción presenta problemas asociados a la determinación de los metales presentes, ya que con frecuencia, se encuentran en concentraciones inferiores a los límites de cuantificación de las técnicas comúnmente empleadas.

Los procedimientos comunes para llevar a cabo su extracción no requieren de la utilización de extractantes sino más bien de procedimientos físicos como la centrifugación y filtración. (Sutherland, R.A., 2002)²⁶

2. Fracción intercambiable

Asociados a esta fracción se encuentran los metales adsorbidos o retenidos en la superficie de las partículas del sólido por interacciones electrostáticas débiles, metales liberables por procesos de intercambio iónico y metales que pueden precipitar en presencia de carbonatos. Mediante cambios de las condiciones de acidez del medio, la composición iónica o la aparición de procesos de adsorción-desorción, se puede variar la movilidad de los metales asociados a esta fracción. La extracción de los metales asociados a esta fracción se lleva a cabo utilizando disoluciones extractantes preparadas a partir de sales neutras. (Dold, 2002)⁷

El empleo de estos reactivos promueve el desplazamiento de los iones metálicos, asociados a los lugares cargados negativamente, de la superficie de las partículas por atracción electrostática. En alguno de estos extractantes, el papel complejante del anión es importante ya que aumentan la liberación de iones metálicos, como es el caso de los aniones cloruro.

Uno de los extractantes más utilizado suele ser el NH_4OAc , ya que por una parte promueve el desplazamiento por intercambio iónico de los iones, mientras que por otra parte, los complejos metálicos que se forman con los iones acetato son más estables que los cloruros. En definitiva, se favorece el intercambio y se reduce la readsorción o precipitación de los iones metálicos solubilizados.

3. Fracción Fe(III) Oxihidróxidos

El proceso de oxidación de los sulfuros presentes en los jales genera precipitación de oxihidróxidos de Fe (III). Los hidróxidos de Fe pueden adsorber metales traza y liberarlos al disolverse. La depositación y sepultamiento de hidróxidos de Fe en condiciones anóxicas los puede llevar a su destrucción por reducción de Fe, lo que liberará a los metales adsorbidos (Seal y Hammarstrom, 2003)²⁴.

Bajo condiciones anóxicas (potenciales bajos, por lo tanto se favorecen los procesos de reducción) los oxihidróxidos de Fe son termodinámicamente inestables, por lo que controlando el pH de los reactivos extractantes, puede producirse la disolución de alguna o todas las fases metal-óxido.

Los reactivos utilizados para la evaluación de esta fracción suelen ser agentes reductores con un ligando capaz de retener los iones liberados en forma soluble. La eficiencia de este ligando vendrá determinada por su potencial de reducción y su capacidad para atacar las diferentes formas cristalinas de los oxihidróxidos de Fe. (Sutherland, R.A., 2002)²⁶

4. Fracción Fe(III) Óxidos

Presentes en forma de nódulos, componentes de matriz, cemento entre partículas o recubrimiento de partículas, los óxidos de Fe actúan como secuestradores de metales traza a través de diferentes mecanismos, como por ejemplo, la coprecipitación, adsorción, intercambio iónico o penetración en la red cristalina. Los iones metálicos asociados a dichos óxidos pueden presentarse en forma intercambiable o débilmente absorbidos, moderadamente fijados en óxidos amorfos o fuertemente enlazados en minerales como la goetita. (Dold, 2002)⁷

Considerando la presencia de óxidos cristalinos y amorfos con diferentes solubilidades, el proceso de extracción puede producirse en dos etapas diferenciadas incluyendo los óxidos moderadamente reducibles (óxidos amorfos de hierro) y los óxidos menos solubles (óxidos cristalinos de hierro).

Existe una amplia variedad de reactivos utilizados para aislar los elementos asociados a esta fracción. No obstante, dependiendo del reactivo extractante empleado, especialmente el caso de reactivos ácidos, se puede favorecer el ataque de los silicatos, principalmente si el tamaño de partícula es reducido, con lo que la selectividad del reactivo se ve mermada.

La capacidad del reactivo para disolver los diferentes óxidos dependerá del pH del extractante, la concentración del reactivo, el tiempo de extracción y la temperatura de esta extracción. Un aumento de la concentración del reactivo o el tiempo de extracción favorecerá la cantidad de Fe liberada y por lo tanto la cantidad de óxidos disueltos. Si se reduce más el pH, también se puede favorecer un aumento de la disolución, no obstante, también se promoverá una disolución colateral de los aluminosilicatos, es decir de fracción residual (la cual se explicará mas adelante), reduciendo con ello la selectividad del extractante. (Sutherland, R.A., 2002)²⁶

Uno de los extractantes más utilizado es la combinación de soluciones oxalato/ácido oxálico, el cual permite una extracción más selectiva de los diferentes óxidos de hierro gracias a las elevadas constantes de complejación para el Fe^{3+} y Fe^{2+} , así como su bajo potencial de reducción. La acción de este reactivo se encuentra catalizada por la luz, de forma que en la oscuridad y a temperatura ambiente, se provoca la disolución de los óxidos amorfos la cual se ha observado que depende de la naturaleza y concentración de grupos hidroxilo en la superficie (esto fue lo que se llevó a la práctica en la fracción 3 en la parte experimental, se explicará más a fondo en el capítulo 3 de este trabajo). Por el contrario, bajo el efecto catalítico de la luz, y a una temperatura de 80°C, se acelera el ataque de los óxidos de Fe cristalinos, lo cual se realizó en la metodología seguida en el presente proyecto (capítulo 3).

5. Fracción materia orgánica

Los elementos traza se presentan asociados o incorporados a la materia orgánica, como recubrimiento de las partículas minerales. Bajo condiciones oxidantes, se origina la degradación de la materia orgánica así como también de los sulfuros secundarios con la consecuente liberación de los metales traza adsorbidos.

Entre los extractantes utilizados, cabe destacar el peróxido de hidrógeno, normalmente diluido para evitar la readsorción por parte de posibles óxidos de hierro liberados en el transcurso de la oxidación y que podría suceder a pH elevados. Sin embargo, el peróxido de hidrógeno presenta una serie de inconvenientes como la lentitud de la oxidación, lo que requiere un calentamiento prolongado. (Sutherland, R.A., 2002)²⁶

6. Fracción sulfuros primarios

Los sulfuros metálicos en los jales se pueden oxidar al estar expuestos a los fenómenos de intemperismo, interacción con el agua y el oxígeno, originando la precipitación de minerales secundarios y la liberación de productos solubles.

La adición de KClO_3 y HCl seguido de HNO_3 permite la diferenciación entre sulfuros primarios y secundarios dentro de la muestra. (Dold, 2002)⁷

7. Fracción residual

Dicha fracción se encuentra constituida fundamentalmente por aluminosilicatos, materia orgánica refractaria, arcillas, en general minerales primarios y secundarios que contienen a los elementos traza al interior de la red cristalina. (Dold, 2002)⁷

Estos elementos traza se caracterizan por ser poco disponibles o bien por ser de carácter inerte, dado que su movilización únicamente es posible bajo

condiciones extremas. Para la estimación del contenido de esta fracción se acostumbra utilizar ácidos concentrados o mezclas de ellos como el HNO_3 , HCl o el HF . Por lo general, la estimación de la fracción emplea digestiones a alta temperatura y presión por lo que se realizan en recipientes sellados de teflón, polipropileno, bombas de teflón o vasos de digestión de horno de microondas.

- **Espectroscopía de Absorción Atómica**

La espectroscopía de absorción atómica se basa en el principio de que los átomos libres en estado fundamental pueden absorber la luz a una cierta longitud de onda pasando a estados superiores de energía; es decir los átomos emplean la energía recibida para pasar los electrones externos a niveles superiores de energía. La absorción es específica, por lo que cada elemento absorbe a longitudes de onda únicas. Esta transición de energía corresponde a radiación en las regiones UV y visible del espectro electromagnético. (http://www.xtec.cat/~gjimene2/licencia/students/bscw.gmd.d_e_bscw_bscw.cgi_d32817116-3_____AAS_final.html)^y

En la siguiente figura se muestra el diagrama de bloques de un espectrofotómetro de absorción atómica.

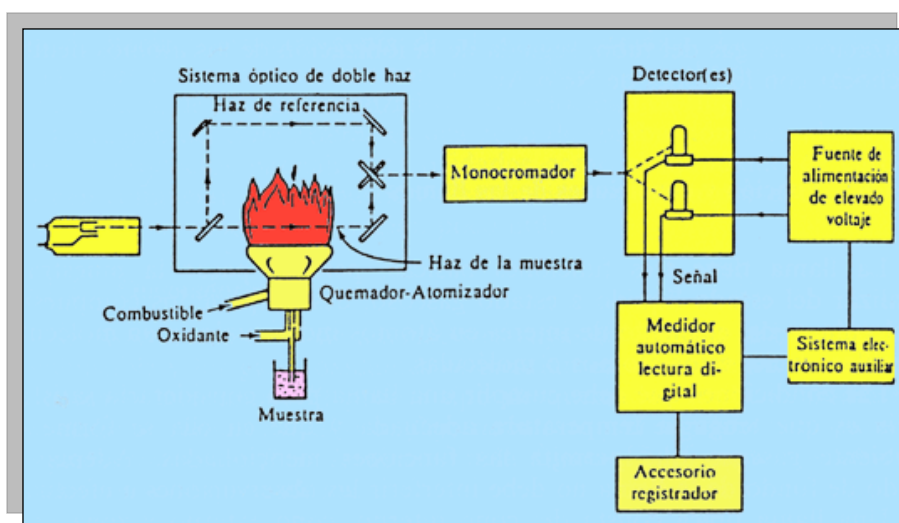


Figura 1. Diagrama de bloques del funcionamiento del espectrofotómetro de absorción atómica.

La absorción de radiación (A) de una frecuencia particular por un vapor atómico, es directamente proporcional a la concentración de los átomos (C), de acuerdo con la ley de Lambert-Beer:

$$A = \varepsilon I C$$

donde ε es el coeficiente de absorción molar y I la longitud del paso óptico.

Atomización con llama

En un atomizador de llama, la disolución de la muestra se nebuliza mediante un flujo de gas oxidante, mezclado con un gas combustible y se transporta a una llama donde se produce la atomización.

La llama tiene tres funciones básicas: permite pasar la muestra a analizar del estado líquido al estado gaseoso; descompone los compuestos moleculares del elemento de interés en átomos individuales o en moléculas sencillas y excita estos átomos o moléculas.

Una llama típica consta de: cono interno, cono externo y zona entre conos como podemos observar en la siguiente figura.

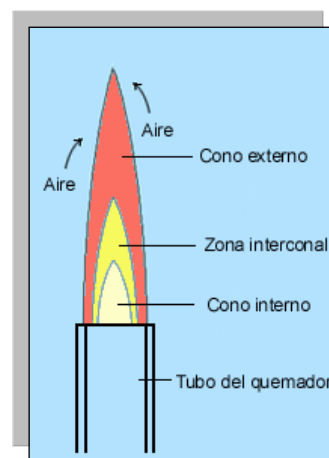


Figura 2. Esquema de las partes fundamentales de la llama del espectrofotómetro de absorción atómica.

El cono interno es la zona en que tiene lugar, generalmente, una combustión parcial, es decir sin equilibrio térmico. Esta zona se calienta por conducción y radiación a partir de la región más caliente que se encuentra sobre ella. En ella se forman los productos de oxidación intermedios, se produce una gran emisión de luz (a partir del combustible y no de la muestra), una elevada ionización y una gran concentración de radicales libres. Es muy poco utilizada para trabajo analítico.

Inmediatamente encima de la región del cono interno se encuentra la zona interconal. Es la llamada parte caliente de la llama y en ella tiene lugar una combustión completa y se alcanza casi un equilibrio termodinámico. Esta llama es la que se utiliza prácticamente en análisis por fotometría de llama y espectroscopía de absorción atómica. La altura de esta zona sobre el quemador varía considerablemente con el tipo de quemador, la naturaleza de los gases utilizados y su velocidad de flujo.

La región del cono externo es una zona de combustión secundaria en la que los productos parcialmente oxidados como el monóxido de carbono pueden completar su combustión. Esta región se enfría por el aire circundante y es, en general, una región poco útil.

Los fenómenos que tienen lugar en la llama se pueden resumir en los siguientes pasos:

1. Se evapora el agua o los otros disolventes dejando como residuo diminutas partículas de sal seca.
2. La sal seca se vaporiza, es decir, pasa al estado gaseoso.
3. Las moléculas gaseosas, o una parte de ellas, se disocian progresivamente dando lugar a átomos neutros o radicales. Estos átomos neutros son las especies absorbentes en espectroscopía de absorción atómica y son las especies emisoras en fotometría de llama.
4. Parte de los átomos neutros se excitan térmicamente o se ionizan. La fracción excitada térmicamente es importante en análisis por fotometría de llama ya que el retorno al estado fundamental de los electrones excitados es el responsable de la emisión de la luz que se mide.
5. Parte de los átomos neutros o de los radicales que se encuentran en la llama pueden combinarse para formar nuevos compuestos gaseosos. La formación de estos compuestos reduce la población de los átomos neutros en las llamas y constituye las llamadas interferencias químicas que se presentan en los métodos de análisis que utilizan llamas.

La eficacia con que las llamas producen átomos neutros tiene mucha importancia. La llama de óxido nitroso-acetileno, que es más caliente que la de aire acetileno, parece ser más efectiva para la formación de átomos neutros. Los metales alcalinos son una excepción, probablemente debido a que la ionización es apreciable en la llama caliente. En cualquier caso, estos dos tipos de llama son los más adecuados para absorción atómica. (http://www.xtec.cat/~gjimene2/licencia/students/bscw.gmd.de_bscw_bscw.cgi_d32817116-3_____AAS_final.html)^v

Por lo descrito anteriormente, esta técnica sirve para el análisis cualitativo y cuantitativo de muestras de origen desconocido. Se pueden identificar sus constituyentes debido a que cada elemento posee una serie característica de líneas de absorción de energía cuyos valores de longitud de onda (λ) son conocidos, mientras que con la ayuda de una curva a cierto valor de λ es posible determinar sus concentraciones. (<http://www.espectrometria.com>)^{iv}

Absorción atómica con generación de hidruros

Esta metodología denominada generación de hidruros aprovecha la cualidad de algunos elementos tales como As, Sb, Sn, Se, Bi y Te de formar hidruros volátiles bajo un ambiente reductor; así de esta forma, las muestras reaccionan en un dispositivo externo con el agente reductor, generalmente borohidruro. Los productos gaseosos de reacción, hidruros volátiles, son arrastrados a una celda de muestreo que se encuentra en el paso óptico del espectrofotómetro de absorción atómica, la celda de cuarzo es calentada a una temperatura optimizada para producir la atomización del analito a medir, con ello se disocia el hidruro gaseoso en átomos libres; la absorción atómica crece y cae a medida que se crean los átomos y escapan de la celda de absorción. Se mide el máximo de absorción o altura del pico. (<http://www.espectrometria.com>)^{iv}

En esta tesis el elemento que se determinó mediante esta técnica fue el arsénico.

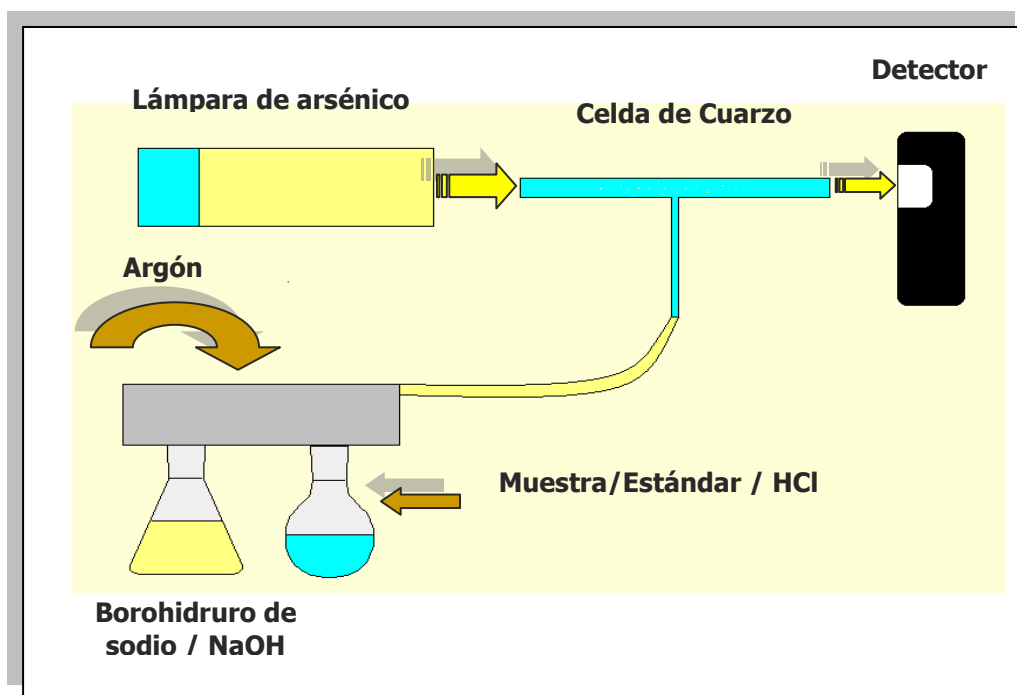


Figura 3. Diagrama de bloques del funcionamiento del espectrofotómetro de absorción atómica con generación de hidruros.

- **Difracción de Rayos X (DRX)**

La difracción de rayos X es uno de los fenómenos físicos que se producen al interaccionar un haz de rayos X, de una determinada longitud de onda, con una sustancia cristalina. La difracción de rayos X se basa en la dispersión del haz de rayos X por parte de la materia y en la interferencia de las ondas que se dispersan en determinadas direcciones del espacio.

El fenómeno de la difracción puede describirse con la **Ley de Bragg**, que predice la dirección en la que se da interferencia entre haces de rayos X dispersados por un cristal.

Los cristales contruidos por familias de planos actúan como espejos semitransparentes donde al incidir un haz monocromático de rayos X, ocurre el

proceso de la difracción. Es posible difractar los rayos X en un cristal ya que éste se encuentra constituido por átomos espaciados regularmente que pueden actuar como centros de difusión de los rayos. La difracción se produce cuando se satisface la ley de Bragg:

$$n \lambda = 2 d \operatorname{sen} \theta$$

donde n = orden de la reflexión y corresponde al número de longitudes de onda entre rayos difundidos por planos atómicos adyacentes, d = distancia interplanar θ es el ángulo de incidencia y λ es la longitud de onda de los rayos X incidentes.

El experimento de difracción de rayos X conocido como “método de polvos” está orientado a la identificación de los compuestos químicos presentes en una muestra policristalina. Los objetivos principales de este método son:

1. Conocer la constitución de compuestos puros tales como minerales, compuestos orgánicos, organometálicos, inorgánicos, etc.
2. Identificar y determinar, a veces de manera cuantitativa, las fases presentes en las mezclas. Desde este punto de vista, se utiliza frecuentemente en campos como la metalurgia, geología, mineralogía, etc., con la ventaja de recuperar la muestra después de haber sido analizada.

El difractómetro está constituido por un goniómetro para medir los ángulos de difracción, el cual está acoplado a un sistema de conteo y circuitos electrónicos para determinar la intensidad de la difracción a cualquier ángulo. La radiación difractada recibida en el contador se transforma en pulsos eléctricos, los cuales son amplificados y alimentados a diversos circuitos para su medición, ya sea en cuentas por segundo o más comúnmente en una gráfica de intensidad vs ángulo de difracción 2θ a la que se denomina *difractograma*.

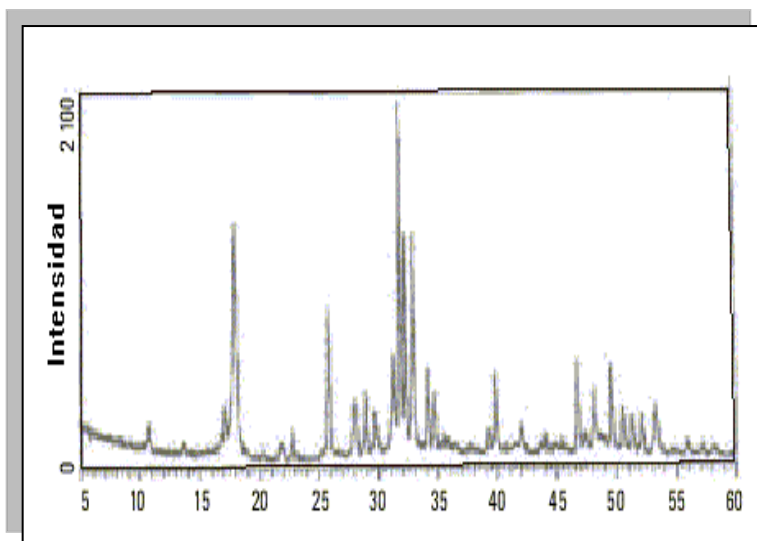


Figura 4. Ejemplo de un difractograma

Posteriormente, se procede a su interpretación utilizando un banco de datos integrado y con ello identificar el o los compuestos químicos presentes en la muestra. (<http://www.espectrometria.com>)^{IV}

Capítulo 2

Jales de Zimapán, Hidalgo

Las características geológicas del territorio hidalguense hacen posible la existencia de depósitos de gran riqueza mineral que han permitido al estado colocarse entre los primeros productores de manganeso, zinc, plata, plomo, oro, caliza, arcillas y mármol en México (<http://www.e-local.gob.mx/wb2/municipios/13084>)¹¹.

La minería es una actividad tradicional en Zimapán, ya que la explotación de sus minas por generaciones ha sido el punto vital de su existencia. Actualmente se producen algunos metales como plata, plomo y zinc. El distrito minero de Zimapán está dividido de acuerdo a su distribución geográfica en cuatro áreas: Santa Gorgonia-San Pascual, La Luz-La Cruz; El Carrizal y El Monte-San Francisco (García y Querol en Salas, 1988)⁸. Estas dos últimas áreas son las que se encuentran en explotación en la actualidad.

Aunque la minería es muy importante para el municipio, también es necesario considerar que esta actividad produce residuos provenientes del tratamiento y beneficio del mineral. Este tipo de desechos, llamados en México **jales** se depositan por lo general cerca de las plantas de beneficio y en algunos casos cerca de las minas. Cuando estos desechos se ponen en contacto con el medio ambiente donde son depositados, comienzan a llevarse a cabo diversas reacciones físico-químicas y biológicas; estas reacciones pueden crear condiciones contaminantes al medio ambiente que los rodea.

Para determinar si estos jales pueden ser potencialmente contaminantes, se debe conocer además de la composición química, la mineralogía del jal así como la del yacimiento de procedencia, porque es un factor importante en los patrones de alteración de los desechos y por consiguiente del potencial de contaminación.

1.9. Municipio de Zimapán

El Municipio de Zimapán deriva su nombre de las raíces nahoas, cimatl, "cimate" y pan, "en o sobre", por lo que significa "Sobre el cimate o entre el cimate", cimate es una raíz que se usaba para provocar la fermentación del pulque. (<http://www.mitecnologico.com/Main/MineriaEnMexico>)¹

- **Localización geográfica del municipio**

El Municipio Zimapán ocupa 903 kilómetros cuadrados. Geográficamente Zimapán está situado entre los 20 grados, 16 grados 16' y 21 grados 17' latitud norte, a los 98 grados 48' y 99 grados 32' de longitud oeste del meridiano de Greenwich. Su altitud es de 1,830 metros sobre el nivel del mar y a la distancia de 144 kilómetros de la Ciudad de Pachuca, capital del Estado.

Los límites del municipio de Zimapán son:

- Al Norte limita con los municipios de: Pacula y Jacala
- Al Este limita con los municipios de: Nicolás Flores e Ixmiquilpan
- Al Sur limita con los municipios de: Tecozautla y Tasquillo
- Al Oeste limita con el estado de: Querétaro

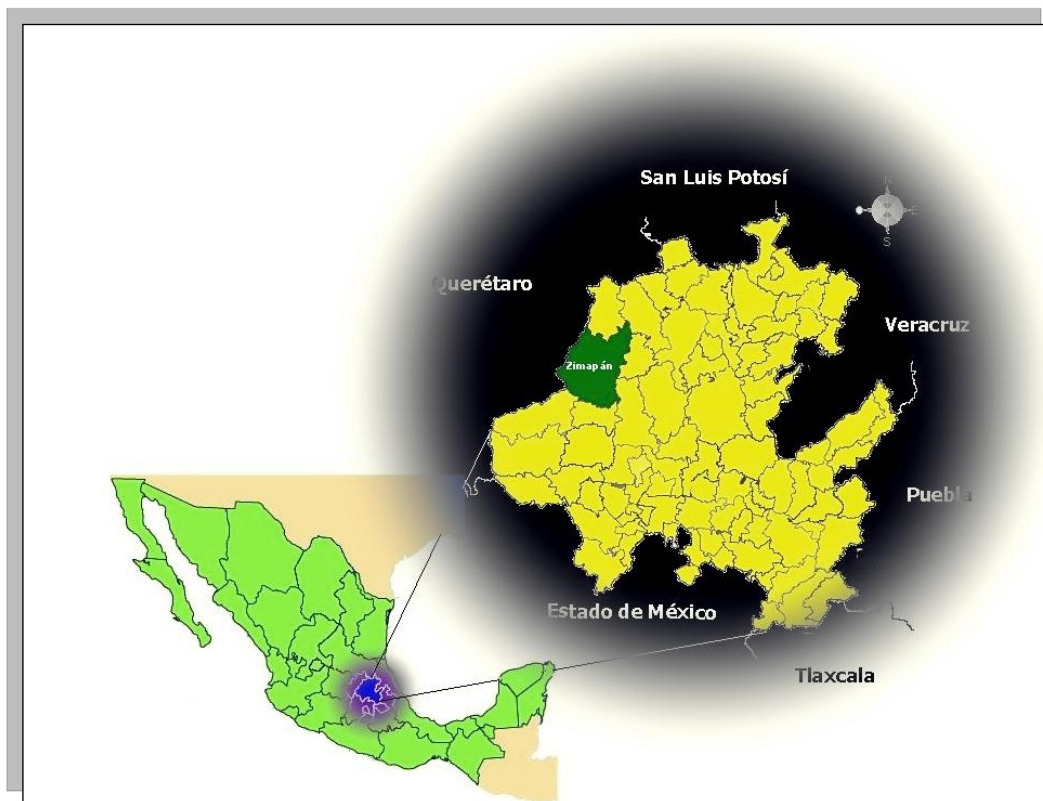


Figura 5. Situación geográfica del municipio de Zimapán, Hidalgo.

- **Orografía**

Este Municipio es en su mayor parte abrupto; está enclavado en el corazón de la sierra hidalguense, cuenta con el cerro de la Encarnación.

- **Hidrografía**

Dentro de las corrientes pluviales más importantes en el municipio destacan los ríos; Tula, el Amajac y el Metztlán. El río Tula al unirse al río San Juan, toma el nombre de Moctezuma, que es el límite natural con el Estado de Querétaro, por la parte oeste del Municipio. Posteriormente entra en el Estado de San Luis Potosí y forma el río Pánuco.

Sólo en época de lluvia se forman pequeños arroyos que riegan algunos sembradíos, como los de Chepinque y Tolimán.

- **Clima**

El Municipio tiene un clima templado, registra una temperatura media anual de 18.3°C., una precipitación pluvial de 391 milímetros por año y el período lluvioso de mayo a junio.

- **Principales Ecosistemas**

Flora

El Municipio se caracteriza por contar con poca vegetación, ya que por estar incrustado en una zona desértica, encontramos enormes extensiones de nopaleras, arbustos bajos, matorral alto, maguey, cardones, biznagas, huizaches, hortigas y mezquites.

Fauna

La fauna está integrada por una gran diversidad de mamíferos como: lobo, coyote, tigrillo, tlacuache, liebre, ardilla, zorra, zorrillos, tejones y ratón de campo.

También se encuentra una gran cantidad de reptiles como: víboras y lagartijas.

Existen aves de rapiña como: gavilán, águilas, cuervos, tejones, lechuzas, se compone también

1.10. Historia Minera del Municipio de Zimapán

La historia minera del Distrito se inicia con el descubrimiento del afloramiento de minerales oxidados de la mina Lomo de Toro en el área el Carrizal en el año 1623, aunque desde 1576 de las minas Tolimán, El Morito y Santiago se extraían Pb, Ag; y otros minerales. Los trabajos se desarrollaron interrumpidamente desde su descubrimiento hasta 1810 y se reanudaron 50 años después, en 1860; para esta época existían aparentemente alrededor de

Zimapán 40 hornos de fundición y otros 12 alrededor de El Monte (García S. y S.F. Querol, 1988)⁸.

En 1910 la actividad minera se interrumpió por la revolución mexicana. En la década de los 20 estaban en operación 18 minas cuya producción era fundida en los hornos de la región. Iniciaron en esta década los trabajos de exploración en el área del Monte la minera Hidalgo Mining and Smelting Co. (COREMI; 1999)⁴. El mineral continuó siendo fundido en Zimapán hasta 1939, año en el que se abrió la fundición de San Luis Potosí. Los grandes cuerpos de mineral oxidado de la actual Mina Lomo de Toro fueron descubiertos en 1945. En esta misma década la Cía. Fresnillo S.A inició sus actividades de exploración y explotación de óxidos y sulfuros a pequeña escala en el área del Monte. A partir de 1975 esta misma compañía instaló su planta de concentrados en el poblado de San Francisco, beneficiándose los minerales tanto del Carrizal como del Monte.

En la primera década del siglo XX, se explotaba con magníficos rendimientos las siguientes minas:

La Mina de Nuestra Señora, en donde se explotaba el oro, plata y argentita.

La Mina la Bonanza, en donde se explotaba cobre y mercurio.

La Mina Balcones, se explotaba galena, calcosita, blenda o esfalerita, zinkenita, tetraedita.

La Mina Bernal, se explotaba calcosita, blenda o esfalerita.

La Mina Cerro Canjudhé, se explotaba hematita.

La Mina Espíritu Santo, se explotaba galena y pirita.

La Mina Flojonales, se explotaba calcopirita y granate.

1.11. Yacimientos minerales del Municipio de Zimapán

Como se ha venido definiendo, los jales son el desecho o residuo que se genera después de un proceso de concentración de los minerales extraídos de un yacimiento mineral. Este material generalmente se deposita en sitios cercanos al lugar donde se realiza la explotación del yacimiento y permanece ahí durante mucho tiempo o hasta que ese material pueda ser reprocesado para recuperar elementos de interés.

Para evaluar el riesgo que un depósito de jales representa para el ambiente es primordial conocer su composición tanto química como mineralógica y por esta razón resulta necesario conocer el yacimiento mineral de donde provienen.

Un **yacimiento mineral**, ya sea metálico o no metálico, es una acumulación o concentración de una o más sustancias útiles que en su mayoría están distribuidas escasamente en la corteza de la Tierra (Bateman, 1974)².

Los yacimientos metálicos representan por lo común concentraciones extremas de metales que primitivamente estaban dispersos. Los metales deseados se encuentran con frecuencia unidos químicamente a otros formando las menas. Estas a su vez suelen aparecer entremezcladas con minerales no metálicos o materia rocosa de desecho que constituye la ganga.

Un **mineral** es una sustancia sólida de origen natural, homogénea, formada usualmente por procesos inorgánicos y tiene una composición química definida.

Una **mena** es el mineral que presenta interés económico. En general es un término que se refiere a minerales metálicos y que designa al mineral del que se extrae el elemento de interés.

El término **ganga** comprende a los minerales que acompañan a la mena pero que no representan un interés económico en el momento de la explotación.

Las áreas mineras más importantes del municipio se localizan en El Carrizal a 7 km al NW y El Monte a 8 km al N del poblado de Zimapán (García S. y S.F. Querol, 1988)⁸; donde se encuentran las minas Dolores (área El Monte) y Purísima (área El Carrizal), que son los yacimientos de procedencia de los jales depositados en la Presa San Miguel Viejo.

- **Yacimientos del área “El Monte”**

La mineralización de este yacimiento comprende: wollastonita, granates y cuarzo, con cantidades menores de calcita, clorita, dolomita y sericita. Reemplazando a esos minerales se tienen sulfuros diseminados como: pirita, esfalerita, arsenopirita, galena, calcopirita y en menor cantidad bornita, argentita, tetrahedrita y boulangerita.

El yacimiento El Monte se divide en tres áreas:

- a) “Dolores-Chiquihuites” (Mina Dolores)
- b) “Tecomate-La Escondida”
- c) “Concordia”

- **Yacimientos del área “El Carrizal”**

Los yacimientos minerales de esta área se conforman por: granate, caliza, wollastonita, diópsida, epidota, clorita, cuarzo, esfalerita, calcopirita, pirita y galena.

De acuerdo con González (1990)⁹, en el área el Carrizal, se pueden diferenciar cuatro zonas con yacimientos minerales:

- a) Zona La Cuña
- b) Zona Las Ánimas (mina La Purísima)
- c) Zona Balcones
- d) Zona Lomo de Toro

Los jales estudiados en el presente proyecto son los siguientes:

- a) Jales Preisser
- b) Jales Pal
- c) Jales San Miguel Viejo, dentro de estos existen dos jales diferentes:
 - Jales rojos
 - Jales Grises

A continuación se presenta en un mapa la localización geográfica de los depósitos de jales.

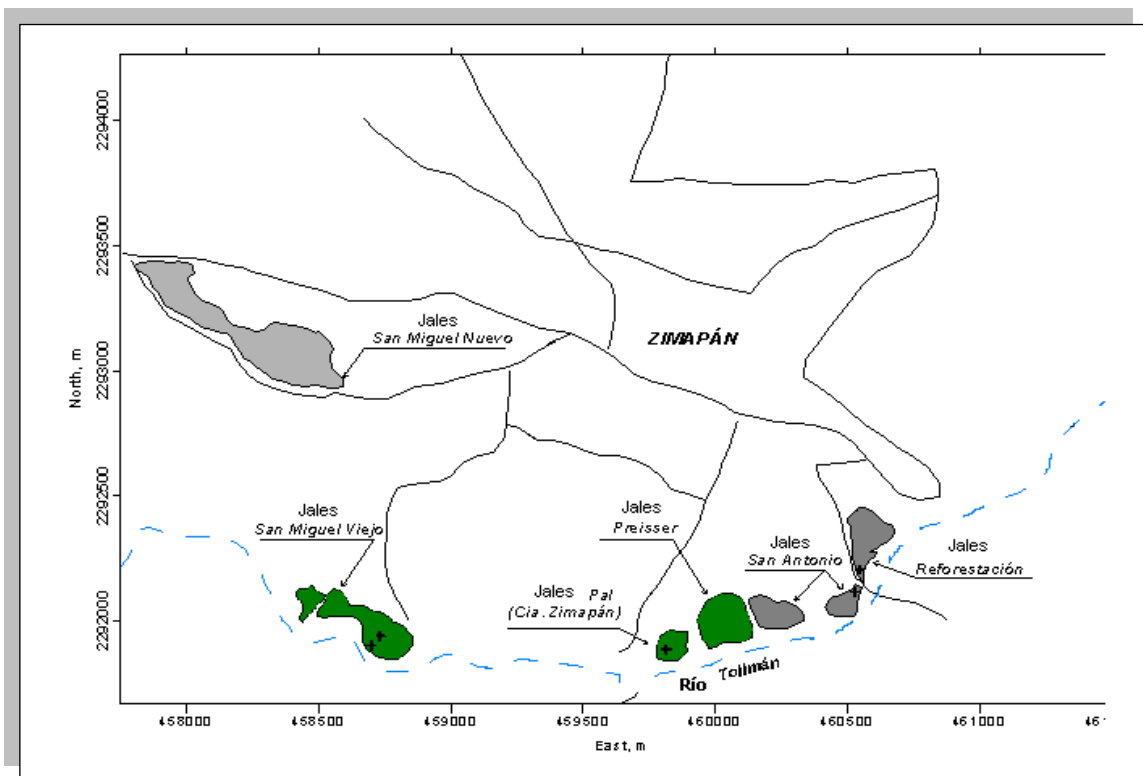


Figura 6. Situación geográfica de los jales del Municipio de Zimapán.

Los jales del área de estudio conocida como “San Miguel Viejo” contienen residuos de dos minas: (1) La Purísima (área “El Carrizal”), donde se encuentran sulfuros como esfalerita, calcopirita y pirita (2) Mina Dolores (área “El Monte”) donde la mineralización se compone de calcopirita, arsenopirita, pirrotita, galena, esfalerita, calcita, wollastonita y cuarzo.

Los jales de “San Miguel Viejo” contiene desechos mineros de yacimientos ricos en sulfuros, los jales provenientes de la mina La Purísima se pueden distinguir en el depósito por su coloración ocre, amarilla y rojiza, mientras que los jales provenientes de la mina Dolores se distinguen por su coloración grisácea. Los jales se acumularon principalmente desde 1951 hasta 1976 aproximadamente, aunque cabe mencionar que recientemente se depositó nuevo material de desecho.

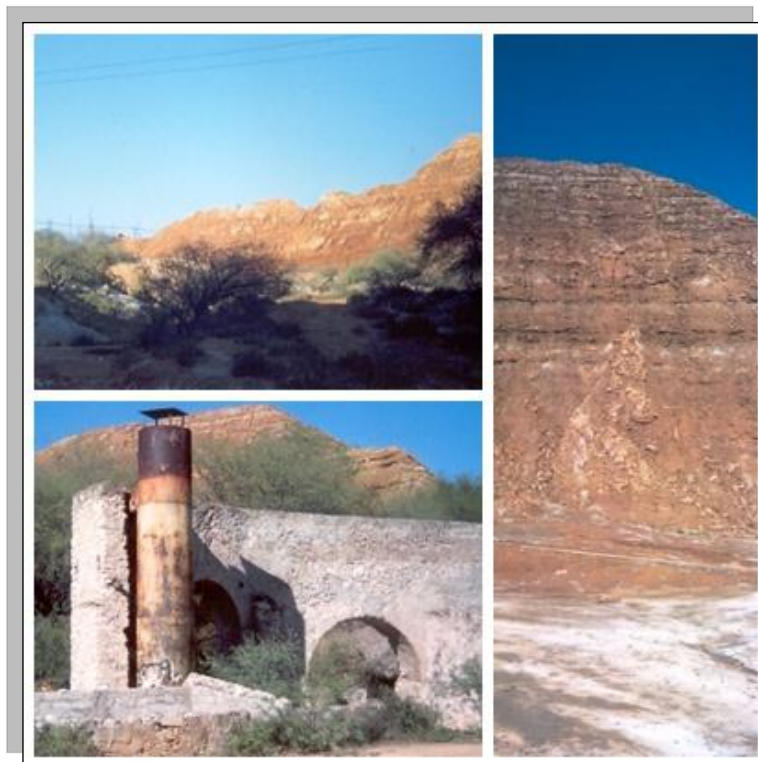


Figura 7 . Fotografías de los jales Preisser



Figura 8. Fotografías de los jales Pal

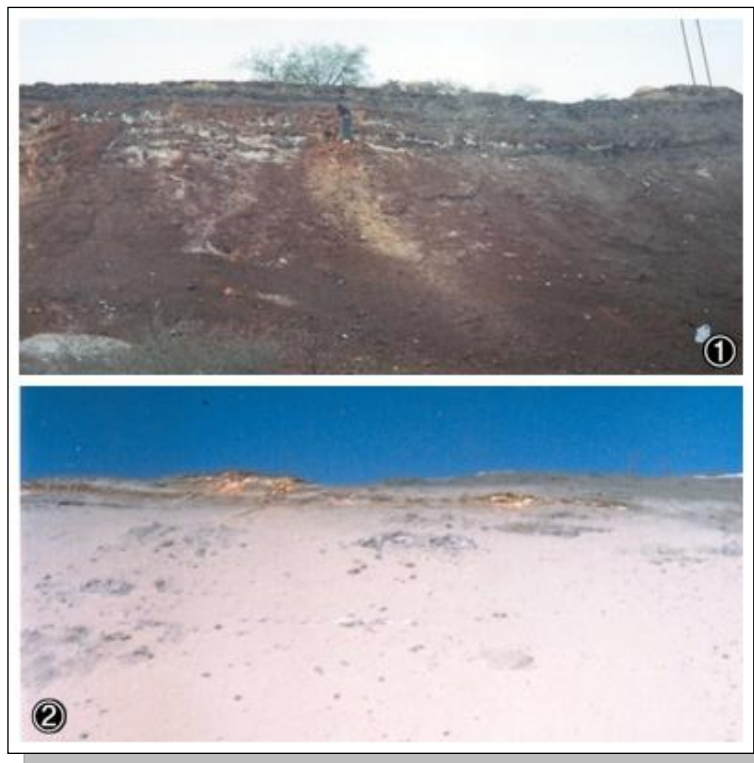


Figura 9. Fotografías de los jales de San Miguel Viejo; (1) jales Rojos, (2) jales Grises.

Capítulo 3

Metodología de análisis de jales

1.12. Muestreo

Se evaluó la movilidad ambiental de metales en 4 diferentes jales de la región de Zimapán, Hidalgo.

- d) Jales Preisser
- e) Jales Pal
- f) Jales San Miguel Viejo, dentro de éstos existen dos jales diferentes:
 - Jales Rojos
 - Jales Grises

La selección de los sitios de muestreo para cada lugar se realizó con base en características visuales observadas en campo, como son la coloración y la textura; de esta forma se tomaron dos muestras de distintos sitios (parte media y parte inferior) para mismos jales como lo muestra el siguiente esquema.

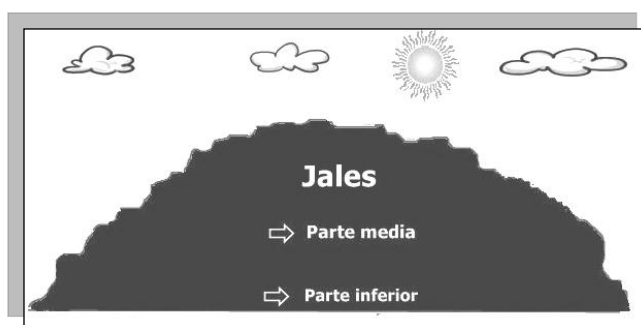


Figura 10. Esquema del muestreo de los jales

La recolección de las muestras fue superficial y la cantidad colectada fue aproximadamente 2 Kg, ésta se guardó en bolsas de plástico previamente etiquetadas con una clave asignada así como las coordenadas establecidas por el GPS.



Figura 11. Fotografías del muestreo de los jales, (1) jales Preisser, (2) jales Pal, (3) jales San Miguel Viejo "Rojos" y (4) jales San Miguel Viejo "Grisés".

A continuación se presenta una tabla que resume las características de los lugares de muestreo como son: número de muestras, color de las muestras y las claves asignadas para cada una de ellas.

Jales	Número de muestras	Características del muestreo	Color de las muestras	Claves asignadas
Preisser	2	Parte media	Café rojizo oscuro	CM1Z
		Parte inferior	Amarillo verdoso	CM4Z
Pal	1	Parte media	Café rojizo	CM5Z
San Miguel Viejo (jales rojos)	2	Parte media	Los jales en su mayoría tienen una coloración rojiza, sin embargo la parte recolectada tenía un color ocre.	CM8Z
		Parte inferior	Café rojizo	CM9Z
San Miguel Viejo (jales grises)	1	Parte media	Grises	CM10Z

Tabla 1. Características del muestreo realizado en campo.

1.13. Tratamiento de la muestra

El tratamiento de la muestra se dividió en tres etapas:

1. Secado
2. Homogeneización
3. Molienda

- **Secado**

En el laboratorio las muestras de los jales se depositaron en charolas de plástico y se dejaron secar a temperatura ambiente durante 1 semana.

- **Homogeneización**

Una vez secas las muestras, se pasaron a través de un cuarteador para conseguir una división representativa ya que si la pequeña muestra de la que se dispuso no era representativa del conjunto de la muestra total, el trabajo

que realizaría posteriormente se vería falseado; independientemente de que se realizara un análisis de distribución de partículas, una reducción de tamaño del material, o bien, un análisis químico, como es este caso.

En esta etapa se hizo pasar la muestra por el cuarteador tantas veces como fue necesario hasta obtener 250 g de muestra de cada jal.



Figura 12. Cuarteador utilizado para la homogeneización.

- **Molienda**

Al tener ya las muestras perfectamente homogeneizadas, se molieron en un pulverizador de anillos de carburo de tungsteno el cual se muestra en la figura 13.

Las porciones de muestras ya perfectamente molidas se guardaron en envases de plástico.



Figura 13. Pulverizador de anillos de carburo de tungsteno; (1) equipo cerrado, (2) equipo abierto, (3) sistema de anillos dentro del equipo, (4) anillos cerrados y (5) anillos abiertos.

1.14. Análisis preliminares

Los análisis preliminares que se hicieron a las muestras fueron:

1. Determinación de pH
2. Determinación de carbonatos
3. Determinación de materia orgánica

- **Determinación de pH**

El pH, como se hizo énfasis en el capítulo 1, es un factor esencial que afecta la movilidad de metales y la reactividad de minerales.

Un pH ácido favorece la oxidación de sulfuros metálicos liberando con ellos elementos tóxicos como el Pb y As.

Cuando se disuelven los carbonatos presentes en los jales, el pH aumenta considerablemente liberando elementos como Ca y Mg; así mismo como resultado de la neutralización se ve favorecido un incremento de pH generando con ello la precipitación de hidróxidos.

El procedimiento para la determinación del pH se describe a continuación:

1. Se pesaron 20g de cada muestra y se colocaron en vasos de precipitados de 50 mL.
2. Posteriormente se adicionaron 20 mL de agua destilada y se agitaron mediante un agitador magnético por 5 minutos.
3. Al término de la agitación se dejaron reposar las muestras 5 minutos.
4. Al paso de este tiempo se midió el pH al sobrenadante de las muestras mediante un pH-metro

- **Determinación de carbonatos**

La presencia de carbonatos favorece al proceso de neutralización ya que estos representan el balance para los minerales productores de ácido (sulfuros); así, la oxidación de los sulfuros metálicos en los jales no siempre generará drenaje ácido de mina, debido a que los carbonatos consumirán ácido.

La determinación de estas especies se basa en la reacción que ocurre entre los carbonatos presentes en las muestras con HCl.



Mediante una titulación con NaOH se determina el exceso de HCl, es decir lo que ya no reaccionó con los carbonatos de la muestra, por lo tanto al introducir todos estos valores a una ecuación estequiométrica, previamente establecida, se determina el porcentaje de carbonatos en las muestras de jales.

$$CO_2 = \frac{(V - v)(N)(meq)(100)}{\text{Peso..de..muestra.}(g)}$$

Donde:

V = Volumen de NaOH empleado para titular el ácido solo.

v = Volumen de NaOH empleado en la titulación de la muestra.

N= Normalidad de la solución de NaOH (0.25 N)

Meq (CO₂)=(Peso molecular/2 dividido entre 1000)= 44/2= 22/1000= 0.02

Factor= (CO₂ → CaCO₃)= 2.27

El procedimiento para la determinación de carbonatos se describe a detalle a continuación:

➤ Reactivos

- Solución HCl(0.5N)
- NaOH (0.25 N)
- Fenolftaleína

1. En un vaso de precipitados se pesaron 1.5g de muestra, se les adicionaron con una bureta 25 mL de HCl (0.5 N).
2. Se tapó el vaso con un vidrio de reloj y se dejó hervir lentamente esta solución por 5 minutos. Posteriormente se dejó enfriar la solución y se filtró a través de papel filtro Whatman del No.2, se realizaron 3 lavados con agua destilada fría.
3. Se recibió el filtrado en un matraz Erlenmeyer y se le adicionaron 2 gotas de fenolftaleína, se tituló el filtrado con NaOH (0.25 N).

Para esta determinación fue necesario titular al ácido HCl solo:

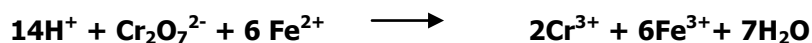
Se adicionaron 25 mL de HCl 0.5 N y se tituló con NaOH 0.25 N.

- **Determinación de materia orgánica**

La materia orgánica reacciona con los metales formando complejos y quelatos, (por ejemplo el Pb y el Zn forman quelatos solubles muy estables), con esto, el impacto ambiental de los metales pesados se potencia en gran medida por su fuerte tendencia a formar complejos organometálicos lo que facilita su solubilidad, disponibilidad y dispersión.

La materia orgánica se determinó mediante el método de Walkley y Black, siendo éste una titulación de $K_2Cr_2O_7$ con una solución de $FeSO_4$.

Este método se basa en el fundamento de que la materia orgánica actúa como una especie reductora por lo que al entrar en contacto con la solución de $K_2Cr_2O_7$ se efectúa una reacción redox en donde la especie que reduce es el Cr presente en dicha solución; de esta forma lo que se determina con la titulación a base de la solución de $FeSO_4$ es el dicromato de potasio que no reaccionó con la materia orgánica presente en las muestras de jales.



Al igual que en la determinación de los carbonatos, los resultados obtenidos se introducen en una ecuación estequiométrica para así obtener los porcentajes de materia orgánica contenida en las muestras.

$$\% COrgánico = \left(\frac{B-T}{g \text{ muestra}} \right) \left(N \right) \left(0.39 \right)$$

$$\%MO = \left(\%COrganico \right) \left(1.724 \right)$$

Donde:

B= Volumen de sulfato ferroso gastado para valorar el blanco de reactivos (mL).

T=Volumen de sulfato ferroso gastado para valorar la muestra (mL)

N= Normalidad real del sulfato ferroso.

0.39= factor que resulta de multiplicar $12/4000$ (peso miliequivalente del C) por $1/77$ (es un factor de corrección debido a que se supone que el método sólo oxida 77% del C) y por 100 (que es la conversión a porcentaje).

1.724= La materia orgánica contiene un 58% de C ($1/0.58=1.724$)

La técnica experimental se efectuó de la siguiente manera:

➤ Reactivos

- Solución $K_2Cr_2O_7$ (1N)
- H_2SO_4 (conc.)
- Difenilaminosulfonato de bario (DASB)
- Solución de $FeSO_4$ (0.5N)

1. En un matraz Erlenmeyer se pesaron 0.2 g de muestra, se le adicionaron con una bureta 5 mL de una solución $K_2Cr_2O_7$ (1N) y 10 mL de H_2SO_4 (conc.).
2. Se agitó por 10 minutos y se dejó en reposo por 30 minutos.
3. Posteriormente se agregaron 100 mL de agua destilada y unas gotas de difenilaminosulfonato de bario (DASB).
4. Esta solución se tituló con una solución de $FeSO_4$ (0.5N).

*Nota: Siguiendo los mismos pasos se hicieron dos blancos para determinar la normalidad del sulfato ferroso sólo que estos no se dejaron reposar.

1.15. Determinación del fraccionamiento geoquímico de los jales

Una de las pruebas de fraccionamiento más utilizadas para los metales pesados es la **extracción secuencial**, basada en el trabajo de Tessier et al. (1979)²⁷

Las extracciones secuenciales sirven para fraccionar los metales u otros elementos en los materiales sólidos (suelos, sedimentos, lodo, basuras sólidos, etc.), empleando reactivos químicos con distinto poder lixivante para determinar la distribución de metales en diversas fases, éstos producen extractos líquidos en los que se miden las concentraciones de los metales liberados.

La información obtenida mediante estas extracciones, permite establecer las trazas metálicas unidas a las distintas fases del sólido y su posible movilización.

Para esta tesis seguimos la técnica propuesta por Dold B. et al. (2002)⁷, que es una adaptación del trabajo original expuesto por Tessier et al. (1979)²⁷, quedando como resultado el siguiente procedimiento:

- **Extracción secuencial**

- Reactivos y Equipos

- Solución acetato de amonio (1M pH= 4.5)
- Solución oxalato de amonio (0.2 M pH= 3.0)
- Solución H₂O₂ (35%)
- H₂O₂ (35%)
- HCl 12M
- HNO₃ (4M)
- HF
- Centrifugadora (Sol-Bat N. 3420)
- Microondas analítico (Microwave Digestion System MDS 2000 CEM)

Fracción 1. Soluble en agua: En esta fracción se disuelven todos los minerales que son solubles en agua.

- Se pesó 1g de muestra en 50 mL de agua y se agitó por una hora.
- Al término de este tiempo, la disolución anterior se centrifugó por 20 minutos a 3000 rpm.
- El extracto acuoso resultante se decantó transvasándolo a un matraz volumétrico de 50 mL, se llevó al aforo y se guardó en un envase de plástico (fracción 1) y el precipitado se colocó en un embudo de filtración rápida para eliminar el exceso de fase acuosa y permitir su secado (sólido 1).

Fracción 2. Intercambiable y asociado a carbonatos: Según Dold (2002)⁷ a esta fracción corresponden los metales asociados a los jales por adsorción electrostática o adsorbidos específicamente, pero que se movilizan al incrementar la salinidad. Según Tessier (1979)²⁷ en esta fracción se liberan los metales asociados a carbonatos.

- Se pesó 1 g de muestra y se repitieron los pasos de la fracción 1, con la diferencia de que el sólido 1 no se dejó secar, sólo se pasó a otro vaso.
- Al sólido 1 se le añadieron 20 mL de acetato de amonio (1M, pH=4.5) y se agitó por dos horas.
- La disolución anterior se centrifugó por 20 minutos.
- El extracto acuoso resultante se decantó transvasándolo a un matraz volumétrico de 50 mL, se llevó al aforo y se guardó en un envase de plástico (fracción 2) y el precipitado se colocó en un embudo de filtración rápida para eliminar el exceso de fase acuosa y permitir su secado (sólido 2).

Fracción 3. Fe(III) Oxihidróxidos: El proceso de oxidación de los sulfuros presentes en los jales genera precipitación de oxihidróxidos de Fe (III). Los hidróxidos de Fe pueden adsorber metales traza y liberarlos al disolverse. La

deposición y sepultamiento de hidróxidos de Fe en condiciones anóxicas los puede llevar a su destrucción por reducción de Fe, lo que liberará a los metales adsorbidos (Seal y Hammarstrom, 2003)²⁴.

- Se pesó 1 g de muestra y se repitieron los pasos de la fracción 1 y 2, con la diferencia de que el sólido 2 no se dejó secar, sólo se pasó a otro vaso.
- Al sólido 2, se le añadieron 20 mL de oxalato de amonio (0.2M, pH=3.0) y se agitó por 1 hora en la oscuridad.
- La disolución anterior se centrifugó por 20 minutos a 3000 rpm.
- El extracto acuoso resultante se decantó transvasándolo a un matraz volumétrico de 50 mL, se llevó al aforo y se guardó en un envase de plástico (fracción 3) y el precipitado se colocó en un embudo de filtración rápida para eliminar el exceso de fase acuosa y permitir su secado (sólido 3).

Fracción 4. Fe(III) Óxidos: Los óxidos de hierro y manganeso existen como nódulos o concreciones, o bien actúan como cemento de unión entre partículas minerales, o simplemente recubriendo a las mismas. Son inestables bajo condiciones anóxicas (es decir, a bajo potencial redox).

- Se pesó 1 g de muestra y se repitieron los pasos de la fracción 1 a la 3 con la diferencia de que el sólido 3 no se dejó secar, sólo se pasó a otro vaso.
- Al sólido 3, se le añadieron 20 mL de oxalato de amonio (0.2M, pH=3.0) y se calentó en baño María a 80°C por 2 horas.
- La disolución anterior se centrifugó por 20 minutos a 3000 rpm.
- El extracto acuoso resultante se decantó transvasándolo a un matraz volumétrico de 50 mL, se aforó y se guardó en un envase de plástico (fracción 4) y el precipitado se colocó en un embudo de filtración rápida para eliminar el exceso de fase acuosa y permitir su secado (sólido 4).

Fracción 5. Materia orgánica: La materia orgánica presente en los sedimentos está constituida por organismos vivos, detritos, recubrimientos orgánicos de partículas minerales, etc. Las propiedades de complejación de esta fase constituyen la base de bioacumulación de ciertos microorganismos. La materia orgánica, bajo condiciones oxidantes puede degradarse liberando trazas metálicas.

- Se pesó 1 g de muestra y se repitieron los pasos de la fracción 1 a la 4 con la diferencia de que el sólido 4 no se dejó secar, sólo se pasó a otro vaso.
- Al sólido 4, se le añadieron 10 mL de H₂O₂ (35%) y se calentó en baño María a 80°C por 1 hora.
- La disolución anterior se centrifugó por 20 minutos a 3000 rpm.
- El extracto acuoso resultante se decantó transvasándolo a un matraz volumétrico de 50 mL, se llevó al aforo y se guardó en un envase de plástico (fracción 5) y el precipitado se colocó en un embudo de filtración rápida para eliminar el exceso de fase acuosa y permitir su secado (sólido 5).

Fracción 6. Sulfuros primarios: Los sulfuros metálicos en los jales se pueden oxidar al estar expuestos a los fenómenos de intemperismo, interacción con el agua y el oxígeno, originando la precipitación de minerales secundarios y la liberación de productos solubles.

- Se pesó 1 g de muestra y se repitieron los pasos de la fracción 1 a la 5 con la diferencia de que el sólido 5 no se dejó secar, sólo se pasó a otro vaso.
- Al sólido 5, se le agregaron 750 mg de KClO₃ y 5 mL de HCl 12M, se tapó y se revolvió suavemente y se adicionaron otros 10 mL de HCl, se tapó y se volvió a revolver suavemente.
- Después de 30 minutos se adicionaron 15 mL de agua, se tapó y se centrifugó por 10 minutos.

- Se decantó el sobrenadante en un tubo etiquetado (tubo 1).
- Al residuo se le adicionaron 10 mL de HNO₃ (4M), se tapó y se revolvió. Posteriormente se calentó en baño María a 90°C por 20 minutos; se centrifugó por 10 minutos a 3000 rpm, se decantó el sobrenadante y se unió con el primer sobrenadante en el tubo 1.
- Se enjuagó el residuo con 5 mL de agua decantando el sobrenadante de nuevo en el tubo 1. Este paso se repitió dos veces.
- El extracto acuoso del tubo se transvasó a un matraz volumétrico de 50 mL y se aforó (fracción 6).
- El residuo se colocó en un embudo de filtración rápida para eliminar el exceso de fase acuosa y permitir su secado (sólido 6).

Fracción 7. Residual: Metales asociados con minerales primarios y secundarios, como silicatos, sulfuros y material orgánico refractario, que retienen metales en su interior. Los metales de esta fase son químicamente estables e inactivos biológicamente.

- Se pesó 1 g de muestra y se repitieron los pasos de la fracción 1 a la 6 con la diferencia de que el sólido 6 no se dejó secar, sólo se pasó a otro vaso.
- Al sólido 6, se le añadieron 2mL de agua regia invertida, 12 mL de HF y se metió al horno de microondas analítico.
- Al término de la digestión, el extracto acuoso se transvasó a un matraz volumétrico de 50 mL, se enjuagó tres veces el vaso de digestión adicionando estos enjuagues al matraz aforándolo posteriormente (fracción 7).

Se presenta en la siguiente página un diagrama de la extracción secuencial con la finalidad de visualizar de forma más clara la técnica realizada:

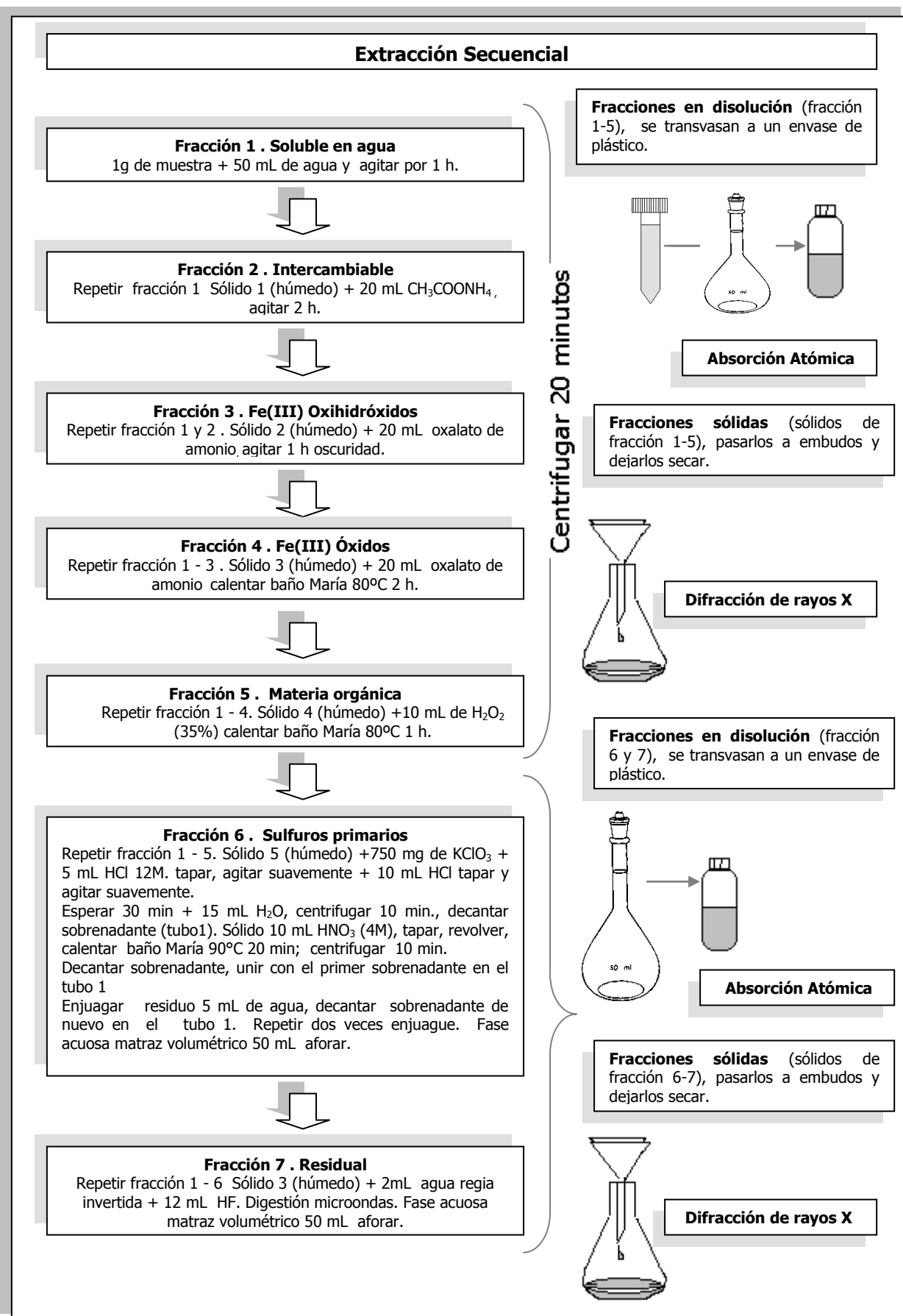


Figura 14. Diagrama de la extracción secuencial realizada en las muestras.

Como se mencionó en la parte experimental de la extracción secuencial, las fracciones en disolución fueron transvasadas a envases de plástico, estas fracciones se leyeron posteriormente por Espectroscopía de Absorción Atómica; así mismo, los sólidos resultantes, perfectamente secos, se guardaron en pequeñas bolsas de plástico y se analizaron por Difracción de rayos X.

Cabe aclarar que no a todas las muestras se les efectuó el paso 5 de la extracción secuencial, fracción 5 “materia orgánica”, debido a que no todas contenían este tipo de materia, ésto se determinó mediante los análisis preliminares correspondientes; de igual forma, no se obtuvieron residuos sólidos en la última fracción, FX7 “residual”, ya que los reactivos empleados en este paso aunado a la acción del microondas analítico, disuelven por completo los sólidos, por lo que todo el análisis de esta fracción está basado en la fracción en disolución.

En la tabla que a continuación se presenta, se muestra la nomenclatura asignada a las fracciones, tanto sólidas como en disolución, obtenidas de cada una de las muestras; en ella se observa claramente a cuales muestras se les realizó el paso 5 de la extracción secuencial.

Jales	Muestras	Extractos en disolución	Sólidos
Preisser	CM1Z	Fx1, Fx2, Fx3, Fx4, Fx6, FX7	Fx1, Fx2, Fx3, Fx4, Fx6
	CM4Z	Fx1, Fx2, Fx3, Fx4, Fx6, FX7	Fx1, Fx2, Fx3, Fx4, Fx6
Pal	CM5Z	Fx1, Fx2, Fx3, Fx4, Fx6, FX7	Fx1, Fx2, Fx3, Fx4, Fx6
San Miguel Viejo (jales rojos)	CM8Z	Fx1, Fx2, Fx3, Fx4, Fx6, FX7	Fx1, Fx2, Fx3, Fx4, Fx6
	CM9Z	Fx1, Fx2, Fx3, Fx4, FX5 , Fx6, FX7	Fx1, Fx2, Fx3, Fx4, FX5 , Fx6
San Miguel Viejo (jales grises)	CM10Z	Fx1, Fx2, Fx3, Fx4, FX5 , Fx6, FX7	Fx1, Fx2, Fx3, Fx4, FX5 , Fx6

Tabla 2. Fracciones acuosas y sólidas resultantes de la extracción secuencial realizada en las muestras.

- **Espectroscopía de Absorción Atómica**

- Equipo

- Espectrofotómetro Perkin Elmer AAnalyst 100

Las concentraciones totales de los metales presentes en las fracciones obtenidas mediante la extracción secuencial de las muestras de jales, se determinaron a través de la técnica de absorción atómica-flama, realizando curvas de calibración para cada metal de acuerdo a lo señalado por el manual del equipo.

Los metales que se determinaron por esta técnica fueron los siguientes:

<i>Metal</i>
Zn
Ni
Fe
Pb
Cu

Determinación de arsénico por generación de hidruros

- Equipo

- Espectrofotómetro Perkin Elmer 2380

El arsénico se determinó mediante la técnica de absorción atómica con generación de hidruros.

- **Difracción de rayos X**

- Equipo

- Difractómetro Philips Mod. 1130/96 (generador) y PW 1050/25 (goniómetro).

Las difracciones de rayos X que se realizaron corresponden a todas las fracciones obtenidas de la extracción secuencial de cada muestra; así mismo se efectuaron difracciones de las muestras sin hacerles ningún tratamiento químico, a las que denominamos difracciones totales.

Para efectuar las difracciones, las muestras se molieron por segunda vez en un mortero de ágata. El montaje de las muestras se presenta en la figura 15.



Figura 15. Montaje de las muestras para difracción de rayos X.

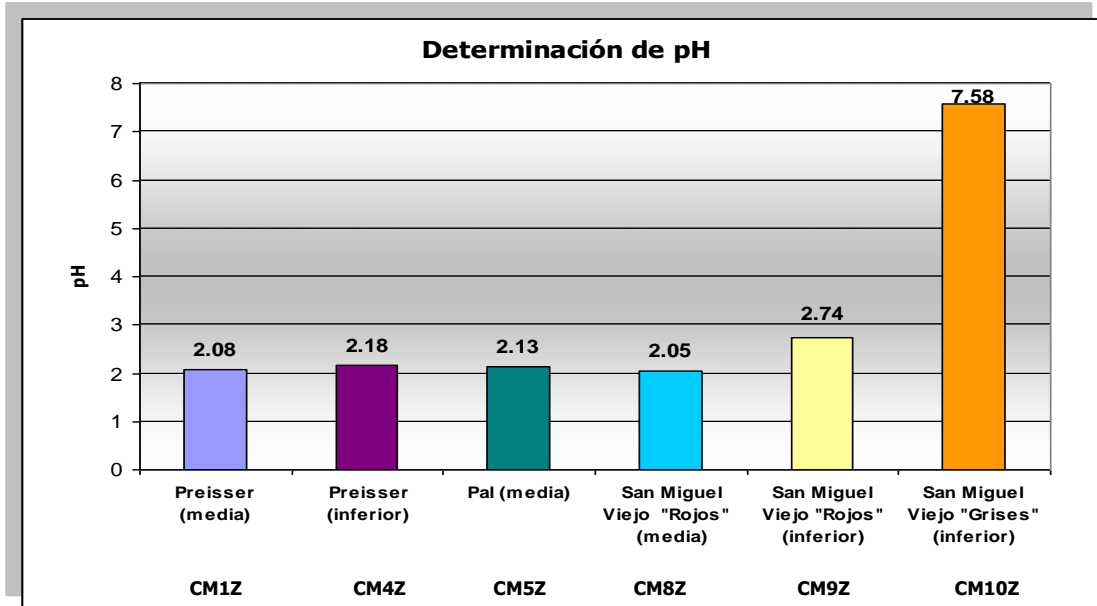
Capítulo 4

Resultados Experimentales y Discusión

1.16. Análisis preliminares

- **Determinación de pH**

Los resultados de pH obtenidos, para cada una de las muestras de los jales, se presentan en forma gráfica.

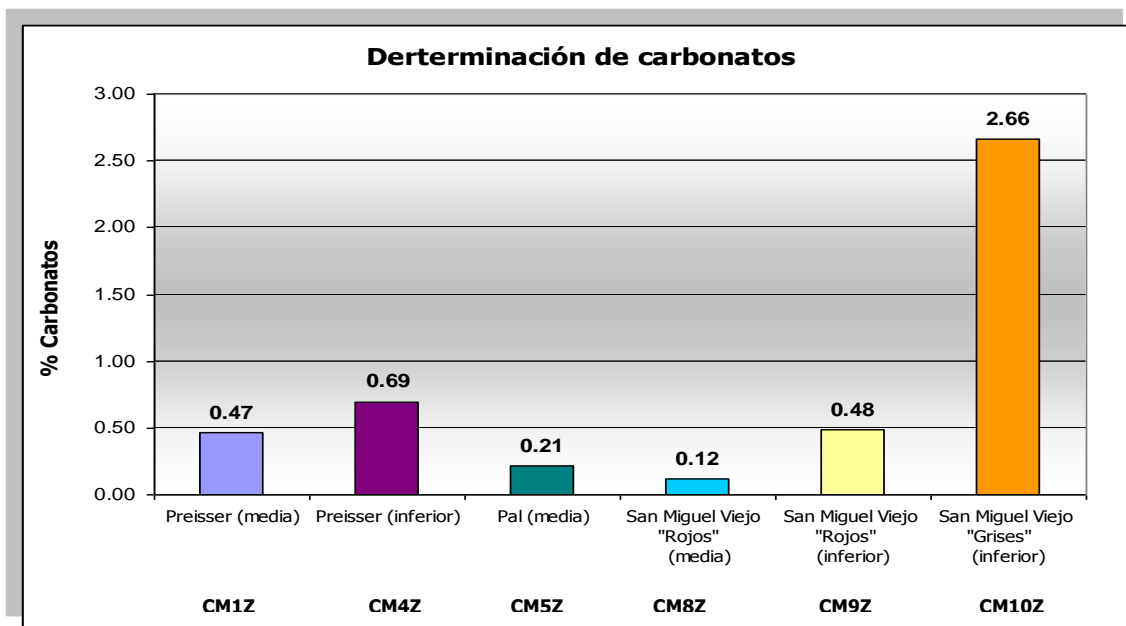


Gráfica 1. Resultados de la determinación del pH de las muestras de jales.

Al observar la gráfica 1 referente a los valores de pH medidos de las muestras de los jales se ve una tendencia de acidez; sin embargo la muestra marcada como CM10Z la cual pertenece a la parte inferior de los jales grises de San Miguel Viejo presenta un pH neutro.

- **Determinación de carbonatos**

En la siguiente gráfica se presentan los resultados que se obtuvieron en el análisis de carbonatos realizado para cada una de las muestras de los jales.

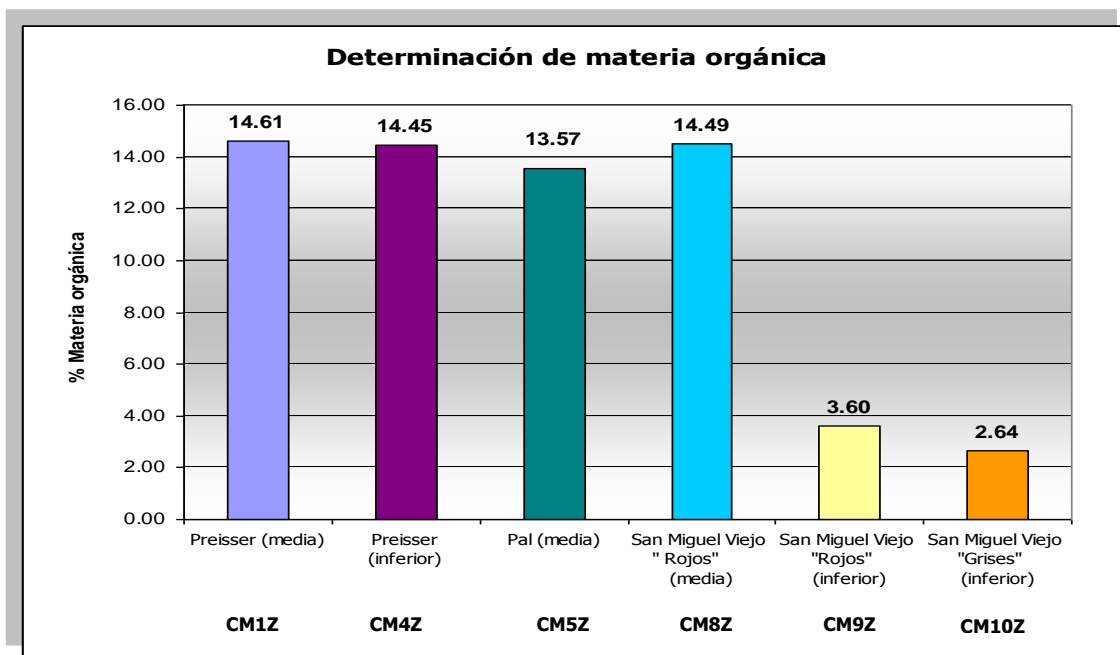


Gráfica 2. Resultados de la determinación de carbonatos de las muestras de jales.

Al hacer el análisis de los resultados reportados en gráfica 2, se determina que la muestra CM10Z (parte inferior de los jales grises de San Miguel Viejo) con el valor más alto de pH es la que registra el porcentaje más alto de carbonatos, lo cual es coherente. Dicho en otras palabras a medida que aumenta la cantidad de carbonatos en las muestras, el pH también se incrementa.

- **Determinación de materia orgánica**

Los resultados que se obtuvieron en el análisis de materia orgánica realizado para cada una de las muestras de los jales, se muestran a continuación en forma gráfica.



Gráfica 3. Resultados de la determinación de la materia orgánica de las muestras de jales.

En la gráfica 3 se observa que cuatro de las seis muestras de jales (CM1Z, CM4Z, CM5Z, CM8Z) tienen un valor mayor al 10% de materia orgánica mientras que las restantes no alcanzan el 5%. Estos resultados pueden ser un poco engañosos ya que se dice que en un jal no puede haber más del 5% de este tipo de materia debido a que en su mayoría es contenido inorgánico; por eso cuando el porcentaje obtenido en este tipo de determinación sobrepasa el 5% se deduce que en las muestras de jales existen especies metálicas que están actuando como especies reductoras siendo éstas las causantes del gasto del $K_2Cr_2O_7$ que se agrega a las muestras para realizar la titulación.

1.17. Determinación del fraccionamiento geoquímico de los jales

- **Espectroscopía de Absorción Atómica**

Los resultados de la lectura por Espectroscopía de Absorción Atómica de cada metal en cada una de las fracciones obtenidas mediante la **extracción secuencial**, se presentan en seguida.

Zinc (Zn) mg/Kg														
Muestra	FX1		FX2		FX3		FX4		FX5		FX6		FX7	
	\bar{X}	σ	\bar{X}	σ	\bar{X}	σ	\bar{X}	σ	\bar{X}	σ	\bar{X}	σ	\bar{X}	σ
CM1Z	1937.5	10.5	315	7.1	205	11.3	2700	19.8	-----	-----	82.5	5.5	32.5	3.8
CM4Z	150	7.1	50	7.1	20	2.8	20	1.6	-----	-----	375	12.7	70	7.9
CM5Z	2000	14.4	160	14.1	177.5	10.6	2600	15.6	-----	-----	131.5	4.0	102.5	4.1
CM8Z	2900	17.0	98.5	4.9	637.5	14.8	3750	5.7	-----	-----	1050	16.1	187.5	15.0
CM9Z	182.5	8.5	355	9.9	193.5	5.5	5800	32.5	12250	27.2	675	13.3	287.5	12.0
CM10Z	1500	9.6	15000	29.7	20000	15.0	30000	24.0	52000	18.5	50000	16.0	750	4.2

Tabla 3. Concentración de Zn (mg/Kg) presente en las distintas fracciones de la extracción secuencial de cada muestra.

Fierro (Fe) mg/Kg														
Muestra	FX1		FX2		FX3		FX4		FX5		FX6		FX7	
	\bar{X}	σ	\bar{X}	σ	\bar{X}	σ	\bar{X}	σ	\bar{X}	σ	\bar{X}	σ	\bar{X}	σ
CM1Z	12875	26.9	11812.5	12.7	17000	27.6	152500	28.1	-----	-----	10937.5	29.6	1625	32.5
CM4Z	975	17.4	3750	25.5	15000	29.8	67500	21.4	-----	-----	1550	14.0	6500	28.3
CM5Z	6375	38.3	13500	31.1	29000	17.5	222500	36.8	-----	-----	26250	35.5	675	14.1
CM8Z	22500	34.4	8500	28.4	9000	30.4	117600	14.7	-----	-----	31250	29.7	4500	28.3
CM9Z	120	15.6	2850	31.1	34000	14.6	115000	19.0	13000	26.9	28750	35.4	17500	31.1
CM10Z	100	3.0	10000	26.9	105000	17.7	110000	18.8	30000	33.2	187500	21.2	32500	39.0

Tabla 4. Concentración de Fe (mg/Kg) presente en las distintas fracciones de la extracción secuencial de cada muestra.

Cobre (Cu) mg/Kg														
Muestra	FX1		FX2		FX3		FX4		FX5		FX6		FX7	
	\bar{X}	σ	\bar{X}	σ	\bar{X}	σ	\bar{X}	σ	\bar{X}	σ	\bar{X}	σ	\bar{X}	σ
CM1Z	118.5	3.1	10	2.1	21.5	4.8	215	2.8	-----	-----	25.5	3.4	5	1.3
CM4Z	20	3.8	5	1.1	5	0.8	10	2.0	-----	-----	45	2.5	15	3.8
CM5Z	140.5	34.8	28.5	1.7	30.5	5.5	300	21.6	-----	-----	36	3.5	30.5	2.5
CM8Z	121.5	5.5	8.5	1.6	13	3.0	149	9.9	-----	-----	21.5	3.5	17.5	0.7
CM9Z	25	4.0	33.5	2.8	113.5	10.9	256	41.4	1700	34.6	53.5	7.8	18.5	1.3
CM10Z	ND	NA	160	8.5	180	4.5	15	2.4	1125	26.9	70	5.7	17.5	2.0

Tabla 5. Concentración de Cu (mg/Kg) presente en las distintas fracciones de la extracción secuencial de cada muestra.

Nota: ND significa no detectable y NA significa No aplica.

Níquel (Ni) mg/Kg														
Muestra	FX1		FX2		FX3		FX4		FX5		FX6		FX7	
	\bar{X}	σ	\bar{X}	σ	\bar{X}	σ	\bar{X}	σ	\bar{X}	σ	\bar{X}	σ	\bar{X}	σ
CM1Z	21.5	2.0	35	1.4	20.5	3.4	7.5	0.6	-----	-----	9	0.8	124.5	2.1
CM4Z	9	1.1	19.5	2.1	8	2.3	24.5	6.4	-----	-----	11.5	1.7	119.5	8.9
CM5Z	18	1.4	22.5	1.3	ND	NA	18	2.8	-----	-----	11	2.1	128.5	23.4
CM8Z	24.5	2.1	ND	NA	ND	NA	13.5	3.5	-----	-----	21	3.4	160.5	17.0
CM9Z	10.5	0.8	12.5	0.8	8	1.1	20.5	3.3	26	3.3	18	4.2	100	27.4
CM10Z	2	1.1	16	1.1	15.5	3.7	3	0.7	23	5.0	19.5	2.7	135.5	10.7

Tabla 6. Concentración de Ni (mg/Kg) presente en las distintas fracciones de la extracción secuencial de cada muestra.

Nota: ND significa no detectable y NA significa no aplica.

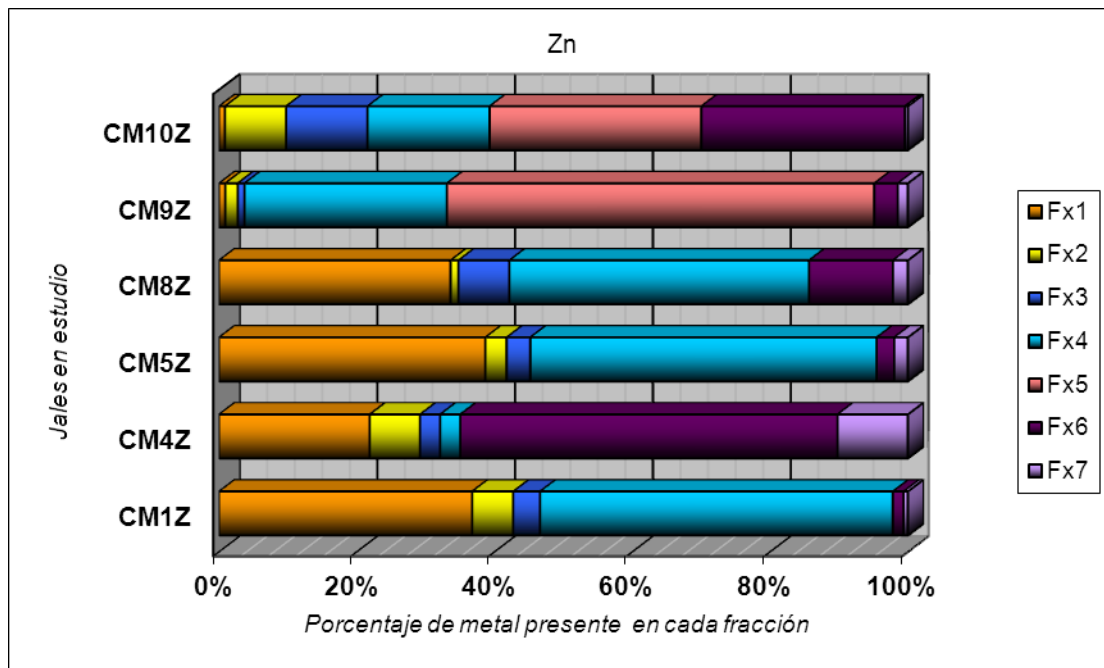
Plomo (Pb) mg/Kg														
Muestra	FX1		FX2		FX3		FX4		FX5		FX6		FX7	
	\bar{X}	σ	\bar{X}	σ	\bar{X}	σ	\bar{X}	σ	\bar{X}	σ	\bar{X}	σ	\bar{X}	σ
CM1Z	28.5	7.9	353	9.9	765	18.5	1925	29.7	-----	-----	3400	36.8	29.5	1.7
CM4Z	36.5	4.4	42	8.5	50	3.4	186	22.6	-----	-----	124	2.4	77.5	5.5
CM5Z	25	2.0	461.5	11.5	590	8.5	575	20.4	-----	-----	1960	10.6	61.5	3.5
CM8Z	14.5	2.4	86.5	5.7	762.5	4.8	905	25.5	-----	-----	12387.5	27.0	84	0.6
CM9Z	10.5	2.3	334	25.3	732.5	14.6	820	11.3	337	33.0	2662.5	10.6	57.5	3.0
CM10Z	4	1.0	1180	8.2	64	4.1	154.5	9.2	134.5	7.1	667.5	9.1	49	8.3

Tabla 7. Concentración de Pb(mg/Kg) presente en las distintas fracciones de la extracción secuencial de cada muestra.

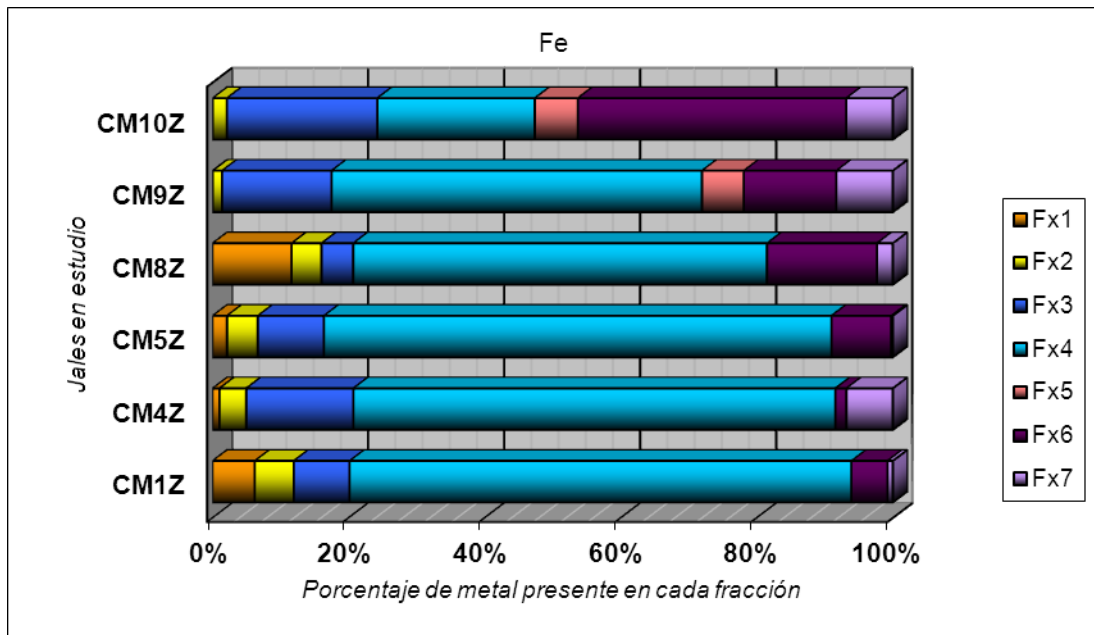
Arsénico (As) mg/Kg														
Muestra	FX1		FX2		FX3		FX4		FX5		FX6		FX7	
	\bar{X}	σ	\bar{X}	σ	\bar{X}	σ	\bar{X}	σ	\bar{X}	σ	\bar{X}	σ	\bar{X}	σ
CM1Z	319.5	6.4	1900	33.9	3170.5	26.2	7250	5.7	-----	-----	351.5	19.9	275	17.4
CM4Z	1	0.2	631	19.8	208	6.2	323.5	2.3	-----	-----	17	1.8	0.05	0.0
CM5Z	107.5	5.2	1294	27.6	1478	28.3	5258	33.9	-----	-----	961.5	12.7	0.05	0.4
CM8Z	418.5	6.4	1342	13.4	572	8.6	6725	19.8	-----	-----	348.5	28.1	23	2.3
CM9Z	27	3.4	1518.5	21.9	18696.5	41.7	14412	31.3	57.5	4.5	752	24.0	67.5	3.0
CM10Z	5	1.8	341	22.6	60	1.6	2162.5	28.7	200	13.4	19900	32.5	0.85	0.2

Tabla 8. Concentración de As (mg/Kg) presente en las distintas fracciones de la extracción secuencial de cada muestra.

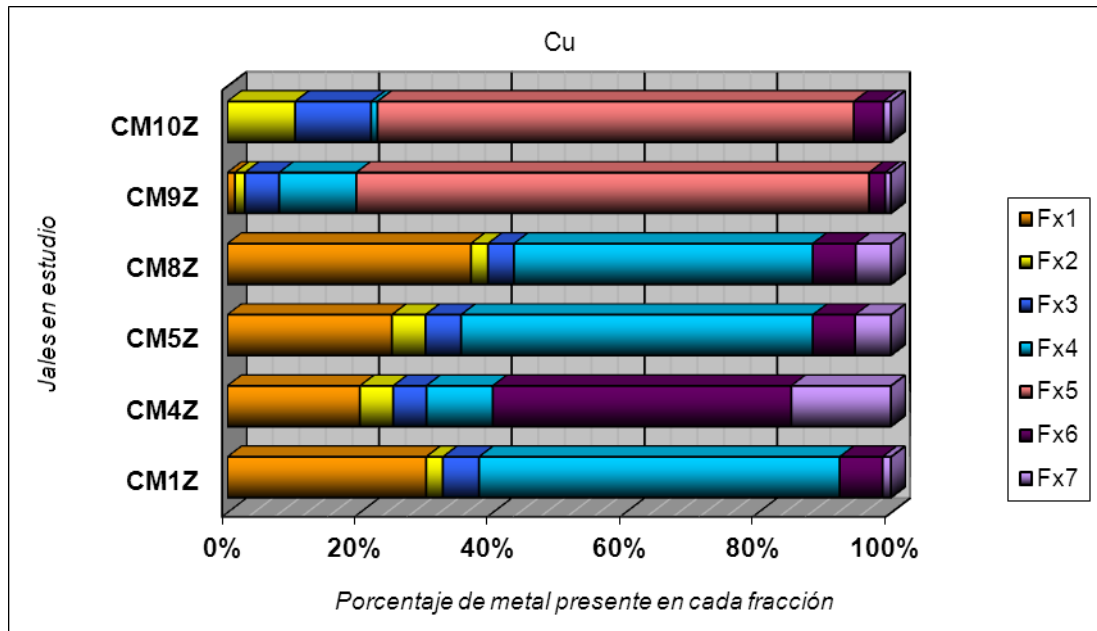
Se graficó el porcentaje de cada metal que se encuentra presente en cada una de las fracciones de los jales en estudio.



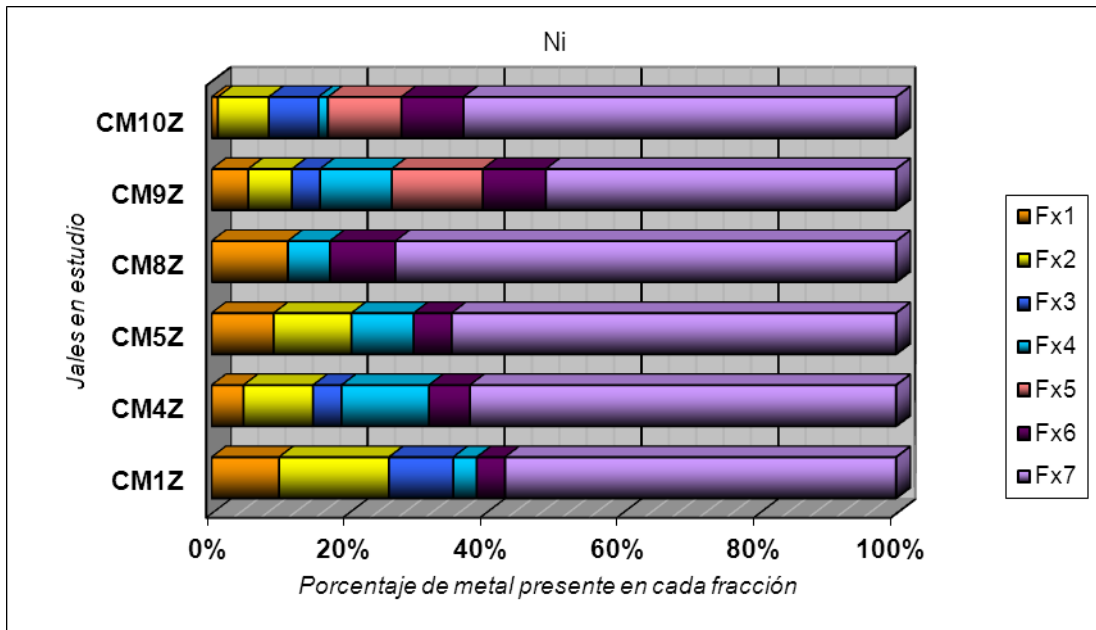
Gráfica 4. Porcentaje de zinc presente en cada una de las fracciones de las muestras de jales.



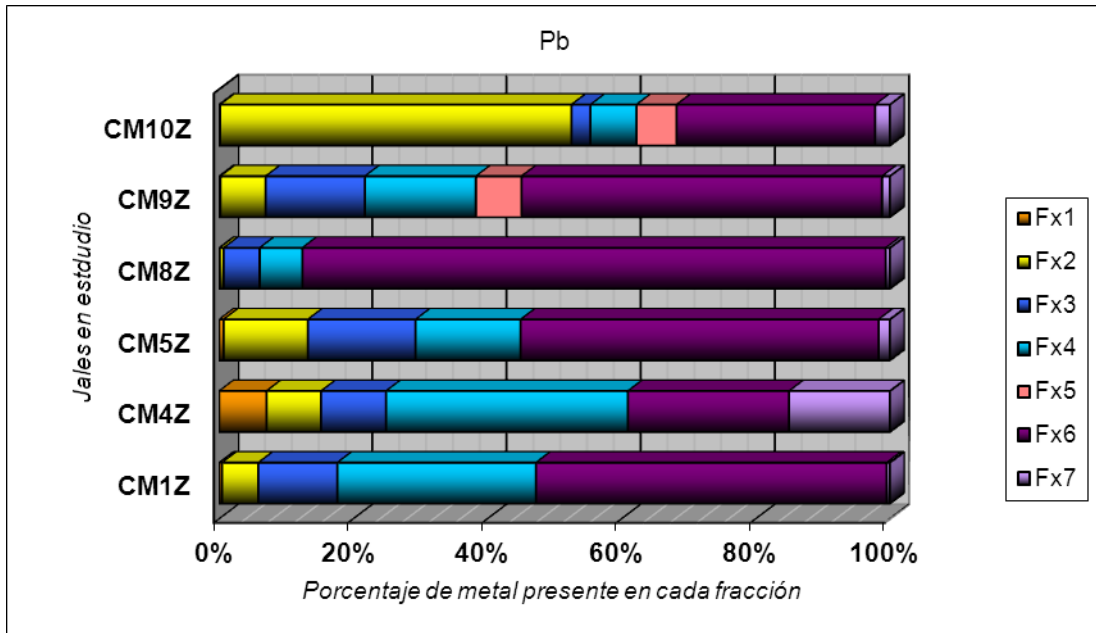
Gráfica 5. Porcentaje de hierro presente en cada una de las fracciones de las muestras de jales.



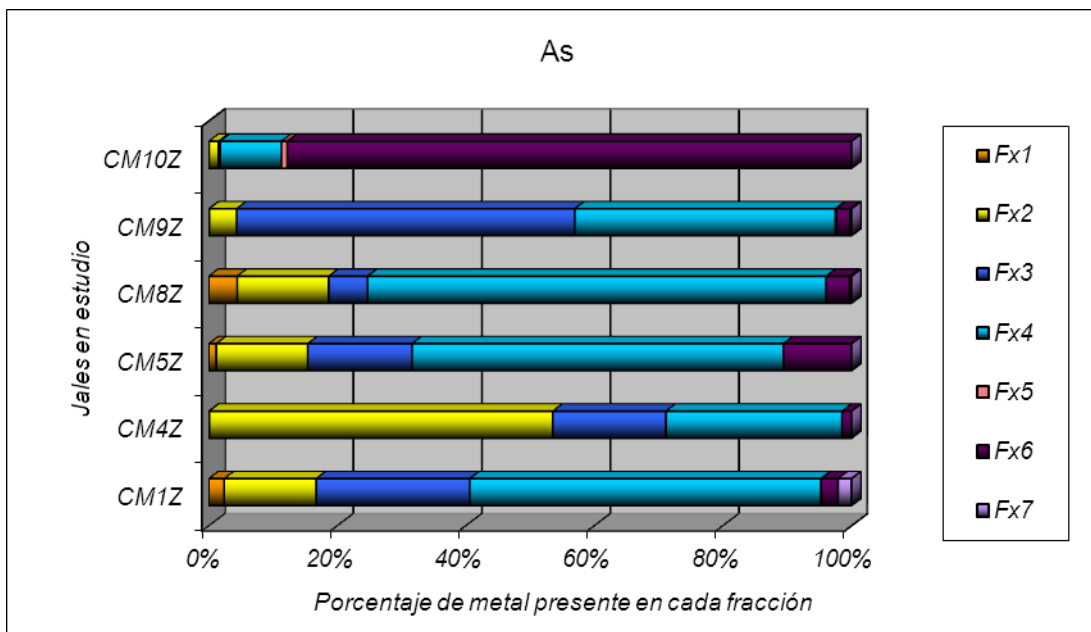
Gráfica 6. Porcentaje de cobre presente en cada una de las fracciones de las muestras de jales.



Gráfica 7. Porcentaje de níquel presente en cada una de las fracciones de las muestras de jales.



Gráfica 8. Porcentaje de plomo presente en cada una de las fracciones de las muestras de jales.



Gráfica 9. Porcentaje de arsénico presente en cada una de las fracciones de las muestras de jales.

En las tablas (de 3 a la 8) se muestran los resultados de la concentración en mg/Kg por metal en cada fracción de los jales en estudio, así mismo se presentan gráficas de estos metales de acuerdo al porcentaje en el cual están presentes en cada fracción.

Las gráficas (de la 4 a 9) nos permiten analizar de forma más rápida el comportamiento de los metales; por lo tanto observando tanto tablas como gráficas se hacen los siguientes análisis de resultados por cada muestra:

CM1Z (Jales Preisser, parte media), y CM8Z (Jales San Miguel Viejo “Rojos”, parte media)

La mayor cantidad de Zn (CM1Z: 2700 mg/Kg, CM8Z: 3750 mg/Kg), Fe (CM1Z: 152,500mg/Kg, CM8Z: 117,600 mg/Kg), Cu (CM1Z: 212 mg/Kg, CM8Z: 149 mg/Kg) y As (CM1Z: 7250 mg/Kg, CM8Z: 6725 mg/Kg) se encuentra en la fracción FX4, es decir, la asociada con los óxidos de Fe (III).

Este comportamiento se explica debido a que los sulfuros primarios presentes en estos jales, se oxidaron al estar expuestos a los fenómenos de intemperismo originando la precipitación de minerales secundarios como los óxidos de hierro con una alta capacidad de retención de metales (la oxidación de estos jales se puede observar a simple vista por el color que presentan; CM1Z color café rojizo y CM8Z color ocre, lo que indica que están intemperizados).

Esta oxidación de sulfuros primarios se inicia primeramente con la oxidación de la pirita liberando sulfatos, H^+ y al ión ferroso (Fe^{2+}), el cual al oxidarse da lugar al ion férrico (Fe^{3+}); una vez que éste es producido, el proceso de oxidación a pH bajo es acelerado fuertemente por la actividad microbiana desencadenando una serie de reacciones de oxidación en diferentes sulfuros como son la pirita, pirrotita, arsenopirita, esfalerita, calcopirita (ver ecuaciones planteadas en capítulo 1 página 7 y 8); los metales traza como el Zn, Cu y As que se están extrayendo en esta fracción se liberaron en la oxidación de sus respectivos sulfuros y se asociaron a los óxidos de Fe (III).

Respecto al contenido de Pb se ve que la fracción con mayor concentración (CM1Z: 3400 mg/Kg; CM8Z: 12,385.5 mg/Kg) es la 6 (FX6) seguida por la 4 (Fx4) (CM1Z: 1925 mg/Kg, CM8Z: 905 mg/Kg); esto se atribuye a que en la FX6 se está extrayendo el Pb que se encuentra presente aun como sulfuro primario, galena (PbS) y el Pb presente en la FX4 es el que está con óxidos de Fe.

La FX7 tiene la mayor cantidad de Ni (CM1Z: 124.5 mg/Kg, CM8Z: 160.5 mg/Kg), por lo que se deduce que este metal no tiene mucha movilidad, debido a que esta sólo es posible bajo condiciones extremas como las que se originaron para poderlo extraer, mezcla de ácidos concentrados HNO_3 y HCl.

En las fracciones 1 y 2 de la extracción secuencial, se tiene los metales que son más móviles dentro del jal, ya que en la FX1 se extrajeron los metales

que se encuentran presentes en minerales fácilmente solubles en agua o bien complejados por la materia orgánica soluble y en la FX2 se extrae a los metales que se encuentran adsorbidos o retenidos a los minerales por interacciones electrostáticas débiles. Por lo anterior es importante destacar las cantidades de los metales que se encuentran en estas fracciones debido a que estas concentraciones serán las potencialmente contaminantes para el medio en donde están depositados los residuos mineros.

CM1Z

Metal	FX1		FX2		Suma %
	mg/kg	%	mg/kg	%	
Zn	1937.5	36.8	315	5.9	42.7
Fe	12875	6.2	11812.5	5.7	11.9
Cu	118.5	29.9	10	2.5	32.5
Ni	21.5	9.9	35	16.1	25.9
As	319.5	2.4	1900	14.3	16.7
Pb	28.5	0.4	353	5.4	5.9

CM8Z

Metal	FX1		FX2		Suma %
	mg/kg	%	mg/kg	%	
Zn	2900	33.6	98.5	1.1	34.7
Fe	22500	11.6	8500	4.4	16.0
Cu	121.5	36.7	8.5	2.6	39.3
Ni	24.5	11.1	ND	NA	11.2
As	418.5	4.4	1342	14.2	18.7
Pb	14.5	0.1	86.5	0.6	0.71

CM4Z (Jales Preisser, parte inferior)

La mayor cantidad de Zn (375 mg/Kg) y Cu (45 mg/Kg) está presente en la FX6, lo que indica que se encuentra en los sulfuros primarios de dichos metales (esfalerita y calcopirita); al saber que la mayor cantidad de Zn y Cu está presente en forma de sulfuros primarios se puede interpretar que en esta parte de jal su oxidación se ha visto mermada por la acción de procesos de neutralización lo que obviamente contrarresta la generación de ácido; también se ve que es baja la cantidad de estos metales lo que sugiere que originalmente se depositaron bajas concentraciones de sulfuros de estos metales.

La mayor cantidad de As (631 mg/Kg) en esta parte del jal se encontró asociada a la FX2, fracción intercambiable; en este caso el As estaba adsorbido por interacciones electrostáticas débiles a la superficie de las partículas del sólido y no estaba formando compuestos con óxidos y/o

hidróxidos de Fe, debido a que en esta parte del jal la oxidación no está tan avanzada como en la parte media, pues a pesar de que la mayor cantidad de Fe se volvió a encontrar en la Fx4 (67500 mg/Kg), como en el caso de la CM1Z: Jales Preisser parte media, las cantidades de este metal son menores en esta muestra.

El Pb se comportó de forma inversa que en la muestra CM1Z, es decir, en la CM4Z la mayor cantidad de Pb está en la FX4 (186 mg/Kg) seguida por la FX6 (124 mg/Kg). También es importante destacar que hay una cantidad inferior de este metal en comparación con la parte media (CM1Z).

El Ni no presenta ningún cambio de comportamiento en comparación con la CM1Z, se siguió encontrando en mayor proporción en la FX7 (119.5 mg/kg).

CM4Z

Metal	FX1		FX2		Suma %
	mg/kg	%	mg/kg	%	
Zn	150	21.9	50	7.3	29.2
Fe	975	1.0	3750	3.9	5.0
Cu	20	20	5	5	25
Ni	9	4.7	19.5	10.2	14.9
As	1	0.1	631	53.4	53.5
Pb	36.5	7.0	42	8.1	15.2

CM5Z (Jales Pal, parte media)

Las concentraciones mayores de los metales Zn, Fe, Cu, Ni y As en este jal se comportan de igual forma que en las muestras CM1Z y CM8Z:

- Zn FX4(2600 mg/Kg)
- Fe FX4(222,500 mg/Kg)
- Cu Fx4(300 mg/ Kg)
- Ni FX7(128.5 mg/Kg)
- As FX4(5258 mg/Kg)

El Pb de igual forma se comporta como CM1Z y CM8Z; sólo que en esta muestra de jal la fracción más concentrada después de la FX6 (1960 mg/Kg) es la FX3 (590 mg/Kg) pero la concentración de Pb en esta fracción es casi igual a la FX4 (575 mg/Kg).

CM5Z

Metal	FX1		FX2		Suma %
	mg/kg	%	mg/kg	%	
Zn	2000	38.7	160	3.1	41.8
Fe	6375	2.1	13500	4.5	6.7
Cu	140.5	24.8	28.5	5.0	29.9
Ni	18	9.1	22.5	11.4	20.4
As	107.5	1.2	1294	14.2	15.4
Pb	25	0.7	461.5	12.6	13.2

CM9Z (Jales San Miguel Viejo “Rojos”, parte inferior)

En este jal el Fe (115000 mg/Kg), Ni (100 mg/Kg) y Pb (266.5 mg/Kg) se encuentran en mayor cantidad en las mismas fracciones que en las muestras CM1Z y CM8Z (Fe Fx4, Ni Fx7 y Pb Fx6) por ello se dice que su movilidad se presenta de la misma manera que se describió anteriormente.

La mayor concentración de Cu (1700 mg/Kg) y Zn (1225 0mg/Kg) está presente en la FX5, fracción asociada a la materia orgánica, esto concuerda con los análisis preliminares realizados a las muestras, en donde se observó que en este jal se encuentra presente este tipo de materia la cual forma compuestos organometálicos estables.

La mayor concentración de As (18696.5 mg/Kg) está asociada a la FX3; fracción que corresponde a los oxihidróxidos de Fe, este comportamiento es el esperado ya que los oxihidróxidos como la ferrihidrita tienen gran afinidad con este metal.

CM9Z

Metal	FX1		FX2		Suma %
	mg/kg	%	mg/kg	%	
Zn	182.5	0.9	355	1.8	2.7
Fe	120	0.1	2850	1.4	1.4
Cu	25	1.1	33.5	1.5	2.7
Ni	10.5	5.4	12.5	6.4	11.8
As	27	0.1	1518.5	4.3	4.4
Pb	10.5	0.2	334	6.7	6.9

CM10Z (Jales San Miguel Viejo “Grisés”, parte inferior)

De igual manera que en la muestra CM9Z se volvió a encontrar la mayor cantidad de Zn (52000 mg/Kg) y Cu (1125 mg/Kg) ligada a la FX5, es decir, estos metales están asociados a la materia orgánica, posiblemente formando compuestos organometálicos.

Cabe mencionar que la concentración de Zn en la FX5(52000 mg/Kg) y la FX6 (50000 mg7Kg)en esta muestra es casi igual.

El As (19900 mg/kg) y el Fe (187500 mg/kg) están presentes en mayor concentración en la FX6, es decir estos metales se encuentran como sulfuros primarios exponiendo así evidencia de que en este jal no ha habido procesos importantes de oxidación, lo anterior se corrobora con el color gris que presenta lo que indica que no ha sido oxidado.

El Pb (1180 mg/Kg) se encuentra en la FX2 denominada intercambiable en su concentración máxima, lo cual lleva a interpretar que este metal está unido a la superficie de las partículas de los minerales presentes en los jales por medio de interacciones electrostáticas débiles que al entrar en contacto con extractantes como el acetato de amonio se promueve el desplazamiento por intercambio iónico obteniendo así en disolución al metal de interés.

La movilidad del Ni (135.5 mg/Kg) vuelve a presentarse como en todas las muestras anteriores de jales, la concentración máxima se encuentra en la fracción residual (FX7).

CM10Z

Metal	FX1		FX2		Suma %
	mg/kg	%	mg/kg	%	
Zn	1500	0.9	15000	8.9	9.7
Fe	100	0.02	10000	2.1	2.1
Cu	ND	NA	160	10.2	10.2
Ni	2	0.9	16	7.5	8.4
As	5	0.02	341	1.5	1.5
Pb	4	0.2	1180	52.4	52.5

- **Difracción de rayos X**

Se obtuvieron difractogramas de todas las fracciones obtenidas en la extracción secuencial de cada muestra; así mismo se efectuaron análisis de difracción de las muestras sin hacerles ningún tratamiento químico, las que en este trabajo se denominaron difracciones totales.

En las siguientes tablas se presenta el resultado de la lectura de los difractogramas de las fracciones para cada una de las muestras, en éstas se encuentran los minerales presentes en cada fracción, así mismo, se hace énfasis en las diferencias existentes entre fracción y fracción, es decir, se mencionan los cambios consecuentes en cada paso del transcurso de este tipo de extracciones.

En este capítulo sólo se presentan los difractogramas de la CM1Z y la CM10Z; los restantes se incluyen en el Anexo I de esta tesis.

CM1Z				
Totales				
MINERAL	FORMULA	EXISTENCIA	CAMBIOS	
Yeso	CaSO ₄ ·2H ₂ O	Si		
Cuarzo	SiO ₂	Si		
Pirita	FeS ₂	Si		
Jarosita	KFe(SO ₄) ₂ (OH) ₆	Si		
Plumbojarosita	PbFe ₆ (SO ₄) ₄ (OH) ₁₂	Si		
Azufre	α-s	Si		
Beudantita	PbFe(AsO ₄)(SO ₄) ₂ (OH) ₂	Si		
Calcita	CaCO ₃	Si		
Arsenopirita	FeAs ₂ S	Si		
Goetita	α-FeO(OH)	Si		
Magnetita	Fe ₃ O ₄	Si		
Fracción 1 Soluble en agua FX1(DRX-1928)				
Cuarzo	SiO ₂	Si	<ul style="list-style-type: none"> Disminuye la cantidad de yeso y calcita. 	
Pirita	FeS ₂	Si		
Jarosita	KFe(SO ₄) ₂ (OH) ₆	Si		
Plumbojarosita	PbFe ₆ (SO ₄) ₄ (OH) ₁₂	Si		
Azufre	α-s	Si		
Beudantita	PbFe(AsO ₄)(SO ₄) ₂ (OH) ₂	Si		
Arsenopirita	FeAs ₂ S	Si		
Goetita	α-FeO(OH)	Si		
Magnetita	Fe ₃ O ₄	Si		
Yeso	CaSO ₄ ·2H ₂ O	Escasa		
Calcita	CaCO ₃	Escasa		
Fracción 2 Intercambiable FX2 (DRX-1945)				
Cuarzo	SiO ₂	Si	<ul style="list-style-type: none"> Desaparece el yeso y calcita. 	
Pirita	FeS ₂	Si		
Jarosita	KFe(SO ₄) ₂ (OH) ₆	Si		
Plumbojarosita	PbFe ₆ (SO ₄) ₄ (OH) ₁₂	Si		
Arsenopirita	FeAs ₂ S	Si		
Azufre	α-s	Si		
Beudantita	PbFe(AsO ₄)(SO ₄) ₂ (OH) ₂	Si		
Goetita	α-FeO(OH)	Si		
Magnetita	Fe ₃ O ₄	Si		
Fracción 3 Fe (III) osihidróxidos FX3(DRX-1932)				
Cuarzo	SiO ₂	Si		<ul style="list-style-type: none"> Desaparece la goetita.
Beudantita	PbFe(AsO ₄)(SO ₄) ₂ (OH) ₂	Si		
Jarosita	KFe(SO ₄) ₂ (OH) ₆	Si		
Plumbojarosita	PbFe ₆ (SO ₄) ₄ (OH) ₁₂	Si		
Azufre	α-s	Si		
Arsenopirita	FeAs ₂ S	Si		
Magnetita	Fe ₃ O ₄	Si		
Pirita	FeS ₂	Si		
Fracción 4 Fe (III) óxidos FX4 (DRX -1946)				
Cuarzo	SiO ₂	Si	<ul style="list-style-type: none"> Desaparece la beudantita y magnetita. 	
Jarosita	KFe(SO ₄) ₂ (OH) ₆	Si		
Plumbojarosita	PbFe ₆ (SO ₄) ₄ (OH) ₁₂	Si		
Azufre	α-s	Si		
Arsenopirita	FeAs ₂ S	Si		
Pirita	FeS ₂	Si		
Fracción 6 Sulfuros primarios FX6 (DRX-1947)				
Cuarzo	SiO ₂	Si	<ul style="list-style-type: none"> Disminuye la cantidad de pirita, arsenopirita, jarosita y plumbojarosita. 	
Azufre	α-s	Si		
Jarosita	KFe(SO ₄) ₂ (OH) ₆	Escasa		
Plumbojarosita	PbFe ₆ (SO ₄) ₄ (OH) ₁₂	Escasa		
Arsenopirita	FeAs ₂ S	Escasa		
Pirita	FeS ₂	Escasa		

Tabla 9. Resultados de las difracciones realizadas a cada una de las fracciones de la muestra CM1Z.

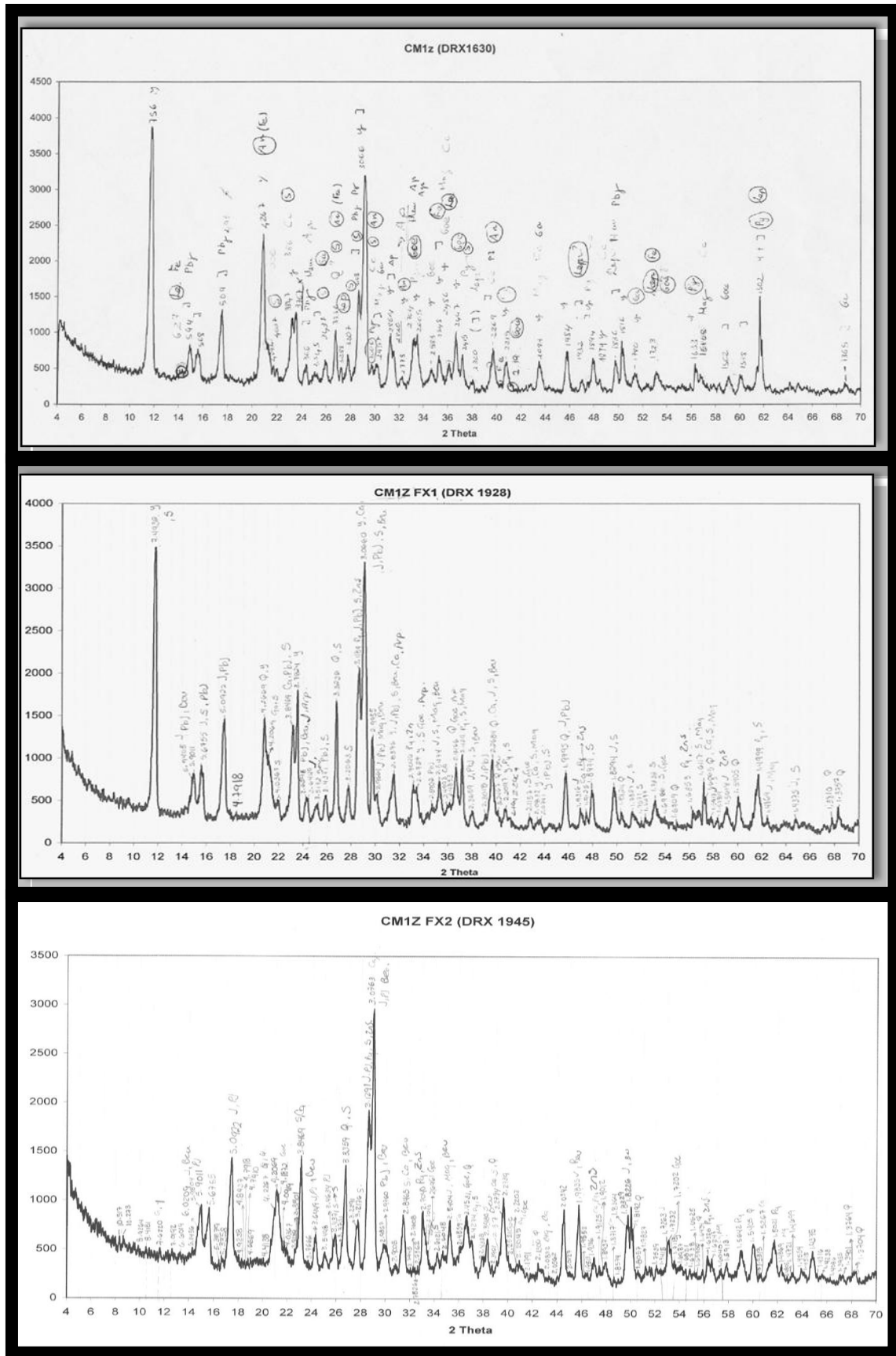


Figura 15. Difractogramas de la CM1z ; totales, fracciones FX1 y FX2.

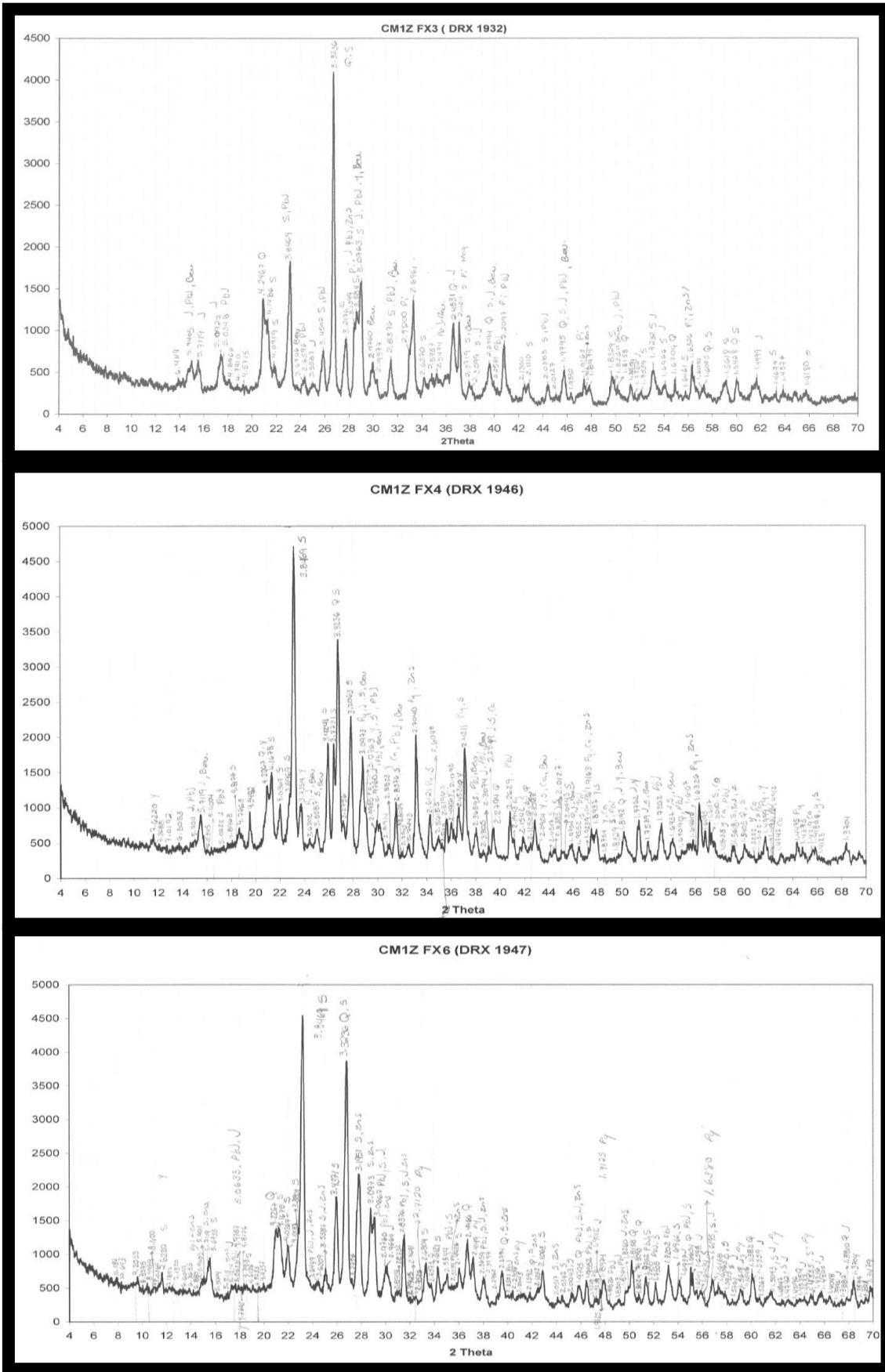


Figura 16. Difractogramas de la CM1Z ; fracciones FX3, FX4 y FX6.

Con los difractogramas respectivos de la CM1Z se analiza lo siguiente:

TOTALES

En el difractograma total, se observa la presencia de minerales como yeso, cuarzo, calcita, piritita, jarosita, plumbojarosita, azufre, beudantita, arsenopiritita, goetita y magnetita.

FX1

En este difractograma se aprecia una disminución ligera de yeso, mineral parcialmente soluble en agua*, y aumenta la intensidad de picos característicos de minerales como jarosita, plumbojarosita, magnetita, beudantita, goetita y arsenopiritita. Al desaparecer picos de yeso que pudieran haber estado traslapados con picos característicos de estos minerales hace posible una mejor apreciación de la presencia de ellos en este difractograma.

FX2

En el difractograma correspondiente a esta fracción se observa la desaparición total de yeso y de calcita.

FX3

Desaparece la goetita, esto corresponde perfectamente con la extracción secuencial seguida en este trabajo, la cual plantea que en esta fracción se extraerán oxihidróxidos de Fe; así mismo vemos que en los resultados de absorción atómica de esta misma fracción muestran que aquí está presente la segunda mayor cantidad de Fe en la muestra.

FX4

Desaparecen dos minerales, el primero es la magnetita, resultado concordante con la teoría de la extracción secuencial, en esta fracción se extraen los óxidos de Fe. El segundo mineral que desapareció fue la

beudantita, que a pesar de no ser un óxido de Fe, si es soluble a pH ácidos aunado a temperaturas altas*, por lo que es razonable que hayamos extraído en esta fase a este mineral debido a que en este paso añadimos oxalato de amonio a pH 3 y calentamos a 80°C.

Los resultados anteriormente vistos mediante DRX están acordes con lo reportado en los análisis por absorción atómica reflejando que en esta fracción se extrajo la mayor cantidad de Fe y As, por lo que podemos decir que el Fe extraído es el que estaba formando a la magnetita y beudantita y la mayor cantidad de As estaba presente en este último mineral o asociado a los óxidos de hierro.

FX6

Disminuye la cantidad de arsenopirita, pirita, jarosita y plumbojarosita.

Los dos primeros minerales son sulfuros primarios, por lo que su disminución está explicada perfectamente con la extracción secuencial aplicada, FX6 extracción de sulfuros primarios; no obstante los otros dos minerales no están dentro de esta categoría tratándose de minerales secundarios, sin embargo ambos son solubles en presencia de ácidos como el HCl y el HNO₃, reactivos utilizados en este paso.

Al no desaparecer por completo estos cuatro minerales en presencia de los ácidos mencionados nos sugiere aumentar el tiempo de permanencia en el baño María a 90°C para mejorar la extracción.

En los resultados de absorción atómica, analizamos que en esta fracción hay una cantidad mucho menor de Fe en comparación con la FX4, por lo tanto con la unión de éstos con los resultados obtenidos mediante DRX decimos que en este jal ya hay poca cantidad de sulfuros primarios pues ya ha habido procesos de oxidación los cuales han generado la existencia de minerales secundarios.

Siguiendo con la comparación de resultados de absorción atómica y DRX para esta fracción, se encontró la mayor cantidad de Pb en los primeros, no concordando con la DRX ya que en ésta no se vió aparentemente ningún mineral primario de este metal como se suponía en el análisis de absorción atómica (presencia de galena, PbS); sin embargo se ha demostrado en estudios recientes que la pirita puede encapsular trazas de galena (Mendoza-Amézquita 2006), haciendo con esto que la DRX no la detecte, ahora bien, si existen cantidades pequeñas de galena fácilmente atrapadas por la pirita es debido a que la galena es un mineral bastante lábil a la oxidación y como esta muestra es perteneciente a un jal oxidado ya no hay cantidades de galena que puedan verse en los difractogramas correspondientes, no obstante sí encontramos a la plumbojarosita, que como ya se dijo en párrafos anteriores es un mineral secundario (producto de la oxidación) y soluble en ácidos. De esta forma se dice que el Pb cuantificado con la absorción atómica es el que se encontraba presente en las trazas de galena y en la plumbojarosita.

Para finalizar con el análisis de esta muestra se vió en los resultados obtenidos mediante absorción atómica que para todas las fracciones en disolución existen metales como Zn, Cu y Ni que aparentemente no se encuentran formando ningún mineral según la DRX lo que se explica recordando que la técnica de difracción de rayos X sólo detecta minerales que están presentes por arriba del 5% y los resultados de absorción atómica para dichos metales muestran bajas concentraciones.

CM ₄ Z				
TOTALES				
MINERAL	FÓRMULA	EXISTENCIA	CAMBIOS	
Yeso	CaSO ₄ 2H ₂ O	Si		
Quarzo	SiO ₂	Si		
Jarosita	KFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	Si		
Pirita	FeS ₂	Si		
Arsenopirita	FeAsS	Si		
Magnetita	Fe ₃ O ₄	Si		
Beudantita	PbFe ₃ (AsO ₄)(SO ₄)(OH) ₆	Si		
Hematita	α-Fe ₂ O ₃	Si		
Ferrihidrita	Fe ₃ O ₇ (OH) 4H ₂ O	Si		
Fracción 1 Soluble en agua FX1 (DRX 2034)				
Jarosita	KFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	Si	<ul style="list-style-type: none"> Disminuye la cantidad de yeso. Se aprecian trazas de goetita. 	
Pirita	FeS ₂	Si		
Arsenopirita	FeAsS	Si		
Quarzo	SiO ₂	Si		
Magnetita	Fe ₃ O ₄	Si		
Beudantita	PbFe ₃ (AsO ₄)(SO ₄)(OH) ₆	Si		
Hematita	α-Fe ₂ O ₃	Si		
Goetita	α-FeO(OH)	Escasa		
Ferrihidrita	Fe ₃ O ₇ (OH) 4H ₂ O	Si		
Yeso	CaSO ₄ 2H ₂ O	Muy escasa		
Fracción 2 Intercambiable FX2 (DRX 2035)				
Jarosita	KFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	Si	<ul style="list-style-type: none"> Desaparece el yeso. 	
Pirita	FeS ₂	Si		
Arsenopirita	FeAsS	Si		
Quarzo	SiO ₂	Si		
Magnetita	Fe ₃ O ₄	Si		
Beudantita	PbFe ₃ (AsO ₄)(SO ₄)(OH) ₆	Si		
Hematita	α-Fe ₂ O ₃	Si		
Goetita	α-FeO(OH)	Escasa		
Ferrihidrita	Fe ₃ O ₇ (OH) 4H ₂ O	Si		
Fracción 3 Fe(III) oxihidróxidos FX3 (DRX 2036)				
Jarosita	KFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	Si	<ul style="list-style-type: none"> Desaparece la goetita y la ferrihidrita. Disminuye la cantidad de hematita. 	
Pirita	FeS ₂	Si		
Arsenopirita	FeAsS	Si		
Quarzo	SiO ₂	Si		
Magnetita	Fe ₃ O ₄	Si		
Beudantita	PbFe ₃ (AsO ₄)(SO ₄)(OH) ₆	Si		
Hematita	α-Fe ₂ O ₃	Escasa		
Fracción 4 Fe (III) óxidos FX4 (DRX 2037)				
Quarzo	SiO ₂	Si		<ul style="list-style-type: none"> Desaparece la hematita, beudantita y jarosita. Disminuye la cantidad de magnetita.
Pirita	FeS ₂	Si		
Arsenopirita	FeAsS	Si		
Magnetita	Fe ₃ O ₄	Muy escasa		
Fracción 6 Sulfuros primarios FX6 (DRX 2038)				
Quarzo	SiO ₂	Si	<ul style="list-style-type: none"> Desaparece la arsenopirita y la magnetita. Disminuye la cantidad de pirita. 	
Pirita	FeS ₂	Muy Escasa		

Tabla 10. Resultados de las difracciones realizadas a cada una de las fracciones de la muestra CM4Z.

Con los difractogramas de la CM4Z analizamos lo siguiente:

TOTALES

Presencia de minerales como yeso, cuarzo, pirita, jarosita, beudantita, arsenopirita, magnetita, hematita y ferrihidrita.

FX1

Disminuye un poco el yeso, mineral parcialmente soluble en agua y aparecen picos característicos de la goetita.

FX2

Desaparición total de yeso.

En los resultados de absorción atómica se observó que en esta fracción tenemos la mayor cantidad de As, y en la DRX no se observa ningún cambio en un mineral en cual se encuentre presente este metal; esta falta de cambios es coherente con la extracción secuencial, ya que en la FX2 se extraen metales que están adsorbidos por interacciones electrostáticas débiles a la superficie de las partículas de sólidos y no están formando compuestos estables que puedan ser detectados por DRX.

FX3

Desaparece la goetita y la ferrihidrita, lo que corresponde perfectamente con la extracción secuencial aplicada, en FX3 se extraen oxihidróxidos de Fe; de igual forma vemos disminución en la intensidad de picos pertenecientes a la hematita que a pesar de no ser un oxihidróxido de Fe, el oxalato de amonio a pH 3 añadido en esta fracción solubiliza parcialmente a este mineral.

Entonces con los resultados obtenidos por la DRX y la absorción atómica se dice que la cantidad de Fe presente en esta fracción provenía de

la goetita, ferrihidrita y parte de la hematita, esta concentración de Fe representa la segunda mayor cantidad presente en la muestra.

FX4

En la fracción 3 se vió que había disminuido la cantidad de hematita y en esta fracción ya desaparece por completo este mineral; este cambio era lo esperado pues bajo el efecto catalítico de la luz, y a una temperatura de 80°C el oxalato de amonio a pH 3 acelera el ataque de los óxidos de Fe cristalinos.

La magnetita no desaparece por completo en esta fracción lo que hace suponer que no se cumplió el tiempo señalado en esta paso de la extracción secuencial o bien que no se alcanzó la temperatura de 80°C, en este caso no se puede decir que debemos aumentar el intervalo de cualquiera de estos dos parámetros debido a que en la CM1Z sí se extrajo por completo a este mineral en esta misma fracción, lo cual nos hace pensar que se quitó la solución del baño de agua un poco antes del tiempo necesario quedando magnetita sin disolverse siendo esta detectada por la DRX.

En esta fracción también se vió la desaparición de otros dos minerales: 1) la beudantita que como ya se dijo en el análisis de la CM1Z a pesar de no ser un óxido de Fe, sí es soluble a pH ácidos aunado a temperaturas altas, y 2) la jarosita, la cual en la CM1Z desapareció hasta la Fx6 por lo que si ahorita está desapareciendo desde la Fx4 es debido a que muy probablemente la cantidad de este mineral en esta muestra es menor que en la CM1Z (de acuerdo a los resultados generados en absorción atómica en la CM4Z la cantidad de Fe en esta fracción en disolución es mucho menor que la cantidad presente en CM1Z), por lo que el oxalato de amonio a pH 3 fue suficiente para solubilizar esta cantidad de jarosita.

FX6

Disminuye la cantidad de pirita y desaparece la arsenopirita y magnetita.

La desaparición de la arsenopirita y disminución de la pirita está explicada perfectamente, FX6 extracción de sulfuros primarios; no obstante como se dijo en el análisis de esta fracción en la muestra CM1Z, al no desaparecer por completo la pirita en presencia de HCl y HNO₃ sugiere aumentar el tiempo de permanencia en baño María a 90°C.

La desaparición de magnetita, se la atribuimos a que la adición de estos ácidos a temperatura de 90°C terminó de solubilizarla.

La mayor cantidad de Pb según los resultados de AA se encuentra en la FX4 seguida de la FX6, pero en realidad si observa bien en los valores reportados en mg/Kg se tiene que la concentración de este metal es casi igual en ambas fracciones, lo que hace suponer que Pb reportado mediante la AA en la FX4 proviene del plomo que está retenido en los óxidos de Fe pero que al estar en baja concentración la DRX no los detecta y el Pb reportado en FX6 mediante la misma técnica es el que aún está en forma de galena la cual ya se explicó porque no se observa en el difractograma correspondiente, y ambos compuestos de Pb (compuestos formados con óxidos de Fe y galena) están aproximadamente en la misma proporción en esta muestra.

Se obtuvieron mediante absorción atómica para todas las fracciones en disolución cantidades de Zn, Cu y Ni que como ya se dijo, aparentemente no están formando ningún mineral lo cual no quiere decir que no existan minerales de estos elementos, más bien los resultados de absorción atómica nos muestran bajas concentraciones por lo que estos minerales no alcanzan a ser lo suficientemente representativos para ser detectados por la DRX.

CM ₅ Z			
TOTALES			
MINERAL	FÓRMULA	EXISTENCIA	CAMBIOS
Jarosita	KFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	Si	
Quarzo	SiO ₂	Si	
Yeso	CaSO ₄ · 2H ₂ O	Si	
Pirita	FeS ₂	Si	
Beudantita	PbFe ₃ (AsO ₄)(SO ₄)(OH) ₆	Si	
Arsenopirita	FeAsS	Si	
Goetita	α-FeO(OH)	Si	
Magnetita	Fe ₃ O ₄	Si	
Fracción 1 Soluble en agua FX1 (DRX-2039)			
Jarosita	KFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	Si	<ul style="list-style-type: none"> Disminuye la cantidad de yeso. Aparecen trazas de ferrihidrita. Se ve con claridad al azufre.
Quarzo	SiO ₂	Si	
Yeso	CaSO ₄ · 2H ₂ O	Menos cantidad	
Pirita	FeS ₂	Si	
Azufre	αS	Si	
Beudantita	PbFe ₃ (AsO ₄)(SO ₄)(OH) ₆	Si	
Arsenopirita	FeAsS	Si	
Goetita	α-FeO(OH)	Si	
Ferrihidrita	Fe ₃ O ₄ (OH) 4H ₂ O	Escasa	
Magnetita	Fe ₃ O ₄	Si	
Fracción 2 Intercambiable FX2 (DRX-2503)			
Jarosita	KFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	Si	<ul style="list-style-type: none"> Desapareció el yeso. Se ve con mayor claridad la ferrihidrita.
Quarzo	SiO ₂	Si	
Azufre	αS	Si	
Arsenopirita	FeAsS	Si	
Pirita	FeS ₂	Si	
Goetita	α-FeO(OH)	Si	
Ferrihidrita	Fe ₃ O ₄ (OH) 4H ₂ O	Si	
Magnetita	Fe ₃ O ₄	Si	
Beudantita	PbFe ₃ (AsO ₄)(SO ₄)(OH) ₆	Si	
Fracción 3 Fe(III) oxihidróxidos FX3 (DRX-2041)			
Jarosita	KFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	Si	<ul style="list-style-type: none"> Disminuye la cantidad de goetita. Desaparece la ferrihidrita.
Quarzo	SiO ₂	Si	
Azufre	αS	Si	
Arsenopirita	FeAsS	Si	
Pirita	FeS ₂	Si	
Goetita	α-FeO(OH)	Escasa	
Magnetita	Fe ₃ O ₄	Si	
Beudantita	PbFe ₃ (AsO ₄)(SO ₄)(OH) ₆	Si	
Fracción 4 Fe (III) óxidos FX4 (DRX-2046)			
Quarzo	SiO ₂	Si	<ul style="list-style-type: none"> Disminuye la cantidad de jarosita, goetita y magnetita. Desaparece la beudantita.
Azufre	αS	Si	
Jarosita	KFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	Muy escasa	
Arsenopirita	FeAsS	Si	
Pirita	FeS ₂	Si	
Goetita	α-FeO(OH)	Muy escasa	
Magnetita	Fe ₃ O ₄	Escasa	
Fracción 6 Sulfuros primarios FX6 (DRX-2047)			
Quarzo	SiO ₂	Si	<ul style="list-style-type: none"> Desaparece la goetita, magnetita y la jarosita. Disminuye la cantidad de pirita y arsenopirita.
Azufre	αS	Si	
Pirita	FeS ₂	Escasa	
Arsenopirita	FeAsS	Escasa	

Tabla 11. Resultados de las difracciones realizadas a cada una de las fracciones de la muestra CM5Z.

Con los difractogramas de la CM5Z se analiza lo siguiente:

TOTALES

En la difracción total, se tiene la presencia de minerales como yeso, cuarzo, pirita, jarosita, beudantita, arsenopirita, magnetita y goetita.

FX1

Disminuye la cantidad de yeso, mineral parcialmente soluble en agua, y aparecen picos característicos de minerales de la ferrihidrita y azufre.

FX2

Desaparición total de yeso y se ve con mayor claridad a la ferrihidrita.

FX3

Desaparece la ferrihidrita y disminuye la cantidad de goetita, cambios esperados al tomar en cuenta que en la FX3 se extraen oxihidróxidos de Fe. La falta de desaparición total de la goetita la atribuimos a que probablemente se quitó de la agitación antes de tiempo a esta disolución pues en la CM4Z en esta misma fracción sí se extrajo por completo al mineral en cuestión.

Aunando a los resultados obtenidos por la DRX y en la absorción atómica se dice que la cantidad de Fe presente en esta fracción provenía de la ferrihidrita y parte de la goetita.

FX4

La magnetita no desaparece por completo probablemente debido a la falta del cumplimiento del tiempo señalado en baño de agua requerido en este paso de la extracción secuencial.

Existe también una disminución en dos minerales 1) jarosita, el oxalato de amonio a pH 3 está solubilizando un poco de dicho mineral y 2) goetita, esta se esperaba ya ser extraída por completo pero aún se observan picos pequeños en el difractograma correspondiente.

La beudantita desaparece, mineral soluble a pH ácidos y a temperaturas altas.

FX6

La disminución de la arsenopirita y de la pirita está explicada con la extracción secuencial, FX6 extracción de sulfuros primarios; pero se debe de aumentar el tiempo de permanencia en baño María a 90°C para mejorar la extracción.

La desaparición de magnetita, goetita y jarosita se le atribuye a que la adición HNO₃ y HCl a temperatura de 90°C terminó de solubilizar a estos minerales.

El comportamiento del Pb en esta muestra es igual al presentado en la CM1Z tanto en AA como en DRX; así mismo el comportamiento de Zn, Cu y Ni sigue siendo el mismo que se ha venido observando en las muestras anteriormente analizadas.

CM8Z			
TOTALES			
MINERAL	FÓRMULA	EXISTENCIA	CAMBIOS
Quarzo	SiO ₂	Si	
Jarosita	KFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₅	Si	
Plumbojarosita	PbFe ₆ (SO ₄) ₄ (OH) ₁₂	Si	
Pirita	FeS ₂	Si	
Ferrihidrita	Fe ₂ O ₇ (OH) 4H ₂ O	Si	
Magnetita	Fe ₃ O ₄	Si	
Hematita	α-Fe ₂ O ₃	Si	
Yeso	CaSO ₄ 2H ₂ O	Si	
Goetita	α-FeO(OH)	Si	
Beudantita	PbFe ₃ (AsO ₄)(SO ₄) ₄ (OH) ₅	Si	
Fracción 1 Soluble en agua FX1 (DRX: 1876)			
Quarzo	SiO ₂	Si	<ul style="list-style-type: none"> Disminuye la cantidad de yeso.
Jarosita	KFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₅	Si	
Plumbojarosita	PbFe ₆ (SO ₄) ₄ (OH) ₁₂	Si	
Pirita	FeS ₂	Si	
Ferrihidrita	Fe ₂ O ₇ (OH) 4H ₂ O	Si	
Magnetita	Fe ₃ O ₄	Si	
Hematita	α-Fe ₂ O ₃	Si	
Beudantita	PbFe ₃ (AsO ₄)(SO ₄) ₄ (OH) ₅	Si	
Yeso	CaSO ₄ 2H ₂ O	Escasa	
Goetita	α-FeO(OH)	Si	
Fracción 2 Intercambiable FX2 (DRX -1878)			
Quarzo	SiO ₂	Si	<ul style="list-style-type: none"> Desaparece el yeso. Se aprecia el azufre.
Azufre	α-S	Si	
Jarosita	KFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₅	Si	
Plumbojarosita	PbFe ₆ (SO ₄) ₄ (OH) ₁₂	Si	
Beudantita	PbFe ₃ (AsO ₄)(SO ₄) ₄ (OH) ₅	Si	
Pirita	FeS ₂	Si	
Ferrihidrita	Fe ₂ O ₇ (OH) 4H ₂ O	Si	
Hematita	α-Fe ₂ O ₃	Si	
Goetita	α-FeO(OH)	Si	
Magnetita	Fe ₃ O ₄	Si	
Fracción 3 Fe(III) oxihidróxidos FX3 (DRX 1879)			
Quarzo	SiO ₂	Si	<ul style="list-style-type: none"> Disminuye la cantidad de ferrihidrita y desaparece la goetita.
Azufre	α-S	Si	
Jarosita	KFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₅	Si	
Plumbojarosita	PbFe ₆ (SO ₄) ₄ (OH) ₁₂	Si	
Beudantita	PbFe ₃ (AsO ₄)(SO ₄) ₄ (OH) ₅	Si	
Ferrihidrita	Fe ₂ O ₇ (OH) 4H ₂ O	Escasa	
Hematita	α-Fe ₂ O ₃	Si	
Pirita	FeS ₂	Si	
Magnetita	Fe ₃ O ₄	Si	
Fracción 4 Fe (III) óxidos FX4(DRX -1880)			
Quarzo	SiO ₂	Si	<ul style="list-style-type: none"> Desaparece la hematita, ferrihidrita, magnetita y jarosita. Disminuye la cantidad de beudantita y plumbojarosita.
Azufre	α-S	Si	
Beudantita	PbFe ₃ (AsO ₄)(SO ₄) ₄ (OH) ₅	Escasa	
Pirita	FeS ₂	Si	
Plumbojarosita	PbFe ₆ (SO ₄) ₄ (OH) ₁₂	Muy escasa	
Fracción 6 Sulfuros primarios FX6 (DRX-1881)			
Quarzo	SiO ₂	Si	<ul style="list-style-type: none"> Disminuye aun más la cantidad de de beudantita. Desaparece la plumbojarosita y la pirita.
Azufre	α-S	Si	
Beudantita	PbFe ₃ (AsO ₄)(SO ₄) ₄ (OH) ₅	Muy escasa	

Tabla 12. Resultados de las difracciones realizadas a cada una de las fracciones de la muestra CM8Z.

Con los difractogramas de la CM8Z se analiza lo siguiente:

TOTALES

Presencia de minerales como el yeso, cuarzo, pirita, jarosita, plumbojarosita, beudantita, hematita, magnetita, ferrihidrita y goetita.

FX1

Disminuye el yeso.

FX2

Desaparición total de yeso y aparecen picos característicos de azufre.

FX3

Desaparece la goetita y disminuye la cantidad de ferrihidrita, cambios atribuidos a la extracción secuencial, en FX3 se extraen oxihidróxidos de Fe. La falta de la solubilización total de la ferrihidrita la atribuimos a que probablemente se quitó de agitación antes de tiempo a esta disolución pues en la CM1Z en esta misma fracción sí se extrajo por completo a este mineral.

Con los resultados obtenidos en la DRX y la absorción atómica se dice que la cantidad de Fe presente en esta fracción proviene de la goetita y parte de la ferrihidrita.

FX4

Desaparecen 4 minerales, magnetita, hematita, ferrihidrita y jarosita; la extracción total los dos primeros minerales es lo que se esperaba considerando que en esta fracción se extraen los óxidos de Fe; la desaparición de la ferrihidrita sucede al completarse su solubilización porque el oxalato de

amonio a pH 3 acelera el ataque de los óxidos de Fe cristalinos bajo el efecto catalítico de la luz, y a una temperatura de 80°C.

Por último la desaparición total de la jarosita la cual se vió que en la CM1Z se extrajo por completo hasta la Fx6 ahora está desapareciendo desde la Fx4 debido a que muy probablemente la cantidad de este mineral en esta muestra es menor que en la CM1Z (los resultados generados en absorción atómica en la CM8Z muestran que la cantidad de Fe en esta fracción en disolución es menor que la cantidad presente en CM1Z), haciendo posible que el oxalato de amonio a pH 3 sea suficiente para solubilizar esta cantidad de jarosita.

Disminución de dos minerales 1) la beudantita que como se ha venido diciendo es soluble a pH ácidos y a temperaturas altas, sin embargo se observa que a diferencia de las muestras de jales anteriores este mineral no se solubiliza por completo por lo que se supone que existe una mayor cantidad en este jal haciendo que la adición de oxalato de amonio sea insuficiente para extraer a toda la beudantita presente y 2) la plumbojarosita; con respecto a este mineral vimos que en la CM1Z no presentó alteración alguna en esta fracción sino hasta la FX6 en donde se observó una disminución; en esta muestra de jal se comporta de forma inversa observando una disminución desde esta fracción lo que dice que la cantidad de este mineral de plomo es menor en comparación con la CM1Z haciendo con ello que el oxalato de amonio lo solubilice en gran medida.

FX6

Disminuye aún más la cantidad de beudantita sin desaparecer por completo, diciendo que este mineral es muy abundante en este jal haciendo insuficiente los tiempos en baño de agua para solubilizarlo por completo. Esta abundancia tan grande se puede corroborar con los resultados de AA en donde vemos que existe una concentración mucho mayor de Pb en esta

fracción (CM8Z Jales San Miguel Viejo “Rojos”) que la cantidad de Pb en la Fx6 del jal Preisser, muestra CM1Z.

La plumbojarosita y la pirita desaparecen por completo en esta fracción, para el primer mineral vimos que la solubilización que empezó desde la FX4 se completa en esta fase con la adición de HCl y HNO₃, comportamiento tal que sugiere que la cantidad de este mineral no era tan alta como en la CM1Z en donde se vio que no se disolvió por completo en esta fracción, y por el contrario le faltó tiempo en el baño de agua para disolverlo totalmente.

La solubilización total de la pirita en la FX6 es lo que se esperaba siendo este un mineral primario, pero es importante destacar que no se había disuelto completamente en ningún jal anteriormente analizado. Con lo anterior se deduce que la cantidad de pirita y de plumbojarosita en los jales San Miguel Viejo “Rojos” probablemente es menor que en los otros jales que están siendo estudiados.

Continuando con la comparación de resultados de AA y DRX para esta fracción, se vuelve a encontrar la mayor cantidad de Pb en esta fracción, sólo que en este jal las cantidades de Pb provienen de la disolución parcial de la beudantita y la disolución total de la plumbojarosita, así como la disolución de galena que como ya se ha explicado no se detecta por DRX.

El comportamiento de Zn, Cu y Ni sigue siendo el mismo que en los jales anteriores.

CM9Z			
TOTALES			
MINERAL	FORMULA	EXISTENCIA	CAMBIOS
Quarzo	SiO ₂	S	
Jarosita	KFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	S	
Pirita	FeS ₂	S	
Arsenopirita	FeAsS	S	
Yeso	CaSO ₄ ·2H ₂ O	S	
Ferrihidrita	Fe ₂ O ₇ (OH)·4H ₂ O	S	
Beudantita	PbFe ₃ (AsSO ₄)(SO ₄)(OH) ₆	S	
Fracción 1 Soluble en agua FX1(DRX -1850)			
Quarzo	SiO ₂	S	• Disminuye yeso.
Jarosita	KFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	S	
Pirita	FeS ₂	S	
Arsenopirita	FeAsS	S	
Yeso	CaSO ₄ ·2H ₂ O	Escaso	
Ferrihidrita	Fe ₂ O ₇ (OH)·4H ₂ O	S	
Beudantita	PbFe ₃ (AsSO ₄)(SO ₄)(OH) ₆	S	
Fracción 2 Intercambiable FX2 (DRX-1851)			
Quarzo	SiO ₂	S	• Desaparece yeso. — Aparece la magnetita.
Jarosita	KFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	S	
Pirita	FeS ₂	S	
Magnetita	Fe ₃ O ₄	S	
Arsenopirita	FeAsS	S	
Ferrihidrita	Fe ₂ O ₇ (OH)·4H ₂ O	S	
Beudantita	PbFe ₃ (AsSO ₄)(SO ₄)(OH) ₆	S	
Fracción 3 Fe (III) oxihidróxidos FX3 (DRX-1852)			
Quarzo	SiO ₂	S	• Desaparece la ferrihidrita.
Jarosita	KFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	S	
Pirita	FeS ₂	S	
Magnetita	Fe ₃ O ₄	S	
Arsenopirita	FeAsS	S	
Beudantita	PbFe ₃ (AsSO ₄)(SO ₄)(OH) ₆	S	
Fracción 4 Fe (III) óxidos FX4 (DRX 1855)			
Quarzo	SiO ₂	S	• Desaparece la magnetita y disminuye la jarosita y la beudantita.
Jarosita	KFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	Escasa	
Pirita	FeS ₂	S	
Arsenopirita	FeAsS	S	
Beudantita	PbFe ₃ (AsSO ₄)(SO ₄)(OH) ₆	Escasa	
Fracción 5 Materia orgánica FX5 (DRX-1858)			
Quarzo	SiO ₂	S	• Desaparece la beudantita y jarosita. • Disminuye la cantidad de pirita y arsenopirita.
Pirita	FeS ₂	Escasa	
Arsenopirita	FeAsS	Escasa	
Fracción 6 Sulfuros primarios FX6 (DRX-1856)			
Quarzo	SiO ₂	Seguro	• Desaparece arsenopirita y disminuye la cantidad de pirita.
Pirita	FeS ₂	Muy escasa	

Tabla 13. Resultados de las difracciones realizadas a cada una de las fracciones de la muestra CM9Z

CM9Z (Jales San Miguel Viejo “Rojos”, parte inferior) /Oxidados con materia orgánica.

TOTALES

Presencia de minerales como el yeso, cuarzo, pirita, jarosita, arsenopirita, beudantita y ferrihidrita.

FX1

Disminuye la cantidad de yeso, mineral parcialmente soluble en agua.

FX2

Ausencia total de yeso y aparecen picos característicos de magnetita.

FX3

Desaparece la ferrihidrita, correspondiendo con la extracción secuencial aplicada, en la FX3 se extraen oxihidróxidos de Fe.

Relacionando los resultados obtenidos en la DRX y en la AA se dice que la cantidad de Fe presente en esta fracción provenía de la ferrihidrita.

Con los resultados obtenidos por AA se ve que la mayor cantidad de As presente en este jal se obtiene en esta fracción, es decir que este metal está retenido en los oxihidróxidos de Fe pero no son detectables por DRX.

FX4

Ausencia total la magnetita, en esta fracción se extraen los óxidos de Fe.

Disminución de dos minerales 1) beudantita mineral soluble a pH ácidos y a temperaturas altas y se vuelve a ver que este mineral no se está solubilizando por completo es decir se presenta de nueva cuenta una cantidad considerable de dicho mineral haciendo que la adición de oxalato de amonio sea insuficiente para extraerla toda así como sucedió en la muestra CM8Z y 2) jarosita, el oxalato de amonio disuelve parte de este mineral suponiendo con ello que está presente en poca cantidad siendo ésta solubilizada en gran medida con la acción de este reactivo extractante.

FX5

Desaparece la beudantita y la jarosita; la ausencia de estos minerales es porque ya en este paso se completó su solubilización debido a que se volvió a calentar en baño María por otra hora.

Disminuye la cantidad de pirita y arsenopirita; disminución propiciada por la otra hora de calentamiento a baño María que comprende este paso originando el inicio de la solubilización de estos minerales.

De acuerdo a los resultados de AA, notamos que la mayor cantidad de Zn y Cu se encontró en esta fracción. Este comportamiento se explicó en su momento debido a la retención en la materia y la posible formación de complejos organometálicos estables, es decir, compuestos formados con la materia orgánica.

FX6

Desaparece la arsenopirita. Con la adición de HCl y HNO₃, la solubilización que empezó en la FX5 se completa.

La extracción parcial de la pirita en este paso es lo que se esperaba siendo este un mineral primario sólo que se debe de aumentar el tiempo de calentamiento para mejorar la extracción.

Con la comparación de resultados de AA y DRX otra vez se encuentra la mayor cantidad de Pb en esta fracción, solamente que en este jal las cantidades de Pb provienen de la disolución de galena.

El comportamiento del Ni se mantiene igual que en los jales anteriores.

CM _{10Z}			
TOTALES			
MINERAL	FÓRMULA	EXISTENCIA	CAMBIOS
Quarzo	SiO ₂	Si	
Yeso	CaSO ₄ 2H ₂ O	Si	
Jarosita	KFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	Si	
Pirita	FeS ₂	Si	
Arsenopirita	FeAsS	Si	
Esfalerita	ZnS	Si	
Calcita	CaCO ₃	Si	
Magnetita	Fe ₃ O ₄	Si	
Fracción 1 Soluble en agua FX1 (DRX 1859)			
Quarzo	SiO ₂	Si	
Jarosita	KFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	Si	
Pirita	FeS ₂	Si	
Arsenopirita	FeASS	Si	
Esfalerita	ZnS	Si	
Calcita	CaCO ₃	Escasa	
Yeso	CaSO ₄ 2H ₂ O	Escasa	
Hematita	α-Fe ₂ O ₃	Escasa	
Goetita	α-FeO(OH)	Escasa	
Ferrihidrita	Fe ₃ O ₂ (OH) 4H ₂ O	Escasa	
Magnetita	Fe ₃ O ₄	Escasa	
			<ul style="list-style-type: none"> Disminuye la cantidad de calcita y yeso. Se aprecian rastros de hematita, goetita y ferrihidrita.
Fracción 2 Intercambiable FX2 (DRX- 1860)			
Quarzo	SiO ₂	Si	
Jarosita	KFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	Si	
Pirita	FeS ₂	Si	
Arsenopirita	FeAsS	Si	
Esfalerita	ZnS	Si	
Hematita	α-Fe ₂ O ₃	Escasa	
Goetita	α-FeO(OH)	Escasa	
Ferrihidrita	Fe ₃ O ₂ (OH) 4H ₂ O	Escasa	
Magnetita	Fe ₃ O ₄	Escasa	
			<ul style="list-style-type: none"> Desaparece la calcita y el yeso.
Fracción 3 Fe(III) oxihidróxidos FX3 (DRX-1861)			
Quarzo	SiO ₂	Si	
Jarosita	KFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	Si	
Pirita	FeS ₂	Si	
Arsenopirita	FeAsS	Si	
Esfalerita	ZnS	Si	
Hematita	α-Fe ₂ O ₃	Escasa	
Goetita	α-FeO(OH)	Muy escasa	
Ferrihidrita	Fe ₃ O ₂ (OH) 4H ₂ O	Muy escasa	
Magnetita	Fe ₃ O ₄	Escasa	
			<ul style="list-style-type: none"> Disminuye la cantidad de goetita y ferrihidrita.
Fracción 4 Fe (III) óxidos FX4 (DRX - 1862)			
Quarzo	SiO ₂	Si	
Jarosita	KFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	Si	
Pirita	FeS ₂	Si	
Arsenopirita	FeAsS	Si	
Esfalerita	ZnS	Si	
Azufre	α-S	Si	
Hematita	α-Fe ₂ O ₃	Muy escasa	
Magnetita	Fe ₃ O ₄	Muy escasa	
			Desaparece la ferrihidrita y la goetita. Disminuye la hematita y magnetita. Se aprecia evidencia de azufre.
Fracción 5 Materia orgánica FX5 (DRX-1863)			
Quarzo	SiO ₂	Si	
Jarosita	KFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	Escasa	
Pirita	FeS ₂	Si	
Arsenopirita	FeAsS	Escasa	
Esfalerita	ZnS	Si	
Azufre	α-S	Si	
			<ul style="list-style-type: none"> Desaparece la hematita y magnetita. Disminuye la cantidad de jarosita y arsenopirita.
Fracción 6 Sulfuros primarios FX6 (DRX-1864)			
Quarzo	SiO ₂	Si	
Pirita	FeS ₂	Muy escasa	
Arsenopirita	FeAsS	Muy escasa	
Esfalerita	ZnS	Muy escasa	
Azufre	α-S	Si	
			Disminuye la arsenopirita, pirita y esfalerita. Desaparece la jarosita.

Tabla 14. Resultados de las difracciones realizadas a cada una de las fracciones de la muestra CM10Z

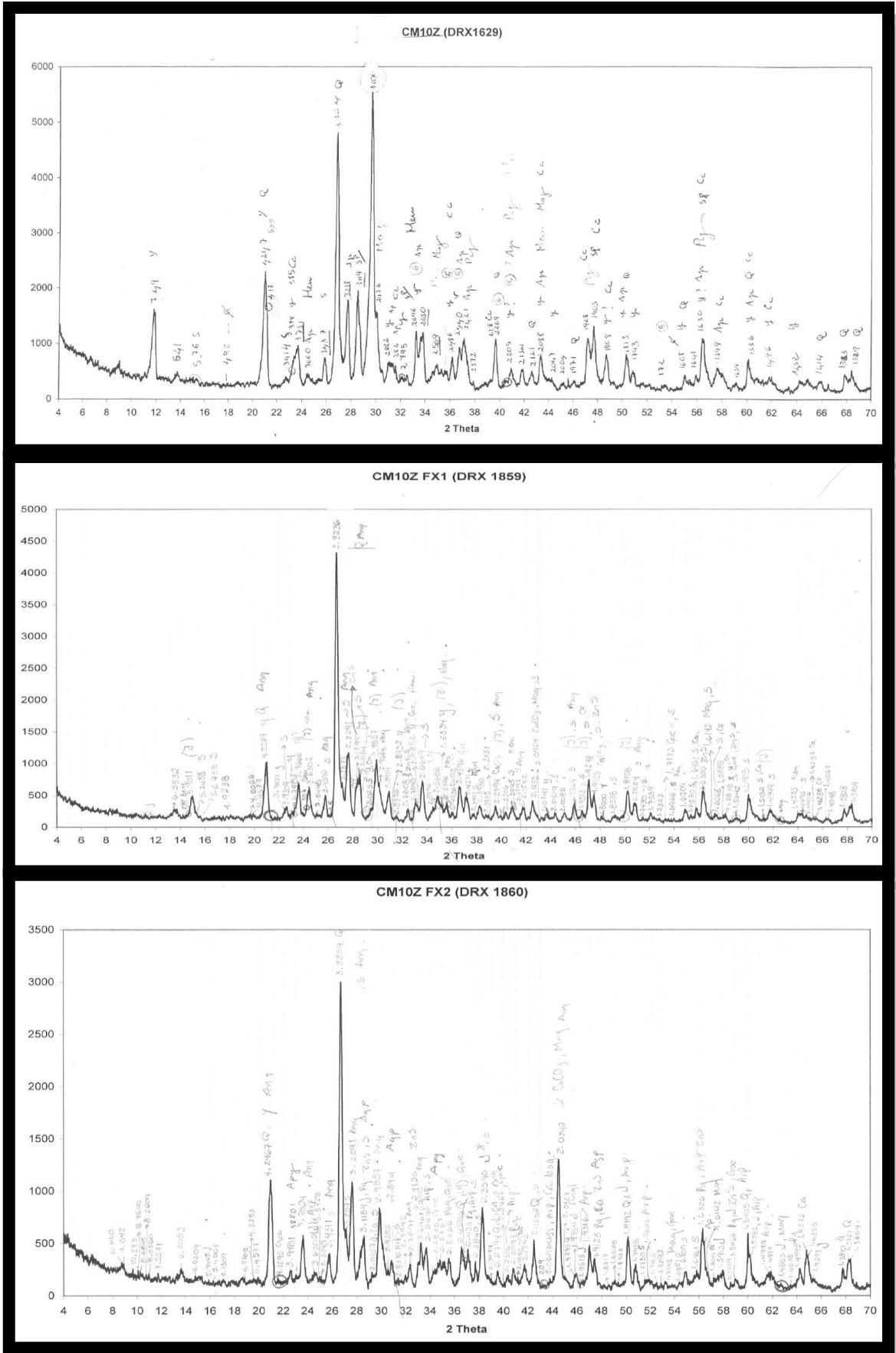


Figura 17. Difractogramas de CM10Z : difracción total , FX1 y FX2.

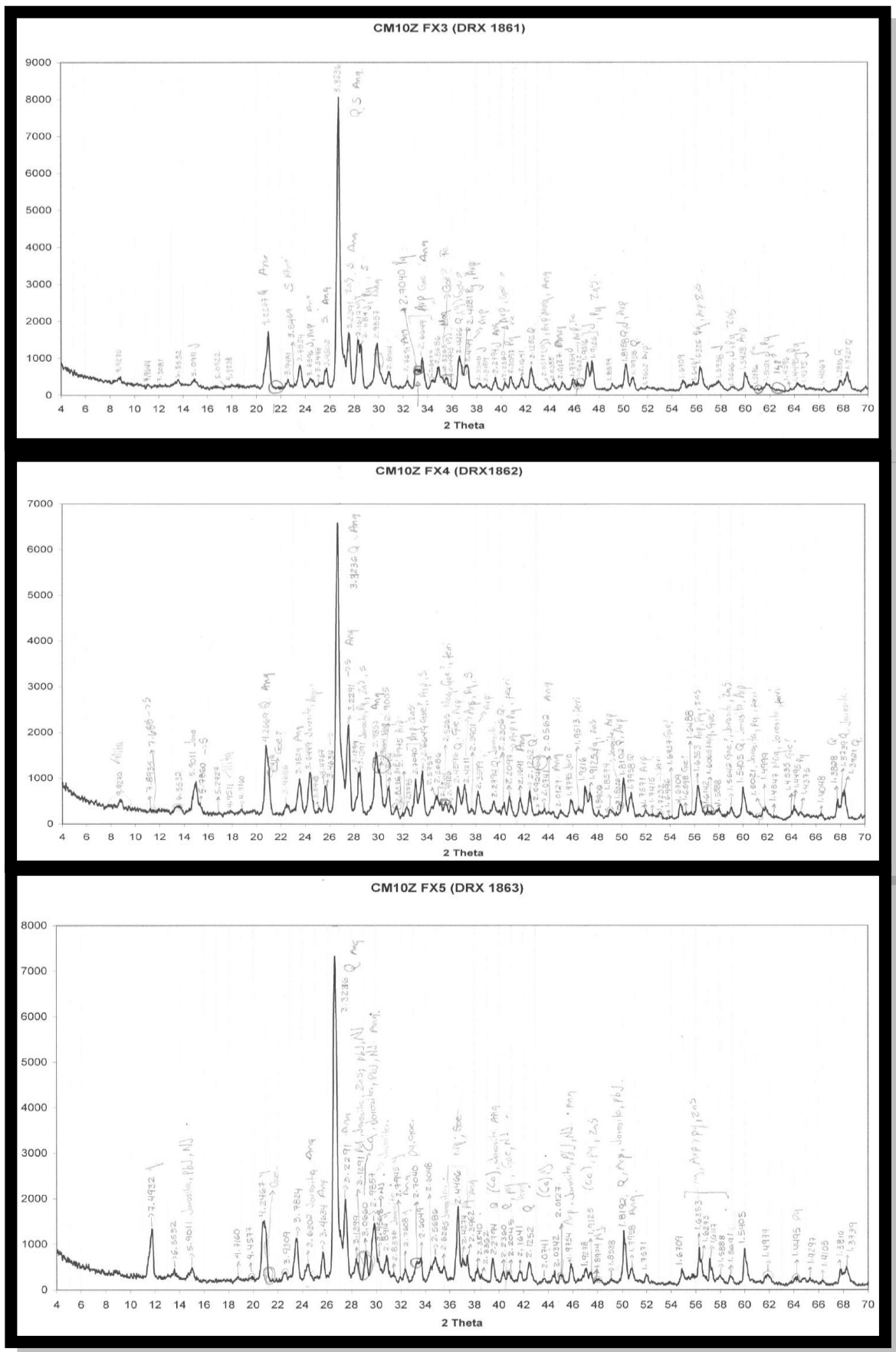


Figura 18. Difractogramas de CM10Z : FX3, FX4 y FX5.

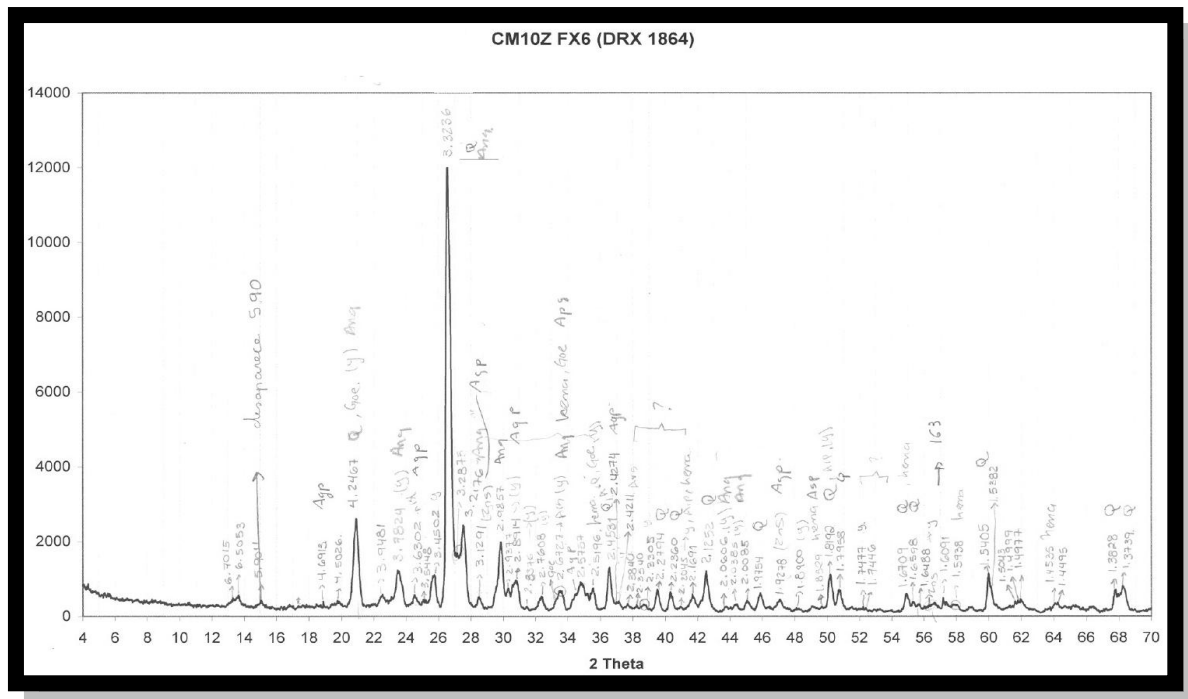


Figura 19. Difractograma de CM10Z : FX6.

Con los difractogramas de la CM10Z se analiza lo siguiente:

TOTALES

Presencia de minerales como el yeso, cuarzo, pirita, jarosita, arsenopirita, esfalerita, calcita y magnetita.

FX1

Disminuye la cantidad de yeso, mineral parcialmente soluble en agua y calcita originando la aparición de picos característicos de hematita, goetita y ferrihidrita.

FX2

Ausencia total de yeso y calcita.

Con los resultados de AA se encuentra la mayor cantidad de Pb en esta fracción y como se dijo en el análisis de éstos, este metal provenía probablemente de la oxidación de galena pues a pesar de que los jales San

Miguel Viejo “Grisés”, a los cuales pertenece la muestra CM10Z, no presentan visiblemente un grado de oxidación alto, es probable que sí hayan ocurrido procesos de oxidación donde se involucra primeramente a la galena, al ser un mineral bastante lábil ante los procesos de este tipo. Esta oxidación ocasiona que el Pb se libere y se asocie a los carbonatos debido a la presencia abundante de estos aniones en esta muestra como producto de la disolución de la calcita.

FX3

Disminuye la cantidad de ferrihidrita y de goetita, FX3 se extraen oxihidróxidos de Fe.

Con los resultados obtenidos por la DRX y los resultados con la AA se dice que la cantidad de Fe presente en esta fracción se extrae de estos dos minerales.

FX4

Disminuye la cantidad de magnetita y hematita, resultado esperado con la extracción secuencial al tratarse de la fracción en donde se extraen los óxidos de Fe; pero al no desaparecer por completo estos minerales se entiende por ende que no se cumplió el tiempo estipulado en el baño María; pero esta disminución fue suficiente para ver picos característicos de azufre.

Al acelerarse el ataque a los óxidos de Fe cristalinos por la adición de oxalato de amonio a pH 3 y bajo el efecto catalítico de la luz y a una temperatura de 80 °C ahora sí desaparece la cantidad de ferrihidrita y de goetita.

FX5

Desaparecen totalmente la hematita y la magnetita debido a que en esta fracción se involucra otra hora de calentamiento a 80°C, este mismo calentamiento propicia una disminución en la jarosita y la arsenopirita.

Acorde a los resultados de AA, se nota que la mayor cantidad de Zn y Cu se encontró en esta fracción, ocasionado que explicáramos este comportamiento debido a la retención en la materia orgánica o formación de complejos organometálicos .

FX6

Sigue disminuyendo la cantidad de arsenopirita y hasta en esta fracción se ven disminuidos minerales como la esfalerita y la pirita. Estos cambios se esperaban tratándose de sulfuros primarios los cuales hemos visto que se ven alterados en dicha fracción.

Ahora bien es importante destacar la presencia de esfalerita que al ser un sulfuro primario de zinc nos habla que las cantidades de dicho metal no son tan bajas como en otros jales esto se comprueba con los resultados de AA, en los cuales se reportan cantidades mucho mayores del metal en cuestión en comparación con los otros jales. Es decir en este jal se encuentra una mayor cantidad de esfalerita que no ha sido oxidada.

Con la pirita sucede algo similar; a pesar de que este mineral se ha encontrado presente en todas las muestras de los jales en estudio, vemos que en esta muestra en particular hay una concentración mayor de Fe en esta fracción, dicho en otras palabras existe una cantidad más grande de pirita.

Por el comportamiento de estos minerales primarios en estos jales se ve que aquí existe una concentración de ellos mucho más grande debiéndose a la poca oxidación que ha habido lo cual se reafirma con la coloración que presentan. Esta poca oxidación es probablemente atribuida a la gran cantidad

de carbonatos presenten en ellos generando un pH neutro, lo cual se vió en los estudios preliminares que se aplicaron en cada una de las muestras (medición de pH y determinación del % de carbonatos).

El Ni continúa con el mismo comportamiento que ha tenido en cada una de las muestras analizadas anteriormente.

Capítulo 5

Conclusiones

Los resultados obtenidos con el desarrollo del presente trabajo, permiten establecer las siguientes conclusiones:

Determinación de pH

- ✓ Jales oxidados presentan pH ácido mientras que los jales no oxidados presentan pH neutro.
- ✓ El pH ácido de los jales oxidados se debe a que la oxidación de sulfuros primarios se inicia primeramente con la pirita liberando sulfatos, protones (H^+) y al ión ferroso (Fe^{2+}), el cual al oxidarse da lugar al ion férrico (Fe^{3+}); una vez que éste es producido, el proceso de oxidación a pH bajo es acelerado fuertemente por la actividad microbiana desencadenando una serie de reacciones de oxidación en diferentes sulfuros.

Determinación de carbonatos

- ✓ A medida que aumenta la cantidad de carbonatos en las muestras, el pH también se incrementa; esto se debe a que los carbonatos neutralizan el ácido producido por la oxidación de los sulfuros presentes en los jales evitando con ello un descenso de pH.

La mayor cantidad de carbonatos se presenta en el jal que no está oxidado; debido a que la cantidad de éstos no se ha visto mermada con procesos de neutralización, ya que al no haber oxidación dentro de estos jales no se

han liberado protones en cantidades significativas para disminuir la concentración de carbonatos al reaccionar con los mismos.

Determinación de materia orgánica

- ✓ Sólo las muestra CM9Z y CM10Z (las muestra de cada uno de los jales corresponde a la parte inferior) presentan materia orgánica.

Fraccionamiento geoquímico de los jales

Movilidad de metales en los jales del municipio de Zimapán, Hidalgo

❖ Fe

En los **jales oxidados** (CM1Z “Jales Preisser/ parte media”, CM4Z “ Jales Preisser/ parte inferior”, CM5Z “ Jales Pal”, CM8Z “Jales San Miguel Viejo Rojos/ parte media” y CM9Z “Jales San Miguel Viejo Rojos / parte inferior”) ya sea muestras provenientes de la parte inferior o de la parte media, el **Fe** se encuentra en **mayor concentración en la fracción FX4**, lo que indica que los sulfuros primarios presentes en estos jales, se oxidaron al estar expuestos a los fenómenos de intemperismo lo que originó la precipitación de minerales secundarios como los óxidos de hierro con una alta capacidad de retención de metales tóxicos; no obstante en la parte inferior de los jales el hierro se encuentra en menores cantidades debido a que en esta parte del jal la oxidación no está tan avanzada como en la parte media.

- ✓ En los **jales no oxidados el Fe** (CM10Z “Jales San Miguel Viejo/ Grises”) está presente en **mayor concentración en la fracción FX6**, es decir se encuentra como sulfuros primarios lo que evidencia que en este jal no ha habido procesos importantes de oxidación, lo anterior se corrobora con el color gris que presenta este residuo.

- ✓ La concentración de **Fe** en todos los jales en estudio en las fracciones más móviles de la extracción secuencial (FX1 fracción soluble en agua y FX2 fracción intercambiable) no sobrepasa el 15 %.

❖ Zn y Cu

- ✓ En la **parte media** de los **jales oxidados** (CM1Z “Jales Preisser/ parte media”, CM5Z “ Jales Pal” y CM8Z “Jales San Miguel Viejo Rojos/ parte media”) la mayor concentración de metales como **Zn** y **Cu** se encuentran **en la fracción FX4**, es decir, asociados con los óxidos de Fe (III).

- ✓ En los **jales en donde existe material orgánico, oxidados o no oxidados**, (CM9Z “Jales San Miguel Viejo Rojos / parte inferior” y CM10Z “Jales San Miguel Viejo/ Grises”) la mayor cantidad de **Zn** y **Cu** está ligada a la fracción **FX5**, posiblemente formando compuestos organometálicos; sin embargo, en los **jales no oxidados** el **Zn** se encuentra casi en la misma concentración en las fracciones FX5 y FX6; en esta última fracción se observó mediante DRX la presencia de esfalerita, sulfuro primario del Zn.

- ✓ En la **parte inferior** de los **jales oxidados sin materia orgánica** (CM4Z “Jales Preisser/ parte inferior) la mayor cantidad de **Zn** y **Cu** está presente en la fracción **FX6**, lo que indica que están en forma de sulfuros primarios por lo que se concluye que en esta parte del jal la oxidación se ha visto atenuada por la acción de procesos de neutralización lo que obviamente contrarresta la generación de ácido, o bien que no ha habido una exposición significativa a los agentes oxidantes.

- ✓ En **todos los jales oxidados** es baja la cantidad de estos dos metales por lo que ningún compuesto de los mismos se detecta por DRX.
- ✓ La concentración de **Zn** en los **jales oxidados** presente en las fracciones FX1 y FX2 se encuentra entre el 30% y 43%; es decir este metal tiene una gran movilidad, sin embargo, a pesar de ser fácilmente lixiviable dentro del jal, se encuentra presente en bajas concentraciones lo que disminuye la posibilidad de catalogarlo como contaminante. El **Cu** presenta un comportamiento similar, sólo que para estas fracciones sus concentraciones van del 25% al 40%.

❖ **As**

- ✓ En la **parte media** de los **jales oxidados** (CM1Z “Jales Preisser/ parte media”, CM5Z “Jales Pal” y CM8Z “Jales San Miguel Viejo Rojos/ parte media”) el **As** se encuentra en **mayor concentración en la fracción FX4**, principalmente en la beudantita.
- ✓ En la **parte inferior** de los **jales oxidados sin materia orgánica** (CM4Z “Jales Preisser/ parte inferior) la mayor cantidad de **As** se encontró asociada a la fracción **FX2**, por lo tanto se concluye que el As en esta parte del jal está adsorbido por interacciones electrostáticas débiles y no formando compuestos con óxidos y/o hidróxidos de Fe debido a que en esta parte del jal la oxidación no está tan avanzada como en la parte media.
Es importante destacar que la concentración de **As** en esta fracción junto con la contenida en FX1 representan el 50% del total del metal, lo que indica la importancia de este residuo como fuente de contaminación de As ya que se trata de un constituyente muy tóxico, que está presente en alta concentración y con una gran movilidad.

- ✓ En la **parte inferior** de los **jales oxidados con materia orgánica** (CM9Z “Jales San Miguel Viejo Rojos / parte inferior”) la mayor concentración de **As** está asociada a la fracción **FX3**, que corresponde a los oxihidróxidos de Fe, este comportamiento es el esperado ya que los oxihidróxidos como la ferrihidrita tienen gran afinidad con este metal.

- ✓ En los **jales no oxidados el As** (CM10Z “Jales San Miguel Viejo/ Grises”) está presente en **mayor concentración en la fracción FX6**, es decir este metal se encuentra como sulfuro primario, principalmente en forma de arsenopirita como lo demostró la DRX.

❖ Pb

- ✓ En la **parte media** de los **jales oxidados** (CM1Z “Jales Preisser/ parte media”, CM5Z “Jales Pal” y CM8Z “Jales San Miguel Viejo Rojos/ parte media”) la mayor concentración de **Pb** se encuentra en la fracción **FX6 seguida por Fx4**; lo que indica que el Pb de la fracción 6 se encuentra presente aún como sulfuro primario y el Pb presente en FX4 es el que está asociado a los óxidos de Fe.

Aparentemente mediante DRX no se ve ningún mineral primario de este metal (presencia de galena, PbS); sin embargo se ha demostrado en estudios recientes que la pirita puede encapsular trazas de galena, haciendo con esto que la DRX no la detecte. Ahora bien, si existen cantidades pequeñas de galena fácilmente atrapadas por la pirita es debido a que la galena es un mineral bastante lábil a la oxidación y como estos jales están oxidados ya no hay cantidades de galena que puedan verse en los difractogramas correspondientes, no obstante, sí se encuentra en la DRX a la plumbojarosita, mineral secundario (producto de la oxidación). De esta forma se concluye que el Pb cuantificado mediante absorción

atómica es el que se encontraba presente en las trazas de galena y en la plumbojarosita.

- ✓ En la **parte inferior** de los **jales oxidados sin materia orgánica** (CM4Z “Jales Preisser/ parte inferior) la mayor cantidad de **Pb** está en la fracción **FX4** asociada a los óxidos de Fe (III) seguida por FX6 presente aún como sulfuro primario. Cabe mencionar que la concentración de este metal en FX4 es ligeramente mayor a la que está presente en FX6.

El **Pb** reportado mediante AA en la fracción FX4 proviene del plomo que está retenido en los óxidos de Fe y el Pb reportado en FX6 mediante la misma técnica es el que aún está en forma de galena, las concentraciones de Pb en ambos compuestos de Pb están aproximadamente en la misma proporción en esta muestra, pero debido a que los minerales se encuentran en baja concentración no se detectan por DRX.

- ✓ En la **parte inferior** de los **jales oxidados con materia orgánica** (CM9Z “Jales San Miguel Viejo Rojos / parte inferior”) el **Pb** está en mayor concentración en la fracción **FX6** esto se atribuye a que se encuentra presente aún como sulfuro primario.
- ✓ En **jales no oxidados** (CM10Z “Jales San Miguel Viejo/ Grises”) la máxima concentración de **Pb** se encuentra en **FX2**, lo cual lleva a interpretar que este metal está unido a los minerales presentes en los jales por medio de interacciones electrostáticas débiles o bien asociado a carbonatos, como lo indica la presencia de calcita en este jal. Estos minerales al entrar en contacto con extractantes como el acetato de amonio se disuelven y provocan que el Pb se desplace por intercambio iónico o por disolución de los carbonatos obteniendo así en disolución al metal de interés; este comportamiento implica que dicho metal es muy móvil haciéndolo sumamente contaminante ya que no se debe de perder de vista que este metal es un constituyente tóxico.

❖ Ni

- ✓ En **todos los jales la fracción FX7** tiene la mayor cantidad de **Ni**, lo que indica que este metal no tiene mucha movilidad, debido a que sólo se liberaría bajo condiciones extremas como las que se originaron para poderlo extraer, mezcla de ácidos concentrados HNO₃ y HCl; esto mismo se observó al encontrar menos del 25 % de este metal en las fracciones FX1 y FX2 de todos los jales en estudio.

Generalidades

- ✓ La **extracción secuencial** sirvió para fraccionar los metales u otros elementos en materiales sólidos empleando reactivos químicos con poder lixiviante, produciendo extractos en disolución en los que se cuantificaron las concentraciones de los metales, determinando con ello la distribución de éstos en diversas fases.
- ✓ La información obtenida mediante la espectroscopía de **absorción atómica** junto con la **difracción de rayos X** permitió establecer las trazas metálicas unidas a las distintas fases del sólido y su posible **movilización**; así mismo la caracterización mineralógica efectuada permitió conocer los minerales que pueden llegar a causar drenaje ácido.
- ✓ Los metales más móviles son As, Zn, Cu y Pb lo cual implica que estos residuos sean una fuente importante de contaminación para el ambiente ya que al estar tan disponibles hace que puedan transportarse de una forma fácil a otros medios como por ejemplo, el suelo o ríos.
- ✓ Tomando como base la NOM-052-SEMARNAT-2005, la cual establece las características, el procedimiento de identificación, clasificación y los listados de los residuos peligrosos, se encontró que sólo dos metales que se

estudiaron en este trabajo están considerados como metales tóxicos, este es el caso del As y del Pb, siendo esta toxicidad referida a la concentración de metal que es lixiviable dentro de un residuo. La comparación de las concentraciones obtenidas en las fracciones más móviles FX1 y FX2 con el límite máximo permisible (LMP) establecido en dicha norma, el cual es de 5 mg/L tanto para el As como para el Pb, indicó que el As sobrepasa este límite en todos los jales que se estudiaron y que el Pb sólo sobrepasa el LMP en los jales identificados como CM8Z (“Jales San Miguel Viejo Rojos/ parte media”); por lo que se concluye que estos elementos dentro de estos residuos están siendo una fuente de contaminación latente para el entorno natural debido a su alta peligrosidad.

- ✓ La oxidación de sulfuros conlleva a la generación de drenaje ácido de mina siendo éste el causante de la liberación de elementos potencialmente tóxicos por lo que el estudio desarrollado en el presente trabajo permitió conocer el riesgo potencial que los jales representan; no obstante es recomendable hacer estudios complementarios para evaluar el impacto ambiental alrededor de estos residuos con la finalidad de tener un enfoque general del daño ocasionado y /o de las posibles repercusiones que se puedan dar a futuro.

Anexo

I

Difractogramas

- **Difractogramas de CM4Z**

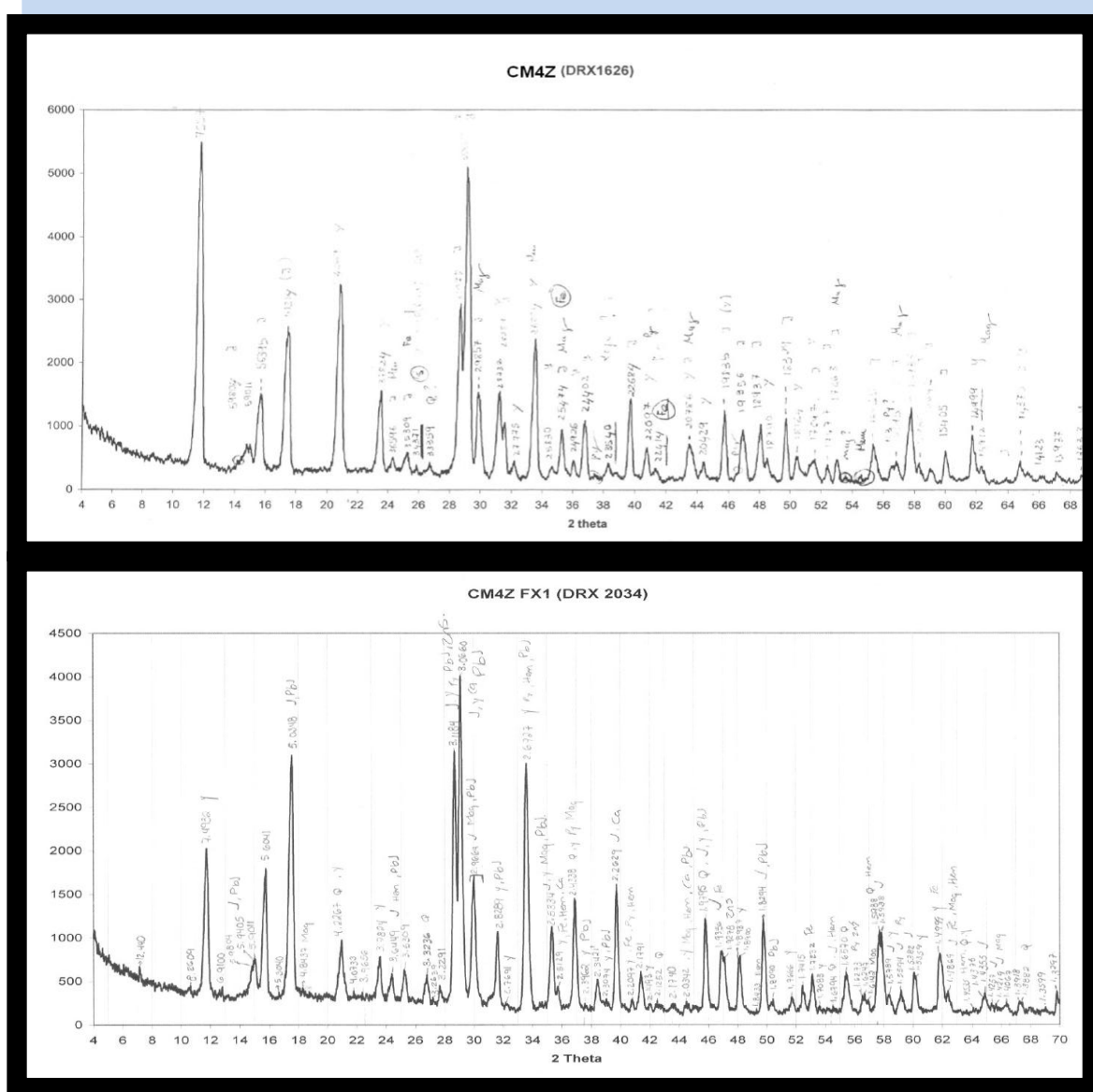


Figura 21. Difractogramas de CM4Z : Totales y FX1.

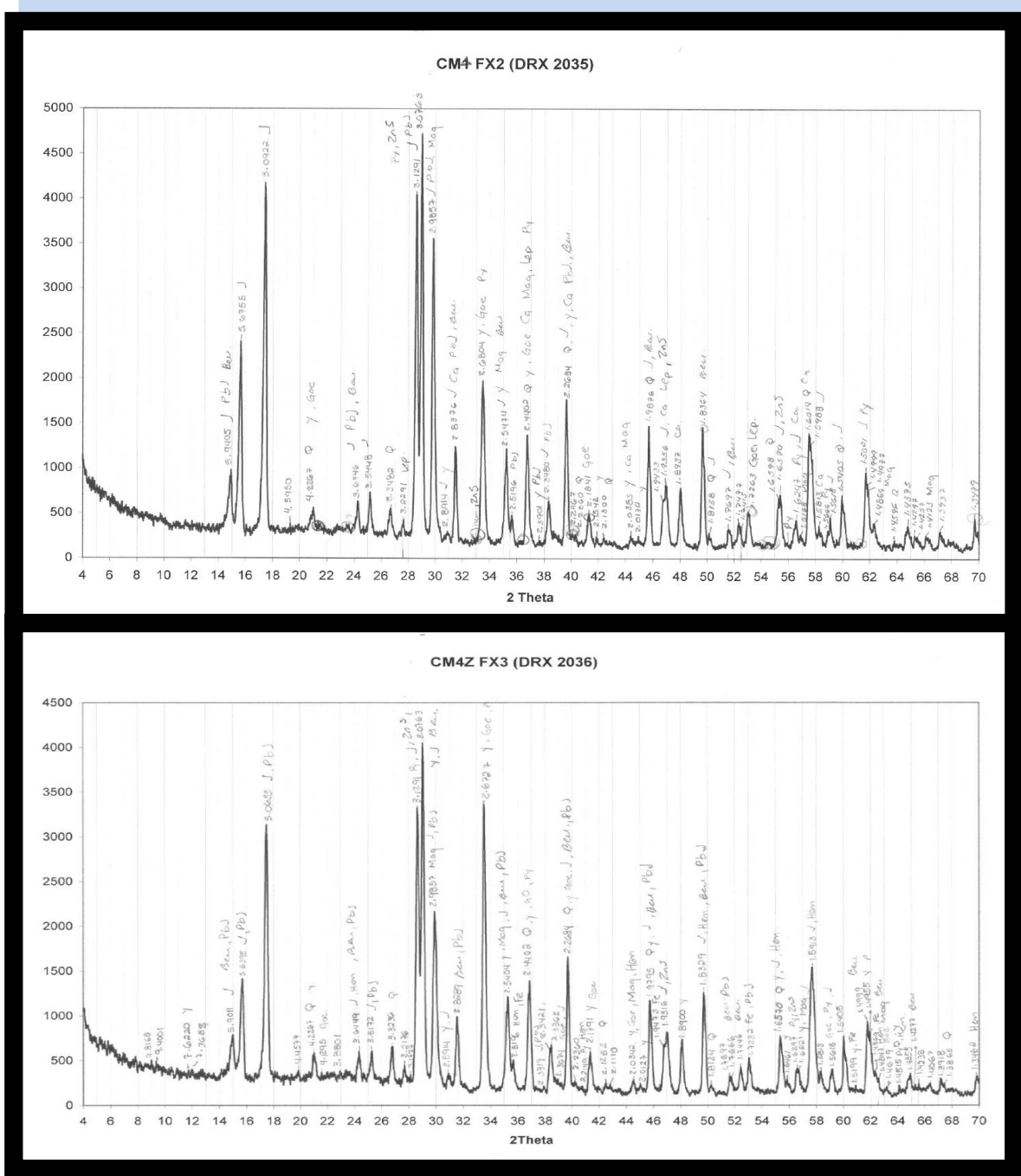


Figura 22. Diffractogramas de CM4Z : FX2y FX3.

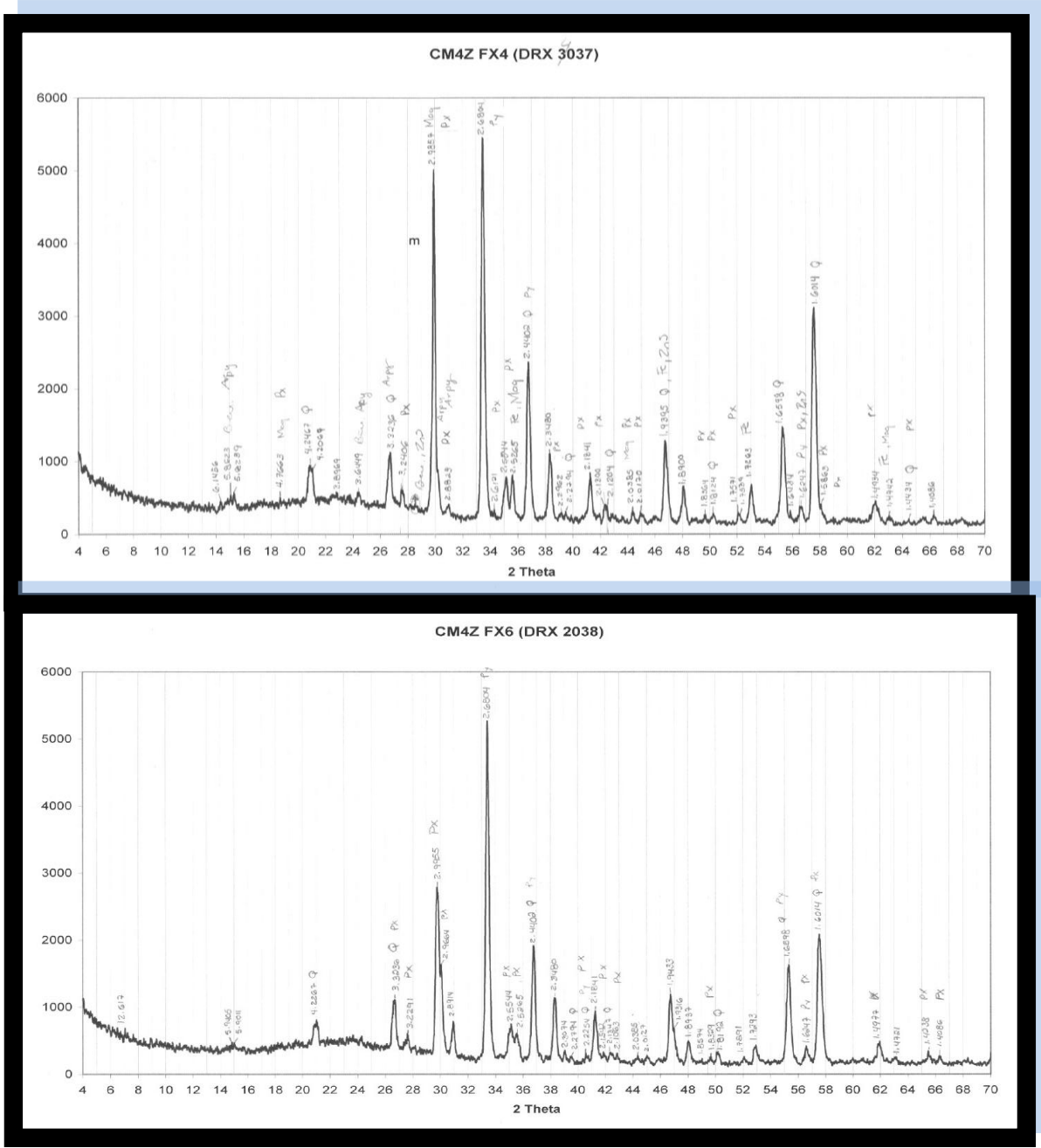


Figura 23. Diffractogramas de CM4Z : FX4 y FX6.

• **Diffractogramas de CM5Z**

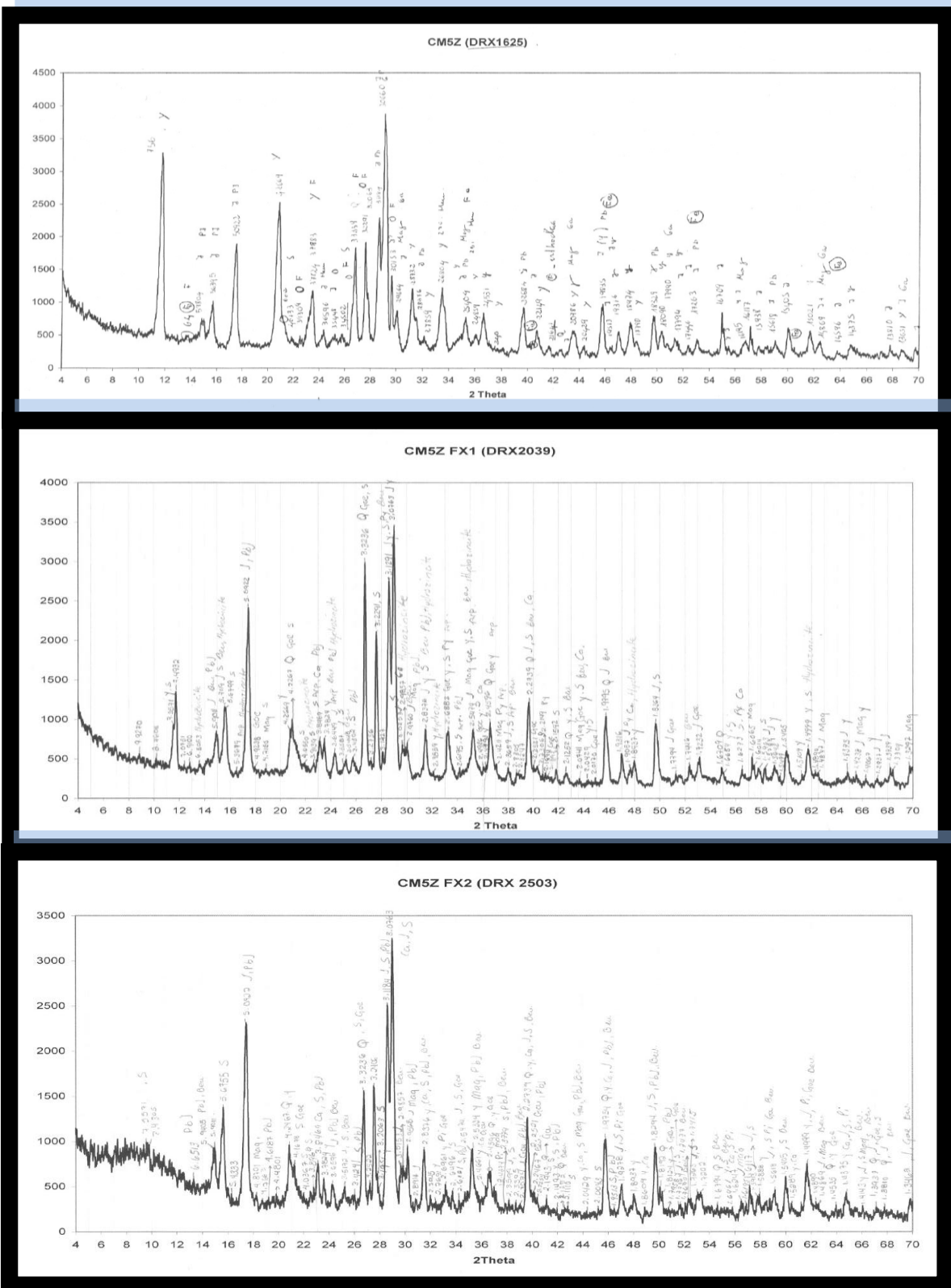


Figura 24. Diffractogramas de CM5Z : Totales, FX1 y FX2.

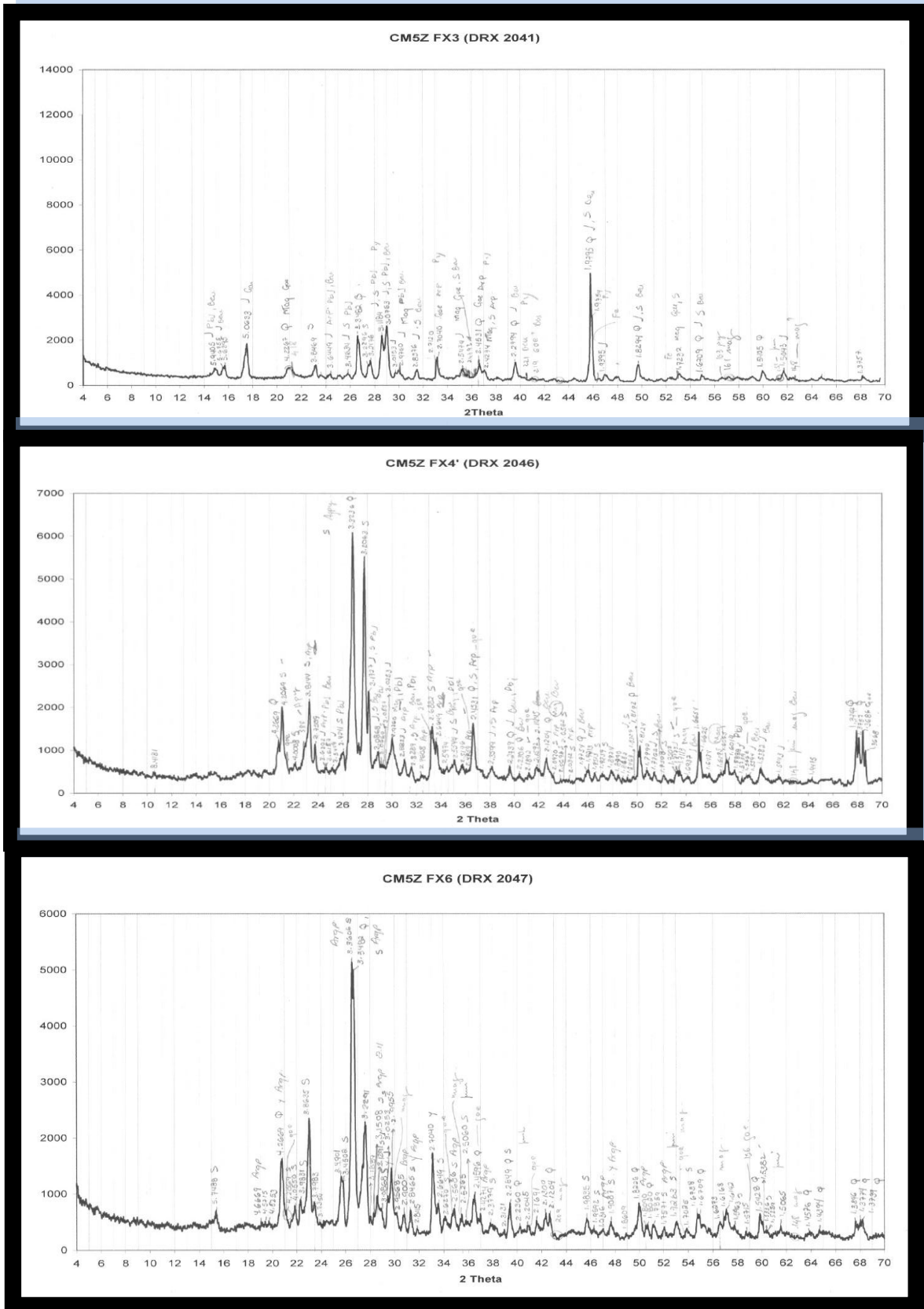


Figura 25. Diffractogramas de CM5Z : FX4, FX5 y FX6.

• **Diffractogramas de CM8Z**

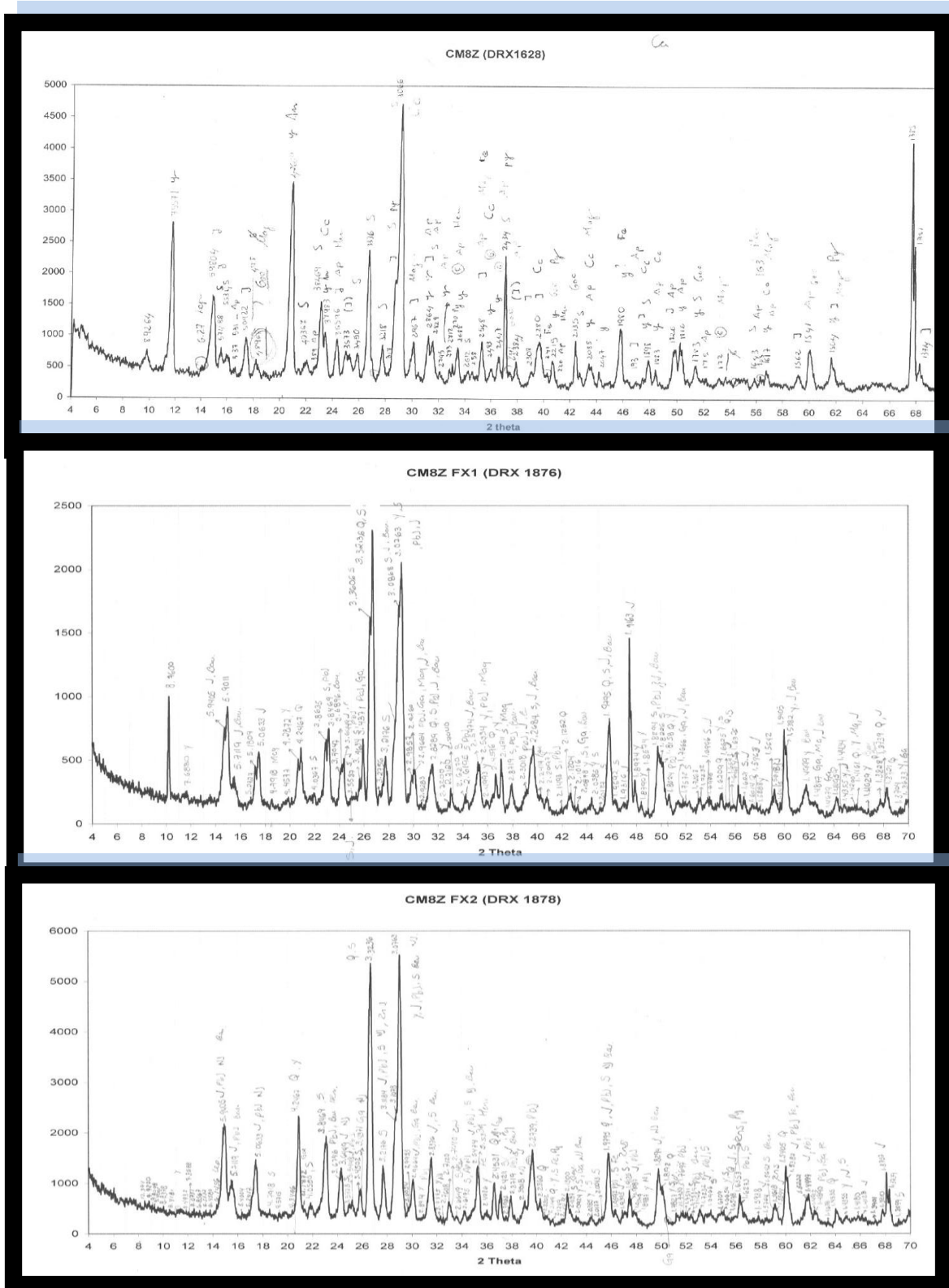


Figura 26. Diffractogramas de CM8Z : Totales, FX1 y FX2

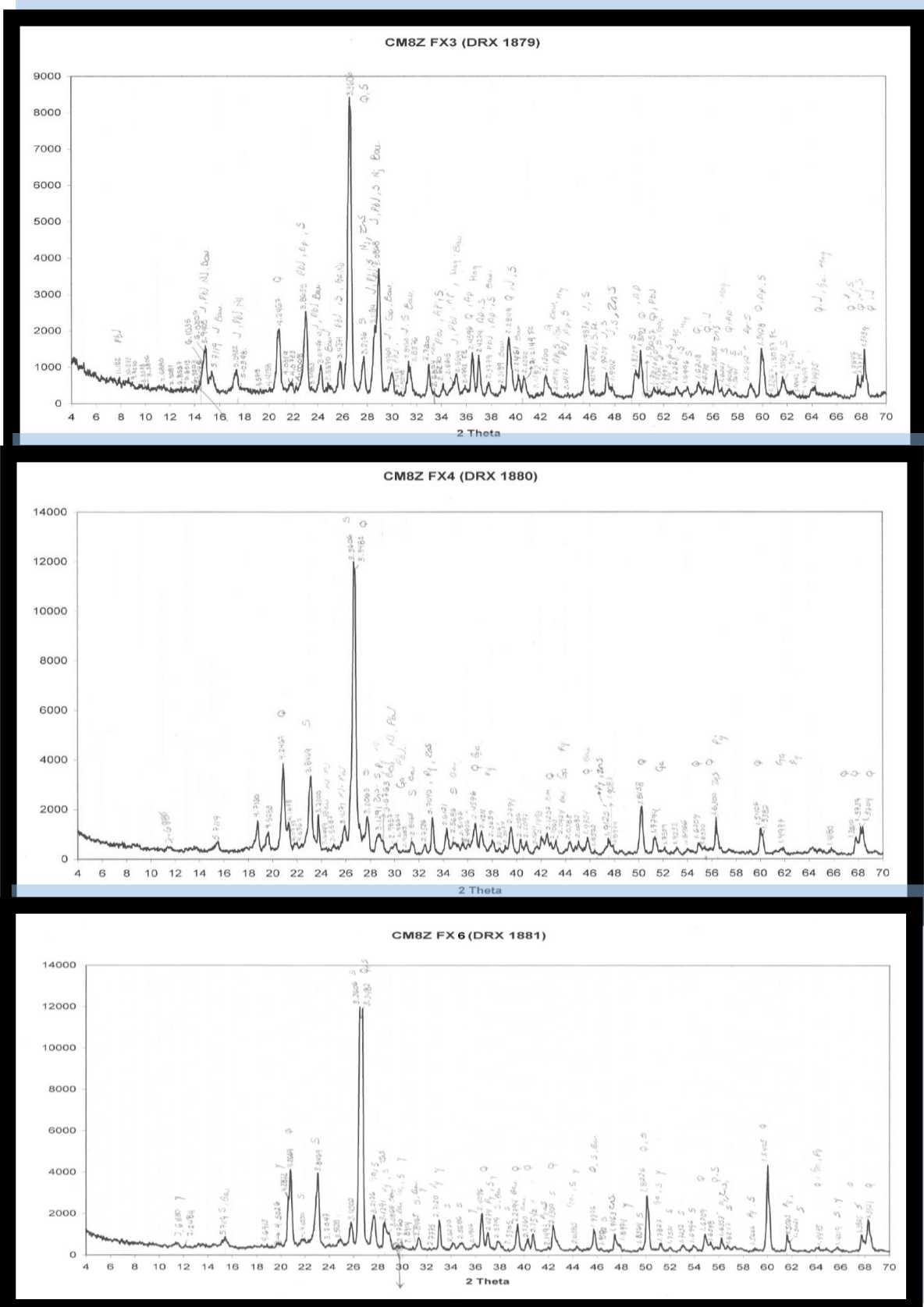


Figura 27. Difractogramas de CM8Z : FX3,FX4 y FX6.

• **Diffractogramas de CM9Z**

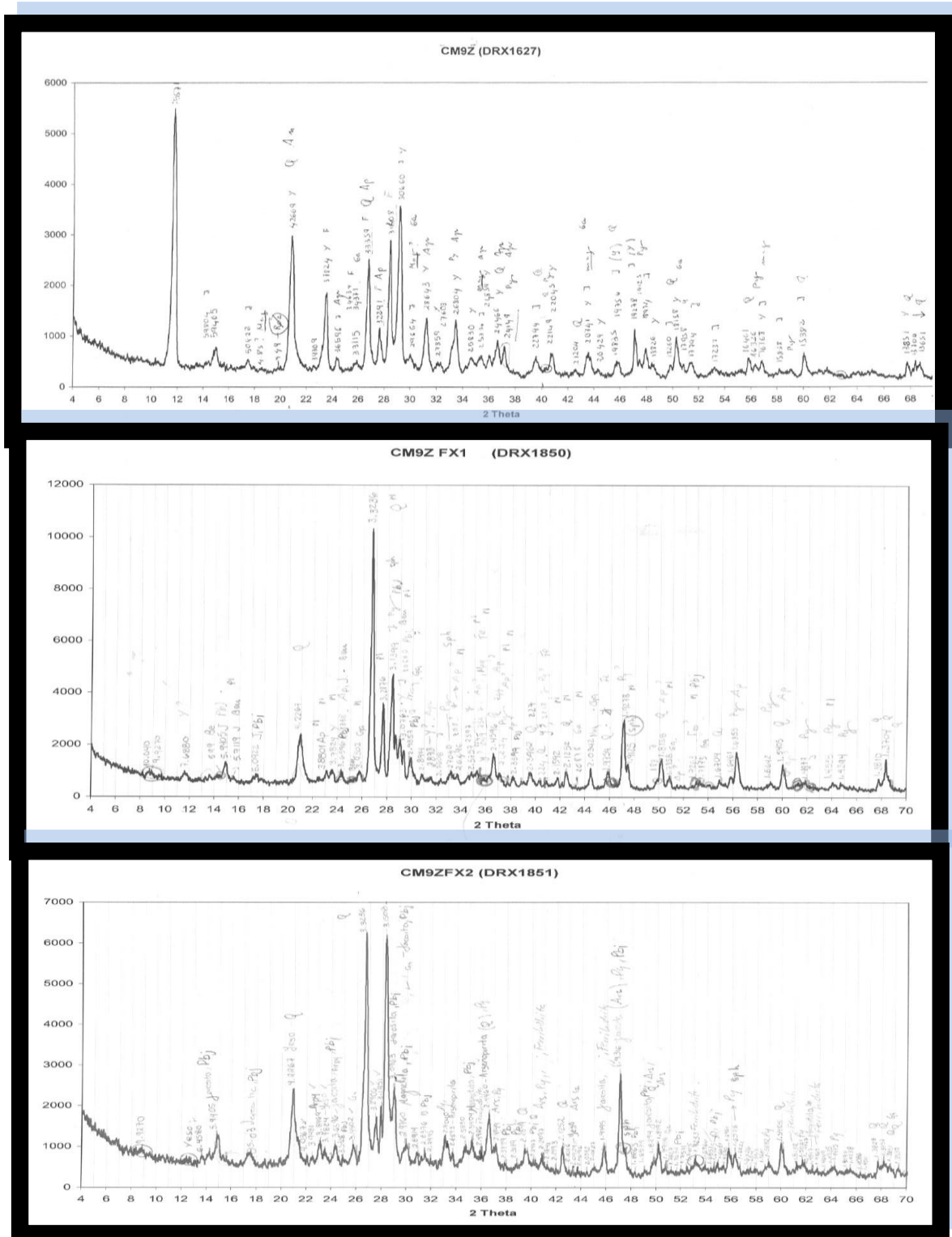


Figura 28. Diffractogramas de CM9Z : Totales, FX1 y FX2.

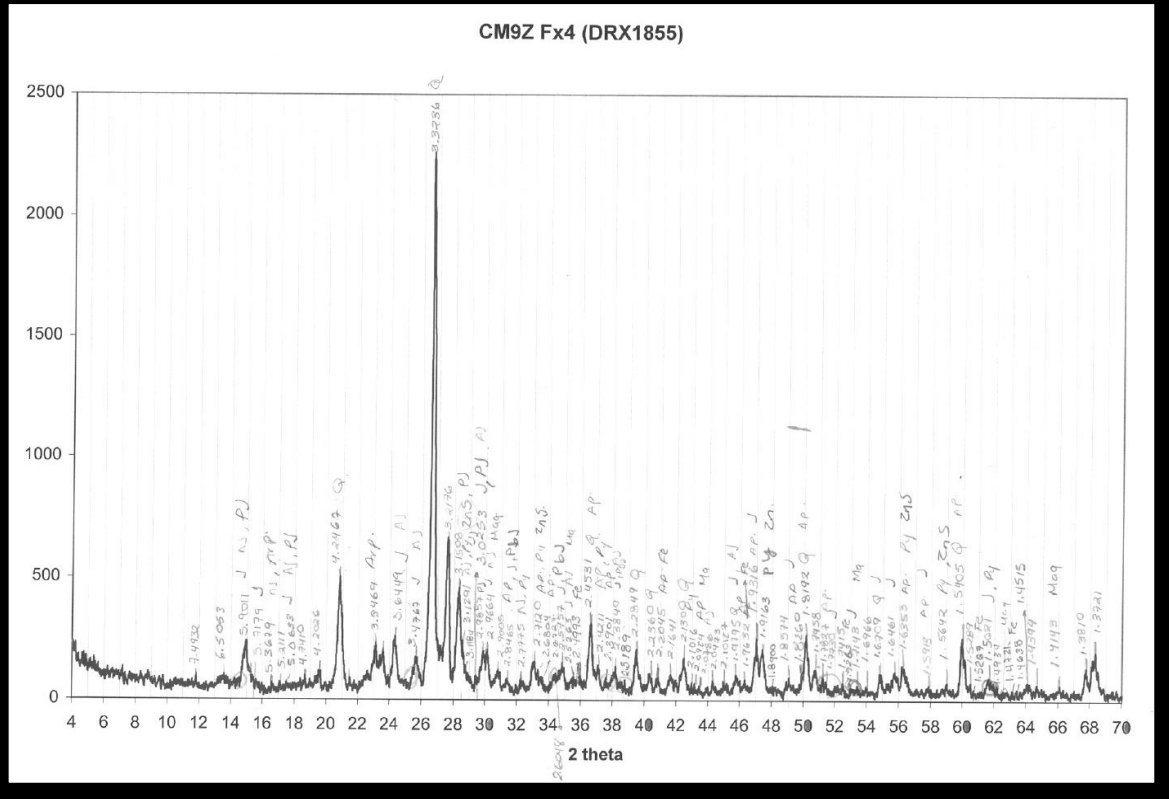
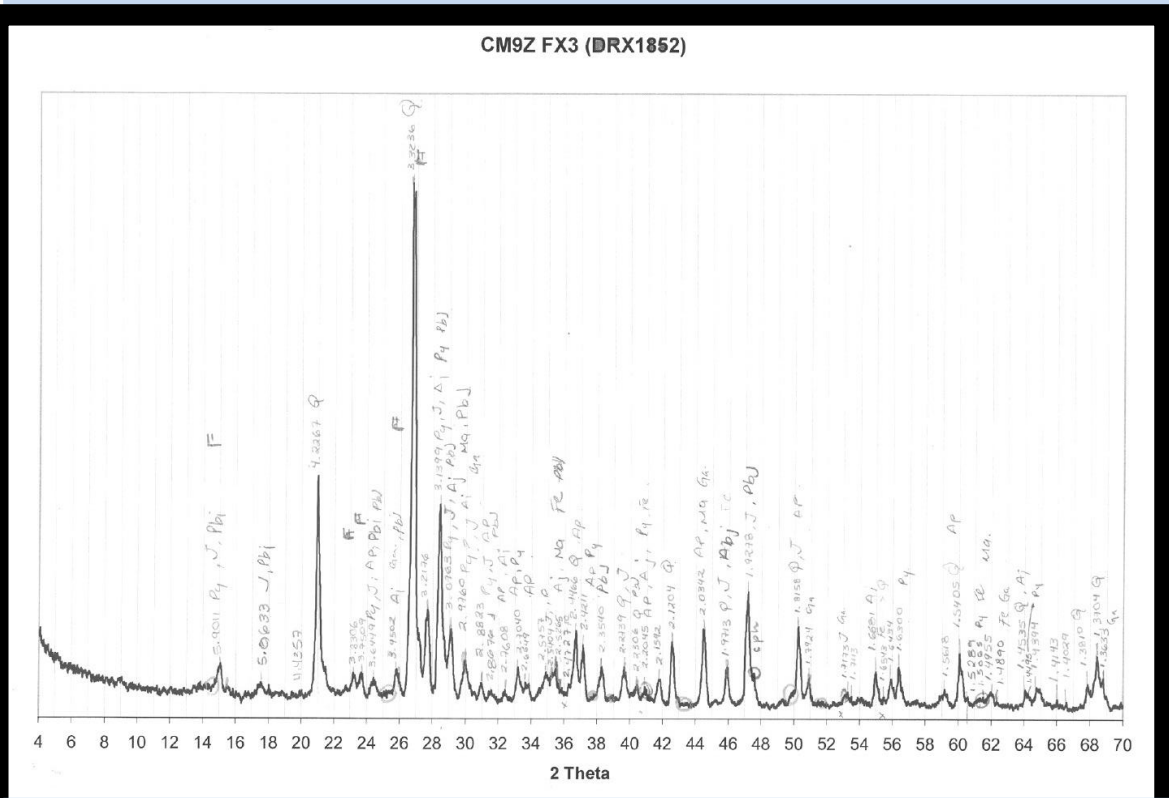


Figura 29. Difractogramas de CM9Z : FX3 y FX4.

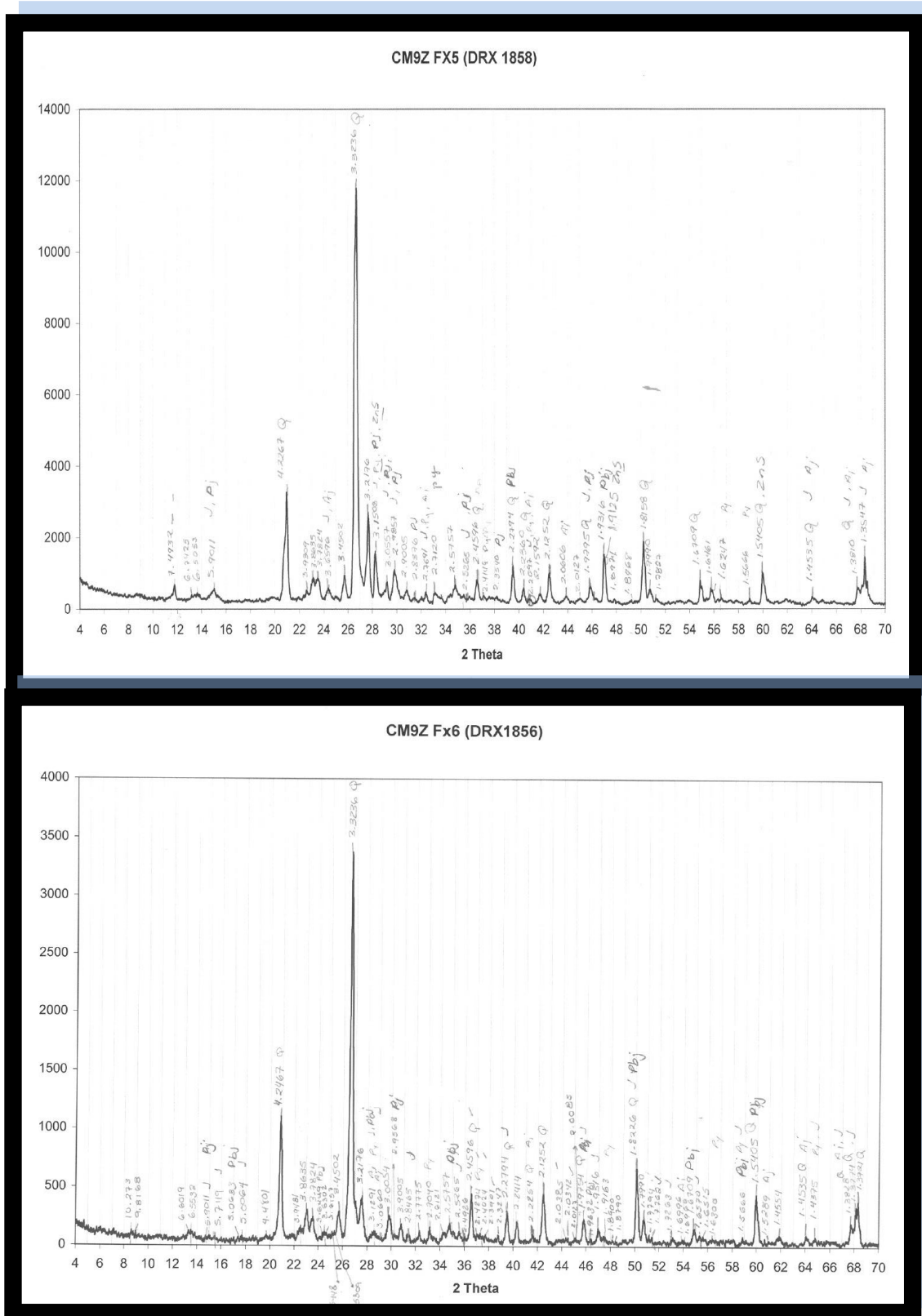


Figura 30. Difractogramas de CM9Z : FX5 y FX6.

Bibliografía

1. Ballester, Antonio V., 2000, Metalurgia Extractiva Vol. 1 Fundamentos, Editorial Síntesis.
2. Bateman, Alan M.;1974 Yacimientos Minerales de Rendimiento Económico; 4° Edición, Ediciones Omega, S.A.
3. Blowes,D.W., C.J. Ptacek, J.Jurjover,2003, Mill Tailings: Hydrogeology and Geochemistry in Enviromental Aspects of Mine Waste, Vol 31, Mineralogical association of Canada, Vancouver British Columbia, Series Edito Roberr Reaside, 96-116 p
4. COREMI (1999) Carta geológica-minera Zimaoán Hidalgo, Mexico: Consejo de Recursos Minerales
5. Cortinas de Nava, C., 2004. Manejo Ambiental de los Relaves o Jales Mineros.
6. Díaz M. Iniciación Práctica a la Mineralogía, 1° Edición, Editorial Alhambra S.A. 144, 158, 168, 174, 222, 262, 308 p
7. Dold, B.,2002.Speciation of the most soluble phases in a sequential extraction procedure adapted for geochemical studies of copper sulfide mine waste.Journal of Geochemical Exploration **80**,pp 85-68
8. García S. y S.F.Querol, 1988, Descripción de algunos yacimientos del Distrito de Zimapán, Hidalgo, en: Armienta el al.2001, The Role of Arsenic-bearing Rocks in Grounwater Pollution at Zimapan Valley, Mexico, Enviromental Geology 40 (4-5) 572-573p.
9. González, L.V.; 1990, Geología y Estudio Geofísico, Área El Monte, Distrito Minero de Zimapán, Hidalgo, Tesis Licenciatura (Ingeniero Geólogo) UNAM, Facultad de Ingeniería, 51p.

10. Jackson ML (1982) Análisis Químico de Suelos. 4ª ed. Omega. Barcelona, España. 282-309 p
11. Jambor, J.L. and Blowes D. W., 1994, Short Course Handbook on Environmental Geochemistry of Sulfide Mine Wastes, Mineralogical Association of Canada, Chapter 3, 58-67 p.
12. Jambor, J.L. 2003, Mill Tailings: Hydrogeology and Geochemistry in Environmental Aspects of Mine Waste, Vol 31, Mineralogical Association of Canada, Vancouver British Columbia, Series Edited by Robert Reardon, 117-146p
13. Kelly, Errol G.; Spottiswood, David J, (1990); Introducción al proceso de minerales, Editorial Limusa, Noriega Editores
14. Mendoza A.E., 2006. Potencial Lixiviación de elementos traza en jales de minas La Asunción y Las Torres en el distrito minero de Guanajuato, México. Revista Mexicana de Ciencias Geológicas Vol.23 Num.1 75-83 p
15. Moncur, M.C., C.J. Ptacek, D.W. Blowes and J.L. Jambor, 2004, Release, Transport and Attenuation of Metals from Old Tailings Impoundment, Applied Geochemistry, Article in Press. 1-22 p.
16. Norma Oficial Mexicana NOM-052-SEMARNAT-2005
17. Norma Oficial Mexicana NOM-021-SEMARNAT-2000
18. Pérez, I. 2005, Procesos de Oxidación en una Presa de Jales en el Distrito Minero de Zimapán, Hidalgo, Tesis de Maestría UNAM, Posgrado en Ciencias de la Tierra.
19. Pieckering, W.F, 1986, Ore. Geol. Rev.1, 83
20. 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 de la Tierra) UNAM, Instituto de Geología. 221
21. Rose A. W.; Herbert E.H, and John S.W., 1990, Geochemistry in Mineral Exploration, Academic Press.
22. Sahuquillo, A., 2003, Trends Anal. Chemistry Vol.22, 152p
23. Santos A., 2006, Determinación de la peligrosidad de jales mineros con base a la normatividad ambiental mexicana y su efecto potencial en el ambiente, Tesis de licenciatura UNAM, Facultad de Ingeniería.

24. Seal, Robert R. II and Jane M. Hammarstrom, 2003, Geoenvironmental Models of Mineral Deposits: Examples from Massive Sulfide and Gold Deposits in Environmental Aspects of Mine Waste, Ed. J.L Jambor, D.W. Blowes and A.I. M. Ritchie, Short Course Series, Vol. 31, Mineralogical association of Canada, Vancouver British Columbia, 2003, Series Editor Robert Raeside, 11-50p
25. Skoog, D. A., Holler F.J. y Nieman, T.A. (1992). Principios de Análisis Instrumental (5ª Edición), España, Editorial Mc Graw Hill. 219-226p
26. Sutherland, R.A., 2002 Applied. Geochemistry. Vol 17, 352p
27. Tessier, A., Campbell, P.G., 1979. Sequential extraction procedure for speciation of particulate trace metals. Analytical Chemistry **51**, 844-851 p
28. Villaseñor C.M., Gomez-Caballero JA, Median de la Paz, JL, Lozano R., 1987, Boulangerita de chimenea las Ánimas, Zimapán, Hidalgo: Mineralogía y Metalogía, 1-30 p.
29. Whalley C. 1994 Anal. Chim. Acta, 291: 287

Páginas de Internet

- I. <http://www.mitecnologico.com/Main/MineriaEnMexico>
- II. <http://www.e-local.gob.mx/wb2/municipios/13084>
- III. http://www.ine.gob.mx/publicaciones/gacetas/iss/cortinas.html/id_pub=155
- IV. <http://www.espectrometria.com>
- V. http://www.xtec.cat/~gjimene2/llicencia/students/bscw.gmd.de_bscw_bscw.cgi_d32817116-3_____AAS_final.html